

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 juillet 2008 (10.07.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/080536 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/20 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)

(74) Mandataire : KILLIS, Andréas; Cray Valley S.A., Ser-
vice Propriété Industrielle, BP 22, F-60550 Verneuil en Ha-
latte (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2007/010943

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

(22) Date de dépôt international :
13 décembre 2007 (13.12.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06292039.2 21 décembre 2006 (21.12.2006) EP

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasienn (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant : CRAY VALLEY S.A. [FR/FR]; 12, place de
l'Iris, La Défense 2, F-92400 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs: CARON, Sébastien; 93, rue des Apôtres,
F-60134 Montreuil sur Therain (FR). PIRES, Elizabeth;
14, rue Voltaire, F-60100 Creil (FR). RIMMER, Susan; 1,
allée des Buissons, F-60500 Chantilly (FR). ROUSSEL,
Joël; 15, chemin du Bac, F-60610 Lacroix Saint Ouen
(FR). TRANG, Yohann; 12, rue Dumont, F-69004 Lyon
(FR).

Publiée :
— avec rapport de recherche internationale

(54) Title: PRE-ACTIVATED SLURRY AS RHEOLOGY ADDITIVE

(54) Titre : ADDITIF DE RHEOLOGIE SOUS FORME DE PATE PRE-ACTIVEE

(57) Abstract: A pre-activated slurry as rheology additive having: A) at least one fatty acid diamide, provided as a powder, said powder having optionally, in addition to the diamide, hydrogenated castor oil, B) at least one organic plasticizer, said plasticizer being a liquid at room temperature. The invention also relates to a specific preparation method of the rheology additive, a composition comprising said additive, a method for preparing said composition, and specific uses and particularly specific coatings obtained from said additive.

(57) Abrégé : L'invention concerne un additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée comprenant : A) au moins un diamide d'acide gras, introduit sous forme de poudre, ladite poudre pouvant optionnellement contenir, en plus du diamide, de l'huile de ricin hydrogénée, B) au moins un plastifiant organique, ledit plastifiant étant liquide à température ambiante. Sont aussi concernés, un procédé spécifique de préparation de cet additif de rhéologie, une composition comprenant ledit additif, un procédé de préparation de ladite composition, et des utilisations spécifiques, et en particulier des revêtements spécifiques obtenus à partir dudit additif.



WO 2008/080536 A1

ADDITIF DE RHEOLOGIE SOUS FORME DE PATE PRE-ACTIVEE

La présente invention concerne des additifs de rhéologie sous forme de pâte pré-activée, un procédé spécifique de préparation de ces additifs, des compositions spécifiques comprenant ledit additif, ainsi qu'un procédé spécifique de préparation desdites compositions, des utilisations spécifiques et des revêtements spécifiques obtenus à partir desdits additifs. Ces additifs spécifiques permettent de modifier la viscosité de compositions de mastics, de colles, d'adhésifs, de revêtements, tels que les peintures, vernis, gel coats, encres, ou de compositions de moulage.

10 Il est connu de l'état de l'art des compositions d'agents d'étanchéité, d'adhésifs ou de revêtements à base de polyuréthane comprenant un additif de type polyamide non réactif, pour ajuster la viscosité desdites compositions. En effet, EP 467 533 décrit un polyamide obtenu à partir d'au moins un acide polycarboxylique choisi parmi l'acide sébacique, l'acide azélaïque, l'acide dodécane dioïque et les dimères ou trimères d'acides gras, avec au moins un composé comprenant un groupe $-NH_2$ ou $-NH$ choisi parmi les monoamines primaires et secondaires, naturelles et synthétiques, saturées ou insaturées, soit à insaturation éthylénique, soit à insaturation acétylénique. L'additif de rhéologie polyamide obtenu peut être préparé à partir d'une poudre, ou en combinaison avec un solvant ou un plastifiant, pour former un liquide ou une pâte, ledit polyamide devant préalablement être dilué.

JP 2004107543 décrit un additif thixotrope sous forme de pâte exempte de grains, ladite pâte étant un produit de réaction entre un composant diamide et une résine époxy additionnée en fin de synthèse, ledit composant diamide étant modifié chimiquement pour pouvoir réagir sur la résine époxy.

D'autre part, JP 2002146336 décrit la préparation d'un additif de rhéologie sous forme de pâte, obtenu par mélange de diamides d'acide gras, dispersés dans un solvant à base d'alcool, d'un composé de type cycloaliphatique et d'un ester. La dispersion ainsi obtenue est ensuite soumise à un traitement thermique. La pâte finale ne contient pas de plastifiant ; elle est ensuite utilisée comme agent thixotrope dans des résines polyester insaturées.

JP 63-15876 décrit un mélange d'acide gras d'huile de ricin hydrogénée et d'acide gras saturé en C_{14} - C_{18} avec de l'éthylène diamine ou du 1,4-diaminobutane, le mélange formant un agent thixotrope pouvant être utilisé dans des compositions mono-composantes de mastic polyuréthane. Toutefois, ledit

agent thixotrope ne se présente pas sous la forme d'une pâte pré-activée utilisable sans activation préalable.

D'autres additifs de rhéologie peuvent être utilisés pour augmenter la viscosité de systèmes mastics ou adhésifs en phase solvant ou sans solvant.

5 Parmi ceux-ci, on peut citer les poudres de polyamides, les poudres de dérivés à base d'huile de ricin hydrogénée, les silices pyrogénées, les carbonates de calcium précipités ou broyés. Les silices pyrogénées et les carbonates de calcium sont de nature minérale et nécessitent une dispersion du mélange à très haute vitesse. Toutefois, ces charges minérales présentent des problèmes de stabilité et

10 de sédimentation dans le temps, avec des effets résultants négatifs sur les propriétés mécaniques du système final. Un autre inconvénient particulier des poudres de polyamide et de dérivés de l'huile de ricin hydrogénée est la nécessité d'activation du système lors de la fabrication de la composition d'application finale pour l'utilisateur (formulateur). Cette activation requiert un cisaillement à

15 haute vitesse et un chauffage correspondant à des montées de température allant jusqu'à près de 120°C selon les produits, ainsi qu'une durée minimale nécessaire, dépendante des conditions de température et du système (polarité), pour développer des propriétés rhéologiques finales optimales. Ces additifs confèrent à la composition à laquelle ils sont incorporés un comportement

20 thixotrope caractérisé par une rhéofluidification marquée, c'est-à-dire une réduction de la viscosité lorsque le cisaillement augmente, puis une reprise en viscosité dépendante du temps (équivalent à un effet d'hystérésis). Ce type d'additifs apporte à la composition finale d'excellentes propriétés d'application qui se caractérisent par une forte viscosité au repos, une bonne stabilité de cette

25 viscosité au stockage, une bonne anti-sédimentation, une facilité d'application et d'extrusion et une bonne résistance à la coulure une fois appliquée. Malgré le fait que ce type d'additifs apportent de bonnes propriétés à la composition finale, il présente comme principal inconvénient le fait d'avoir besoin d'une phase d'activation, parfois difficile à contrôler, difficilement reproductible par

30 l'utilisateur final, et coûteuse en temps et en énergie.

Le problème technique de l'invention, par rapport à l'état de l'art antérieur cité, consiste donc en la mise au point d'un produit amélioré présentant des propriétés comparables à celles apportées par les poudres de polyamide et les dérivés de l'huile de ricin hydrogénée, sans nécessiter de phase d'activation par

35 l'utilisateur final, ledit produit étant par conséquent plus facile et plus rapide à

mettre en œuvre par l'utilisateur final, avec d'autres avantages particuliers liés à la résolution de ce problème général. Le terme « sous forme de pâte pré-activée » doit être considéré comme signifiant que l'additif est prêt à l'emploi par l'utilisateur final (formulateur de mastics, de colles, d'adhésifs, ou de revêtements tels que peintures, ou vernis, ou gel coats, ou encres, ou de composition de moulage), par simple mélange dans la formulation finale d'application, sans avoir besoin d'aucune activation spécifique in situ dans cette formulation (conditions spécifiques de température, de cisaillement et de durée à respecter).

10 Plus particulièrement, ces avantages liés à la résolution du problème technique général par rapport à l'état de l'art sont les suivants :

- faibles émissions de composés organiques volatiles (COV) et moindre risque d'inflammation ou d'explosion,

- absence de poudres pulvérulentes à manipuler par l'utilisateur final, ce qui évite la formation de poussières dans l'atmosphère et sur le lieu de fabrication des compositions finales, et par conséquent la nécessité de ventilation, pour éviter la respiration de ces poussières,

- possibilité de manipuler en l'absence de tout solvant dans la formule finale, l'additif pouvant être utilisé aussi bien dans des compositions solvantées d'application que dans des compositions sans solvants,

- flexibilité d'utilisation et de manipulation, la pâte pré-activée étant facile à disperser au sein de la composition, soit en même temps que les charges en début de fabrication, soit en fin de fabrication, tout en conservant des propriétés rhéologiques au moins comparables à celles obtenues à partir de poudres de type polyamides, diamides ou huiles de ricin selon l'état de l'art antérieur,

- enfin et surtout, pas besoin de l'étape d'activation, la mise en œuvre de l'additif selon l'invention ne nécessitant ni chauffage, ni haut cisaillement, ni temps d'activation, ce qui permet un gain :

- en temps de production, puisqu'il n'y a pas d'étape de chauffage, et que l'étape de refroidissement est réduite, voire supprimée, lors de la préparation de la composition finale,
- en énergie, due à l'absence de chauffage et de refroidissement,
- en productivité pour l'utilisateur final,
- en reproductibilité et fiabilité des performances finales.

