

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 662 170

②1 N° d'enregistrement national :

91 05885

⑤1 Int Cl⁵ : C 09 D 153/00, 5/34

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15.05.91.

③0 Priorité : 18.05.90 JP 12948990.

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 22.11.91 Bulletin 91/47.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: TOYO KASEI KOGYO COMPANY LIMITED — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Ashihara Teruaki, Tone Shingo et Orita Ryozo.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Rinuy Santarelli.

⑤4 Résines composites de revêtement.

⑤7 L'invention concerne des résines composites de revêtement du type polyoléfine.

Ces résines sont obtenues par copolymérisation d'oligomères de type acrylique, de polydiènes, de monomères de type acrylique et de polyoléfines chlorées contenant 10 à 60 % en poids de chlore, en la présence ou en l'absence d'un durcisseur.

Application: production de films de revêtement, servant d'apprêts, présentant une adhésivité, une résistance aux solvants et un aspect excellents.

FR 2 662 170 - A1



La présente invention a pour objet des résines composites destinées à être utilisées pour le revêtement de résines du type polyoléfine, ce qui signifie que les
5 résines composites de la présente invention sont utilisées pour les revêtements comme couche d'apprêtage ou apprêt en une seule couche des pièces moulées et des films de résines du type polyoléfine, et donnent des revêtements présentant une bonne adhésivité, une bonne résistance aux solvants et
10 un bon aspect.

Une grande quantité de résines de polyoléfines est utilisée depuis un certain temps dans le vaste domaine des motocyclettes et des appareils électriques, etc., et cela est dû au fait que ces résines de polyoléfines
15 présentent de bonnes propriétés telles que la résistance à l'eau, la résistance à la chaleur, la résistance aux produits chimiques et l'isolation électrique, etc., et sont peu coûteuses et, ainsi, la demande de ces résines est en forte augmentation. Cependant, malgré les avantages des
20 résines de polyoléfines décrites ci-dessus, lesdites résines de polyoléfines sont cristallines et l'adhérence et le revêtement sont difficiles et il a été tenté d'accroître l'adhésivité des films de revêtement par un traitement avec un acide ou un traitement physique, tel qu'une décharge par
25 effluves, de la surface des résines de polyoléfines. Néanmoins, la modification par le traitement physique

précité accroît la complexité du procédé et est également coûteuse.

Auparavant, comme perfectionnement du procédé précité dans le cas du revêtement de surface, par exemple du revêtement des pare-chocs d'automobiles, il a été proposé de nombreux apprêts composites permettant d'éviter le traitement physique amélioré (demande de brevet non examinée, publiée sous le n° 95 372 en 1987, et demande de brevet non examinée, publiée sous le n° 95 369 en 1987, au Japon). Cependant, les composites du type polyoléfine proposés dans les inventions des demandes de brevets précitées ne présentent pas une adhésivité suffisante aux résines du type polyoléfine. De plus, dans les inventions desdites demandes de brevets, la couche de finition doit être appliquée après revêtement du substrat avec la couche d'apprêtage et, ainsi, les procédés ont l'inconvénient de devenir complexes. En outre, il a été proposé comme composites de revêtement utilisés pour un apprêt en une seule couche un mélange de polyoléfines chlorées et de copolymères composites (demande de brevet non examinée, publiée sous le n° 18 434, 1987, au Japon). Cependant, dans les inventions desdites demandes de brevets, le mélange des polyoléfines chlorées ou les copolymères présentent des caractéristiques insuffisantes en ce qui concerne chacune des propriétés consistant en la résistance aux intempéries, la résistance à l'humidité et la résistance aux solvants, ainsi que la dureté du film de revêtement. Pour résoudre les inconvénients de cette invention, il existe de nombreux exemples d'amélioration des caractéristiques des films de revêtement par mélange d'un polymère, par exemple d'un polymère du type acrylique ou du type uréthane, aux polyoléfines chlorées (demandes de brevets non examinées, publiées sous les n° 15 227, 1989, et 85 226, 1989, au Japon).

Les polymères, par exemple les polymères

acryliques ou polymères d'uréthane, utilisés pour améliorer les propriétés des films de revêtement par mélange aux polyoléfines composites chlorées sont par nature incompatibles avec les polyoléfines chlorées, ce qui
5 diminue le brillant des films de revêtement et donne une aptitude insuffisante à la dispersion des pigments. Même la modification des polymères par un monomère acrylique (par exemple, demande de brevet non examinée, publiée sous le n° 18 434, 1987, au Japon, décrite ci-dessus) ne réduit pas
10 obligatoirement l'influence néfaste du reste du monomère sur la résistance à la lumière, la résistance aux solvants et la dureté des films de revêtement.

