



CONFÉDÉRATION SUISSE  
OFFICE FÉDÉRAL DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: C 09 D 3/49  
C 09 D 5/28  
C 08 L 63/00  
C 08 L 67/00



**Brevet d'invention délivré pour la Suisse et le Liechtenstein**  
Traité sur les brevets, du 22 décembre 1978, entre la Suisse et le Liechtenstein

## ⑫ FASCICULE DU BREVET A5

⑪

**627 491**

②① Numéro de la demande: 11572/77

②② Date de dépôt: 21.09.1977

③③ Priorité(s): 22.09.1976 FR 76 28415  
09.05.1977 FR 77 14039  
11.07.1977 FR 77 21240

②④ Brevet délivré le: 15.01.1982

④⑤ Fascicule du brevet  
publié le: 15.01.1982

⑦③ Titulaire(s):  
Rhône-Poulenc Industries, Paris 8e (FR)

⑦② Inventeur(s):  
Jacques Meyer, Paris (FR)  
Daniel Bernelin, Ris-Orangis (FR)

⑦④ Mandataire:  
Kirker & Cie, Genève

### ⑤④ Composition saturée réticulable pour peinture en poudre.

⑤⑦ La composition contient une résine saturée réticulable constituée d'une résine de polyester à fonctions hydroxyle ou d'une résine d'époxyde, un réticulant à fonctions anhydride d'acide et/ou acide ou à fonctions isocyanate masqué et en outre des restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux et facultativement une fraction organique infusible à 150°C. Cette composition s'obtient sous forme d'une masse homogène par fusion de ses constituants.

On l'utilise comme liant de peintures en poudre donnant des revêtements réticulés à surface texturée non brillante. La température de réticulation ne dépasse pas 220°C.

## REVENDEICATIONS

1. Composition de liant pour peinture en poudre donnant un revêtement réticulé à surface texturée non brillante, comprenant un liant sous forme d'une masse homogène constituée d'au moins une résine saturée réticulable de polyester ou d'époxyde associée à un réticulant à fonctions anhydride d'acide et/ou acide ou d'au moins une résine saturée réticulable de polyester associée à un réticulant à fonctions isocyanate masquées, les fonctions dudit réticulant étant présentes en quantité sensiblement stoechiométrique par rapport aux fonctions réactives de la résine, caractérisée en ce que le liant comprend en outre des restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine de polyester est le produit de réaction d'au moins un acide dicarboxylique aromatique avec un ou plusieurs diols et présente un indice d'hydroxyle compris entre 40 et 200, un indice d'acide inférieur à 10 et un point de fusion compris entre 50 et 130 °C.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la résine est le produit de réaction d'au moins un acide dicarboxylique aromatique et d'au moins un acide aliphatique saturé et/ou au moins un acide aromatique d'une fonctionnalité supérieure à deux, avec un ou plusieurs diols.

4. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que la résine de polyester est le produit de réaction d'au moins un acide dicarboxylique aromatique avec un ou plusieurs diols et un ou plusieurs polyols de fonctionnalité supérieure à deux.

5. Composition selon la revendication 2, caractérisée en ce que le polyester est le produit de réaction de polytétraphtalate d'éthylène avec un triacide et présente un indice d'hydroxyle de 100 à 180, un indice d'acide inférieur à 10 et un point de fusion de 80 °C à 110 °C.

6. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la résine d'époxyde est le produit de réaction d'un diphenol et de l'épichlorhydrine et présente un indice d'époxy compris entre 400 et 1500 et un point de fusion compris entre 50 °C et 120 °C.

7. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le réticulant à fonctions anhydride d'acide et/ou acide est le produit de réaction de l'anhydride trimellitique avec un diol, contenant de 2 à 8 atomes de carbone, le rapport molaire de l'anhydride trimellitique au diol étant de 2/1 à 2/1,8 et dont le point de fusion est compris entre 80 °C et 130 °C.

8. Compositions selon la revendication 1, caractérisée en ce que le réticulant à fonctions isocyanate masquées est choisi parmi les produits de réaction d'un polyol avec un diisocyanate puis avec l' $\epsilon$ -caprolactame en quantité stoechiométrique par rapport aux fonctions isocyanate libres restantes et dont le point de fusion est compris entre 70 °C et 130 °C.

9. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que le composé à fonctions isocyanate masquées est le produit de réaction du diéthylène glycol avec l'isophorone diisocyanate puis avec l' $\epsilon$ -caprolactame dans des rapports molaires 1/2 /2.

10. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le radical acide organique constituant les restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux contient de 2 à 25 atomes de carbone plus particulièrement de 6 à 22 atomes de carbone.

11. Composition selon la revendication 10, caractérisée en ce que le radical acide organique est choisi parmi les radicaux undécanoate, stéarate, phtalate, naphatéate, acétylacétonate.

12. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le radical acide organique constituant les restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux comprend ledit réticulant à fonction anhydride d'acide et/ou acide.

13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le métal de valence égale ou supérieure à deux est choisi parmi le calcium, le zinc, le magnésium, le plomb, l'aluminium.

14. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport pondéral du métal de valence égale ou supérieure à deux à la résine saturée réticulable non cristallisée est compris entre 0,1/100 et 1,5/100 de préférence entre 0,3/100 et 1,0/100.

15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle contient en plus une fraction organique infusible à 150 °C qui est le produit de réaction d'au moins un desdits polyesters ou d'au moins un desdits polyesters et dudit réticulant.

16. Procédé de préparation de la composition selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on mélange ladite résine réticulable et ledit réticulant par fusion jusqu'à obtention d'une masse homogène.

17. Procédé selon la revendication 16, pour la préparation de la composition selon la revendication 12, caractérisé en ce que lesdits restes carboxylate de métal sont obtenus par réaction de tout ou partie du réticulant avec un composé minéral réactif du métal.

18. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que le composé minéral réactif du métal est son oxyde ou son hydroxyde.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé en ce que l'on fait réagir le composé minéral réactif de métal avec le réticulant à une température comprise entre 170 et 220 °C pendant un temps compris entre 1 et 3 heures.

