Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2928105 A1 2015/05/07

(21) 2 928 105

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2014/10/21
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/05/07
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/04/20
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2014/052669
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/063389
(30) **Priorité/Priority:** 2013/10/31 (FR1360675)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** ***C08G 18/10*** (2006.01), ***C07C 235/10*** (2006.01), ***C08G 18/38*** (2006.01)

(71) **Demandeur/Applicant:**
ARKEMA FRANCE, FR

(72) **Inventeurs/Inventors:**
BERNARD, MICHAEL Y., FR;
FAUQUET, GERMAIN, FR;
LEPINAY, LAURENT, FR;
LEROY, VINCENT, FR

(74) **Agent:** NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) **Titre : ADDITIFS A BASE DE DIAMIDES GRAS POUR COMPOSITIONS RETICULABLES SENSIBLES AUX NUCLEOPHILES**
(54) **Title: ADDITIVES MADE FROM FATTY DIAMIDES FOR NUCLEOPHILE-SENSITIVE CROSS-LINKABLE COMPOSITIONS**

(57) **Abrégé/Abstract:**
La présente invention concerne une composition à base de diamide d'acide gras qui comprend et en particulier consiste: a)de 92 à 100% en poids d'un ou plusieurs diamides d'acide gras, traité(s) in situ par un agent neutralisant, de sorte à réduire le taux résiduel d'amine à un indice d'amine résiduelle exprimé en mg KOH/g qui reste inférieur à 0, b)en option, jusqu'à 8% en poids d'au moins un oligomère amorphe ou semi- cristallin de Tg supérieure à 60°C, avec la somme des % en poids a)+b) étant égale à 100% en poids de ladite composition de diamide et avec a) et b) étant miscible en mélange. L'invention couvre également un procédé de préparationde ladite composition à base de diamide. La composition à base de diamide de l'invention est utilisée en tant qu'additif de rhéologiedans des compositions réticulables comprenant comme composant réactif un composant sensible aux fonctions nucléophiles, comme l'amine, en leur évitant une réticulation prématurée. Ces compositions concernent des revêtements, colles, mastics, agents d'étanchéité ou des compositions de moulage.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
7 mai 2015 (07.05.2015)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2015/063389 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08G 18/10 (2006.01) *C07C 235/10* (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/052669

(22) Date de dépôt international :
21 octobre 2014 (21.10.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1360675 31 octobre 2013 (31.10.2013) FR

(71) Déposant : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : **BERNARD, Michael Y.**; 3 bis rue du Temple, F-95880 Enghien-les-bains (FR). **FAUQUET, Germain**; 8 route du pont d'enfer, F-59380 Socx (FR). **LEPINAY, Laurent**; 27 rue Louis Deshayes, F-60110 Meru (FR). **LEROY, Vincent**; 34 ter rue Voltaire, F-60600 Fitz James (FR).

(74) Mandataire : **KILLIS, Andréas**; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

(54) Title : ADDITIVES MADE FROM FATTY DIAMIDES FOR NUCLEOPHILE-SENSITIVE CROSS-LINKABLE COMPOSITIONS

(54) Titre : ADDITIFS A BASE DE DIAMIDES GRAS POUR COMPOSITIONS RETICULABLES SENSIBLES AUX NUCLEOPHILES

(57) Abstract : The present invention concerns a composition made from fatty acid diamide that comprises and in particular consists of : a) between 92 and 100% by weight of one or a plurality of fatty acid diamides, treated in situ with a neutralising agent, in such a way as to reduce the residual amine level to a residual amine index expressed in mg KOH/g that remains lower than 0, b) optionally, up to 8% by weight of at least one amorphous or semicrystalline oligomer having a Tg greater than 60°C, the sum of the weight % of a)+b) being equal to 100% of the weight of said diamide composition and a) and b) being miscible in a mixture. The invention also covers a method for preparing said composition made from diamide. The composition made from diamide of the invention is used as a rheology additive in cross-linkable compositions comprising, as the reactive component, a component sensitive to nucleophilic functions, such as amine, preventing the premature crosslinking of same. The compositions concern coatings, glues, sealants, sealing agents or moulding compositions.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition à base de diamide d'acide gras qui comprend et en particulier consiste: a)de 92 à 100% en poids d'un ou plusieurs diamides d'acide gras, traité(s) in situ par un agent neutralisant, de sorte à réduire le taux résiduel d'amine à un indice d'amine résiduelle exprimé en mg KOH/g qui reste inférieur à 0, b)en option, jusqu'à 8% en poids d'au moins un oligomère amorphe ou semi- cristallin de Tg supérieure à 60°C, avec la somme des % en poids a)+b) étant égale à 100% en poids de ladite composition de diamide et avec a) et b) étant miscible en mélange. L'invention couvre également un procédé de préparationde ladite composition à base de diamide. La composition à base de diamide de l'invention est utilisée en tant qu'additif de rhéologiedans des compositions réticulables comprenant comme composant réactif un composant sensible aux fonctions nucléophiles, comme l'amine, en leur évitant une réticulation prématurée. Ces compositions concernent des revêtements, colles, mastics, agents d'étanchéité ou des compositions de moulage.

WO 2015/063389 A1

ADDITIFS A BASE DE DIAMIDES GRAS POUR COMPOSITIONS RETICULABLES SENSIBLES AUX NUCLEOPHILES

La présente invention concerne une composition spécifique à base de diamide d'acide gras, convenable comme additif de rhéologie dans des compositions réticulables, en particulier « monocomposants » ou 1k et, plus particulièrement, dans des compositions comportant un composant sensible aux nucléophiles, comme les compositions de polyuréthane réticulables.