Eu égard à ce qui précède, la présente invention permet de résoudre totalement les problèmes
15 décrits ci-dessus et permet d'atteindre les objectifs (1) à (4) suivants par l'utilisation de composites comme apprêts en une seule couche ou couches d'apprêtage des peintures.

(1) Les polyoléfines chlorées sont modifiées, lesdites polyoléfines chlorées modifiées améliorant
20 l'adhésivité et l'adhérence du film de revêtement.

(2) Des groupes fonctionnels sont introduits dans les polyoléfines chlorées et ces polyoléfines peuvent être soumises à une réaction de durcissement.

(3) La compatibilité des polyoléfines chlorées
25 peut être améliorée par amélioration de la compatibilité de ces polyoléfines chlorées avec d'autres polymères, par exemple des polymères d'uréthane.

(4) La dispersion des pigments dans la solution de revêtement est améliorée.

30 Pour parvenir aux objectifs décrits ci-dessus, la présente invention a pour objet des résines de polyoléfines composites contenant, comme ingrédient principal, des résines qui sont obtenues par copolymérisation d'oligomères acryliques (A), de polydiènes (B), de
35 monomères acryliques (C) et de polyoléfines chlorées (D)

contenant 10 à 60 % en poids de chlore.

Il est avantageux que le constituant (A) consiste en oligomères acryliques contenant un ou plusieurs radicaux hydroxyle, carboxyle, anhydride carboxylique ou amino et/ou oligomères acryliques choisis entre des oligomères ne possédant aucun groupe fonctionnel ou bien consiste en mélanges des deux types d'oligomères acryliques ; en outre, les revêtements composites utilisant les résines de polyoléfines de la présente invention contiennent ou non un durcisseur qui réagit avec les groupes fonctionnels présents dans A et/ou B et/ou C. Lorsque l'indice hydroxyle de la résine obtenue par copolymérisation de (A), (B), (C) et (D) est compris dans l'intervalle de 10 à 250 mg de KOH/g, de préférence de 15 à 200 mg de KOH/g, sur la base des matières solides, la présente invention permet d'atteindre les objectifs qui lui ont été fixés. Dans le cas où l'indice d'hydroxyle de la résine décrite ci-dessus est inférieur à 10 mg de KOH/g, la densité de réticulation de la résine avec le polyisocyanate devient faible et, en outre, les propriétés de résistance aux solvants et de résistance à l'humidité du film de revêtement sont réduites. De plus, dans le cas où l'indice d'hydroxyle devient supérieur à 250 mg de KOH/g, il se produit une séparation de phases à l'intérieur de la résine copolymérisée et, ainsi, l'aspect extérieur du film de revêtement et celui de la solution sont altérés. En outre, dans le cas où la résine obtenue par copolymérisation de (A), (B), (C) et (D) contient des groupes carboxyle et/ou anhydride maléique et son indice d'acide est compris dans l'intervalle de 5 à 250 mg de KOH/g, de préférence de 10 à 200 mg de KOH/g, la présente invention permet d'atteindre les objectifs qui lui ont été fixés. Ce cas est tout à fait équivalent au cas de la valeur d'indice d'hydroxyle décrit ci-dessus ; en outre, dans le cas où des résines copolymérisées contenant des radicaux amino et/ou amido sont

obtenues, il existe une plage optimale de ces radicaux et il est préférable de parvenir à des plages égales des équivalents d'hydroxyle ou des équivalents de carboxyle, fondamentalement pour les raisons décrites ci-dessus.