20. Procédé selon la revendication 16, pour la préparation de la composition selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite fraction organique infusible à 150 °C est contenue par cristallisation d'au moins une partie d'au moins un polyester cristallisable par traitement thermique à une température comprise entre 100 et 140 °C pendant une durée de 1 heure à 24 heures.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'on cristallise la résine saturée cristallisable de polyester par traitement thermique en présence de 0,2% à 1% en poids d'asbestine.

22. Procédé selon l'une des revendications 20 et 21 caractérisé en ce que le rapport pondéral de la fraction infusible à 150 °C à la fraction fusible à 150 °C de la résine est compris entre 0,1/100 et 90/100, de préférence entre 1/100 et 20/100.

23. Utilisation de la composition selon la revendication 1 comme liant d'une peinture en poudre apte à produire un revêtement réticulé à surface texturée non brillante par réticulation entre 160 et 22 °C pendant des temps compris entre 5 et 40 minutes.

L'invention concerne des compositions saturées réticulables et un procédé pour leur préparation et elle se rapporte plus particulièrement à des compositions utilisables comme liants de peinture en poudre.

On connaît dans l'industrie des peintures l'utilisation de compositions saturées se présentant sous la forme pulvérulente dont le liant peut être constitué d'une résine polyester ou d'une résine époxyde associée généralement à un réticulant. Lorsque l'on associe à la résine de polyester un réticulant présentant des fonctions anhydride d'acide et/ou acide ou des fonctions isocyanate masqué ou des composés issus de l'hexyméthylolmélatine, le polyester est à prédominance de fonctions hydroxyle. Si le polyester réticulable est utilisé sans réticulant, il se polycondense sur lui-même lors de la mise en œuvre ultérieure et par

conséquent les teneurs en fonctions hydroxyle et carboxyle sont sensiblement équilibrées. Si le liant de la composition contient une résine époxyde réticulable, celle-ci est associée avec un réticulant présentant des fonctions anhydride d'acide et/ou acide.

Les compositions pour peinture en poudre contiennent habituellement des charges pigmentaires, le rapport de la charge au liant variant très largement, des adjuvants spécifiques tels que des agents d'étalement, des catalyseurs, des colorants. La préparation de ces compositions comporte habituellement la préparation séparée du liant et du réticulant, facultativement leur mélange par fusion à une température inférieure à la température pour laquelle ces deux composés réagissent, le mélange par fusion des composants constitutifs du liant avec les charges et adjuvants à une température faible puis le broyage du mélange résultant et la sélection d'une coupe granulométrique. La composition finale est ensuite pulvérisée sur un objet métallique, généralement à l'aide d'un pistolet électrostatique, puis l'objet revêtu de poudre est porté à l'étuve à une température favorisant la fusion et l'étalement de la composition puis la réticulation du liant. On obtient de cette manière un revêtement lisse et brillant présentant des propriétés physiques favorables. Or, de plus en plus l'industrie de la peinture demande des compositions susceptibles de fournir après cuisson une surface texturée non brillante, mate ou satinée. Un procédé connu pour aboutir à ce résultat consiste en général à introduire dans la composition, en plus des charges pigmentaires, au moins une charge minérale de répartition granulométrique choisie en fonction de l'effet recherché. A bien des égards, ce procédé présente des inconvénients majeurs et notamment: un taux de charge élevé nuisible au bon étalement du liant et pouvant à la limite provoquer un manque de cohésion du feuillet de peinture, des propriétés mécaniques faibles, des défauts d'adhérence marqués, une résistance médiocre aux solvants et au vieillissement. Par ailleurs, le brevet de la RFA n° 2 351 176 décrit une composition de revêtement par poudre à base d'une résine de polyester saturé thermoplastique contenant des particules d'esters de cellulose, destinée à fournir par fusion un revêtement à surface mate et texturée; mais cette composition n'est pas réticulée, elle exige une température de cuisson élevée et la teneur en esters de cellulose est très élevée ce qui rend le revêtement obtenu sensible aux solvants habituels. L'industrie recherche donc des compositions utilisables comme liants de peinture en poudre fournissant un revêtement réticulé à surface texturée non brillante et ne présentant pas les défauts et insuffisances des compositions connues.

Le but de l'invention est de fournir des compositions en poudre réticulables à des températures ne dépassant pas 220 °C permettant d'obtenir des revêtements réticulés qui présentent une surface texturée et non brillante, une excellente tenue aux solvants, aux agents atmosphériques et aux rayons ultraviolets, et une bonne résistance au pliage, au choc et à l'emboutissage.

La composition de l'invention comprend au moins un liant sous forme d'une masse homogène constituée d'au moins une résine saturée de polyester réticulable ou d'époxy réticulable associée à un réticulant à fonctions anhydride d'acide et/ou acide, ou d'au moins une résine saturée de polyester réticulable associée à un réticulant à fonctions isocyanate masqué, les fonctions dudit réticulant étant en quantité sensiblement stoechiométrique par rapport aux fonctions de la résine. La composition est caractérisée en ce que le liant comprend des restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux.

Les résines saturées réticulables de la composition selon l'invention sont choisies parmi des résines saturées de polyester ou époxydes.