Il existe déjà des additifs de rhéologie qui sont des diamides d'acides gras, utilisés pour des compositions de mastics et d'adhésifs, en particulier des diamides à base d'acide 12-hydroxystéarique. Ces diamides, qui se présentent sous forme de poudre micronisée ayant une taille moyenne de particules allant de 5 à 20 µm, sont des organogélateurs, c'est-à-dire des petites molécules organiques capables de gélifier toute sorte de solvants organiques, même à des concentrations massiques relativement faibles. Dans leur milieu, elles sont souvent organisées sous forme de fibres, ce qui explique leur effet d'organogélateur et de modificateur de rhéologie. Le passage de l'état de poudre à l'état de fibres dans un milieu organique est appelé activation. Cette activation est obtenue par un cisaillement élevé à une température adaptée à l'utilisation.

Ces diamides permettent d'avoir des bonnes performances dans les mastics type « MS-Polymer® », polymères hybrides à base de terminaisons silanes alcoxylés ou technologie polyuréthane-silanes avec des terminaisons silanes bloquées, mais ils sont mal adaptés dans la technologie des compositions polyuréthanes, en particulier monocomposants symbolisés en abrégé par « 1K-PU » où ils peuvent générer des problèmes de stabilité de ces mastics, avec réticulation prématurée et temps ouvert (« pot life ») limité en usage, rendant inutilisable la composition.

Comme voies alternatives existantes, il y a des additifs tels que les silices traitées ou les polyurées.

En effet, les silices posent de problèmes d'hygiène et de santé lors de leur manipulation à cause des poussières très fines émises dans l'atmosphère, avec des problèmes de performances, de reproductibilité, de sédimentation en comparaison aux additifs organiques tels que les amides ou polyurées. Il existe une alternative connue parmi les additifs « organiques » qui sont les polyurées, souvent développées sur mesure par les formulateurs de polyuréthanes eux-mêmes. Les polyurées fabriquées à partir d'isocyanates et d'amine ont par contre l'inconvénient d'être difficilement contrôlables comme additifs en termes de structure, des performances et de reproductibilité desdites performances et de fabrication, reproductibilité liée à des problèmes de solubilité et de

compatibilité avec le milieu de fabrication ou d'application, compte tenu de la structure très cohésive d'une liaison urée. Un tel additif de rhéologie à base d'urée est décrit par exemple dans US 6,548,593.

La présente invention vise un additif « activable » à basse température dans une formulation sensible aux nucléophiles, en particulier polyuréthane, comme 1K-PU, mais aussi 2K-PU, plus particulièrement 1K-PU, lequel additif offre une solution rhéologique performante et permet de préserver la stabilité des formulations sensibles aux nucléophiles, en particulier de polyuréthanes, plus particulièrement de mastics 1K-PU ou d'autres compositions sensibles aux nucléophiles. Le problème technique principal à résoudre est donc la recherche de moyens permettant la préservation de la stabilité desdites formulations sensibles lors du stockage. Ensuite, concernant les performances rhéologiques liées essentiellement au processus d'activation, celles-ci dépendront du choix de la température et du plastifiant utilisé en fonction du milieu d'application final.

La présente invention vise plus précisément des compositions d'additifs amides permettant leur utilisation comme organogélateurs et en particulier comme additifs de rhéologie dans des compositions de formulations sensibles aux nucléophiles, sans les inconvénients cités de l'état de la technique, en évitant la dégradation de la stabilité desdites compositions ou une gélification (signifiant ici réticulation irréversible) prématurée.

Le premier objet de l'invention concerne une composition à base de diamide d'acide gras, laquelle composition comprend et en particulier consiste :

a) de 92 à 100% en poids d'un ou plusieurs diamides d'acide gras, le(s)dit(s) diamide(s) étant traité(s) in situ par un agent neutralisant de sorte à réduire le taux résiduel d'amine dans lesdits un ou plusieurs diamides d'acide gras, à un indice d'amine résiduelle exprimé en mg KOH/g qui reste inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,15, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05,

b) en option, jusqu'à 8%, de préférence de 1 à 8% en poids d'au moins un oligomère amorphe ou semi-cristallin de Tg supérieure à 60°C, de préférence supérieure à 70°C,

sous condition que, si ledit oligomère b) est présent la somme des % en poids a) + b) soit égale à 100% en poids de ladite composition à base de diamide et en ce que a) et b) soient miscibles en mélange, en particulier à l'état fondu et que ledit oligomère b) soit exempt de tout groupement ou structure nucléophile.

Selon une variante, ladite composition comprend et en particulier consiste :

a) de 92 à 99% en poids d'un ou de plusieurs desdits diamides d'acide gras,

b) de 1 à 8% en poids dudit oligomère.

L'indice d'amine, tel que cité ci-haut, est mesuré par titration potentiométrique en utilisant comme réactif HCl 0,1 M, dans un solvant Toluène/n-butanol avec un rapport en volume 1/2. Le produit peut être solubilisé à 80°C dans ledit mélange de solvants.

« Etat fondu », cité ci-avant signifie, selon l'invention, ayant lieu à une température où ledit diamide est à l'état fondu, ce qui signifie que b) doit être fondu à cette même température s'il est présent. Le terme « miscible » signifie homogène et transparent à l'état fondu sans séparation de phase.

La Tg est déterminée par mesure DSC et correspond à la température du point d'inflexion au 2ème passage, à une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Plus particulièrement, concernant ladite composition à base de diamide, la masse moléculaire moyenne en nombre Mn dudit oligomère b) est inférieure à 10000 et de préférence inférieure à 5000. Ladite masse Mn est mesurée par GPC dans le THF en équivalents polystyrène utilisé comme étalon.

