



N° 897.420

Classif. Internat.:

C 09 D / C 08 F / C 08 K.

Mis en lecture le:

30 -01- 1984

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 29 juillet 19 83 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'émail ou vernis à forte teneur en solides,

qu'elle déclare avoir fait l'objet d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis d'Amérique le 30 juillet 1982, n° 403.304 au nom de R.J. Barsotti dont elle est l'ayant cause.

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 30 janvier 19 84
PAR DELEGATION SPECIALE:

Le Directeur


L. WUYTS

897430

FF 7752 BARSOTTI
B. 75 558 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'émail
ou vernis à forte teneur en solides

Qualification proposée: BREVET D'INVENTION

Priorité d'une demande de brevet déposée aux Etats-Unis
d'Amérique le 30 juillet 1982 sous le n° 403.304 au nom
de Robert J. BARSOTTI

B 75 558

DP/LB

La présente invention concerne une composition de revêtement à teneur élevée en solides et, plus particulièrement, une composition de ce genre qui contient un additif de réglage des propriétés rhéologiques.

Les spécialistes de la technique connaissent bien des compositions de revêtement aqueuses à base de polymères acryliques à poids moléculaires élevés et de résines de mélamine réticulantes, comme montré par les brevets des Etats-Unis d'Amérique N° 3 622 651 de Vasta, accordé le 23 novembre 1971, N° 3 841 895 de Hick, accordé le 15 octobre 1974, N° 3 674 734 de Parker, accordé le 4 juillet 1972 et N° 3 637 546 de Parker, accordé le 25 janvier 1972. Ces brevets illustrent des compositions de revêtement de haute qualité mais qui possèdent une teneur en solvant relativement élevée, de façon à posséder de bonnes propriétés d'application et à conférer de bonnes propriétés au fini séché qui en résulte. Pour utiliser ces compositions dans des régions qui sont soumises à des règlements stricts concernant la pollution de l'air, il est nécessaire de pouvoir disposer d'un équipement permettant de réduire la pollution. Cet équipement est coûteux et augmente l'investissement en capital nécessaire pour une installation et est au surplus d'un fonctionnement onéreux. Toute tentative de réduire la teneur en solvant de ces compositions classiques engendre généralement des finis qui n'ont qu'un médiocre aspect ou qui ne possèdent que des propriétés inacceptables ou qui, à la fois, présentent un médiocre aspect et possèdent des propriétés inacceptables.

Au cours d'efforts destinés à la mise au point de compositions de revêtement à teneur élevée en solides que l'on peut appliquer par mise en oeuvre de techniques de pulvérisation classiques, on a sensiblement réduit le poids moléculaire

du polymère utilisé dans ces compositions et on a diminué la teneur en solvant des compositions de revêtement en question. La réduction du poids moléculaire a fait surgir un problème d'aspect médiocre, d'affaissement du fini lors de son application, de son décollement à partir des bords après application et de la cratérisation du fini. Lorsque l'on utilise des pigments sous forme de paillettes d'aluminium dans ces compositions, l'aspect médiocre est provoqué par l'orientation inappropriée des paillettes d'aluminium dans le fini.

Il existe par conséquent un grand besoin de pouvoir disposer d'un additif de réglage des propriétés rhéologiques de compositions de revêtement à teneur élevée en solides qui assure l'existence d'une viscosité réduite dans des conditions de pulvérisation typiques, lorsque l'on applique la composition de revêtement et qui assure l'existence d'une viscosité sensiblement augmentée après application, de manière à empêcher l'affaissement et la cratérisation du fini ainsi obtenu. De même, l'additif devrait réduire le décollement du fini à partir des bords et conférer une orientation appropriée aux paillettes métalliques utilisées dans le revêtement. Les compositions de revêtement à teneur élevée en solides contenant un additif de ce genre posséderont un aspect global qui est acceptable, particulièrement pour des finis extérieurs de véhicules automobiles et de camions.

La composition de revêtement suivant l'invention comprend environ 40 à 70 % en poids d'un liant de constituants filmogènes et 30 à 60 % en poids d'un véhicule liquide non aqueux; le liant comprend une résine filmogène contenant des radicaux glycidyle, des radicaux amide, des radicaux carboxyle, des radicaux hydroxyle réactifs ou n'importe quel mélange de tels radicaux et un agent de réticulation de formaldéhyde-mélatamine alkylé; au surplus, la composition contient environ 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids d'un liant, d'un additif de réglage des propriétés rhéologiques qui est essentiellement

constitué d'environ

(1) 80 à 99,5 % en poids, sur base du poids de l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, de silice hydrophile colloïdale et

(2) 0,5 à 20 % en poids, sur base du poids de l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, d'un polyéthylène-glycol possédant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 800-400.000.

La composition de revêtement à teneur élevée en solides possède une teneur en liant de constituants filmogènes d'environ 40 à 70 % en poids. En général, la composition possède une teneur en liant d'environ 50 à 65 %. La composition contient environ 30 à 60 % en poids d'un véhicule liquide qui est généralement un solvant pour le liant. En outre, la composition contient 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids de la composition, d'un additif de réglage des propriétés rhéologiques de silice colloïdale et de polyéthylène-glycol. La composition contient facultativement environ 0,1 à 30 % en poids, sur base du poids de la composition, d'un pigment.

L'additif de réglage des propriétés rhéologiques contient environ 80 à 99,5 % en poids, sur base du poids de l'additif, de silice colloïdale. De préférence, la silice colloïdale est hydrophile et possède un calibre des particules d'environ 0,2 à 1.000 millimicrons et une surface active d'environ 50 à 1.200 m² par gramme. La silice est habituellement constituée de bioxyde de silicium à environ 99,8 % en poids (sur une base exempte d'humidité) et existe en agrégats à chaînes ramifiées dans les trois dimensions et possède une surface qui est hydrophile et capable de lier l'hydrogène.

Une silice particulièrement préférée est une silice pyrogénée colloïdale avec une surface hydrophile qui possède une surface active d'environ 100 à 500 m² par gramme et un calibre des particules nominal (en présumant l'existence de particules sphériques) d'environ 5 à 20 millimicrons.

L'additif de réglage des propriétés rhéologiques contient outre la silice, environ 0,5 à 20 % en poids de polyéthylène-glycol, possédant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 800-400.000. Un polyéthylène-glycol préféré possède un poids moléculaire moyen en poids d'environ 6.000-10.000.

Un additif de réglage des propriétés rhéologiques préféré contient environ 94 à 98 % en poids de silice pyrogénée colloïdale avec une surface hydrophile et une surface active d'environ 100-500 m² par gramme et 2 à 6 % en poids du polyéthylène-glycol préféré décrit ci-dessus.