Ainsi, le premier objet de l'invention est un additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée comprenant :

- 5 A) au moins un diamide d'acide gras, introduit sous forme de poudre, ladite poudre pouvant optionnellement contenir, en plus dudit diamide, de l'huile de ricin hydrogénée,
- B) au moins un plastifiant organique, ledit plastifiant étant liquide à température ambiante.

Le deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation de tels additifs de rhéologie par dispersion et activation par chauffage contrôlé.

10 L'invention couvre également une composition de liant organique ou de concentré pigmentaire ou de charges comprenant un additif de rhéologie selon la présente invention, ainsi que le procédé de préparation d'une telle composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation de l'additif de rhéologie ou de la composition selon l'invention pour des applications de revêtements de 15 peintures, vernis, encres, gel coats, plastisols à base de PVC, ou pour des applications de mastics, colles, adhésifs, agents d'étanchéité, compositions de moulage, ou encore pour des applications cosmétiques.

Enfin, un dernier objet de l'invention concerne les articles finis tels que les revêtements, joints d'étanchéité, composites ou pièces moulées, ou cosmétiques 20 obtenus à partir d'un tel additif ou d'une telle composition selon l'invention.

Le premier objet de l'invention est donc un additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée comprenant :

- 25 A) au moins un diamide d'acide gras, introduit sous forme de poudre, ladite poudre pouvant optionnellement contenir, en plus dudit diamide, de l'huile de ricin hydrogénée,
- B) au moins un plastifiant organique, ledit plastifiant étant liquide à température ambiante.

Ledit additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée présente de préférence un module dynamique élastique G' , mesuré sur ledit mélange A) + B), 30 à une température de 23°C et sous une fréquence de 1 Hz, supérieur ou égal à 10^4 Pa, de préférence supérieur ou égal à $8 \cdot 10^4$ Pa, et encore plus préférentiellement supérieur ou égal à $5 \cdot 10^5$ Pa. Cette caractéristique est significative de l'activation de l'additif pré-activé.

De préférence, ledit plastifiant est un plastifiant organique polaire comportant au moins un groupement polaire, de préférence un groupement éther et/ou un groupement ester et/ou un groupement époxy.

Ledit plastifiant peut d'abord comporter au moins un groupement éther, et dans ce cas il peut être choisi parmi les polyéthers tels que homopolymères et/ou copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et/ou un mélange desdits polyéthers (homopolymères et/ou copolymères) et/ou leurs dérivés, ces dérivés comprenant entre autre lesdits polyéthers bloqués en bout de chaîne par un groupement alkoxy en C₁ (méthoxy) à C₄ (butoxy), ou par un groupement ester en C₂ (acétate) à C₄ (butyrate), lesdits polyéthers ayant une masse moléculaire moyenne en poids Mw allant de 150 à 6000, et de préférence de 1000 à 3000. Le terme « copolymère » est à interpréter comme comprenant aussi bien les copolymères statistiques ou séquencés.

Ledit plastifiant peut ensuite comporter au moins un groupement ester, et il peut être choisi parmi les monoesters et/ou les polyesters (esters multifonctionnels), obtenus à partir d'alcools en C₄ à C₂₁, alcools éventuellement alkoxylés par exemple avec 1 à 10 unités alkoxy choisies parmi les motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP), et à partir de mono- ou polyacides de fonctionnalité allant de 1 à 4, sélectionnés parmi :

- les acides organiques choisis parmi les acides aromatiques ayant une longueur de chaîne (sans fonction -CO₂H) allant de C₆ à C₁₀, et/ou les acides aliphatiques ayant une longueur de chaîne (sans considérer les fonctions -CO₂H) allant de C₄ à C₁₈, ou
- les acides minéraux.

Les esters d'acides aromatiques peuvent être choisis parmi les esters phtaliques (phtalates), triméllitiques ou triméllitates (benzène 1,2,4-tricarboxylates) et leurs isomères trimésitates ou trimésates (benzène 1,3,5-tricarboxylates). Les esters d'acides aliphatiques peuvent être choisis parmi les esters adipiques (adipates), citriques (citrates), sébaciques (sébacates), azélaïque (azélates). Les esters d'acides minéraux peuvent être choisis parmi les esters sulfoniques (sulfonates), notamment les sulfonates d'alcoyle en C₁₀ à C₂₁, sulfuriques (sulfates), sulfiniques (sulfinates), phosphoriques (phosphates), phosphoniques (phosphonates) et phosphiniques (phosphinates).

Enfin, ledit plastifiant peut aussi comporter au moins un groupement époxy, et peut être choisi parmi les huiles époxydées à base d'acide gras, dont la longueur de chaîne peut aller de C₁₆ à C₁₈, telles que l'huile de soja époxydée.

De manière préférée, dans ledit additif de rhéologie il y a absence de tout
5 autre composé, sélectionné parmi les alcools de masse moléculaire Mw < 150, comme le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol ou l'alcool benzylique, ou sélectionné parmi les solvants aprotiques polaires comme la N-méthylpyrrolidone, la N-éthylpyrrolidone, la N-butylpyrrolidone, l'acétonitrile, la N,N-diméthylformamide, le N,N'-diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, la
10 N,N,N',N'-tétraméthylurée, l'hexaméthylphosphoramide, le triamide d'hexaméthylphosphoreux ou le carbonate de propylène.

Parmi les plastifiants préférés, on peut citer ceux comportant au moins un groupement ester d'acide aromatique en C₆ à C₁₀, en particulier les plastifiants sélectionnés parmi les mono- et/ou les di-alkylphtalates, et encore plus
15 préférentiellement parmi les di-alkylphtalates, avec lesdits alkyles pouvant être identiques ou différents, et choisis parmi les alkyles en C₇ à C₁₈, et de préférence en C₁₀ à C₁₂.

Dans cette famille de plastifiants (di-alkylphtalates), le plus préféré est le di-iso-undécylphtalate. Dans la famille des polyéthers, les plus préférés sont les
20 polyéthers homopolymères d'oxyde de propylène (polypropylène glycols) de masse moléculaire moyenne en poids Mw allant de 1000 à 3000, et plus particulièrement le polypropylène glycol (PPG) de Mw égale à 2000, et/ou leurs dérivés, choisis parmi les monoesters, de préférence en C₂ à C₄) ou les monoéthers en C₁ à C₄, tels que les dérivés monométhoxylés ou monoéthoxylés.

Ledit plastifiant peut avoir une température d'ébullition supérieure à
25 200°C, et de préférence supérieure à 250°C (à pression atmosphérique). Il doit être liquide à température ambiante pour que ledit diamide soit dispersible dans ledit plastifiant.

L'additif de rhéologie selon l'invention présente de préférence une
30 consistance ou valeur de pénétration maximale, mesurée selon la norme ASTM D 217, inférieure à 15 mm, plus préférentiellement inférieure à 10 mm, et encore plus préférentiellement inférieure à 5 mm.

Ledit diamide d'acide gras introduit sous forme de poudre a une granulométrie inférieure à 100 µm, et de préférence inférieure à 50 µm, et plus

préférentiellement au moins 90% dudit diamide a une granulométrie inférieure à 20 μm , et de préférence inférieure à 15 μm .

Le taux en poids du diamide d'acide gras peut varier de 10 à 40%, et de préférence de 15 à 30% par rapport au mélange A) + B).

5 Un diamide d'acide gras, convenable pour l'invention, peut être obtenu par polycondensation entre au moins une diamine primaire en C_2 à C_{12} et au moins un acide monocarboxylique de longueur de chaîne en C_3 à C_{22} , le produit de réaction pouvant optionnellement être dilué dans de l'huile de ricin hydrogénée, et dans ce cas à un taux variant de 10 à 100% en poids par rapport au total
10 diamide + huile de ricin hydrogénée, et de préférence à un taux variant de 20 à 100% en poids. L'huile de ricin hydrogénée peut être utilisée pour adapter l'affinité du mélange final (diamide + huile de ricin hydrogénée) par rapport à la composition de la formulation finale en application.

Dans le cas où le diamide est dilué dans l'huile de ricin hydrogénée,
15 l'addition se fait à une température comprise entre 140 et 220°C. A la fin de l'addition, on obtient une masse solide qui est broyée.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'additif de rhéologie selon l'invention est susceptible d'être obtenu par un procédé spécifique, tel que décrit ci-dessous.

20 Le procédé spécifique de préparation dudit additif de rhéologie, qui est le deuxième objet de l'invention, comprend les étapes suivantes :

- i) dispersion progressive dudit diamide sous forme de poudre, dans le plastifiant jusqu'à obtention d'une dispersion homogène, à température ambiante contrôlée, grâce à une régulation de la température, le
25 diamide et ledit plastifiant étant tels que définis précédemment,
- ii) maintien de la dispersion homogène obtenue lors de l'étape i) en au moins un isotherme avec une température correspondante allant de 50 à 120°C, et de préférence allant de 60 à 100°C, pendant une durée de 1 à 100 heures, de préférence de 6 à 80 heures, et encore plus
30 préférentiellement de 15 à 40 heures.

Le choix de la température et de la durée de l'étape ii) est fonction de la polarité du plastifiant et de son affinité chimique avec ledit diamide d'acide gras.

L'homogénéité de la dispersion se caractérise par une absence de grains, lors de l'application du film de ladite dispersion entre deux plaques en verre (test

des plaques de verre). Pour obtenir cette homogénéité, ledit diamide est dispersé dans ledit plastifiant à une vitesse de cisaillement comprise de préférence entre 2 et 6 m.s⁻¹, pour une préparation à l'échelle du laboratoire sur une capacité n'excédant pas 1 litre.