Les polyesters constitutifs des compositions sont des produits connus et sont préparés selon des procédés connus par réaction d'un acide aromatique dicarboxylique ou d'un de ses

esters d'alcoyle inférieur avec un diol dans des proportions choisies selon les indices d'acide et d'hydroxyle souhaités sur la résine. Comme acide dicarboxylique aromatique, on peut utiliser plus particulièrement l'acide téréphtalique, isophtalique seuls

ou en mélange ou conjointement avec des acides aliphatiques dicarboxyliques saturés comme l'acide adipique ou sébacique. En plus on peut associer aux acides dicarboxyliques des polyacides saturés d'une fonctionnalité supérieure à deux afin de ramifier partiellement le polyester sans qu'il devienne non fusible. Comme exemple d'acide à fonctionnalité supérieure à deux, on peut utiliser l'acide ou l'anhydride trimellitique, pyromellitique, butane tétracarboxylique. Parmi les diols que l'on peut utiliser pour obtenir le polyester, on peut citer à titre d'exemple l'éthylène glycol, le propylène glycol, des diols à pont éther tels que la diéthylène glycol et le dipropylène glycol; les butane diols, le dihydroxydiéthyléther du bisphénol A, le bisphénol A hydrogéné, le néopentylglycol, ces diols étant utilisés seuls ou en mélange. En plus on peut associer aux diols précédents des polyols de fonctionnalité supérieure à deux tels que le glycérol, le triméthylolpropane, le trihydroxyéthylisocyanurate, le pentaérythritol. Il est bien évident que la proportion de polyacide ou de polyol de fonctionnalité supérieure à deux doit être telle qu'elle n'aboutisse pas à une réticulation avancée et par conséquent à une infusibilité du polyester lors de sa préparation. La proportion maximale de monomère à fonctionnalité supérieure à deux est définie par la loi de Flory en fonction de l'avancement de la réaction (voir à ce sujet T. Alfrey, Mechanical Behaviour of high polymers – Interscience Publishers – vol. VI – p. 268).

D'une manière générale, les polyesters saturés utilisés dans les compositions de l'invention sont des masses solides dont le point de ramollissement mesuré selon la méthode bille et anneau est compris entre 50 °C et 130 °C, et présentent un indice d'hydroxyle compris entre 40 et 200, plus particulièrement entre 50 et 180, et un indice d'acide inférieur à 10. Les compositions de l'invention ne sont pas limitées à l'utilisation d'un polyester saturé unique mais elles comprennent également l'utilisation conjointe de deux ou plusieurs des polyesters précédents.

Les résines époxydes constitutives de la composition selon l'invention peuvent être des produits connus de condensation d'un diphénol tel que le 2,2-(4-hydrophényl)-propane et d'une épihalohydrine telle que l'épichlorhydrine et elles sont préparées selon des procédés connus. Les résines époxydes utilisées dans les compositions de l'invention sont des masses solides dont le point de fusion mesuré selon la méthode bille et anneau est comprise entre 50 °C et 120 °C, et dont l'indice d'époxy est compris entre 400 et 1500.

Les réticulants constitutifs des compositions de l'invention sont des composés présentant des groupements réagissant avec les groupements réactifs des résines précédentes.

Dans le cas où l'on met en œuvre comme résine constitutive de la composition, une résine de polyester saturé précédemment définie, le réticulant correspondant présente:

- a) soit des fonctions anhydride d'acide et/ou acide
- b) soit des fonctions isocyanate masquées.

Comme réticulant à fonction anhydride d'acide et/ou acide, on utilise habituellement le produit de réaction d'un composé contenant au moins une fonction anhydride d'acide et au moins une fonction carboxylique ou bien au moins trois fonctions carboxyliques dont deux au moins sont susceptibles de former un anhydride d'acide tels que par exemple l'acide tricarballoylique, l'anhydride trimellitique, le dianhydride pyromellitique, l'acide butane tétracarboxylique avec un diol aliphatique contenant de 2 à 10 atomes de carbone. Des exemples de tels réticulants sont décrits dans la demande de brevet français no 75 42685. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride trimellitique comme composé réactif pour la préparation du réticulant, le rapport molaire de l'anhydride trimellitique au diol aliphatique peut varier de 2/1 à

2/1,8. La réaction de l'anhydride trimellitique est effectuée à une température comprise entre 180 °C et 250 °C jusqu'à la fin du dégagement d'eau. Le produit de réaction est constitué d'un mélange de dianhydride à fonctions ester et de produits à fonctions acide. Le point de ramollissement du produit de réaction est compris entre 80 °C et 130 °C, de préférence entre 100 °C et 120 °C. Comme réticulant à fonctions isocyanate masqué on peut utiliser des composants tels que le produit de réaction du tolylène diisocyanate avec un polyol tel que l'éthylène glycol, le triméthylol propane, le pentaérythritol puis avec l' $\epsilon$ -caprolactame; le produit de réaction de l'isophorone diisocyanate (vendu commercialement par la Société VEB) avec un polyol tel que l'éthylène glycol, la glycérine, la triméthylolpropane puis avec l' $\epsilon$ -caprolactame. Ces produits sont habituellement préparés en ajoutant progressivement, sous atmosphère de gaz neutre, le polyol à l'isocyanate chauffé entre 80 °C et 100 °C tout en refroidissant pour maintenir la température à l'intérieur du réacteur inférieure à 100 °C, en maintenant le mélange résultant une heure à 100 °C après la fin d'addition du polyol puis en introduisant progressivement dans le mélange réactionnel, l' $\epsilon$ -caprolactame solide en quantité stoechiométrique par rapport aux fonctions isocyanate libres restantes de telle sorte que la température ne dépasse pas 125 °C dans le réacteur. On maintient ensuite le mélange réactionnel une heure de plus à 125 °C puis on coule le produit visqueux obtenu et on le refroidit pour obtenir une masse solide dont le point de ramollissement bille et anneau est compris entre 70 °C et 130 °C.

Dans le cas où l'on met en œuvre comme résine constitutive de la composition de l'invention une résine époxyde précédemment définie, le réticulant correspondant est constitué d'un des réticulants à fonctions anhydride d'acide et/ou acide précédemment définis.

Les compositions de l'invention contiennent outre la résine saturée réticulable et le réticulant précédemment définis des restes carboxylate d'un métal de valence égale ou supérieure à deux. Le radical acide organique constituant les restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux n'est pas particulièrement limité et il est de nature aliphatique, aromatique ou cyclanique, le nombre de carbone du radical étant compris entre 2 et 25, plus particulièrement entre 6 et 20. Le radical organique peut être mono- ou polycarboxylique. Comme radicaux organiques carboxyliques on préfère plus particulièrement utiliser les radicaux undécanoïque, stéarique, acétylacétonique, naphténoïque, phtalique. Dans une variante préférée le radical organique est constituée du réticulant à fonction anhydride d'acide et/ou acides et les restes carboxylate de métal de valence égale ou supérieure à deux sont obtenus par réaction de tout ou partie dudit réticulant avec un composé minéral réactif de métal de valence égale ou supérieure à deux. De préférence ledit composé réactif minéral de métal est son oxyde ou son hydroxyde. Le composé réactif minéral de métal est au préalable séché à une température telle qu'il ne perde pas sa réactivité lors de sa mise en œuvre avec le réticulant. A titre d'exemple, le composé peut être séché à 120 °C pendant deux heures.

Selon cette variante de l'invention on fait réagir tout ou partie dudit réticulant avec ledit composé réactif de métal. Pour ce faire, on place le réticulant dans un réacteur muni d'une agitation et d'un moyen de chauffage et on le fond à une température comprise entre 170 °C et 220 °C, de préférence entre 180 et 200 °C. Puis on y introduit le composé minéral réactif de métal séché comme il est dit précédemment. On maintient ensuite la température tout en agitant le contenu du réacteur pendant un temps de préférence supérieur à une heure. Le produit résultant est ensuite coulé, refroidi et broyé. Dans une variante, il est possible de ne faire réagir qu'une fraction du réticulant et dans ce cas ladite fraction représente de préférence au moins 50% en poids du réticulant total de la composition. La nature du

métal de valence égale ou supérieure à deux constitutif des restes carboxylate métalliques précédents, n'est pas particulièrement limitée mais pour des raisons pratiques et économiques on préfère plus particulièrement utiliser le calcium, le zinc, le magnésium, le plomb, l'aluminium, le rapport pondéral du sel métallique ci-dessus défini, exprimé en métal, à la résine saturée réticulable dans les compositions de l'invention est compris entre 0,1/100 et 1,5/100 préférentiellement entre 0,3/100 et 1,0/100.

Dans une variante selon l'invention, les compositions constituées d'au moins une desdites résines saturées de polyester, du réticulant et contenant des restes carboxylate métalliques précédemment définis contiennent en outre une fraction organique infusible à 150 °C obtenue à partir d'au moins un desdits polyesters ou d'au moins un desdite polyesters et dudit réticulant.

Dans une première variante ladite fraction organique infusible à 150 °C est une fraction cristalline d'un polyester saturé cristallisable et réticulable de la composition. On entend par polyester saturé cristallisable et réticulable un polyester ne contenant pas de double liaison copolymérisable avec des monomères vinyliques obtenu par réaction d'un diol symétrique choisi parmi les alcoylène glycols non substitués à chaîne droite tels que l'éthylène glycol, le triméthylène glycol, le butane diol 1,4, l'hexaméthylène glycol et les alcoylène glycols contenant deux substituants alcoyle dans lesquels les substituants alcoyle sont fixés sur le même atome de carbone, tels que le néopentylglycol, utilisés seuls ou en mélange entre eux, avec au moins un acide dicarboxylique saturé symétrique tels que l'acide succinique, l'acide téréphtalique etc... Dans un mode de réalisation préféré, une partie des réactifs difonctionnels précédents est remplacée par un réactif tri- ou polyfonctionnel à fonctions hydroxyliques ou carboxyliques tels que le triméthylolpropane, l'anhydride trimellitique, l'acide butane tétracarboxylique, la proportion maximale du réactif polyfonctionnel étant définie à l'aide de la théorie de Flory. On prépare le polyester cristallisable selon des procédés connus de polycondensation à une température généralement supérieure à 180 °C. Le refroidissement rapide de la résine à température ambiante fournit une résine amorphe et vitreuse présentant un point de ramollissement compris entre 70 °C et 130 °C selon la méthode bille et anneau. On provoque ensuite une cristallisation partielle ou totale de la résine en la traitant thermiquement à une température comprise entre 80 °C et 150 °C de préférence entre 100 °C et 130 °C pendant des temps généralement compris entre 1 et 20 heures, de préférence entre 2 heures et 10 heures. Afin d'accélérer la cristallisation et de modifier la dimension des cristallites, on peut introduire dans la résine à l'état fondu avant de la traiter thermiquement, un composé susceptible de développer la cristallisation tels que des microcristaux de polyester de même nature ou des produits solides fins en forme de fibres ou de particules tels que l'asbestine. Dans une autre variante, on développe la cristallisation de la résine en la refroidissant lentement de sa température de polycondensation à la température ambiante par exemple en coulant la résine liquide dans des récipients sous une épaisseur forte de l'ordre de 50 à 150 mm. L'apparition de la phase cristalline est mise en évidence, par exemple, par analyse enthalpique différentielle (AED). Le polyester cristallisé ainsi obtenu est refroidi et broyé.

Il est bien entendu que selon une variante préférée de l'invention la résine saturée réticulable de polyester peut être constituée de la résine saturée réticulable et cristallisable n'ayant pas subi le traitement nécessaire à sa cristallisation, cette résine saturée réticulable non cristallisée rentrant dès lors dans la définition générale des résines précédemment mentionnées.

Dans un deuxième mode de réalisation, ladite fraction infusible à 150 °C est une fraction réticulée obtenue à partir d'au moins un desdits polyesters saturés et dudit réticulant constitu-

tifs de la composition. On prépare la fraction réticulée en mélangeant à l'état fondu le polyester ou l'un des polyesters de la composition avec le réticulant ou l'un des réticulants de la composition tels que spécifiés ci-dessus, à une température comprise entre 90 °C et 180 °C, de préférence entre 110 °C et 150 °C pendant des temps compris entre 1 mn et 30 mn. On suit l'évolution de la réticulation par l'insolubilité du mélange dans le chloroforme à ébullition. On coule et refroidit rapidement le mélange résultant dès l'apparition d'un insoluble, puis on le broie grossièrement.

Le rapport pondéral de la fraction organique infusible à 150 °C à la fraction fusible de la résine de polyester de l'invention peut varier dans un large intervalle de 0,1 à 90 parties pour 100 parties de résine fusible à 150 °C en fonction de l'effet recherché. Toutefois, le rapport préféré est compris entre 1 et 20 parties pour 100 parties de résine fusible à 150 °C.

