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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
26 novembre 2009 (26.11.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/141558 A2

(51) Classification internationale des brevets : *C08G 69/28* (2006.01) *C08G 69/34* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2009/050825

(22) Date de dépôt international : 5 mai 2009 (05.05.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
08 52981 5 mai 2008 (05.05.2008) FR

(71) Déposants *(pour tous les États désignés sauf US)* : **ARKEMA FRANCE** [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE - CNRS -** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cédex 16 (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **MONTARNAL, Damien** [FR/FR]; 174, rue Jeanne d'Arc, F-75013 Paris (FR). **LEIBLER, Ludwik** [FR/FR]; 33, rue Saint André des Arts, F-75006 Paris (FR). **TOURNILHAC, François-Genes** [FR/FR]; 24, avenue Daumenil, F-75012 Paris (FR). **HIDALGO, Manuel** [MX/FR]; 8, chemin de la Lande, F-69530 Brignais (FR).

(74) Mandataires : **RENARD, Emmanuelle** et al.; Cabinet Plasseraud, 52 rue de la Victoire, F-75440 Paris Cedex 09 (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, 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, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (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, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

— *relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv))*

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport (règle 48.2.g))*

(54) **Title** : METHOD FOR SYNTHESIZING SUPRAMOLECULAR MATERIALS

(54) **Titre** : PROCEDE DE SYNTHESE DE MATERIAUX SUPRAMOLECULAIRES

(57) **Abstract** : The present invention relates to a method for synthesizing a supramolecular material comprising: 1- the reaction of at least one carboxylic diacid, or ester or chloride of such a diacid, with, on the one hand, at least one modifier compound bearing both reactive functional groups capable of reacting with the carboxylic acid, ester or acid chloride functional groups and associative groups capable of associating with one another by hydrogen bonds, in a molar ratio of the reactive functional groups to the carboxylic acid, ester or acid chloride functional groups of between 0.10 and 0.50, and, on the other hand, at least one polyamine, said reactions being carried out successively or simultaneously, and 2- the reaction of the polyamide obtained at the end of step 1 with urea. The present invention also relates to the resulting material, and also to the uses thereof.

(57) **Abrégé** : La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse d'un matériau supramoléculaire comprenant : 1- la réaction d'au moins un diacide carboxylique, ou ester ou chlorure d'un tel diacide, avec, d'une part, au moins un composé modificateur portant à la fois des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide et des groupes associatifs susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, dans un rapport molaire des fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris entre 0,10 et 0,50, et, d'autre part, au moins une polyamine, lesdites réactions étant effectuées successivement ou simultanément, et 2- la réaction du polyamide obtenu à l'issue de l'étape 1 avec de l'urée. Elle se rapporte également au matériau ainsi obtenu, ainsi qu'à ses utilisations.

WO 2009/141558 A2

Procédé de synthèse de matériaux supramoléculaires

La présente invention concerne un nouveau procédé de synthèse de matériaux supramoléculaires, ainsi que les matériaux obtenus et leurs applications.

Les matériaux dits supramoléculaires sont des matériaux constitués de composés associés par des liaisons non covalentes, telles que des liaisons hydrogène, ioniques et/ou hydrophobes. Un avantage de ces matériaux est que ces liaisons physiques sont réversibles, notamment sous l'influence de la température ou par l'action d'un solvant sélectif. Il est ainsi possible d'envisager de les utiliser dans des domaines d'application tels que les revêtements (peintures, cosmétiques...), les adhésifs, les colles thermofusibles et les peintures en poudre ou comme additif dans les thermoplastiques ou dans les bitumes.