On peut également utiliser des adducts de polyéthylène-glycol, comme l'adduct de polyéthylène-glycol et d'oxyde de polypropylène, des alcools éthoxylés, tels que l'éther du polyéthylène-glycol d'un alcool secondaire, des alkylphénols éthoxylés, tels que l'éther du polyéthylène-glycol du nonylphénol, des amides éthoxylés, tels que des alkylolamides éthoxylés, des amines éthoxylées, comme l'amine de suif éthoxylée, des acides gras éthoxylés, comme le monooléate de polyéthylène-glycol, des esters aliphatiques éthoxylés, tels que l'oléo-éther d'oxyde de polyéthylène et des copolymères d'oxyde d'éthylène et de méthacrylate de méthyle. L'une des caractéristiques de la présente invention réside également dans l'emploi de polyéthylène-glycols à poids moléculaires élevés ou d'adducts de ces composés qui possèdent un poids moléculaire moyen en poids d'environ 100.000 à 400.000 avec de la silice hydrophobe, pour former un additif de réglage des propriétés rhéologiques.

Les silices colloïdales hydrophobes intéressantes typiques possèdent une surface active d'environ 100 à 500m² par gramme et possèdent au moins 2/3 des groupes surfaciques qui ont réagi sur le diméthylsiloxane. Un additif de réglage de propriétés rhéologiques préféré contient environ 94 à 98 % de cette silice hydrophobe et 2 à 6 % en poids de polyéthylène-glycol, sous forme d'adducts de ce composé qui se situent dans la gamme des poids moléculaires susmentionnée.

Les avantages des compositions de revêtement à teneurs élevées en solides qui contiennent l'additif de réglage des propriétés rhéologiques en conformité avec la présente invention sont les suivants : la composition peut être pulvérisée avec une teneur élevée en solides sans s'affaisser ni s'écouler sur le subjectile sur lequel elle a été appliquée; lors de la cuisson de la composition après son application, le fini ne se décolle pas des bords du subjectile; le fini ainsi obtenu possède un excellent brillant et un bon aspect; lorsque l'on utilise des paillettes métalliques dans la composition, les paillettes sont orientées de manière appropriée et uniformément dispersées dans le fini en donnant une bonne image à deux tons et avec peu ou pas de manifestation de marbrures provoquées par l'agglomération des paillettes métalliques et, au surplus, l'additif de réglage des propriétés rhéologiques est stable dans la composition.

Le liant de la composition est constitué, de préférence, d'un polymère acrylique possédant des radicaux carboxyle, des radicaux hydroxyle, des radicaux amide, des radicaux glycidyle ou un mélange de n'importe lesquels de ces radicaux et possède, de préférence, un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 500 à 30.000 et d'un agent de réticulation à base de mélamine. En général, la composition contient d'environ 0,1 à 2,0 % en poids, sur base du poids du liant, d'un catalyseur acide.

La composition de revêtement a teneur élevée en solides, qui contient l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, conforme à la présente invention, peut comporter, à titre de liant de constituants filmogènes, les substances qui suivent: un mélange du polymère acrylique susmentionné et d'une résine de polyester et d'un agent de réticulation à base de formaldéhyde et de mélamine alkylée, des résines de polyester à terminaison hydroxylique et l'agent de réticulation susmentionné, des résines époxyées ou des résines d'époxyesters et l'agent de réticulation susmentionné, des résines alkyde avec

ou sans groupes oléo-siccatifs et les agents de réticulation susmentionnés.

Des polymères acryliques qui sont typiquement intéressants contiennent du méthacrylate d'alkyle, de l'acrylate d'alkyle, de l'acrylate d'hydroxyalkyle, du méthacrylate d'hydroxyalkyle et peuvent contenir du styrène, de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique. On peut également utiliser des monomères amidiques, tels que le méthacrylamide et l'acrylamide, comme aussi des monomères glycidiques, tels que l'acrylate de glycidyle ou le méthacrylate de glycidyle.

Les polymères acryliques préférés sont ceux d'un méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle contient de 1 à 18 atomes de carbone, d'un acrylate d'alkyle dont le radical alkyle contient de 2 à 18 atomes de carbone et d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxyalkyle dont le groupe alkyle contient de 2 à 4 atomes de carbone. Pour former un polymère acrylique qui possède une teneur en radicaux hydroxyle d'environ 2 à 10 % en poids, on utilise une quantité suffisante du méthacrylate ou de l'acrylate d'hydroxyalkyle susmentionné. Le polymère peut également contenir de faibles quantités d'un acide carboxylique éthyléniquement insaturé, comme l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, en quantités qui varient de 0,1 à 5 % en poids.

A titre d'acrylates et de méthacrylates d'alkyle typiques que l'on peut utiliser pour préparer les polymères acryliques, on peut citer les produits qui suivent : méthacrylate de méthyle, méthacrylate d'éthyle, méthacrylate de butyle, méthacrylate d'hexyle, méthacrylate de 2-éthylhexyle, méthacrylate de nonyle, méthacrylate de lauryle, méthacrylate de stéaryle,

méthacrylate de cyclohexyle, méthacrylate d'isodécyle, méthacrylate de propyle, méthacrylate de phényle, méthacrylate d'isobornyle, acrylate d'éthyle, acrylate de propyle, acrylate d'isopropyle, acrylate de butyle, acrylate d'isobutyle, acrylate d'hexyle, acrylate de 2-éthylhexyle, acrylate de nonyle, acrylate de lauryle, acrylate de stéaryle, acrylate de cyclohexyle, acrylate d'isobutyle, acrylate de phényle, acrylate d'isobornyle et analogues.

On peut également utiliser des monomères qui favorisent l'adhésion dans les polymères acryliques, comme le méthacrylate de diéthyl-aminoéthyle, le méthacrylate de tert.-butyl-aminoéthyle, le 3-(2-méthacryloxy-éthyl)-2,2-spiro-cyclohexyl oxazolidène et analogues.

Des méthacrylates et acrylates d'hydroxyalkyle typiques que l'on peut utiliser pour préparer les polymères acryliques sont l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, l'acrylate de 2-hydroxypropyle, l'acrylate de 2-hydroxybutyle, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le méthacrylate de 2-hydroxypropyle, le méthacrylate de 2-hydroxybutyle et analogues.

Les polymères acryliques peuvent contenir environ 0,1 à 30 % en poids d'autres constituants, tels que l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, l'acrylamide et le méthacrylamide, le styrène ou le styrène substitué, comme le méthylstyrène.

Les polymères acryliques utilisés dans la composition de revêtement se préparent par polymérisation en solution conformément à laquelle les monomères sont mélangés au solvant, au catalyseur de polymérisation et, éventuellement, à un agent de transfert de chaîne, le tout étant chauffé à environ 75-150°C pendant 1 à 6 heures, pour former un polymère qui possède, de préférence, un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 500-20.000, une teneur en groupes hydroxyle de 2 à 10 % en poids et une température de transition vitreuse d'environ -20 à +25°C.

