

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :

3 094 367

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

19 03316

⑤1 Int Cl⁸ : **C 07 C 233/18** (2019.01), C 09 D 7/43, C 08 K 5/20,
C 08 L 27/06

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 Additifs de rhéologie à base de di- ou tri-amides hydroxyles et de leurs mélanges.

②2 Date de dépôt : 29.03.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 02.10.20 Bulletin 20/40.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 03.03.23 Bulletin 23/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société
Anonyme — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : *COLESNIC Dmitri, LEROY Vincent et
LEPINAY Laurent.*

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société Anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE.*

FR 3 094 367 - B1



Description

Titre de l'invention : Additifs de rhéologie à base de di- ou tri-amides hydroxyles et de leurs mélanges

- [0001] La présente invention concerne un amide spécifique multifonctionnel (di- et triamide) convenable pour être utilisé comme organogélateur, en particulier comme additif de rhéologie et plus particulièrement dans des compositions de revêtements.
- [0002] EP 1 514 912 décrit des triamides branchés d'acides gras non hydroxylés, à base de polyéther amines et utilisés comme agent vecteur de changement de phase dans les encres à changement de phase (appelés « hot melts inks ») avec comme fonction de faire passer l'encre de l'état solide à température ambiante à l'état liquide à température élevée dans des imprimantes à jet d'encre et permettant aux gouttelettes d'encre liquide de solidifier rapidement après leur jet à cette température. EP 1 514 912 ne suggère nullement l'utilisation de ces polyamides comme agent organogélateur ou agent thixotrope et ne suggère nullement des polyamides hydroxylés à base d'un mélange d'acide gras hydroxylés et de monoacides carboxyliques hydroxylés de chaîne plus courte.
- [0003] Des diamides gras à base de diamines aliphatiques (sans segments polyéthers) à base d'acides gras hydroxylés sont connus comme agents organogélateurs et en particulier comme agents thixotropes.
- [0004] WO 2014/053774 décrit des diamides d'acide gras hydroxylés en tant qu'agent organogélateur ou appelé aussi additif de rhéologie, en particulier dans des compositions de revêtements, de moulage, de mastics ou d'agent d'étanchéité ou de cosmétique.
- [0005] WO 2015/011375 décrit des diamines d'acides gras comprenant dans sa structure à la fois des diamines cycloaliphatiques et aliphatiques avec un ratio molaire spécifique et l'utilisation de ces produits comme agent organogélateur ou comme additif de rhéologie, en particulier dans des compositions de revêtements, de moulage, de mastics ou d'agent d'étanchéité ou de cosmétique.
- [0006] FR 2 993 885 décrit un diamide d'acide gras comprenant dans sa structure des acides carboxyliques hydroxylés spécifiques et l'utilisation de ce produit en tant qu'organogélateur dans des compositions de revêtements, de moulage, de mastics ou d'agent d'étanchéité.
- [0007] Ces diamides connus ont besoin d'être micronisés à l'état de poudre et ensuite ont besoin d'une « activation » au préalable pour donner les performances rhéologiques requises. Le processus d'activation nécessite un cisaillement à haute vitesse et un chauffage allant parfois jusqu'à 100°C selon les produits. De plus, une durée minimale est requise, dépendante des conditions de température et de la polarité du système.

D'autre part, ces additifs peuvent être peu compatibles avec certains liants de formulations réactives ou avec certains diluants ou plastifiants utilisés pour l'activation. Par conséquent, cette phase d'activation constitue un inconvénient particulier pour les poudres polyamides et les dérivés d'huiles de ricin hydrogénés, utilisées comme additifs dans ce domaine.

- [0008] Il y a donc besoin de nouveaux polyamides gras permettant une mise en forme plus simple et plus facile (mise en forme sous forme d'écailles facilement solubles dans les plastifiants ou liants de formulations réactives d'application finale, sans besoin au préalable de préactivation) avec un plus large spectre de compatibilité avec les liants réactifs et plastifiants/diluants utilisés dans des formulations réactives telles que : polyéther terminé silane, polyuréthane terminé silane, polyuréthane terminé isocyanate, silicone, polysulfide, époxy, etc. Les polyamides (signifiant amides multifonctionnels et non polymères) requis comme additifs de rhéologie doivent conduire à des produits finaux en particulier des revêtements, joints de mastics ou joints d'agents de scellage qui ont un aspect de surface et d'esthétique améliorés qui sont transparents sans défaut de surface, ceci étant lié à la structure et composition spécifiques de ces polyamides visés.
- [0009] La présente invention avec les nouveaux polyamides gras (amides gras multifonctionnels, en particulier di- et triamides) à base de polyamines primaires (di- et triamines) comprenant au moins un segment polyéther dans sa structure et en particulier à base de polyoxypropylène et à base d'acides gras comprenant au moins un acide gras hydroxylé en présence d'un acide hydroxylé de chaîne plus courte, permet de répondre aux besoins nouveaux définis ci-dessus.
- [0010] Le premier objet de la présente invention concerne donc, un amide gras multifonctionnel qui est un diamide ou tri-amide gras ou leur mélange, à base d'une polyamine polyéther (diamine ou triamine) et d'au moins un acide gras saturé linéaire porteur d'un groupement hydroxy non terminal en présence d'un autre acide monocarboxylique plus court en C_2-C_{10} .
- [0011] Le deuxième objet de l'invention concerne une composition de formulation d'un liant organique, laquelle composition comprend au moins un liant organique et au moins un amide gras tel que défini selon la présente invention, en particulier en tant qu'additif rhéologique.
- [0012] La présente invention couvre également l'utilisation d'au moins un amide gras tel que défini selon la présente invention, comme additif de rhéologie.
- [0013] Finalement, l'invention couvre également le produit final obtenu qui résulte de l'utilisation d'au moins un amide gras tel que défini selon la présente invention, comme additif de rhéologie, en particulier comme agent thixotrope.
- [0014] Ainsi, le premier objet de la présente invention est un amide gras multi-fonctionnel,

qui est un diamide ou un triamide ou leur mélange et ledit amide gras est représenté par :

