

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

11 N° de publication : 3 073 843

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

21 N° d'enregistrement national : 17 60983

51 Int Cl<sup>8</sup> : C 07 C 235/00 (2018.01), C 07 C 233/00, C 08 K 5/20,  
C 09 D 5/04, 7/63, 163/00, 175/00, 183/00

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 21.11.17.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 24.05.19 Bulletin 19/21.

56 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *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) : BERNARD MICHAEL Y., COLESNIC  
DMITRI, LEPINAY LAURENT, LEROY VINCENT et  
VETTIER FRANCOIS.

73 Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

74 Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

54 ADDITIFS DE RHEOLOGIE A BASE DE DI- OU TRI-AMIDES ET DE LEURS MELANGES.

57 L'invention concerne un amide gras qui est un di- ou  
triamide à base d'une diamine ou d'une triamine polyéther  
qui peut être utilisé comme organogélateur et en particulier  
comme additif de rhéologie.

L'invention concerne également une composition de for-  
mulation utilisant ledit amide gras comme additif de rhéolo-  
gie et son utilisation dans ce but dans des compositions de  
revêtements, d'adhésifs, de plastisols PVC et en particulier  
de mastics transparents ou non. Ledit additif de rhéologie a  
l'avantage de ne pas avoir besoin d'un processus spécifique  
d'activation avant utilisation, au contraire des autres additifs  
amides gras connus à base de dérivés d'huile de ricin hydro-  
géné.

FR 3 073 843 - A1



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.

5 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  
10 l'utilisation de ces polyamides comme agent organogélateur ou agent thixotrope et ne suggère nullement des polyamides porteurs d'hydroxy non terminaux par l'acide gras utilisé.

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  
15 comme agents thixotropes.

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.

WO 2015/011375 décrit des diamines d'acides gras comprenant dans sa structure  
20 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.

FR 2 993 885 décrit un diamide d'acide gras comprenant dans sa structure des  
25 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.

Ce type de diamides a besoin d'être micronisé à l'état de poudre et ensuite a besoin d'une « activation » au préalable pour donner les performances rhéologiques requises. Le  
30 processus d'activation nécessite un cisaillement à haute vitesse et un chauffage parfois allant 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  
35 d'activation constitue un inconvénient particulier pour les poudres polyamides et les dérivés d'huiles de ricin hydrogénés, utilisées comme additifs dans ce domaine.

Il y a donc besoin de nouveaux polyamides gras permettant une mise en forme et mise en œuvre 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 de préactivation au préalable) avec un plus large spectre de compatibilité avec les liants réactifs et plastifiants/diluants utilisés en formulations réactives telles que : polyéther  
 5 terminé silane, polyuréthane terminé silane, polyuréthane terminé isocyanate, silicone, polysulfide, époxy, etc et conduisant à des produits finaux ayant un aspect de surface et d'esthétique améliorés en particulier avec au final des revêtements, joints de mastics ou joints d'agents de scellage qui sont transparents sans défaut de surface, ceci étant lié à la  
 10 structure et composition spécifiques de ces polyamides visés.

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  
 15 hydroxylé, permet de répondre aux besoins nouveaux définis ci-dessus.

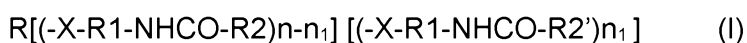
Le premier objet de la présente invention concerne un amide gras multi-fonctionnel qui est un diamide ou tri-amide gras ou leur mélange, à base d'une polyamine polyéther (diamine ou triamine) et d'au moins un acide gras saturé linéaire dont au moins un desdits acides gras saturé linéaire est porteur d'un groupement hydroxy non terminal et  
 20 éventuellement en présence d'un autre acide plus court en C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>.

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.

25 La présente invention couvre également l'utilisation d'au moins un amide gras tel que défini selon la présente invention, comme additif de rhéologie.

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.

30 Ainsi, le premier objet de la présente invention est un amide gras multi-fonctionnel, qui est un diamide ou d'un triamide ou de leur mélange et que ledit amide gras est représenté par la formule (I) suivante :



avec

- 35 - n étant 2 ou 3, de préférence 3  
 - n<sub>1</sub> étant égal à 0 ou 1- R-(X-R1-)n étant le résidu de valence n d'une polyamine primaire R(-X-R1-NH<sub>2</sub>)n qui est une diamine ou une triamine primaire, avec chaque