Pour former des pellicules qui possèdent une propriété physique acceptable à partir de ces polymères acryliques à poids moléculaire relativement faible, les polymères possèdent généralement une teneur en radicaux hydroxyle qui est environ 2 à 3 fois plus élevée que les polymères acryliques utilisés pour la préparation de compositions thermodurcissables classiques. La teneur supérieure en groupes hydroxyle assure l'existence de sites de réticulation supplémentaires et il se forme des pellicules qui possèdent d'excellentes propriétés physiques qui sont équivalentes à et même fréquemment meilleures que celles de pellicules obtenues à partir de compositions acryliques thermodurcissables classiques.

Le poids moléculaire moyen en nombre des polymères acryliques est déterminé par chromatographie de passage à travers gel en utilisant le polyacrylate de méthyle comme standard.

La température de transition vitreuse des polymères se détermine par colorimétrie à analyse différentielle, ou bien on la calcule.

Une technique que l'on a mise en oeuvre avec succès pour la préparation des polymères acryliques consiste en une introduction programmée de monomères, de solvants, de solution de catalyseur et éventuellement d'un agent de transfert de chaîne dans un récipient de polymérisation, à vitesse donnée. Les introductions programmées doivent se calculer manuellement ou en se servant d'un ordinateur. Cette opération tient compte du poids moléculaire. Eventuellement, on peut terminer les polymères avec l'agent de transfert de chaîne à l'obtention du faible poids moléculaire voulu. De même, si cela se révèle nécessaire, dès que la polymérisation est achevée, on peut chasser les solvants pour accroître la teneur en solides polymères de la solution de polymère ainsi obtenue.

Les solvants typiques que l'on utilise pour préparer le polymère acrylique sont les substances qui suivent :

toluène, acétate d'éthyle, acétone, méthylisobutylcétone, méthylamylcétone, méthyléthylcétone, alcool éthylique, essence minérale, acétate d'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol et d'autres alcools, cétones, éthers, esters, et hydrocarbures aliphatiques, cycloaliphatiques et aromatiques. On peut également utiliser ce solvant pour amener la viscosité de la composition de revêtement ainsi obtenue à une valeur compatible avec la pulvérisation.

On utilise environ 0,1 à 4 % en poids, sur base du poids des monomères, du catalyseur de polymérisation pour préparer le polymère acrylique. Les catalyseurs typiques sont l'azo-bis-isobutyronitrile, l'azo-bis(gammadiméthylvaléronitrile), le peroxyde de benzoyle, le pivalate de t-butyle et analogues.

On peut également utiliser un agent de transfert de chaîne pour régler le poids moléculaire du polymère acrylique. Les agents de transfert de chaîne typiques sont le 2-mercapto-éthanol, le dodécylmercaptan, le benzène-thioéthanol, l'acide mercapto-succinique, le butylmercaptan, le laurylmercaptan, l'acide mercapto-propionique et analogues. Lorsque l'on a recours à un agent de transfert de chaîne, le polymère acrylique ainsi obtenu contient environ 0,5 à 10 % en poids d'un agent de transfert de chaîne.

On utilise une résine réticulante à base de formaldéhyde et de mélamine alkylée dans la composition. La résine de formaldéhyde et de mélamine alkylée que l'on utilise possède un groupe alkyle qui contient généralement de 1 à 4 atomes de carbone. On prépare la résine par mise en oeuvre de techniques classiques, au cours desquelles on fait réagir un alcool, tel que le méthanol, l'éthanol, le propanol, l'isopropanol, le butanol, l'isobutanol, le butanol tertiaire et analogues, sur une résine de formaldéhyde et de mélamine. La résine peut être monomère ou polymère. Une résine préférée qui donne un fini de haute qualité est l'hexaméthoxyméthylmélamine. Une autre résine intéressante est une méthoxy/butoxyméthylmélamine.

097430

Une composition de revêtement à teneur élevée en solides, particulièrement préférée, comprend environ 40 à 70 % en poids d'un liant de constituants filmogènes et un véhicule liquide non aqueux, où le liant des constituants filmogènes est essentiellement constitué de

(A) environ 5 à 45 % en poids d'un polymère acrylique à poids moléculaire moyen, possédant un poids moléculaire moyen en nombre, tel que déterminé par chromatographie de passage à travers gel, d'environ 5.000 à 20.000, une teneur en groupes hydroxyle d'environ 2 % à 10 % en poids, une température de transition vitreuse d'environ -20 à +25°C et se compose essentiellement : d'un méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle possède de 1 à 18 atomes de carbone, d'un acrylate, dont le radical alkyle possède de 2 à 4 atomes de carbone et, éventuellement, d'un acrylate d'alkyle dont le radical alkyle possède de 2 à 18 atomes de carbone, ou de styrène et

(B) environ 10 à 50 % en poids d'un polymère acrylique à faible poids moléculaire possédant un poids moléculaire moyen en nombre, tel que déterminé de la manière décrite ci-dessus, d'environ 500-7.500, une teneur en groupes hydroxyle d'environ 2 à 10 % en poids, une température de transition vitreuse d'environ -20 à +25°C et se compose essentiellement :

d'un méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle possède de 1 à 18 atomes de carbone, d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxyalkyle, dont le radical alkyle possède de 2 à 4 atomes de carbone et, éventuellement, d'un acrylate d'alkyle dont le radical alkyle possède de 2 à 18 atomes de carbone, ou de styrène,

où la différence des poids moléculaires des polymères acryliques est d'au moins 3.000 et.

(C) 25 à 45 % en poids d'une résine réticulante de formaldéhyde et de mélamine alkylée, dont le radical alkyle possède de 1 à 4 atomes de carbone et

outre les constituants filmogènes susmentionnés, contient

environ 0,1-2,0 % en poids d'un catalyseur acide.

Les polymères acryliques intéressants pour cette composition préférée contiennent environ 15 à 82 % en poids d'un méthacrylate d'alkyle dont le radical alkyle possède de 1 à 4 atomes de carbone, de préférence le méthacrylate de méthyle, 2 à 50 % en poids d'un acrylate d'alkyle dont le radical alkyle possède de 2 à 12 atomes de carbone et 16 à 35 % en poids d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxyalkyle, le radical alcoyle de chacun d'entre eux possédant de 2 à 4 atomes de carbone. Ces polymères peuvent contenir jusqu'à 30 % en poids de styrène qui remplace une partie du méthacrylate d'alkyle. Ces polymères peuvent également contenir un acide carboxylique éthyléniquement insaturé.