[0015] A) selon la formule (I) suivante :

[0016] $R[(-X-R1-NHCO-R2)_{n(1-y)}][(-X-R1-NHCO-R2')_{ny}]$ (I)

[0017] avec

[0018] - n étant 2 ou 3, de préférence 3

[0019] - R(-X-R1-)n étant le résidu de valence n d'une polyamine primaire R(-X-R1-NH₂)_n qui est une diamine ou une triamine primaire, avec chaque groupement d'amine primaire -NH₂ étant un groupement terminal porté par un segment bivalent de chaîne oligomère R1 choisi parmi polyéther et polyester qui est alkoxyté (polyester alkoxyté), de préférence polyéther et plus préférentiellement polyoxypropylène ou copolymères oxypropylène/oxyéthylène à majorité de motifs oxypropylène

[0020] - R : résidu alkylène en C₃-C₁₀ de valence n issu d'un polyol R(OH)_n ou d'une polyamine (R(NH₂)_n ou R(NH-R₃)_n), de préférence d'un polyol R(OH)_n

[0021] - X : O ou N, de préférence O

[0022] - R₂ étant le résidu gras, sans groupement carboxy, en C₁₂-C₅₂, de préférence en C₁₆-C₃₆, plus préférentiellement en C₁₆-C₂₄ d'acide gras R₂CO₂H, en particulier saturé et linéaire

[0023] - R₂' étant le résidu d'acide monocarboxylique R₂'COH, en C₂ à C₁₀, de préférence de C₂ à C₈, plus préférentiellement en C₂ à C₆ et porteur d'au moins un groupement hydroxy et de préférence d'au moins deux groupements hydroxy

[0024] avec y représentant la fraction molaire de R₂'COH par rapport à la somme R₂CO₂H + R₂'CO₂H (R₂'/(R₂+R₂')) dans ledit diamide, avec y variant de 0,05 à 0,50 de préférence de 0,10 à 0,40 avec R₂CO₂H et/ou R₂'CO₂H pouvant être des mélanges d'acides respectifs,

[0025] - R₃ étant un substituant alkyl en C₁-C₂

[0026] ou (ledit amide gras est représenté) par :

[0027] B) selon la formule (II) suivante dans le cas où ledit amide est un diamide :

[0028] $(R_2CONH)_{(1-y)}-R'-O-[CH_2-CH(R_4)-O]_x-CH_2-CH(R_4)-(NHCOR'_2)_y$ (II)

[0029] avec R' étant le résidu du monopropylène glycol sans OH : -CH(CH₃)-CH₂-

[0030] et

[0031] x étant le nombre d'unités oxyalkylène -CH₂-CH(R₄)-O- et pouvant varier de 5 à 45 de préférence de 5 à 40 et plus préférentiellement de 5 à 35.

[0032] R₂ et R'₂ et « y » étant définis comme dans la formule (I) ci-dessus et R₄ étant H ou méthyl avec l'unité répétitive oxyalkylène -CH₂-CH(R₄)-O- étant éthoxy pour R₄ étant H et propoxy pour R₄ étant méthyl ou R₄ correspond à un mélange éthoxy/propoxy et de préférence R₄ est méthyl avec ladite unité oxyalkylène étant propoxy et ledit amide ayant un point de fusion signifiant température de fusion, mesurée par DSC

après deux passages, 10°C/min allant de 10 à 110°C, de préférence de 20 à 100°C.

- [0033] Le terme « point de fusion » correspond à la température de fusion mesurée par DSC à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Cette température est la température qui correspond au pic de fusion enregistré par DSC à la vitesse de chauffe précisée.
- [0034] Concernant le résidu R, ledit alkylène en C₃-C₁₀ en plus des liaisons carbone-carbone peut comprendre un pont éther -O- dans le cas d'un résidu de polyol ou un pont -NH- dans le cas d'un résidu de polyamine.
- [0035] Dans le cas où X : N, comme ceci apparaît évident à partir des formules précisées ci-haut de polyamines à résidu R, cela signifie que N représente -NH- et -N(R₃)-.
- [0036] Concernant la signification de R₂CO₂H, il s'agit d'acides gras linéaires hydroxylés avec l'hydroxy non terminal. Ces acides gras linéaires sont à chaîne grasse linéaire en C₁₂-C₃₂, de préférence en C₁₆-C₃₆, plus préférentiellement en C₁₆-C₂₄, en particulier constituée exclusivement de liaisons C-C et donc sans groupements esters dans cette chaîne linéaire. Cette définition exclut donc de la définition de R₂CO₂H tout polyester ou oligoester issu de l'auto polycondensation d'un acide gras hydroxylé.
- [0037] Dans le cas des acides monocarboxyliques R₂'CO₂H, le terme « en C₂-C₁₀, de préférence en C₂-C₈, plus préférentiellement en C₂-C₆ » signifie qu'il s'agit de la longueur de la chaîne de R₂' exprimé en nombre d'atomes de carbone enchainés (C-C-), sans tenir compte des substituants latéraux.
- [0038] Selon une option spécifique l'acide R₂CO₂H est un mélange d'acide gras hydroxylés et/ou l'acide R₂'CO₂H est un mélange d'acides monocarboxyliques hydroxylés de chaîne plus courte (que les acides gras hydroxylés) comme définis selon l'invention.
- [0039] Comme exemples convenables de polyamines primaires répondant à la formule
- [0040] R(-X-R₁-NH₂)_n qui sont des diamines ou des triamines primaires comme définis ci-dessus, on peut citer les suivantes :
- [0041] - comme diamine (n = 2) ou triamine (n = 3) : une diamine primaire avec les deux fonctions d'amine primaire portées par un segment polyéther ou un segment de polyester alcoxylé (polyester-polyéther) ou une triamine avec 3 fonctions amine primaire portées par 3 segments polyéther ou polyester alcoxylé (polyester-polyéther), ledit segment polyéther ou polyester alcoxylé pour une diamine ou l'ensemble des 3 segments polyéthers ou polyesters alcoxylés dans le cas d'une triamine, ayant une masse moléculaire moyenne en nombre Mn allant de 500 à 3000. En particulier, il s'agit des diamines et triamines primaires polyéthers et plus particulièrement des polyoxypropylène diamines et triamines primaires comme les Jeffamine® diamines et triamines commercialisées par Hunstmann avec comme exemples plus particuliers convenables la Jeffamine® D-2000 (diamine primaire avec un segment polyoxypropylène porteur de 2 groupements amine primaire avec un nombre d'unités oxypropylène de 33) ou la Jeffamine® T-3000 (triamine primaire avec 3 segments polyoxy-

