



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

N° 888.041

Classif. Internat. : C09D/C08L

Mis en lecture le : 21-09-1981

Le Ministre des Affaires Économiques,

*Vu la loi du 24 mai 1854 sur les brevets d'invention ;**Vu la Convention d'Union pour la Protection de la Propriété Industrielle ;**Vu le procès-verbal dressé le 20 mars 1981 à 14 h. 25*

au Service de la Propriété industrielle;

ARRÊTE :

Article 1. — Il est délivré à la Sté dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY,

Wilmington, Delaware (Etats-Unis d'Amérique),

repr. par les Bureaux Vander Haeghen à Bruxelles,

un brevet d'invention pour : Composition de revêtement à base d'aminoplaste et de polyester à haute teneur en solides,

qu'elle déclare avoir fait l'objet de demandes de brevet déposées aux Etats-Unis d'Amérique le 21 mars 1980, n° 132.501 au nom de G.D. Thornley dont elle est l'ayant cause et le 7 août 1980 n° 175.849

Article 2. — Ce brevet lui est délivré sans examen préalable, à ses risques et périls, sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de l'exactitude de la description, et sans préjudice du droit des tiers.

Au présent arrêté demeurera joint un des doubles de la spécification de l'invention (mémoire descriptif et éventuellement dessins) signés par l'intéressé et déposés à l'appui de sa demande de brevet.

Bruxelles, le 21 septembre 1981

PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

Le Directeur

L. SALPETEUR

FF 7578 A THORNLEY
B. 74 406 DS

DESCRIPTION

jointe à une demande de

BREVET BELGE

déposée par la société dite:

E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

ayant pour objet: Composition de revêtement à base d'
aminoplaste et de polyester à haute
teneur en solides

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité de deux demandes de brevet déposées aux Etats-
Unis d'Amérique, le 21 mars 1980 sous le n° 132.501 ~~et~~ au nom de
~~le 7 août 1980 sous le n° 175.849~~

(M)
G. D. Thornley et le 7 août 1980 no 175-849.

800041

B 74 406

DP/LB

- 2 -

La présente invention concerne une composition filmogène à teneur élevée en solides, d'un polyester à bas poids moléculaire et à fonctionnalité hydroxyle réglée et d'une résine époxy ou d'un ester de la résine et d'un acide monocarboxylique, où le polyester et l'époxyde sont réticulés, au cours du durcissement, avec une résine d'aminoplaste.

Les spécialistes de la technique des produits de finition connaissent parfaitement des compositions de revêtement à base de polyester classiques, comprenant fréquemment un ou plusieurs composants à fonctionnalité hydroxyle qui réagissent sur un agent de durcissement convenable pour engendrer une pellicule de peinture polymère. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 3 994 851 accordé le 30 novembre 1976 décrit un polyester-polyol spécifique qui est durci avec un produit de condensation d'amine et d'aldéhyde.

Une étude des produits de finition apparentés a cependant rendu évident que dans le domaine des revêtements à base de polyester, il est fréquemment nécessaire de faire le sacrifice d'une propriété souhaitable pour en améliorer une autre. Par exemple, il est souvent difficile d'obtenir une composition de revêtement qui est non seulement applicable avec des taux en

P

solides élevés, mais qui est également tenace, souple ou flexible et durable. De même, des compositions de revêtement qui sont durcissables aux températures inférieures sont fréquemment insuffisamment dures pour des utilisations industrielles.

Par conséquent, tout en mettant l'accent sur la réduction des émissions de solvant, il existe un besoin continu de revêtements que l'on peut non seulement appliquer avec de faibles proportions de solvant, mais qui sont également capables d'être durcies aux températures industriellement acceptables de manière à engendrer une pellicule résistant au maculage, aux intempéries, souple mais dure et durable.