5 La fin de l'étape ii), dite aussi « étape d'activation ou de maturation », est caractérisée par une consistance ou valeur de pénétration maximale de la pâte formée inférieure à 15 mm, de préférence inférieure à 10 mm, et encore plus préférentiellement inférieure à 5 mm, mesurée selon la norme ASTM D 217. Cette valeur de pénétration maximale est à associer à une méthode de référence de
10 préparation de ladite pâte pré-activée, qui correspond à une préparation à l'échelle du laboratoire sur une capacité n'excédant pas 1 litre, l'échantillon étant ainsi parfaitement homogène. La méthode de préparation de ladite pâte pré-activée est décrite ci-dessous dans les exemples selon l'invention.

Le troisième objet de l'invention concerne une composition de liant
15 organique ou de concentré pigmentaire ou de charges comprenant au moins un additif de rhéologie tel que défini selon l'invention ou obtenu selon le procédé tel que défini selon l'invention, ladite composition pouvant être une composition de revêtement, cette dernière pouvant être utilisée comme revêtement de protection et/ou de décoration et/ou de traitement de surface de divers substrats,
20 revêtement sélectionné parmi les peintures, vernis, gel coats pigmentés ou non pigmentés, encres, plastisols à base de PVC, ou une composition de mastic, de colle, d'adhésif, d'agent d'étanchéité, ou encore une composition de moulage pour composites ou pour pièces moulées, type SMC ou BMC ou stratifiées, types coques de bateaux ou panneaux en composites, ou pièces moulées par coulée,
25 avec application de la composition par projection au pistolet ou à la brosse ou au rouleau, ou enfin une composition de cosmétique.

Ledit additif de rhéologie selon l'invention, tel que décrit ci-dessus, peut être présent dans ladite composition, à une teneur en poids variant de 1 à 40%, de préférence de 15 à 30%, et encore plus préférentiellement de 10 à 20% par
30 rapport au poids total de ladite composition, et ledit diamide peut être présent en tant que matière active sèche à une teneur en poids variant de 0,1 à 16%, de préférence de 0,2 à 8%, et encore plus préférentiellement de 1 à 6% par rapport au poids total de ladite composition.

La composition selon l'invention peut comprendre d'autres composants comme par exemple des charges, des plastifiants, des agents mouillants ou encore des pigments.

Selon un mode de réalisation plus particulier, la composition de liant
5 organique selon l'invention est réticulable, soit thermiquement, soit par irradiation sous rayonnements tels qu'UV (en présence d'au moins un photo-amorceur) et/ou EB (faisceau d'électrons, sans amorceur), y compris auto-réticulable à température ambiante, ou elle est non réticulable. La composition de liant organique peut être réticulable mono-composante (un seul composant
10 réactif) ou bi-composante (liant à base de deux composants réactifs entre eux par mélange lors de l'utilisation).

Ledit liant organique peut être sélectionné parmi au moins un système réactif époxy-amine (bi-composant réticulable), un polyester insaturé, un vinylester, une résine époxydée, une résine silicone réactive, une alkyde greffée
15 par un polyester ou un polyamide ou modifiée diurée-diuréthane, ou une alkyde non greffée, un polyuréthane ou une silicone, un polyuréthane bi-composant réticulable, un polysiloxane, un polymère polysulfure, un polymère acrylique réactif, un oligomère multifonctionnel (méth)acrylate ou oligomère acrylique acrylé ou oligomère multifonctionnel allylique, un élastomère type SBR,
20 polychloroprène ou caoutchouc butyle, ou un pré-polymère silané, de préférence un polyéther silané ou un polyuréthane silané, ou un polyéther-uréthane silané avec fonction -OH ou -CO₂H.

Dans un cas plus particulier, ledit liant organique peut être sélectionné parmi les systèmes réactifs bi-composants réticulables suivants : les systèmes
25 époxy-amines ou époxy-polyamides comprenant au moins une résine époxy comportant au moins deux groupements époxy et au moins un composé aminé ou polyamide comportant au moins deux groupements amines, les systèmes polyuréthanes comprenant au moins un polyisocyanate et au moins un polyol, les systèmes polyol-mélamines, et les systèmes polyesters à base d'au moins un
30 époxy ou d'un polyol réactif avec au moins un acide ou un anhydride correspondant.

Selon d'autres cas particuliers, ledit liant organique peut être un système bi-composant polyuréthane réticulable ou un système bi-composant réticulable polyester à partir d'un système de réaction époxy-acide ou anhydride
35 carboxylique, ou d'un système polyol-acide ou anhydride carboxylique, ou un

système de réaction polyol-mélatamine dans lequel le polyol est une résine acrylique hydroxylée, ou un polyester ou un polyéther polyol.

Selon une variante, la composition de liant organique selon l'invention est une composition de mastic, de colle, d'adhésif ou d'agent d'étanchéité, qui est
5 auto-réticulable, et à base de polyéther-silane ou de polyuréthane-silane.

Plus particulièrement, la composition de liant organique selon l'invention peut être une composition de mastic mono-composant à base de pré-polymère silylé (ou silané, ce terme étant à considérer comme synonyme de silylé pour la présente invention), et de préférence de polyéther silylé ou de polyuréthane silylé
10 (polyéther-uréthane silylé), comme les KANEKA MS POLYMER™ et KANEKA SILYL™. Les MS polymères peuvent être utilisés dans :

- la construction et le bâtiment pour les joints de dilatation, le montage de vitrage, les joints de menuiserie, les joints de maçonnerie, les pré-fabriqués (panneaux sandwich ou camion frigorifique, par exemple), les
15 joints pour parquets,
- l'industrie pour la marine, l'automobile (carrosserie industrielle, joints de pare-brise),
- la grande distribution pour les mastics et adhésifs, avec et sans solvant,
- le génie civil.

20 D'autres composants peuvent être ajoutés ou substitués aux compositions de mastic mono-composant à base de pré-polymère silylé, comme d'autres types de liants, des pigments colorés, divers plastifiants, des charges de type carbonates de calcium précipités ou broyés, des dérivés de glycéride, des silices, comme des silices pyrogénées, d'autres additifs tels que les UVA (anti-oxydants
25 UV), comme le 2,4-diterbutyl-6-(5-chlorobenzotriazole-2-yl)phénol (Tinuvin® 327 de Ciba), les stabilisants lumière à base d'amines stériquement encombrées, tels que les HALS (Hindered Amine Light Stabilizers), comme le bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate (Tinuvin® 770 de Ciba), les cires, et d'autres types de catalyseurs, comme les sels d'étain.

30 L'invention comprend aussi un procédé de préparation de ladite composition selon l'invention, ledit procédé comprenant les étapes suivantes :

- i) addition dudit additif selon l'invention dans ladite composition,

- ii) homogénéisation du mélange avec un malaxeur et/ou mélangeur planétaire et/ou disperseur à haute vitesse, sans avoir aucun besoin, à cette étape, d'appliquer un traitement d'activation.

Ledit procédé de préparation de ladite composition de liant organique
5 selon l'invention peut également comprendre une étape préalable de préparation dudit additif, selon le procédé suivant :

- i) préparation d'un additif selon l'invention, selon le procédé de préparation dudit additif de l'invention, tel que défini précédemment,
- 10 ii) addition dudit additif obtenu selon l'étape i) dans ladite composition, telle que définie précédemment,
- iii) homogénéisation du mélange dans un malaxeur et/ou mélangeur planétaire et/ou disperseur à haute vitesse, sans avoir aucun besoin, à cette étape, d'appliquer un traitement d'activation.

15 Le terme « haute vitesse » signifie des vitesses tangentielles allant de 2 à 15 m.s⁻¹.

Un autre objet selon l'invention concerne l'utilisation d'au moins un additif de rhéologie ou d'une composition selon la présente invention, sans nécessité d'activation in situ, par simple addition et homogénéisation dans la formule finale. Plus particulièrement, le dit additif de rhéologie et ladite composition
20 peuvent être utilisés dans des applications de revêtements, tels que les revêtements de peintures, de vernis, d'encres, de gels coats pigmentés ou non pigmentés, ou de plastisols à base de PVC, ou dans des applications de mastics, de colles, d'adhésifs, d'agents d'étanchéité, de compositions de moulage pour composites, de pièces moulées, de stratifiés SMC/BMC, ou dans des applications
25 cosmétiques, comme les vernis à ongles.

Enfin, le dernier objet de l'invention concerne les objets finis tels que les revêtements obtenus à partir de l'utilisation d'au moins un additif de rhéologie ou d'une composition selon la présente invention, ou par l'utilisation des procédés de préparation respectifs, lesdits revêtements étant sélectionnés parmi
30 les peintures, ou les vernis, ou les encres, ou les gel coats pigmentés ou non pigmentés, ou les plastisols à base de PVC, ou les mastics, ou les colles, ou les adhésifs, ou les joints d'étanchéité, ou les composites, ou les pièces moulées, ou les stratifiés SMC/BMC résultant des compositions de moulage, ou encore les produits cosmétiques, comme les vernis à ongles

A titre d'illustration de l'invention, les exemples suivants démontrent sans aucune limitation, les performances de l'additif de rhéologie selon la présente invention.