Des polymères acryliques particulièrement intéressants pour cette composition préférée comprennent environ 10 à 20 % en poids de styrène, 10 à 20 % en poids de méthacrylate de méthyle, 35 à 48 % en poids d'acrylate de butyle, 20 à 30 % en poids d'acrylate d'hydroxyéthyle et 0,1 à 5 % en poids d'acide acrylique et possèdent un poids moléculaire moyen en nombre de 1500-10.000. Les polymères acryliques préférés du type précité contiennent environ 16 % de styrène, 15,8 % de méthacrylate de méthyle, 43 % d'acrylate de butyle, 25 % d'acrylate d'hydroxyéthyle et 0,2 % d'acide acrylique. Un autre polymère acrylique intéressant contient environ 29 % de styrène, 21 % de méthacrylate de méthyle, 32 % d'acrylate de butyle, 17 % d'acrylate d'hydroxyéthyle et 1 % d'acide acrylique.

Des polymères acryliques à poids moléculaire moyen préférés possèdent un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 5.000-10.000 et des polymères acryliques à faibles poids moléculaires possèdent un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 1500 à 4000.

Les compositions susmentionnées peuvent contenir des pigments. On peut introduire ces pigments dans la composition

en formant d'abord une base de broyage avec le polymère acrylique utilisé dans la combinaison ou avec d'autres polymères compatibles ou dispersants polymères, par mise en oeuvre de techniques classiques, comme un broyage au sable, un broyage par boulets, un broyage par frottement, un broyage entre deux rouleaux, de manière à disperser les pigments. On mélange la base de broyage aux constituants filmogènes de la manière indiquée dans les exemples qui suivent.

Dans cette composition, on peut utiliser n'importe lesquels des pigments classiques employés dans les compositions de revêtement, comme les suivants : oxydes métalliques, tels que le bioxyde de titane, l'oxyde de zinc, l'oxyde de fer et analogues, hydroxydes de métaux, paillettes métalliques, comme des paillettes d'aluminium, chromates, comme le chromate de plomb, sulfures, sulfates, carbonates, noir de carbone, silice, talc, kaolin, verts et bleus de phtalocyanine, organo-rouges, organo-marrons et autres colorants organiques.

On utilise des pigments à base de paillettes métalliques, comme des paillettes d'aluminium, seuls ou avec les pigments susmentionnés dans les compositions de revêtement suivant l'invention. De manière générale, on utilise environ 0,1 à 5 % en poids de ces pigments à base de paillettes métalliques sur base du poids du liant.

On peut également utiliser, outre les constituants susmentionnés, des plastifiants en proportion de 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids du liant, dans les compositions suivant l'invention. Les plastifiants que l'on peut mettre en oeuvre sont, par exemple, le phtalate de butyl-benzyle, le phtalate de dibutyle, le phosphate de triphényle, le phtalate de 2-éthylhexyl-benzyle, le phtalate de dicyclohexyle, le phtalate de diallyle, le phtalate de dibenzyle, le phtalate de butylcyclohexyle, des esters d'acides benzoïques mixtes, des esters d'acides gras du pentaeérythritol, le dibenzoate de poly(adipate de propylène), le dibenzoate de

diéthylène-glycol, le thiodisuccinate de tétrabutyle, le glycolate de butylphtalylbutyle, le citrate d'acétyltri-butyle, le sébaçate de dibenzyle, le phosphate de tricrésyle, le toluèneéthylsulfamide et le phtalate de diméthylène-cyclohexyle.

On peut ajouter une solution de catalyseur acide aux compositions de revêtement pour accroître la vitesse de réticulation de la composition lors du durcissement. En général, on utilise environ 0,1 à 2 % en poids de catalyseur acide sur base du poids du liant. Par exemple, on peut utiliser de l'acide phosphorique ou un phosphate acide d'alkyle dont les radicaux alkyle possèdent de 1 à 12 atomes de carbone, aux fins susmentionnées. Comme phosphates acides d'alkyle typiques, on peut citer le phosphate acide de méthyle, le phosphate acide d'éthyle, le phosphate acide de propyle, le phosphate acide de lauryle et analogues. On peut également utiliser l'acide sulfonique ou un acide sulfonique substitué, tel que l'acide paratoluènesulfonique.

On peut également utiliser des adducts des acides susmentionnés à titre de catalyseurs. Convient, par exemple, des résines époxydées que l'on a fait réagir sur l'acide phosphorique ou un phosphate acide d'alkyle, ou sur un acide sulfonique substitué, comme l'acide paratoluènesulfonique. Des résines époxydées typiques que l'on peut utiliser pour former ces adducts sont les résines 'Epon' 828, 1002, 1003, 1004, qui sont des produits de condensation d'épichlorhydrine et de bisphénol A. D'autres composés peuvent s'utiliser pour former des adducts de ces acides, comme les alkyloxazolidines, par exemple la diméthylloxazolidine.

Pour améliorer les propriétés de résistance aux conditions atmosphériques des finis des compositions de revêtement selon l'invention, on peut leur incorporer d'environ 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids du liant, d'un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette, ou d'une combinaison de stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette. On

peut aussi ajouter environ 0,1 à 5 % en poids, sur base du poids du liant, d'un anti-oxydant. La résistance aux conditions atmosphériques des finis obtenus avec les compositions de revêtement contenant des paillettes d'aluminium est particulièrement augmentée par l'addition d'anti-oxydants et de stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette. De même, on peut ajouter environ 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids du liant, de pyrophosphate de fer en même temps que les anti-oxydants et les stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette, dans le but d'améliorer davantage encore la résistance aux conditions atmosphériques des finis. Les anti-oxydants et stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette typiquement intéressants seront décrits dans la suite du présent mémoire.

La composition de revêtement qui contient l'additif d'amélioration des propriétés rhéologiques, conforme à la présente invention peut être appliquée sur toute une série de subjectiles, comme les métaux, le bois, le verre, les matières plastiques et analogues, par n'importe lesquels des procédés d'application classiques, comme la pulvérisation, la pulvérisation électrostatique, l'immersion, l'étalement à la brosse, le revêtement à la coulée et analogues. On peut régler la viscosité de la composition pour l'adapter à la mise en oeuvre de n'importe lesquels de ces procédés par l'addition de solvants si cela se révèle nécessaire. En général, on utilise la composition avec une teneur élevée en solides, ce qui maintient la pollution de l'air à sa valeur minimale.

