



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1012176A3

NUMERO DE DEPOT : 09800679

Classif. Internat. : C09D C08G

Date de délivrance le : 06 Juin 2000

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 22 Septembre 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, U C B S.A. - Départ. de la Propriété Intellectuelle, Allée de la Recherche, 60 - B 1070 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS THERMODURCISSABLES EN POUDRE POUR LA PREPARATION DE REVETEMENTS DE FAIBLE BRILLANT.

INVENTEUR(S) : Moens Luc, Ijstvogellaan 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 06 Juin 2000
PAR DELEGATION SPECIALE :


L. WUYTS
CONSEILLER

Compositions thermodurcissables en poudre pour la préparation de revêtements de faible brillant.

DESCRIPTION.

5 La présente invention se rapporte à des compositions thermodurcissables en poudre comprenant comme liant un mélange d'un polyol hyperramifié, d'un polyester contenant des groupes hydroxyle, éventuellement d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle et d'un isocyanate bloqué comme réticulant. En particulier l'invention se rapporte à des compositions
10 thermodurcissables en poudre qui donnent par cuisson des revêtements de faible brillant.

L'invention se rapporte également à l'utilisation de ces compositions pour la préparation de peintures et vernis en poudre fournissant des revêtements de faible brillant, de même qu'aux revêtements obtenus à partir de ces compositions.

15 Le terme "faible brillant" utilisé pour qualifier les revêtements décrits dans la présente spécification signifie que ces revêtements présentent un brillant, mesuré selon la norme ASTM D523 à 60°, allant de 0 à 70%. En fait, ce terme englobe des revêtements que l'on peut qualifier de "semi-mats" pour des brillants allant de 31 à 70%, ou "mat" pour des brillants allant de 0 à 30%, selon la même norme.

20 A l'heure actuelle, les compositions thermodurcissables se présentant sous la forme de poudres sont largement employées comme peintures et vernis pour le revêtement d'objets les plus divers. Les avantages de ces poudres sont nombreux; d'une part le problème de solvants est complètement supprimé, d'autre part les poudres sont utilisées à 100%, vu que seule la poudre en contact direct avec le
25 substrat est retenue par celui-ci, l'excès de poudre étant, en principe, intégralement récupérable et réutilisable. C'est pourquoi ces compositions en 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
30 débouché dans la construction des appareils électroménagers, des meubles de jardin, des accessoires de l'industrie automobile, etc. Elles contiennent généralement un liant organique thermodurcissable, des charges, des pigments, des catalyseurs et des additifs divers pour adapter leur comportement à leur utilisation.

Il existe principalement deux types de compositions thermodurcissables en
35 poudre; d'une part, celles qui contiennent comme liant un mélange de polymères à groupes carboxyle tels qu'un polyester ou un polyacrylate carboxylé et de composés époxydés, principalement l'isocyanurate de triglycidyle et, d'autre part, celles qui contiennent comme liant un mélange de polymères à groupes hydroxyle, le plus

souvent un polyester hydroxylé avec des isocyanates bloqués au phénol, au caprolactame, par le uretdione, etc.

Les compositions en poudre donnent en général des revêtements qui présentent une bonne adhérence sur le substrat métallique (acier ou aluminium),
5 une bonne résistance à l'impact et aux solvants, et une excellente résistance aux intempéries.

Plus récemment, on a décrit des polyesters semi-cristallins, utilisés seuls ou en mélange avec des polyesters amorphes, pour la préparation de compositions thermodurcissables en poudre. Ces polyesters comportent des fonctions carboxyle ou
10 hydroxyle, et ils sont utilisés avec les réticulants habituels pour ce type de polyester. Ce type de composition fournit des revêtements qui présentent un meilleur équilibre, par rapport aux polyesters amorphes utilisés seuls, de propriétés telles que la flexibilité et l'égalité de surface.

Toutefois, la plupart de ces compositions en poudre fournissent après fusion
15 et cuisson, des revêtements présentant un brillant élevé. La brillance mesurée sous un angle de 60°, selon la norme ASTM D523, est en effet très souvent égale, voire même supérieure à 90%.

Or, il existe de plus en plus un besoin de pouvoir disposer de peintures et vernis en poudre qui fournissent des revêtements mats, ou de faible brillant, de
20 bonne qualité, par exemple pour le revêtement de certains accessoires de l'industrie automobile comme des jantes de roues, des pare-chocs, etc. ou encore pour le revêtement des panneaux et poutres métalliques utilisés dans la construction.

Il n'est toutefois pas facile d'obtenir des revêtements qui, en même temps présentent un aspect de faible brillant et des bonnes propriétés comme la
25 résistance à l'impact, la flexibilité, l'adhérence, la résistance aux agents chimiques et aux intempéries des revêtements brillants habituels, etc.

On a déjà proposé différentes méthodes pour obtenir des peintures et vernis en poudre fournissant des revêtements mats. Cependant, l'expérience a montré qu'il est difficile de réaliser une peinture en poudre capable de fournir, dans les
30 conditions usuelles d'extrusion et de cuisson, une finition mate d'une manière tout à fait fiable et reproductible.

Selon l'une de ces méthodes, on introduit dans la composition de la poudre, en plus du liant et des pigments conventionnels, un ou plusieurs agents de matité particuliers tels que de la silice, du talc, de la craie et des sels métalliques.
35 Toutefois, la réduction du brillant est souvent insuffisante et l'on constate une altération marquée des propriétés des enduits de peinture, comme par exemple un manque d'adhérence sur le substrat métallique. Pour remédier à ces inconvénients, on propose dans le brevet européen 165.207, d'incorporer des cires, par exemple

une cire de polyoléfine et des sels métalliques (par exemple le 2-benzothiazolethiolate de zinc) dans des compositions thermodurcissables en poudre à base de polyesters à groupes carboxyle terminaux et de composés époxydés tel que l'isocyanurate de triglycidyle. De même, dans le brevet américain 4.242.253, on propose comme additifs, du carbonate de calcium et des particules de polypropylène finement divisés pour réaliser des revêtements de faible brillance. L'inconvénient de ce système est que les charges inorganiques souvent incorporées en quantités importantes, peuvent endommager les extrudeuses et nuisent à l'aspect de surface recherché du revêtement obtenu, qui présente souvent un aspect rugueux et irrégulier. Par ailleurs, les cires migrent facilement en surface, ce qui provoque des variations inacceptables du degré de matité du revêtement au cours de son vieillissement naturel. En outre, le fait de devoir ajouter des charges complémentaires entraîne une dépense supplémentaire et constitue en soi un inconvénient.

Selon le brevet américain 3.842.035, il est connu de réaliser une finition mate en utilisant une composition de revêtement obtenu par mélange à sec de deux compositions thermodurcissables en poudre qui ont été extrudées séparément. Une de celles-ci est une composition durcissant lentement (temps de gel long) et l'autre une composition durcissant rapidement (temps de gel court). Par ce système, il est possible d'obtenir après cuisson, un revêtement mat sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent de matité particulier à la composition en poudre. L'inconvénient majeur de ce système est de nécessiter le mélange à sec de grandes quantités de poudres formulées, ce qui n'est pas facile à réaliser, surtout à l'échelle industrielle. De plus, comme ce mélange ne peut pas se faire de manière continue, mais bien par lots de poudre, il n'est pas facile d'obtenir le même degré de matité pour les revêtements en passant d'un lot de poudre à l'autre. Enfin, la poudre qui est réutilisée dans l'application des peintures sur des substrats peut ne pas avoir la même composition que la poudre initiale, ce qui entraîne également une évolution dans le degré de matité obtenu.

Il existe encore d'autres systèmes destinés à obtenir des revêtements mats dans lesquels on se sert de deux polymères de nature ou de réactivité différente, ainsi que de un ou plusieurs agents de réticulation, de manière à induire deux mécanismes de réticulation distincts, ou encore deux vitesses de réaction très différentes. Dans ces systèmes, la préparation de la poudre est effectuée en une seule étape à la différence du procédé décrit dans le brevet américain 3.842.035. Il est alors possible de produire en une seule extrusion, une peinture en poudre capable de former des revêtements de très faible brillant.