Les compositions de l'invention sont réticulables par polyaddition et/ou polycondensation à des températures comprises entre 160 et 200 °C pendant des temps variant entre 5 et 40 minutes. Le rapport pondéral de la résine saturée au réticulant est variable selon l'indice d'hydroxyle dans le cas d'une résine de polyester ou de l'indice d'époxy dans le cas d'une résine d'époxyde et des équivalents d'anhydride et/ou d'acide ou de l'équivalent isocyanate du réticulant. Habituellement le rapport pondéral est tel qu'il y ait sensiblement équilibre dans la composition finale entre le nombre de fonctions réactives de la résine saturée et celui des fonctions réactives du réticulant.

Les formulations pour peintures en poudre contenant les compositions de l'invention contiennent habituellement des adjuvants classiques bien connus dans l'industrie des peintures tels que des charges, des pigments, des colorants. On peut également y incorporer des agents d'étalement tels que des polymères acryliques et des huiles de silicones.

Les constituants du liant se présentant sous forme de poudres grossières et les adjuvants et charges sont intimement mélangés par fusion du liant dans un malaxeur conventionnel tel qu'un mélangeur BANBURY ou BUSS à une température n'excédant pas en général 120 °C. Puis le mélange est refroidi et broyé finement en particules de l'ordre de 20 à 100 microns puis tamisé. On applique les mélanges ainsi obtenus selon des procédés connus tels que le lit fluide, la pulvérisation électrosta-

tique sur des matériaux thermiquement résistants préalablement dégraissés tels que des pièces métalliques ou céramiques puis on procède à la réticulation à des températures de 150 à 220 °C pendant 5 à 40 minutes. L'épaisseur moyenne du revêtement obtenu sur le support est généralement comprise entre 30 et 70 microns.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des revêtements réticulés présentant une surface texturée non brillante. La brillance du revêtement se mesure par réflexion d'une lumière incidente. Elle est exprimée par le rapport en pourcent de l'intensité de la lumière réfléchie, dans la direction normale de réflexion, à l'intensité de la lumière incidente sous un angle de 60 ° à l'aide de l'appareil de réflexion de Gardner Laboratories, une brillance de 0% étant celle d'un corps noir et une brillance de 94% étant celle de l'opaline. Les compositions de l'invention aboutissent à des revêtements à surface texturée dont la brillance ainsi définie est comprise entre 5% et 60%, plus particulièrement entre 5% et 35%. La surface de revêtement obtenue présente une morphologie différente de ce que l'on appelle couramment dans la technique le phénomène de «peau d'orange» et qui est dû à une mauvaise tension du feuil. Par comparaison, les revêtements de l'art antérieur contenant comme liant un système résine-réticulant mais ne contenant pas le sel organique métallique spécifié ci-dessus présentent, toutes choses étant égales par ailleurs, une brillance comprise entre 75% et 85% en teinte blanche, cette brillance pouvant descendre à 65% dans le cas de peau d'orange et de mauvaise tension du feuil de peinture, l'aspect de surface étant frisé et non texturé comme dans le cas des compositions de l'invention.

Afin de mieux illustrer l'invention, on donne ci-après des exemples qui sont représentatifs mais non limitatifs de l'invention, les parties étant exprimées en poids sauf indication contraire.

#### Exemple 1

##### Préparation des résines et réticulants

##### A – Préparation des résines de polyester

Dans le tableau 1, on donne les compositions molaires des différentes résines utilisées, leurs indices d'acide et d'hydroxyle et les points de fusion obtenus.

**Tableau 1**  
Compositions et Caractéristiques des résines de polyester utilisées

Résines	Composants (en moles)						Caractéristiques des résines			
	Acide téréphtalique	Anhydride trimellitique	Ethylène glycol	Propylène glycol	Néopentyl glycol	Triméthylol propane	Indice d'acide	Indice d'hydroxyle	Point de fusion (°C)	
A	1	0,33	2				≤ 5	150	78	
A <sub>1</sub>	1	0,33	2				≤ 5	150	160	
B	1			1		0,33	≤ 5	180	75	
C	1			1,15			≤ 5	180	85	
D	1				1	0,07	≤ 5	50	101	

Les résines sont préparées d'une manière connue par réaction des composants à 200 °C sous atmosphère d'azote jusqu'à obtention des indices recherchés. Puis les résines sont coulées en continu sur une bande métallique refroidie en épaisseur de 4 mm et sont grossièrement broyées.

##### B – Préparation de la résine cristallisée (résine A1)

On reprend par fusion à 200 °C dans un réacteur 100 parties de résine A et on lui incorpore 0,6 partie d'asbestine. Après

homogénéisation à 200 °C on coule la résine dans des caissettes métalliques sous une épaisseur de 50 mm et on porte les caissettes à l'étuve à 120 °C pendant 5 heures. Après ce traitement thermique de cristallisation, on concasse et broie grossièrement la résine obtenue.

##### C – Préparation des réticulants à fonction anhydride

On prépare deux réticulants (produits E et F) à partir des composés suivants:

Tableau 2

Composition des reticulants anhydride

	Réticulant E	Réticulant F
Anhydride trimellitique	3 moles	2 moles
Ethylène glycol	1,5 mole	1,5 mole

On introduit au préalable dans un réacteur balayé à l'azote l'anhydride trimellitique que l'on porte à 230 °C puis on y introduit progressivement l'éthylène glycol tout en maintenant la température dans le réacteur par refroidissement externe. Deux heures après la fin de l'addition, il n'y a plus de dégagement d'eau. On coule, refroidit et broye les produits.

Les indices d'acide obtenus sont les suivants:

Tableau 4

Compositions pour peintures

Composants	Composition n°							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Résine A	90	90	90	90	—	—	—	—
Résine B	—	—	—	—	100	100	100	100
Résine A <sub>1</sub>	10	10	10	10				
Réticulant E	28	28	28	28	42	42	42	42
TiO <sub>2</sub> rutile*	80	80	80	80	80	80	80	80
Stéarate de zinc**	0	6	3	10	0	6	8	10
	(témoin)		(témoin)					
Agent d'étalement***	1	1	1	1	1	1	1	1

\* oxyde de titane rutile: marque commerciale KRONOS CL 220 vendu par la Société Industrielle du Titane.