Les revêtements sont cuits à des températures relativement faibles d'environ 65-140°C pendant environ 15 minutes à 2 heures. Le fini ainsi obtenu possède une épaisseur qui varie de 0,0025 à 0,125 mm, mais, dans la plupart des cas, on utilise un fini d'une épaisseur de 0,025 à 0,075 mm. Une technique que l'on met en oeuvre pour s'assurer qu'il ne se produira ni boursoufflement, ni cratérisation du fini, consiste

à permettre aux solvants de s'éliminer vivement pendant environ 15 à 30 secondes avant de pulvériser ou d'appliquer de toute autre manière un second revêtement sur le subjectile, puis d'attendre environ 2 à 10 minutes avant de cuire le revêtement pour permettre à tout solvant résiduel de s'échapper. Le fini ainsi obtenu possède un brillant élevé et peut être frotté et poli par mise en oeuvre de techniques classiques pour en améliorer l'égalité ou uniformité, l'aspect et le brillant. Le fini adhère parfaitement aux subjectiles de tous types, est dur et résiste aux conditions atmosphériques, aux solvants, aux alcalis, aux éraflures et analogues. Ces caractéristiques rendent la composition particulièrement intéressante comme fini pour véhicules automobiles, camions, avions, machines d'équipement des chemins de fer, les équipements et ouvrages extérieurs, comme les ponts, les réservoirs à eau, les réservoirs à gaz et analogues.

Une autre caractéristique de la présente invention consiste à utiliser les compositions de revêtement contenant l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, à titre de fini à revêtement transparent/revêtement coloré pour des subjectiles. Dans ce fini, une couche supérieure à revêtement transparent adhère fermement à une couche de revêtement coloré qui adhère elle-même au subjectile. Le revêtement transparent est une pellicule transparente de la composition de revêtement et le revêtement coloré est la composition de revêtement qui contient des pigments avec un rapport pigment à liant d'environ 1/100 à 150/100 et d'autres additifs.

Le revêtement coloré peut éventuellement contenir environ 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids du liant du revêtement coloré, d'un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultraviolette. Une autre possibilité réside dans le fait que le revêtement coloré et le revêtement transparent puissent contenir chacun environ 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids du liant du revêtement, d'un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette. De même, le revêtement

transparent ou le revêtement coloré peut contenir environ 0,1 à 5 % en poids, sur base du poids du liant du revêtement, d'un anti-oxydant. Lorsque l'on utilise un anti-oxydant, le rapport du stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette à l'anti-oxydant, varie d'environ 1:1 à environ 50:1.

De préférence, pour former un fini durable, tant le revêtement transparent que le revêtement coloré contiennent environ 5 à 8 % en poids d'un stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette et, facultativement, environ 0,1 à 1 % en poids de l'anti-oxydant et le rapport du stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette à l'anti-oxydant est d'environ 10:1.

On peut ajouter du pyrophosphate de fer au revêtement transparent ou au revêtement coloré ou à la fois au revêtement transparent et au revêtement coloré, en les quantités susmentionnées, afin d'accroître la résistance aux conditions atmosphériques du fini à revêtement transparent/revêtement coloré.

L'épaisseur du revêtement transparent et du revêtement coloré totalement durcis peut varier. En général, le revêtement coloré possède une épaisseur d'environ 0,01 à 0,0375 mm et, de préférence, de 0,015 à 0,025 mm et le revêtement transparent possède une épaisseur d'environ 0,0125 à 0,15 mm et, de préférence, de 0,02 à 0,0375 mm. On peut utiliser n'importe lesquels des pigments/classiques susmentionnés pour la confection du revêtement coloré, y compris les pigments à base de paillettes métalliques. Le revêtement transparent contient également des pigments possédant le même indice de réfraction que le liant du revêtement transparent et ces pigments ont un petit calibre des particules d'environ 0,015 à 50 microns. Les pigments typiques peuvent s'utiliser en un rapport pondéral pigment à liant d'environ 1/100 vis-à-vis des pigments de silice. Ces pigments possèdent un indice de réfraction d'environ 1,4-1,61.

Des stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette typique que l'on peut utiliser sont les suivants :

benzophénones, telles qu'hydroxydodécyloxybenzophénone, 2,4-dihydroxybenzophénone, hydroxybenzophénones contenant des groupes sulfonique et analogues,

triazines, telles que 2-phényl-4-(2',4'-dihydroxybenzoyl)-triazoles, 2-[hydroxy-3',5'-(1,1-diméthylpropyl)phényl]benzotriazole, benzotriazoles substitués, tels qu'hydroxy-phényl-triazoles et analogues,

triazines, telles que des dérivés 3,5-dialkyl-4-hydroxy-phényliques de la triazine, des dérivés de diallyl-4-hydroxy-phényl-triazines contenant du soufre, hydroxy-phényl-1,3,5-triazine et analogues,

benzoates, tels que dibenzoate de diphénylolpropane, tert.-butylbenzoate de diphénylolpropane et analogues.

D'autres stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette que l'on peut utiliser comprennent des (alkyl inférieur)-thiométhylène-phénols, des benzènes substitués, tels que le 1,3-bis-(2'-hydroxybenzoyl)benzène, des dérivés de métaux de l'acide 3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphénylpropionique, des diarylamides de l'acide oxalique asymétriques, des alkyl-hydroxyphénylthioalcanoates et analogues.

Comme stabilisants vis-à-vis de la lumière ultra-violette particulièrement intéressants que l'on peut employer, on peut citer des amines empêchées de dérivés bipipéridyliques, comme celles décrites dans le brevet des E.U.A N° 4 061 616 de Murayama, accordé le 6 décembre 1977.

A titre d'anti-oxydants typiques que l'on peut utiliser aux fins de la présente invention, on peut citer les substances qui suivent : tétrakis alkylène (di-alkyl hydroxy aryl)alkyl ester alcanes, tel que le tétrakis méthylène 3(3',5'-dibutyl-4'-hydroxyphényl)propionate méthane, produit de la réaction de la t-aminodiphénylamine et du méthacrylate de glycidyle, produit de la réaction de la n-hexyl-N'-phényl-p-phénylène-diamine et du méthacrylate de glycidyle, tétrakis(thioglycolate)

de pentaerythritol, tris(thioglycolate) de triméthylolpropane, tris(thioglycolate) de triméthyloléthane, N-(4-anilinophényl)acrylamide et analogues.

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

On applique le fini à revêtement transparent/revêtement coloré par des techniques de pulvérisation classiques et, de préférence, on applique le revêtement transparent sur le revêtement coloré cependant que le revêtement coloré est encore humide. On peut utiliser d'autres techniques d'application classiques, comme l'étalement à la brosse, l'application au rouleau et la projection électrostatique et analogues. On sèche ensuite le fini aux températures ambiantes ou bien on peut l'utiliser de la manière décrite plus haut.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention. Dans ces exemples, toutes les parties et pourcentages sont donnés sur une base pondérale, sauf spécification contraire. On a déterminé les poids moléculaires par chromatographie de passage à travers gel.