propylène et un nombre total d'unités oxypropylène de 50). D'autres amines peuvent encore être utilisées : Jeffamine® D-400, Jeffamine® D-2010, Jeffamine® T-403, Jeffamine® T-5000, etc.

- [0042] En principe, lesdits polyéther diamines ou polyéther triamines convenables pour la préparation des diamides et triamides selon la présente invention peuvent être obtenus à partir de précurseurs polyéther polyols correspondants (diols ou triols respectifs) par amination réductrice des fonctions OH terminales en présence d'un catalyseur comme décrit dans US 4766245 ou GB 2175910.
- [0043] Concernant les polyéthers polyols (diols ou triols) précurseurs respectifs de polyéthers diamines ou triamines, ils peuvent être obtenus par polymérisation anionique en milieu basique de l'oxyde d'alkylène correspondant (oxyde d'éthylène pour polyoxyéthylène diol/triol, oxyde de propylène pour polyoxypropylène diol/triol) ou d'un mélange desdits oxydes d'alkylènes en présence d'un amorceur polyol alcoolate avec OH primaires qui est respectivement diol ou triol (à OH primaires) ou un amorceur polyamine respectivement diamine et triamine (suivant la fonctionnalité dudit polyéther : diol ou triol). Comme exemple d'amorceur diol, on peut citer l'éthylène glycol, diéthylène glycol, propylène 1,3 glycol, butylène 1,4 glycol. Comme exemple d'amorceur triol, on peut citer le triméthylol propane.
- [0044] Dans le cas d'amorceurs bivalents (deux fonctions alcoolates primaires ou deux fonctions amines), ils conduisent à une structure symétrique avec l'amorceur incorporé au milieu de la chaîne (via liaison éther -O- ou -NH-) et avec départ d'une chaîne polyéther pour chaque fonction alcoolate ou amine de l'amorceur utilisé.
- [0045] Dans le cas d'un amorceur trivalent (triol alcoolate primaire ou triamine), chaque alcoolate ou amine est le point de départ d'une chaîne polyéther avec comme résultat 3 chaînes polyéther portées par une molécule dudit amorceur dont le résidu correspond à R dans la formule définie ci-haut pour l'amide selon l'invention.
- [0046] Dans le cas particulier de polyéthers diamines, les précurseurs polyéthers diols peuvent également être obtenus par polymérisation anionique de l'alkylène oxyde ou d'un mélange correspondant d'alkylènes oxydes (par exemple oxyde d'éthylène ou oxyde de propylène ou mélange d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène pour respectivement polyoxyéthylène diols, polyoxypropylène diols et copolymères (oxyéthylène-oxypropylène) diols) à partir d'un amorceur alcoolate primaire monovalent porteur sur un carbone secondaire dudit amorceur un OH (OH secondaire ne réagissant pas pour ouvrir l'oxyde d'alkylène). Dans un tel cas, une seule chaîne polyéther est formée à partir de l'alcoolate primaire l'autre bout OH (secondaire) de l'amorceur restant libre et inchangé et ainsi avec le polyéther formé étant un diol (précurseur du polyéther diamine par conversion des OH terminaux en NH₂ comme cité ci-haut). Un exemple de diol amorceur monovalent (1 seul OH primaire) est le mo-

propylène glycol sous forme d'alcoolate primaire comme ci-dessous :

[0047] $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{O-}$

[0048] Dans le cas plus particulier de polyéther diamines à base de polyoxypropylène, le monopropylène glycol agit comme amorceur monovalent avec hydroxyle secondaire non affecté durant la polymérisation de l'oxyde de propylène (amorçage par ouverture du cycle par attaque de l'amorceur anionique alcoolate sur l'atome de carbone le moins riche en électrons (-CH₂-) de l'oxyde de propylène et ensuite propagation en chaîne, conduisant au polyoxypropylène diol de formule suivante qui est porteur de deux OH secondaires :

[0049] $\text{HO-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_x\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-OH}$

[0050] Après conversion des hydroxyles secondaires terminaux (par amination réductrice catalysée sous pression NH₃ comme décrit dans US 4766245 ou GB2175910), la polyoxypropylène diamine de formule suivante peut être obtenue :

[0051] $\text{H}_2\text{N-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_x\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-NH}_2$

[0052] Comme exemple d'une telle polyoxypropylène diamine, on peut citer la Jeffamine® D2000 commercialisé par Hunstman.

[0053] Comme acides gras saturés linéaires hydroxylés R₂CO₂H (avec R₂ porteur d'un OH non terminal) tels que définis selon l'invention, on peut utiliser un hydroxy acide gras parmi l'acide 12-hydroxy stéarique (12-HSA), l'acide 9-hydroxy stéarique (9-HSA), l'acide 10-hydroxystéarique (10-HSA) ou l'acide 14-hydroxy eicosanéique (14-HEA).