5 I- Matières premières utilisées

Tableau 1

	Fonction	Référence commerciale	Fournisseur
Polyéther silylé	Liant	MS POLYMER™ S203H	Kaneka
Polyéther silylé	Liant	MS POLYMER™ S303H	Kaneka
Di-iso-undécylphtalate (DIUP)	Plastifiant	Jayflex® DIUP	Exxon Mobil
Polyamide	Additif de rhéologie	Crayvallac® SL	Cray Valley
Carbonate de calcium	Charges	Carbital® C110S	Imerys
Dioxyde de titane	Pigment	RL 90	Millenium
2,4-diterbutyl-6-(5-chlorobenzotriazole-2-yl)phénol	Stabilisant UV	Tinuvin® 327	Ciba
Bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate	Stabilisant lumière	Tinuvin® 770	Ciba
Silane	Agent déshydratant	Dynasilan® VTMO	Degussa Sivento
Silane	Promoteur d'adhérence	Dynasilan® DAMO	Degussa Sivento
Sel d'étain	Catalyseur	Métatyn® KAT 740	Acima

10 II - Préparation et caractérisation des additifs de rhéologie : diamide d'acide gras et pâte pré-activée

Préparation du diamide d'acide gras :

450 g d'acide 12-hydroxystéarique et 430 g d'acide caprique sont chauffés à 80°C. 120 g d'éthylène diamine sont ensuite chargés. L'amine réagit immédiatement avec les acides pour former les sels correspondants. Il en résulte une réaction exothermique qui fait progresser la température au sein du réacteur de 80 à 130°C. Le réacteur est ensuite chauffé rapidement jusqu'à ce que la température du batch atteigne 200°C. Le réacteur est ensuite maintenu à cette température, jusqu'à ce que les indices d'acide et d'amine soient inférieurs à

6 mg KOH/g. Le contenu du réacteur est ensuite déchargé, refroidi, puis finement broyé.

Préparation des pâtes :

5

Exemples de référence (compositions non pré-activées) :

a) Plastifiant : DIUP

10 100 g de diamide d'acide gras préalablement broyé et 300 g de di-iso-undécylphthalate (DIUP) sont dispersés pendant 1 heure à l'aide d'un disperseur Dispermat® CV muni d'une pale de 4 cm de diamètre, à une vitesse de 2000 tours/min (ou rpm), à une température n'excédant pas 20°C, par régulation de la température par circulation d'eau froide.

15 b) Plastifiant : PPG 2000

100 g de diamide d'acide gras préalablement broyé et 300 g de polypropylène glycol de masse 2000 (PPG 2000) sont dispersés pendant 1 heure à l'aide d'un disperseur Dispermat® CV muni d'une pale de 4 cm de diamètre, à une vitesse de 2000 tours/min (ou rpm), à une température n'excédant pas
20 20°C, par régulation de la température par circulation d'eau froide.

Exemples de l'invention (pâtes pré-activées) :

a) Plastifiant : DIUP

25 Le même mode opératoire que pour l'exemple de référence est suivi, avec une étape supplémentaire de maturation, consistant à introduire la composition non pré-activée dans une étuve préalablement préchauffée à 80°C, pendant 24 heures.

30 b) Plastifiant : PPG 2000

Le même mode opératoire que pour l'exemple de référence est suivi, avec une étape supplémentaire de maturation, consistant à introduire la composition non pré-activée dans une étuve préalablement préchauffée à 80°C, pendant
24 heures.

35

Caractérisation rhéologique des pâtes :

La rhéologie des pâtes est suivie à 23°C, grâce à un rhéomètre à contrainte imposé MCR301 (Anton Paar), avec une géométrie plan-plan sablée de 25 mm de diamètre, et avec un entrefer de 0,5 mm.

1) Suivi de l'activation

L'activation des pâtes a été évaluée par suivi, en mode dynamique, du module élastique (G') et du module visqueux (G'') des pâtes, en fonction du temps de maturation. Les modules ont été mesurés sur des échantillons à différents temps de maturation (les mesures ont été réalisées 10 minutes après la sortie de l'étuve, le temps que la température de l'échantillon redescende à 23°C).

La contrainte τ est choisie de manière à se situer dans la zone linéaire (aux faibles déformations). La fréquence utilisée est de 1 Hz.

Les courbes correspondantes sont présentées en figures 1 et 2.

2) Spectres mécaniques en fréquence

Les spectres mécaniques en fréquence des pâtes ont été réalisés à 23°C.

L'évolution des modules élastique (G') et visqueux (G''), en fonction de la fréquence, a été suivi en mode dynamique.

Les courbes correspondantes sont présentées en figures 3 et 4.

25 **III - Préparation et utilisation des additifs de rhéologie pour la préparation de mastics**

Préparation des pâtes pré-activées :

30 a) Plastifiant : DIUP

250 g du diamide d'acide gras préalablement broyé et 750 g de di-isoundécylphthalate (DIUP) sont chargés dans une boîte métallique d'1 litre (hauteur : 13 cm, diamètre : 11 cm), à température ambiante. En utilisant un disperseur Dispermat® CV muni d'une pale de 4 cm de diamètre, les deux produits sont mélangés à 1500 tours/min pendant 15 min, à une température

n'excédant pas 20°C, par régulation de la température par circulation d'eau froide. La boîte est ensuite refermée soigneusement et introduite dans une étuve préalablement préchauffée à 70°C, pendant 24 heures.

Le produit final est une pâte souple, blanche, caractérisée par un taux de matière active sèche de 25%, et une résistance à la pénétration mesurée selon la norme ASTM D 217 de 2,00 mm.

b) Plastifiant : PPG 2000

250 g du diamide d'acide gras préalablement broyé et 750 g de polypropylène glycol de masse 2000 (PPG 2000) sont chargés dans une boîte métallique de 1 litre (hauteur : 13 cm, diamètre : 11 cm), à température ambiante. En utilisant un disperseur Dispermat® CV muni d'une pale de 4 cm de diamètre, les deux produits sont mélangés à 1500 tours/min pendant 15 min, à une température n'excédant pas 20°C, par régulation de la température par circulation d'eau froide. La boîte est ensuite refermée soigneusement et introduite dans une étuve préalablement préchauffée à 70°C, pendant 24 heures.

Le produit final est une pâte souple, blanche, caractérisée par un taux de matière active sèche de 25%, et une résistance à la pénétration mesurée selon la norme ASTM D 217 de 3,11 mm.

L'additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée est utilisé dans la préparation des mastic de type MS polymères.

Le stockage de l'additif de rhéologie se fait en l'absence d'eau et d'humidité pour éviter tout début de polymérisation par réticulation. La réaction de réticulation (auto-réticulation) se produit au moment de l'utilisation, en présence de l'humidité ambiante, à humidité relative (HR) > 50%.

Fabrication des mastics :

Les mastics sont fabriqués au laboratoire avec un appareil de type Molteni LABMAX disperseur D2 (série 2000). Cet équipement permet de reproduire les conditions industrielles mais à petite échelle (pilote). Il est muni d'un disperseur planétaire de 65 mm de diamètre, d'une racle et d'une pompe à vide qui exclut l'entrée d'humidité pendant la fabrication. Cet appareil permet la fabrication de

1500 g de produit, ce qui équivaut à trois cartouches. Les cartouches utilisées sont des cartouches Fischbach E310 HPDE, 310 ml - accessoires KO1 - DO1A0.

Les MS polymères et le plastifiant DIUP sont mélangés à 1000 tours/min, à une vitesse tangentielle de $3,5 \text{ m.s}^{-1}$, pendant 5 minutes. L'additif de rhéologie est ensuite ajouté et dispersé à 2600 tours/min ($8,8 \text{ m.s}^{-1}$), le mélange étant
5 maintenu à une température de 30°C par circulation d'eau.

Les stabilisants lumière et UV, le dioxyde de titane, ainsi que le carbonate de calcium ayant été préalablement séché pendant 12 heures à 90°C , sont incorporés puis dispersés sous vide à 2600 tours/min. Les charges sont
10 complètement dispersées au bout d'une heure environ.

IV - Méthodes de caractérisation

Le comportement rhéologique des compositions comprenant au moins un
15 additif selon la présente invention a été caractérisé selon les tests suivants :

1) Extrudabilité ou grammage

1-1) Principe

20 Cette méthode est spécifique à la détermination de l'extrudabilité d'un mastic mono-composant, à partir de l'emballage dans lequel il a été conditionné, le mastic mono-composant étant extrudé sous pression d'air comprimé.

L'extrudabilité est exprimée en un poids extrudé sur un temps défini (g.min^{-1}).

25

1-2) Appareillage

L'appareillage utilisé est le suivant :

- un pistolet pneumatique pour l'application du mastic sur chantier,
- un compresseur à air avec une valve et un manomètre pour maintenir
30 l'apport d'air comprimé à $250 \pm 10 \text{ KPa}$ (soit $2,5 \text{ bars} \pm 0,1 \text{ bar}$),
- un cylindre en plastique de 500 ml,
- un chronomètre étalonné en secondes,
- une buse d'extrusion avec un orifice de diamètre de $5 \pm 0,3 \text{ mm}$,
- une balance de précision pour peser l'échantillon pendant l'extrusion.

35

1-3) Conditionnement des produits

Les produits à tester sont conditionnés pendant 24 heures dans un laboratoire climatisé à 23°C et 50% HR, avant le début de l'essai.

5 1-4) Préparation des produits

Le bout de la douille fileté d'une cartouche (cartouche Fischbach E310 : HPDE, 310 ml - accessoires KO1 - DO1A0) doit être coupé pour former l'orifice le plus large possible, d'un diamètre de 6 mm au moins. La buse d'extrusion est alors vissée sur la cartouche.

10

1-5) Mode opératoire de caractérisation rhéologique

L'essai est réalisé à la température du laboratoire climatisé (23°C et 50% HR). Trois essais sont réalisés sur une même cartouche.

15 L'emballage, préparé comme précédemment, est placé dans le pistolet pneumatique, puis l'alimentation en air comprimé est augmenté jusqu'à 250 KPa.

20 Le mastic est extrudé de l'emballage dans la buse, pour la remplir complètement, et ainsi dégager tout air éventuellement enfermé dans l'emballage. Le pistolet est ensuite placé verticalement au dessus du cylindre lui-même posé sur la balance.

L'extrusion et le chronomètre sont mis en marche simultanément.

Environ 100 g de mastic sont extrudés.

De nouveau en simultané, l'extrusion et le chronomètre sont arrêtés.

25 L'essai est répété deux fois. Pour chaque essai, le débit de l'extrusion est calculé en $\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$ à partir du poids de mastic extrudé en fonction du temps d'extrusion.

2) Viscosité

30 Evaluation de la viscosité Brookfield® à 23°C et 50% HR, avec une aiguille en T n° 95, et à trois vitesses différentes : 1, 5 et 10 tours/min (ou rpm), sur un viscosimètre Brookfield®, avec système Hélipath™, selon la norme EN ISO 2555. La viscosité Brookfield® est exprimée en mPa.s. Le résultat est l'expression d'une moyenne de six valeurs.

3) Indice de thixotropie

Un indice de thixotropie (V1/V10) égal au ratio de la viscosité Brookfield® obtenue à 1 tour/min sur la viscosité Brookfield® obtenue à 10 tours/min est calculé.

5 Cette valeur relative et indicative du comportement thixotrope, est couramment utilisée dans le milieu industriel.

4) Consistance

10 La consistance des pâtes est mesurée grâce à un appareil de texture, selon la norme ASTM D 217. La norme se réfère à un appareil de mesure manuelle normalisé et a été reproduit par un analyseur de texture TAXT2i fabriqué par Thermorheo (fournisseur : Swantech). Le principe de la norme a été automatisée sur le TAXT2i de « Stable Micro System ».

15 4-1) Principe

Un cône adapté tel que décrit dans la norme ASTM D 217 est utilisé avec une force donnée pour fournir une valeur de pénétration dans la pâte. Cette mesure « d'enfoncement » est exprimée en millimètres (mm).

20 La résistance à la pénétration augmente avec la consistance, et la valeur de pénétration diminue avec cette consistance.

4-2) Appareillage

L'appareillage utilisé est le suivant :

- 25 - un texturomètre automatique : TAXT2i,
- un cône dont la force appliquée est équivalente à son poids de 47,5 g, avec une aiguille formant un angle de 30°.

4-3) Conditionnement des produits

30 Les produits à tester doivent être conditionnés dans un laboratoire climatisé, dans des conditions de température et d'humidité de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ et $50 \pm 5\%$ d'HR, pendant une durée de 24 heures au moins avant le début de l'essai.

4-4) Préparation des produits

35 Les produits sont conditionnés après la synthèse, dans des boîtes métalliques de 1 litre (hauteur : 13 cm, diamètre : 11 cm).

La mesure de texture est effectuée après le stade de maturation, et avant l'utilisation des échantillons.

4-5) Mode opératoire

5 L'essai est réalisé à la température du laboratoire climatisé. Trois essais sont réalisés sur un pot.

L'échantillon est posé sous le cône, et la pointe de l'aiguille est posée à la surface de la pâte.

10 Le programme sur le TAXT2i est ensuite mis en route, et la pénétration est déclenchée.

La valeur du déplacement de l'aiguille dans la pâte est ensuite relevée.

Les résultats sont exprimés en millimètres (mm).

V - Exemples

15

1) Exemples de mastics formulés avec l'additif sous forme de composition non pré-activée (exemple de référence) et avec l'additif sous forme de pâte pré-activée (exemple de l'invention) dans le DIUP

20

L'additif de référence (composition non pré-activée) et l'additif de l'invention (pâte pré-activée), dans le DIUP, ont été évaluées dans la formulation de mastic suivante :

Tableau 2

Références matières premières	Nature	Exemple avec la composition non pré- activée (référence)	Exemple avec la pâte pré-activée (invention)
MS POLYMER™ S203H	Polyéther silylé	14,89	14,89
MS POLYMER™ S303H	Polyéther silylé	9,92	9,92
Jayflex® DIUP	Di-iso-undécylphtalate (DIUP)	17,37	17,37
Additif de rhéologie (100% actif)	-	3,72	3,72
Carbital® C110S	Carbonate de calcium	49,63	49,63
RL 90	Dioxyde de titane	2,48	2,48
Tinuvin® 327	2,4-diterbutyl-6-(5- chlorobenzotriazole-2- yl)phénol	0,25	0,25
Tinuvin® 770	Bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4- pipéridyl)sébacate	0,25	0,25
Dynasilan® VTMO	Silane	0,74	0,74
Dynasilan® DAMO	Silane	0,50	0,50
Métatyn® KAT 740	Sel d'étain	0,25	0,25
Total		100,00	100,00

Résultats :

5

Tableau 3

Exemple	Plastifiant	Extruda- bilité (g/min)	Viscosités (mPa.s)			Indice de thixotropie
			1 rpm	5 rpm	10 rpm	
Ex. de référence (avec composition non pré-activée)	DIUP	1473	340000	152000	104000	3,3
Ex. de l'invention (avec pâte pré-activée)	DIUP	688	2040000	734000	441000	4,6

2) Exemples de mastics avec différents additifs

Quatre formules de mastics différentes ont été réalisées :

- Exemple 1 : mastic sans additif,
- 5 - Exemple 2 : mastic avec un additif poudre Crayvallac® SL,
- Exemple 3 : mastic avec une pâte pré-activée dans le DIUP,
- Exemple 4 : mastic avec une pâte pré-activée dans le PPG 2000.

Les 4 exemples ont été réalisés selon les formules indiquées dans le
10 tableau 4 :

Tableau 4

Références matières premières	Nature	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4
MS POLYMER™ S203H	Polyéther silylé	18	18	18	18
MS POLYMER™ S303H	Polyéther silylé	12	12	12	12
Jayflex® DIUP	Di-iso-undécylphthalate (DIUP)	15	15	3,6	3,6
Crayvallac® SL	Polyamide	0	3,8	15,2*	15,2*
Carbital® C110S	Carbonate de calcium	46,1	46,1	46,1	46,1
RL 90	Dioxyde de titane	2,0	2,0	2,0	2,0
Tinuvin® 327	2,4-diterbutyl-6-(5-chlorobenzotriazole-2-yl)phénol	0,3	0,3	0,3	0,3
Tinuvin® 770	Bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyl)sébacate	0,3	0,3	0,3	0,3
Dynasilan® VTMO	Silane	1	1	1	1
Dynasilan® DAMO	Silane	0,8	0,8	0,8	0,8
Métatyn® KAT 740	Sel d'étain	0,7	0,7	0,7	0,7
Total		96,2	100,0	100,0	100,0

15 * dans le plastifiant (25% en poids de polyamide dans 75% en poids de plastifiant).

Exemple 1 (comparatif) : mastic sans additif de rhéologie

La dispersion se fait pendant une heure à 2600 tours/min (8,8 m.s⁻¹), en
20 adiabatique à l'ambiante.

Exemple 2 (comparatif) : mastic avec un additif poudre Crayvallac® SL

La dispersion est chauffée pendant deux heures à 80°C à 2600 tours/min pour activer l'additif poudre ayant une granulométrie maximale de 15 µm.

A la fin de l'activation, au bout de deux heures, la vitesse du Molteni est abaissée à 1500 tours/min (5,1 m.s⁻¹) et le mélange est refroidi par circulation d'eau froide pour atteindre une température inférieure à 50°C.

10 Exemples 3 et 4 (invention) : mastic avec une pâte pré-activée respectivement dans le DIUP et dans le PPG 2000 (pâtes pré-activées décrites précédemment aux § III a) et b))

La dispersion se fait pendant une heure à 2600 tours/min, sans chauffer. L'addition du triméthoxysilane de n-(2-aminoéthyl-3-amino)propyle (Dynasytan® DAMO) et de vinyltriméthoxysilane (Dynasytan® VTMO) se fait à une température inférieure à 50°C pour éviter leur évaporation. Quand la température est inférieure à 50°C, le promoteur d'adhérence Dynasytan® DAMO, ainsi que l'agent déshydratant Dynasytan® VTMO, sont ajoutés et mélangés sous vide et sous faible agitation à 1000 tours/min pendant 15 min.

20 Le catalyseur est ensuite ajouté et mélangé sous vide pendant 10 min à 1000 tours/min.

Le mastic est ensuite mis en cartouches, puis mis au repos pendant au moins 24 heures dans une salle climatisée à 23°C.

25 Résultats :

Tableau 5 : Consistance

Déplacement (pénétration) de l'aiguille dans la pâte pré-activée à base de DIUP (mm)	Déplacement (pénétration) de l'aiguille dans la pâte pré-activée à base de PPG 2000 (mm)
2,00	3,11

Tableau 6

Exemple	Additif de rhéologie	Temps de fabrication (min)	Aspect du mastic	Extrudabilité (g/min)	Viscosités (mPa.s)			Indice de thixotropie
					1 rpm	5 rpm	10 rpm	
Ex. 1	Sans additif	90	bon	1430	80000	40000	28000	2,9
Ex. 2	Crayvallac® SL	260	bon	790	1130000	412000	259000	4,4
Ex. 3	Pâte dans le DIUP	90	bon	595	1460000	544000	348000	4,2
Ex. 4	Pâte dans le PPG 2000	100	bon	581	1410000	548000	353000	4,0

Figures :

5

La figure 1 présente l'évolution des modules élastique et visqueux des exemples de référence (composition non pré-activée) et de l'invention (pâte pré-activée) dans le DIUP, en fonction du temps de maturation.