\*\* stéarate de zinc CS vendu par la Société ROUSSELOT.

\*\*\*Modaficy vendu par la Société MONSANTO.

On réalise un mélange intime des composants pulvérulents puis on extrude le mélange sur un mélangeur BUSS à une température de 100 °C. Le mélange est refroidi puis broyé finement puis tamisé à l'aide d'un tamis d'ouverture de maille 100 microns.

La poudre résultante est appliquée à l'aide d'un pistolet électrostatique (marque SAMES) sur une plaque d'acier (dégraissée au préalable) de dimensions 20 cm × 10 cm × 0,08 cm. Cette plaque est ensuite étuvée à 200 °C pendant 20 minutes.

Après refroidissement, on mesure les propriétés suivantes du feuillet de peinture:

— résistance au choc: mesurée selon la norme NFT 30039

— emboutissage Erichsen: mesuré selon la norme NFT

30019

Tableau 3

Caractéristiques des reticulants anhydride

	Réticulant E	Réticulant F
I <sub>A</sub> en milieu aqueux	518	403
<sup>5</sup> I <sub>A</sub> en milieu alcoolique	364	250
Point de fusion (bille et anneau)	110 °	115 °

<sup>10</sup> D — Le réticulant à fonctions isocyanate masqué est vendu commercialement par la Société VEBA sous la dénomination ADDUCT B 1065. Son point de fusion est de 80 °C (réticulant G).

## Exemple 2

<sup>15</sup> Dans cet exemple on réalise les compositions pour peintures en poudre suivantes à partir des composés indiqués dans le tableau 4 suivant:

<sup>40</sup> — pliage ASTM: mesuré selon la norme ASTM D 522—60  
— dureté Persoz (secondes): mesurée selon la norme NFT

30016

<sup>45</sup> — dureté Persoz après solvant. On mesure la dureté Persoz après immersion de l'éprouvette dans le trichloréthylène (marque o) et la méthyléthylcétone (marque □) pendant un temps de 1 heure.

— essai MEK: on dépose une goutte de méthyléthylcétone sur le revêtement, on frotte à cet endroit avec l'ongle et on note le temps nécessaire en minute pour enlever le revêtement.

<sup>50</sup> — brillance: on mesure la brillance à l'aide de l'appareil Gardner Laboratories sous une incidence lumineuse de 60 °. Elle est exprimée en intensité réfléchie par rapport à la lumière incidente (en pourcent) (norme ASTM D 523).

Les résultats sont réunis dans le tableau 5.

Tableau 5

Résultats des essais de mesures

Composi- tions	Epaisseur du feuillet μ	Choc kg/cm	Erichsen mm	Propriétés des revêtements					
				Pliage Elonga- tion %	ASTM Ø mm	Dureté Persoz sec.	Dureté Persoz solvant	MEK	Brillance %
(témoin)1	50	4	2,5	—	—	250	$\frac{130}{53}^{\square}$	> 3	82
2	52	8,0	6,0	> 32	< 3	$\frac{143}{151}$	$\frac{147}{125}^{\square}$	> 3	14

Tableau 5  
Résultats des essais de mesures

Composi- tions	Epaisseur du feuil $\mu$	Choc kg/cm	Erichsen mm	Propriétés des revêtements		Dureté Persoz sec.	Dureté Persoz solvant	MEK	Brillance %
				Pliage Elonga- tion %	ASTM $\varnothing$ mm				
3	60	10	6,1	> 32	< 3	$\frac{146}{149}$	$\frac{143^\circ}{72^\circ}$	> 3	12
4	60	20	2,0	6,0	19,1	$\frac{140}{140}$	$\frac{163^\circ}{25^\circ}$	> 3	5
(témoin)5	50	10	2,8	—	—	250	$\frac{205^\circ}{98^\circ}$	> 3	93
6	65	50	3,2	10,3	13,6	$\frac{102}{160}$	$\frac{200^\circ}{65^\circ}$	> 3	44
7	55	23	3,5	11,1	13,4	$\frac{157}{150}$	$\frac{229^\circ}{80^\circ}$	> 3	59
8	44	50	4,2	13,0	13,0	$\frac{167}{179}$	$\frac{176^\circ}{83^\circ}$	> 3	34

Tous les revêtements préparés à partir des compositions de l'invention présentent une surface texturée non brillante.

Par ailleurs, une formulation pour peinture en poudre à base de résine A seule (ne contenant pas de résine cristallisée) fournit une brillance de 40% par addition de 6 parties de stéarate de zinc pour 100 parties de résine A alors qu'une formulation ne contenant pas de stéarate de zinc fournit une brillance de 80%.

La comparaison des résultats montrent l'influence de l'addition du sel métallique sur la perte de brillance du revêtement et sur l'obtention d'un revêtement texturé comparativement aux deux témoins n'en contenant pas. Par ailleurs, il faut remarquer plus particulièrement l'influence très forte de la combinaison du sel métallique et de la résine cristallisée sur la baisse de brillance. Il faut également remarquer la bonne tenue des propriétés mécaniques des compositions selon l'invention.

#### Exemple comparatif 2

Dans cet exemple on utilise les composés suivants:

– résine A 100 parties  
– résine A<sub>1</sub> 10 parties

– réticulant E 30,8 parties  
– carbonate de zinc 1,4 partie  
– TiO<sub>2</sub> rutile\* 33 parties  
– agent d'étalement\* 1,1 partie  
(\*Voir notes du tableau 4).

On réalise une composition pour peintures et on la met en œuvre selon l'enseignement de l'exemple 2. La teneur en zinc métal sous forme de carbonate dans cette composition correspond à celle des compositions 2 et 6 de l'exemple 2. La brillance fournie par un revêtement préparé à partir de la composition précédente est de 62% et sa surface n'est pas texturée.

