

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 09808

(54) Procédé pour revêtir un substrat à surface poreuse d'une pellicule de composition de revêtement durcissable par perméation de vapeur.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 08 J 7/04; 7/12; C 08 G 18/18; 18/32; 18/48;
18/42; 18/72; B 32 B 15/08; 27/36; 27/40;

(22) Date de dépôt..... B 62 D 29/04.
4 juin 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *EUA, 5 juin 1981, n° 06/270,896.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 49 du 10-12-1982.

(71) Déposant : Société dite : ASHLAND OIL, INC., résidant aux EUA.

(72) Invention de : James R. Blegen, Eugene L. Bulgozdy et Helmut H. Zapfe.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour revêtir un substrat à surface poreuse d'une pellicule de composition de revêtement durcissable par perméation de vapeur.

Plus particulièrement, l'invention concerne des revêtements
5 pour substrats à surface poreuse et un revêtement amélioré qui présente un aspect de surface amélioré et qui est dépourvu de défauts de surface.

Les substrats à surface poreuse auxquels s'applique l'invention comprennent les substrats qui ont des surfaces présentant un grand nombre de microfissures, de piqûres ou d'autres défauts qui
10 ont de façon typique des dimensions si petites qu'on ne peut pas les voir à l'oeil nu, bien que des trous et des défauts visibles puissent également être présents. De façon typique, ces défauts de surface sont dus aux techniques utilisées pour la fabrication du substrat et/ou aux limitations physiques ou chimiques propres aux ingrédients utilisés
15 pour la fabrication du substrat. Des exemples caractéristiques de substrats à surface poreuse sont ceux constitués de compounds de moulage en feuille, de prémixes et de matières semblables. Ces compositions qui sont souvent à base de polyester avec des additifs empêchant le retrait peuvent contenir des fibres de verre ou d'autres renfor-
20 cements fibreux et lors du durcissement des ingrédients elles forment un élément final dont la surface présente un très grand nombre de micropores ou de microfissures. Il est bien connu que des matières plastiques additionnelles peuvent avoir une surface poreuse et on peut classer, selon l'invention, certains types de panneaux de fibres ou similaires
25 transformés, parmi les substrats à surface poreuse. Il est également concevable que même certains métaux puissent avoir une surface poreuse.

Les articles manufacturés, par exemple ceux faits de compounds de moulage en feuille, qui présentent une porosité super-
30 ficielle ou les substrats à surface poreuse auxquels s'applique l'invention peuvent être très petits comme c'est le cas des éléments intérieurs moulés pour automobiles ou être très gros comme c'est le cas des carrosseries entières ou d'autres grosses pièces pour voitures et camions. Un problème qui se pose actuellement aux fabricants de ces
35 pièces est leur revêtement. De façon typique, on applique un agent

primaire à la pièce à surface poreuse et on durcit par chauffage la pellicule appliquée. Malheureusement, la diminution de la viscosité de la pellicule appliquée lors des stades initiaux du durcissement par chauffage ou de la cuisson peut provoquer la pénétration du revêtement dans les défauts de surface. Lorsque la température de la pellicule s'élève au cours du cycle de cuisson, le solvant du revêtement dans les petits pores ou les petites fissures gonfle ou s'échappe par suite de la température élevée du cycle de cuisson ou l'air emprisonné dans les micropores s'échappe ce qui forme des cratères ou des piqûres dans le revêtement. Il n'est pas rare que ces revêtements cloqués aient une si mauvaise qualité qu'il faille poncer la pièce et former à nouveau plusieurs revêtements. Il est évident que cela est coûteux et d'un mauvais rendement. On cherche donc dans l'art à résoudre ces problèmes ainsi que d'autres associés aux revêtements des substrats à surface poreuse.

L'invention concerne un procédé pour revêtir un substrat à surface poreuse d'une pellicule d'une composition de revêtement durcissable et pour durcir cette pellicule. Ce procédé comprend l'application d'une pellicule d'une composition de revêtement au substrat à surface poreuse, cette composition de revêtement comprenant un composé à fonction phénol et un agent de son durcissement de type multi-isocyanate. Le substrat revêtu est exposé à des vapeurs d'une amine tertiaire catalytique pour durcir rapidement la pellicule appliquée à la température ordinaire. De préférence, la composition de revêtement contient de plus des charges ou des ingrédients inertes pour améliorer son adhérence au substrat à surface poreuse et pour obtenir les effets classiques des charges.

Les avantages de l'invention comprennent le durcissement rapide du revêtement à la température ordinaire. Un autre avantage est la production d'une pellicule qui présente moins de piqûres ou de cloques que les revêtements classiques durcis à chaud des substrats à surface poreuse. Un autre avantage est que le revêtement du substrat à surface poreuse est plus brillant, plus propre et reflète plus nettement les images que les revêtements durcis à chaud classiques. Un autre avantage est que ces compositions de revêtement conviennent de

façon idéale comme agent primaire des substrats à surface poreuse et qu'on peut leur appliquer un revêtement de surface, ce revêtement de surface masquant mieux les défauts de surface sous-jacents caractéristiques des agents primaires durcis à chaud revêtant des substrats à surface poreuse.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront à la description détaillée qui suit.

Les substrats à surface poreuse sont ci-après décrits plus particulièrement relativement aux compounds de moulage en feuilles qui constituent des substrats typiques à surface poreuse se prêtant particulièrement bien aux revêtements, selon les principes de l'invention. Selon la définition des normes ASTM, un compound de moulage en feuilles (sheet molding compound) est un compound de moulage sous forme d'une feuille comprenant une résine thermodurcissable, un renforcement fibreux et les additifs nécessaires à la mise en oeuvre ou aux performances du produit ; par exemple, une résine, un catalyseur, un épaississeur, un agent de démoulage, une charge en particules, un pigment et un agent limitant le retrait. Il convient cependant de noter que cette description n'est qu'illustrative et nullement limitative. Il convient également de savoir que le phénomène de durcissement, qui crée l'aspect amélioré des revêtements sur les substrats à surface poreuse, peut être séparé de la conception du polymère qui crée les propriétés générales souhaitables de la pellicule appliquée durcie. Ainsi, les revêtements durcis au moyen du système durcissable par perméation de vapeur présentent une surface nettement plus lisse et plus brillante que les revêtements durcis par chauffage classiques. Les revêtements de surface brillants qui leur sont appliqués créent également un aspect global des images qui est plus net, plus clair et plus brillant qu'avec les revêtements durcis à chaud classiques (par exemple des brillances à 20° de 84 pour un revêtement de surface acrylique sur un agent primaire durci par perméation de vapeur et de 78,5 pour le même revêtement de surface sur un agent primaire durci à chaud de type uréthane ont été mesurées, avec des valeurs de 10 pour l'agent primaire durci par perméation de vapeur et de 1 pour l'agent primaire durci à chaud de type uréthane). De plus, la visibi-