- groupement d'amine primaire -NH<sub>2</sub> étant un groupement terminal porté par un segment bivalent de chaîne oligomère R1 choisi parmi polyéther et polyester qui est alcoxylé, de préférence polyéther et plus préférentiellement polyoxypropylène ou copolymères oxypropylène/oxyéthylène à majorité de motifs oxypropylène,
- 5 - R : résidu alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> de valence n issu d'un polyol R(OH)<sub>n</sub> ou d'une polyamine (R(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ou R(NH-R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, de préférence d'un polyol R(OH)<sub>n</sub>
- X : O ou N, de préférence O
- R2 étant le résidu gras en C<sub>12</sub>-C<sub>52</sub>, de préférence en C<sub>16</sub>-C<sub>36</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> d'acide gras R<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, en particulier saturé et linéaire
- 10 - R2' étant le résidu d'acide monocarboxylique en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, de préférence de C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> avec au moins un résidu R2, de préférence au moins deux, plus préférentiellement tous les résidus R2 étant de(s) résidu(s) d'acide gras R<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H hydroxylé avec un groupement hydroxy non terminal et lesdits résidus R2 pouvant être identiques ou différents,
- 15 et ledit amide ayant un point de fusion mesurée par DSC après deux passages, 10°C/min allant de 10 à 110°C, de préférence de 25 à 100°C.

Comme exemples convenables de polyamines primaires répondant à la formule R(-X-R1-NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> qui sont des diamines ou des triamines primaires comme définis ci-dessus, on peut citer les suivantes :

- 20 - 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 polyéther alcoxylé pour une diamine ou
- 25 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<sup>®</sup> diamines et triamines commercialisées par Hunstmann avec comme
- 30 exemples plus particuliers convenables la Jeffamine<sup>®</sup> 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<sup>®</sup> T-3000 (triamine primaire avec 3 segments polyoxypropylène et un nombre total d'unités oxypropylène de 50). D'autres amines peuvent encore être utilisées : Jeffamine<sup>®</sup> D-400, Jeffamine<sup>®</sup> D-
- 35 2010, Jeffamine<sup>®</sup> T-403, Jeffamine<sup>®</sup> T-5000, etc.

Comme acides gras saturés linéaires hydroxylés R<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H (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).

Comme acides plus courts  $R_2'CO_2H$  en  $C_2-C_{10}$ , on peut utiliser l'acide acétique, propanoïque, butyrique, pentanoïque (valérique), hexanoïque (caproïque), heptanoïque, octanoïque, nonanoïque ou décanoïque. De préférence, ces acides optionnels sont en  $C_2-C_8$ .

L'amide gras selon l'invention a de préférence une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  mesurée par GPC dans le THF en équivalents polystyrène qui varie pour :

- $n = 2$  (un diamide) de 800 à 4000, de préférence de 1000 à 3800
- 10 -  $n = 3$  (un triamide) de 1000 à 6000, de préférence de 2000 à 5500.

Selon une option préférée, ledit segment de chaîne oligomère  $R_1$  est un segment de chaîne polyéther.

Selon une option plus particulièrement préférée, ledit segment de chaîne oligomère  $R_1$  est un segment de chaîne polyoxypropylène.

15 Ledit segment de chaîne oligomère  $R_1$  peut avoir une masse moléculaire moyenne en nombre  $M_n$  allant de 400 à 2000, de préférence de 500 à 1500.

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.

De préférence, ledit monoacide carboxylique  $R_2'CO_2H$  est sélectionné parmi : l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide pentanoïque (valérique), l'acide hexanoïque (caproïque), l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque.

25 Selon une option particulièrement préférée, ledit amide est un diamide ou un triamide avec tous les résidus  $R_2$  étant issus d'acide gras hydroxylé  $R_2CO_2H$ . Plus particulièrement, ledit amide est un diamide avec un résidu  $R_2$  issu d'acide gras hydroxylé  $R_2CO_2H$ .

30 Selon une autre option particulière de l'invention, ledit amide est un triamide avec deux résidus  $R_2$  issus d'acide gras hydroxylé  $R_2CO_2H$  et 1 issu d'acide gras  $R_2CO_2H$  non hydroxylé.

Le deuxième objet de l'invention concerne une composition de formulation d'un liant organique caractérisée en ce qu'elle comprend :

- a) au moins un liant organique et
- 35 b) au moins un amide gras tel que défini ci-dessus selon l'invention, en particulier en tant qu'additif rhéologique.

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 prépolymères polyuréthanes terminés par des groupements isocyanates, les résines PVC pour plastisols, les résines époxy porteuses de groupements époxy.

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 :

- 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.

Plus particulièrement, dans ladite composition selon l'invention ledit amide gras est utilisé comme additif rhéologique qui est un agent thixotrope.

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.

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.

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.