5 Les oligomères acryliques caractéristiques utilisés dans la présente invention sont des composés qui possèdent des motifs répétés définis et renferment une ou deux doubles liaisons dans la molécule, ladite molécule comprenant bien entendu également les oligomères appelés
10 macromères ou macromonomères. Auparavant, les macromères ou macromonomères (qui sont désignés ci-après en abrégé sous le nom de macromonomères) étaient définis comme des composés qui possèdent une double liaison à l'extrémité de la molécule, mais les macromonomères utilisés dans la
15 présente invention comprennent des composés qui possèdent des radicaux fonctionnels, tels que des radicaux hydroxyle ou carboxyle, aux deux extrémités de la molécule. Le poids moléculaire de ces macromonomères utilisés dans la présente invention est compris dans l'intervalle de plusieurs
20 centaines à plusieurs milliers. Des copolymères dont la structure est en rapport avec les propriétés des films de revêtement formés à partir de ces copolymères sont obtenus. Les oligomères acryliques (A) décrits ci-dessus sont, par exemple, des esters acryliques ou méthacryliques (mention-
25 nés ci-après par l'abréviation (méth)acrylique) de caprolactone modifiés contenant des groupes hydroxyle primaires, des oligomères d'esters d'acide (méth)acrylique contenant un groupe hydroxyle à l'extrémité de la molécule, un (méth)acrylate d'oligoester, un (méth)acrylate de poly-
30 ester, un (méth)acrylate d'uréthane, un époxy-(méth)acrylate, etc. Les composés décrits ci-dessus comprennent les composés contenant des radicaux hydroxyle, carboxyle, anhydride d'acide ou amino. Ils comprennent en outre un macromonomère de styrène ayant un radical méthacroyle à l'extrémité de la molécule, un macromonomère
35

d'acrylate de butyle, un macromonomère de styrène ayant un radical hydroxyle à l'extrémité de la molécule, un macromonomère de styrène/acrylonitrile, un macromonomère de styrène ayant un radical dicarboxyle à l'extrémité de la
5 molécule, un macromonomère de styrène/acrylonitrile ayant un radical dicarboxyle à l'extrémité de la molécule, un macromonomère de méthacrylate d'isobutyle ayant un radical méthacroyle à l'extrémité de la molécule, toutes les molécules décrites ci-dessus possédant un groupe fonctionnel à leurs extrémités.
10

Les polydiènes (B) utilisés dans la présente invention confèrent aux films de revêtement une flexibilité et, en outre, les polydiènes (B) sont des ingrédients qui améliorent la compatibilité entre les oligomères acryliques
15 (A), ou leurs copolymères, les polyoléfines chlorées (D) et les monomères du type acrylique (C).

Les ingrédients (B) de la présente invention comprennent le polybutadiène, le polypentadiène, le polyisobutylène et le polychloroprène, etc. Par exemple,
20 les polybutadiènes comprennent le polybutadiène liquide obtenu par polymérisation d'un monomère butadiène au moyen d'un catalyseur quelconque. De plus, les polybutadiènes comprennent ceux ayant un radical hydroxyle, carboxyle, anhydride d'acide ou époxy à l'extrémité ou à l'intérieur
25 de la molécule.

D'autres diènes liquides comprennent des diènes du type gomme liquide tels que le chloroprène liquide, l'isoprène liquide, le polypentadiène liquide. Parmi les nombreux polydiènes décrits ci-dessus, les polydiènes
30 particulièrement utiles dans la présente invention sont les polydiènes présentant une compatibilité avec les polyoléfines chlorées et, en même temps, une compatibilité avec l'ingrédient (A) ou (C) ou ses copolymères. En outre, il est possible de parvenir aux propriétés utiles des films de
35 revêtement avec une gomme liquide lorsque les composés

peuvent utiliser efficacement le groupe fonctionnel présent à l'extrémité ou à l'intérieur de la molécule.

Les constituants (C) de la présente invention, étant utilisés avec, par exemple, des polyisocyanates comme durcisseur, il est nécessaire d'incorporer des radicaux contenant des atomes d'hydrogène, tels que le radical hydroxyle, carboxyle, amino, anhydride d'acide ou amido. Ainsi, il est possible d'utiliser comme constituant (C) un monomère ou mélange de monomères portant le groupe fonctionnel décrit ci-dessus ou bien ne renfermant pas de groupes fonctionnels. Comme monomère (méth)acrylique renfermant le radical hydroxyle, on peut citer, par exemple, le (méth)acrylate de 2-hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle, etc. Comme monomère (méth)acrylique ne renfermant pas de radical hydroxyle, on peut citer, par exemple, l'acide (méth)acrylique, le (méth)acrylate de méthyle, le (méth)acrylate d'éthyle, le (méth)acrylate de butyle, le (méth)acrylate de 2-éthylhexyle, le (méth)acrylate de lauryle, le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle et le (méth)acrylate de glycidyle.