Certains d'entre eux possèdent en outre des propriétés élastomères. Contrairement aux élastomères classiques, ces matériaux ont l'avantage de pouvoir se fluidifier au-dessus d'une certaine température, ce qui facilite leur mise en oeuvre, notamment le bon remplissage des moules, ainsi que leur recyclage. Bien qu'ils ne soient pas constitués de polymères réticulés mais de petites molécules, ces matériaux sont, comme les élastomères, capables de présenter une stabilité dimensionnelle sur des temps très longs et de recouvrer leur forme initiale après de grandes déformations. Ils peuvent être utilisés pour fabriquer des joints d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des pneumatiques, des câbles, des gaines, des semelles de

chaussures, des emballages, des patchs (cosmétiques ou dermo-pharmaceutiques), des pansements, des colliers de serrage élastiques, des tubes à vide, ou encore des tubes et flexibles de transport de fluides.

Des matériaux supramoléculaires ont déjà été décrits par la Demanderesse.

Ainsi, le document WO 03/059964 décrit un matériau supramoléculaire obtenu :

- soit en faisant réagir de l'urée sur des polyamines (notamment la diéthylène triamine, DETA, la triéthylène tétramine, TETA ou la tétraéthylène pentamine, TEPA) renfermant plus de deux fonctions amine primaire ou secondaire, pour former des composés portant des groupes associatifs (par exemple des fonctions imidazolidone) et susceptibles de réagir ensuite avec un halogénure d'alkyle ou un polyacide,

- soit en faisant réagir de l'urée sur un polyamide, obtenu lui-même par réaction d'une polyamine (notamment DETA ou TETA) avec un polyacide tel que des dimères et trimères d'acides gras ou de l'acide polyacrylique.

Ce matériau ne présente pas de propriétés élastomères.

Un matériau supramoléculaire élastomère auto-cicatrisant est par ailleurs divulgué dans le document WO 2006/087475. Il comprend des molécules renfermant au moins trois groupes fonctionnels associatifs, tels que des groupes imidazolidone, susceptibles de former plusieurs liaisons physiques et qui peuvent être obtenus en faisant réagir de l'urée sur le produit de la réaction d'une polyamine avec des triacides. Il est indiqué que ce

produit peut en variante être obtenu par réaction des triacides avec le produit de condensation de l'urée sur une polyamine telle que la diéthyl triamine (DETA).

Les matériaux obtenus suivant les enseignements des documents WO 03/059964 et WO 2006/087475 renferment des triacides reliés de façon covalente, via des fonctions amide, à des jonctions intermédiaires et/ou à des terminaisons, constituées du produit de la réaction de la polyamine avec l'urée et qui contiennent donc de nombreux groupes associatifs, c'est-à-dire renfermant des fonctions N-H et C=O susceptibles de s'associer les unes aux autres par des liaisons hydrogène. Précisément, la publication de P. CORDIER et al, *Nature*, **451**, 977 (2008) mentionne qu'un élastomère synthétisé selon le mode opératoire décrit dans le document WO 2006/087475 comporte des terminaisons amidoéthyl-imidazolidone et des jonctions di(amidoéthyl)urée et diamidotétraéthyl triurée. On comprend qu'en raison du procédé de synthèse de ces matériaux, les natures chimiques des jonctions et terminaisons précitées sont interdépendantes, en ce sens qu'il n'est pas possible de faire varier la nature de la terminaison amidoéthyl-imidazolidone sans affecter celle des deux jonctions.

Or, il serait souhaitable de pouvoir faire varier non seulement le nombre, mais également la nature des terminaisons et jonctions précitées de manière à obtenir un éventail plus large de propriétés mécaniques pour ces matériaux.

En outre, les procédés ci-dessus dont la première étape consiste à faire réagir une polyamine sur un

polyacide utilisent, pour contrôler le degré de polymérisation du polyamide résultant, un excès d'amine qu'il conviendra d'éliminer à l'issue de cette première étape en effectuant plusieurs lavages. D'autres lavages sont également nécessaires pour éliminer l'urée en excès utilisée dans la seconde étape du procédé, ainsi que l'ammoniac dégagé lors de la réaction de l'urée avec le polyamide et les imidazolidones formées par réaction secondaire de l'urée avec la polyamine résiduelle. On comprend que ces lavages affectent négativement l'économie du procédé, ce qui n'est pas souhaitable.