A titre d'exemple, dans les demandes de brevet japonais 154.771/88, 316.472/7 et 98.671/1, on décrit des compositions de résine pour peinture mate pulvérulente comprenant un mélange d'un polyester hydroxylé ramifié ayant un indice d'hydroxyle élevé avec un autre polyester hydroxylé ayant un indice
5 d'hydroxyle plus faible, dans des proportions déterminées, et un isocyanate bloqué comme agent de réticulation. Ces compositions fournissent après réticulation des revêtements mats possédant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance aux intempéries.

Dans la demande de brevet japonais 293.867/6, ce sont trois polyesters
10 différents, porteurs de groupe hydroxyle, que l'on met en oeuvre avec un agent de réticulation pour préparer des compositions qui fournissent des revêtements dont le degré de matité est contrôlé par la quantité des constituants.

Dans la demande de brevet européen 366.608, on décrit des peintures en poudre obtenues en une extrusion et fournissant des revêtements mats, mais on
15 utilise deux agents de réticulation. Ces peintures en poudre contiennent une résine époxyde, en particulier du diglycidyléther de bisphénol A, un acide polycarboxylique, comme par exemple la 2,2,5,5-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclopentanone comme premier agent de réticulation, et un polyester saturé terminé par des groupes carboxyle, le tolylbiguanide ou le dicyandiamide en tant
20 que deuxième agent de réticulation.

L'utilisation de composés qui donnent deux systèmes réactionnels de nature différente pour former des revêtements mats est décrite par exemple dans le brevet européen 104.424. On y propose la préparation d'une poudre en ne mettant en oeuvre qu'une seule extrusion. Cette poudre contient comme liant à la fois une
25 résine hydroxylée telle qu'un polyester contenant des groupes hydroxyle et un composé polyépoxydé tel que l'isocyanurate de triglycidyle et elle renferme un agent de réticulation particulier qui comporte dans sa molécule à la fois des groupes carboxyle (pour réagir avec le composé époxydé) et des groupes isocyanate bloqué (pour réagir avec la résine hydroxylée).

Dans la demande de brevet WO 92/01756, on décrit des compositions
30 thermodurcissables en poudre comprenant au moins un polyester semi-cristallin porteur de groupes hydroxyle, au moins un polyester amorphe porteur de groupes hydroxyle, au moins un copolymère acrylique porteur de groupes hydroxyle et un polyisocyanate bloqué comme agent de réticulation. Les revêtements obtenus au
35 départ de ces compositions présentent un brillant inférieur à 35, sous un angle de 60°, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne dureté au crayon.

Le principal désavantage des peintures en poudre obtenues en une extrusion décrites dans les brevets cités précédemment est que les conditions

d'extrusion, comme le réglage des températures, du gradient de cisaillement, etc., sont très critiques et rendent particulièrement délicate l'obtention d'un revêtement ayant un degré de matité bien reproductible à partir d'une composition bien définie.

En particulier, la difficulté est de trouver une composition qui produit dans les conditions usuelles d'extrusion un revêtement mat de manière tout à fait fiable et reproductible.

Un autre inconvénient réside dans le fait que la plupart des compositions connues qui donnent des revêtements mats présentent une mauvaise résistance à l'impact.

En conclusion, on voit que les différentes compositions thermodurcissables en poudre proposées à ce jour pour l'obtention de revêtements mats, ou de faible brillant, présentent toutes encore un certain nombre d'inconvénients.

Il reste donc intéressant de trouver des compositions thermodurcissables en poudre pouvant fournir des revêtements de faible brillant et ne présentant pas les défauts des compositions connues.

Conformément à la présente invention, on a fait la découverte surprenante qu'en utilisant comme liant un mélange d'un polyol hyperramifié, d'un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle, éventuellement accompagné d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle, et d'un isocyanate bloqué comme agent de réticulation, il est possible d'obtenir des compositions thermodurcissables en poudre donnant des revêtements de faible brillant bien reproductibles et possédant de bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance aux intempéries et ce, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des additifs particuliers pour produire la matité des revêtements, et en une seule extrusion.

La présente invention a donc pour objet des compositions thermodurcissables en poudre comprenant un mélange de composés contenant des groupes hydroxyle et d'un isocyanate bloqué comme réticulant, qui sont caractérisées en ce que le mélange comprend:

- (a) 5 à 50 parties en poids d'un polyol hyperramifié,
- (b) 2,5 à 95 parties en poids d'un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle.
- (c) 0 à 90 parties en poids d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle, les parties en poids étant calculées sur l'ensemble du mélange des composés contenant des groupes hydroxyle, et
- (d) un polyisocyanate bloqué à raison de 5 à 50 parties en poids par rapport à l'ensemble du poids des composés (a), (b), (c) et (d).

Les polyols hyperramifiés utilisés selon la présente invention font partie de la famille plus générale des molécules dendritiques, bien décrites dans l'ouvrage

"Dendritic Molecules", G.R. NEWKOME et al., VCH Publ.(1996), plus particulièrement au chapitre 6. Ces polyols hyperramifiés sont constitués d'un noyau central monomère ou polymère comportant plusieurs groupes fonctionnels identiques, par exemple des groupes hydroxyle, que l'on fait réagir avec un groupe fonctionnel, comme un groupe carboxyle, d'une molécule ramifiée comportant au moins deux groupes fonctionnels différents du premier, comme des groupes hydroxyle. Cette première extension avec ramification du noyau central est dénommée première génération. Chaque génération ultérieure que l'on peut greffer sur la précédente entraîne la formation d'une molécule fortement ramifiée, que l'on peut représenter par un aspect arborescent, où le nombre de groupes fonctionnels se trouvant à la périphérie de l'arborescence augmente à mesure qu'augmente le nombre de générations. Grâce à cette structure moléculaire très particulière, les polyols hyperramifiés présentent des propriétés uniques, comme une faible polydispersité (avec $1 < M_w/M_n < 2$) et une faible viscosité à la fusion, même lorsque le poids moléculaire augmente avec le nombre de générations.

Des structures de ce type de polyols hyperramifiés et leurs procédés de préparation sont décrits dans la demande de brevet WO 96/12754 par exemple. Ces polyols hyperramifiés sont constitués de:

- i) un noyau central monomère ou polymère qui est un composé portant au moins un groupe époxyde ou un produit de réaction d'un composé polyépoxydé ayant encore au moins un groupe époxyde réactif (comme par exemple le 1,2-époxy-3-allyloxypropane, le 1-allyloxy-2,3-époxypropane, le 1,2-époxy-3-phénoxypropane, le 1-glycidyloxy-2-éthylhexane, l'éther diglycidyle de bisphénol A, l'isocyanurate de triglydicyle, le téréphtalate de diglycidyle, l'huile ou l'acide de soja époxydé, l'alcool polyvinylique époxydé, le carboxylate de 3,4-époxy cyclohexylméthyl-3,4-époxy cyclohexane, etc.), et de
- ii) au moins une génération d'un monomère ou polymère ramifié ayant un rôle d'allongement de chaîne et possédant au moins trois groupes réactionnels, parmi lesquels, d'une part, au moins un est un groupe hydroxyle ou hydroxyalkyle et au moins un est un groupe carboxyle, ou d'autre part, un est un groupe hydroxyle ou hydroxyalkyle et au moins un est un groupe époxyde terminal (comme, de préférence, l'acide 2,2-diméthylolpropionique, mais aussi l'acide alpha, alpha-bis-(hydroxylméthyl)-butyrique, l'acide alpha, alpha, alpha-tris-(hydroxyméthyl)-acétique), l'acide alpha, alpha-bis-(hydroxyméthyl)-valérique, l'acide alpha, alpha-bis-(hydroxyméthyl)-propionique, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque, l'acide alpha, bêta-dihydroxypropionique, l'acide citrique, les acides d- ou l-tartrique, l'acide dihydroxymaloïque, l'acide d-glyconique, etc.), et, éventuellement, de

- iii) une génération d'un monomère ou polymère ayant un rôle d'allongement de chaîne et d'espacement de groupes, et possédant deux groupes réactionnels dont l'un est un groupe hydroxyle ou hydroxyalkyle, et l'autre un groupe carboxyle ou époxyde terminal (comme l'acide hydroxypivalique, l'acide hydroxypropionique, l'acide hydroxyvalérique, le glycolide, la delta-valérolactone, la bêta-propiolactone, l'épsilon-caprolactone, etc.).