La figure 2 présente l'évolution des modules élastique et visqueux des
10 exemples de référence (composition non pré-activée) et de l'invention (pâte pré-activée) dans le PPG 2000, en fonction du temps de maturation.

La figure 3 présente l'évolution des modules dynamiques élastique et visqueux des exemples de référence (composition non pré-activée) et de l'invention (pâte pré-activée) dans le DIUP, en fonction de la fréquence.

La figure 4 présente l'évolution des modules dynamiques élastique et
15 visqueux des exemples de référence (composition non pré-activée) et de l'invention (pâte pré-activée) dans le PPG 2000, en fonction de la fréquence.

REVENDICATIONS

- 1) Additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée, caractérisé en ce qu'il
5 comprend :
- A) au moins un diamide d'acide gras, introduit sous forme de poudre, ladite poudre pouvant optionnellement contenir, en plus dudit diamide, de l'huile de ricin hydrogénée,
- B) au moins un plastifiant organique, ledit plastifiant étant liquide à
10 température ambiante.
- 2) Additif selon la revendication 1, caractérisé en ce que le module dynamique élastique G' dudit additif de rhéologie sous forme de pâte pré-activée, mesuré sur le mélange A) + B), à une température de 23°C et sous
15 une fréquence de 1 Hz, est supérieur ou égal à 10^4 Pa, de préférence supérieur ou égal à 8.10^4 Pa, et encore plus préférentiellement supérieur ou égal à 5.10^5 Pa.
- 3) Additif selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit
20 plastifiant est un plastifiant organique polaire comportant au moins un groupement éther et/ou un groupement ester et/ou un groupement époxy.
- 4) Additif selon l'une des revendications 3, caractérisé en ce que ledit
25 plastifiant comporte au moins un groupement éther, et en ce qu'il est choisi parmi les polyéthers homopolymères et/ou copolymères d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène et/ou un mélange desdits polyéthers et/ou leurs dérivés, ces dérivés comprenant entre autre lesdits polyéthers bloqués en bout de chaîne par un groupement alkoxy en C₁ à C₄,
30 lesdits polyéthers ayant une masse moléculaire moyenne en poids M_w allant de 150 à 6000.
- 5) Additif selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit plastifiant
35 comporte au moins un groupement ester, et en ce qu'il est choisi parmi les monoesters et/ou polyesters, obtenus à partir d'alcools en C₄ à C₂₁,

alcools éventuellement alkoxylés, et à partir de mono- ou polyacides de fonctionnalité allant de 1 à 4, sélectionnés parmi :

- les acides organiques choisis parmi les acides aromatiques ayant une longueur de chaîne allant de C₆ à C₁₀, et/ou les acides aliphatiques ayant une longueur de chaîne allant de C₄ à C₁₈, ou
- les acides minéraux.

- 6) Additif selon la revendication 5, caractérisé en ce que lesdits mono- et/ou polyesters sont des esters :
- d'acides aromatiques, choisis parmi les esters phtaliques et triméllitiques et leurs isomères respectifs,
 - d'acides aliphatiques, choisis parmi les esters adipiques, citriques, sébaciques, azélaïques, et
 - d'acides minéraux, choisis parmi les esters sulfoniques, sulfuriques, sulfiniques, phosphoriques, phosphoniques et phosphiniques.
- 7) Additif selon la revendication 3 caractérisé en ce que ledit plastifiant comporte au moins un groupement époxy, choisi parmi les huiles époxydées à base d'acide gras.
- 8) Additif selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit plastifiant est présent en l'absence de tout autre composé, sélectionné parmi les alcools de masse moléculaire $M_w < 150$, ou parmi les solvants aprotiques polaires choisis parmi : la N-méthylpyrrolidone, la N-éthylpyrrolidone, la N-butylpyrrolidone, l'acétonitrile, la N,N-diméthylformamide, le N,N'-diméthylacétamide, le diméthylsulfoxyde, la N,N,N',N'-tétraméthylurée, l'hexaméthylphosphoramide, le triamide d'hexaméthylphosphoreux ou le carbonate de propylène.
- 9) Additif selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit plastifiant est sélectionné parmi les polyéthers homopolymères d'oxyde de propylène de masse moléculaire moyenne en poids M_w allant de 1000 à 3000, et/ou leurs dérivés.

- 26 -

- 10) Additif selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit plastifiant comporte au moins un groupement ester d'acide aromatique en C₆ à C₁₀, sélectionné parmi les mono- et/ou les di-alkylphtalates.
- 5 11) Additif selon la revendication 10, caractérisé en ce que ledit plastifiant est au moins un di-alkylphtalate, avec lesdits alkyles étant identiques ou différents, et choisis parmi les alkyles en C₇ à C₁₈.
- 12) Additif selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit plastifiant est
10 un di-iso-undécylphtalate.
- 13) Additif selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit plastifiant est un ester sulfonique sélectionné parmi les sulfonates d'alcoyle en C₁₀ à C₂₁.
- 15 14) Additif selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que la valeur de pénétration maximale de la pâte pré-activée finale est inférieure à 15 mm, mesurée selon la norme ASTM D 217.
- 15) Additif selon l'une des revendications 14, caractérisé en ce que ladite
20 valeur de pénétration maximale est inférieure à 10 mm.
- 16) Additif selon l'une des revendications 14 ou 15, caractérisé en ce que ladite valeur de pénétration maximale est inférieure à 5 mm.
- 25 17) Additif selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le taux en poids dudit diamide d'acide gras varie de 10 à 40% par rapport au mélange A) + B).
- 18) Additif selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que ledit
30 diamide d'acide gras est obtenu par polycondensation entre au moins une diamine primaire en C₂ à C₁₂ et au moins un acide monocarboxylique de longueur de chaîne en C₃ à C₂₂, le produit de réaction pouvant optionnellement être dilué dans de l'huile de ricin hydrogénée, et dans ce

cas à un taux variant de 10 à 100% en poids par rapport au total diamide + huile de ricin hydrogénée.

- 5 19) Additif selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il est susceptible d'être obtenu par un procédé comprenant les étapes suivantes :
- 10 i) dispersion progressive dudit diamide sous forme de poudre, dans ledit plastifiant jusqu'à obtention d'une dispersion homogène, à température ambiante contrôlée, grâce à une régulation de la température,
 - ii) maintien de la dispersion homogène obtenue lors de l'étape i) en au moins un isotherme avec une température correspondante allant de 50 à 120°C, pendant une durée de 1 à 100 heures.
- 15 20) Procédé de préparation de l'additif tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 20 i) dispersion progressive dudit diamide sous forme de poudre, dans le plastifiant jusqu'à obtention d'une dispersion homogène, à température ambiante contrôlée, grâce à une régulation de la température, le diamide et le plastifiant étant tels que définis selon l'une des revendications 1 à 19,
 - ii) maintien de la dispersion homogène obtenue lors de l'étape i) en au moins un isotherme avec une température correspondante allant de 50 à 120°C, pendant une durée de 1 à 100 heures.
- 25 21) Procédé selon la revendication 20 caractérisé, en ce qu'à la fin de l'étape ii) la valeur de pénétration maximale de la pâte formée est inférieure à 15 mm, mesurée selon la norme ASTM D 217.
- 30 22) Composition de liant organique ou de concentré pigmentaire ou de charges, caractérisée en ce qu'elle comprend en plus dudit liant, pigment ou charge, au moins un additif tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19, ou obtenu par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 20 ou 21.

- 23) Composition selon la revendication 22, caractérisée en ce que ledit additif est présent à une teneur en poids variant de 1 à 40% par rapport au poids total de ladite composition.
- 5 24) Composition selon la revendication 22 ou 23, caractérisée en ce que ledit additif est présent à une teneur en poids variant de 15 à 30% par rapport au poids total de ladite composition.
- 10 25) Composition selon l'une des revendications 22 à 24, caractérisée en ce que ledit additif est présent à une teneur en poids variant de 10 à 20% par rapport au poids total de ladite composition.
- 15 26) Composition selon l'une des revendications 22 à 25, caractérisée en ce que ledit diamide est présent en tant que matière active sèche à une teneur en poids variant de 0,1 à 16%, par rapport au poids total de ladite composition.
- 20 27) Composition de liant organique selon l'une des revendications 22 à 26, caractérisée en ce qu'elle est une composition de revêtement, de mastic, de colle, d'adhésif, d'agent d'étanchéité, de moulage, ou de cosmétique.
- 25 28) Composition de liant organique selon la revendication 27, caractérisée en ce qu'elle est réticulable, y compris auto-réticulable à température ambiante, ou non réticulable.
- 29) Composition de liant organique selon la revendication 28, caractérisée en ce qu'elle est une composition réticulable mono-composante ou bi-composante.
- 30 30) Composition de liant organique selon l'une des revendications 22 à 29, caractérisée en ce que ledit liant organique est sélectionné parmi au moins un système réactif époxy-amine, un polyester insaturé, un vinylester, une résine époxydée, une résine silicone réactive, une alkyde greffée par un polyester ou un polyamide ou modifiée diurée-diuréthane, ou une alkyde non greffée, un polyuréthane ou une silicone, un polyuréthane bi-
- 35