La présente invention a ainsi pour objet une composition de revêtement d'un mélange filmogène et d'un solvant pour ce mélange, où le mélange constitue au moins 50 % en poids des poids combinés du mélange et du solvant, qui consiste essentiellement en les ingrédients qui suivent :

a) 30 à 70 % en poids, sur base du poids du mélange, d'un polyester-polyol qui est le produit de la réaction de :

1/ pentaérythritol et d'au moins un glycol à chaîne ramifiée, où le rapport molaire du glycol au pentaérythritol varie de 2:1 à 6:1 ,

2/ un acide monocarboxylique aromatique ou aliphatique, ou de mélanges de ceux-ci, ne comportant pas plus de 18 atomes de carbone, et

888041

- 4 -

- 3/ un mélange d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique, où le rapport molaire de l'acide aromatique à l'acide aliphatique varie de 2:1 à 6:1, où le polyol possède une teneur en groupes hydroxyle qui varie de 5 à 9 % en poids;
- b) 4 à 35 % en poids, sur base du poids du mélange, d'une résine époxy d'épichlorhydrine-bis-phénol-A, du produit d'estérification de ladite résine avec un acide monocarboxylique, ou de mélanges de ces composés;
- c) 25 à 35 % en poids, sur base du poids du mélange, d'une résine d'aminoplaste.

La composition de revêtement du polyester conforme à la présente invention, extraordinairement intéressante comme produit de finition ou vernis pour appareils et instruments, pour l'usage industriel général ou pour automobiles, se compose principalement d'un mélange filmogène et d'un solvant pour ce mélange. La composition peut cependant également contenir des pigments, un catalyseur de réaction pour réduire la durée de durcissement et n'importe lesquels des divers additifs que l'on utilise avantageusement dans des compositions de revêtement pour l'obtention de produits de finition ou vernis pour l'industrie en général ou l'industrie automobile. Le mélange filmogène est essentiellement

88041

- 5 -

constitué d'un polyester-polyol, d'une résine époxy ou d'un ester d'une résine époxy et d'un acide et d'un agent de réticulation ou de durcissement du type aminoplaste. Les constituants du mélange filmogène forment au moins 50 %, de préférence 60 à 90 %, des poids combinés du mélange et du solvant.

Le polyester-polyol utilisé aux fins de la présente invention constitue de 30 à 70 % en poids, de préférence de 50 à 70 % en poids et, plus avantageusement encore, de 60 à 65 % en poids, du mélange filmogène. Ce polyol est le produit de la réaction de condensation de pentaérythritol, d'un glycol, d'un acide monocarboxylique et d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique.

La première série de réactifs dont on a besoin pour former le polyester-polyol intéressant aux fins de la présente invention, est constituée de pentaérythritol et d'au moins un glycol de la variété à chaîne ramifiée. On a découvert que l'incorporation d'un tel glycol et de pentaérythritol au polyester conférait la dureté recherchée à la pellicule durcie finale. On peut utiliser n'importe quels glycols à chaîne ramifiée pour la formation de ce polyester, bien qu'il soit préférable que les glycols ne contiennent pas plus de 8 atomes de carbone. Le néopentylglycol et le pinacol constituent des exemples de glycols à chaîne ramifiée préférés. Un polyol tout

00041

- 6 -

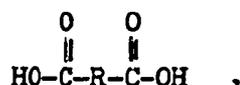
particulièrement intéressant s'obtient lorsque le rapport molaire du glycol au pentaérythritol varie de 2:1 à environ 6:1. On préfère utiliser un rapport qui fluctue de 3:1 à 4,5:1.

Le composant du type acide monocarboxylique du polyester-polyol est principalement présent pour empêcher l'élévation du poids moléculaire du polyol. A cette fin, on a découvert que l'on pouvait utiliser n'importe quel acide monocarboxylique aromatique ou aliphatique, ou des mélanges de ces composés, possédant 18 ou moins de 18 atomes de carbone. Normalement, on utilise cet acide en un rapport molaire de l'acide au pentaérythritol qui varie d'environ 1:1 à 2,5:1.

Comme exemples d'acides monocarboxyliques aromatiques préférés, on peut citer l'acide benzoïque, l'acide para-tert.-butyl-benzoïque, l'acide triéthylbenzoïque, l'acide toluïque, l'acide phénylacétique et analogues. Comme exemples d'acides aliphatiques préférés, on peut citer l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide valérique, l'acide caproïque, l'acide caprylique, l'acide pélargonique, l'acide caprique, l'acide laurique, l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, ou les analogues insaturés de ces acides. On peut également utiliser des acides monocarboxyliques aliphatiques à chaîne ramifiée. Les acides les plus avantageux sont l'acide benzoïque,

l'acide laurique et l'acide pélargonique.

Les acides dicarboxyliques qui conviennent à la formation de polyester-polyol suivant l'invention répondent à la formule de structure générale



dans laquelle R représente un groupe aliphatique ou aromatique. Parmi les acides aliphatiques, on utilise des plus avantageusement les acides alkyléniques, vinyléniques ou cycloaliphatiques.

Les acides préférés, lorsque R représente un groupe alkylène, sont ceux dans lesquels R comporte de 2 à 10 atomes de carbone. Les acides les plus avantageux sont l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique et l'acide pimélique. Lors que R représente un groupe aliphatique mono-insaturé, les acides les plus intéressants sont ceux dans lesquels R comporte de 2 à 8 atomes de carbone, les acides les plus avantageux de ce type étant les acides maléique et itaconique. Les acides dicarboxyliques aromatiques que l'on préfère sont les acides phtalique, isophtalique, téréphtalique, uvitique et cumidique. Lorsque R représente un groupe cycloaliphatique, on préfère utiliser les acides cyclohexane-ou cyclohexène-dicarboxyliques, bien que l'on puisse également se servir d'autres acides dicarboxyliques de ce type.

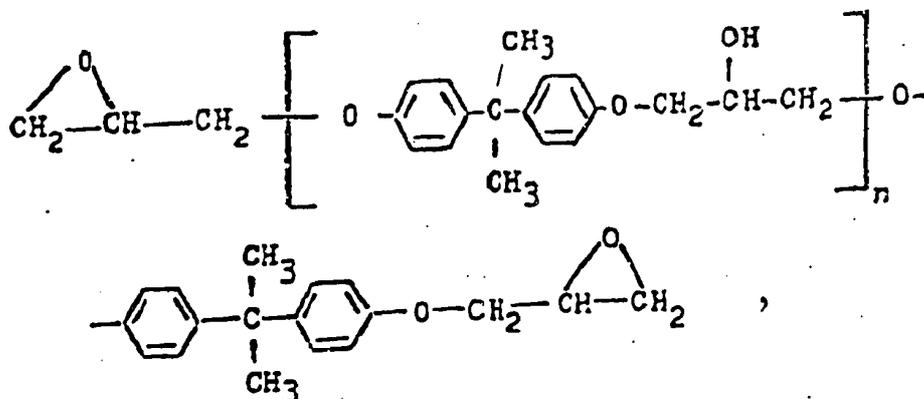
On peut également utiliser des mélanges de ces acides dicarboxyliques aromatiques et aliphatiques. Néanmoins que l'on utilise des mélanges de chaque type d'acide ou que l'on utilise seulement un de chaque type d'acide, le rapport molaire du diacide aromatique au diacide aliphatique doit varier d'environ 2:1 à 6:1. On préfère utiliser un rapport d'environ 4:1. Il faut également comprendre que l'on peut également utiliser des mono- ou di-esters alkyliques inférieurs de ces acides et des anhydrides de ces acides, lorsque cela est applicable, au lieu des acides eux-mêmes, avec des résultats équivalents. Si l'on utilise les esters susmentionnés, les groupes alkyle ne comportent, de préférence, pas plus de 5 atomes de carbone.