Les constituants (D) de la présente invention sont des ingrédients destinés à conférer aux films de revêtement la propriété d'adhésivité. La teneur en chlore des constituants (D) doit être comprise dans l'intervalle de 10 à 60 % en poids, de préférence de 20 à 50 % en poids. Dans le cas où la teneur en chlore est inférieure à 10 % en poids, la stabilité de la solution diminue et l'aspect du film de revêtement est inférieur. Dans le cas où la teneur en chlore est supérieure à 60 % en poids, l'adhésivité des revêtements composites aux résines de polyoléfines est réduite. Les matières premières qui sont utilisées pour les polyoléfines chlorées sont un polypropylène cristallin, un polypropylène non cristallin, un polybutène, un polyéthylène basse densité, un polyéthylène haute densité, un copolymère éthylène-propylène, un copolymère éthylène-

propylène-diène, un copolymère éthylène-acétate de vinyle, etc. En outre, des résines de polyoléfines modifiées renfermant des radicaux carboxyle, hydroxyle, anhydride d'acide sont utilisées. La chloration des polyoléfines est effectuée aisément par une réaction bien connue, par exemple par un procédé consistant à dissoudre le polypropylène dans un hydrocarbure chloré, tel que le tétrachlorure de carbone, et à introduire du chlore gazeux dans la solution de polypropylène en la présence ou en l'absence d'un catalyseur ou bien sous irradiation par la lumière ultraviolette ou sous pression, ou bien à la pression ambiante, la plage de températures allant de la température ambiante à 130°C. Le constituant (D) de la présente invention comprend également des polyoléfines modifiées par l'anhydride d'acide maléique, et le procédé de modification est mis en oeuvre en suivant le procédé usuel. Par exemple, de la manière décrite ci-dessus, les polyoléfines chlorées sont dissoutes dans un solvant, tel qu'un hydrocarbure aromatique, et notamment mises en solution dans le toluène, et sont amenées à réagir avec l'anhydride d'acide maléique à une température comprise dans l'intervalle de 70 à 120°C en la présence ou en l'absence d'un catalyseur ou bien, de plus, en la présence ou en l'absence du 3ème ingrédient.

Les résines composites de polyoléfines utilisant les résines du type polyoléfine de la présente invention sont produites au moyen de la polyoléfine chlorée modifiée avec l'anhydride d'acide maléique ; lesdits composites de la présente invention possèdent une bonne adhésivité et une compatibilité avec d'autres résines, notamment les résines acryliques ou les résines d'uréthane. La réaction de copolymérisation des matières premières (A), (B), (C) et (D) est conduite par le procédé de polymérisation en phase liquide.

Les solvants utilisés de préférence dans la présente invention sont des hydrocarbures aromatiques tels

que le toluène et le xylène ; en outre, l'utilisation de solvants tels que des esters, des cétones, des composés aliphatiques, des composés aliphatiques cycliques et des mélanges de ces solvants convient parfaitement.

5 Il est possible d'utiliser comme initiateur de polymérisation des peroxydes tels que le peroxyde de benzoyle ou des initiateurs du type azobis, tels que l'azobisisobutyronitrile. Le mode opératoire fondamental du procédé de polymérisation consiste à diluer convenablement
10 avec le solvant et à mélanger les polydiènes (B) et les polyoléfines chlorées (D). Puis l'initiateur de polymérisation est ajouté et chauffé et les oligomères de type acrylique (A) ainsi que le constituant (C) sont progressivement ajoutés et laissés en réaction. Cependant, les
15 résines composites de revêtement utilisant les résines de polyoléfines de la présente invention peuvent être obtenues par mélange préalable des constituants (A), (B), (C) et (D) et, après addition de l'initiateur de polymérisation, par chauffage et mise en réaction. Les composés ainsi obtenus
20 peuvent alors remplir tout aussi bien leurs fonctions.

Les durcisseurs utilisés dans la présente invention sont des polyisocyanates, des résines époxy, des polyamines, des polyamides ou des polythiols. Dans un tel cas, le durcisseur doit être amené à réagir avec le radical
25 fonctionnel du constituant principal. En outre, dans un tel cas, le durcisseur doit être amené à réagir de manière convenable avec les radicaux fonctionnels du constituant principal ; par exemple, si le radical hydroxyle est présent dans le constituant principal du copolymère, des
30 polyisocyanates, des polyamines ou des polythiols sont utilisés comme durcisseur.