Selon une option particulièrement préférée, ledit diamide gras est le produit de réaction d'une diamine avec un monoacide gras hydroxylé. Plus particulièrement, ledit acide gras hydroxylé est choisi parmi au moins un acide gras hydroxylé du groupe : acide 12-hydroxystéarique (12-HSA), 9- et/ou 10-hydroxystéarique ou 14-hydroxy eicosanoique et de préférence le 12-hydroxystéarique. Selon une première variante, ledit diamide a) est symétrique et le produit de réaction d'une mole de diamine aliphatique en C_2 à C_6 et de deux moles d'un monoacide gras hydroxylé parmi : 12-hydroxystéarique (12-HSA), 9- et/ou 10-hydroxystéarique ou 14-hydroxy eicosanoique et de préférence le 12-hydroxystéarique.

Selon une première variante plus particulière, ledit diamide a) est symétrique et correspond au produit de réaction d'une mole de diamine linéaire aliphatique en C_2 à C_6 avec deux moles d'acide 12-hydroxystéarique (12-HSA).

Comme diamines convenables en C_2 à C_6, on peut citer plus précisément les suivantes : éthylène diamine, propylène diamine, butylène diamine, pentane diamine et hexaméthylène diamine.

Selon une autre variante, ledit diamide a) comprend au moins un diamide dissymétrique produit de réaction d'une mole de diamine linéaire aliphatique en C_2 à C_6 avec une mole d'acide monocarboxylique en C_5 à C_{12} et d'une mole d'un monoacide gras

hydroxylé parmi : 12-hydroxystéarique (12-HSA), 9- et/ou 10-hydroxystéarique ou 14-hydroxy eicosanoique et de préférence le 12-hydroxystéarique.

Selon cette variante plus particulièrement, ledit diamide a) comprend au moins un diamide dissymétrique qui correspond au produit de réaction d'une mole de diamine linéaire aliphatique en C_2 à C_6 avec une mole d'acide 12-hydroxystéarique (12-HSA) et une mole d'acide monocarboxylique en C_5 à C_{12}.

Comme acides monocarboxyliques convenables en C_5 à C_{12}, on peut citer plus précisément les suivants : acides pentanoïque, hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoique ou dodécanoïque (ou laurique).

Plus particulièrement, selon l'invention, ledit agent neutralisant comporte au moins une fonction réactive avec ladite amine résiduelle (ou libre) de sorte que le(s) diamide(s) neutralisé(s) a ou ont en final un indice d'amine tel que défini ci-haut. De préférence, ledit agent neutralisant a un point d'ébullition d'au moins 130°C et plus préférentiellement d'au moins 150°C, ceci étant pour des questions de facilité d'addition et d'efficacité de la neutralisation de l'amine résiduelle dans le diamide, en particulier à l'état fondu. Plus particulièrement, ledit agent neutralisant peut être sélectionné parmi :

- les acides forts minéraux ou organiques, en particulier les acides ayant un pka (ka étant la constante d'acidité) inférieur à 2 (< 2) et de préférence inférieur à 1 (< 1) et/ou
- les halogénures d'acides monocarboxyliques, en particulier les chlorures d'acides monocarboxyliques,
- les halogénures d'acides polycarboxyliques de chaines carbonées ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10.

Lesdits acides minéraux ou organiques forts peuvent être des acides de Brönsted ou de Lewis. Les acides minéraux forts peuvent être en particulier des halogénures de sulfonyle, en particulier des chlorures de sulfonyle, tel que le chlorure de tosyle (chlorure de 4-toluène sulfonyle).

Les acides forts organiques peuvent être des acides organiques ou des anhydrides organiques halogénés dans la chaîne portant le groupement acide qui peut être, par exemple, carboxylique ou sulfonique. Dans ce cas, ledit halogène peut être choisi parmi Cl ou F. Comme exemples d'acides organiques forts convenables, on peut citer l'acide trichloroacétique ou trifluoroacétique ou trifluorométhanesulfonique (appelé aussi acide triflique).

Comme exemples convenables d'acides minéraux forts sans limitation, on peut citer : l'acide sulfurique ou le chlorure de tosyle.

Comme exemples d'halogénures d'acides monocarboxyliques (halogénure d'acyle), on peut citer : le chlorure de benzoyle ou le chlorure d'hexanoyle.

Comme exemples d'halogénures d'acides polycarboxyliques, on peut citer le chlorure de glutaroyle, d'adipoyle, de piméloyle, de subéroyle, de sébacyle ou de o-phtaloyle.

Selon une préférence particulière, ledit agent neutralisant est présent en quantité au moins stœchiométrique par rapport à l'indice d'amine résiduel, c'est-à-dire l'indice d'amine dudit ou desdits diamide(s) a) avant neutralisation, avec le produit de neutralisation restant in situ dans ledit ou lesdits diamide(s) ainsi traité(s).

Ledit oligomère b), si présent, peut en particulier être fonctionnalisé, de préférence avec une fonction acide carboxy ou il peut être non fonctionnalisé. Ledit oligomère b) peut être sélectionné parmi : polyamide, polyester, au moins un copolymère d'anhydride maléique ou d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec au moins un autre comonomère, en particulier copolymère parmi oligoéthylène maléinisé, résine de monomères vinyl aromatiques maléinisée ou copolymère d'anhydride maléique ou d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec au moins un monomère vinyl aromatique, de préférence copolymère styrène-anhydride maléique, copolymère styrène-acide (méth)acrylique, résine à base de monomères cycloaliphatiques maleinisées, cires semi-cristallines maléinisées, résine d'hydrocarbures (de pétrole) maléinisée, résine de colophane maléinisée y compris esters de colophane maléinisés. Parmi les oligomères préférés, on peut citer les polyamides et les copolymères d'anhydride maléique ou d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique avec au moins un autre comonomère, tel que le styrène ou des résines maléinisées comme citées ci-haut.