En tant qu'exemple de ce type de polyol hyperramifié, on peut citer le produit de la réaction du diglycidyléther de bisphénol A en tant que constituant i) avec l'acide diméthylolpropionique en tant que constituant ii). On obtient ainsi un polyol hyperramifié appartenant à la classe des polyesters.

D'autres exemples de polyols hyperramifiés du type des polyesters et de leur préparation sont donnés dans la demande de brevet WO 93/17060. Ces polyesters hyperramifiés sont constitués de:

- i) un noyau central monomère ou polymère choisi parmi un diol aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, un triol, un tétrol (comme par exemple le ditriméthylolpropane, le ditriméthyloléthane, le pentaérythritol alkoxyté ou non, le glycérol, le néopentylglycol, le diméthylolpropane, le 1,3-dioxane-5,5-diméthanol, etc.), un sucre comme le sorbitol ou le mannitol, un anhydroénéahéptitol, le dipentaérythritol, un alpha-alkylglucoside, ou encore le produit de réaction d'un alkylèneoxyde ou de l'un de ses dérivés avec un ou plusieurs groupes hydroxyle des alcools précités;
- ii) au moins une génération d'un monomère ou polymère ramifié ayant un rôle d'allongement de chaîne et possédant au moins trois groupes réactionnels, parmi lesquels, d'une part, au moins deux sont des groupes hydroxyle, l'un ou plus de ces groupes pouvant être substitué par un groupe hydroxyalkyle et l'autre est un groupe carboxyle, et d'autre part, deux sont des groupes hydroxyle et l'un est un groupe carboxyle (par exemple, de préférence, l'acide 2,2-diméthylolpropionique, mais aussi l'acide alpha, alpha-bis-(hydroxyméthyl)-butyrique, l'acide alpha, alpha, alpha-tris-(hydroxyméthyl)-acétique, l'acide alpha, alpha-bis-(hydroxyméthyl)-valérique, l'acide alpha, alpha-bis-(hydroxyméthyl)-propionique, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque, etc.).

En tant qu'exemple de ce type de polyol hyperramifié, on peut citer le produit de la réaction du pentaérythritol, éthoxylé ou non, ou du ditriméthylolpropane comme constituant i) avec l'acide diméthylolpropionique comme constituant ii).

Les polyesters amorphes contenant des groupes hydroxyle utilisables dans les compositions conformes à la présente invention sont des polyesters bien connus dans l'état de la technique et couramment utilisés dans les formulations de peintures et vernis en poudre pour la réalisation de revêtements.

Les polyesters amorphes contenant des groupes hydroxyle entrant dans les compositions thermodurcissables conformes à l'invention présentent un indice d'hydroxyle de 10 à 100, et de préférence de 20 à 50 mg de KOH/g.

Ces polyesters amorphes contenant des groupes hydroxyle présentent en
5 outre les caractéristiques suivantes:

- un indice d'acide inférieur ou égal à 15mg de KOH/g;
- un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 950 et 15.000, de préférence entre 2.000 et 8.500, mesuré par chromatographie de perméation de gel (GPC) avec du polystyrène de polydispersité égale à 1 pour le calibrage;
- 10 - une température de transition vitreuse (Tg) de 45°C à 100°C (mesurée par DSC avec une vitesse de chauffage de 20°C par minute, selon la norme ASTM D 3418-82;
- une viscosité à l'état fondu de 100 à 20.000 mPa.s mesurée à 200°C au viscosimètre cône/plateau (connue sous le nom de "viscosité ICI"), selon la
15 norme ASTM D 4287-88.

Le constituant acide du polyester amorphe utilisé dans les compositions thermodurcissables conformes à la présente invention contient de 70 à 100 moles % d'acide isophtalique et/ou téréphtalique, les 0 à 30 moles % d'acides restantes étant constituées d'un ou de plusieurs autres acides polycarboxyliques
20 aliphatiques, et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques ayant de 4 à 15 atomes de carbone tels que l'acide fumarique, l'acide maléique, l'acide phtalique, les acides 1,2-, 1,3- ou 1,4- cyclohexanedicarboxyliques, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide 1,12-dodécanedioïque, etc., ou leurs anhydrides correspondants.

25 L'utilisation d'un acide polycarboxylique comportant au moins trois groupes carboxyle ou son anhydride, par exemple l'acide (ou l'anhydride) trimellitique ou l'acide pyromellitique, permet la préparation de polyesters amorphes ramifiés.

Le constituant alcoolique du polyester amorphe utilisé dans les compositions thermodurcissables conformes à la présente invention contient de 60
30 à 100 moles % de néopentylglycol. Les 0 à 40 moles % des alcools restantes sont constituées d'un ou plusieurs autres polyols aliphatiques et/ou cycloaliphatiques ayant de 2 à 15 atomes de carbone choisis parmi l'éthylène glycol, le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,4-cyclohexanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 2-butyl-2-éthyl-1,3-propanediol, le
35 bisphénol A hydrogéné et l'hydroxypivalate de néopentylglycol. Pour la préparation de polyesters amorphes ramifiés, on utilise avantageusement des polyols trihydroxylés ou tétrahydroxylés tels que le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le triméthyloléthane, le pentaérythritol et leurs mélanges.

Les polyesters semi-cristallins contenant des groupes hydroxyle selon l'invention présentent les caractéristiques suivantes:

- un indice d'hydroxyle de 10 à 100mg de KOH/g, de préférence de 20 à 50 mg de KOH/g;
- 5 - un indice d'acide inférieur ou égal à 15 mg de KOH/g;
- un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 1.000 et 15.000, de préférence entre 2.000 et 8.500, mesuré comme le polyester amorphe décrit ci-dessus;
- un point de fusion bien défini de 50 à 150°C, déterminé par calorimétrie à balayage différentiel (ou DSC) selon la norme ASTM D 3418-82;
- 10 - une viscosité de 50 à 50.000 mPa.s à 175°C, mesurée par la méthode cône/plateau (viscosité ICI), selon la norme ASTM D 4287-88;
- une température de transition vitreuse égale ou supérieure à -20°C;
- une cristallinité supérieure ou égale à 5 Joules/g, et de préférence 10 Joules/g,
- 15 selon la norme ASTM D 3418-82

Ces polyesters semi-cristallins sont choisis parmi deux types de composés, (C1) ou (C2).

- Le constituant acide du polyester semi-cristallin (C1) contenant des groupes hydroxyle contient 85 à 100 moles % d'acide téréphtalique, d'acide
- 20 1,4-cyclohexanedicarboxylique ou d'acide 1,12-docécanedioïque et éventuellement jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide phtalique, l'acide
- 25 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque et l'acide sébacique. Ces acides peuvent être utilisés sous forme de l'acide libre ou de leurs dérivés fonctionnels, en particulier sous la forme de l'anhydride. L'utilisation d'un acide polycarboxylique (ou son anhydride)
- 30 trimellitique ou l'acide pyromellitique, permet la préparation de polyesters ramifiés. En outre, ces acides di- ou polycarboxyliques peuvent être utilisés seuls ou en mélange, mais de préférence, on les utilise seuls.