Le rapport des charges de constituants (A), (B), (C) et (D) de la présente invention est déterminé après une étude suffisante des résultats d'un ensemble
35 d'essais, consistant en la dureté de surface, la résistance

aux intempéries, la résistance aux solvants organiques, etc., qui permettent de déterminer les propriétés des revêtements. Si le rapport des charges est trop élevé ou trop faible, les films de revêtement présentent un déséquilibre des propriétés ; il est donc préférable de copolymériser 1 à 100 parties en poids de constituant (A) et 1 à 300 parties en poids de constituant (B) ainsi que 0,5 à 200 parties en poids de constituant (C) pour 100 parties en poids de constituant (D). En outre, la quantité de durcisseur est choisie de manière à parvenir à un rapport de 0,5 - 5 moles du groupe fonctionnel du durcisseur à 1 mole du groupe fonctionnel des résines (le calcul étant effectué sur la base des matières solides) obtenues par copolymérisation des constituants (A), (B), (C) et (D). D'autre part, dans le cas où les groupes fonctionnels du copolymère, sur la base des matières solides, sont présents en une quantité relativement faible, l'objectif essentiel de la présente invention est pleinement atteint sans utiliser de durcisseur, et il est donc inutile d'utiliser le durcisseur dans ce cas. Il est relativement plus avantageux d'utiliser un liquide, plutôt que deux liquides, en raison de l'appareillage industriel de mélange utilisé et du temps requis à cette fin. Il va également de soi que le cas dans lequel le durcisseur n'est pas utilisé entre dans le cadre de la présente invention.

EXEMPLES

Des exemples sont présentés ci-dessous, non à titre limitatif du cadre de la présente invention, mais à titre représentatif de l'invention.

30 Exemple 1

Les réactifs (1) à (4) décrits ci-dessous sont introduits dans un ballon équipé d'un agitateur, d'un thermomètre et d'un tube de refroidissement et l'air présent dans le ballon est remplacé soigneusement par du N₂, puis la totalité de la réaction est conduite sous

atmosphère de N₂.

(1) Polyoléfine chlorée HARDLEN 14-LLB
(produite par TOYO KASEI KOGYO CO., LTD., moyenne pondérale
du poids moléculaire 30 000, teneur en chlore 27 %, 30 % de
5 matière solide en solution dans le toluène)

100 parties en poids.

(2) Polybutadiène NISSO (produit par NIHON SODA
CO., LTD.) (Polybutadiène liquide ayant une moyenne
numérique du poids moléculaire de 1000)

15 parties en poids.

(3) Toluène 35 parties en poids.

(4) Peroxyde de benzoyle 0,3 gramme

Puis la température du mélange réactionnel est
portée à 85°C et le mélange réactionnel est maintenu à 85°C
15 pendant deux heures.

Une fois les réactifs (1) à (4) précités du
milieu réactionnel soigneusement mélangés, les réactifs (5)
à (8) décrits ci-dessous sont introduits goutte à goutte
dans le ballon de réaction, en un temps de 1 heure.

20 (5) Pracel FA 4 (l'oligomère produit par
DAICEL CHEMICAL CO., LTD.) (indice d'hydroxyle 95, poids
moléculaire 570) 6,0 grammes

(6) AN-6 (Macromonomère produit par TOA GOSEI
KAGAKU CO., LTD.) (Macromonomère de styrène/acrylonitrile
25 portant le radical métacryloyle à l'extrémité)

2,0 g

(7) AW-6S (produit par TOA GOSEI KAGAKU CO.,
LTD.) (Macromonomère de méthacrylate d'isobutyle portant un
radical méthacryloyle à l'extrémité, poids moléculaire
30 6000, solution à 50 % en poids dans le toluène) 1,0 g

(8) Acrylate de 2-éthylhexyle 2,0 g

Après addition goutte à goutte des réactifs ci-
dessus, il est ajouté en outre 0,1 g de peroxyde de
benzoyle, une agitation est effectuée pendant 3 heures à
35 85°C et la réaction de copolymérisation est achevée en un

temps total de 6 heures.

Les composites obtenus sont uniformes et d'aspect excellent, et les constituants non volatils sont présents dans ce cas en une quantité de 12,2 % en poids.