- lité des défauts de surface est encore réduite lorsqu'on observe le revêtement durcissable par perméation de vapeur ou un revêtement de surface qui le recouvre. Ces effets améliorés sont dus aux revêtements durcis selon les techniques de perméation de vapeur pratiquement
- 5 indépendamment du polymère particulier utilisé dans le revêtement. Bien que l'on ait proposé diverses théories pour expliquer pourquoi les techniques de durcissement par perméation de vapeur permettent d'obtenir de telles caractéristiques remarquables sur les substrats à surface poreuse, une explication précise n'a pas été jusqu'ici obtenue.
- 10 Les théories couramment admises que l'on peut exposer ici à titre illustratif mais nullement limitatif exposent qu'en l'absence d'application de chaleur, le revêtement ne se fluidifie pas en remplissant les microfissures ou les pores si bien que sa pénétration est limitée. Même si des pores sont remplis par la composition de revêtement, le
- 15 durcissement qui s'effectue à la température ordinaire est si rapide qu'il n'y a pas de vaporisation ou de volatilisation rapide, à partir de la pellicule, d'air ou de solvant volatil emprisonnés. Donc, les défauts de surface sont masqués ou recouverts de façon plus efficace. Le durcissement rapide, par exemple en une durée aussi faible que
- 20 15 à 30 s, constitue apparemment la clé du succès du système durcissable par perméation de vapeur utilisé dans l'invention.

- Selon le substrat particulier à revêtir et l'emploi auquel on le destine, on peut choisir, pour obtenir des propriétés déterminées, des polymères et des systèmes de réticulation spéciaux.
- 25 Donc, les avantages de l'invention qui permet d'obtenir une pellicule ayant un meilleur aspect visuel et une diminution importante des défauts de surface, sont obtenus indépendamment de beaucoup des propriétés de la pellicule qui peuvent découler de la nature particulière des ingrédients de la composition de revêtement. On peut donc
- 30 composer un système de revêtement qui est souple, rigide, résistant aux brouillards salins ou à la rouille, résistant à l'écaillage ou présentant des propriétés souhaitables semblables, indépendamment de l'obtention des améliorations d'aspect réalisées selon l'invention par l'emploi d'un système durcissable par perméation de vapeur. Cette
- 35 grande indépendance de ces deux critères est un phénomène unique dans l'industrie du revêtement et constitue un avantage particulier de l'invention.

On a mis au point une grande diversité de compositions de revêtements classiques durcissables par perméation de vapeur et elles conviennent à l'emploi dans l'invention. On doit cependant noter que l'on peut mettre au point selon les préceptes de l'invention des compositions de revêtement durcissables par perméation de vapeur composées spécialement.

Le durcissement par perméation de vapeur est un procédé pour durcir les polymères polyhydroxylés avec un agent de durcissement de type multi-isocyanate par exposition à des vapeurs d'amine tertiaire catalytique à la température ordinaire. Les caractéristiques du durcissement par perméation de vapeur comprennent généralement des durées de durcissement extrêmement brèves ayant souvent une valeur aussi faible qu'environ 15-30 s et la possibilité d'effectuer le durcissement du polymère à la température ordinaire. On préfère comme polymères polyhydroxylés les polymères à groupes hydroxy aromatiques pour accroître la vitesse de durcissement en présence des vapeurs d'amine tertiaire catalytique et pour obtenir une composition de l'agent de durcissement de type polyisocyanate et du polymère polyhydroxylé ayant des durées de stabilité en emballage importantes sans qu'un inhibiteur de polymérisation soit nécessaire. On a précédemment proposé des compositions de revêtements durcissables par perméation de vapeur et ces compositions, souvent sous une forme modifiée, peuvent être utilisées pour revêtir les substrats à surface poreuse selon les principes de l'invention. Par exemple, le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 967 117 décrit un revêtement composé d'un polyester polyhydroxylé et d'un polyisocyanate que l'on durcit en présence d'une amine tertiaire ou d'une phosphine gazeuses. Les brevets des Etats-Unis d'Amérique n° 3 409 579, n° 3 429 848 et n° 3 676 392 décrivent des résines de type phénol-aldéhyde particulièrement utiles comme compositions de liaison pour durcir des noyaux de fonderie. Un polyester à fonction hydroxylique peut être terminé avec de l'acide hydroxybenzoïque comme indiqué dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 836 491, un phénol peut réagir avec une résine insaturée comme décrit dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 822 226 ou un polymère de type époxy terminé avec l'acide hydroxybenzoïque comme décrit dans le

des Etats-Unis d'Amérique n° 3 789 044. Le brevet britannique n° 1 351 881 modifie une résine de type polyhydroxy, polyépoxy ou polycarboxy avec le produit de la réaction d'un phénol et d'un aldéhyde. Le brevet britannique n° 1 369 351 propose un composé de type hydroxy ou époxy que l'on fait réagir avec l'acide diphénolique. De plus, la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 06/216 323 déposée le 15 décembre 1980 par la demanderesse propose un polymère flexible de type polyester spécialement conçu convenant de façon idéale pour revêtir des substrats flexibles. De plus, la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 252 844 déposée le 10 avril 1981 par Linden et Kathlriya propose une composition de revêtement constituée de pyrocatechol ou d'un composé d'addition dérivant du pyrocatechol et d'un agent de réticulation de type multi-isocyanate pour des compositions de revêtement durcissables par perméation de vapeur. De plus, la demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 240 984 déposée le 5 mars 1981 par Linden propose des composés d'addition d'acide hydroxybenzoïque et d'époxyde pour former des polyols convenant remarquablement bien à la technique de durcissement par perméation de vapeur.