Ledit oligomère b), si présent, est exempt de tout groupement ou structure nucléophile, compte tenu du problème technique à résoudre défini ci-haut. Comme exemple de groupements exclus de la structure dudit oligomère, on peut citer, par exemple, l'amine ou l'hydroxyle. En fait, ledit oligomère b) ne doit pas pouvoir réagir avec un composant dans la composition réticulable d'application finale.

Plus particulièrement, ledit oligomère b), si présent, est un polyamide qui peut être présent en mélange avec ledit diamide a) par le fait qu'il a été préparé in situ à l'état fondu, après la préparation dudit diamide a) ou avant la préparation dudit diamide a), dans le même réacteur avec ledit traitement par un agent neutralisant appliqué audit mélange [a) + b)] à l'état fondu.

Selon une variante particulière, la présence dudit oligomère b) n'est pas essentielle dans ladite composition de diamide gras.

Les deux options d'additif, avec présence ou absence dudit oligomère b), présentent des performances excellentes de stabilité dans lesdites formulations sensibles aux nucléophiles, ceci tout en conférant auxdites formulations des performances rhéologiques satisfaisantes par une activation adaptée à la formulation. En effet, ladite activation peut dépendre de la composition de la formulation utilisée, en particulier de la nature du plastifiant et de la température d'activation, laquelle peut être adaptée à ladite formulation.

Selon une autre variante, ledit oligomère b) est présent dans ladite composition de diamide gras.

Le deuxième objet de l'invention concerne un procédé de préparation d'une composition à base de diamide telle que définie selon l'invention, lequel procédé comprend au moins les étapes suivantes et selon les deux options A) ou B) suivantes :

Procédé selon option A :

i) traitement de neutralisation à l'état fondu dudit diamide a) par ledit agent neutralisant, de sorte que l'indice d'amine exprimé en mg KOH/g soit inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,15, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05 et

ii) en option, si ledit oligomère b) est présent, mélange homogène à l'état fondu dudit diamide a) ainsi traité (neutralisé) de l'étape i) avec ledit oligomère b) à l'état fondu

iii) refroidissement du mélange de l'étape i) ou du mélange de l'étape ii) si b) est présent et micronisation par broyage mécanique ou par jet d'air, de préférence pour obtenir une taille moyenne en volume inférieure à 15 µm, plus préférentiellement inférieure à 10 µm.

Ladite taille peut être déterminée par diffraction laser.

Procédé selon option B, seulement si b) est présent :

i) mélange homogène à l'état fondu dudit diamide a) avec ledit oligomère b) à l'état fondu

ii) traitement de neutralisation à l'état fondu dudit mélange de l'étape i) par ledit agent neutralisant, de sorte que l'indice d'amine exprimé en mg KOH/g de diamide a) soit inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,15, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05,

iii) refroidissement du mélange ainsi traité de l'étape ii) et micronisation par broyage mécanique ou par jet d'air, de préférence pour obtenir une taille moyenne en volume inférieure à 15 µm, plus préférentiellement inférieure à 10 µm.

Selon une variante de ce procédé selon option B, ledit oligomère b) est un polyamide et ledit procédé comprend une étape de préparation dudit polyamide b) à l'état fondu, avant ou après la préparation dudit diamide a) in situ dans le même réacteur et conduisant au mélange homogène de a) et de b) selon ladite étape i), avant ledit traitement de neutralisation à l'état fondu selon l'étape ii).

Un troisième objet de l'invention concerne une composition réticulable qui comprend au moins une composition à base de diamide, telle que définie ci-haut selon l'invention ou obtenue par un procédé tel que défini ci-haut selon l'invention et dont (composition réticulable) au moins un des composants réactifs est sensible à la présence d'une fonctionnalité nucléophile telle qu'une amine.

Selon une première possibilité, ladite composition concerne une composition bicomposante ou monocomposante, laquelle comprend au moins un composant parmi : polyisocyanate, oligomère ou polymère modifié silane (porteur de terminaisons silanes bloquées), en particulier polyéther modifié silane ou polyuréthane modifié silane, polyépoxyde, silicone, polysulfure, polyanhydride ou acrylate multifonctionnel de fonctionnalité moyenne supérieure à 2, de préférence polyisocyanate, polyépoxyde, polyanhydride, polysulfure, acrylate multifonctionnel, plus préférentiellement polyisocyanate. Des oligomères ou polymères modifiés silane sont par exemple décrits dans « Formulating Adhesives & Sealants » de Bodo Müller et Walter Rath dans European Coatings Tech Files de 2010.

Dans le cas de l'acrylate multifonctionnel (MFA), la sensibilité est liée au fait que l'amine résiduelle peut réagir par addition de Michaël sur lesdites fonctions acrylates en formant des liaisons aminoacrylate par addition de l'amine sur l'insaturation acrylate et réticulant ainsi prématurément la composition à utiliser.

Dans d'autres cas, ladite amine peut réagir avec le liant principal, par exemple polyisocyanate, polyépoxyde ou polyanhydride ou catalyser la réaction de réticulation et donc accélérer de manière prématurée ladite réticulation, avec comme exemple de catalyse le cas de polysulfures. Donc, ladite sensibilité dudit composant peut se manifester, soit par un effet de réactivité ou par un effet de catalyse de ladite fonction nucléophile telle qu'une amine.