Dans ladite utilisation, ledit additif de rhéologie peut être utilisé comme agent thixotrope.

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.

Une autre utilisation particulière est dans des compositions de plastisols PVC.

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.

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

5 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.

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.

## 10 PARTIE EXPERIMENTALE

### 1) Matières premières utilisées et codes

Voir tableau 1 ci-dessous

15 Tableau 1 : Tableau récapitulatif des matières premières utilisées en synthèse et en formulations

Produit utilisé	Nom chimique	Fonction	Fournisseur
12HSA	Acide 12-hydroxystéarique	Acide gras hydroxylé	Jayant Agro
Stearine	Acide stéarique	Acide gras non hydroxylé	Sogis
JEFFAMINE® T-3000 Polyetheramine	Polyéteramine Jeffamine® T-3000	Polyoxypropylène triamine (primaire) avec globalement ~50 unités oxypropylène (OP)	Hunstmann
JEFFAMINE® D-2000 Polyetheramine	Polyéteramine 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® Antisettle CVP (poudre micronisée)	Huile de ricin hydrogéné	Additif de rhéologie de référence	Arkema
Diamide gras standard	12HSA-HMDA-12HSA	Additif de rhéologie diamide de référence pour comparaison	/

MS Polymer® S203H	Polyéther silylé	Résine de formulation applicative	Kaneka
Jayflex® DIUP	Diisoundecylphtalate	Plastifiant	BASF

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

- 12HSA : Acide 12-hydroxystéarique
- SA : Acide stéarique
- 5 • HMDA : Hexaméthylènediamine
- D2000 : Polyétheramine Jeffamine® D-2000
- T3000 : Polyétheramine Jeffamine® T-3000

## 2) Exemples

### 10 Exemple A selon l'invention – T3000-12HSA<sub>3</sub>

Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, 305,9 g de Jeffamine® T-3000 (0,099 moles, 1 eq) et 94,1 g d'acide 12-hydroxystéarique (0,297 moles, 3 eq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 180°C sous atmosphère inerte. L'eau éliminée s'accumule dans le Dean Stark dès 150°C.

15 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.

### 20 Exemple B selon l'invention – 12HSA-D2000-12HSA

Dans un ballon de 1 litre équipé d'un thermomètre, d'un Dean Stark, d'un condensateur et d'un agitateur, 304,4 g de Jeffamine® D-2000 (0,15 moles, 1 eq) et 95,6 g d'acide 12-hydroxystéarique (0,3 moles, 2 eq) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 180°C sous atmosphère inerte. L'eau éliminée s'accumule dans le Dean Stark dès 150°C.

25 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.

### 30 Exemple C comparatif – T3000-SA<sub>3</sub>

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 eq) et 86,4 g d'acide stéarique (0,3 moles, 3 eq) 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.

5

#### Exemple D comparatif – SA-D2000-SA

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 eq) et 87,8 g d'acide stéarique (0,3 moles, 2 eq) 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.

#### 15 3) Etude du pouvoir gélifiant des organogelateurs

Dans cet exemple comparatif, nous allons étudier la capacité des additifs de rhéologie à former un gel dans une formulation simplifiée contenant uniquement un plastifiant classique (Jayflex® DIUP) utilisé dans les formulations PVC plastisols.

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.

25

Tableau 2 : Composition des formulations simplifiées

Formulation	Composant	%wt	Fonction
F1	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant
	T3000-12HSA <sub>3</sub>	5	Additif de rhéologie
F2	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant
	12HSA-D2000-12HSA	5	Additif de rhéologie
F3	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant
	T3000-SA <sub>3</sub>	5	Additif de rhéologie
F4	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant
	SA-D2000-SA	5	Additif de rhéologie
F5	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant

	<b>12HSA-HMDA-12HSA</b>	5	Additif de rhéologie
F6	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant
	HCO	5	Additif de rhéologie
F7	Jayflex® DIUP	95	Plastifiant
	<b>Crayvallac® Antisettle CVP</b>	5	Additif de rhéologie

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.

Tableau 3 : Comportement et aspect du gel en fonction de la température d'incorporation

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

\*solubilisation partielle ; \*\*solubilisation totale

10 Les résultats des tests de gel montrent que les produits selon l'invention (T3000-12HSA<sub>3</sub>, 12HSA-D2000-12HSA) forment des gels, tandis que les produits comparatifs sont sous forme liquide. Ainsi, le composé T3000-SA<sub>3</sub> décrit notamment dans le brevet EP 1 514 912 A2 ne permet pas l'obtention du gel (cf Formulation F3), ce qui indique

fortement que la présence du groupement hydroxy est indispensable à la formation de l'assemblage supramoléculaire et du réseau 3D de fibres.