Il serait donc utile de disposer d'un nouveau procédé de synthèse de matériaux supramoléculaires, y compris de matériaux élastomères auto-cicatrisants, qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur.

Or, à l'issue de nombreuses recherches, les Demanderesses ont eu le mérite de mettre au point un procédé permettant de s'affranchir des inconvénients des procédés connus et en particulier des étapes de lavage et de l'utilisation de solvants. Par ailleurs, le procédé selon l'invention ne nécessite pas d'avoir recours à des réactifs particulièrement purs. Sa mise en oeuvre est donc plus aisée et moins onéreuse que celle des procédés de l'art antérieur.

Ce procédé permet en outre d'ajuster aisément l'architecture des matériaux obtenus, et par conséquent leurs propriétés, en modifiant la quantité et la nature des réactifs mis en jeu. Il est ainsi notamment possible d'obtenir un matériau ayant les propriétés d'un élastomère thermoplastique, voire d'un tel élastomère

auto-cicatrisant, c'est-à-dire capable, une fois coupé, déchiré ou rayé, de se réparer par simple remise en contact des surfaces fracturées sans nécessité de chauffer ni d'appliquer une pression importante ni d'effectuer une quelconque réaction chimique, le matériau ainsi réparé conservant des propriétés élastomères.

Plus précisément, la présente invention a pour objet un procédé de synthèse d'un matériau supramoléculaire comprenant :

1- la réaction d'au moins un diacide carboxylique, ou un ester ou chlorure d'un tel diacide, avec, d'une part, au moins un composé modificateur portant à la fois des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide et des groupes associatifs susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, dans un rapport molaire des fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris entre 0,10 et 0,50, et, d'autre part, au moins une polyamine, lesdites réactions étant effectuées successivement ou simultanément, et

2- la réaction du polyamide obtenu à l'issue de l'étape 1 avec de l'urée.

L'invention a également pour objet le matériau susceptible d'être obtenu suivant ce procédé.

A titre de préambule, on notera que l'expression "compris entre" doit être interprétée, dans la présente description, comme incluant les bornes citées.

Les réactifs utilisés dans le procédé selon l'invention seront maintenant décrits plus en détail.

Diacide carboxylique

Le diacide carboxylique mis en oeuvre dans la première étape du procédé selon l'invention comprend avantageusement de 5 à 100, de préférence de 12 à 100 et plus préférentiellement de 24 à 90 atomes de carbone. Il peut s'agir d'un acide alkyldicarboxylique linéaire tel que l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadecanedioïque, l'acide thapsique, l'acide octadécanedioïque ou ramifié comme l'acide 3,3-diméthyl glutarique.

Le diacide peut par ailleurs être mélangé à d'autres composés tels que des mono- ou triacides carboxyliques. On peut ainsi utiliser un mélange de mono-, di et trimères d'acides gras.

On préfère utiliser selon l'invention les dimères (oligomères de 2 monomères identiques ou différents) et les mélanges de dimères et trimères d'acides gras d'origine végétale. Ces composés résultent de l'oligomérisation d'acides gras insaturés tels que les acides undécylénique, myristoléique, palmitoléique, oléique, linoléique, linolénique, ricinoléique, eicosénoïque et docosénoïque, que l'on trouve habituellement dans les huiles de pin (Tall oil fatty acids), colza, maïs, tournesol, soja, pépins de raisin,

lin, jojoba, ainsi que les acides eicosapentaénoïque et docosahexaénoïque que l'on trouve dans les huiles de poissons.

On peut ainsi utiliser un mélange d'oligomères d'acides gras contenant des dimères, trimères et monomères d'acides gras en C_{18} linéaires ou cycliques, ledit mélange étant majoritaire en dimères et trimères et contenant un faible pourcentage (habituellement, moins de 5%) de monomères. De manière préférée, ledit mélange comprend :

- 0,1 à 40% en poids, de préférence 0,1 à 5% en poids de monomères d'acides gras identiques ou différents,
- 0,1 à 99% en poids, de préférence 18 à 85% en poids de dimères d'acides gras identiques ou différents, et
- 0,1 à 90% en poids, de préférence 5 à 85% en poids, de trimères d'acides gras identiques ou différents.