- composant réticulable, un polysiloxane, un polymère polysulfure, un polymère acrylique réactif, un oligomère multifonctionnel (méth)acrylate ou oligomère acrylique acrylé ou oligomère multifonctionnel allylique, un élastomère type SBR, polychloroprène ou caoutchouc butyle, ou un pré-
- 5 polymère silané, de préférence un polyéther silané ou un polyuréthane silané, ou un polyéther-uréthane silané avec fonction -OH ou -CO₂H.
- 31) Composition de liant organique selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisée en ce qu'elle est une composition de mastic, de colle, d'adhésif
- 10 ou d'agent d'étanchéité, qui est auto-réticulable, et à base de polyéther-silane ou de polyuréthane-silane.
- 32) Composition de liant organique selon l'une des revendications 27 à 30, caractérisée en ce qu'elle est une composition de revêtement de protection
- 15 et/ou de décoration et/ou de traitement de surface de divers substrats.
- 33) Composition de liant organique selon la revendication 32, caractérisée en ce que ladite composition de revêtement est une composition de :
- 20 peintures, vernis, gel coats, encres, ou plastisols à base de PVC.
- 34) Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 22 à 33, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- 25 i) addition d'un additif tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19 ou obtenu par un procédé tel que défini selon l'une des revendications 20 ou 21, dans la composition telle que définie selon l'une des revendications 22 à 33,
- ii) homogénéisation du mélange avec un malaxeur et/ou mélangeur planétaire et/ou disperseur à haute vitesse, sans avoir aucun besoin, à cette étape, d'appliquer un traitement d'activation.
- 30
- 35) Procédé de préparation d'une composition selon la revendication 34, caractérisé en ce qu'il comprend une étape préalable supplémentaire selon:

- i) préparation d'un additif, tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19, selon le procédé de préparation tel que défini selon l'une des revendications 20 ou 21,
- ii) addition dudit additif obtenu selon l'étape i) dans ladite composition, telle que définie selon l'une des revendications 22 à 33,
- iii) homogénéisation du mélange avec un malaxeur et/ou mélangeur planétaire et/ou disperseur à haute vitesse, sans avoir aucun besoin, à cette étape, d'appliquer un traitement d'activation.
- 10 36) Utilisation d'au moins un additif tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19 ou obtenu par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 20 ou 21, ou d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 22 à 33, ou obtenue par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 34 ou 35, caractérisée en ce qu'elle est sans
15 nécessité d'activation in situ, par simple addition dudit additif et homogénéisation dans la formule finale.
- 20 37) Utilisation d'au moins un additif tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19 ou obtenu par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 20 ou 21, ou d'une composition telle que définie selon l'une des revendications 22 à 33, ou obtenue par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 34 ou 35, caractérisée en ce qu'il s'agit d'une utilisation dans des applications de revêtements, ou de mastics, de colles, d'adhésifs, d'agents d'étanchéité, de moulage, ou dans des
25 applications cosmétiques.
- 30 38) Revêtements parmi les peintures, ou les vernis, ou les encres, ou les gels coats, ou les plastisols à base de PVC, ou des mastics, ou des colles, ou des adhésifs, ou des joints d'étanchéité, ou des composites, ou des pièces moulées, ou des stratifiés SMC/BMC, ou des produits cosmétiques, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir d'au moins un additif tel que défini selon l'une des revendications 1 à 19 ou sont obtenus par l'utilisation telle que définie selon l'une des revendications 36 ou 37, ou sont obtenus à partir d'un additif obtenu par le procédé tel que défini
35 selon l'une des revendications 20 ou 21, ou sont obtenus à partir d'une

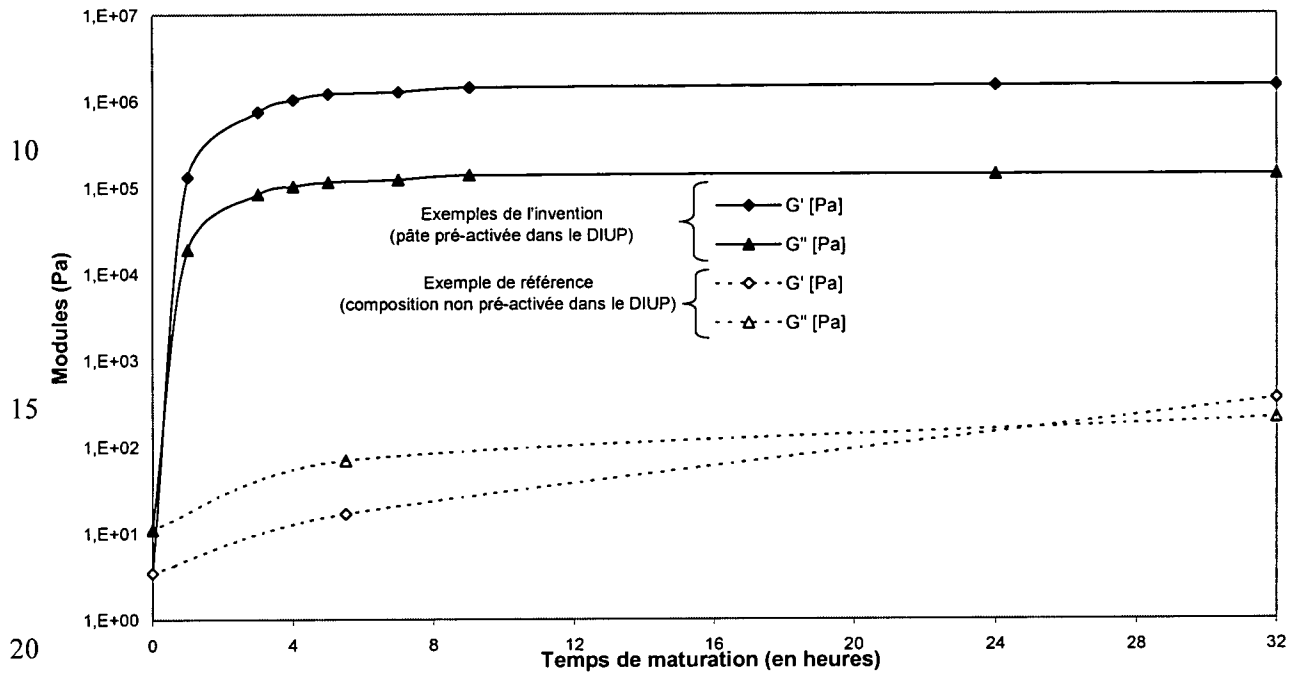
- 31 -

composition telle que définie selon l'une des revendications 22 à 33, ou à partir d'une composition obtenue par le procédé tel que défini selon l'une des revendications 34 ou 35.

5

Exemples dans le DIUP

Evolution des modules dynamiques et visqueux au cours du temps



25

FIG. 1

Exemples dans le PPG 2000

Evolution des modules dynamiques élastique et visqueux au cours du temps

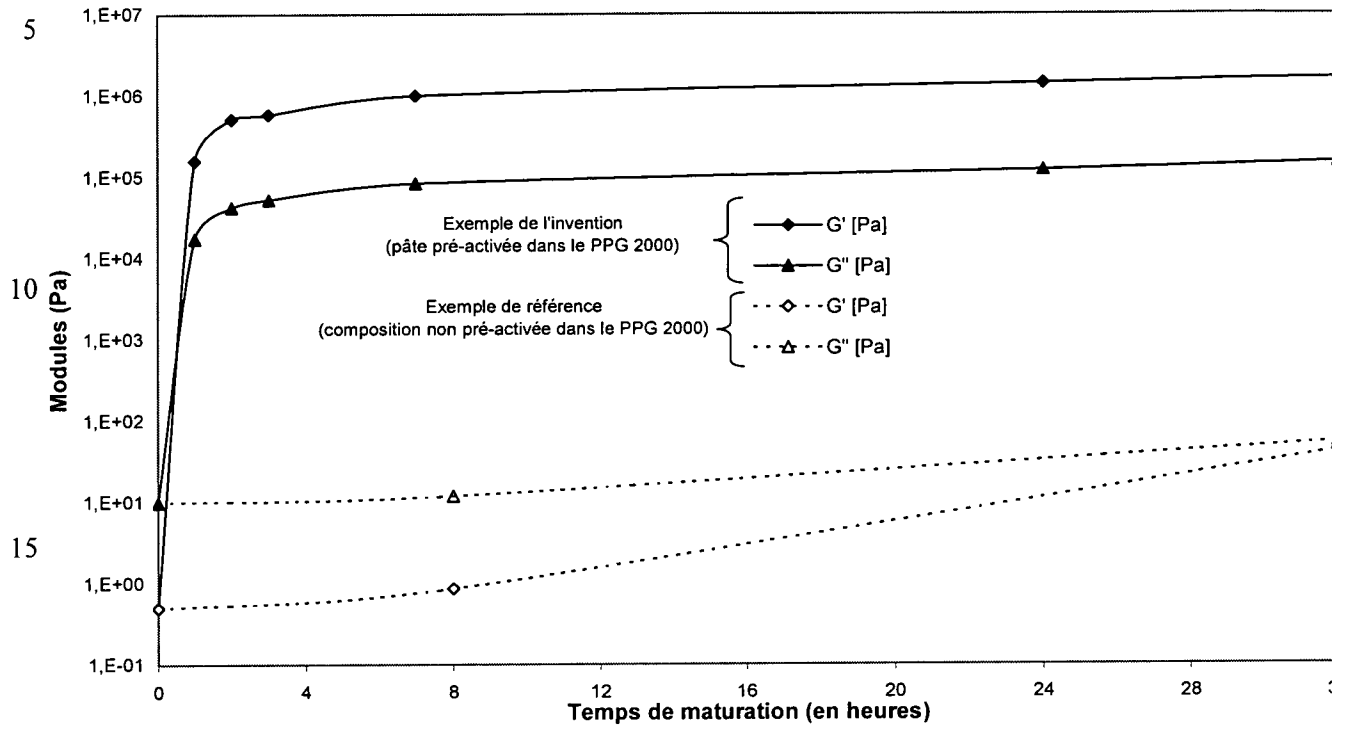


FIG. 2

3/4

Exemples dans le DIUP

Evolution des modules dynamiques élastique et visqueux à 23°C, en fonction de la fréquence

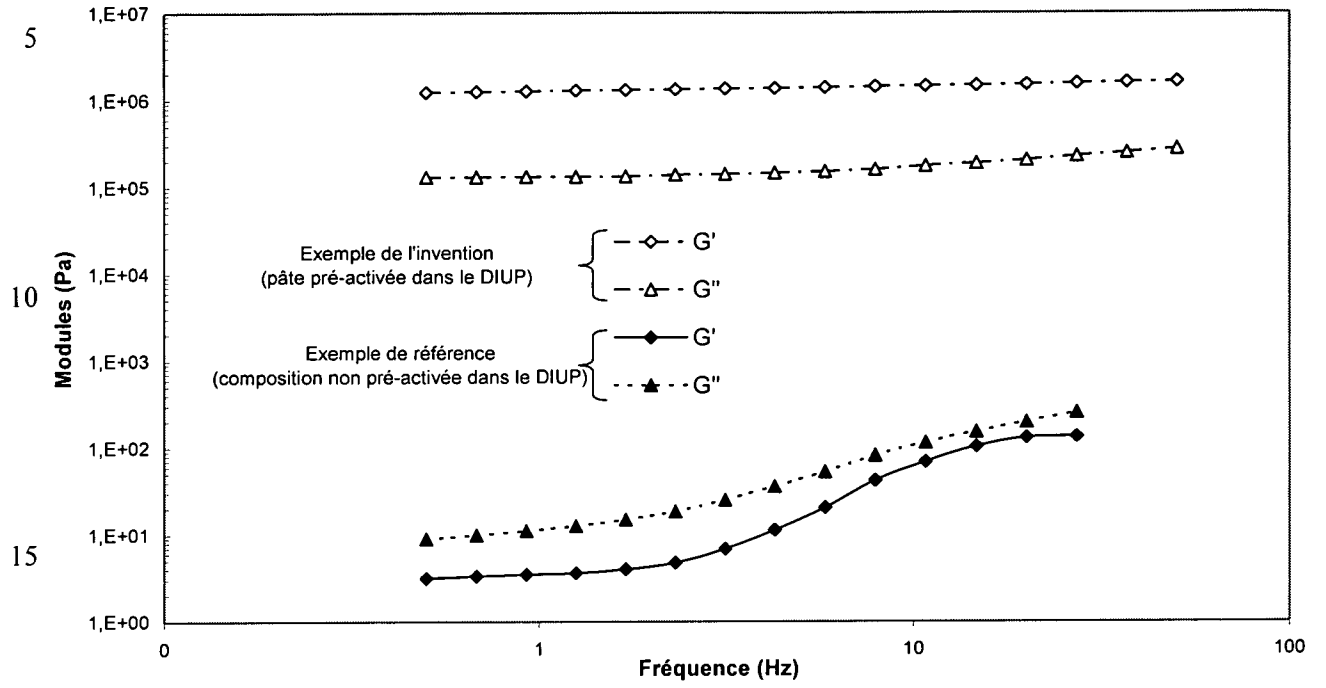


FIG. 3

20

Exemples dans le PPG 2000

Evolution des modules dynamiques élastique et visqueux à 23°C, en fonction de la fréquence

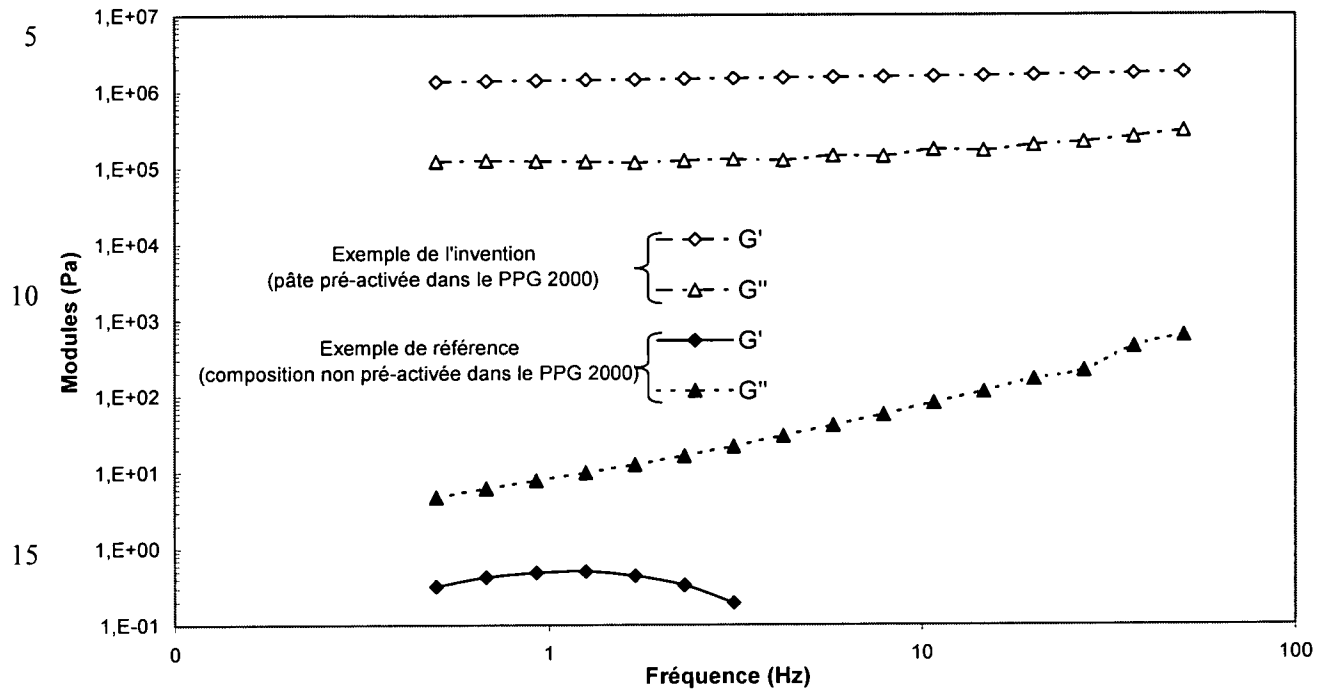


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2007/010943

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08K5/20 C09K3/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C08L C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 63 015876 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS; SANYO IND LTD) 22 January 1988 (1988-01-22) abstract	1-38
A	US 5 373 042 A (BRIDE GABRIELE [DE] ET AL) 13 December 1994 (1994-12-13) column 1, line 34 - line 42 column 1, line 67 - column 2, line 7 column 2, line 18 - line 28 column 4, line 1 - line 20 claim 1	1-38
A	US 4 462 926 A (PRATER KLAUS [DE] ET AL) 31 July 1984 (1984-07-31) column 1, line 5 - line 9 column 1, line 36 - column 2, line 26 column 3, line 7 - line 13 claim 1	1-38

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 mars 2008

Date of mailing of the international search report

26/03/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Girard, Sarah

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2007/010943

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date												
JP 63015876	A	22-01-1988	NONE												
US 5373042	A	13-12-1994	NONE												
US 4462926	A	31-07-1984	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 15%;">DE</td> <td style="width: 35%;">3135183 A1</td> <td style="width: 50%;">17-03-1983</td> </tr> <tr> <td>EP</td> <td>0075119 A1</td> <td>30-03-1983</td> </tr> <tr> <td>ES</td> <td>8400464 A1</td> <td>16-01-1984</td> </tr> <tr> <td>JP</td> <td>58047053 A</td> <td>18-03-1983</td> </tr> </table>	DE	3135183 A1	17-03-1983	EP	0075119 A1	30-03-1983	ES	8400464 A1	16-01-1984	JP	58047053 A	18-03-1983
DE	3135183 A1	17-03-1983													
EP	0075119 A1	30-03-1983													
ES	8400464 A1	16-01-1984													
JP	58047053 A	18-03-1983													

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2007/010943

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/20 C09K3/10		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08L C08K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	JP 63 015876 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS; SANYO IND LTD) 22 janvier 1988 (1988-01-22) abrégé	1-38
A	US 5 373 042 A (BRIDE GABRIELE [DE] ET AL) 13 décembre 1994 (1994-12-13) colonne 1, ligne 34 - ligne 42 colonne 1, ligne 67 - colonne 2, ligne 7 colonne 2, ligne 18 - ligne 28 colonne 4, ligne 1 - ligne 20 revendication 1	1-38
A	US 4 462 926 A (PRATER KLAUS [DE] ET AL) 31 juillet 1984 (1984-07-31) colonne 1, ligne 5 - ligne 9 colonne 1, ligne 36 - colonne 2, ligne 26 colonne 3, ligne 7 - ligne 13 revendication 1	1-38
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
A document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 3 mars 2008		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26/03/2008
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Girard, Sarah

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2007/010943

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 63015876	A	22-01-1988	AUCUN	
US 5373042	A	13-12-1994	AUCUN	
US 4462926	A	31-07-1984	DE 3135183 A1	17-03-1983
			EP 0075119 A1	30-03-1983
			ES 8400464 A1	16-01-1984
			JP 58047053 A	18-03-1983