#### Exemple 3

On prépare les compositions pour peintures en poudre selon le mode opératoire décrit dans l'exemple 1 à partir des constituants réunis dans le tableau 6 ci-après.

Sont également notées dans le tableau 6 les brillances fournies pour les revêtements obtenus à partir des compositions données lorsqu'elles sont préparées et mises en œuvre selon l'enseignement de l'exemple 2.

Tableau 6  
Compositions pour peinture

	Compositions n°											
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Résine A	100						100	100	100		100	
Résine B					100							
Résine C		100	100	100								
Résine D												
Résine A <sub>1</sub>						100	10	10	50	100	10	
Réticulant E	28	30	30		30	28	30	30	42	28	30	
Réticulant F				41								
Stéarate de zinc *			6	6	6	6						
Stéarate de calcium								6	9			
Stéarate de magnésium											6	
Stéarate de plomb							6					
TiO <sub>2</sub> rutile *	80	80	80	80	80	80	88	88	120	80	88	
Agent d'étalement*	1	1	1	1	1	1	1,1	1,1	1,5	1	1,1	
Brillance (%)	80	86	58	30	40	7	26	28	10	80	50	

(\*Voir notes du tableau 4).

Tous les revêtements obtenus à partir des compositions de l'invention présentent une surface texturée alors que les compositions témoins (n° 9 et 10) ne sont pas texturées et présentent une brillance supérieure à l'intervalle spécifié.

#### Exemple 4

On prépare une composition pour peintures en poudre à partir des composés suivants:

– Araldite 6071 (vendu par la Société PROCHAL)	100 parties
– Réticulant E	20 parties
– Stéarate de zinc *	6 parties
– TiO <sub>2</sub> rutile *	80 parties
– Agent d'étalement *	1 partie

(\*Voir notes du tableau 4).

On prépare puis met en œuvre cette composition selon le mode opératoire de l'exemple 2. On obtient une pellicule de peinture à surface mate et texturée présentant une brillance de 17% alors qu'une composition témoin identique sauf qu'elle ne contient pas de stéarate de zinc fournit un revêtement présentant une brillance de 85%.

#### Exemple 5

On prépare deux compositions pour revêtement par poudre à partir des constituants suivants:

Tableau 7

	Compositions N°	
	20	21
Résine A	100 parties	–
Résine D	–	75 parties
Réticulant G	100 parties	28 parties
Stéarate de zinc *	6 parties	6 parties
TiO <sub>2</sub> rutile *	80 parties	80 parties
Agent d'étalement *	1 partie	1 partie

(\*Voir notes du tableau 4).

On réalise les deux compositions et on les met en œuvre selon le mode opératoire de l'exemple 2. On obtient des revêtements à surface mate et texturée de brillance 10% pour la composition n° 20 et 11% pour la composition n° 21.

#### Exemple 6

On prépare une composition pour revêtement par poudre à partir des constituants suivants:

– Résine B	100 parties
– Réticulant F	41 parties
– Stéarate de zinc *	6 parties
– TiO <sub>2</sub> rutile *	80 parties
– Agent d'étalement *	1 partie

(\*Voir notes du tableau 4).

On réalise la composition et on la met en œuvre selon l'enseignement de l'exemple 2. Le revêtement obtenu présente une surface texturée et mate, de brillance 30% alors que la même composition ne contenant pas de stéarate de zinc présente une brillance de 80%.

#### Exemple 7

Cet exemple illustre l'utilisation du radical acétylacétonyle fixé sur l'aluminium en tant que reste carboxylique de métal de valence supérieure à deux.

On utilise comme résine saturée réticulable la résine A de l'exemple 1, comme fraction infusible à 150 °C la résine A<sub>1</sub> de l'exemple 1 et comme réticulant le réticulant E de l'exemple 1.

##### A – Préparation de la composition de revêtement

On effectue le mélange de la composition suivante en mé-

langeur rapide (marque commerciale HENSCHTEL) à une température n'excédant pas 30 °C pendant 5 mn.

– Résine de polyester A préparée selon l'exemple IA ci-dessus	100 parties
5 – Résine de polyester A <sub>1</sub> préparée selon l'exemple IB ci-dessus	10 parties
– Réticulant E préparé selon l'exemple IC ci-dessus	31 parties
– Acétylacétonate d'aluminium *	6,6 parties
10 – Oxyde de titane rutile **	88 parties
– Agent d'étalement ***	1,1 partie

\* Acétylacétonate d'aluminium pur vendu par la Société Mac Kenzie.

15 \*\* Rutile Kronos CL 220 vendu par la Société Industrielle du Titane.

\*\*\* Marque «Modaflow» vendu par la Société Monsanto.

On reprend le mélange obtenu sur un malaxeur de marque commerciale BUSS et on l'extrude à une température voisine de 20 100 °C, puis on le concasse, le broie et le tamise pour recueillir les particules acceptées au tamis AFNOR d'ouverture de maille de 100 microns.

##### B – Préparation de revêtement sur métal

On applique la formulation de peinture en poudre préparée 25 en A ci-dessus sur une plaque d'acier dégraissée de dimension 20×10×0,08 cm à l'aide d'un pistolet électrostatique (Marque SAMES) sous une épaisseur de 50 microns après cuisson. Puis on cuit la plaque revêtue à 200 °C pendant 30 minutes dans une étuve.

30 La brillance mesurée selon Gardner sous une incidence à 60 ° est de 30% et les propriétés mécaniques et l'adhérence sont satisfaisantes.

A titre comparatif, une composition identique préparée selon le même processus mais ne contenant pas l'acétylacétonate 35 d'aluminium présente une brillance Gardner sous 60 ° de 82%.

#### Exemple 8

Dans cet exemple on utilise comme résine de polyester le condensat B de l'exemple 1.

40 Selon le mode opératoire de l'exemple précédent on réalise une composition de peinture en poudre à partir de la formulation suivante:

– Résine B de l'exemple 1	100 parties
– Résine cristallisée préparée selon l'exemple IB	10 parties
45 – Réticulant E préparé selon l'exemple IC	40 parties
– Acétylacétonate d'aluminium *	7 parties
– Oxyde de titane rutile *	88 parties
– Agent d'étalement *	1,1 partie

\* Voir notes sous tableau de l'exemple 7.