EXEMPLE 1

On a confectionné une peinture blanche en mélangeant mutuellement les constituants suivants, dans l'ordre indiqué, dans un récipient de mélange classique :

	<u>Parties en poids</u>
Solution de stabilisant vis-à-vis de la lumière ultra-violette (25 % de solides de 2-(2-hydroxy-3',5'-(1,1-diméthylpropyl)phényl)benzotriazole	5,75
Xylène	2,68
Acétate d'éthyle	5,46

	<u>Parties en poids</u>
Dispersion de silice (8,9 % de silice colloïdale hydrophile pyrogénée possédant une surface active de 200 m ² par gramme et un diamètre moyen de 120 millimicrons, 49 % de résine de formaldéhyde-mélatamine butylée/totalement méthylée, 42,1 % en poids d'éther monobutylique d' éthylène-glycol	6,70
Dispersion de pigment blanc (70 % de pigment à base de bioxyde de titane, 14 % de la résine acrylique décrite ci-dessous, 16 % de méthylamylcétone)	27,31
Solution Modaflow (10 % de solides d'un polymère acrylique d'acrylate d'éthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle dans du xylène)	0,31
Résine de formaldéhyde-mélatamine butylée/totalement méthylée	13,40
Solution de résine acrylique (75 % de solides dans méthylamylcétone où le polymère acrylique est constitué de styrène, de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de n-butyle, d'acrylate d'hydroxyéthyle, d'acide acrylique, dans un rapport pondéral d'environ 29/21/32/17/1, possédant un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 6.000)	36,34
Méthanol	0,60
Solution de polyéthylène-glycol (10 % de solides dans méthanol de polyéthylène-glycol possédant un poids moléculaire moyen en poids d'environ 8000)	0,21
Solution de diméthylloxazoline (65 % de solides dans du méthanol)	0,44
Solution d'acide paratoluènesulfonique (33 % de solides dans du méthanol)	0,88
TOTAL	<u>100,08</u>

On a réduit la peinture blanche susmentionnée jusqu'à une viscosité dans une cuvette Fisher N°2 de 40 secondes, avec

un mélange de xylène et d'acétate d'éthyle. On a procédé à la pulvérisation électrostatique de la peinture ainsi réduite avec un pistolet de pulvérisation électrostatique Minibell, sur un panneau d'acier phosphaté, revêtu d'une couche d'impression de résine alkyde et on l'a cuite pendant 30 minutes à environ 125°C. La peinture ainsi obtenue manifestait un excellent brillant, une épaisseur de pellicule de peinture sèche d'environ 0,050 mm et ne s'affaissa pas ni ne se décolla du bord du panneau.

On a pulvérisé un second revêtement de la peinture ainsi obtenue sur un panneau séparé, phosphaté et revêtu d'une impression et cuit de la manière décrite plus haut, pour obtenir une pellicule d'environ 0,0875 mm qui manifestait un excellent brillant, ne s'affaissa pas ni ne se décolla des bords du panneau.

On a préparé une seconde peinture en utilisant les mêmes proportions des mêmes constituants que ceux décrits ci-dessus, à l'exception de l'ommission de la solution de polyéthylène-glycol. On a réduit la viscosité de la peinture jusqu'à une valeur convenant à la pulvérisation, de la manière décrite plus haut, on l'a ensuite appliquée par pulvérisation de la manière précédemment indiquée sur un panneau d'acier séparé, phosphaté et revêtu d'une couche d'impression de la manière précédemment décrite et on a cuit le tout de la façon susmentionnée pour obtenir un fini d'une épaisseur d'environ 0,050 mm. Le panneau ainsi obtenu présentait un fini inacceptable parce que ce dernier manifestait un important décollement des bords des panneaux et était affaissé. On a appliqué une pellicule épaisse (épaisseur de la pellicule sèche 0,0875 mm) de la manière décrite plus haut sur un panneau d'acier séparé, portant une couche d'impression et phosphaté et ce revêtement possédait les mêmes propriétés inacceptables, y compris un affaissement excessif du fini.

EXEMPLE 2

On a confectionné une peinture métallique bleu foncé en mélangeant mutuellement les constituants suivants dans l'ordre indiqué dans un récipient mélangeur.

	<u>Parties en poids</u>
Xylène	3,65
Acétate de butyle	1,41
Acétate d'éthyle	3,70
Acétate d'amyle	7,47
Solution de stabilisant vis-à-vis des U.V. et d'anti-oxydant (24,2 % de 2-(2'-hydroxy-3',5'-(1,1-diméthylpropyl)phényl)benzotriazole; 0,8 % de tétrakis/méthylène 3-(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphényl)propionate/méthane et 75 % de toluène	6,48
Dispersion de pigment bleu (8,50 % de pigment bleu de phtalocyanine, 55,78 % du polymère acrylique décrit à l'exemple 1 et 35,72 % de méthylamylcétone)	11,19
Dispersion de pigment violet (13,53 % de pigment de violet R 'Monastral', 46,49 % du polymère acrylique décrit à l'exemple 1 et 39,98 % de méthylamylcétone)	2,58
Dispersion de silice hydrophile (décrite à l'exemple 1)	5,89
Résine de formaldéhyde-mélatamine butylée/totalement méthylée	15,67
Dispersion de pyrophosphate de fer (22,2 % de pyrophosphate de fer, 39,64 % du polymère acrylique décrit à l'exemple 1, 38,16 % de méthylamylcétone)	3,53
Dispersion de paillettes d'aluminium de calibre moyen à gros (24 % de paillettes d'aluminium, 33,81 % de résine acrylique de poids moléculaire moyen décrite ci-dessous, 42,19 % de méthylamylcétone)	0,35

	<u>Parties en poids</u>
Dispersion de paillettes d'aluminium de calibre moyen (25 % de paillettes d'aluminium, 30,27 % de résine acrylique telle que décrite plus haut et 44,73 % de méthylaminecétone)	0,12
Solution de résine acrylique de poids moléculaire moyen (60 % de solides de résine acrylique constituée de styrène, de méthacrylate de méthyle, d'acrylate de butyle, d'acrylate d'hydroxyéthyle, d'acide acrylique dans un rapport pondéral 29/12/32/17/1, possédant un poids moléculaire moyen en nombre de 15.000, dans un mélange de solvants, constitué d'un solvant aliphatique, de butanol, d'acétate d'éther monoéthylique de l'éthylène-glycol et d'acétate de butyle)	12,72
Solution de résine acrylique (décrite à l'exemple 1)	21,35
Solution de polyéthylène-glycol (décrite à l'exemple 1)	0,18
Méthanol	2,00
Solution de diméthylloxazoline (65 % de solides dans du méthanol)	0,35
Solution d'acide paratoluènesulfonique (33 % de solides dans du méthanol)	<u>0,47</u>
TOTAL	99,11

On a réduit la peinture ci-dessus jusqu'à une viscosité à la cuvette de Fisher N° 2 de 40 secondes, avec un mélange de xylène et d'acétate d'éthyle. On a pulvérisé la peinture ainsi réduite de manière électrostatique, en 2 passes, à l'aide d'un pistolet de pulvérisation électrostatique Minibell, sur un panneau en acier phosphaté revêtu d'une couche d'impression en une résine alkyde et, en une passe, à l'aide d'un pistolet de pulvérisation classique, utilisant une atomisation par air. On a cuit le panneau peint pendant 30 minutes à environ 125°C.

La peinture ainsi obtenue présentait un brillant élevé, un bon réglage des paillettes métalliques, une épaisseur de pellicule peinte sèche d'environ 0,1 mm et ne s'affaissa pas ni ne se décolla du bord du panneau.

On a pulvérisé un second revêtement de la peinture susmentionnée sur un panneau séparé, phosphaté et portant une couche d'impression et on a cuit ce panneau de la manière décrite plus haut, de façon à obtenir une pellicule d'une épaisseur d'environ 0,05 mm qui possédait un excellent brillant, un bon réglage des paillettes métalliques, ne s'affaissa ni ne se décolla des bords du panneau.

On a préparé une peinture en utilisant les mêmes quantités et les mêmes constituants que ceux décrits plus haut, à l'exception de l'ommission de la solution de polyvinylpyrrolidone. On a réduit la viscosité de la peinture jusqu'à la valeur appropriée à la pulvérisation de la manière décrite plus haut, on l'a pulvérisée comme décrit plus haut sur un panneau d'acier séparé, phosphaté et portant une impression, tel que décrit plus haut et on a cuit le panneau de la manière précédemment décrite, de façon à obtenir un fini d'une épaisseur de 0,0875 mm. Le panneau ainsi obtenu était revêtu d'un fini inacceptable parce que ce fini présentait un mauvais réglage des paillettes métalliques, s'était décollé de manière importante des bords du panneau et manifestait un affaissement important.

EXEMPLE 3

On a préparé une peinture métallique de teinte bleu clair en mélangeant mutuellement les constituants suivants, dans l'ordre indiqué :

	<u>Parties en poids</u>
Xylène	2,86
Solution de stabilisant vis-à-vis des U.V. et d'anti-oxydant (telle que décrite à l'exemple 2)	6,05
Acétate de butyle	3,71
Ether monobutylique de l'éthylène-glycol	3,21
Dispersion de pigment bleu (telle que décrite à l'exemple 2)	2,04
Dispersion de pigment bleu (12 % de pigment de bleu de phtalocyanine, 48 % du polymère acrylique décrit à l'exemple 1 et 40 % de méthylamylcétone)	0,63
Dispersion de silice hydrophile (décrite à l'exemple 1)	10,20
Résine de formaldéhyde-mélatamine butylée/ totalement méthylée	13,82
Dispersion de paillettes d'aluminium de calibre moyen (décrite à l'exemple 2)	7,31
Solution de résine acrylique de poids molé- culaire moyen (telle que décrite à l'exemple 2)	8,92
Dispersion de pyrophosphate de fer (telle que décrite à l'exemple 2)	2,82

	<u>Parties en poids</u>
Solution de résine acrylique (décrite à l'exemple 1)	29,98
Méthanol	1,05
Butanol	0,92
Acétate d'éthyle	5,16
Solution de polyéthylène-glycol (décrite à l'exemple 1)	0,32
Solution de diméthylloxazoline (65 % de solides dans du méthanol)	0,39
Solution d'acide paratoluènesulfonique (33 % de solides dans du méthanol)	0,44
TOTAL	<u>99,83</u>

On a réduit la viscosité de la peinture décrite ci-dessus jusqu'à une valeur à la cuvette Fisher N° 2 de 40 secondes, à l'aide d'un mélange de xylène et d'acétate d'éthyle. On a pulvérisé la peinture à viscosité ainsi réduite de la manière décrite à l'exemple 2 sur un panneau d'acier phosphaté porteur d'une impression en résine alkyde et on a ensuite cuit le panneau pendant 30 minutes à environ 125°C. La peinture ainsi obtenue possédait un bon brillant, un bon réglage des paillettes métalliques, une épaisseur de pellicule de peinture sèche d'environ 0,0875 mm et ne s'affaissa ni ne se décolla des bords du panneau.

On a pulvérisé un second revêtement de la peinture susmentionnée, de la manière décrite, sur un panneau séparé, phosphaté et porteur d'une couche d'impression et on a cuit le panneau de la manière précédemment décrite en vue d'obtenir une pellicule d'une épaisseur d'environ 0,05 mm qui possédait un brillant excellent, un bon réglage des paillettes métalliques, ne s'affaissa ni ne se décolla des bords du panneau.

On a préparé une peinture en utilisant les mêmes quantités et les mêmes constituants que ceux décrits plus haut, à l'exception de l'omission de la solution de polyvinyl-pyrrolidone. On a réduit la viscosité de la peinture jusqu'à une valeur convenant à la pulvérisation, de la manière décrite plus haut, on a appliqué la peinture ainsi obtenue par pulvérisation sur un panneau d'acier phosphaté et porteur d'une impression séparé, tel que décrit plus haut et on a cuit le panneau de la manière précitée de façon à obtenir un fini d'une épaisseur de 0,050 mm.

Le panneau ainsi obtenu présentait un fini inacceptable à cause d'un mauvais réglage des paillettes métalliques et manifestait un décollement important des bords du panneau ainsi qu'un affaissement.

On a appliqué une pellicule épaisse (épaisseur de la pellicule sèche 0,0875 mm) de la manière décrite plus haut sur un panneau d'acier phosphaté et porteur d'une impression séparé et ce panneau exhibait les mêmes propriétés inacceptables, y compris un affaissement excessif.

REVENDICATIONS

1. Composition de revêtement caractérisée en ce qu'elle comprend environ

40 à 70 % en poids d'un liant de constituants filmogènes et environ 30 à 60 % en poids d'un véhicule liquide non aqueux, où le liant comprend une résine filmogène contenant des radicaux glycidyle, des radicaux amide, des radicaux hydroxyle, des radicaux carboxyle réactifs ou un mélange de n'importe lesquels de ces radicaux et un agent de réticulation à base de formaldéhyde-mélatine alkylé et la composition contient, en outre, environ 0,1 à 10 % en poids, sur base du poids du liant, d'un additif de réglage des propriétés rhéologiques, essentiellement constitué d'environ

(1) 80 à 99,5 % en poids, sur base du poids de l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, d'une silice hydrophile colloïdale et

(2) 0,5 à 20 % en poids, sur base du poids de l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, d'un polyéthylène-glycol possédant un poids moléculaire moyen d'environ 800 à 400.000.