- Le constituant alcoolique du polyester semi-cristallin (C1) contenant des groupes hydroxyle contient 85 à 100 moles % d'un diol aliphatique saturé à chaîne
- 35 droite. Des exemples de diols qui peuvent être utilisés sont l'éthylène glycol, le 1,3-propanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol et le 1,6-hexanediol, le 1,7-heptanediol, le 1,8-octanediol, le 1,9-nonanediol, le 1,10-décaneediol, le 1,14-tetradécanediol, le 1,16-hexadécanediol, etc. Le constituant alcoolique du

polyester semi-cristallin (C1). peut contenir également jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres diols ou polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques, comme par exemple le 1,4-cyclohexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol ou le bisphénol A hydrogéné. Pour la préparation de polyesters ramifiés, on utilise avantageusement des polyols trihydroxylés ou tétrahydroxylés, tels que le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane ou le pentaérythritol et leurs mélanges.

Le constituant acide du polyester semi-cristallin (C2) contenant des groupes hydroxyle contient de 85 à 100 moles % d'un acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite. Des exemples des acides qui peuvent être utilisés sont l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide 1,12-dodécanedioïque, etc. Ces acides peuvent être utilisés sous forme d'acides libres ou de leurs dérivés fonctionnels, en particulier sous la forme d'anhydrides. En outre, ces acides peuvent être utilisés seuls ou en mélange, mais de préférence on les utilise seuls.

Le constituant acide du polyester semi-cristallin (C2) contenant des groupes hydroxyle peut contenir également jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ayant de 4 à 8 atomes de carbone, tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide téréphtalique, l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide 1,2-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,3-cyclohexanedicarboxylique, l'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique. L'utilisation d'un acide polycarboxylique (ou son anhydride) comportant au moins trois groupes carboxyle, par exemple l'acide (ou l'anhydride) trimellitique ou l'acide pyromellitique, permet la préparation de polyesters ramifiés. En outre, ces acides di- ou polycarboxyliques peuvent être utilisés seuls ou en mélange, mais de préférence, on les utilise seuls.

Le constituant alcoolique du polyester semi-cristallin (C2) contenant des groupes hydroxyle contient 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol ou de 1,4-cyclohexanediméthanol ou d'éthylène glycol. Le constituant alcoolique de ce polyester semi-cristallin (C2) peut contenir également jusqu'à 15 moles % d'un ou plusieurs autres di- ou polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques ayant de 2 à 15 atomes de carbones tels que le propylène glycol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol, le 1,4-cyclohexanediméthanol et le bisphénol A hydrogéné. Pour la préparation de polyesters ramifiés, on utilise avantageusement des polyols trihydroxylés ou tétrahydroxylés, tels que le triméthylolpropane, le ditriméthylolpropane, le triméthyloléthane ou le pentaérythritol, etc.

Les polyesters semi-cristallins ou amorphes contenant des groupes hydroxyle sont préparés selon les méthodes conventionnelles de synthèse des polyesters par estérification en un ou plusieurs stades.

Si l'on procède en un stade pour l'obtention des polyesters, on fait réagir ensemble un excès stoechiométrique d'un ou plusieurs diols ou polyols avec un ou plusieurs acides di- ou polycarboxyliques appropriés.

Pour l'obtention d'un polyester semi-cristallin ou amorphe contenant des groupes hydroxyle en deux stades, on prépare d'abord un polyester contenant des groupes carboxyle à partir d'un excès stoechiométrique d'un ou plusieurs acides di- ou polycarboxyliques et d'un ou plusieurs diols ou polyols et on estérifie ensuite le polyester contenant des groupes carboxyle ainsi obtenu avec un ou plusieurs autres diols ou polyols appropriés pour obtenir un polyester semi-cristallin ou amorphe contenant des groupes hydroxyle.

Pour la préparation des polyesters semi-cristallins ou amorphe contenant des groupes hydroxyle, on utilise en général un réacteur classique muni d'un agitateur, d'une entrée de gaz inerte (azote), d'une colonne de distillation reliée à un condenseur refroidi à l'eau et d'un thermomètre connecté à un thermorégulateur.

Les conditions d'estérification utilisées pour la préparation de ces polyesters sont classiques, à savoir que l'on peut utiliser un catalyseur d'estérification usuel dérivé de l'étain, tel que l'oxyde de dibutylétain, le dilaurate de dibutylétain, le trioctate de n-butylétain ou dérivé du titane, tel que le titanate de tétrabutyle, à raison de 0 à 1% en poids des réactifs, et ajouter éventuellement des antioxydants tels que les composés phénoliques IRGANOX 1010 (CIBA-GEIGY) ou IONOL CP (SHELL), seuls ou avec des stabilisants de type phosphonite ou phosphite, tels que le phosphite de tributyle ou le phosphite de triphényle, à raison de 0 à 1% en poids des réactifs.

La polyestérification est généralement effectuée à une température que l'on augmente progressivement de 130°C à environ 180 à 250°C, d'abord sous pression normale, puis sous pression réduite en maintenant ces conditions jusqu'à obtention d'un polyester présentant l'indice d'hydroxyle et/ou d'acide et la viscosité désirés. Le degré d'estérification est suivi par détermination de la quantité d'eau formée au cours de la réaction et des propriétés du polyester obtenu, par exemple, l'indice d'hydroxyle, l'indice d'acide, le poids moléculaire et/ou la viscosité.

A la fin de la polycondensation, quand le polyester est encore à l'état fondu, on peut y ajouter des catalyseurs pour accélérer la réaction de réticulation, à raison de 0 à 1,5% en poids par rapport au polyesters. Parmi ces catalyseurs, on peut citer des composés organiques de l'étain, comme le dilaurate de dibutylétain, le dimaléate de dibutylétain, l'oxyde de dibutylétain, l'octanoate d'étain, le 1,3-diacétoxy-1,1,3,3-tétrabutylidistanoxane et des composés similaires.

Les polyols hyperramifiés, les polyesters amorphes contenant des groupes hydroxyle et les polyesters semi-cristallins contenant des groupes hydroxyle décrits

ci-dessus sont destinés à servir principalement comme liants, conjointement avec des agents de réticulation, dans la préparation de compositions thermodurcissables en poudre utilisables notamment comme vernis et peintures se prêtant à une application suivant la technique de dépôt au moyen d'un pistolet pulvérisateur électrostatique ou triboélectrique ou suivant la technique de dépôt en lit fluidisé.

C'est pourquoi, la présente invention se rapporte également à l'utilisation des compositions thermodurcissables en poudre conformes à l'invention pour la préparation de vernis et peintures en poudre, ainsi 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 150 à 220°C pendant une durée d'environ 5 à 35 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 hydroxyle du polyol hyperramifié et des polyesters. Parmi ces composés, on utilise comme agents de réticulation des polyisocyanates bloqués.

Les polyisocyanates bloqués utilisés comme agents de réticulation selon la présente invention sont des composés bien connus dans l'état de la technique. Ils sont disponibles dans le commerce ou ils peuvent être préparés selon des méthodes bien décrites. Lors de la cuisson des poudres pour préparer des revêtements selon l'invention, ces polyisocyanates se débloquent et les groupes isocyanates réagissent avec les groupes hydroxyle présents sur le polyol hyperramifié, sur le polyester amorphe et sur le polyester semi-cristallin si la poudre en contient, ce qui provoque la réticulation des chaînes de polymères.

Comme exemples de polyisocyanates bloqués, on peut citer ceux qui sont basés sur l'isophorone diisocyanate bloquée par l'épsilon-caprolactame, disponibles dans le commerce sous les marques HÜLS B1530, RUCO NI-2 et CARGILL 2400. On peut également citer le 2,4-toluène diisocyanate bloqué par l'épsilon-caprolactame, disponible dans le commerce sous la marque CARGILL 2450, ainsi que l'hexaméthylène diisocyanate bloqué au phénol. Le polyisocyanate utilisé de préférence comme agent de réticulation appartient au groupe des isophorone diisocyanates bloqués à l'épsilon-caprolactame. Outre leur disponibilité commerciale, ces composés sont décrits dans les brevets US 3.822.240, 4.150.211 et 4.212.962.