[0054] Comme acides plus courts R₂'CO₂H en C₂-C₁₀, on peut utiliser l'acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) propionique, acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) butyrique, acide hydroxy-acétique (ou acide glycolique), acide 2-hydroxy propionique (acide lactique), acide 2-hydroxy-3-(3-pyridyl) propionique, acide 3-hydroxy butyrique, acide 2-hydroxy butyrique, acide 2-Méthyl-2-hydroxy butyrique, acide 2-Ethyl-2-hydroxy butyrique, acide hydroxy pentanoïque, acide hydroxy hexanoïque, acide hydroxy heptanoïque, acide hydroxy octanoïque, acide hydroxy nonanoïque, acide hydroxy decanoïque, de préférence l'acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) propionique, acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) butyrique, acide hydroxy-acétique (ou acide glycolique), acide 2-hydroxy propionique (acide lactique), acide 2-hydroxy-3-(3-pyridyl) propionique, acide 3-hydroxy butyrique, acide 2-hydroxy butyrique, acide 2-méthyl-2-hydroxy butyrique, acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique, acide hydroxy pentanoïque, acide hydroxy hexanoïque, acide hydroxy heptanoïque, acide hydroxy octanoïque, plus préférentiellement l'acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) propionique, acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) butyrique, acide hydroxy-acétique (ou acide glycolique), acide 2-hydroxy propionique (acide lactique), acide 2-hydroxy-3-(3-pyridyl) propionique, acide 3-hydroxy butyrique, acide 2-hydroxy butyrique, acide 2-méthyl-2-hydroxy butyrique, acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique, acide hydroxy pentanoïque et acide hydroxy hexanoïque.

- [0055] L'amide gras selon l'invention représenté par A selon formule (I) a de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre M_n mesurée par GPC dans le THF en équivalents polystyrène (calibration par étalons de polystyrène) qui varie pour :
- [0056] - $n = 2$ (un diamide) de 800 à 4000, de préférence de 1000 à 3800
- [0057] - $n = 3$ (un triamide) de 1000 à 6000, de préférence de 2000 à 5500.
- [0058] L'amide gras selon l'invention représenté par B selon formule (II) qui est un diamide gras a de préférence la même plage de masse moléculaire moyenne en nombre M_n mesurée par GPC dans le THF en équivalents polystyrène (calibration par étalons de polystyrène) que le diamide ($n = 2$) représenté par option A) selon formule (I), c'est-à-dire : de 800 à 4000, de préférence de 1000 à 3800.
- [0059] Selon une option préférée pour l'amide gras représenté par l'option A) selon formule (I), ledit segment de chaîne oligomère R1 est un segment de chaîne polyéther.
- [0060] Selon une option plus particulièrement préférée, ledit segment de chaîne oligomère R1 est un segment de chaîne polyoxypropylène.
- [0061] Ledit segment de chaîne oligomère R1 peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre M_n allant de 400 à 2000, de préférence de 500 à 1500.
- [0062] Selon une option spécifique de l'invention ledit amide gras est un diamide gras représenté par l'option B) selon formule (II) comme définie ci-haut.
- [0063] Selon une option préférée, ledit acide gras hydroxylé R_2CO_2H est sélectionné parmi l'acide 12-hydroxy stéarique (12-HSA), l'acide 9- ou 10- hydroxy stéarique (9-HSA ou 10-HSA), de préférence mélange d'acide 9- et 10- hydroxy stéarique, l'acide 14-hydroxy eicosanoïque (14-HEA) ou leurs mélanges par deux. L'acide R_2CO_2H hydroxylé le plus préféré est l'acide 12-hydroxystéarique.
- [0064] De préférence plus particulière, ledit monoacide carboxylique $R_2'CO_2H$ est sélectionné parmi : acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) propionique, acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) butyrique, acide hydroxy-acétique (ou acide glycolique), acide 2-hydroxy propionique (acide lactique), acide 2-hydroxy-3-(3-pyridyl) propionique, acide 3-hydroxy butyrique, acide 2-hydroxy butyrique, acide 2-méthyl-2-hydroxy butyrique, acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique.
- [0065] Selon une autre option particulière de l'invention, ledit amide est un diamide selon A) ou B) ou un triamide selon A), avec le ratio « $y/(1-y)$ » variant de 1/20 à 1/2 et de préférence de 1/10 à 4/10.
- [0066] Selon une autre option alternative, ledit amide est un diamide selon A) ou B) avec le ratio $y/(1-y)$ variant de 1/10 à 1/2 et de préférence de 1/10 à 4/10.
- [0067] Selon une option particulière ledit amide est un triamide selon A) avec deux résidus (R_2) issus d'acide gras hydroxylé R_2CO_2H et un (R_2') issu d'acide $R_2'CO_2H$.
- [0068] Plus particulièrement et en alternative, ledit amide est un diamide représenté selon l'option A) et représenté par la formule (I) ou selon option B) et représenté par la

formule (II) comme définies ci-avant.

- [0069] Le deuxième objet de l'invention concerne une composition de formulation d'un liant organique caractérisée en ce qu'elle comprend :
- [0070] a) au moins un liant organique et
- [0071] b) au moins un amide gras tel que défini ci-dessus selon l'invention, en particulier en tant qu'additif rhéologique.
- [0072] Plus particulièrement, dans ladite composition de formulation de liant, ledit liant a) est sélectionné parmi : les résines polysiloxanes terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polyéthers terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polysulfides terminées par des groupements silanes bloqués, les résines pré-polymères polyuréthanes terminés par des groupements isocyanates, les résines PVC pour plastisols, les résines époxy porteuses de groupements époxy.
- [0073] Ladite composition peut comprendre en plus de a) et b) et en fonction dudit liant un plastifiant ou un diluant réactif comme défini ci-dessous :
- [0074] c) un plastifiant pour les résines polysiloxanes, prépolymères polyuréthanes et résines PVC pour plastisols ou
- [0075] d) un diluant réactif parmi monomères époxydés pour les résines époxy et en option
- [0076] e) pour les systèmes deux composants un durcisseur pour les résines époxy ou polyuréthane.
- [0077] Plus particulièrement dans ladite composition selon l'invention, ledit amide gras est utilisé comme additif rhéologique qui est un agent thixotrope.
- [0078] Dans ladite composition, ledit liant organique a) peut être sélectionné parmi une résine polysiloxane, une résine prépolymère polyuréthane ou une résine PVC pour plastisol et ledit plastifiant peut être sélectionné parmi : les phtalates, les adipates, les trimellitates, les sebacates, les benzoates, les citrates, les phosphates, les époxydes, les polyesters, les esters alkyl-sulfonates et non-phtalates substitués de phtalates.
- [0079] Selon une option particulière, ladite composition est une composition de formulation de mastic transparent ou non. Selon une option plus particulière, il s'agit d'une composition de formulation de mastic transparent.
- [0080] Un autre objet de l'invention couvre l'utilisation d'au moins un amide gras tel que défini ci-dessus selon l'invention où ledit amide est utilisé comme additif de rhéologie.
- [0081] Dans ladite utilisation, ledit additif de rhéologie peut être utilisé comme agent thixotrope.
- [0082] Plus particulièrement, ladite utilisation peut être dans des compositions de revêtements, d'adhésifs, de plastisols PVC ou de mastics, de préférence des compositions de plastisols PVC et des compositions de mastics.
- [0083] Une autre utilisation particulière est dans des compositions de plastisols PVC.
- [0084] Une autre utilisation particulière est dans des compositions de mastics réticulables