2. Composition de revêtement suivant la revendication 1, caractérisée en ce que la résine filmogène est une résine acrylique comprenant un méthacrylate d'alkyle, un acrylate d'alkyle, un méthacrylate d'hydroxyalkyle ou un acrylate d'hydroxyalkyle, une résine à base de formaldéhyde-mélatine alkylée et en ce qu'elle contient, en plus du liant, environ 0,1 à 2,0 % , sur base du poids du liant, d'un catalyseur acide.

3. Composition de revêtement suivant la revendication 2, caractérisée en ce qu'elle contient en outre un pigment avec un rapport pondéral pigment à liant d'environ 0,1 à 30 %.

4. Composition de revêtement suivant la revendication 3, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,1 à 5 % en poids d'un pigment à base de paillettes métalliques.

5. Composition de revêtement suivant la revendication 4, caractérisée en ce que le pigment à base de paillettes métalliques est constitué de paillettes d'aluminium.

6. Composition de revêtement suivant la revendication 5, caractérisée en ce que la silice colloïdale est une silice pyrogénée hydrophile possédant une surface active d'environ 100 à 500 m² par gramme et un calibre des particules d'environ 5 à 20 millimicrons.

7. Composition suivant la revendication 6, caractérisée en ce que le polyéthylène-glycol possède un poids moléculaire moyen en poids d'environ 6.000 à 10.000.

8. Composition de revêtement suivant la revendication 7, caractérisée en ce que le liant est essentiellement constitué de :

(a) environ 5 à 45 % en poids d'un polymère acrylique de poids moléculaire moyen possédant un poids moléculaire moyen en nombre, déterminé par chromatographie de passage à travers gel, d'environ 5.000 à 20.000, une teneur en radicaux hydroxyle d'environ 2 à 10 % en poids, une température de transition vitreuse d'environ -20°C à +25°C et essentiellement constitué de méthacrylate de méthyle, d'un acrylate de méthyle ou d'un acrylate d'alkyle, le groupe alkyle de chacun de ces deux derniers composés possédant de 2 à 18 atomes de carbone et d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxyalkyle, le radical alkyle de chacun de ces deux derniers composés possédant de 2 à 4 atomes de carbone,

(b) environ 10 à 50 % en poids d'un polymère acrylique de faible poids moléculaire, possédant un poids moléculaire moyen en nombre, tel que déterminé de la façon indiquée ci-dessus, d'environ 500 à 7.500, une teneur en radicaux hydroxyle de 2 à 10 % en poids, une température de transition vitreuse d'environ -20°C à +25°C et essentiellement constitué de

méthacrylate de méthyle ou d'un méthacrylate d'alkyle ou d'un acrylate d'alkyle, le radical alkyle de chacun de ces deux derniers composés possédant de 2 à 12 atomes de carbone et d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxyalkyle, le radical alkyle de chacun de ces deux derniers composés possédant de 2 à 4 atomes de carbone et

dont la différence des poids moléculaires des polymères acryliques est d'au moins 3.000 et

(c) environ 25 à 45 % en poids d'un agent de réticulation à base de formaldéhyde-méla mine alkylé dont le groupe alkyle possède de 1 à 4 atomes de carbone.

9. Composition de revêtement suivant la revendication 8, caractérisée en ce que les polymères acryliques contiennent environ 0,1 à 30 % en poids de styrène.

10. Composition de revêtement suivant la revendication 8, caractérisée en ce que les polymères acryliques sont essentiellement constitués de

15-82 % en poids de méthacrylate de méthyle,

2-50 % en poids d'un acrylate d'alkyle dont le groupe alkyle possède de 2 à 12 atomes de carbone et

16-35 % en poids d'un acrylate d'hydroxyalkyle ou d'un méthacrylate d'hydroxyalkyle, les radicaux alkyle de chacun de ces deux derniers composés comportant de 2 à 4 atomes de carbone.

11. Composition de revêtement suivant la revendication 9, caractérisée en ce que les polymères acryliques sont essentiellement constitués de :

10-20 % en poids de styrène,

10-20 % en poids de méthacrylate de méthyle,

35-48 % en poids d'acrylate de butyle,

20-30 % en poids d'acrylate d'hydroxyéthyle et
0,1 à 5 % en poids d'acide acrylique,

où le polymère acrylique à poids moléculaire moyen possède
un poids moléculaire moyen en nombre d'environ 1.500 à
4.000.

12. Composition de revêtement suivant l'une quelconque
des revendications 10 et 11, caractérisée en ce que l'agent
réticulant est une résine de formaldéhyde-mélatamine butylée/
méthylée.

13. Composition de revêtement suivant la revendication
12, caractérisée en ce que le catalyseur est un phosphate
acide d'alkyle, l'acide phosphorique, l'acide paratoluène-
sulfonique ou un adduct de l'un quelconque des ces acides.

14. Composition de revêtement suivant la revendication
13, caractérisée en ce que le catalyseur est un adduct de
l'acide paratoluènesulfonique et d'une alkyl - oxazolidine.

15. Composition de revêtement suivant la revendication
10, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,1 à 10 %
en poids, sur base du poids du liant, d'un stabilisant vis-
à-vis de la lumière ultra-violette.

16. Composition de revêtement suivant la revendication
10, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,1 à 5 % en
poids, sur base du poids du liant, d'un anti-oxydant.

17. Composition de revêtement suivant la revendication
10, caractérisée en ce qu'elle contient environ 0,1 à 10 %
en poids, sur base du poids du liant, de pyrophosphate de
fer.

18. Composition de revêtement suivant la revendication 1,
caractérisée en ce que la résine filmogène est un mélange
d'une résine acrylique et d'une résine de polyester et la
résine réticulante est une résine de formaldéhyde-mélatamine
alkylée.

19. Additif de réglage des propriétés rhéologiques,
caractérisé en ce qu'il est essentiellement constitué d'environ

(1) 80 à 99,5 % en poids, sur base du poids de l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, d'une silice hydrophobe colloïdale et

(2) 0,5 à 20 % en poids, sur base du poids de l'additif de réglage des propriétés rhéologiques, d'un polyéthylène-glycol qui possède un poids moléculaire moyen en poids d'environ 100.000 à 400.000.

20. Additif de réglage des propriétés rhéologiques suivant la revendication 19, caractérisé en ce que la silice hydrophobe colloïdale possède une surface active d'environ 100 à 500 m² par gramme.

21. Subjectile comportant un fini durci de la composition suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18 qui y adhère fermement.

22. Subjectile comportant un revêtement coloré de la composition de revêtement suivant la revendication 3, et un revêtement transparent qui adhère fermement au revêtement coloré de la composition colorante suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, où tant le revêtement coloré que le revêtement transparent sont cuits pour former un fini durci.

BRUXELLES, le 29 JUIL 1983

E. Pon

E.I. DU PONT DE NEMOURS
AND COMPANY

P. Pon BUREAU VANDER HAEGHEN