5 Puis, 100 g des composites obtenus ci-dessus et 28 g de TiO_2 sont dispersés en un temps de 3 heures au moyen d'un broyeur à boulets, 9,5 g d'un polyisocyanate (COLONATE HL, produit par NIHON POLYURETHAN KOGYO CO., LTD) et 1,0 g de laurate de dibutylétain servant d'activateur sont ajoutés

10 et la viscosité est régulée par addition de toluène de manière à parvenir à une viscosité de 13 à 15 secondes, la mesure étant effectuée au moyen de la coupelle FORD n° 4. Une plaque de polypropylène 1 - 4 HG (produite par MITSUI PETROLEUM CHEMICAL CO., LTD., moulée par compression à

15 200°C, en 10 minutes) est immergée dans la solution décrite ci-dessus, puis le film de revêtement est laissé au repos pendant 1 heure à température ambiante et ce film de revêtement est testé, les résultats étant résumés sur le tableau 1.

20 Exemple 2 :

Le NISSO Polybutadiene G-1000 est remplacé par le NISSO Polybutadiene TEA 1-3000 (polybutadiène de type liquide, moyenne numérique du poids moléculaire 3000, produit par NIHON SODA CO., LTD.) et le polyisocyanate

25 COLONATE HL est remplacé par le COLONATE L (produit par NIHON POLYURETHAN KOGYO CO. LTD.) dans l'expérience 1. Les autres ingrédients utilisés dans l'exemple 1 sont non modifiés et les réactifs de l'exemple 2 sont copolymérisés et mis sous forme de revêtements, puis les films de

30 revêtement sont testés d'une manière similaire à celle de l'exemple 1, les résultats étant résumés sur le tableau 1.

Exemple 3 :

Le HARDLEN 14-LLB est remplacé par le HARDLEN 13-LB (produit par TOYO KASEI KOGYO CO. LTD., polypropylène

35 chloré, teneur en chlore 25 %, moyenne pondérale du poids

moléculaire 110 000, 30 % en poids de matière solide en solution dans le toluène) et le PRACCEL FA-4 est remplacé par le PRACCEL HE-10 (produit par NIHON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO. LTD., oligomère d'acrylate de 2-hydroxyéthyle, 5 poids moléculaire 230). Les autres constituants utilisés dans l'exemple 1 sont non modifiés et les réactifs de l'exemple 3 sont copolymérisés et mis sous forme de revêtements et les films de revêtement obtenus sont testés d'une manière similaire à celle de l'exemple 1, les 10 résultats des essais étant résumés sur le tableau 1.

Exemple 4 :

Le HARDLEN 14LLB est remplacé par le HARDLEN 14-ML (TOYO KASEI KOGYO CO. LTD., polyoléfine chlorée modifiée avec de l'anhydride d'acide maléique, teneur en 15 chlore 26 % en poids, moyenne pondérale du poids moléculaire 40 000, 30 % de matières solides en solution dans le toluène). Le Praccel FA-4 est remplacé par le Plenmer AE-350 (produit par NIHON YUSHI CO. LTD., oligomère, mono-acétate de polyéthylèneglycol [taux de polymérisation (n) 20 = 6 - 8]) et le constituant AN-6 est remplacé par le constituant AB-6 (produit par TOA GOSEI KAGAKU CO. LTD., macromonomère d'acrylate de butyle portant un radical méthacryle à l'extrémité, poids moléculaire 6000), les autres constituants utilisés dans l'exemple 1 sont non 25 modifiés, et les réactifs de l'exemple 4 sont copolymérisés et sont mis sous forme de revêtements, et les films de revêtement sont testés, les résultats étant résumés sur le tableau 1.

Exemple 5 :

30 Le HARDLEN 14-LLB est remplacé par le HARDLEN 12-LLB (produit par TOYO KASEI KOGYO CO. LTD., teneur en chlore 24 % en poids, moyenne pondérale du poids moléculaire 50 000, 30 % de matière solide, solution dans le toluène), le constituant G-1000 est remplacé par le NISSO 35 Polybutadiène EP-1054 (produit par NIHON SODA CO. LTD.,

polybutadiène de type liquide, moyenne numérique du poids moléculaire 1000, contient un radical époxy dans la molécule), sa quantité de 15 parties en poids dans l'exemple 1 étant portée à 30 parties en poids, et les autres constituants utilisés dans l'exemple 1 sont inchangés. Puis les réactifs de l'exemple 5 sont copolymérisés et sont mis sous forme de revêtements et les films de revêtement obtenus sont testés d'une manière similaire à celle de l'exemple 1, les résultats des essais étant résumés sur le tableau 1. La solution de la réaction de copolymérisation est uniforme et l'aspect de la solution et celui du film de revêtement sont encore excellents. Les résultats des essais sont résumés sur le tableau 1.