Comme l'exposé de l'art précédent le montre, il existe diverses compositions de revêtements durcissables par perméation de vapeur. Bien entendu des modifications des compositions figurant dans ces références peuvent être nécessaires pour adapter les compositions à des substrats particuliers à surface poreuse et à l'emploi auquel on destine les articles manufacturés à partir de ces substrats à surface poreuse. Cependant ces modifications sont de la compétence de l'homme de l'art.

Bien que les diverses compositions de revêtements préparées selon l'art puissent convenir à l'emploi dans l'invention, certaines modifications des compositions se sont révélées être très avantageuses. Un problème éventuel observé lors de la mise au point de l'invention a été que parfois le revêtement durci par perméation de gel sur le substrat à surface poreuse manque d'adhérence. Il semble que ce manque d'adhérence puisse être dû à un retrait excessif de la pellicule dû à la rapidité de son durcissement, bien que d'autres explications soient possibles. Un procédé actuellement

préférée pour assurer l'absence d'un retrait excessif de la pellicule et la perte d'adhérence comprend l'emploi de matières inertes ou de charges dans la composition de revêtement. Ces matières inertes ou charges sont par ailleurs avantageuses dans les compositions de revêtement de l'invention en raison de leur effet de charge si bien que généralement elles ne nuisent pas aux propriétés souvent souhaitables des revêtements. Ces matières inertes ou charges comprennent par exemple des argiles telles que le kaolin, l'amiant, le carbonate de calcium, l'oxyde de chrome, le sulfate de baryum, l'oxyde de fer, le sulfate de calcium, le talc, le mica, les silices, la dolomie, l'oxyde d'antimoine, le dioxyde de silicium, le sulfure de cadmium, le séléniure de cadmium, le chromate de plomb, le chromate de zinc, le titanate de nickel, la terre de diatomées, les fibres de verre, la poudre de verre, les sphères de verre et similaires, ainsi que leurs mélanges. Ces matières inertes, diluants, charges ou composés semblables portant d'autres noms (y compris les charges organiques appropriées, par exemple les matières thermoplastiques) peuvent être inertes dans le système, constituer un pigment inhibant la corrosion (par exemple divers chromates) ou avoir d'autres fonctions particulières (par exemple promoteurs d'adhérence). Cependant ces charges sont sous forme de particules et sont non volatiles dans la composition de revêtement. Il convient de noter que certaines charges peuvent dans certains cas avoir tendance à favoriser la réaction de durcissement et à réduire la durée de stabilité en emballage de la composition de revêtement et que par conséquent on doit établir un équilibre entre cette action favorisant le durcissement et les autres effets bénéfiques que peut apporter l'incorporation de tels ingrédients actifs à la composition de revêtement.

Le composé à fonction hydroxy aromatique précité peut être un polyester, un polyéther, un copolymère acrylique, ou tout autre monomère oligomère ou polymère classique. Il est cependant important dans la conception de la résine que le composé à fonction phénol soit pratiquement dépourvu de radicaux hydroxy aliphatiques réactifs. Les radicaux hydroxy aliphatiques diminuent la durée de stabilité en emballage de la composition de revêtement et sont plus

lents à durcir avec l'agent de durcissement de type isocyanate en présence du catalyseur. Donc, les radicaux hydroxy aliphatiques éventuels du composé à fonction hydroxy aromatique doivent être suffisamment masqués (empêchement stérique) pour qu'ils soient essentiellement inertes dans la réaction de durcissement avec l'isocyanate.

Les agents de réticulation de type multi-isocyanate provoquent une réticulation avec les radicaux hydroxy aromatiques du polymère sous l'effet d'une amine tertiaire à l'état de vapeur pour former des liaisons uréthanes et durcir le revêtement. Les isocyanates aromatiques sont nécessaires à l'obtention de la réaction rapide désirée en présence des vapeurs d'amine tertiaire catalytique à la température ordinaire. Pour obtenir des revêtements à performances élevées, la coloration initiale ainsi que l'altération de la couleur dues à la lumière solaire peuvent être réduites au minimum par incorporation d'au moins une teneur modérée d'isocyanate aliphatique à l'agent de durcissement. Bien entendu, on utilise des isocyanates polymères pour réduire les vapeurs toxiques des isocyanates monomères. De plus, des compositions d'isocyanate modifiées par un alcool ou modifiées d'autres façons peuvent être utiles dans l'invention. De préférence, les multi-isocyanates utilisés dans la composition de revêtement de l'invention ont environ 2 à 4 radicaux isocyanato. Des multi-isocyanates appropriés utiles dans l'invention comprennent par exemple le diisocyanate d'hexaméthylène, le diisocyanate de toluène (TDI), le diisocyanate de diphenylméthane (MDI), le polyméthyl polyphényl isocyanate (MDI polymère ou PAPI), les diisocyanates de m- et de p-phénylène, le diisocyanate de bitolylène, le triisocyanate de triphénylméthane, le thiophosphate de tris(isocyanato-4-phényle), le diisocyanate de cyclohexane (CHDI), le bis-(isocyanatométhyl) cyclohexane (H_6 XDI), le diisocyanate de dicyclohexylméthane (H_{12} MDI), le diisocyanate de triméthylhexane, le diisocyanate d'acide dimère (DDI), le diisocyanate de dicyclohexylméthane, et leurs dérivés diméthyliques, le diisocyanate de triméthylhexaméthylène, le diisocyanate de lysine et son ester méthylique, le diisocyanate d'isophorone, le diisocyanate de méthylcyclohexane, le diisocyanato-1,5 naphthalène, le triisocyanate de triphénylméthane, le diisocyanate de xylylène et de xylène et leurs

dérivés méthyliques, les polyméthylène polyphényl isocyanates, le diisocyanato-2,4 chlorobenzène et similaires ainsi que leurs mélanges. Les polyisocyanates aromatiques et aliphatiques dimères, trimères, oligomères et polymères (y compris les dérivés de type biuret et isocyanurate), et les prépolymères à fonction isocyanate existent souvent à l'état préconditionné et peuvent être utilisés sous cette forme dans l'invention.

Le rapport des équivalents en hydroxyle aromatique du composé à fonction phénol aux équivalents d'isocyanate de l'agent de réticulation de type multi-isocyanate peut de façon générale être compris entre environ 0,5/1 et 1/2, mieux de 1/1 à 1/2 et de préférence d'environ 1/1,1 à 1/1,3. La valeur précise de ce rapport ou indice d'isocyanate dépend de l'application particulière à laquelle on destine la composition de revêtement. Pour des densités de réticulation élevées ou des équivalents en isocyanate élevés, on obtient des pellicules plus dures mais relativement non flexibles tandis que pour des densités de réticulation plus faibles ou des équivalents en isocyanate plus faibles la flexibilité des pellicules s'accroît. L'optimisation de la propriété particulière ou de la combinaison de propriétés désirées peut être déterminée comme connu de l'homme de l'art.

Généralement un solvant ou véhicule de la composition de revêtement est nécessaire et ce solvant peut être un solvant organique volatil ou un solvant aqueux. Des solvants organiques typiques comprennent par exemple la méthyléthylcétone, l'acétone, la méthylisobutylcétone, l'acétate de l'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol, le xylène, le toluène et similaires et souvent leurs mélanges. La proportion de solvant et par conséquent la teneur en matières sèches non volatiles de la composition de revêtement dépend de facteurs tels que le mode d'application, la viscosité d'application désirée et similaires.

On peut incorporer divers additifs à la composition de revêtement. La composition de revêtement peut contenir des pigments opacifiants comme par exemple le dioxyde de titane. De plus, la composition de revêtement peut contenir des pigments inhibant la corrosion, des plastifiants, des agents d'écoulement, des agents

tensio-actifs, des pigments tinctoriaux et une grande diversité d'additifs classiques pour revêtements. La composition de revêtement finalement préparée (résine à fonction phénol, agent de durcissement, solvant et additifs éventuels) a une excellente durée de stabilité
5 en emballage d'au moins 4 h dans un emballage ouvert et atteignant souvent 8 à 18 h ou plus.

La composition de revêtement de l'invention peut être durcie en présence d'une amine tertiaire, telle que par exemple la triéthylamine, la diméthyléthylamine, la cyclohexyldiméthylamine, la
10 méthyldiéthylamine et similaires, par exposition pendant des durées comprises entre une valeur aussi faible que 5 s et 30 s ou plus (par exemple environ 2 min), les pellicules épaisses, atteignant par exemple 0,067-0,102 mm à l'état humide, étant souvent soumises à un chauffage, par exemple entre 90 et 120°C, pour évaporer l'excès de
15 solvant volatil de la pellicule appliquée. La composition de revêtement ainsi durcie peut être manipulée immédiatement sans risques de poissage ou d'adhérence indésirables de la pellicule durcie.

Dans la pratique de l'invention, on applique la composition de revêtement au substrat par enduction directe au rouleau ou
20 enduction à rideau avec ou sans racle, enduction avec cylindres à friction, atomisation (par exemple pulvérisation) ou une technique classique semblable. L'emploi d'un appareil de pulvérisation à deux têtes est inutile car la composition de revêtement de l'invention présente une excellente durée de stabilité en emballage. Après appli-
25 cation de la pellicule au substrat, on fait passer le substrat à travers une zone ou région contenant la vapeur d'amine tertiaire. Des exemples de chambres de durcissement à la vapeur pour durcir à la vapeur le revêtement comprennent celles décrites dans les brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 851 402 et n° 3931 684. Les vapeurs
30 d'amine tertiaire sont mélangées avec un gaz porteur, par exemple un gaz inerte comme l'azote ou le dioxyde de carbone, pour faciliter leur dispersion dans la chambre de durcissement et pour réduire au minimum les risques d'explosion. L'atmosphère de la chambre de durcissement contient normalement les vapeurs d'amine tertiaire en une
35 quantité comprise entre environ 2 % et 12 %, les concentrations en

catalyseur comprises dans la gamme de 4 à 8 % étant préférées. On peut effectuer la totalité des opérations allant du revêtement au durcissement du substrat revêtu à la température ordinaire.

- Le revêtement durci sur le substrat à surface poreuse
- 5 peut constituer le revêtement final ou peut servir de revêtement primaire sur lequel on applique un revêtement de surface ou revêtement final. Ce revêtement de surface peut être fait d'une composition de revêtement classique aqueuse, non aqueuse, en poudre ou similaires, durcie selon des techniques classiques utilisant par exemple la
- 10 chaleur, un rayonnement ionisant (faisceau d'électrons) ou des rayons ultraviolets, ou selon des techniques de durcissement par perméation de vapeur. Par exemple, lorsque le substrat à surface poreuse est constitué d'un compound de moulage en feuille moulé sous forme d'un élément d'automobile tel qu'une carrosserie ou d'une autre partie
- 15 d'un camion, on utilise classiquement une peinture acrylique pour former un revêtement de surface sur le revêtement primaire durci par perméation de vapeur de l'invention. Le revêtement primaire durci et le revêtement de surface durci qui y est appliqué présentent tous deux une surface nettement plus lisse et plus brillante que celle obtenue
- 20 avec des compositions de revêtement pratiquement équivalentes que l'on a durcies par chauffage sur le substrat à surface poreuse. Les images réfléchies par le revêtement primaire ou le revêtement de surface sont plus nettes plus claires et plus brillantes et les défauts de surface typiques des revêtements primaires durcis par chauffage
- 25 sont mieux cachés ou couverts que dans le cas de revêtements primaires classiques durcis par chauffage. De plus, on a déterminé que le revêtement primaire durci par perméation de vapeur de l'invention portant un revêtement de surface et appliqué à un élément en compound de moulage en feuilles confère une excellente protection contre la conden-
- 30 sation de l'humidité même pour des pellicules très minces, épaisses par exemple de 0,0076 à 0,0254 mm, sans disparition de la brillance ni cloquage pendant des durées prolongées par exemple de 10 mois et plus. Egalement les essais de résistance aux gravillons et à l'écaillage ont montré que le système de revêtement de l'invention pouvait être
- 35 supérieur aux revêtements durcis par chauffage classiques. Ces

caractéristiques des substrats à surface poreuse revêtue selon l'invention constituent une combinaison unique en son genre de propriétés que ne permettait pas de prévoir la technologie classique de durcissement par perméation de vapeur.

5 Comme l'élément en compound de moulage en feuille peut être adjacent à un élément fait de métal, d'un panneau de fibres, d'un panneau de particules de matière résineuse ou similaires, il est souhaitable que le revêtement primaire présente de bonnes performances sur cette autre matière. Ces performances telles que l'inhibition de la
10 corrosion, la résistance à l'humidité etc. ont été mises en évidence et constituent des avantages additionnels de l'invention. Le revêtement peut de plus être utilisé comme revêtement de surface ainsi que comme revêtement primaire quelle que soit la nature du substrat à revêtir.

L'invention est illustrée par les exemples non limitatifs
15 suivants dans lesquels, sauf indication contraire, les parties et pourcentages sont exprimés en poids.

EXEMPLE 1

On synthétise plusieurs polyols (à fonction hydroxy aromatique) selon le mode réactionnel général décrit dans l'exemple 1 de la
20 demande de brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 216 323 précitée si ce n'est que pour les polyols 186, 187, 196 et 198, on ajoute l'ingrédient à radical hydroxy aromatique (acide diphénolique ou polyéther-phénol) après que les autres ingrédients ont déjà été cuits. Les compositions des polyols figurent dans le tableau 1 ci-après.

25 Un autre polyol préparé appelé polyol 148 est un mélange de 45 % en poids d'une résine novolaque (p-tert-butylphénol, bis-phénol A, formaldéhyde dans un rapport molaire de 6/1/8 dans du xylène) et de 55 % en poids d'une résine alkyde (polyester) sans huile (propylène-glycol, anhydride phtalique, acide isophtalique, acide adipique dans
30 un rapport molaire de 3,74/1, 12/1, 0/1,19 ; catalyseur : acide oxalique).

EXEMPLE 2

Cinq des polyols de l'exemple 1 ont été incorporés à des agents primaires noirs spécialement conçus pour le revêtement d'un
35 substrat fait d'un compound de moulage en feuille (Crystic SMC, matière

de moulage par compression préimprégnée en polyester renforcé par des fibres de verre, Scott Bader Company Limited, Wollaston, Angleterre). Chacun des agents primaires a été appliqué selon des techniques classiques de pulvérisation pneumatique avec une épaisseur de revêtement de $0,0152 \pm 0,0051$ mm et exposé à l'action de vapeurs de triéthylamine (catalyseur) à environ 6 % en volume dans un courant d'azote servant de gaz porteur. On a effectué une exposition de 30 s aux vapeurs de catalyseur, puis on a évalué les revêtements à des intervalles de temps déterminés après le durcissement. Chaque composition primaire a été préparée de telle sorte que la teneur en pigments exprimée en volumes soit d'environ 42 % et que le rapport hydroxy/isocyanate soit de 1,0/1,1, sauf dans le cas de la composition numéro 7 dont le rapport est de 1,0/1,3. Le tableau 2 ci-après présente chacune des compositions primaires et les résultats des essais obtenus.

Les résultats qui figurent dans le tableau 2 ci-après montrent les performances dont sont capables les revêtements durcissables par perméation de vapeur sur des substrats à surface poreuse, notamment des substrats en compound de moulage en feuille. Il est également important de noter que tous les revêtements primaires durcis ont recouvert le substrat de compound de moulage en feuille sans qu'on observe de piqûres, de cratères ou d'autres défauts de surface caractéristiques des revêtements durcis par chauffage des substrats de compound de moulage en feuille. La pellicule continue efficace sans défauts ne dépend pas du polyol particulier du revêtement primaire et des performances de chaque revêtement primaire comme précédemment indiqué. Donc, même lorsque les revêtements primaires ne présentent pas le degré désiré d'adhérence, de flexibilité ou autres, ils constituent une pellicule lisse brillante et continue dépourvue de défauts de surface.

30 EXEMPLE 3

Dans cet exemple, on compare un polyester (polyol) saturé classique à deux polyesters (polyol) insaturés différents. Les polyesters insaturés sont dilués dans du styrène constituant un diluant réactif et chaque agent de revêtement primaire contient également des catalyseurs pour provoquer la réaction de polymérisation par addition.

On revêt le substrat de compound de moulage en feuille de l'exemple 2 de chaque agent primaire sur une épaisseur de $0,0152 \pm 0,0051$ mm et on durcit comme dans l'exemple 2. La composition de chaque revêtement primaire et les résultats obtenus figurent dans le tableau 3 ci-après.

- 5 Les résultats qui figurent dans le tableau 3 ci-après montrent que l'on peut préparer des agents primaires à teneur élevée en matières sèches donnant d'excellents résultats en particulier sur les substrats constitués de compound de moulage en feuille. On notera l'excellente durée de stabilité en emballage de chaque revêtement.
- 10 Egalement chaque agent de revêtement forme une pellicule durcie dépourvue de défauts de surface et autres.

EXEMPLE 4

- Comme les compounds de moulage en feuille et les substrats à surface poreuse semblables sont souvent utilisés sous forme d'élé-
- 15 ments adjacents à des éléments métalliques, on a besoin de revêtements primaires et de revêtements de surface présentant la même efficacité sur ces deux types de substrats. Pour démontrer que les polyols décrits ici et le système durcissable par perméation de vapeur peuvent être utilisés pour former des revêtements de surface et des revêtements
- 20 primaires sur un métal, un panneau de fibres de bois et similaires, on prépare un émail rouge pour revêtement de surface à partir du polyol 777 (voir le tableau 1) qui constitue un lot différent du polyol 130 évalué comme agent de revêtement primaire d'un compound de moulage en feuille dans l'exemple 2. On applique l'émail rouge directement à un
- 25 substrat d'acier traité par le phosphate de zinc (Bonderite 37) avec une épaisseur de la pellicule de $0,0152 \pm 0,0051$ mm et on durcit comme dans l'exemple 2. On n'applique pas de revêtement primaire au substrat d'acier. La composition de l'émail rouge figure dans le tableau 4 ci-après.
- 30 On broie la résine A à une finesse Hegman de 7 puis on la disperse dans la résine B. On ajoute ensuite les deux résines à l'agent de durcissement et on dilue avec de la méthyléthylcétone pour obtenir la viscosité convenant à la pulvérisation.

- Le panneau métallique revêtu a une dureté au crayon de
- 35 HB à H, une résistance au choc du revers de 92,17 cm/kg et une brillance (à 60°) de 87.

Pour démontrer à nouveau que la technique de durcissement par perméation de vapeur et les polyols décrits ici s'appliquent particulièrement bien à des substrats constitués d'un compound de moulage en feuille ou d'un métal, d'autres compositions contenant des pigments anti-corrosifs ont été préparées et évaluées sur divers substrats métalliques. Les compositions évaluées figurent dans le tableau 5 ci-après.

On applique les agents de revêtement primaire à divers types de substrats d'acier sous forme d'une pellicule épaisse de $0,0152 \pm 0,0051$ mm et on durcit comme décrit dans les exemples précédents. On utilise le pigment anti-corrosif à une teneur classique d'environ 0,0474 kg/l. Les substrats d'acier sont constitués d'acier sablé, d'acier traité au phosphate de fer (Bonderite n° 1 000), d'acier traité au phosphate de zinc (Bonderite n° 37) et d'acier laminé à froid poli auquel la totalité des revêtements n'adhère pas. On soumet les revêtements primaires à un essai de résistance au brouillard salin (selon la norme ASTM D-1654-61) ; on obtient les résultats figurant dans le tableau 6 ci-après.

Les panneaux d'acier portant un revêtement primaire auquel est appliqué un revêtement de surface acrylique présentent une résistance au brouillard salin supérieure à 500 h.

On détermine des caractéristiques additionnelles des compositions de revêtement en revêtant des panneaux de fibres de bois pour l'usage extérieur de plusieurs revêtements primaires et revêtements de surface que l'on durcit comme décrit dans les exemples précédents.

On utilise la composition pour revêtement primaire suivante :

<u>Ingrédients</u>		<u>Couche primaire (g)</u>
<u>Résine</u>		
	187	292,18
	Cellosolve Acetate	200,00
30	RHD 6 TiO ₂ ⁽¹⁾	150,00
	NYTAL 300 Talc ⁽²⁾	300,00
	Barytes L-290	150,00
<u>Agent de durcissement</u>		
35	CB 60	172,00
	Cellosolve Acetate	30,00

(1) Le RHD 6 TiO_2 est un TiO_2 pigmentaire à usage intérieur (selon la norme ASTM D-476 II) fourni par Tioxide Canada, Inc. Sorel, Quebec, Canada.

(2) Le Nyal 300 Talc est du silicate de magnésium fourni par R.T.

5 Vanderbilt Co., Inc., Norwalk, Connecticut.

On durcit le revêtement primaire par perméation de vapeur puis on lui applique un revêtement de surface. On durcit également par perméation de vapeur les revêtements de surface. On utilise les revêtements de surface du tableau 7 ci-après.

10 On soumet les panneaux portant un revêtement primaire à un vieillissement accéléré dans une enceinte QUV et ils résistent à 3 000 h d'essai sans détérioration du revêtement (on n'observe qu'un farinage modéré). Cette performance correspond à 14 années de résistance aux intempéries extérieures d'un panneau placé au sud selon
15 un angle de 45° en Floride méridionale.

Ces évaluations additionnelles montrent la souplesse des revêtements durcissables par perméation de vapeur qui s'appliquent à divers substrats. Cette souplesse est utile pour l'emploi des revêtements sur un compound de moulage en feuille et d'autres substrats à
20 surface poreuse en raison de l'universalité de leur emploi sur des articles faits d'éléments en compound de moulage en feuille et d'autres éléments (par exemple des métaux).

Bien entendu diverses modifications peuvent être apportées par l'homme de l'art aux dispositifs ou procédés qui viennent d'être
25 décrits uniquement à titre d'exemples non limitatifs sans sortir du cadre de l'invention.

T A B L E A U 1 (suite 1)

Compositions des polyols (moles)

Ingrédients	174	176	186	187	196	198	514	500	771
Acide diphenolique	2	2	2	2	--	--	2	--	2
Néopentylglycol	2	--	2	4	5	5	--	--	2
Acide adipique	2	--	2	4	4	3	7	7	2
Acide ozélaïque	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Propylèneglycol	1,1	--	1,1	2,1	--	--	--	--	1,1
Acide isophtalique	1	--	1	2	4	5	--	--	1
Cardura E ⁽¹⁾	1	1	1	2	1	1	--	--	1
α -Olefin Epoxyde ⁽²⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Résine phénolique ⁽³⁾	--	--	--	--	2	2	--	--	--
Triméthylolpropane	--	--	--	--	2	2	2	2	--
Butanediol-1,4	--	1	--	--	--	--	6	6	--
Anhydride maléique	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Acide fumarique	--	1	--	--	--	4	--	--	--
Hexanediol	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Bisphénol A	--	--	--	--	--	--	--	2	--

(1) Cardura E est un ester glycidylque d'acide Versatic 911 qui est décrit comme un mélange d'acides aliphatiques principalement tertiaires ayant 9 à 11 atomes de carbone (Cardura et Versatic étant des marques de commerce de Shell Chemical Company, New York, New York).

T A B L E A U 1 (suite 2)

- (2) α -Olefin Epoxyde est un époxyde dérivant d'une α -oléfine en C_{16} (Union Carbide Corp., New York, New York).
- (3) La résine phénolique est une résine phénol-formaldéhyde correspondant à la résine d'éther phénolique et benzylique du brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 3 948 824 et synthétisée de façon générale selon ce brevet. Bien qu'une telle résine convienne particulièrement bien à l'expansion, cette caractéristique n'est pas considérée comme importante ici. Le polyol phénolique présente les caractéristiques suivantes :
- | | |
|------------------------|--------------------------|
| Viscosité (25°C) | 50 000 $\pm$ 25 000 cP |
| H ₂ O | < 1,5 % |
| Indice d'hydroxyle | 500 - 550 |
| Couleur | jaune clair, transparent |
| Phénol libre (%) | < 14 % |
| Formaldéhyde libre (%) | < 0,5 % |

T A B L E A U 2

Agents de revêtement primaire (g)

Ingrédients	7	8	9	10	11	13
<u>Résine</u>						
Polyol 130	--	--	--	--	--	283
Polyol 140	--	--	204	--	--	--
Polyol 142	--	--	--	224	--	--
Polyol 147	--	--	--	--	304	--
Polyol 148	255,4	280,0	--	--	--	--
Chlorure de phthaloyle	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Raven Black 1255 ⁽¹⁾	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Barytes X5R ⁽²⁾	823,0	823,0	823,0	823,0	823,0	823,0
Méthyléthylcétone	85	85	85	85	85	85
Cellosolve Acetate ⁽³⁾	94	94	124	130	145	140
Anti-Terra U ⁽⁴⁾	5	5	5	5	5	5