Le comportement des agents organogélateurs peut être également influencé par la structure initiale de la diamine utilisé. Ainsi, en comparant l'organogélateur décrit dans  
5 WO 2014/053774A1 (**12HSA-HMDA-12HSA**) avec le composé **12HSA-D2000-12HSA** 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  
10 températures plus importantes que les produits selon l'invention.

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 F6),  
15 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.

Egalement, on peut observer que si l'additif sous forme de poudre est incorporé à une température plus élevée (80°C dans F7) que sa température optimale (60°C dans F7),  
20 la force de gel va diminuer. Ce qui montre en plus une sensibilité à la température due probablement à la solubilisation totale du produit. Il est donc important pour les produits standards de bien respecter une fenêtre de température dans laquelle l'organogélateur est efficace.

En ce qui concerne les formulations F1 et F2 à base des produits selon l'invention,  
25 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.

#### 30 4) Evaluation des performances rhéologique dans une formulation simplifiée de mastic hybride

Dans cet exemple comparatif, nous allons illustrer les performances rhéologiques des additifs d'une formulation simplifiée de mastic hybride.

Tableau 4 : Composition des formulations simplifiées

Formulation	Composant	%wt	Fonction
F8	Jayflex® DIUP	47.5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47.5	Résine
	T3000-12HSA <sub>3</sub>	5	Additif de rhéologie
F9	Jayflex® DIUP	47.5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47.5	Résine
	Crayvallac Antisettle CVP	5	Additif de rhéologie
F10	Jayflex® DIUP	47.5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47.5	Résine
	12HSA-D2000-12HSA	5	Additif de rhéologie
F11	Jayflex® DIUP	47.5	Plastifiant
	MS-Polymer® S 203 H	47.5	Résine
	12HSA-HMDA-12HSA	5	Additif de rhéologie

Pour ce faire, la préparation des formulations se fait à l'aide du même mélangeur Molteni® EMD 1. Dans une première étape et dans les proportions indiquées, 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.

10

Tableau 5 : Performances rhéologiques

Formulation	Viscosité à 0.1 s <sup>-1</sup> (Pa.s)	Viscosité à 100 s <sup>-1</sup> (Pa.s)	Indice thixotropique	Seuil d'écoulement (Pa)	Aspect
F8	995	4.57	218	86.0	Transparent
F9	296	6.06	49	4.4	Opaque
F10	374	3.40	110	32.0	Transparent
F11	47	2.21	21	3.1	Opaque

15

L'additif de rhéologie triamide T3000-12HSA<sub>3</sub> 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 12HSA-D2000-12HSA, il présente également des performances rhéologiques supérieures

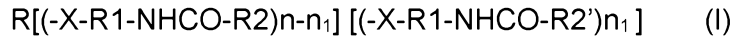
(cf Formulation F10) à celle utilisant le composé sous forme de poudre **12HSA-HMDA-12HSA** (cf Formulation F11).

De plus, les produits selon l'invention ne nécessitent pas de processus spécifique de mise en œuvre pour développer la rhéologie, comme c'est le cas pour les additifs classiques sous forme de poudres à base de dérivés d'huile de ricin hydrogénée.

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

## REVENDEICATIONS

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 la Formule (I) suivante :



avec

- n étant 2 ou 3, de préférence 3
- n<sub>1</sub> étant égal à 0 ou 1
- 10 - R-(X-R1)-n étant le résidu de valence n d'une polyamine primaire R-(-X-R1-NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> qui est une diamine ou une triamine primaire
- avec chaque groupement d'amine primaire -NH<sub>2</sub> étant un groupement terminal porté par un segment bivalent de chaîne oligomère R1 choisi parmi polyéther et polyester qui est alkoxylé, de préférence polyéther et plus préférentiellement polyoxypropylène ou copolymères oxypropylène/oxyéthylène à majorité de motifs oxypropylène,
- 15 - R : résidu alkylène en C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> de valence n issu d'un polyol R(OH)<sub>n</sub> ou d'une polyamine (R(NH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ou R(NH-R<sub>3</sub>)<sub>n</sub>), de préférence d'un polyol R(OH)<sub>n</sub>
- X : O ou N, de préférence O
- 20 - R<sub>2</sub> étant le résidu gras en C<sub>12</sub>-C<sub>52</sub>, de préférence en C<sub>16</sub>-C<sub>36</sub>, plus préférentiellement en C<sub>16</sub>-C<sub>24</sub> d'acide gras R<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H, en particulier saturé et linéaire
- R<sub>2</sub>' étant le résidu d'acide monocarboxylique en C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>, de préférence de C<sub>3</sub> à C<sub>8</sub> avec

25 au moins un résidu R<sub>2</sub>, de préférence au moins deux, plus préférentiellement tous les résidus R<sub>2</sub> étant de(s) résidu(s) d'acide gras R<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H hydroxylé avec un groupement hydroxy non terminal et lesdits résidus R<sub>2</sub> pouvant être identiques ou différents et ledit amide ayant un point de fusion mesurée par DSC après deux passages, 10°C/min allant de 10 à 110°C, de préférence de 25 à 100°C.

2. Amide gras selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse moléculaire moyenne en nombre Mn dudit amide gras 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.

3. Amide gras selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit segment de chaîne oligomère R1 est un segment de chaîne polyéther.

35 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.

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.
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).
7. Amide gras selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que ledit acide gras hydroxylé est l'acide 12-hydroxystéarique.
- 10 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 acétique, l'acide propionique, l'acide butyrique, l'acide pentanoïque (valérique), l'acide hexanoïque (caproïque), l'acide heptanoïque, l'acide octanoïque.
9. Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit amide est un diamide ou un triamide avec tous les résidus R2 étant issus d'acide gras hydroxylé R2CO2H.
- 15 10. Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit amide est un diamide avec un résidu R2 issu d'acide gras hydroxylé R2CO2H.
11. Amide gras selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que ledit amide est un triamide avec deux résidus R2 issus d'acide gras hydroxylé R2CO2H et 1 issu d'acide gras non hydroxylé.
- 20 12. Composition de formulation d'un liant organique caractérisée en ce qu'elle comprend :
- a) au moins un liant organique
- 25 b) au moins un amide gras tel que défini selon l'une des revendications 1 à 11, en particulier en tant qu'additif rhéologique.
13. Composition selon la revendication 12, 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.
- 30 14. Composition selon la revendication 12 ou 13, 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 :
- 35 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.
15. Composition selon l'une des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que ledit amide gras est utilisé comme additif rhéologique qui est un agent thixotrope.
16. Composition selon l'une des revendications 12 à 15, 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.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce qu'elle est une composition de formulation de mastic transparent ou non.
18. Utilisation d'au moins un amide gras tel que défini selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que ledit amide est utilisé comme additif de rhéologie.
19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée en ce que ledit additif de rhéologie est un agent thixotrope.
20. Utilisation selon la revendication 19, 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.
21. Utilisation selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation dans des compositions de plastisols PVC.
22. Utilisation selon la revendication 20, 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 alcoxys ou des résines prépolymères polyuréthanes terminées par des groupements isocyanates.
23. Utilisation selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'il s'agit d'utilisation dans des compositions des mastics réticulables par l'humidité, transparents ou non.
24. 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 11, comme additif de rhéologie, en particulier comme agent thixotrope.



**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

 établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

 N° d'enregistrement  
 national

 FA 848753  
 FR 1760983

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
Y,D	WO 2014/053774 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 10 avril 2014 (2014-04-10) * le document en entier * -----	1-24	C07C235/00 C07C233/00 C08K5/20 C09D183/00
Y,D	EP 1 514 912 A2 (XEROX CORP [US]) 16 mars 2005 (2005-03-16) * le document en entier * -----	1-24	C09D175/00 C09D163/00 C09D5/04 C09D7/63
X	JP S61 234919 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS; KAWAMURA INST CHEM RES) 20 octobre 1986 (1986-10-20)	1-7,9	
Y	* abrégé * -----	1-24	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C07C C09D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 août 2018		Tabanella, Stefania	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		.....	
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1760983 FA 848753**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **13-08-2018**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2014053774 A1	10-04-2014	BR 112015007238 A2	04-07-2017
		CN 104718186 A	17-06-2015
		EP 2903964 A1	12-08-2015
		FR 2996553 A1	11-04-2014
		JP 6118909 B2	19-04-2017
		JP 2015535846 A	17-12-2015
		KR 20150065188 A	12-06-2015
		US 2015274644 A1	01-10-2015
		WO 2014053774 A1	10-04-2014
		-----	
EP 1514912 A2	16-03-2005	BR PI0402513 A	24-05-2005
		CA 2470977 A1	25-12-2004
		CN 1576332 A	09-02-2005
		EP 1514912 A2	16-03-2005
		JP 4813776 B2	09-11-2011
		JP 2005015799 A	20-01-2005
		US 2004261656 A1	30-12-2004
-----			
JP S61234919 A	20-10-1986	AUCUN	
-----			