Selon une possibilité, ladite composition telle que décrite ci-haut concerne une composition pour des revêtements ou une composition de revêtements, en particulier

pour ou de peintures, encres, adhésifs ou une composition d'agents d'étanchéité, de mastics, de colles ou une composition de moulage en particulier pour composites.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation d'une composition à base de diamide telle que définie selon l'invention ou obtenue par un procédé de l'invention comme décrits ci-haut, comme additif de rhéologie, dans des compositions réticulables comprenant au moins un composant réactif sensible à une fonction nucléophile, en particulier dans des compositions réticulables dont au moins un des composants réactifs est sensible (c'est-à-dire réactif ou sensible par catalyse) à la présence d'une fonctionnalité nucléophile telle qu'une amine, compositions telles que décrites ci-haut.

Finalement, l'invention couvre un produit fini réticulé qui résulte de l'utilisation telle que définie ci-avant. Plus particulièrement, ledit produit est un film de revêtement, en particulier, un film de peinture, d'encre ou d'adhésif. Selon une autre possibilité, ledit produit peut être un joint d'agent d'étanchéité, de mastic ou de colle. Finalement, selon une autre option, ledit produit peut concerner (ou être) des pièces moulées, en particulier (des pièces moulées) de composite.

Les exemples qui suivent sont donnés à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et ne limitent en rien la portée de l'invention.

Partie Expérimentale

I - Matières premières utilisées

Tableau 1 : Matières premières utilisées

Produit	Fonction	Référence commerciale	Fournisseur
Acide 12-hydroxystéarique	Réactif	12-HSA	Jayant Agro
Acide hexanoïque	Réactif	Acide Hexanoïque 99%	Aldrich
Ethylène diamine	Réactif	Ethylènediamine ≥ 99,5% (GC)	Aldrich
Copolymère styrène-anhydride maléique	Réactif	SMA-1000®	Cray Valley HSC
Acide Sulfurique	Réactif	Sulfuric acid ACS reagent, 95.0-98.0%	Aldrich

diisocyanate de diphénylméthane et 4,4'-diisocyanate de diphénylméthane dans le Mesamoll®	Pré-polymère	Desmoseal® M280	Bayer
Alkylsulfonic phenyl ester	Plastifiant	Mesamoll®	Lanxess
Résine homopolymère polyvinylchloride	Charges	Solvin® 373 MC	Solvay
Titanium Dioxyde	Pigment	Ti-pure®	Dupont
$CaCO_3$ $MgCO_3$	Charges	Omya® BLH	Omya
Xylène	Solvant	Xylène	Brabant
diisocyanate de diphénylméthane et 4,4'-diisocyanate de diphénylméthane dans le Mesamoll®	Agent Capteur d'eau	Desmodur® VH20	Bayer
Dibutyltin diacetate (DBTA)	catalyseur	TIB KAT® 233	TIB
Tosyl isocyanate (monoisocyanate) tosyl chlorure	Agent Capteur d'eau	Ti Additive®	Bayer
Gamma-glycidoxypropyltriméthoxysilane	promoteur d'adhésion	Silquest® A-187	Momentive

II - Méthodes et tests utilisés

Test d'extrudabilité

Les mastics conditionnés en cartouches sont extrudés à l'aide d'un pistolet pneumatique (type 3M® Air-Operated Flexible Package Applicator) relié à un compresseur à air muni d'un manomètre permettant de contrôler le débit d'air comprimé allant de 250 ± 10 KPa (soit 2,5 bars ± 0,1 bar) lors de l'extrusion. On utilise une buse d'extrusion avec un orifice de diamètre de 5 ± 0,3 mm.

On mesure la masse d'échantillon extrudée pendant un intervalle de temps donné, ce qui permet de retrouver l'extrudabilité de l'échantillon exprimée en g/min.

Evaluation de la viscosité

Un viscosimètre type Brookfield® DV II + Pro est monté sur un moteur d'entrainement Helipath® et une aiguille en « T » (Mobile : Helipath® spindle set n°595) est fixée au viscosimètre à l'aide d'une connexion prévue à cet effet. Le moteur pilote monte et descend lentement, le viscosimètre permettant ainsi à l'aiguille en « T » de parcourir un trajet hélicoïdal de 30 secondes à travers l'échantillon, évitant ainsi la formation d'un canal. La viscosité de systèmes qui ne coulent pas ou qui ont une structure de gel tel que des mastics, peut ainsi être mesurée.

La viscosité est exprimée en mPa.s et mesurée toutes les 30 secondes (à mi-parcours de l'Helipath®) pendant 1'45 et pour trois vitesses de mobile : 1, 5 et 10 rpm.

Test de stabilité

Les mesures d'extrudabilité et de viscosité sont réalisées au départ et après un mois de stockage à 23°C. En fonction de ces deux mesures, on établit la stabilité de la rhéologie du mastic.

Test de résistance à la réticulation prématurée en cartouche

Les cartouches sont contrôlées au départ, après 3 jours de stockage et après un mois. Le test consiste à ouvrir la cartouche et à constater si le produit contenu à l'intérieur est extrudable. Le produit n'est plus extrudable s'il n'est pas fluide après ledit stockage.

III - Exemples comparatifs et selon l'invention

EXEMPLE 1 : comparatif

Dans un ballon de 1 litre, équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condenseur et d'un agitateur, on introduit sous un courant d'azote, 25,8 grammes d'éthylène diamine (soit 0,43 mole, 0,86 équivalent amine), 135,52 grammes d'acide hydroxy-12 stéarique (soit 0,43 mole, 0,43 équivalent acide), 49,94 grammes d'acide hexanoïque (soit 0,43 mole, 0,43 équivalent acide). Le mélange est chauffé à 200°C toujours sous courant d'azote. L'eau éliminée s'accumule dans le Dean Stark dès 150°C. La réaction est contrôlée par l'indice d'acide et d'amine. Lorsque les valeurs d'acide et d'amine sont respectivement de 5 et 3,5 mg KOH/g, le mélange réactionnel est refroidi à 150°C, puis déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est micronisé mécaniquement par broyage dans un broyeur à jet d'air et tamisage pour obtenir une granulométrie fine et contrôlée avec une taille moyenne obtenue de 7 µm.