par l'humidité à base de résines polysiloxanes terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polyéthers terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polysulfides terminées par des groupements silanes bloqués, en particulier silanes bloqués par groupements alkoxy ou des résines prépolymères polyuréthanes terminées par des groupements isocyanates.

[0085] Une autre utilisation particulière est dans des compositions des mastics réticulables par l'humidité, transparents ou non.

[0086] Finalement, l'invention couvre un produit final qui peut être un revêtement en particulier revêtement de plastisol PVC ou un joint d'adhésif ou un joint de mastic, qui résulte de l'utilisation d'au moins un amide gras tel que défini ci-dessus selon l'invention, comme additif de rhéologie et en particulier comme agent thixotrope.

[0087] Les exemples suivants de la partie expérimentale ci-dessous sont présentés à titre d'illustration de l'invention et de ses performances et ne limitent nullement sa portée.

[0088] PARTIE EXPERIMENTALE

[0089] 1. Matières premières utilisées et codes

[0090] Voir tableau 1 ci-dessous

[0091] Tableau récapitulatif des matières premières utilisées en synthèse et en formulations

[0092]

[Tableaux1]

Produit utilisé	Nom chimique	Fonction	Fournisseur
12HSA	Acide 12-hydroxystéarique	Acide gras hydroxylé	Jayant Agro
Stearine	Acide stéarique	Acide gras non hydroxylé, selon R2CO2H	Sogis
bMBA	Acide 2,2-bis(hydroxymethyl) butyrique	Acide court hydroxylé selon R2'CO2H	Sigma Aldrich
JEFFAMINE® T-3000 Poly- etheramine	Polyétheramine Jeffamine® T-3000	Polyoxypropylène triamine (primaire) avec globalement ~50 unités oxypropylène (OP)	Hunstmann
JEFFAMINE® D-2000 Poly- etheramine	Polyétheramine Jeffamine® D-2000	Polyoxypropylène diamine (primaire) avec ~33 unités OP	Hunstmann
HCO (en écailles)	Huile de ricin hydrogéné	Additif de rhéologie de référence	Gokul Agro
Crayvallac® An- tisettle CVP (poudre mi- cronisée)	Huile de ricin hydrogéné	Additif de rhéologie de référence	Arkema
Diamide gras standard	12HSA-HMDA-12H SA	Additif de rhéologie diamide de référence pour comparaison	/
MS Polymer® S203H	Polyéther silylé	Résine de formulation ap- plicative	Kaneka
Jayflex® DIUP	Diisoundecylphtalate	Plastifiant pour formulation	BASF

[0093] Pour des raisons de clarté, nous allons utiliser les abréviations suivantes :

- [0094]
- 12HSA : Acide 12-hydroxystéarique
 - SA : Acide stéarique
 - HMDA : Hexaméthylènediamine
 - D2000 : Polyétheramine Jeffamine® D-2000
 - T3000 : Polyétheramine Jeffamine® T-3000
 - bMBA : Acide 2,2-bis(hydroxymethyl) butyrique

2) Exemples

Exemple A selon l'invention – T3000-(12HSA-bMBA)3

[0095] Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, 231,40 g de Jeffamine® T-3000 (0,078 moles, 1 éq), 63,11 g d'acide 12-hydroxystéarique (0,199 moles, 2,55 éq) et 5,2 g d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl) butyrique (0,035 moles, 0,45 éq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 180°C sous atmosphère inerte. 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 indices d'acide et d'amine sont respectivement inférieurs à 6, la réaction est arrêtée. Le mélange réactionnel est refroidi à 140°C et est déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est transformé en écailles.

Exemple B selon l'invention – D2000-(12HSA-bMBA)2

[0096] Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, 232,3 g de Jeffamine® D-2000 (0,115 moles, 1 éq), 62,12 g d'acide 12-hydroxystéarique (0,196 moles, 1,7 éq) et 5,11 g d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl) butyrique (0,034 moles, 0,3 éq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 180°C sous atmosphère inerte. 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 indices d'acide et d'amine sont respectivement inférieurs à 6, la réaction est arrêtée. Le mélange réactionnel est refroidi à 140°C et est déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est transformé en écailles.

Exemple C comparatif – T3000-(SA)3

[0097] Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, 313,6 g de Jeffamine® T-3000 (0,10 moles, 1 éq) et 86,4 g d'acide stéarique (0,3 moles, 3 éq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 180°C sous atmosphère inerte. 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 indices d'acide et d'amine sont respectivement inférieurs à 6, la réaction est arrêtée. Le mélange réactionnel est refroidi à 140°C et est déchargé dans un moule siliconé.

Exemple D comparatif – D2000-(SA)2

[0098] Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, 312,2 g de Jeffamine® D-2000 (0,15 moles, 1 éq) et 87,8 g d'acide stéarique (0,3 moles, 2 éq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 180°C sous atmosphère inerte. 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 indices d'acide et d'amine sont respectivement inférieurs à 6, la réaction est arrêtée. Le mélange réactionnel est refroidi à 140°C et est déchargé dans un moule siliconé.