Une autre classe de polyisocyanates bloqués utilisables comme agents de réticulation dans les compositions thermodurcissables en poudre est constituée par les produits d'addition du dimère de la 1,3-diazétidine-2,4-dione de l'isophorone diisocyanate avec un diol, dans lesquels le rapport molaire entre les groupes

5 isocyanate et hydroxyle est de 1/0,5 à 1/0,9, et le rapport molaire entre la diazétidinedione et le diol est de 2/1 à 6/5; dans ces produits d'addition, le contenu en groupes isocyanate libres n'est pas plus élevé que 8% en poids, leur poids moléculaire va de 500 à 4.000 et leur température de fusion va de 70 à 130°C. De tels produits d'addition peuvent être préparés selon le procédé décrit dans le brevet

10 US 4.413.079 en faisant réagir le dimère de la diazétidinedione de l'isophorone diisocyanate, de préférence exempt de trimère, avec des diols en utilisant des quantités de réactifs telles que l'on obtienne un rapport molaire entre les groupes isocyanate et hydroxyle allant de 1/0,5 à 1/0,9, de préférence de 1/0,6 à 1/0,8; un tel produit d'addition présente un poids moléculaire de 1.450 à 2.800, de préférence,

15 et une température de fusion de 85 à 120°C; le diol préféré est le 1,4-butanediol. Un tel produit d'addition est disponible dans le commerce sous la marque HÜLS BF 1540, ou sous la marque CRELAN LS2147 de BAYER.

La quantité de polyisocyanate bloqué utilisé comme agent de réticulation dans les compositions selon l'invention varie en fonction de différents facteurs, comme les

20 caractéristiques du polyol hyperramifié particulier utilisé, de même que celles des polyesters amorphe et semi-cristallin; d'autres facteurs faisant varier la quantité de réticulant à utiliser sont la nature et les caractéristiques de ce dernier, le degré de charge en pigments, les propriétés souhaitées des revêtements à préparer au moyen des compositions, etc.

25 Typiquement, la quantité d'agent de réticulation à utiliser pour préparer des revêtements ayant une bonne combinaison de propriétés est de l'ordre de 5 à 50% en poids, et de préférence de 25 à 40% en poids, calculé sur le poids total du polyol hyperramifié, du polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle, du polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle éventuellement présent, et de l'agent

30 de réticulation.

Selon la présente invention, parmi les composés contenant des groupes hydroxyle, on choisit de 5 à 50 parties en poids d'un polyol hyperramifié, et de préférence de 10 à 30 parties en poids, de 2,5 à 95 parties en poids d'un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle, et de préférence de 50 à 90 parties en

35 poids, et de 0 à 90 parties en poids d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle, et de préférence de 0 à 40 parties en poids, ces parties en poids étant calculées sur l'ensemble du poids des composés contenant des groupes hydroxyle.

Selon l'invention, on a constaté de manière surprenante que l'incorporation d'un polyol hyperramifié dans les compositions thermodurcissables en poudre permet d'obtenir de manière très reproductible des revêtements dont le degré de matité peut être contrôlé très facilement en fonction de la quantité du polyol hyperramifié et de son nombre de génération, comme on le verra plus loin dans les exemples. Les autres propriétés des revêtements, telles que la flexibilité, l'aspect de surface, la résistance aux agents chimiques et aux intempéries, sont excellentes. En particulier si on ajoute le polyester semi-cristallin aux compositions, une amélioration des propriétés mécaniques des revêtements est obtenue. En outre, tous ces résultats sont obtenus en une seule extrusion de la poudre.

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.). Les compositions conformes à l'invention peuvent en contenir jusqu'à 10% en poids par rapport au poids des polyesters. 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), 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.

Pour la préparation des compositions thermodurcissables en poudre, on mélange à sec le polyol hyperramifié, le polyester amorphe, le polyester semi-cristallin, l'agent de réticulation et les diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement pour la fabrication de peintures et vernis en poudre, par exemple dans un mélangeur à tambour. On homogénéise ensuite ce mélange à une

- indice d'acide 3 mg de KOH/g
 - viscosité ICI à 200°C 3.800 mPa.s
 - Tg (DSC, 20°C/min) 58°C
- (déterminée par calorimétrie à balayage différentiel (ou DSC), avec une
- 5 vitesse de chauffage de 20°C par minute).

Exemple 2

Synthèse d'un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle.

Selon le mode opératoire de l'exemple 1, on fait réagir 434,3 parties de

10 néopentylglycol, 22,2 parties de triméthylolpropane, 689,7 parties d'acide isophthalique et 2,5 parties de trioctoate de n-butylétain comme catalyseur. On continue la réaction à 220°C sous pression atmosphérique jusqu'à ce que 95% de la quantité d'eau ait distillé et que le mélange réactionnel soit transparent. On ajoute alors 1,0 partie de phosphite tributyle, on établit progressivement un vide de 50

15 mm Hg et on poursuit pendant 3 heures le chauffage sous vide et à la même température. Le polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- indice d'hydroxyle 27 mg de KOH/g
- indice d'acide 0,9 mg de KOH/g
- 20 - viscosité ICI à 200°C 6.400 mPa.s
- Tg (DSC; 20°C/min) 56°C

Exemple 3

Synthèse d'un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle.

25 Selon le mode opératoire de l'exemple 1, on fait réagir 435,1 parties de néopentylglycol, 14,7 parties de triméthylolpropane, 691,9 parties d'acide isophthalique et 2,5 parties de trioctoate de n-butylétain comme catalyseur. On continue la réaction à 220°C sous pression atmosphérique jusqu'à ce que 95% de la quantité d'eau ait distillé et que le mélange réactionnel soit transparent. On ajoute

30 alors 1,0 partie de phosphite tributyle, on établit progressivement un vide de 50 mm Hg et on poursuit pendant 3 heures le chauffage sous vide et à la même température. Le polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle obtenu présente les caractéristiques suivantes :

- indice d'hydroxyle	17,6 mg de KOH/g
- indice d'acide	1,2 mg de KOH/g
- viscosité ICI à 200°C	14.000 mPa.s
- Tg (DSC; 20°C/min)	59°C

5 On refroidit le polyester à 180°C et on y ajoute 2,5 parties de phosphite de tri-(2,4-di-tert.butylphényle) et 2,5 parties de propionate de octadécyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphényle). Après 1 heure d'agitation, le polyester est déchargé du réacteur.

10 Exemple 4.

Synthèse d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle du type (C1).

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 1, on place un mélange de 396,5 parties de 1,6-hexanediol, 711,3 parties d'acide 1,12-dodécanedioïque et 2,5 parties
 15 de trioctoate de n-butylétain. On chauffe le mélange réactionnel, sous agitation et sous azote, jusqu'à une température d'environ 140°C, à laquelle l'eau de réaction commence à distiller. On continue graduellement le chauffage jusqu'à la température de 225°C. Lorsque la distillation sous pression atmosphérique s'arrête, on ajoute 1,0 partie de phosphite de tributyle au mélange réactionnel, que
 20 l'on place sous un vide de 50 mm Hg. Après trois heures sous cette pression et à 225°C, le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- indice d'hydroxyle	28,4 mg de KOH/g
- indice d'acide	1,0 mg de KOH/g
- viscosité ICI à 100°C	< 100 mPa.s
25 - Température de fusion (Tm) (DSC, 20°C/min)	65°C

Le polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle est refroidi à 160°C et on y ajoute 10 parties de Tinuvin 144 et 20 parties de Tinuvin 900. Après une heure d'agitation, on récupère le polyester contenu dans le ballon.

30

Exemple 5.

Synthèse d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle du type (C1).