EXEMPLE 2 : selon l'invention sans oligomère b)

Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, on introduit sous un courant d'azote, 25,8 grammes d'éthylène diamine (soit 0,43 mole, 0,86 équivalent amine), 135,52 grammes d'acide hydroxy-12 stéarique (soit 0,43 mole, 0,43 équivalent acide), 49,94 grammes d'acide hexanoïque (soit 0,43 mole, 0,43 équivalent acide). Le mélange est chauffé à 200°C toujours sous courant d'azote. L'eau éliminée s'accumule dans le Dean Stark dès 150°C. La réaction est contrôlée par l'indice d'acide et d'amine. Lorsque les valeurs d'acide et d'amine sont respectivement de 5 et 3,5 mg KOH/g, le mélange réactionnel est refroidi à 150°C et 0,65 g d'acide sulfurique est ajouté. L'indice d'amine contrôlé 30 minutes plus tard est inférieur à 0,01 mg KOH/g. Le mélange réactionnel est alors déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est micronisé dans un broyeur par jet d'air comme dans l'exemple 1 avec la même taille moyenne.

EXEMPLE 3 : selon l'invention avec oligomère b)

Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, on introduit sous un courant d'azote, 25,8 grammes d'éthylène diamine (soit 0,43 mole, 0,86 équivalent amine), 135,52 grammes d'acide hydroxy-12 stéarique (soit 0,43 mole, 0,43 équivalent acide), 49,94 grammes d'acide hexanoïque (soit 0,43 mole, 0,43 équivalent acide). Le mélange est chauffé à 200°C toujours sous courant d'azote. L'eau éliminée s'accumule dans le Dean Stark dès 150°C. La réaction est contrôlée par l'indice d'acide et d'amine. Lorsque les valeurs d'acide et d'amine sont respectivement de 5 et 3,5 mg KOH/g, le mélange réactionnel est refroidi à 150°C et 0,65 g d'acide sulfurique est ajouté. L'indice d'amine contrôlé 30 minutes plus tard est inférieur à 0,01 mg KOH/g. Le mélange réactionnel est alors refroidi à 150°C et 16 grammes de SMA® 1000 est ajouté, ayant une Tg (DSC, 2ième passage à 10°C/min) de 155°C. 30 minutes plus tard, le mélange du diamide et de l'oligomère SMA® est déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est micronisé comme dans l'exemple 1 avec la même taille moyenne (7 μ).

IV – Evaluation des performances rhéologiques dans une formulation de mastic « 1K-PU »

1 – Préparation des formulations de mastics 1K-PU

La préparation des formulations se fait à l'aide d'un mélangeur dit planétaire de laboratoire (type Molteni® EMD 1) muni d'un disque de dispersion et d'un racleur

permettant de mélanger des produits à très hautes viscosités mais aussi de disperser des poudres dans des systèmes non fluides. Il est équipé d'une pompe à vide permettant d'éviter l'entrée d'humidité lors de la dispersion. La température à l'intérieur du Molteni® EMD 1 est relevée par une sonde fixée au racleur et peut être régulée grâce à un bain.

Ce mélangeur permet de faire des batch de 2 kgs. Une fois le procédé terminé, le mastic est mis en cartouches.

Tableau 2 : Formulations de mastic « 1K-PU »

		% en poids			
Composants	Fonction	F1	F2	F3	F4
Desmoseal® M 280	Prépolymère	31,93	31,93	31,93	31,93
Mesamoll®	Plastifiant	19,51	19,51	19,51	19,51
Solvin® 373 MC	Charge	19,51	19,51	19,51	19,51
Exemple 1	Additif de Rhéologie	2,60	0	0	0
Exemple 2	Additif de Rhéologie	0	2,60	0	2,60
Exemple 3	Additif de Rhéologie	0	0	2,60	0
Omya® BLP	Charge	14,91	14,91	14,91	14,91
TiO_2	Pigment	3,9	3,9	3,9	3,9
Desmodur® VH 20	Agent Capteur d'eau	0,5	0,5	0,5	0,5
Xylène (A)	Solvant	3,9	3,9	3,9	3,9
Silquest® A 187	Promoteur d'adhésion	0,5792	0,5792	0,5792	0,5792
Additif TI	Agent Capteur d'eau	0,3968	0,3968	0,3968	0,3968
Xylène (B)	Solvant	2,224	2,224	2,224	2,224
TIB KAT® 233	Catalyseur	0,04	0,04	0,04	0,04
TOTAL		100	100	100	100

Pour illustrer l'invention et ses performances, 4 formulations : F1, F2, F3 et F4 ont été préparées (voir compositions de ces formulations dans le tableau 2). Dans une première étape et dans les proportions indiquées, le prépolymère et le plastifiant sont ajoutés et homogénéisés. Les charges, le pigment et les produits additifs à comparer micronisés (selon exemples 1, 2 ou 3) sont pesés et ajoutés dans une seconde étape. Le tout est maintenu sous vide pendant les phases de mélange. Pour l'activation des additifs comparés, la température du milieu est portée :

- autour de 50°C (c'est-à-dire 50 ± 2°C) pendant environ 30 minutes pour F1, F2.