Le polyester-polyol peut se former, de manière typique, en introduisant les réactifs, un solvant approprié et éventuellement un catalyseur de réaction, dans un récipient de réaction qui est habituellement équipé d'un condenseur et d'un agitateur. Cependant, comme on l'a mentionné, l'acide monocarboxylique est principalement présent pour empêcher l'élévation du poids moléculaire en abaissant la fonctionnalité du pentaérythritol. Par conséquent, au lieu de faire réagir tous les composants du glycol les uns sur les autres, il est possible de former d'abord un prépolymère en faisant réagir l'acide et le pentaérythritol en les rapports molaires susmentionnés. On fait ensuite

P

monocarboxylique. L'ester constitue de 4 à 5 % en poids, de préférence 4 à 15 % en poids et, mieux encore, de 5 à 10 % en poids, du mélange filmogène.

La résine époxy est elle-même le produit de la réaction d'épichlorhydrine et de bisphénol-A et répond à la formule de structure générale



dans laquelle n est un nombre suffisamment important pour donner une résine époxy qui possède un équivalent-poids d'époxyde de 450 à 2000, de préférence de 850 à 1050. L'équivalent-poids d'époxyde est l'unité pondérale de la résine époxy qui contient un équivalent unitaire d'époxyde.

L'ester que l'on peut utiliser à la place de ou en mélange à la résine époxy, est formé en faisant réagir la résine époxy susmentionnée sur un acide monocarboxylique. Bien que le choix de l'acide ne soit pas critique, les acides les plus avantageux sont l'acide



benzoïque, l'acide para-t-butyl benzoïque et les acides gras supérieurs, ceux qui comportent 8 à 18 atomes de carbone. On trouve fréquemment ces acides sous leurs formes glycéride dans des graisses ou des huiles que l'on peut faire réagir directement sur la résine époxy de manière à obtenir l'ester d'acide souhaité. Comme exemples de tels produits, on peut citer l'huile de noix de coco, l'huile de ricin, l'huile de graine de coton, l'huile d'arachide, l'huile d'abrasin, l'huile de lin et l'huile de soya.

On peut préparer les esters en faisant réagir l'acide ou les huiles correspondantes et les résines époxy dans un récipient fermé, équipé d'un agitateur, d'un thermocouple et d'un condenseur. On élève graduellement la température par application de chaleur, sous agitation, démarrant dès que la résine époxy fond, jusqu'à environ 230-270°C, pendant une période de 1 à 2 heures. On maintient la température jusqu'à ce que l'ester résultant atteigne la fonctionnalité voulue que l'on peut déterminer par échantillonnage intermittent pour mesurer l'indice d'activité de l'ester. A ce moment, on refroidit le mélange réactionnel et on peut le diluer avec un solvant organique convenable.

Les résines d'aminoplastes sont bien connues à titre d'agents de réticulation ou de durcissement. Conviennent tout particulièrement les produits alkylés des résines d'aminoplastes ou plus simplement résines

aminoplastes, les résines elles-mêmes étant préparées par la condensation d'au moins un aldéhyde sur au moins un composé choisi parmi l'urée, la N,N-éthylène urée, le dicyandiamide et des aminotriazines, telles que les mélamines et les guanamines. Parmi les aldéhydes qui conviennent, on peut citer le formaldéhyde, leurs polymères réversibles, comme le paraformaldéhyde, l'acétaldéhyde, le crotonaldéhyde et l'acroléine. On préfère le formaldéhyde et ses polymères réversibles. Les résines d'aminoplastes peuvent être alkylées avec au moins 1 et jusqu'à 6 molécules d'alcanol contenant de 1 à 6 atomes de carbone. Les alcanols peuvent être à chaîne droite, à chaîne ramifiée, cycliques ou être composés de mélanges de ces alcanols. On préfère les résines d'aminoplastes qui ont été alkylées avec du méthanol, du butanol ou un mélange de ces deux produits. Constituent les résines les plus avantageuses, celles à base de mélamine-formaldéhyde méthylées, comme l'hexaméthoxyméthyl-mélamine. Les résines d'aminoplastes constituent de 25 à 35 % en poids du mélange filmogène dans la composition de revêtement.