Agent de durcissementCB-60⁽⁵⁾

332	308	356	331	233	259
-----	-----	-----	-----	-----	-----

T A B L E A U 2 (suite 1)

Ingrédients	7	8	9	10	11	13
<u>Résultats des performances</u>						
Durcissement (6)	8	6	7-8	8	7+	8
(30 s)						
Viscosité (s) à la coupe Ford n°4	53	61	67	84	78	45
Adhérence						
2 h	5	3	6	6	5	8
24 h	9	7	8	7	9	9+
Flexibilité						
48 h	3	5	7	7	9	9+

- (1) Raven Black 1255 est un carbon-black fourni par Columbian Chemical Company, filiale de Cities Chemical Co., Tulsa, Oklahoma.
- (2) Barytes X5R est un sulfate de baryum très fin anciennement fourni par NL Industries, maintenant par NL Chemicals, Hightstown, New Jersey.
- (3) Cellosolve Acetate est de l'acétate d'éther monoéthylique de l'éthylèneglycol, Union Carbide Corporation, Coatings Intermediates Division, New York, New York.
- (4) Anti-Terra U est un agent mouillant pour pigments de composition inconnue empêchant la sédimentation des pigments, fourni par Byk Mallinckrodt, Inc.
- (5) CB-60 est un agent de durcissement de type isocyanate Mondur CB-60 qui est un poly-isocyanate aromatique (équivalent en NCO de 10,0 à 11,0) fourni par Mobay Chemical Company, Plastics and Coatings Division, Pittsburgh, Pennsylvania.

T A B L E A U 2 (suite 2)

- (6) Les résultats concernant le durcissement, l'adhérence et la flexibilité correspondent à une échelle de 0 à 10 dans laquelle 0 est l'échec et 10 est excellent ; les résultats de durcissement correspondent au degré de durcissement après 30 s d'exposition au catalyseur gazeux ; les résultats d'adhérence correspondent à l'adhérence du revêtement primaire au substrat de compound de moulage en feuille 2 et 24 h après le durcissement et les résultats de flexibilité ont été déterminés 48 h après le durcissement.

T A B L E A U 3

Revêtement primaire (g)

Ingrédients	14	15	16
<u>Résine</u>			
Polyol 174	283	--	--
Polyol 169	--	195	--
Polyol 176	--	--	195
Chlorure de phthaloyle	0,4	0,4	0,4
Raven Black 1255	30	30	30
Barytes X5R	823	823	823
Cellosolve Acetate	84	--	--
Styrène	--	100	100
Siccatif au cobalt	--	24 gouttes	24 gouttes
Peroxyde de méthyléthylcétone	--	60 gouttes	60 gouttes
<u>Agent de durcissement</u>			
CB-60	259	218	218
Cellosolve Acetate	200	100	100
Méthyléthylcétone	75	75	75
<u>Résultats de performances</u>			
Non volatils (%)	69,6	82,99	82,99
Durcissement (30 s)	8	10	10
Adhérence	7	10	10
Viscosité, (s) à la coupe Zahn n° 2	23	26	25
Durée de stabilité en emballage (h)	24	18	18

T A B L E A U 4

<u>Ingrédients</u>	<u>Proportions (g)</u>
<u>Résine A</u>	
Polyol 771	250
Red F3RK70 Pigment de Hoechst	100
Anti-Terra U	3
Cellosolve Acetate	150
<u>Résine B</u>	
Polyol 771	235
Cellosolve Acetate	50
Méthyléthylcétone	50
<u>Agent de durcissement</u>	
CB-60	275
Méthyléthylcétone	125

T A B L E A U 5

Ingrédients	Couche primaire (g)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<u>Résine</u>										
Polyol 514	330	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Polyol 771	--	283	--	--	--	--	--	--	--	--
Polyol 196	--	--	283	--	--	--	--	--	--	--
Polyol 187	--	--	--	283	--	--	--	--	--	--
Polyol 198	--	--	--	--	195	--	--	--	--	--
Polyol 64	--	--	--	--	--	283	283	283	283	283
Raven Black 1255	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Barytes 1290	800	800	800	800	800	760	760	760	760	760
Anti-Terra U	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Méthyléthylcétone	85	85	85	85	--	85	85	85	85	85
Cellosolve Acetate	44	95	95	95	--	95	95	95	95	95
Styrène	--	--	--	--	150	--	--	--	--	--
Peroxyde de méthyléthylcétone	--	--	--	--	80 gouttes	--	--	--	--	--
Cobalt (12 %)	--	--	--	--	16 gouttes	--	--	--	--	--
Pigment Moly White 212 ⁽¹⁾	--	--	--	--	--	40	--	--	--	--

T A B L E A U 5 (suite)

Ingrédients	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Pigment Busan 11 ⁽²⁾	--	--	--	--	--	--	40	--	--	--
Chromate de strontium	--	--	--	--	--	--	--	40	--	--
Chromate de zinc	--	--	--	--	--	--	--	--	40	--
Pigment Oncor M-50 ⁽³⁾	--	--	--	--	--	--	--	--	--	40
<u>Agent de durcissement</u>										
CB-60	354	234	348	365	238	213	213	213	213	213
Méthylisobutyl- cétone	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
<u>Viscosité (s, à la coupe Zahn n° 2)</u>										
Initiale	28	26	27	28	23	26	27	28	29	30
1 h	33	27	39	54	26	33	33	34	30	41
2 h	38	29	43	76	29	47	45	68	30	65
3 h	53	31	80	198	32	67	60	168	29	78

- (1) Le pigment Moly White 212 est un pigment anti-corrosion constitué de phosphate de zinc et de molybdène fourni par Sherwin-Williams Chemicals Division de Sherwin-Williams Co., Cleveland, Ohio.
- (2) Le pigment Busan 11 est un pigment de métaborate de baryum fourni par Buckman Laboratories, Inc. Memphis, Tennessee.
- (3) Le pigment Oncor M-50 est un pigment anti-corrosif de silicochromate de plomb fourni par NL Chemicals, Hightstown, New Jersey.