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 1, on place un mélange de 367,9
 35 parties de 1,6-hexanediol, 717,0 parties d'acide 1,12-dodécanedioïque, 23,8 parties de triméthylolpropane, et 2,5 parties de trioctoate de n-butylétain. On chauffe le mélange réactionnel, sous agitation et sous azote, jusqu'à une température d'environ 140°C, à laquelle l'eau de réaction commence à distiller. On continue

graduellement le chauffage jusqu'à la température de 225°C. Lorsque la distillation sous pression atmosphérique s'arrête, on ajoute 1,0 partie de phosphite de tributyle au mélange réactionnel, que l'on place sous un vide de 50 mm Hg. Après trois heures sous cette pression et à 225°C, le polyester obtenu présente les

5 caractéristiques suivantes:

- indice d'hydroxyle 31,6 mg de KOH/g
- indice d'acide 0,3 mg de KOH/g
- viscosité ICI à 125°C 3.000 mPa.s
- Température de fusion (Tm) 62°C

10 (DSC, 20°C/min)

Le polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle est refroidi à 160°C et on y ajoute 10 parties de Tinuvin 144 et 20 parties de Tinuvin 900. Après une heure d'agitation, on récupère le polyester contenu dans le ballon.

15 Exemple 6.

Synthèse d'un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle du type (C1).

Dans le même réacteur qu'à l'exemple 1, on place un mélange de 501,9 parties de 1,6-hexanediol, 631,7 parties d'acide téréphtalique et 2,5 parties de
 20 trioctoate de n-butylétain. On chauffe le mélange réactionnel, sous agitation et sous azote, jusqu'à une température d'environ 140°C, à laquelle l'eau de réaction commence à distiller. On continue graduellement le chauffage jusqu'à la température de 225°C. Lorsque la distillation sous pression atmosphérique s'arrête, on ajoute 1,0 partie de phosphite de tributyle au mélange réactionnel, que
 25 l'on place sous un vide de 50 mm Hg. On continue le chauffage jusqu'à ce que le polyester obtenu présente les caractéristiques suivantes:

- indice d'hydroxyle 51 mg de KOH/g
- indice d'acide 2 mg de KOH/g
- viscosité ICI à 150°C 1.800 mPa.s
- 30 - Tm (DSC, 20°C/min) 132°C

Lorsque la température atteint 180°C, on décharge le polyester.

Exemples 7, 8 et 9.

Polyols hyperramifiés.

Les polyols hyperramifiés de ces exemples sont constitués d'un noyau central
 35 qui est le pentaérythritol éthoxylé. On greffe sur ce noyau de l'acide diméthylolpropionique, pour en faire un polyol hyperramifié de la deuxième, troisième et quatrième génération, ce qui constitue les exemples 7, 8 et 9 respectivement, comme décrit dans la demande de brevet WO 93/17060 aux exemples 27, 28 et 29

respectivement. Ces polyols hyperramifiés sont disponibles commercialement sous le nom de marque BOLTORN de la société PERSTORP.

Le Tableau I reprend les caractéristiques du polyol hyperramifié de chacun de ces trois exemples.

- 5 Dans le Tableau I :
- la 1ère ligne donne le numéro de l'exemple ainsi que le nombre de générations;
 - la 2ème ligne l'indice d'hydroxyle, en mg de KOH/g;
 - la 3ème ligne l'indice d'acide, en mg de KOH/g;
 - la 4ème ligne la viscosité ICI en mPa.s, mesurée à 125°C;
- 10 - la 5ème ligne le poids moléculaire moyen en nombre (Mn).

Tableau I

	Ex 7	Ex 8	Ex 9
	2ème génération	3ème génération	4ème génération
15 I _{OH} (mg KOH/g)	490 - 520	480 - 510	470 - 500
I _A (mg KOH/g)	2 - 9	6 - 10	7 - 11
Viscosité ICI (mPa.s)	1.400	8.400	34.000
à 125°C			
Poids moléculaire (Mn)	1.770	3.660	7.240

20

Exemples 10 à 24.

Préparation de compositions therm durcissables en poudre et propriétés des revêtements obtenus au moyen de celles-ci.

- On prépare une série de poudres utilisables pour la fabrication de
- 25 revêtements, selon les deux formulations différentes suivantes, l'une de couleur blanche (formulation A) et l'autre de couleur brun foncé (formulation B):

30	A)	Liant	700,0	parties
		Dioxyde de titane (1)	300,0	parties
		Agent régulateur de fluidité (2)	10,0	parties
		Benzoïne	3,5	parties
35	B)	Liant	700,0	parties
		Bayferrox 130 (3)	45,0	parties
		Bayferrox 3950 (3)	140,0	parties
		FW 2 (4)	11,0	parties
		DURCAL (5)	104,0	parties
	Agent régulateur de fluidité (2)	10,0	parties	
	Benzoïne	3,5	parties	

- (1) Kronos 2310 (KRONOS)
- (2) Resiflow PV5 (WORLEE)
- (3) (BAYER)
- (4) (DEGUSSA)
- 5 (5) (OMYA)

Le liant de ces formulations contient soit un mélange de polyol hyperramifié et de polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle (compositions 17 à 20), soit, un mélange de polyol hyperramifié, de polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle et de polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle
10 (compositions 10 à 16 et 21 à 24), comme indiqué dans le tableau II.

On a également ajouté à ces formulations du dilaurate de dibutylétain comme catalyseur de réticulation, à raison de 0,6% en poids par rapport aux polyesters semi-cristallin et amorphe.

Pour la préparation des compositions en poudre, le polyol hyperramifié, le
15 polyester amorphe et le polyester semi-cristallin peuvent être utilisés en mélange ou comme des résines séparées. On peut mélanger les constituants, soit à l'état fondu dans un ballon conventionnel jusqu'à ce que le mélange soit homogène, soit en utilisant une extrudeuse, par exemple du type Betol BTS.

Ensuite, on prépare les poudres en mélangeant à sec et en homogénéisant le
20 liant, un polyisocyanate bloqué comme agent de réticulation et les diverses substances auxiliaires utilisées conventionnellement pour la fabrication des peintures et vernis en poudre. Le mélange est homogénéisé et extrudé à la température de 85°C dans une extrudeuse à double vis, du type Prism 16 mm L/D 15/1 (de la société PRISM). L'extrudât est refroidi et broyé dans un broyeur tel que
25 le Retsch ZM100 ayant des mailles de 0,5mm (de la société RETSCH). Pour terminer, la poudre est tamisée pour obtenir une dimension des particules comprise entre 10 et 100 micromètres.

Les différentes compositions thermodurcissables en poudre ainsi préparées sont reprises dans le tableau II.

30 On applique les poudres, formulées comme décrit ci-dessus, au pistolet pulvérisateur électrostatique GEMA-Volstatic PCG1, sous une tension de 60 kV, sur 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.
35 On soumet les revêtements durcis ainsi obtenus aux tests classiques. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau II.

Dans ce tableau,
la 1ère colonne donne le numéro de l'exemple de la composition préparée,

- la 2ème colonne le type de formulation A ou B utilisé,
- la 3ème colonne le numéro de l'exemple de préparation du polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle utilisé dans la composition préparée, ainsi que la quantité utilisée de ce polyester, en parties en poids,
- 5 la 4ème colonne le numéro de l'exemple de préparation du polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle utilisé dans la composition préparée, ainsi que la quantité utilisée de ce polyester, en parties en poids,
- 10 la 5ème colonne le numéro de l'exemple décrivant le polyol hyperramifié utilisé dans la composition préparée, ainsi que la quantité de ce polyol utilisée, en parties en poids,
- la 6ème colonne la nature et quantité du polyisocyanate bloqué utilisé comme agent de réticulation, en parties en poids;
- 15 dans cette colonne, les abréviations ont la signification suivante:
- BF 1540: la composition de ce polyisocyanate est donnée plus haut dans la présente spécification. Il s'agit d'un produit commercialisé par la société Hüls.
- 20 Cargill 2.400: isophorone diisocyanate bloquée par l'épsilon-caprolactame;
- B 1530: isophorone diisocyanate bloquée par l'épsilon-caprolactame.
- la 7ème colonne la valeur du brillant sous un angle de 60°, en %, selon la norme ASTM D523,
- 25 la 8ème colonne d'abord la valeur de la résistance au choc direct (CD), en kg.cm, selon la norme ASTM D2794, et ensuite la valeur de la résistance au choc inverse (CI), en kg.cm, selon la norme ASTM D2794.