[0099] **3) Etude du pouvoir gélifiant des organogélateurs**

[0100] Dans cette étude nous comparons la capacité des additifs de rhéologie testés, à former un gel dans une formulation simplifiée contenant uniquement un plastifiant classique (Jayflex® DIUP) utilisé dans les formulations PVC plastisols.

[0101] 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 haute viscosité, mais également 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 réglée grâce à un bain.

[0102] Les formulations simplifiées testées/comparées, sont présentées au tableau 2 ci-dessous avec comme plastifiant identique étant Jayflex® DIUP et comme additif de rhéologie variable testé et comparé, les amides cités ou autres produits de référence cités.

[0103] Composition des formulations simplifiées

[0104] [Tableaux2]

Formulation	Composant	% poids
F1	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	Amide Exemple A	5
F2	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	Amide Exemple B	5
F3	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	Amide Exemple C	5
F4	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	Amide Exemple D	5
F5	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	12HSA-HMDA-12HSA	5
F6	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	HCO	5
F7	Plastifiant Jayflex® DIUP	95
	Crayvallac® Antisettle CVP	5

[0105] L'additif de rhéologie est introduit dans le plastifiant et le mélange est porté à la température d'incorporation (cf Tableau 3) et dispersé pendant 5 minutes. A la fin de la

dispersion, le mélange est refroidi à température ambiante et le comportement du gel est étudié visuellement (voir tableau 3 ci-dessous).

[0106] Comportement et aspect du gel en fonction de la température d'incorporation

[0107] [Tableaux3]

Formulation	Température	Comportement du gel	Aspect
F1	60°C**	Gel fort	Transparent
	80°C**	Gel fort	Transparent
F2	60°C**	Gel fort	Transparent
	80°C**	Gel fort	Transparent
F3	60°C**	Liquide	Transparent
	80°C**	Liquide	Transparent
F4	60°C**	Liquide	Transparent
	80°C**	Liquide	Transparent
F5	60°C*	Gel faible	Opaque
	80°C*	Gel faible	Opaque
	100°C**	Gel faible	Opaque
F6	60°C*	Gel faible (présence de grains)	Opaque
	80°C**	Gel faible	Opaque
F7	60°C*	Gel fort	Opaque
	80°C**	Gel faible (légère synérèse)	Opaque

[0108] *solubilisation partielle ; **solubilisation totale

[0109] Les résultats des tests de gel montrent que les produits selon l'invention (amides selon **exemples A et B**) forment des gels, tandis que les produits comparatifs sont sous forme liquide. Ainsi, le composé de l'**exemple C** décrit notamment dans EP 1 514 912 A2 ne permet pas l'obtention du gel (cf Formulation F3), ce qui montre fortement que la présence du groupement hydroxy, apportant des liaisons H, est indispensable à la formation de l'assemblage supramoléculaire et du réseau tridimensionnel (3D) de fibres formées.

[0110] Le comportement des agents organogélateurs peut être également influencé par la structure initiale de l'amine utilisée. Ainsi, en comparant l'organogélateur décrit dans

WO 2014/053774A1 (**12HSA-HMDA-12HSA**) avec le composé de l'**Exemple B** selon l'invention, on peut remarquer une différence importante de force de gel. Notamment si on remplace l'amine aliphatique par une amine polyéther, le pouvoir gélifiant augmente, permettant, de plus, l'obtention d'un gel transparent. A noter que pour être entièrement solubilisé, le composé **12HSA-HMDA-12HSA** (cf Formulation F5) nécessite des températures plus importantes que les produits selon l'invention.

[0111] De plus, les performances des gels peuvent être reliées à la nature physique de l'additif de rhéologie. Par conséquent, on observe pour les formulations F6 et F7 dans un premier temps à température d'incorporation constante (60°C) de l'additif de rhéologie, une différence de force de gel. A savoir, si l'additif est sous forme d'écailles (cf Formulation F5), la force de gel va diminuer, ce qui pourrait être expliqué probablement par une incorporation incomplète du produit dans la formulation dû au manque de solubilité. Par ailleurs, des grains ont pu être observés, ce qui pourrait corroborer cette hypothèse.

[0112] Egalement, on peut observer dans le cas où l'additif est sous forme de poudre et incorporé à une température plus élevée (80°C dans F7) que sa température d'incorporation optimale (60°C dans F7), la force de gel va diminuer. Ceci montre en plus une sensibilité à la température, due probablement à la sur-solubilisation du produit. Il est donc important pour les produits standards de bien respecter une fenêtre de température d'incorporation pour que l'organogélateur soit efficace.

[0113] En ce qui concerne les formulations F1 et F2 contenant les produits selon l'invention, on peut remarquer la formation d'un fort gel, ceci indépendamment de la température d'incorporation. Il faut mentionner qu'aux températures étudiées, l'additif de rhéologie est entièrement solubilisé. De plus, les formulations présentent un aspect totalement transparent.

[0114] **4) Evaluation des performances rhéologiques dans une formulation simplifiée de mastic hybride**

[0115] Dans cette étude, sont comparées les performances rhéologiques des additifs d'une formulation simplifiée de mastic hybride comprenant comme plastifiant : Jayflex® DIUP et comme additif de rhéologie le produit comparé cité.

[0116] Composition des formulations simplifiées de mastic hybride

[0117]

[Tableaux4]

Formulation	Composant	% en poids	Fonction
F8	Plastifiant Jayflex® DIUP	47,5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47,5	Résine
	Amide selon exemple A	5	Additif de rhéologie
F9	Plastifiant Jayflex® DIUP	47,5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47,5	Résine
	Crayvallac Antisettle CVP	5	Additif de rhéologie
F10	Plastifiant Jayflex® DIUP	47,5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47,5	Résine
	Amide selon exemple B	5	Additif de rhéologie
F11	Plastifiant Jayflex® DIUP	47,5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47,5	Résine
	12HSA-HMDA-12HSA	5	Additif de rhéologie

[0118] Les formulations sont préparées à l'aide du mélangeur Molteni® EMD 1. Dans une première étape et dans les proportions indiquées (tableau 4), la résine et le plastifiant sont ajoutés et homogénéisés. L'additif est pesé et ajouté ensuite lors de la seconde étape. Ainsi, le mélange réactionnel, qui est maintenu sous vide pendant les phases de mélanges, est porté à 80°C pendant 5 minutes. A la fin de cette phase, le mélange est refroidi à 25°C et déchargé. Les performances de ces formulations sont présentées au tableau 5 ci-dessous.