Le polyester-polyol et la résine époxy ou l'ester de résine époxy et de l'acide sont normalement chacun en solution après la préparation et conviennent à l'utilisation directe pour former la composition de revêtement conforme à la présente invention par mélange

66041

- 13 -

mutuel et à l'agent de durcissement. La composition que l'on obtient finalement contient de 50 à 90 % en poids du mélange filmogène et de 10 à 50 % en poids d'un solvant convenant au mélange, ces pourcentages devant s'entendre sur les poids combinés du mélange et du solvant. L'un des aspects intéressants de la présente invention réside dans le fait que l'on peut commodément appliquer la composition qui en fait l'objet par pulvérisation, même à des proportions pondérales élevées en solides. Le solvant de la composition finale peut être un mélange de solvants organiques dans lesquels on a formé les constituants du mélange filmogène.

La composition conforme à la présente invention peut contenir environ 0,01 à 2 % en poids, sur base du poids du mélange filmogène, d'un catalyseur de durcissement. Conviennent tout particulièrement des catalyseurs acides, comme des acides sulfoniques organiques, des phosphates acides, comme le phosphate acide de méthyle et le phosphate acide de butyle, des pyrophosphates acides, comme les pyrophosphates acides de diméthyle et des esters sulfates d'acides organiques. On préfère les acides sulfoniques, tels que l'acide para-toluène sulfonique et l'acide dinonyl-naphtalène disulfonique. On peut neutraliser les acides sulfoniques avec une amine, de préférence une amine tertiaire.

On peut pigmenter la composition de revêtement conforme à l'invention, contenant une quantité de pigments dans un rapport pondéral pigment/agent filmogène d'environ 0,005/1 à 100/1. Comme pigments intéressants

on peut utiliser, par exemple des oxydes métalliques, tels que le bioxyde de titane ou l'oxyde de zinc; des hydroxydes de métaux; des paillettes métalliques; des sulfures; des sulfates; des carbonates; le noir de carbone; la silice, le talc, le kaolin et des colorants organiques.

On peut introduire les pigments dans la composition de revêtement en formant d'abord une base de broyage à l'aide du polyester-polyol. La base de broyage peut être formée, par exemple, par mise en oeuvre de techniques de broyage au sable ou de broyage par boulets et on peut ensuite la mélanger, par simple agitation ou remuage, aux autres constituants de la composition de revêtement.

La composition de revêtement peut, au surplus, facultativement contenir, à titre d'agent d'augmentation de la durabilité, un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette, un anti-oxygène ou ces deux composants à la fois. Le stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette peut être présent en une quantité de 1 à 20 % en poids, sur base du poids du mélange filmogène; l'anti-oxygène peut être présent en une quantité de 0,1 à 5 % en poids, sur base du poids du mélange filmogène.

Comme stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette typiques, on peut citer des benzophénones, des triazoles, des triazines, des benzotriazoles, des benzoates, des alkyl (inférieur) thiométhylène-phénols,

des benzènes substitués, des sulfures organo-phosphoreux et des méthylène-malonitriles substitués. Conviennent tout particulièrement bien les amines empêchées et des composés du nickel présentés dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique N° 4 061 616 (6 décembre 1974).

Comme anti-oxygènes typiques, on peut citer les tétra-kis alkylène (di-alkyl hydroxy aryl) alkyl ester-alcanes, le produit de la réaction de p-amino-diphénylamine et de méthacrylate de glycidyle et des groupes alkyl-hydroxy-phényle liés par l'intermédiaire de liaisons carbalcoxy à un atome d'azote d'un noyau hétérocyclique contenant un groupe imidodicarbonyle ou un groupe imidodithiocarbonyle.

Une combinaison préférée d'un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette et d'un anti-oxygène est la 2-hydroxy-4-dodécyloxy-benzophénone ou un 2(2'-hydroxyphényl)-benzotriazole substitué et le tétra-kis méthylène 3(3',5'-dibutyl-4'-hydroxyphényl) propionate méthane.

On peut appliquer la composition de revêtement sur toute une série de subjectiles par n'importe quel procédé d'application convenable, comme par pulvérisation, par trempage, par étalement à la brosse ou par revêtement par coulée. Les subjectiles que l'on peut avantageusement revêtir de la composition conforme à l'invention sont, par exemple, le métal, l'acier, le bois, le verre ou des matières plastiques, comme le polypropylène, le polystyrène, les copolymères de styrène et analogues.

p

Le revêtement convient tout particulièrement bien à l'application par rapport à l'acier ou au métal revêtu d'une couche de fond ou non revêtu d'une couche de fond. A titre d'utilisations typiques, on peut citer le revêtement de l'acier qui a été traité par du phosphate de zinc ou du phosphate de fer, de subjectiles en métaux prérevêtus de couches de fond en résines alkyde ou époxy classiques et l'acier galvanisé.

On peut durcir la composition par chauffage à 120-200°C pendant 10 à 30 minutes. Une composition particulièrement préférée durcit en l'espace de 15 minutes à 150°C ou en l'espace de 30 minutes à 135°C en une pellicule qui est dure, durable, qui résiste aux éraflures et au maculage et qui résiste aux agents chimiques. La composition convient particulièrement bien, par exemple, pour le revêtement de carrosseries de véhicules automobiles ou de camions, d'équipements de chemins de fer, d'instruments ou d'appareils et de n'importe quel équipement industriel.

Conformément à un aspect supplémentaire de la présente invention, il est possible d'appliquer la composition de revêtement suivant l'invention, sous forme de système à deux couches, conformément auquel on applique une première couche pigmentée de la manière précédemment décrite sur le subjectile et on la recouvre ensuite d'une seconde couche non pigmentée. Ceci peut conférer au fini obtenu un brillant ou un aspect qui

est amélioré par celui pouvant être obtenu lorsque l'on utilise un système à une seule couche de revêtement. Ceci est particulièrement souhaitable lorsque la composition s'utilise comme revêtement pour véhicules automobiles. Lors de l'emploi d'un tel système à deux couches, il est cependant nécessaire de laisser durcir la première couche jusqu'à un point où elle est hors poussière avant de procéder à l'application de la seconde couche. Ceci empêche normalement le solvant de la seconde couche d'attaquer la première couche. Cette attaque ou morsure peut provoquer la combinaison des agents filmogènes des deux couches à leur interface, ce qui porte préjudice à l'amélioration du brillant ou de l'aspect.

L'exemple qui suit illustre la présente invention sans pour autant limiter cette dernière.

EXEMPLE

On a préparé les ingrédients qui suivent de la façon décrite ci-dessous :

1. Solution de prépolymère

	<u>Parties en poids</u>
Pentaérythritol	435,2
Acide benzoïque	750,8
Oxyde de dibutylétain	1,2
Xylène	85,0

On introduit les réactifs dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur et d'un condenseur à vapeur et on les porte lentement au reflux. On maintient

ensuite le mélange dans ces conditions jusqu'à ce que la réaction soit achevée, ainsi qu'on peut le déterminer en surveillant le débit d'eau qui sort du condenseur. Après le refroidissement du mélange, il a une teneur en solides d'environ 91 %.

2. Solution de polyester-polyol

<u>Fraction 1</u>	<u>Parties en poids</u>
Néopentyl glycol	1331,2
Ingrédient 1 (91 % de solides en poids)	1210,8
Acide isophtalique	664,0
Anhydride phtalique	592,0
Acide adipique	282,0
Oxyde de dibutylétain	3,9
Xylène	75,0
	<u>Parties en poids</u>
<u>Fraction 2</u>	
2-Ethyl hexanol	180,0
Acétate d'amyle	105,0
Xylène	80,0

On introduit la fraction 1 dans un récipient de réaction équipé d'un agitateur et d'un condenseur à vapeur et on la chauffe lentement jusqu'au reflux. On conserve l'état de reflux jusqu'à ce que la réaction soit achevée, comme on peut le déterminer en surveillant le débit d'eau d'estérification qui sort du condenseur. L'eau totale recueillie représente approximativement 303 parties en poids. On refroidit le mélange jusqu'à 80°C et on y ajoute la fraction 2. On agite alors ce



mélange pendant 1 heure et on le filtre. Le produit de réaction ainsi obtenu, à savoir le polyester-polyol, possède une teneur en groupes hydroxyle d'approximativement 7,7 % en poids (sur base du poids des solides du produit) et un poids moléculaire moyen en nombre (par chromatographie du passage à travers gel) de 340. La viscosité Gardner-Holdt de la solution est de 2-8 et elle contient 87 % en poids de solides.

3. Base de broyage

	<u>Parties en poids</u>
Solution de polyester-polyol (ingrédient 2)	108,85
Acétate d'amyle	50,0
Dispersant de pigment (copolymère de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle en un rapport pondéral de 62,5 à 37,5 dans un solvant constitué de toluène, de méthyl isobutyl cétone et de méthyl éthyl cétone, rapport pondéral du copolymère au solvant : 1/1)	11,0
Pigment blanc : TiO ₂	300,0

On introduit les constituants dans un récipient de mélange et on les mélange pendant 1 heure. On introduit ensuite le mélange dans un broyeur à sable et on le broie à une température d'environ 300°C.

On prépare ensuite un composition de revêtement à l'aide des constituants qui suivent :

33041

- 20 -

<u>Fraction 1</u>	<u>Parties en poids</u>
Solution de polyester-polyol (ingrédient 2)	79,6
Base de broyage (ingrédient 3)	64,3
Ester de résine époxy et d'acide (solution à 45 % en poids du produit de l'estérification d'une résine d'épichlorhydrine-bisphénol-A-époxy, à équivalent-poids d'époxyde de 875- 1025, et d'acides gras d'huile de ricin, dans un solvant constitué de méthyl éthyl cétone)	64,3
Dispersant (4,78 parties en poids de Cab-O-Sil [®] , 40,6 parties de solution de polyester-polyol, 43,3 parties d'hexaméthoxyméthylmélamine, 11,32 parties d'acétate de butyle)	129,6
 <u>Fraction 2</u>	
Acide dinonylnaphtalène disulfonique (40 % en poids dans de l'isobutanol)	10,3
N,N-Diméthyl éthanolamine	1,0
 <u>Fraction 3</u>	
Hexaméthoxyméthylmélamine	67,9

On introduit la fraction 1 dans un récipient en acier inoxydable et on la mélange pendant 15 minutes, période au bout de laquelle on introduit la fraction 2 et on poursuit le mélange pendant 5 minutes supplémentaires. On introduit ensuite la fraction 3 sous mélange dans le récipient, de façon à obtenir une composition de revêtement dans laquelle le mélange filmogène (polyester-polyol, ester de résine époxy et d'acide et hexaméthoxyméthylmélamine) forme environ 70 % des poids réunis du mélange filmogène et du solvant. Pigments compris, la composition contient approximativement 83 % de solides en poids.

On pulvérise la composition (pistolet à air Devillbis en utilisant une pression de $4,9 \text{ kg/cm}^2$) sur des panneaux de ''Bonderite 1000'' (acier laminé à froid avec une couche de phosphate de fer) et on cuit ensuite les panneaux ainsi revêtus pendant 30 minutes à 135°C . Le revêtement durci a une épaisseur d'environ $0,035 \text{ mm}$ lorsqu'on le soumet à un essai, le revêtement manifeste une dureté du crayon de 5H, une dureté Tukon de 1,3 à 25°C et de 4,4 à 70°C .

On raie plusieurs des panneaux ainsi revêtus avec un clou jusqu'au métal et on les introduit ensuite dans une chambre de pulvérisation de sel où ils sont exposés à un brouillard constitué d'une solution de NaCl (5 % en poids) dans de l'eau. Après 300 heures, l'étendue sur laquelle le revêtement est attaqué à partir de la ligne de rayure est de 3 mm.