Tableau II

Compositions des exemples n°	Type de formulation	Polyesters amorphes des exemples n°	Polyesters semi-cristallins des exemples n°	Polyols hyperramifiés des exemples n°	Nature et quantité de l'isocyanate bloqué	Brillant à 60°	Flexibilité		
							CD	CI	
5	EX 10	A	Ex 3: 396,2	Ex 5: 38,7	Ex 9: 68,3	BF 1540: 196,7	57	120	160
	EX 11	A	Ex 3: 355,5	Ex 5: 34,2	Ex 9: 85,5	BF 1540: 224,8	38	80	80
	EX 12	A	Ex 3: 281,6	Ex 5: 26,0	Ex 9: 111,4	BF 1540: 281,0	29	80	60
	EX 13	A	Ex 2: 380,1	Ex 4: 36,9	Ex 9: 65,2	Cargill: 217,8	25	160	200
	EX 14	A	Ex 2: 272,8	Ex 4: 25,0	Ex 9: 107,2	Cargill: 295,0	10	80	60
	EX 15	A	Ex 2: 307,8	Ex 4: 28,9	Ex 7: 96,3	B 1530: 267,0	45	120	80
	EX 16	A	Ex 2: 307,8	Ex 4: 28,9	Ex 9: 96,3	B 1530: 267,0	27	80	80
	EX 17	A	Ex 1: 326,2		Ex 7: 92,8	B 1530: 281,0	40	100	80
	EX 18	A	Ex 1: 326,2		Ex 8: 92,8	B 1530: 281,0	35	80	80
	EX 19	A	Ex 1: 326,2		Ex 9: 92,8	B 1530: 281,0	26	80	80
15	EX 20	A	Ex 1: 445,1		Ex 9: 44,2	B 1530: 210,8	60	80	80
	EX 21	A	Ex 1: 298,3	Ex 6: 27,9	Ex 9: 92,8	B 1530: 281,0	24	120	120
	EX 22	A	Ex 1: 405,4	Ex 6: 39,7	Ex 9: 44,2	B 1530: 210,8	63	200	200
	EX 23	A	Ex 2: 307,8	Ex 4: 28,9	Ex 8: 96,3	B 1530: 267,0	34	100	100
	EX 24	B	Ex 2: 346,7	Ex 4: 38,5	Ex 8: 83,8	B 1530: 231,0	42	140	140

Les revêtements obtenus avec les différentes compositions en poudre selon les exemples 10 à 24 présentent tous un aspect de surface lisse et régulier, sans aucun défaut tel que trou d'épingle ou cratères, et un aspect mat ou semi-mat.

Les exemples montrent clairement que l'on obtient une réduction du brillant avec une augmentation de la quantité de polyol hyperbranché. C'est ainsi qu'aux exemples 10 à 12, on voit le brillant à 60° passer de 57 à 29, pour des quantités du même polyol hyperramifié de l'exemple 9 allant de 68,3 parties à 111,4 parties, les autres constituants de ces compositions étant identiques. De même, aux exemples 13 et 14, on voit le brillant passer de 25 à 10 pour des quantités du même polyol hyperramifié de l'exemple 9 allant de 65.2 parties à 107.2 parties, les autres constituants de ces exemples 13 et 14 étant identiques entre eux, mais différents de ceux des exemples 10 à 12. La comparaison des exemples 21 et 22 permet de tirer exactement la même conclusion.

Par ailleurs, on constate également qu'avec les mêmes quantités du polyol hyperramifié dans une composition en poudre dont les autres constituants sont identiques, on obtient une réduction du brillant avec une augmentation du nombre de générations dans le polyol. C'est ainsi qu'en comparant les exemples 15, 16 et 23, on voit que l'on obtient un brillant de 45 (exemple 15) pour le polyol de deuxième génération de l'exemple 7, alors que le brillant est de 27 (exemple 16) pour le polyol de quatrième génération de l'exemple 9. La même conclusion s'impose en comparant les exemples 17 à 19.

D'autre part, on constate que la flexibilité des revêtements s'améliore lorsque les compositions en poudre contiennent un polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle, comme le montre la comparaison des exemples 19 avec 21, et 20 avec 22 respectivement.

On voit donc que la présente invention procure un moyen très versatile et souple pour produire des revêtements d'un degré de matité voulu, en jouant sur des paramètres comme la quantité et le nombre de générations du polyol hyperramifié, ainsi que, dans une moindre mesure, sur la nature de l'agent de réticulation et des polyesters.

Exemple 25.

Résistance aux intempéries des enduits de peinture.

Dans cet exemple, on compare la résistance aux intempéries d'enduits de peinture obtenus avec le mélange du polyol hyperramifié, du polyester amorphe et du polyester semi-cristallin de la composition de l'exemple 24, conforme à l'invention, avec celle d'un enduit obtenu avec une composition non conforme à l'invention.

Les poudres pigmentées formulées sont appliquées au pistolet électrostatique sur des panneaux d'aluminium chromaté dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 24.

5 Les enduits ont été soumis à un essai de vieillissement accéléré afin d'en estimer la résistance aux intempéries (test Q-UV).

Les mesures de résistance aux intempéries ont été effectuées dans un environnement très sévère, c'est-à-dire au moyen d'un appareil Q-UV de mesure de vieillissement accéléré (de la Q Panel Co) dans lequel on soumet les enduits à des effets intermittents de condensation de vapeur d'eau (4 heures à 50°C, lampes
10 éteintes) aussi bien qu'à des effets de détérioration dus à la lumière solaire simulée par des lampes UV fluorescentes (lampes UVA 340 nm; $I=0,77 \text{ W/m}^2/\text{nm}$) pendant 8 heures à 60°C, selon la norme ASTM G53-88. Pour ce type de lampe, on observe une bonne corrélation avec les effets de la lumière solaire naturelle, ce qui n'est pas le cas avec des lampes UVB, émettant principalement à la longueur d'onde de 313
15 nm.

Pour les enduits de peinture, on mesure les valeurs du brillant mesurées sous un angle de 60° selon la norme ASTM D523, toutes les 200 heures.

Pour la composition de l'exemple 24, on observe une réduction de 50% de la valeur initiale du brillant après 6.200 heures.

20 La composition de comparaison, formulée suivant le type B, contient un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle, constitué d'acide téréphtalique et de néopentylglycol, d'indice d'hydroxyle de 30 mg KOH/g, ainsi que le polyisocyanate bloqué B1530 commercialisé par la firme HÜLS (décrit aux exemples 10 à 24), dans un rapport 88/12.

25 Pour cette composition, on observe une réduction de 50% de la valeur initiale du brillant, qui est de 92 % après seulement 2.400 heures.

REVENDEICATIONS.