Exemple Comparatif 1 :

Le HE 10 de l'exemple 3 est remplacé par de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle, la quantité de 2,0 g de AN-6 est remplacée par 2,0 g d'un mélange monomère styrène/monomère acrylonitrile (dans le rapport pondéral 1/1), le AW-6S est remplacé par un monomère méthacrylate d'isobutyle, les autres ingrédients étant inchangés, et les réactifs utilisés dans l'Exemple Comparatif 1 sont copolymérisés et mis sous forme de revêtements et les films de revêtement sont testés, les résultats étant résumés sur le tableau 1.

Les plaques de polypropylène précitées sont immergées dans les composites de copolymérisation des exemples 2 à 5 et de l'Exemple Comparatif 1, seules ou bien, il est ajouté en outre auxdits composites le polyisocyanate décrit dans chaque exemple de manière à parvenir à des films de revêtement de 2 à 5 micromètres à l'état sec par ajustement de la viscosité en solution, et ces films sont soumis à un séchage et à un repos similaires à ceux de l'exemple 1 et sont testés comme couches d'apprêtage, les résultats étant résumés sur le tableau 1.

TABLEAU 1

Exemples	1			2			3			4			5			Expérience Comparative (1)		
	A	B		A	B		A	B		A	B		A	B		A	B	
Constituants utilisés	C	D	E	C	D	E	C	D	E	C	D	E	C	D	E	C	D	E
Durcisseurs																		
Adhésivité (essai avec un ruban adhésif Scotch, par entailles croisées)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
Essai de résistance aux intempéries (100 jours)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	○
Essai de résistance à l'eau chaude*	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	△
Essai de résistance à l'essence**	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	△
Essai de dispersion d'un pigment	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-	○	-	-
Solubilité mutuelle avec le polymère acrylique	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Notes: A = Une couche B = Couche d'apprêtage C = COLONATE HL ajouté, etc.
D = Pas de COLONATE HL E = COLONATE HL
○ = Bon △ = Moyen X = Mauvais

* Essai de résistance à l'eau chaude : à 40°C pendant 300 heures

** Essai de résistance à l'essence : 50 frottements

Procédés d'essais :

Les procédés d'essai utilisés dans la présente invention sont les suivants :

- 5 (1) Adhésivité (essai utilisant un ruban et des entailles croisées). 100 entailles croisées qui atteignent la couche de base sont pratiquées à des intervalles de 1 mm, le ruban de Cellophane (produit par NICHIBAN CO., LTD.) est collé sur
10 les grilles et l'adhésivité est évaluée par les nombres restants de grilles au moment où le ruban adhésif de Cellophane est arraché dans une direction perpendiculairement.
- 15 (2) Essai de résistance aux intempéries : Des solutions d'essai sont appliquées sous forme de revêtements d'environ 100 micromètres d'épaisseur (résine de base) sur des plaques de résines
20 acryliques qui possèdent un angle d'inclinaison de 45 degrés et sont séchées et lesdites plaques de résines acryliques revêtues sont fixées sur une plaque de verre avec une exposition plein
25 sud pendant 100 jours et le film de revêtement est évalué par le degré de coloration de la surface.
- (3) Essai de résistance à l'eau chaude : Une plaque de polypropylène revêtue avec
30 la solution de la présente invention est immergée à un angle de 40 degrés dans de l'eau chaude pendant environ 300 heures et l'altération de l'aspect de la surface du film revêtu est examinée.
- 35 (4) Essai de résistance à l'essence :

Les surfaces du film de revêtement sont frottées 50 fois avec un coton absorbant imprégné d'essence et l'endommagement de la surface du film de revêtement est examiné.

5

(5) Degré de dispersion des pigments : Il est préparé une solution dans le toluène des constituants principaux, auxquels sont ajoutés le durcisseur et l'activateur du durcisseur, la viscosité est ajustée à 13 - 15 secondes au moyen de la coupelle FORD n° 4, et la solution ainsi ajustée est évaluée par le degré de précipitation du pigment et le temps de séparation de la couche de pigment de ladite solution dans le toluène.