- autour de 65°C (c'est-à-dire 65 ± 2°C) pendant environ 30 minutes pour F3, F4.

Lorsque celle-ci est terminée, le promoteur d'adhésion, le xylène (A) et les agents capteurs d'eau sont ajoutés et homogénéisés pendant 5 min. Enfin, on ajoute le catalyseur et le xylène (B) à une température proche de 45°C avant de décharger et mettre en cartouche le mastic.

2 - Résultats de l'évaluation de la stabilité, rhéologie et autres propriétés applicatives des formulations (tableaux 3, 4 et 5) :

Tableau 3 : Résultats d'extrudabilité et de viscosité à 1 jour

	à 1 jour	viscosité Brookfield Helipath® (mPa.s à 23°C)		
Formulation	Extrudabilité (g/min)	1 RPM	5 RPM	10 RPM
F1	900	45000	40000	44000
F2	850	40000	56000	44000
F3	55	2,00 E+06	9,70 E+05	6,50 E+05
F4	80	2,50 E+06	1,30 E+06	9,5 E+05

Tableau 4 : Résultats de résistance à la réticulation prématurée au stockage

	résistance à la réticulation en cartouche	
Formulation	Stabilité à 3 jours	Stabilité à 1 mois
F1	réticulé	réticulé
F2	Fluide - Extrudable	Fluide - Extrudable
F3	Fluide - Extrudable	Fluide - Extrudable
F4	Fluide - Extrudable	Fluide - Extrudable

Tableau 5 : Résultats d'extrudabilité et de viscosité à 1 mois

	à 1 mois	viscosité Brookfield Helipath® (mPa.s) à 23°C		
Formulation	Extrudabilité (g/min)	1 RPM	5 RPM	10 RPM
F1	non extrudable (réticulé)	(réticulé)	(réticulé)	(réticulé)
F2	800	40000	46000	42000
F3	25	2,56 E+06	1,50 E+06	9,96 E+05
F4	40	3,00 E+06	1,50 E+06	1,00 E+06

On peut observer, à partir de ces résultats comparatifs, que la formulation F1 à base du produit additif selon l'exemple 1 (comparatif) est instable au bout de 3 jours de stockage et aboutit à un produit réticulé de manière irréversible et non utilisable.

La formulation F2, à base du produit selon l'exemple 2 (invention sans l'oligomère b)), présente une très bonne stabilité au bout d'un mois de stockage avec une activation à basse température (50°C dans la formulation F2) se traduisant par une viscosité à bas gradient (1 rpm) après un mois de stockage, de 40 Pa.s. Par contre, la réalisation de l'activation à plus haute température avec la formulation F4 (65°C dans la formulation F4) permet une activation beaucoup plus performante dans le même milieu (composition) que F2, cette performance se traduisant par une viscosité d'environ 75 fois plus élevée et à 3 E+06 mPa.s (3000 Pa.s).

La formulation F3 à base du produit additif selon l'exemple 3 (selon l'invention avec oligomère b)) permet également une stabilité sans aucun problème au bout de 1 mois de stockage. Sa viscosité à bas gradient (1 rpm) au bout de 1 mois de stockage est assez élevée et de 2500 Pa.s ce qui est plus élevé que celle de la formulation F2 et presque aussi bonne que F4.

Ces résultats démontrent clairement que les formulations comprenant des additifs selon l'invention présentent une excellente stabilité au stockage après 1 mois de stockage, tout en présentant des performances rhéologiques très satisfaisantes conférées par ledit additif après une activation convenable.

REVENDICATIONS

1. Composition à base de diamide d'acide gras, caractérisée en ce qu'elle comprend et en particulier consiste :

a) de 92 à 100% en poids d'un ou plusieurs diamides d'acide gras, le(s)dit(s) diamide(s) étant traité(s) in situ par un agent neutralisant, de sorte à réduire le taux résiduel d'amine dans lesdits un ou plusieurs diamides d'acide gras, à un indice d'amine résiduelle exprimé en mg KOH/g qui reste inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,15, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05,

b) en option, 1 à 8% en poids d'au moins un oligomère amorphe ou semi-cristallin de Tg supérieure à 60°C, de préférence supérieure à 70°C,

sous condition que, si ledit oligomère b) est présent, la somme des % en poids a) + b) soit égale à 100% en poids de ladite composition à base de diamide et en ce que a) et b) soient miscibles en mélange, en particulier à l'état fondu et que ledit oligomère b) soit exempt de tout groupement ou structure nucléophile.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend et en particulier consiste :

a) de 92 à 99% en poids d'un ou plusieurs desdits diamides d'acide gras,

b) de 1 à 8% en poids dudit oligomère.

3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que la masse moyenne en nombre Mn dudit oligomère b) est inférieure à 10000 et de préférence inférieure à 5000.

4. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit diamide a) est symétrique et correspond au produit de réaction d'une mole de diamine linéaire aliphatique en C_2 à C_6 avec deux moles d'acide 12-hydroxy stéarique (12-HSA).

5. Composition selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que ledit diamide a) comprend au moins un diamide dissymétrique qui correspond au produit de réaction d'une mole de diamine linéaire aliphatique en C_2 à C_6 avec une mole d'acide 12-hydroxy stéarique (12-HSA) et une mole d'acide monocarboxylique en C_5 à C_{12}.

6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que ledit agent neutralisant comporte au moins une fonction réactive avec ladite amine résiduelle de sorte que le(s) diamide(s) neutralisé(s) a ou ont en final un indice d'amine tel que défini selon la revendication 1 et de préférence ayant un point d'ébullition d'au moins 130°C et plus préférentiellement d'au moins 150°C.

7. Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que ledit agent neutralisant est sélectionné parmi :

- les acides forts minéraux ou organiques, en particulier les acides ayant un pka < 2 et de préférence < 1 et/ou
- les halogénures d'acides mono carboxyliques, plus préférentiellement les chlorures d'acides monocarboxyliques
- les halogénures d'acides polycarboxyliques de chaines carbonées ayant un nombre d'atomes de carbone inférieur à 10.

8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce ledit agent neutralisant est présent en quantité au moins stœchiométrique par rapport à l'indice d'amine résiduel, avec le produit de neutralisation restant in situ dans ledit ou lesdits diamide(s) ainsi traité(s).

9. Composition selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que ledit oligomère b) est fonctionnalisé, de préférence avec une fonction acide carboxy ou qu'il est non fonctionnalisé.

10. Composition selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que si présent, ledit oligomère b) est sélectionné parmi : polyamide, polyester, au moins un copolymère d'anhydride maléique ou d'acide acrylique ou méthacrylique avec au moins un autre comonomère, en particulier copolymère parmi oligoéthylène maléinisé, résine de monomères vinyl aromatiques maleinisée ou copolymère d'anhydride maléique ou d'acide acrylique ou méthacrylique avec au moins un monomère vinyl aromatique, de préférence copolymère styrène-anhydride maléique, copolymère styrène-acide (méth)acrylique, résine à base de monomères cycloaliphatiques maleinisée, cires semi-cristallines maléinisées, résine d'hydrocarbures (de pétrole) maléinisée, résine de colophane maléinisée y compris esters de colophane maléinisés.

11. Composition selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que si présent, ledit oligomère b) est un polyamide présent en mélange avec ledit diamide a) par le fait qu'il a été préparé in situ à l'état fondu après la préparation du diamide a) ou avant la préparation dudit diamide a), dans le même réacteur avec ledit traitement par un agent neutralisant appliqué audit mélange [a) + b)] à l'état fondu.

12. Procédé de préparation d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes et selon option A) :

i) traitement de neutralisation à l'état fondu dudit diamide a) par ledit agent neutralisant, de sorte que l'indice d'amine exprimé en mg KOH/g soit inférieur à

0,5, de préférence inférieur à 0,15, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05 et

ii) en option, si b) est présent, mélange homogène à l'état fondu dudit diamide a) ainsi traité (neutralisé) de l'étape i) avec ledit oligomère b) à l'état fondu

iii) refroidissement du mélange de l'étape i) ou du mélange de l'étape ii) si b) est présent et micronisation par broyage mécanique ou par jet d'air, de préférence pour obtenir une taille moyenne en volume inférieure à 15 µm, plus préférentiellement inférieure à 10 µm.

13. Procédé de préparation d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il comprend au moins les étapes suivantes selon option B), seulement si ledit oligomère b) est présent :

i) mélange homogène à l'état fondu dudit diamide a) avec ledit oligomère b) à l'état fondu

ii) traitement de neutralisation à l'état fondu dudit mélange de l'étape i), par ledit agent neutralisant, de sorte que l'indice d'amine exprimé en mg KOH/g de diamide a), soit inférieur à 0,5, de préférence inférieur à 0,15, plus préférentiellement inférieur à 0,1 et encore plus préférentiellement inférieur à 0,05

iii) refroidissement du mélange ainsi traité de l'étape ii) et micronisation par broyage mécanique ou par jet d'air, de préférence pour obtenir une taille moyenne en volume inférieure à 15 µm, plus préférentiellement inférieure à 10 µm.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que ledit oligomère b) est un polyamide et qu'il comprend une étape de préparation dudit polyamide b) à l'état fondu, avant ou après la préparation dudit diamide a), in situ dans le même réacteur et conduisant au mélange homogène de a) et de b) selon ladite étape i), avant ledit traitement de neutralisation à l'état fondu selon l'étape ii).

15. Composition réticulable, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une composition à base de diamide telle que définie selon l'une des revendications 1 à 11 ou obtenue par un procédé tel que défini selon la revendication 13 à 14 et en ce qu'au moins un des composants réactifs de ladite composition est sensible à la présence d'une fonctionnalité nucléophile telle qu'une amine.

16. Composition selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition bicomposante ou monocomposante, laquelle comprend au moins un composant parmi : polyisocyanate, oligomère ou polymère modifié silane, en particulier polyéther modifié silane ou polyuréthane modifié silane, polyépoxyde, silicone, polysulfure, polyanhydride ou acrylate multifonctionnel de fonctionnalité moyenne

supérieure à 2, de préférence polyisocyanate, polyépoxyde, polyanhydride, polysulfure ou acrylate multifonctionnel, plus préférentiellement polyisocyanate.

17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une composition pour revêtements ou une composition de revêtements, en particulier pour ou de peintures, encres, adhésifs ou une composition d'agents d'étanchéité, de mastics, de colles ou une composition de moulage en particulier pour composites.

18. Utilisation d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 1 à 10 ou obtenue par un procédé tel que défini selon la revendication 12 à 14, comme additif de rhéologie, dans des compositions réticulables comprenant au moins un composant réactif sensible à une fonction nucléophile, en particulier dans des compositions réticulables telles que définies selon la revendication 14 ou 15.

19. Produit fini réticulé, caractérisé en ce qu'il résulte de l'utilisation telle que définie selon la revendication 18.

20. Produit selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un film de revêtement, en particulier de peinture, d'encre ou d'adhésif.

21. Produit fini selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un joint d'agent d'étanchéité, de mastic ou de colle.

22. Produit fini selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'il s'agit de pièces moulées, en particulier de composite.