[0119] Performances rhéologiques

[0120] [Tableaux5]

Formulation	Viscosité à 0.1 s-1 (Pa.s)	Viscosité à 100 s-1 (Pa.s)	Indice thixotropique	Seuil d'écoulement (Pa)	Aspect
F8	717	3,50	205	73	Transparent
F9	296	6,06	49	4,4	Opaque
F10	313	2,78	113	30	Transparent
F11	47	2,21	21	3,1	Opaque

[0121] L'additif de rhéologie triamide de l'exemple A selon l'invention se montre bien plus

efficace en terme de performances rhéologiques (cf Formulation F8), comparé à l'additif poudre standard Crayvallac® Antisettle CVP (cf Formulation F9). Quant au produit diamide de l'**exemple C**, il présente également des performances rhéologiques supérieures (cf Formulation F10) à celle utilisant le composé sous forme de poudre **12HSA-HMDA-12HSA** (cf Formulation F11).

[0122] De plus, les produits selon l'invention ne nécessitent pas de processus spécifique de mise en œuvre pour développer la rhéologie (gel), comme il est nécessaire dans le cas pour les additifs classiques sous forme de poudres à base de dérivés d'huile de ricin hydrogénée.

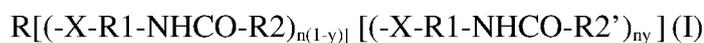
[0123] Par ailleurs, les produits selon l'invention étant sous forme d'écailles on s'affranchit ainsi des problématiques rencontrées avec l'utilisation des poudres (micronisation, manipulation, toxicité, etc.). Il est à noter également que ces produits permettent d'obtenir des formulations de mastic MS totalement transparents.

Revendications

[Revendication 1]

Amide gras multi-fonctionnel, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un diamide ou d'un triamide ou de leur mélange et que ledit amide gras est représenté par :

A) selon la Formule (I) suivante :



avec

- n étant 2 ou 3, de préférence 3

- R(-X-R1-)n étant le résidu de valence n d'une polyamine primaire R(-X-R1-NH2)n qui est une diamine ou une triamine primaire

- avec chaque groupement d'amine primaire -NH2 étant un groupement terminal porté par un segment bivalent de chaîne oligomère R1 choisi parmi polyéther et polyester alkoxyté, de préférence polyéther et plus préférentiellement polyoxypropylène ou copolymères oxypropylène/oxyéthylène à majorité de motifs oxypropylène

- R : résidu alkylène en C₃-C₁₀ de valence n issu d'un polyol R(OH)n ou d'une polyamine (R(NH2)n ou R(NH-R3)n, de préférence d'un polyol R(OH)n

- X : O, NH ou NR₃, de préférence O

- R2 étant le résidu gras en C₁₂-C₅₂, de préférence en C₁₆-C₃₆, plus préférentiellement en C₁₆-C₂₄ d'acide gras hydroxylé R2CO₂H, en particulier saturé et linéaire

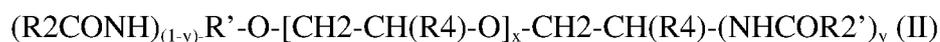
- R2' étant le résidu d'acide monocarboxylique en C₂ à C₁₀, de préférence de C₂ à C₈, et porteur d'au moins un groupement hydroxy, de préférence d'au moins deux groupements hydroxy

avec y représentant la fraction molaire moyenne de R2'CO₂H par rapport à la somme R2'CO₂H + R2CO₂H, dans ledit diamide avec y variant de 0,05 à 0,50 de préférence de 0,10 à 0,40 avec R2CO₂H et/ou R2'CO₂H pouvant être des mélanges d'acides respectifs,

- R3 étant un substituant alkyl en C₁-C₂

ou par

B) selon la formule (II) suivante dans le cas où ledit amide est un diamide :



avec R' étant le résidu du monopropylène glycol sans OH : -



et R2 et R2' et y, étant définis comme dans la formule (I) ci-dessus et

x étant le nombre d'unités oxyalkylène -CH₂-CH(R₄)-O- et pouvant varier de 5 à 45 de préférence de 5 à 40 et plus préférentiellement de 5 à 35,

R₄ étant H ou méthyl avec l'unité répétitive oxyalkylène -CH₂-CH(R₄)-O- étant éthoxy pour R₄ étant H et propoxy pour R₄ étant méthyl ou R₄ correspond à un mélange éthoxy/propoxy et de préférence R₄ est méthyl avec ladite unité oxyalkylène étant propoxy et ledit amide ayant un point de fusion signifiant température de fusion, mesurée par DSC après deux passages à 10°C/min, allant de 10 à 110°C, de préférence de 20 à 100°C.