T A B L E A U 6

Résistance au brouillard salin

Couche primaire	Acier sablé	Acier traité, au phosphate de fer	Acier traité au phosphate de zinc
1	150	225	225
2	150	225	225
3	225	275	275
4	150	150	150
5	150	275	225
6	225	275	225
7	150	225	225
8	150	275	275
9	150	225	275
10	150	175	175

T A B L E A U 7

Revêtement de surface (g)

Ingrédients	1	2	3	4	5	6	7
<u>Polyol</u>							
186	285	--	--	--	--	--	--
186	--	285	--	--	--	--	--
186	--	--	285	--	--	--	--
187	--	--	--	285	--	--	--
500	--	--	--	--	285	--	--
5	--	--	--	--	--	285	--
19	--	--	--	--	--	--	285
R960 TiO ₂ (1)	375	--	--	--	--	--	--
RA67 TiO ₂ (2)	--	375	--	--	--	--	--
RCR60 TiO ₂ (3)	--	--	375	375	375	375	375
MPA 60 Xylène (4)	7,5	7,5	7,5	75,0	7,5	7,5	7,5
Minex 7 (5)	100	100	100	100	100	100	100
Talc 399 (6)	75	75	75	75	75	75	75
Cellosolve Acetate	100	100	100	100	100	100	100

Agent de durcissement

Mondur HC (7)	176	176	176	129,86	236,5	219,47	150,4
Desmodur (8) L 2291 A	28,6	28,6	28,6	21,14	38,5	35,7	24,5

(1) Le R960 TiO₂ est un TiO₂ pigmentaire pour l'extérieur (selon la norme ASTM D-476 III ou IV)
E.I. Dupont de Nemours, Wilmington, Delaware.

- (2) Le RA67 TiO_2 est un TiO_2 pigmentaire pour l'extérieur (selon la norme ASTM D-476 III ou IV) N.L. Chemicals.
- (3) Le RCR60 TiO_2 est un TiO_2 pigmentaire pour l'extérieur (selon la norme ASTM D-476 III ou IV) Tioxide Canada Inc.
- (4) Le MPA 60 Xylene est un agent de suspension (40 % de matières non volatiles dans le xylène ayant une masse volumique de 0,874 kg/l) N.L. Chemicals.
- (5) Le minex 7 est une charge de type argile (diamètre moyen 1,7 μm ; pH 9,9) Indusmin Chemicals.
- (6) Le Talc 399 est un silicate de magnésium en particules fines, Whittaker, Clark et Daniels, Inc.
- (7) L'isocyanate Mondur HC est le produit réactionnel tétrafonctionnel du diisocyanate d'hexaméthylène et du diisocyanate de toluène (teneur en NCO 11,5 %, poids équivalent 365, 60 % de matières sèches dans un mélange d'acétate de Cellosolve/xylène) Mobay Chemical Company.
- (8) L'isocyanate Desmodur L-2291 A est un isocyanate polyfonctionnel aliphatique de type diisocyanate d'hexaméthylènebiuret, Mobay Chemical Company.

RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé pour revêtir un substrat à surface poreuse d'une pellicule d'une composition de revêtement durcissable et pour le durcissement de cette pellicule, caractérisé en ce qu'il comprend
 - (A) l'application de ladite pellicule de ladite composition de revêtement audit substrat, cette composition comprenant :
 - (1) un composé à fonction hydroxy aromatique ; et
 - (2) un agent de durcissement de type multi-isocyanate ; et
 - (B) l'exposition dudit substrat revêtu à des vapeurs d'une amine tertiaire catalytique pour durcir rapidement ladite pellicule appliquée à la température ordinaire.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite composition de revêtement est dispersée dans un solvant fugace.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit solvant est un solvant organique fugace.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ledit composé à fonction hydroxy aromatique est un monomère, un oligomère ou un polymère.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport molaire des radicaux hydroxy aromatiques au radicaux isocyanato est compris entre environ 1/1 et 1/2.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite composition de revêtement contient également une charge en particules.
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit substrat est un compound de moulage en feuille.
8. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on applique une composition de revêtement de surface audit revêtement durci et en ce qu'on durcit ledit revêtement de surface.
9. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on applique ladite composition de revêtement par pulvérisation.
10. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite charge est constituée de sulfate de baryum.

11. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit composé à fonction hydroxy aromatique est essentiellement dépourvu de radicaux hydroxy aliphatiques réactifs.
12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce
5 que l'épaisseur de ladite pellicule est comprise entre environ 0,076 et 0,102 mm.
13. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ledit rapport est compris entre environ 1/1,1 et 1/1,3.
14. Procédé pour revêtir un objet composite fabriqué à partir
10 d'un élément à surface poreuse et d'un élément à surface non poreuse choisi parmi un métal, une matière résineuse et une matière lignocellulosique, d'une pellicule d'une composition de revêtement et pour durcir ladite pellicule caractérisé en ce qu'il comprend :
- (A) l'application de ladite pellicule de ladite composition
15 de revêtement à l'élément à surface poreuse et à l'élément à surface non poreuse, ladite composition de revêtement comprenant :
- (1) un composé à fonction hydroxy aromatique ; et
- (2) un agent de durcissement de type multi-isocyanate ; et
- (B) l'exposition desdits éléments revêtus à des vapeurs d'une
20 amine tertiaire catalytique pour durcir rapidement à la température ordinaire ladite pellicule appliquée.
15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit élément à surface poreuse est un élément en compound de moulage en feuille et ledit élément à surface non poreuse est un
25 métal.
16. Procédé selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que ladite composition de revêtement est dispersée dans un solvant organique fugace.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 14
30 ou 15, caractérisé en ce que ladite composition de revêtement contient une charge en particules.
18. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite composition de revêtement contient un pigment inhibant la corrosion.

19. Procédé selon la revendication 15, caractérisé en ce que ladite composition de revêtement est dispersée dans un solvant organique fugace, contient une charge en particules et un pigment inhibant la corrosion et constitue un revêtement primaire desdits
- 5 éléments ; et en ce qu'un revêtement de surface est appliqué sur ledit revêtement primaire durci et ledit revêtement de surface est durci.
20. Procédé selon la revendication 19, caractérisé en ce que le rapport des radicaux hydroxy aromatiques aux radicaux iso-
- 10 cyanato est compris entre environ 0,5/1 et 1/2.
21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit rapport est compris entre 1/1 et 1/2.
22. Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit agent de durcissement contient à la fois un agent de
- 15 durcissement de type multi-isocyanate aromatique et un agent de durcissement de type multi-isocyanate aliphatique.