1. Compositions thermodurcissables en poudre comprenant un mélange de composés contenant des groupes hydroxyle et d'un polyisocyanate bloqué
5 comme réticulant, caractérisées en ce que le mélange comprend:
- (a) 5 à 50 parties en poids d'un polyol hyperramifié,
 - (b) 2,5 à 95 parties en poids d'un polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle,
 - (c) 0 à 90 parties en poids d'un polyester semi-cristallin contenant des
10 groupes hydroxyle, les parties en poids étant calculées sur l'ensemble du mélange des composés contenant des groupes hydroxyle, et,
 - (d) un polyisocyanate bloqué, à raison de 5 à 50 parties en poids par rapport à l'ensemble du poids des composés (a), (b), (c) et (d).
- 15 2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le polyol hyperramifié est du type polyester et en ce qu'il est le produit de réaction de:
- i) un composé polyépoxydé ayant encore au moins un groupe époxyde réactif, avec
 - ii) au moins une génération d'un monomère ou polymère ramifié ayant un
20 rôle d'allongement de chaîne et possédant au moins trois groupes réactionnels, parmi lesquels, d'une part, au moins un est un groupe hydroxyle ou hydroxyalkyle et au moins un est un groupe carboxyle, ou d'autre part, un est un groupe hydroxyle ou hydroxyalkyle et au moins un est un groupe époxyde terminal, et, éventuellement, avec
 - 25 iii) une génération d'un monomère ou polymère ayant un rôle d'allongement de chaîne et d'espacement de groupes, et possédant deux groupes réactionnels dont l'un est un groupe hydroxyle ou hydroxyalkyle, et l'autre un groupe carboxyle ou époxyde terminal.
- 30 3. Compositions selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyol hyperramifié est du type polyester et en ce qu'il est le produit de réaction de
- i) un noyau central monomère ou polymère choisi parmi un diol aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, un triol, un tétrol, un sucre comme le sorbitol ou le mannitol, un anhydroèneheptitol, le
35 dipentaérythritol, un alpha-alkylglucoside, ou encore le produit de réaction d'un alkylèneoxyde ou de l'un de ses dérivés avec un ou plusieurs groupes hydroxyle des alcools précités, avec
 - ii) au moins une génération d'un monomère ou polymère ramifié ayant un

- rôle d'allongement de chaîne et possédant au moins trois groupes réactionnels, parmi lesquels, d'une part, au moins deux sont des groupes hydroxyle, l'un ou plus de ces groupes pouvant être substitué par un groupe hydroxyalkyle et l'autre est un groupe carboxyle, et d'autre part, deux sont des groupes hydroxyle et l'un est un groupe carboxyle.
- 5
4. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisées en ce que le polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle comprend un constituant acide qui contient de 70 à 100 moles % d'acide isophtalique et/ou téréphtalique, les 0 à 30 moles % d'acides restantes étant constituées d'un ou de plusieurs autres acides polycarboxyliques aliphatiques, et/ou cycloaliphatiques et/ou aromatiques ayant de 4 à 15 atomes de carbone, et un constituant alcoolique qui contient de 60 à 100 moles % de néopentylglycol, les 0 à 40 moles % des alcools restantes étant constituées d'un ou plusieurs autres polyols aliphatiques et/ou cycloaliphatiques ayant de 2 à 15 atomes de carbone.
- 10
- 15
5. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que le polyester amorphe contenant des groupes hydroxyle présente un indice d'hydroxyle de 10 à 100, et de préférence de 20 à 50 mg de KOH/g, un indice d'acide inférieur ou égal à 15mg de KOH/g, un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 950 et 15.000, de préférence entre 2.000 et 8.500, une température de transition vitreuse (Tg) de 45°C à 100°C et une viscosité à l'état fondu de 100 à 20.000 mPa.s mesurée à 200°C au viscosimètre cône/plateau.
- 20
- 25
6. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle est choisi parmi 2 types de polyesters (C1) et (C2) dans lesquels, pour
- (C1) le constituant acide du polyester (C1) contient 85 à 100 moles % d'acide téréphtalique, d'acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique ou d'acide 1,12-docécanedioïque et de 0 à 15 moles % d'un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques, et
- 30
- le constituant alcoolique du polyester (C1) contient 85 à 100 moles % d'un diol aliphatique saturé à chaîne droite ou ramifiée et de 0 à 15 moles % d'un ou plusieurs autres diols ou polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques, et pour
- 35
- (C2) le constituant acide du polyester (C2) contient de 85 à 100 moles % d'un

- acide dicarboxylique aliphatique saturé à chaîne droite et de 0 à 15 moles % d'un ou plusieurs autres acides di- ou polycarboxyliques aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques ayant de 4 à 8 atomes de carbone, et
- 5 le constituant alcoolique du polyester (C2) contient 85 à 100 moles % de 1,4-cyclohexanediol ou de 1,4-cyclohexanediméthanol ou d'éthylène glycol et de 0 à 15 moles % d'un ou plusieurs autres di- ou polyols aliphatiques ou cycloaliphatiques ayant de 2 à 15 atomes de carbone.
- 10 7. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisées en ce que le polyester semi-cristallin contenant des groupes hydroxyle présente un indice d'hydroxyle de 10 à 100 mg de KOH/g, de préférence de 20 à 50 mg de KOH/g, un indice d'acide inférieur ou égal à 15 mg de KOH/g, un poids moléculaire moyen en nombre compris entre 1.000 et 15.000, de préférence
- 15 entre 2.000 et 8.500, un point de fusion bien défini de 50 à 150°C, une viscosité de 50 à 50.000 mPa.s à 175°C, mesurée par la méthode cône/plateau, et une température de transition vitreuse égale ou supérieure à -20°C.
- 20 8. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que le polyisocyanate bloqué est choisi parmi l'isophorone diisocyanate bloqué à l'épsilon-caprolactame, le 2,4-toluène diisocyanate bloqué à l'épsilon-caprolactame et le produit d'addition du dimère de la 1,3-diazétidine-2,4-dione d'isophorone diisocyanate avec un diol.
- 25
9. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles contiennent en outre jusqu'à 1% en poids d'un catalyseur de réticulation et jusqu'à 10% en poids d'au moins un stabilisant choisi parmi les composés absorbant les rayons ultraviolets et/ou les amines à
- 30 empêchement stérique, par rapport au poids total des constituants (a), (b), (c) et (d).
10. Procédé de revêtement d'un article, de préférence métallique, caractérisé en ce qu'on applique sur ledit article une composition thermodurcissable en poudre
- 35 selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, par dépôt par pulvérisation au pistolet électrostatique ou triboélectrique ou par dépôt en lit fluidisé et en ce qu'on fait subir au revêtement ainsi obtenu une cuisson à une température de 150 à 220°C, pendant une durée d'environ 5 à 35 minutes.

11. Vernis et peintures obtenus avec les compositions thermodurcissables en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.
- 5 12. Revêtements de faible brillant obtenus à partir des compositions thermodurcissables en poudre selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.
- 10 13. Articles revêtus entièrement ou partiellement par le procédé selon la revendication 10.



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

BO 7183
BE 9800679

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)
A	US 5 594 072 A (HANDLIN JR DALE L ET AL) 14 janvier 1997 * colonne 2, ligne 14 - colonne 4, ligne 26 * * exemples 1,4 *	1,11	C09D201/00 C09D175/06 C08G18/42
A	WO 96 19537 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 27 juin 1996 * page 5, alinéa 2 - page 9, alinéa 6 * * exemple 1 * * revendication 1 *	1-3	
A	US 5 554 692 A (ROSS ALISTAIR J) 10 septembre 1996 * colonne 3, ligne 8 - colonne 5, ligne 46 * * exemple 8 *	1,8,10, 11,13	
D,A	EP 0 540 639 B (EASTMAN KODAK CO) 12 mai 1993 * page 2, ligne 47 - page 6, ligne 8 * * exemple 1 *	1,4,8-13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6) C09D C08G
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 mai 1999		Neugebauer, U	
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			

2

EPO FORM 1503 03.82 (P04C48)

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

B0 7183
BE 9800679

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.

28-05-1999

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5594072 A	14-01-1997	EP 0632075 A	04-01-1995
		JP 7053630 A	28-02-1995
WO 9619537 A	27-06-1996	SE 503622 C	24-07-1996
		AU 4320296 A	10-07-1996
		CA 2206004 A	27-07-1996
		EP 0799279 A	08-10-1997
		JP 10500730 T	20-01-1998
		SE 9404440 A	22-06-1996
US 5554692 A	10-09-1996	AU 1560695 A	01-08-1995
		WO 9518838 A	13-07-1995
EP 0540639 B	12-05-1993	AT 127822 T	15-09-1995
		CA 2086102 A	21-01-1992
		DE 69113047 D	19-10-1995
		DE 69113047 T	01-02-1996
		DK 540639 T	13-11-1995
		EP 0540639 A	12-05-1993
		ES 2077238 T	16-11-1995
		JP 5509346 T	22-12-1993
WO 9201756 A	06-02-1992		