On constate que les revêtements sur de tels panneaux résistent aux taches ou maculage qui proviennent de substances courantes, comme de la moutarde, du rouge à lèvres et du colorant orange et qu'ils sortent indemnes d'une attaque par des solvants courants, comme le toluène, le xylène et la méthyl éthyl cétone.

REVENDEICATIONS

1. Composition de revêtement d'un mélange filmogène et d'un solvant pour ce mélange, où le mélange constitue au moins 50 % en poids des poids combinés du mélange et du solvant, qui consiste essentiellement en les ingrédients qui suivent :

a) 30 à 70 % en poids, sur base du poids du mélange, d'un polyester-polyol qui est le produit de la réaction de :

- 1/ pentaérythritol et d'au moins un glycol à chaîne ramifiée, où le rapport molaire du glycol au pentaérythritol varie de 2:1 à 6:1 ,
 - 2/ un acide monocarboxylique aromatique ou aliphatique, ou de mélanges de ceux-ci, ne comportant pas plus de 18 atomes de carbone, et
 - 3/ un mélange d'un acide dicarboxylique aromatique et d'un acide dicarboxylique aliphatique, où le rapport molaire de l'acide aromatique à l'acide aliphatique varie de 2:1 à 6:1,
- où le polyol possède une teneur en groupes hydroxyle qui varie de 5 à 9 % en poids;

b) 4 à 35 % en poids, sur base du poids du mélange, d'une résine époxy d'épichlorhydrine-bis-phénol-A, du produit d'estérification de ladite résine avec un acide monocarboxylique, ou de mélanges de ces composés;

c) 25 à 35 % en poids, sur base du poids du mélange, d'une résine d'aminoplaste.

2. Composition de revêtement suivant la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comporte de 50 à 70 % en poids de a), 4 à 15 % en poids de b) et dans laquelle b) est ledit produit d'estérification.

3. Composition de revêtement suivant la revendication 2, caractérisée en ce que le glycol à chaîne ramifiée est le néopentyl-glycol et l'acide monocarboxylique dudit polyester-polyol est choisi dans le groupe formé par l'acide benzoïque, l'acide laurique, l'acide pélargonique et leurs mélanges.

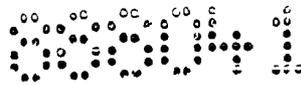
4. Composition de revêtement suivant la revendication 3, caractérisée en ce que l'acide aromatique dicarboxylique est choisi dans le groupe formé par l'acide phtalique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique et leurs mélanges et l'acide aliphatique dicarboxylique est choisi dans le groupe formé par l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique et leurs mélanges.

5. Composition de revêtement suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le polyester-polyol est le produit de la réaction de l'acide benzoïque, du pentaérythritol, du néopentyl-glycol, de l'acide isophtalique, de l'acide phtalique et de l'acide adipique.

6. Composition de revêtement suivant la revendication 5, caractérisée en ce que l'acide monocarboxylique dudit produit d'estérification est un acide gras qui possède de 8 à 18 atomes de carbone.

7. Composition de revêtement suivant la revendication 6, caractérisée en ce que la résine d'aminoplaste est l'hexaméthoxyméthylmélamine.

8. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en



ce qu'elle contient également un pigment.

9. Composition de revêtement suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle contient également un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette, un anti-oxygène ou ces deux composants à la fois.

10. Subjectile ou support revêtu d'une première composition de revêtement durcie suivant la revendication 1, revêtue d'une seconde composition de revêtement durcie suivant la revendication 1, caractérisé en ce que la première composition contient un pigment et la seconde composition n'est pas pigmentée.

11. Subjectile ou support suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la première composition durcie contient en outre un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette.

12. Subjectile ou support suivant la revendication 11, caractérisé en ce que la première composition durcie contient en outre un anti-oxygène.

13. Subjectile ou support suivant la revendication 12, caractérisé en ce que la seconde composition de revêtement durcie contient un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette, un anti-oxygène ou ces deux composants à la fois.

BRUXELLES, le 20 MARS 1981

P. Pour

E.I. DU PONT DE NEMOURS
AND COMPANY

BUREAU FANDEB HAEGHEN