- [Revendication 2] Amide gras selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre Mn dudit amide gras défini selon A) formule (I), mesurée par GPC dans le THF en équivalents polystyrène, varie pour :
- n = 2 de 800 à 4000, de préférence de 1000 à 3800
 - n = 3 de 1000 à 6000, de préférence de 2000 à 5500.
- [Revendication 3] Amide gras selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit segment de chaîne oligomère R1 pour l'amide gras selon A) formule (I), est un segment de chaîne polyéther.
- [Revendication 4] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit segment de chaîne oligomère R1 est un segment de chaîne polyoxypropylène.
- [Revendication 5] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit segment de chaîne oligomère R1 a une masse moléculaire moyenne en nombre Mn allant de 400 à 2000, de préférence de 500 à 1500.
- [Revendication 6] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que ledit acide gras hydroxylé R₂CO₂H est sélectionné parmi l'acide 12-hydroxy stéarique (12-HSA), l'acide 9- ou 10- hydroxy stéarique (9-HSA ou 10-HSA), de préférence mélange d'acide 9- et 10- hydroxy stéarique, l'acide 14-hydroxy eicosanoïque (14-HEA).
- [Revendication 7] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit acide gras hydroxylé est l'acide 12-hydroxystéarique.
- [Revendication 8] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit monoacide carboxylique R₂'CO₂H est sélectionné parmi : l'acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) propionique, acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) butyrique, acide hydroxy-acétique (ou acide glycolique), acide 2-hydroxy propionique (acide lactique), acide 2-hydroxy-3-(3-pyridyl) propionique, acide 3-hydroxy butyrique, acide 2-hydroxy butyrique,

acide 2-méthyl-2-hydroxy butyrique, acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique, acide hydroxy pentanoïque, acide hydroxy hexanoïque, acide hydroxy heptanoïque, acide hydroxy octanoïque, acide hydroxy nonanoïque, acide hydroxy decanoïque, de préférence l'acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) propionique, acide 2,2-bis (hydroxyméthyl) butyrique, acide hydroxy-acétique (ou acide glycolique), acide 2-hydroxy propionique (acide lactique), acide 2-hydroxy-3-(3-pyridyl) propionique, acide 3-hydroxy butyrique, acide 2-hydroxy butyrique, acide 2-méthyl-2-hydroxy butyrique, acide 2-éthyl-2-hydroxy butyrique, acide hydroxy pentanoïque, acide hydroxy hexanoïque, acide hydroxy heptanoïque, acide hydroxy octanoïque.

- [Revendication 9] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit amide est un diamide selon A) ou B) ou un triamide selon A) avec $y/(1-y)$ variant de $1/20$ à $1/2$ et de préférence de $1/10$ à $4/10$.
- [Revendication 10] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit amide est un diamide selon A) ou B), avec $y/(1-y)$ allant de $1/10$ à $1/2$, de préférence de $1/10$ à $4/10$.
- [Revendication 11] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit amide est un triamide selon A) avec deux résidus R2 issus d'acide gras hydroxylé R2CO₂H et 1 issu d'acide R2'CO₂H.
- [Revendication 12] Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est un diamide représenté par l'option A) selon formule (I).
- [Revendication 13] Amide gras selon l'une des revendications 1 et 6 à 8, caractérisé en ce qu'il est un diamide représenté par l'option B) selon formule (II).
- [Revendication 14] Composition de formulation d'un liant organique caractérisée en ce qu'elle comprend :
- a) au moins un liant organique
 - b) au moins un amide gras tel que défini selon l'une des revendications 1 à 13, en particulier en tant qu'additif rhéologique.
- [Revendication 15] Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que ledit liant a) est sélectionné parmi : les résines polysiloxanes terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polyéthers terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polysulfides terminées par des groupements silanes bloqués, les résines prépolymères polyuréthanes terminés par des groupements isocyanates, les résines PVC pour plastisols, les résines époxy porteuses de groupements époxy.
- [Revendication 16] Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus de a) et b) et en fonction dudit liant un plastifiant ou

un diluant réactif comme défini ci-dessous :

c) un plastifiant pour les résines polysiloxanes, prépolymères polyuréthanes et résines PVC pour plastisols ou

d) un diluant réactif parmi monomères époxydés pour les résines époxy et en option

e) pour les systèmes deux composants, un durcisseur pour les résines époxy ou polyuréthane.

[Revendication 17] Composition selon l'une des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que ledit amide gras est utilisé comme additif rhéologique qui est un agent thixotrope.

[Revendication 18] Composition selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisée en ce que ledit liant organique a) est une résine polysiloxane, une résine prépolymère polyuréthane ou une résine PVC pour plastisol et en ce que ledit plastifiant est sélectionné parmi : les phtalates, les adipates, les trimellitates, les sebacates, les benzoates, les citrates, les phosphates, les époxydes, les polyesters les esters alkyl-sulfonates et non-phtalates substitués de phtalates.

[Revendication 19] Composition selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'elle est une composition de formulation de mastic transparent ou non.

[Revendication 20] Utilisation d'au moins un amide gras tel que défini selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que ledit amide est utilisé comme additif de rhéologie.

[Revendication 21] Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce que ledit additif de rhéologie est un agent thixotrope.

[Revendication 22] Utilisation selon la revendication 21, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation dans des compositions de revêtements, d'adhésifs, de plastisols PVC ou de mastics, de préférence des compositions de plastisols PVC et des compositions de mastics.

[Revendication 23] Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation dans des compositions de plastisols PVC.

[Revendication 24] Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation dans des compositions de mastics réticulables par l'humidité à base de résines polysiloxanes terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polyéthers terminées par des groupements silanes bloqués, les résines polysulfides terminées par des groupements silanes bloqués, en particulier silanes bloqués par groupements alkoxy ou des résines prépolymères polyuréthanes terminées par des groupements isocyanates.

- [Revendication 25] Utilisation selon la revendication 24, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation dans des compositions des mastics réticulables par l'humidité, transparents ou non.
- [Revendication 26] Revêtement, en particulier de plastisol PVC, joint d'adhésif ou de mastic, caractérisé en ce qu'il résulte de l'utilisation d'au moins un amide gras tel que défini selon l'une des revendications 1 à 13, comme additif de rhéologie, en particulier comme agent thixotrope.

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

EP 1 514 912 A2 (XEROX CORP [US])
16 mars 2005 (2005-03-16)

JP S61 234919 A (DAINIPPON INK &
CHEMICALS; KAWAMURA INST CHEM RES)
20 octobre 1986 (1986-10-20)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

WO 2014/053774 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
10 avril 2014 (2014-04-10)

WO 2015/011375 A1 (ARKEMA FRANCE [FR])
29 janvier 2015 (2015-01-29)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT