

(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  
30 janvier 2014 (30.01.2014)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2014/016517 A1

- (51) Classification internationale des brevets :  
C07C 235/10 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2013/051785
- (22) Date de dépôt international :  
24 juillet 2013 (24.07.2013)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
12/57299 27 juillet 2012 (27.07.2012) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : BERNARD, Michael Y.; 3 bis rue du Temple, F-95880 Enghien-les-Bains (FR). DUQUENNE, Christophe; 132 rue du Faubourg Poissonnière, F-75010 Paris (FR). MONNIER, Guillaume; 428 chemin entre deux Villes, F-60190 Avriigny (FR).
- (74) Mandataire : KILLIS, Andréas; 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,

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

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

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : FATTY ACID DIAMIDES COMPRISING STEARIC HYDROXYACIDS AS ORGANOGELATORS

(54) Titre : DIAMIDES D'ACIDES GRAS COMPRENANT DES HYDROXYACIDES STEARIQUES COMME ORGANOGÉLATEURS

(57) Abstract : The invention concerns a fatty acid diamide which comprises at least one diamide produced by the reaction of: a) at least one diamine selected from: a C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> linear aliphatic diamine and/or a C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> cycloaliphatic diamine and/or an aromatic diamine, b) at least one saturated fatty carboxylic hydroxyacid selected from among: 9-hydroxystearic acid and/or 10-hydroxystearic acid in the presence or absence of 12-hydroxystearic acid, c) optionally, at least one monoacid selected from among saturated and non-hydroxylated C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> linear carboxylic acids. The invention also concerns the use of this diamide as an organogelator agent for coating, moulding, putty, glue or adhesive compounds, or for sealing agents, or for stripping agents, or cosmetics.

(57) Abrégé : L'invention concerne un diamide d'acide gras qui comprend au moins un diamide produit de réaction de: a) au moins une diamine sélectionnée parmi: une diamine aliphatique linéaire en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub> et/ou une diamine cycloaliphatique en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub> et/ou une diamine aromatique, b) au moins un hydroxyacide carboxylique gras saturé sélectionné parmi: l'acide hydroxy-9 stéarique et/ou l'acide hydroxy-10 stéarique en présence ou en l'absence d'acide hydroxy-12 stéarique, c) en option, au moins un monoacide sélectionné parmi les acides carboxyliques linéaires saturés et non hydroxylés en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>. L'invention couvre également l'utilisation de ce diamide en tant qu'agent organogélateur pour compositions de revêtement, de moulage, de mastics, de colles ou d'adhésifs ou d'agents d'étanchéité ou d'agent décapant ou de cosmétique.



WO 2014/016517 A1

## DIAMIDES D'ACIDES GRAS COMPRENANT DES HYDROXYACIDES STEARIQUES COMME ORGANOGELATEURS

L'invention concerne d'abord un diamide d'acide gras comprenant dans sa structure des hydroxyacides carboxyliques spécifiques et l'utilisation de ce produit comme organogélateur ou agent de rhéologie, appelé aussi additif de rhéologie, en particulier  
5 dans des compositions de revêtements, de colles ou d'adhésifs, de moulage, de mastics ou d'agents d'étanchéité ou de cosmétique.

Les amides d'acides gras et en particulier les diamides à base d'acide hydroxy-12-stéarique sont déjà connus comme agents organogélateurs, c'est-à-dire des petites  
10 molécules organiques capables de gélifier toutes sortes de solvants organiques même à des concentrations massiques relativement faibles (moins de 1% en masse) ou comme additifs de rhéologie, c'est-à-dire permettant de modifier la rhéologie d'une formulation d'application. Ils permettent d'obtenir, par exemple, un effet thixotropique ou pseudoplastique.

15 US 4 128 436 décrit un agent de contrôle de rhéologie qui comprend un mélange sous forme particulière d'huile de ricin hydrogéné avec un oligomère polyamide à base d'acide hydroxystéarique, de diamines primaires  $\alpha-\omega$  saturées et d'acides dicarboxyliques  $\alpha-\omega$  saturés ou de dimères d'acides hydrogénés.

US 3 977 894 décrit un additif rhéologique pour systèmes non aqueux à base  
20 d'argiles montmorillonites modifiées organiques et autoactivées par le fait que lesdites argiles sont dans le mélange homogène avec deux cires solides, l'une à base de triglycéride de 12-HSA et l'autre à base d'un amide à base d'une diamine primaire et de 12-HSA.

US 2006/0047046 décrit l'utilisation d'un agent thixotrope pour composition  
25 adhésive anaérobie, cet agent étant basé sur un agent minéral modifié par des sels organiques ou à base d'un agent organique éventuellement combiné avec un agent particulière minéral non modifié ou un modifié par des sels organiques. Comme agents organiques, sont cités des cires ou des huiles de ricin hydrogénées ou des triglycérides de 12-HSA, éventuellement en présence d'un amide gras d'acide en  $C_{10}$  à  $C_{24}$  afin  
30 d'améliorer la dispersibilité des triglycérides.

FR 2 281 162 décrit la solidification ou gélification de liquides organiques non polaires tels que les hydrocarbures en utilisant comme agent de solidification ou de gélification des esters, des amides ou des sels d'amine d'acides, tous N-acylés.

EP 2 098 502 décrit des composés alkyl amides en  $C_3$  à  $C_{200}$  ou des diamides  
35 comprenant une structure cyclique en  $C_5$  à  $C_8$ , ces dernières étant obtenues à partir d'une

diamine ou d'un diacide ou d'un aminoacide de structure cyclique en C<sub>5</sub> à C<sub>8</sub> et respectivement d'au moins deux monoacides ou deux monoamines identiques ou différents ou d'un monoacide et d'une monoamine dans le cas d'acide aminoacide, de longueur identique ou différente, monoamines ou monoacides étant en C<sub>3</sub> à C<sub>200</sub>. Un parmi la liste  
5 des nombreux monoacides cités est le 12-HSA. Ces alkyls amides ou ces diamides sont préconisées pour l'utilisation dans les encres pour imprimantes à jet d'encre avec comme effet des améliorations en termes de viscosité d'homogénéité et de coût.

V.A. Mallia et al décrivent dans « Langmuir 2009, 25 (15) 8615-8625 » des dérivés azotés comme amides ou amines, de 12-HSA et d'acide stéarique et comparent leurs  
10 propriétés d'organogélateur dans divers solvants.

L'acide hydroxy-12 stéarique noté aussi 12HSA ou 12-HSA pour la suite, est donc couramment utilisé comme matière première pour la préparation d'amides gras. Cependant, cet hydroxy acide carboxylique est issu d'une filière dont la source unique est l'huile de ricin. En raison du développement rapide de certaines applications utilisant  
15 largement l'huile de ricin directement ou sous forme de ses dérivés, sa consommation a considérablement augmenté générant des problèmes de disponibilité et de tension sur les prix de ces matières premières issues de la filière huile de ricin, comme le 12-HSA. Il y a donc un besoin croissant de trouver une solution alternative au 12-HSA en cherchant de nouvelles matières premières issues d'une filière indépendante de l'huile de ricin, qui soit  
20 à la fois abondante et également d'origine renouvelable (ou biosourcée), pouvant remplacer partiellement, en particulier au moins 10% et de préférence totalement, c'est-à-dire à 100%, le 12-HSA, tout en gardant des performances d'organogélateur ou rhéologiques très satisfaisantes pour diverses applications à des taux en poids inférieurs à 5%, en particulier ne dépassant pas 1% pour une application revêtements.

Aucun des documents cités de l'état de l'art ne décrit ou ne suggère la solution  
25 d'un tel problème technique ni ne décrit ni ne suggère la solution de la présente invention.

La présente invention vise des nouveaux diamides gras ayant un taux réduit et de préférence nul, d'acide hydroxy-12 stéarique (12-HSA), lequel est obtenu à partir de l'huile ricinoléique comme matière de départ et couramment utilisé comme composant de  
30 diamides gras. Ceci est réalisé en le remplaçant partiellement, en particulier au moins 20% et de préférence totalement, c'est-à-dire à 100%, par d'autres hydroxyacides carboxyliques gras saturés de source différente de celle de l'huile de ricin, cette source pouvant être celle de l'huile oléique. En effet, l'hydroxylation de l'acide oléique permet d'accéder aux acides hydroxy-9 (noté aussi 9-hydroxy) et hydroxy-10 (noté aussi 10-  
35 hydroxy) stéariques respectivement notés 9-HSA et 10-HSA. Ce remplacement est visé

de sorte à avoir des performances d'agent organogélateur en milieu solvant organique, tout à fait satisfaisantes en termes de pouvoir thixotrope, en particulier pour des taux en poids inférieurs à 5%, plus particulièrement inférieurs à 1% en poids dans l'application visée et pouvant, dans certains cas, être au moins aussi bonnes que celles des organogélateurs de l'état de la technique, en particulier à base exclusive de 12-HSA. Le remplacement partiel ou total ne doit donc pas affecter les performances rhéologiques des produits diamides ainsi obtenus tout en respectant un environnement durable avec des matières premières d'origine renouvelable.

Dans ce but, le premier objet de la présente invention vise d'une manière générale un diamide d'acide gras dans lequel l'acide 12-HSA est remplacé partiellement et plus particulièrement et de préférence totalement par un autre acide carboxylique gras saturé à base d'acide stéarique ayant un groupement hydroxy en position 9 ou 10, d'origine renouvelable et leurs mélanges respectifs.

Un autre objet de l'invention est un additif, en particulier de rhéologie, comprenant un diamide de l'invention, ledit additif existant ou utilisé sous forme de pâte préactivée et préconcentrée dans un plastifiant ou solvant organique polaire.

L'invention concerne également un organogélateur et plus particulièrement un agent de rhéologie comprenant ledit diamide et l'utilisation dudit diamide comme tel.

Finalement, l'invention couvre une composition de liant organique comprenant en tant qu'agent de rhéologie au moins un diamide selon la présente invention.

Donc, le premier objet de l'invention est un diamide d'acide gras qui comprend au moins un produit de réaction d'un mélange comprenant ou consistant de :

- a) au moins une diamine sélectionnée parmi :
  - une diamine aliphatique linéaire en  $C_2$  à  $C_{12}$ , de préférence  $C_2$  à  $C_8$  et plus préférentiellement  $C_2$  à  $C_6$ , et/ou
  - une diamine cycloaliphatique en  $C_6$  à  $C_{18}$ , de préférence  $C_6$  à  $C_{12}$ , et/ou
  - une diamine aromatique de préférence en  $C_6$  à  $C_{12}$ , plus préférentiellement la xylylène diamine et/ou phénylène diamine,
- b) au moins un hydroxyacide carboxylique gras saturé sélectionné parmi l'acide hydroxy-9 stéarique (9-HSA) et/ou l'acide hydroxy-10 stéarique (10-HSA) en présence ou en l'absence d'acide hydroxy-12 stéarique (12-HSA),
- c) en option, au moins un monoacide, sélectionné parmi les acides carboxyliques linéaires saturés et non hydroxylés en  $C_6$  à  $C_{18}$ , de préférence de  $C_6$  à  $C_{15}$ , plus préférentiellement de  $C_6$  à  $C_{12}$

d) en option, au moins une deuxième diamine différente de a) et sélectionnée parmi les amines aliphatiques linéaires en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, de préférence C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub> et plus préférentiellement de C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>.

Selon un cas plus particulier de l'invention, ledit acide hydroxy-12 stéarique (12-HSA) est présent et le taux des autres acides hydroxy stéariques, c'est-à-dire d'acide hydroxy-9 stéarique et/ou d'acide hydroxy-10 stéarique, varie de 10 à 99%, de préférence de 20 à 99%, plus préférentiellement de 30 à 99% en poids du composant b).

Plus particulièrement, dans ledit diamide de l'invention, ledit composant b) est un mélange d'acide hydroxy-9 stéarique et/ou d'acide hydroxy-10 stéarique et d'acide hydroxy-12 stéarique, avec un rapport molaire de 9-HSA et/ou 10-HSA sur 12-HSA allant de 10/90 à 99/1, plus préférentiellement de 20/80 à 99/1 et plus particulièrement de 30/70 à 99/1.

Selon une autre option préférée, dans ledit diamide, l'acide hydroxy-12 stéarique est absent et il est remplacé totalement, c'est-à-dire à 100%, par l'acide hydroxy-9 stéarique et/ou l'acide hydroxy-10 stéarique. Le remplacement de 12-HSA, qu'il soit partiel ou total, est réalisé de préférence par un mélange de 9-HSA et de 10-HSA, tel qu'obtenu sans séparation particulière à partir de l'acide oléique après hydroxylation de l'acide oléique, porteur d'une insaturation éthylénique en position 9, laquelle insaturation est saturée par ladite hydroxylation avec obtention dudit mélange en 9-HSA et 10-HSA. Ce mélange pourrait être considéré comme étant équimolaire.

Selon un cas particulier, ledit diamide porte 2 fonctions amides à base du même hydroxyacide b) ou à base de deux hydroxyacides b) différents.

Selon une autre option préférée de l'invention, ledit monoacide c) est présent à un taux tel que le rapport molaire dudit hydroxyacide b) sur ledit monoacide c) est de 1/2 à 4/1. Plus particulièrement encore, ledit diamide de l'invention porte une fonction amide à base d'un hydroxyacide b) et une autre fonction à base dudit monoacide c), ce qui signifie que le rapport molaire b/c est de 1/1.

D'une manière générale, le rapport molaire amine/acide peut varier de 0,9 à 1,1 et de préférence correspond au rapport stœchiométrique de 1/1.

Selon une autre possibilité, ledit diamide selon l'invention comprend au moins 2, de préférence au moins 3 produits de réaction différents, tels que définis ci-haut. Ainsi, ledit diamide peut être un mélange binaire ou ternaire, quaternaire ou plus, de produits différents de réaction comme décrits ci-dessus. Selon un cas plus particulier, selon cette possibilité, ledit diamide de l'invention peut comprendre un mélange de produits comprenant des produits des formules suivantes :

- b1-a1-c1
- b1-a1-b1
- b1-a1-b2

et de préférence :

- 5 - b1-a1-c1
- b1-a1-b1
- b1-a1-b2
- b2-a1-c1
- b2-a1-b2

10 avec a1 : résidu de diamine selon a), b1 : résidu de 9-HSA, b2 : résidu de 10-HSA et c1 : résidu de monoacide non hydroxylé selon monoacide c).

Comme exemple de diamines aliphatiques linéaires convenables et préférées pour le composant diamine a) dudit diamide, on peut citer : l'éthylène diamine, la propylène diamine, la butylène (ou tetraméthylène) diamine, la pentaméthylène diamine, l'hexaméthylène diamine et de préférence l'éthylène diamine ou l'hexaméthylène diamine.

Comme exemple de diamines cycloaliphatiques convenables toujours selon le composant a), on peut citer : la diamine-1,3, -1,4 et -1,2 et en particulier -1,3 ou -1,4 cyclohexane, l'isophorone diamine, la bis (aminométhyl)-1,3, -1,4 ou -1,2 cyclohexane (dérivé de l'hydrogénation de respectivement m-, p-, o- xylylène diamine), de préférence la bis (aminométhyl)-1,3 ou -1,4 cyclohexane, décahydronaphtalène diamine, le bis(3-méthyl, bis (amino-4 cyclohexyl) méthane (BMACM) ou bis (amino-4 cyclohexyl) méthane (BACM), 1-[4-(aminométhyl)cyclohexyl]oxy]propan-2-amine. Les diamines cycloaliphatiques préférées sont parmi : diamine-1,3, -1,4 cyclohexane, bis (aminométhyl)-1,3, -1,4 ou -1,2 cyclohexane, isophorone diamine, bis (amino-4 cyclohexyl) méthane.

Comme exemple convenable et préféré de diamines aromatiques convenables en tant que composant a) dudit diamide, on peut citer : la m-, p-, o- xylylène diamine, en particulier m- et p-, la m-, p-, o- phénylène diamine, en particulier m- et p- xylylène diamine.

Comme exemple de monoacides c), on peut citer : l'acide hexanoïque, heptanoïque, octanoïque, nonanoïque, décanoïque, undécanoïque ou dodécanoïque (ou laurique) ou stéarique. Sont préférés : hexanoïque, octanoïque, nonanoïque, décanoïque.

Les hydroxyacides b) pouvant remplacer l'acide hydroxy-12 stéarique comme déjà précisé ci-haut sont : l'acide hydroxy-9 et/ou hydroxy-10 stéarique, ces deux derniers pouvant être surtout sous forme de mélange après hydroxylation de l'acide oléique, lequel

porte une insaturation éthylénique en position 9, laquelle insaturation est saturée par l'hydroxylation.

Ledit diamide selon l'invention est utilisé de préférence sous forme de poudre micronisé et plus préférentiellement ayant une taille moyenne en volume inférieure à 50  $\mu$ , encore plus préférentiellement inférieure à 25  $\mu$ . Plus particulièrement, concernant la distribution, 90% de particules ont une taille inférieure à 20  $\mu$ . Ladite taille peut être déterminée par diffraction laser.

Le deuxième objet de l'invention concerne un additif, en particulier additif de rhéologie, lequel comprend au moins un diamide (c'est-à-dire un ou plusieurs) tel que défini selon l'invention ci-haut et lequel existe et est utilisé sous forme de pâte préactivée et préconcentrée dans un solvant organique, de préférence polaire et plus particulièrement ledit additif consiste d'un ou plusieurs diamides tels que définis ci-haut selon l'invention et d'un solvant organique, de préférence polaire, plus préférentiellement avec un taux en poids dudit ou desdits diamides allant de 15 à 45%.

Un autre objet de l'invention concerne l'utilisation du diamide de l'invention en tant qu'organogélateur dans un solvant organique, de préférence solvant organique polaire pour l'obtention d'un organogel, de préférence en tant qu'agent ou additif de rhéologie et plus préférentiellement dans une composition préconcentrée dans un solvant organique, de préférence solvant organique polaire, sous forme de pâte préactivée.

Le terme « solvant organique polaire » selon la description ci-haut, inclut dans sa définition ou est à interpréter comme signifiant « au moins un solvant organique polaire » ou « un mélange de solvants organiques comprenant au moins un solvant organique polaire ». Est considéré comme solvant organique polaire, un solvant comprenant au moins un groupement polaire, comme par exemple groupement alcool ou ester. Comme exemple de solvant organique polaire selon la première option d'interprétation, on peut citer un alcool tel que l'éthanol ou le butanol ou leur mélange et selon la deuxième option d'interprétation (mélange de solvants organiques comprenant au moins un solvant organique polaire) un mélange d'un tel alcool (éthanol ou butanol) avec un solvant non polaire comme par exemple le xylène.

Plus particulièrement ladite utilisation est dans des compositions de revêtements, en particulier peintures, vernis, encres, gel coats ou dans des compositions de colles ou d'adhésifs, de moulage, de mastics ou d'agents d'étanchéité ou d'agent décapant ou de cosmétique.

Est également couvert un organogélateur, de préférence agent ou additif de rhéologie, qui comprend au moins un diamide tel que défini ci-haut selon l'invention. Plus

particulièrement, ledit organogélateur est un agent ou additif de rhéologie, en particulier thixotrope, dans une composition préconcentrée dans un solvant organique, de préférence polaire sous forme de pâte préactivée. La préparation de telles pâtes préactivées préconcentrées peut se faire selon la description et exemples de WO 5 2008/0153924 en remplaçant le plastifiant décrit par un solvant organique, de préférence solvant organique polaire comme défini ci-haut.

Finalement, l'invention couvre une composition de liant organique, laquelle comprend en tant qu'agent de rhéologie au moins un diamide tel que défini selon la présente invention. Plus particulièrement, ledit liant organique est un liant pour 10 compositions de revêtements parmi peintures, vernis, encres, gel coats ou un liant pour compositions de colles ou d'adhésifs ou un liant pour compositions de mastic ou d'agents d'étanchéité ou d'agent décapant ou pour des compositions de moulage ou enfin pour des compositions de cosmétique. De préférence, ledit liant est sélectionné parmi les 15 résines époxy, vinyl esters, polyesters insaturés et saturés, alkydes, résines silanées, polyuréthanes, polyesters-amides, résines acryliques solvantées avec solvant non réactif, monomères et/ou oligomères acrylates multifonctionnels (MFA) ou résines acryliques acrylées avec diluant réactif ou élastomères chlorés ou non chlorés ou autres polymères chlorés.

Les compositions de moulage sont plus particulièrement des compositions de 20 moulage pour composites, en particulier renforcés avec des fibres de renfort, telles que fibres de verre ou de carbone ou d'aramide ou pour pièces moulées, type SMC ou BMC ou stratifiées, types coques de bateaux ou panneaux de composites ou pièces moulées par coulée, avec application de la composition par projection au pistolet ou à la brosse ou au rouleau.

25 Ces additifs spécifiques permettent de modifier la viscosité des compositions de mastics, de colles, d'adhésifs, de revêtements, tels que les peintures, vernis, gel coats, encres ou de compositions de moulage ou de mastics ou d'agent d'étanchéité ou d'agent décapant ou de cosmétique.

Pour être utilisé comme additif organogélateur et plus particulièrement thixotrope 30 dans une composition d'application telle que de revêtement comme peinture, vernis, gel coat, encre ou une composition de colle ou d'adhésif ou dans une composition d'agent d'étanchéité ou d'agent décapant ou des mastics ou une composition de moulage ou de cosmétique, ledit diamide a besoin d'être activé pour avoir son caractère thixotrope. Selon une première option préférée, ceci peut se faire indépendamment de la composition finale 35 d'application, dans une composition préconcentrée dudit diamide dans un solvant

organique, de préférence solvant organique polaire, qui est de préférence liquide à l'ambiante et adapté au diamide et à l'application finale et préactivée sous forme de pâte préactivée, comme décrit dans la description et en particulier dans les exemples de WO 2008/0153924. Dans ce cas, cette composition préactivée de diamide est rajoutée dans la composition d'application finale sans besoin d'activation dans la mesure où ledit diamide est additionné déjà préactivé avec sa composition de pâte « préactivée », « préconcentrée » et adaptée pour l'application finale. Dans ce cas, l'utilisateur final qui est le formulateur, n'aura pas besoin d'activer sa formulation dans la mesure où ledit diamide préactivé ainsi additionné, confère ce caractère dès son mélange dans ladite composition finale d'application, sans besoin d'activation supplémentaire et permettant ainsi une productivité améliorée (réduction du temps de préparation qui devient ainsi plus pratique et simple).

A défaut de préactivation sous forme de pâte préactivée préconcentrée dans un milieu adapté (compatible) à l'application finale, l'activation dudit diamide peut être réalisée selon une deuxième option, in situ dans la composition d'application finale mais par l'utilisateur final. Le diamide de l'invention peut donc être préactivé sous forme de pâte préactivée et préconcentrée.

Cette activation requiert un cisaillement à haute vitesse et un chauffage correspondant avec des montées de température pouvant aller jusqu'à près de 120°C selon les produits, ainsi qu'une durée minimale nécessaire, dépendante des conditions de température et du système, pour développer des propriétés rhéologiques finales optimales. Ces additifs confèrent à la composition à laquelle ils sont incorporés un comportement 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). Ainsi, 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 viscosité au stockage, une bonne anti-sédimentation, une facilité d'application et d'extrusion suivant l'application et une bonne résistance à la coulure une fois appliquée.

Un diamide d'acide gras de l'invention peut être obtenu par condensation entre au moins une diamine primaire selon a), un hydroxy acide carboxylique gras saturé selon b) et en option en présence d'un acide monocarboxylique selon c), éventuellement en présence d'une deuxième diamine primaire selon d). Le produit de réaction peut optionnellement être dilué dans de l'huile de ricin hydrogénée ou optionnellement dans l'huile oléique hydroxylée et, dans ce cas, à un taux variant de 10 à 100% en poids par

rapport au total diamide + huile (par exemple 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.

- 5 Dans le cas de dilution dans l'huile de ricin hydrogénée, 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 sous forme de poudre.

Ledit diamide d'acide gras peut donc être utilisé sous forme de poudre ou de pâte préactivée comme décrit ci-haut.

- 10 Les exemples décrits ci-dessous en partie expérimentale sont présentés pour illustrer l'invention et ses performances et ne limitent en rien la portée revendiquée.

### Partie Expérimentale

- 15 I – Matières premières utilisées

Tableau 1 : Matières premières utilisées

<b>Produit</b>	<b>Fonction</b>	<b>Référence commerciale</b>	<b>Fournisseur</b>
Acide Oléique	Réactif	Acide Oléique purifié	VWR
Acide Formique	Réactif	Acide Formique, 96%	Aldrich
Acide Perchlorique	Réactif	Acide Perchlorique, 70%	Aldrich
soude	Réactif	NaOH 6N	VWR
Acide chlorhydrique	Réactif	HCl 37%	VWR
Hexamethylenediamine	diamine selon a)	Hexamethylenediamine 98%	Aldrich
Acide hexanoïque	acide selon c)	Hexanoic acid 99%	Aldrich
Ethylene diamine	diamine selon a)	Ethylenediamine ≥ 99.5% (GC)	Aldrich
Résine époxy	liant	Araldite® GZ 7071X75	Huntsman
Résine époxy	liant	Araldite® GY 783 BD	Huntsman
Agent débullant	Agent débullant	BYK® A530	Byk
Agent Dispersant	Dispersant	Disperbyk® 110	Byk
Dioxyde de titane	Pigment	Tiona 595	Société des ocres de France
Oxyde de fer	Pigment	Bayferrox® 915	Lubrizol

Phosphate de zinc	Pigment	ZP 10	HEUCOPHOS
Talc	Additif	Finntalc MO5	Mondo minerals
Silice	charge	HPF6	Sibelco
n-Butanol	Solvant	n-Butanol	Aldrich
polyamide	Durcisseur	CRAYAMID® 140	Arkema
Xylène	solvant	Xylène, reagent grade	Aldrich
Acide 12-hydroxy stéarique	Hydroxy acide selon b)	12-HSA	JAYANT AGRO

## II – Méthodes et tests utilisés

Les formulations sont évaluées avec deux tests : le test de résistance à l'écoulement et une évaluation de la viscosité à différentes vitesses.

5

### - Test de résistance à l'écoulement

Il s'effectue à l'aide d'un contrôleur de coulure (Levelling/Sagging Tester de Sheen Instruments®) qui permet d'établir la résistance d'un revêtement à la coulure due à la gravité. Fabriqué en inox et doté d'une lame droite, ce contrôleur comporte des encoches de valeur croissante.

10

Le test consiste à déposer différentes bandes parallèles de peinture d'épaisseurs différentes sur une bande de contraste grâce au contrôleur de coulure. La carte de contraste est immédiatement placée en position verticale, le film le plus fin en haut. L'épaisseur à laquelle les bandes se rejoignent indique la tendance à la coulure.

15

### - Evaluation de la viscosité

Elle s'effectue ici à l'aide d'un Brookfield® RV à 25°C (mobile : S 4). La vitesse du mobile est fixée à 50 rpm et l'on mesure la viscosité de chaque peinture après que la viscosité soit stabilisée. On répète l'opération pour une vitesse de 20 rpm, 10 rpm, 5 rpm, 1 rpm.

20

## III – Préparation et caractérisation des organogélateurs, des additifs de rhéologie

### A) Préparation d'un mélange d'acides hydroxy- 9 et hydroxy-10 stéariques (9-HSA + 10-HSA)

25

La préparation est basée sur l'hydroxylation de la double liaison d'un acide gras (transposée ici à l'acide oléique) comme décrite dans « Addition of Formic acid to Olefinic compounds » de HB Knights, R. E Koos and Daniel Swern, 2 Mai 1953.

D'autres méthodes peuvent être utilisées pour accéder aux acides gras monohydroxylés 9- et 10-HSA.

#### Méthode de préparation utilisée

5 Dans un ballon de 1-Litre équipé d'un thermomètre, un Dean-Stark, un condensateur et d'un agitateur, on introduit sous une atmosphère d'azote, 319,1 grammes d'acide oléique, 677,6 grammes d'acide formique et 3,3 grammes d'acide perchlorique. Après 30 minutes à reflux, l'acide formique en excès est évaporé sous vide à 75 mbar et 65°C.

10 Le composé obtenu (102 grammes) est ensuite hydrolysé par une solution de soude 6N (100 grammes). Enfin, le produit est neutralisé par addition lente d'acide chlorhydrique fumant (64 grammes) dans 66 grammes d'eau.

La purification se fait par solubilisation du milieu réactionnel dans du toluène et par trois lavages successifs à l'aide d'une solution de NaCl 11%. Le toluène est ensuite évaporé et le produit est recristallisé dans l'hexane. 27 grammes d'un mélange d'acides gras monohydroxylés 9- et -10 HSA sont ainsi obtenus.

#### B) Préparation de diamides selon l'invention et comparatifs

##### 20 EXEMPLE 1 : Diamide A comparatif

Dans un ballon de 1-Litre équipé d'un thermomètre, un Dean-Stark, un condensateur et d'un agitateur, on introduit dans une atmosphère d'azote, 49,96 grammes d'hexaméthylène diamine (soit 0,43 moles, 0,86 équivalent amine), 244,65 grammes (0,86 moles, 0,86 équivalents) d'acide stéarique.

25 Le mélange est chauffé à 200°C toujours sous courant d'azote. L'eau éliminée commence à s'accumuler dans le Dean Stark dès 150°C. La réaction est contrôlée par l'indice d'acide et d'amine. Lorsque les valeurs d'acides et d'amines sont inférieures à 10 mg KOH/g, le mélange réactionnel est refroidi à 150°C, puis déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est micronisé  
30 mécaniquement par broyage et tamisage pour obtenir une granulométrie fine et contrôlée avec taille moyenne obtenue de 7 µm.

##### EXEMPLE 2 : Diamide B selon l'invention

35 Dans un ballon de 1-Litre équipé d'un thermomètre, un Dean Stark, un condensateur et d'un agitateur, on introduit dans une atmosphère d'azote, 49,96 grammes d'hexaméthylène diamine (soit 0,43 moles, 0,86 équivalent amine), 260,48 grammes de mélange d'acides hydroxy-9 et -10 stéariques (soit 0,86 moles, 0,86

équivalent acid) comme décrit ci haut. Le mélange est chauffé à 200°C toujours sous courant d'azote. L'eau éliminée s'accumule dans le Dean Stark dès 150°C. La réaction est contrôlée par l'indice d'acide et d'amine. Lorsque les valeurs d'acide et d'amine sont inférieures à 10 mg KOH/g, le mélange réactionnel est refroidi à 150°C, puis déchargé dans un moule siliconé. Une fois refroidi à la température ambiante, le produit est micronisé mécaniquement comme dans l'exemple 1 avec même taille moyenne.

**EXEMPLES 3 et 4** : Diamide C comparatif (3) et diamide D selon l'invention (4)

Le même mode opératoire a été utilisé mais avec les composants de réaction suivants présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 2 : Diamides C et D

<b>Exemple</b>	<b>Réactif</b>	<b>Mole</b>	<b>Equivalents</b>
3 Diamide C comparatif	L'éthylène diamine	0,5	1
	Acide Hexanoïque	0,5	0,5
	Acide stéarique	0,5	0,5
4 Diamide D selon l'invention	L'éthylène diamine	0,5	1
	Acide Hexanoïque	0,5	0,5
	Acides 9 et 10	0,5	0,5
	hydroxy-stéariques		

**EXEMPLES 5 et 6** : Diamide E comparatif (5) et diamide F selon l'invention (6)

Le même mode opératoire a été utilisé mais avec les composants de réaction suivants présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3 : Diamides E et F

<b>Exemple</b>	<b>Réactif</b>	<b>Mole</b>	<b>Equivalents</b>
5 Diamide E comparatif	L'éthylène diamine	0,5	1
	Acide Hexanoïque	0,5	0,5
	Acide 12- hydroxy-stéarique	0,5	0,5
6 Diamide F selon l'invention	L'éthylène diamine	0,5	1
	Acide Hexanoïque	0,5	0,5
	Acides 9- et 10-	0,25	0,25
	hydroxy-stéariques		

	Acide 12 hydroxy- stéarique	0,25	0,25
--	--------------------------------	------	------

C) Propriété d'organogélateur pour diamides A et B

20 g de l'Exemple A-Comparatif préalablement broyé (taille moyenne en volume  
5 de 10  $\mu$ ) et 80 g de xylène sont chargés dans une boîte métallique à température  
ambiante. En utilisant un disperseur type Dispermat<sup>®</sup> CV muni d'une pale de 4 cm de  
diamètre, les deux produits sont mélangés à une vitesse de 2000 tours/min (ou rpm)  
pendant 30 minutes à une température n'excédant pas 20°C par régulation de la  
température par circulation d'eau froide.

10 Activation : La boîte est ensuite refermée soigneusement et introduite dans une  
étuve préalablement préchauffée à 65°C pendant 24 heures. Une fois refroidi et après 4  
heures de repos, le mélange reste liquide.

Suivant la même procédure, l'Exemple B selon l'invention se présente, après  
l'étape d'activation et de refroidissement, sous forme de pâte permettant à une spatule de  
15 bois de rester à la verticale dans la pâte. Ce résultat illustre parfaitement la capacité du  
diamide de l'Exemple B selon l'invention à être un organogélateur.

IV – Evaluation des performances rhéologique dans une formulation de peinture

20 Formulations de peintures utilisées pour l'évaluation

1 - Préparation

Une formulation dite « millbase » est préparée avec les proportions du tableau 3  
de la manière suivante :

25 Dans un bol de disperseur (Dispermill 2075 yellow line, fournisseur : Erichsen<sup>®</sup>)  
chauffé par un système de double enveloppe :

1. Introduction des liants époxy ainsi que le dispersant et l'agent débullant.  
L'homogénéisation se fait après 2 minutes à 800 tours/minute.
2. Introduction des charges et pigments puis broyage à 3000 tours minute pendant 30  
30 minutes à l'aide d'une pale de 7 cm. Grâce au bol à double enveloppe, cette étape est  
refroidie avec un bain d'eau froide (20°C).
3. Introduction des solvants.

## 2 - Activation

24 heures après la préparation de la millbase (tableau 4), la formulation est de nouveau dispersée à 3000 tours par minute à l'aide d'une pâle de 4 cm. Les diamides C ou D sont introduits dans la millbase à une température d'activation donnée (variant de 40°C à 70°C) pendant 20 minutes à 3000 tours par minute.

Après l'ajout du durcisseur dilué (tableau 5) dans la millbase, les peintures sont ajustées avec un mélange xylène/butanol (1/1) à 0.4 Pa.s (mesuré sur le cône 4 à 25°C à 2500 s<sup>-1</sup> à l'aide du Brookfield® CAP 1000). Les proportions entre le durcisseur et le mélange de solvants sont définies dans le tableau 4.

Après l'ajustement, la peinture est mélangée à 1500 tours par minute durant 2 minutes, puis laissée au repos pendant 30 minutes.

Tableau 4 : formulation « Millbase »

Composition de la Millbase	Fonction	% massique
Araldite® GZ 7071X75	liant	17,3
Araldite® GY 783 BD	liant	12,9
BYK® A530	Agent débullant	0,5
Disperbyk® 110	Dispersant	0,5
Tiona 595 (Titanium dioxide)	Pigment	1,9
Bayferrox® 915 595 (oxide de fer)	Pigment	4,1
ZP 10 (phosphate de zinc)	Pigment	7,5
Finntalc MO5	charge	9,4
Silice HPF6	charge	19,0
n-Butanol	Solvant	5,4
Diamide C ou D	Additif de Rhéologie	0,8
<b>TOTAL</b>		<b>79,3</b>

Tableau 5 : durcisseur

Composition du durcisseur	% massique
CRAYAMID® 140	8,8
Xylène	11,9
<b>TOTAL</b>	<b>20,7</b>

## 3 - Evaluation de la rhéologie des formulations et résultats

Différentes formulations de peinture ont été réalisées suivant les proportions du tableau 3 et 4 et avec différentes températures d'activation allant de 40 à 70°C suivant le protocole énoncé plus haut.

- 5 Les résultats de résistance à la coulure et de rhéologie montrent que le diamide D à base de 9- et 10-HSA a un effet thixotropique sur la formulation une fois qu'elle est activée à 60 ou 70°C contrairement au diamide C qui est inactif quelle que soit la température (tableau 7). Par ailleurs, le diamide D permet d'avoir une bonne résistance à la coulure (tableau 6). En conséquence, le diamide D à base de 9- et 10-HSA présente
- 10 les caractéristiques nécessaires d'un additif de rhéologie.

Tableau 6 : résultats de résistance à la coulure

Essai	Diamide	Résistance à la coulure (µm)
Exemple 3, 40°C	C	225-250
Exemple 3, 50°C	C	225-250
Exemple 3, 60°C	C	225-250
Exemple 3, 70°C	C	225-250
Exemple 4, 40°C	D	225-250
Exemple 4, 50°C	D	225-250
Exemple 4, 60°C	D	375-400
Exemple 4, 70°C	D	400-425

Tableau 7 : résultats rhéologiques

Essai	Diamide	Viscosité Brookfield à 25°C (mPa.s)				
		1 RPM	5 RPM	10 RPM	50 RPM	100 RPM
Exemple 3, 40°C	C	2000	1150	906	657	588
Exemple 3, 50°C	C	1912	1002	858	642	580
Exemple 3, 60°C	C	1970	1055	880	640	584
Exemple 3, 70°C	C	1989	1107	900	654	588
Exemple 4, 40°C	D	2000	1120	920	660	596
Exemple 4, 50°C	D	2400	1280	1020	700	630
Exemple 4, 60°C	D	9600	3400	2300	1092	862
Exemple 4, 70°C	D	11800	4000	2640	1196	922

V – Evaluation des performances rhéologiques des diamides E (comparatif) et F (selon l'invention) dans une formulation de peinture

Formulations de peintures utilisées pour l'évaluation : préparation et activation et  
 5 évaluation, comme décrit pour amides C et D au point IV) avec mêmes formulations  
 utilisées et testées sauf avec une activation à 60°C seulement.

Résultats d'évaluation de la rhéologie des formulations

Les résultats de résistance à la coulure et de rhéologie montrent que le diamide F,  
 10 à base de 9-HSA et 10-HSA et de 12 –HSA, a un effet thixotropique sur la formulation une  
 fois qu'elle est activée à 60°C comme le diamide E à base de 12-HSA (voir tableau 9).  
 Par ailleurs, le diamide F permet d'avoir une bonne résistance à la coulure (tableau 8). En  
 conséquence, le diamide E à base de 9- et 10-HSA présente les caractéristiques  
 nécessaires et satisfaisantes d'un additif de rhéologie.

15

Tableau 8 : résultats de résistance à la coulure pour diamides E et F

Essai	Diamide	Résistance à la coulure ( $\mu\text{m}$ )
Exemple 5, 60°C	E	> 600
Exemple 6, 60°C	F	> 600

Tableau 9 : résultats rhéologiques

Essai	Diamide	Viscosité Brookfield à 25°C (mPa.s)				
		1 RPM	5 RPM	10 RPM	50 RPM	100 RPM
Exemple 5, 60°C	E	22200	6760	4300	1804	1308
Exemple 6, 60°C	F	18800	8840	3720	1604	1186

REVENDEICATIONS

1. Diamide d'acide gras, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un produit de réaction d'un mélange comprenant ou consistant à :
- 5 a) au moins une diamine sélectionnée parmi :
- une diamine aliphatique linéaire en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, de préférence C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub> et plus préférentiellement C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>, et/ou
  - une diamine cycloaliphatique en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>, de préférence C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>, et/ou
  - une diamine aromatique de préférence en C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>, plus préférentiellement la
- 10 xylène diamine et/ou phénylène diamine,
- b) au moins un hydroxyacide carboxylique gras saturé sélectionné parmi l'acide hydroxy-9 stéarique et/ou l'acide hydroxy-10 stéarique, en présence ou en l'absence d'acide hydroxy-12 stéarique,
- c) en option, au moins un monoacide sélectionné parmi les acides carboxyliques
- 15 linéaires saturés et non hydroxylés en C<sub>6</sub> à C<sub>18</sub>, de préférence de C<sub>6</sub> à C<sub>15</sub>, plus préférentiellement de C<sub>6</sub> à C<sub>12</sub>
- d) en option, au moins une deuxième diamine différente de a) et sélectionnée parmi les amines aliphatiques linéaires en C<sub>2</sub> à C<sub>12</sub>, de préférence C<sub>2</sub> à C<sub>8</sub> et plus préférentiellement C<sub>2</sub> à C<sub>6</sub>.
- 20 2. Diamide d'acide gras selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide hydroxy-12 stéarique est présent et en ce que le taux des autres acides hydroxy stéariques, c'est-à-dire de l'acide hydroxy-9 stéarique et/ou de l'acide hydroxy-10 stéarique, varie de 10 à 99%, de préférence de 20 à 99%, plus préférentiellement de 30 à 99% en poids du composant b).
- 25 3. Diamide d'acide gras selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit acide hydroxy-12 stéarique est absent et qu'il est remplacé totalement, c'est-à-dire à 100%, par l'acide hydroxy-9 stéarique et/ou l'acide hydroxy-10 stéarique.
4. Diamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit diamide porte 2 fonctions amides à base du même hydroxyacide b) ou à base de deux
- 30 hydroxyacides b) différents.
5. Diamide selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que ledit monoacide c) est présent à un taux tel que le rapport molaire b/c dudit hydroxyacide b) sur ledit monoacide c) est de 1/2 à 4/1.
6. Diamide selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il porte une
- 35 fonction amide à base d'un hydroxyacide b) et une autre fonction amide à base dudit monoacide c) avec un rapport molaire b/c de 1/1.

7. Diamide selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 2, de préférence au moins 3 produits différents de réaction, tels que définis selon l'une desdites revendications 1 à 6.
8. Diamide selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il comprend un mélange de  
5 produits comprenant les produits de formules suivantes :
- b1-a1-c1
  - b1-a1-b1
  - b1-a1-b2
- et de préférence :
- 10 - b1-a1-c1
- b1-a1-b1
  - b1-a1-b2
  - b2-a1-c1
  - b2-a1-b2
- 15 avec a1 : résidu de diamine selon a), b1 : résidu de l'acide hydroxy-9 stéarique, b2 : résidu de l'acide hydroxy-10 stéarique et c1 : résidu de monoacide non hydroxylé selon monoacide c).
9. Diamide selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'il est sous  
20 forme de poudre micronisée et de préférence ayant une taille moyenne en volume inférieure à 50  $\mu$ , plus préférentiellement inférieure à 25  $\mu$ .
10. Additif, en particulier additif de rhéologie, comprenant au moins un diamide tel que défini selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce qu'il existe et est utilisé sous  
25 forme de pâte préactivée et préconcentrée dans un solvant organique, de préférence polaire, plus particulièrement ledit additif consistant d'un ou plusieurs diamides tels que définis selon l'une des revendications 1 à 9 et d'un solvant organique, de préférence polaire, plus préférentiellement avec un taux en poids dudit ou desdits diamide(s) allant de 15 à 45%.
11. Utilisation du diamide tel que défini selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée en ce qu'il est utilisé en tant qu'organogélateur dans un solvant organique,  
30 de préférence solvant organique polaire, pour l'obtention d'un organogel, de préférence en tant qu'agent ou additif de rhéologie et plus préférentiellement dans une composition préconcentrée dans un solvant organique, de préférence solvant organique polaire, sous forme de pâte préactivée.
12. Utilisation selon la revendication 11, caractérisée en ce que ledit diamide est utilisé  
35 dans des compositions de revêtements, en particulier peintures, vernis, encres, gel coats

ou dans des compositions de colles ou d'adhésifs, de moulage, de mastics ou d'agents d'étanchéité ou d'agent décapant ou de cosmétique.

13. Organogélateur, de préférence agent ou additif de rhéologie, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un diamide tel que défini selon l'une des revendications 1 à 9.

5 14. Organogélateur selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un agent ou d'additif de rhéologie, en particulier thixotrope dans une composition préconcentrée dans un solvant organique, de préférence polaire, sous forme de pâte préactivée.

10 15. Composition de liant organique, caractérisée en ce qu'elle comprend en tant qu'agent de rhéologie au moins un diamide tel que défini selon l'une des revendications 1 à 9 ou un additif tel que défini selon la revendication 10.

15 16. Composition de liant organique selon la revendication 15, caractérisée en ce que ledit liant organique est un liant pour compositions de revêtements parmi peintures, vernis, encres, gel coats ou un liant pour compositions de colles ou d'adhésifs ou un liant pour compositions de mastic ou d'agents d'étanchéité ou d'agent décapant ou pour des compositions de moulage ou pour des compositions de cosmétique.

20 17. Composition selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que ledit liant est sélectionné parmi : résines époxy, polyesters insaturés et saturés, vinyl esters, alkydes, résines silanées, polyuréthanes, polyesters-amides, résines acryliques solvantées avec solvant non réactif, monomères et/ou oligomères acryliques multifonctionnels ou résines acryliques acrylées avec diluant réactif ou élastomères chlorés ou non chlorés ou autres polymères chlorés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2013/051785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C07C235/10 C09D4/00  
ADD.  
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)  
C07C C09D

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 practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 128 436 A (O HARA KEVIN J ET AL) 5 December 1978 (1978-12-05) abstract column 2, lines 14-65 column 4, line 62 - column 8, line 40 examples 1-18 claims 1-18	1-17
Y	US 3 977 894 A (WHITE ROBERT WINSLOW ET AL) 31 August 1976 (1976-08-31) abstract column 2, lines 23-64 examples 1-17 tables I-VI claims 1-7	1-17
	----- -/--	

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 application or patent 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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  7 January 2014	Date of mailing of the international search report  15/01/2014
---------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Dunet, Guillaume
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--------------------------------------------

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2013/051785

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006/047046 A1 (HAAS HANS E [US]) 2 March 2006 (2006-03-02) abstract paragraphs [0023] - [0025] examples 1-12 claims 1-22	1-17
Y	----- FR 2 281 162 A1 (AJINOMOTO KK [JP]) 5 March 1976 (1976-03-05) page 1, line 29 - page 4, line 31 examples 1-16 claims 1-30	1-17
Y	----- EP 2 098 502 A1 (XEROX CORP [US]) 9 September 2009 (2009-09-09) abstract paragraphs [0026] - [0035] examples 17, 18 paragraphs [0122] - [0123] example E claims 1-15	1-17
A	----- V. AJAY MALLIA ET AL: "Robust Organogels from Nitrogen-Containing Derivatives of (R)-12-Hydroxystearic Acid as Gelators: Comparisons with Gels from Stearic Acid Derivatives +", LANGMUIR, vol. 25, no. 15, 4 August 2009 (2009-08-04), pages 8615-8625, XP055054611, ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la8042439 abstract page 8617; figure 1 tables 1-7 * General Discussion and Conclusions *; page 8624 - page 8625 -----	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No  
PCT/FR2013/051785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4128436	A	05-12-1978	NONE
-----			
US 3977894	A	31-08-1976	AR 229666 A1 31-10-1983
		AU 1788876 A	23-03-1978
		BE 845905 A1	31-12-1976
		BR 7604049 A	05-07-1977
		CA 1066160 A1	13-11-1979
		DE 2641353 A1	24-03-1977
		DK 420476 A	20-03-1977
		FR 2324701 A1	15-04-1977
		GB 1517868 A	12-07-1978
		IT 1061418 B	28-02-1983
		JP S5237579 A	23-03-1977
		MX 4159 E	13-01-1982
		NL 7609846 A	22-03-1977
		NO 763067 A	22-03-1977
		NZ 182059 A	28-07-1978
		SE 431763 B	27-02-1984
		US 3977894 A	31-08-1976
-----			
US 2006047046	A1	02-03-2006	US 2006047046 A1 02-03-2006
			WO 2006026588 A2 09-03-2006
-----			
FR 2281162	A1	05-03-1976	FR 2281162 A1 05-03-1976
			US 3969087 A 13-07-1976
-----			
EP 2098502	A1	09-09-2009	BR PI0900711 A2 03-11-2009
		CA 2656505 A1	07-09-2009
		CA 2782826 A1	07-09-2009
		CN 101525300 A	09-09-2009
		EP 2098502 A1	09-09-2009
		EP 2514741 A1	24-10-2012
		JP 2009215290 A	24-09-2009
		KR 20090096341 A	10-09-2009
		US 2009223409 A1	10-09-2009
		US 2011060081 A1	10-03-2011
		US 2011061565 A1	17-03-2011
		US 2011061566 A1	17-03-2011
		US 2011065850 A1	17-03-2011
		US 2011100254 A1	05-05-2011
		US 2012227622 A1	13-09-2012
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051785

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C07C235/10 C09D4/00 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C C09D		
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, CHEM ABS Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	US 4 128 436 A (O HARA KEVIN J ET AL) 5 décembre 1978 (1978-12-05) abrégé colonne 2, ligne 14-65 colonne 4, ligne 62 - colonne 8, ligne 40 exemples 1-18 revendications 1-18	1-17
Y	US 3 977 894 A (WHITE ROBERT WINSLOW ET AL) 31 août 1976 (1976-08-31) abrégé colonne 2, ligne 23-64 exemples 1-17 tableaux I-VI revendications 1-7	1-17
	-----	
		-/--
<input checked="" 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
7 janvier 2014	15/01/2014	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé	
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Dunet, Guillaume	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	<p>US 2006/047046 A1 (HAAS HANS E [US])                      2 mars 2006 (2006-03-02)                      abrégé                      alinéas [0023] - [0025]                      exemples 1-12                      revendications 1-22</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
Y	<p>FR 2 281 162 A1 (AJINOMOTO KK [JP])                      5 mars 1976 (1976-03-05)                      page 1, ligne 29 - page 4, ligne 31                      exemples 1-16                      revendications 1-30</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
Y	<p>EP 2 098 502 A1 (XEROX CORP [US])                      9 septembre 2009 (2009-09-09)                      abrégé                      alinéas [0026] - [0035]                      exemples 17, 18                      alinéas [0122] - [0123]                      exemple E                      revendications 1-15</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17
A	<p>V. AJAY MALLIA ET AL: "Robust Organogels                      from Nitrogen-Containing Derivatives of ( R )-12-Hydroxystearic Acid as Gelators:                      Comparisons with Gels from Stearic Acid                      Derivatives +",                      LANGMUIR,                      vol. 25, no. 15, 4 août 2009 (2009-08-04),                      pages 8615-8625, XP055054611,                      ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la8042439                      abrégé                      page 8617; figure 1                      tableaux 1-7                      * General Discussion and Conclusions *;                      page 8624 - page 8625</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2013/051785

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4128436	A	05-12-1978	AUCUN	
-----				
US 3977894	A	31-08-1976	AR 229666 A1	31-10-1983
			AU 1788876 A	23-03-1978
			BE 845905 A1	31-12-1976
			BR 7604049 A	05-07-1977
			CA 1066160 A1	13-11-1979
			DE 2641353 A1	24-03-1977
			DK 420476 A	20-03-1977
			FR 2324701 A1	15-04-1977
			GB 1517868 A	12-07-1978
			IT 1061418 B	28-02-1983
			JP S5237579 A	23-03-1977
			MX 4159 E	13-01-1982
			NL 7609846 A	22-03-1977
			NO 763067 A	22-03-1977
			NZ 182059 A	28-07-1978
			SE 431763 B	27-02-1984
			US 3977894 A	31-08-1976
-----				
US 2006047046	A1	02-03-2006	US 2006047046 A1	02-03-2006
			WO 2006026588 A2	09-03-2006
-----				
FR 2281162	A1	05-03-1976	FR 2281162 A1	05-03-1976
			US 3969087 A	13-07-1976
-----				
EP 2098502	A1	09-09-2009	BR PI0900711 A2	03-11-2009
			CA 2656505 A1	07-09-2009
			CA 2782826 A1	07-09-2009
			CN 101525300 A	09-09-2009
			EP 2098502 A1	09-09-2009
			EP 2514741 A1	24-10-2012
			JP 2009215290 A	24-09-2009
			KR 20090096341 A	10-09-2009
			US 2009223409 A1	10-09-2009
			US 2011060081 A1	10-03-2011
			US 2011061565 A1	17-03-2011
			US 2011061566 A1	17-03-2011
			US 2011065850 A1	17-03-2011
			US 2011100254 A1	05-05-2011
			US 2012227622 A1	13-09-2012
-----				