10

15

(6) Compatibilité du polymère acrylique : Une solution à 10 % dans le toluène des résines composites de revêtement de la présente invention est mélangée au polymère acrylique DIANAR BR-115 produit par MITSUBISHI RAYON Co. Ltd. de manière à parvenir à un rapport pondéral de la solution dans le toluène au polymère acrylique DIANAR BR-115 de 1 : 1, cette solution est appliquée sous forme de revêtement à la surface d'une plaque de verre et la compatibilité de la solution est évaluée d'après la transparence du film sec de revêtement.

20

25

30

Les avantages de la présente invention sont résumés ci-dessous :

Les résines composites de revêtement de la présente invention permettent d'obtenir un film de revêtement durci sur des articles constitués de résines du

35

type polyoléfine ou bien des films, sous forme d'un apprêt en une seule couche ou d'une couche d'apprêtage, par séchage dans une plage de températures allant de la température ambiante à 160°C. Les films de revêtement
5 ainsi obtenus présentent une bonne adhésivité aux résines du type polyoléfines et, en même temps, une grande compatibilité avec d'autres polymères et, ainsi, présentent des propriétés bien supérieures à celles d'autres films de revêtement servant d'apprêt en une seule couche. Les
10 résines composites de revêtement de la présente invention sont supérieures à tous égards aux composites de revêtement [demandes de brevets non examinées, publiées sous les n° 95 373 et 95 369 (1988) au Japon] inventés par la Demanderesse, en ce qui concerne l'ensemble des propriétés
15 consistant en la résistance aux intempéries, la résistance à l'humidité, la résistance à l'eau, la résistance à l'essence et la dispersion des pigments.

En particulier, les résines composites de revêtement de la présente invention qui comprennent un
20 durcisseur, par exemple des polyisocyanates ou des polyamines comme ingrédient principal, présentent une dureté, un aspect et un lustre du film de revêtement améliorés, en plus des propriétés excellentes décrites ci-dessus. En outre, dans le cas où de l'anhydride d'acide
25 maléique entre dans la constitution de l'ingrédient principal de la présente invention, la compatibilité avec les résines acryliques ou les résines d'uréthane est considérablement améliorée.

Il va de soi que la présente invention n'a été
30 décrite qu'à titre explicatif, mais nullement limitatif, et que de nombreuses modifications peuvent y être apportées sans sortir de son cadre.

REVENDICATIONS

1. Résines composites de revêtement du type polyoléfine destinées à être utilisées pour le revêtement de résines de polyoléfines, caractérisées en ce qu'elles
5 comprennent des ingrédients principaux qui sont obtenus par copolymérisation d'oligomères de type acrylique (A), de polydiènes (B), de monomères de type acrylique (C) et de polyoléfines chlorées (D) ayant une teneur en chlore de 10 à 60 % en poids.
- 10 2. Résines composites de revêtement du type polyoléfine suivant la revendication 1, caractérisées en ce que l'indice d'hydroxyle des résines obtenues par copolymérisation des ingrédients (A), (B), (C) et (D) est compris dans l'intervalle de 10 à 250 mg de KOH/g, sur la
15 base de matières solides, et l'indice d'acide des résines contenant le radical carboxyle et/ou le radical anhydride d'acide ou le radical amino et le radical carboxyle est compris dans l'intervalle de 5 à 250 mg de KOH/g.
- 20 3. Résines composites de revêtement du type polyoléfine suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent des oligomères de type acrylique renfermant un radical choisi entre les radicaux hydroxyle, carboxyle, anhydride carboxylique et amino ou bien
25 plusieurs types de ces radicaux, et/ou un mélange d'oligomères de type acrylique choisis parmi les oligomères de type acrylique qui contiennent un ou plusieurs types de ces radicaux.
- 30 4. Résines composites de revêtement du type polyoléfine suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'il est utilisé en outre des durcisseurs capables de réagir avec les groupes fonctionnels des constituants A et/ou B et/ou C.
- 35 5. Résines composites de revêtement du type polyoléfine suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les polydiènes (B) sont le polybutadiène, le

polypentadiène, le polyisoprène, le polychloroprène.

6. Résines composites de revêtement du type polyoléfine suivant la revendication 1, caractérisées en ce que les polyoléfines chlorées sont des polyoléfines chlorées modifiées au moyen d'anhydride d'acide maléique.

7. Résines composites de revêtement du type polyoléfine suivant la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par copolymérisation de 1 à 100 parties en poids de constituant (A), 1 à 300 parties en poids de constituant (B) et 0,5 à 200 parties en poids de constituant (C), pour 100 parties de constituant (D).