50 On applique cette composition sur métal selon l'enseignement de l'exemple précédent. La brillance du revêtement obtenu mesurée selon Gardner sous une incidence de 60 ° est de 31%. La brillance d'une composition identique mais ne contenant pas l'acétylacétonate d'aluminium est de 82% sous 60 °.

#### Exemple 9

Cet exemple illustre la variante selon laquelle les restes carboxylate de métal de valence égale à deux sont obtenus par réaction du réticulant avec un composé minéral réactif de métal 60 de valence deux.

Dans cet exemple on utilise comme résine réticulable saturée la résine A de l'exemple 1, comme fraction infusible à 150 °C la résine A<sub>1</sub> de l'exemple 1 et comme réticulant à fonction anhydride d'acide le réticulant E de l'exemple 1.

65 A – Préparation du produit de réaction du réticulant et de l'oxyde de magnésium (réticulant modifié)

Dans un réacteur muni d'un agitateur et d'un moyen de chauffage, on introduit 100 parties de réticulant que l'on chauffe



et fond à 180 °C. Puis on y introduit 5,5 parties de magnésie calcinée et on poursuit l'agitation et le chauffage à cette température pendant une heure. Le produit résultant est coulé, refroidi et broyé.

#### B – Préparation de la composition de revêtement

On effectue le mélange à sec de la composition suivante en mélangeur rapide (marque commerciale HENSCHTEL) à une température n'excédant pas 30 °C pendant 5 mn.

– Résine de polyester A préparée selon l'exemple IA ci-dessus	100 parties
– Résine de polyester A <sub>1</sub> préparée selon l'exemple IB ci-dessus	10 parties
– Réticulant E de l'exemple IC modifié préparé selon A ci-dessus	32,4 parties
– Oxyde de titane rutile *	88 parties
– Agent d'étalement **	1,1 partie

\*Rutile Kronos CL 220 vendu par la Société Industrielle du Titane.

\*\*Marque «Modaflow» vendu par la Société Monsanto.

On reprend le mélange obtenu sur un malaxeur de marque commerciale BUSS et on l'extrude à une température voisine de 100 °C, puis on le concasse, le broie et le tamise pour recueillir les particules acceptées au tamis AFNOR d'ouverture de maille de 100 microns.

#### C – Préparation de revêtement sur métal

On applique la formulation de peinture en poudre préparée en B ci-dessus sur une plaque d'acier dégraissé de dimension 20 × 10 × 0,08 cm à l'aide d'un pistolet électrostatique (Marque SAMES) sous une épaisseur telle que le revêtement final présente une épaisseur de 50 microns après cuisson. Puis on cuit la plaque revêtue à 200 °C pendant 30 minutes dans une étuve.

La brillance mesurée selon Gardner sous une incidence de 60 ° est de 24 % et les propriétés mécaniques et l'adhérence sont satisfaisantes.

A titre comparatif, une composition identique préparée selon le même processus mais contenant le réticulant non modifié selon l'invention présente, toutes choses étant égales par ailleurs, une brillance Gardner sous 60 ° de 82 %.

#### Exemple 10

De même que pour l'exemple 9, cet exemple illustre l'utilisation du réticulant modifié par réaction et comportant des restes carboxylate de magnésium.

Dans cet exemple on utilise comme résine de polyester le condensat B de l'exemple I A.

Selon le mode opératoire de l'exemple précédent on réalise une composition de peinture en poudre à partir de la formulation suivante:

– Résine B de l'exemple IA	100 parties
– Résine cristallisée A <sub>1</sub> préparée selon l'exemple IB	10 parties
– Produit de réaction du réticulant E de l'exemple IC et de l'oxyde de magnésium selon A de l'exemple précédent	32,5 parties
– Oxyde de titane rutile *	88 parties
– Agent d'étalement *	1,1 partie

\*Voir notes sous tableau de l'exemple 9.

On applique cette composition sur métal selon l'enseignement de l'exemple précédent. La brillance du revêtement obtenu mesurée selon Gardner sous une incidence de 60 ° est de 45 %. La brillance d'une composition identique mais contenant le réticulant non modifié selon l'invention présente, toutes choses étant égales par ailleurs, une brillance Gardner sous 60 ° de 82 %.

#### Exemple 11

Dans cet exemple, on utilise la résine saturée cristallisable A de l'exemple I A, la fraction saturée cristallisée A<sub>1</sub> de l'exemple IB, le réticulant E de l'exemple I C. On soumet le réticulant à une réaction avec de l'hydroxyde de calcium obtenu par séchage de chaux éteinte pendant 2 heures à 120 °C, de la manière suivante:

25 Dans un réacteur muni d'un moyen d'agitation et d'un moyen de chauffage, on charge 100 parties de réticulant selon l'exemple IC et on le fond à 180 °C. Puis on y introduit 9 parties d'hydroxyde de calcium séché comme il vient d'être dit. On maintient l'agitation et le chauffage à cette température pendant une heure. On coule, refroidit et broie le produit résultant.	
30 Dans un mélangeur à poudre du type culotte on mélange intimement à sec:	
– Résine de polyester A préparée selon l'exemple IA	100 parties
35 – Résine de polyester A <sub>1</sub> préparée selon l'exemple IB	10 parties
– Produit de réaction du réticulant E et de l'hydroxyde de calcium préparé comme il vient d'être dit	33,5 parties
– Oxyde de titane rutile *	88 parties
40 – Agent d'étalement *	1,1 partie

\*Voir notes sous tableau de l'exemple 9.

Le mélange précédent est traité selon l'enseignement de l'exemple 1 pour obtenir un revêtement sur métal. Sa brillance selon Gardner sous une incidence de 60 ° est de 20 %. La brillance d'un revêtement obtenue à partir d'une composition identique mais contenant le réticulant non modifié selon l'invention présente, toutes choses étant égales par ailleurs, une brillance Gardner sous 60 ° de 82 %.