On peut citer, comme exemples de mélanges dimères/trimères d'acides gras (% en poids) :

- le Pripol® 1017 d'Uniqema, mélange de 75-80% de dimères et 18-22% de trimères avec de l'ordre de 1-3 % d'acides gras monomères,
- le Pripol® 1013 d'Uniqema, mélange de 95-98% de dimères et de 2-4% de trimères avec 0,2 % maximum d'acides gras monomères,
- le Pripol® 1006 d'Uniqema, mélange de 92-98% de dimères et d'un maximum de 4% de trimères avec 0,4 % maximum d'acides gras monomères,

- l'Unidyme® 40 d'Arizona Chemicals, mélange de 65% de dimères et de 35% de trimères avec moins de 1% d'acides gras monomères,
- l'Unidyme® 14 d'Arizona Chemicals, mélange de 94% de dimères et de moins de 5% de trimères et autres oligomères supérieurs avec de l'ordre de 1% d'acides gras monomères,
- l'Empol® 1008 de Cognis, mélange de 92% de dimères et de 3% d'oligomères supérieurs, essentiellement des trimères, avec de l'ordre de 5% d'acides gras monomères,
- l'Empol® 1016 de Cognis, mélange de 80% de dimères, 4% de monomères et 16% de trimères d'acides gras,
- l'Empol® 1018 de Cognis, mélange de 81 % de dimères et de 14% d'oligomères supérieurs, dont essentiellement des trimères, avec de l'ordre de 5 % d'acides gras monomères.

Les produits Pripol®, Unidyme®, Empol®, et Radiacid® comprennent des monomères d'acides gras en C_{18} et des oligomères d'acides gras correspondant à des multiples de C_{18}.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le diacide carboxylique peut être partiellement ou totalement remplacé par un dérivé de diacide(s), ce dérivé de diacide étant choisi parmi un ester d'acide et un chlorure d'acide.

A titre d'exemple d'ester, on peut citer un ester méthylique, éthylique, ou isopropylique d'un acide gras tel que défini ci-dessus.

Un ester d'acide gras préféré est un ester méthylique d'acide gras, et en particulier un ester méthylique de dimère d'acide gras ou d'un mélange d'oligomères d'acide gras tels que défini ci-dessus.

A titre d'exemple de chlorure d'acide gras, on peut citer le chlorure de sébacoyle.

Composé modificateur

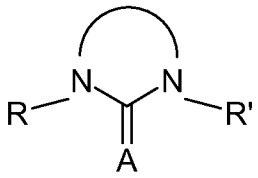
Dans la première étape du procédé selon l'invention, le diacide carboxylique ou le dérivé ester ou chlorure d'acide est mis à réagir avec un composé modificateur portant à la fois des groupes associatifs et des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide de l'acide dicarboxylique ou du dérivé utilisé, dans un rapport molaire des fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique (resp. ester ou chlorure d'acide) compris entre 0,10 et 0,50, de préférence entre 0,10 et 0,30.

Par "groupes associatifs", on entend des groupes susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, avantageusement par 1 à 6 liaisons hydrogène. Des exemples de groupes associatifs utilisables selon l'invention sont les groupes imidazolidonyle, triazolyle, triazinyle, bis-uréyle, uréido-pyrimidyle. Le groupe imidazolidonyle est préféré.

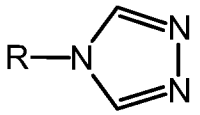
De son côté, les fonctions réactives peuvent notamment être choisies parmi les fonctions amine primaire ou secondaire ou alcool. On préfère selon

l'invention que le composé modificateur porte au moins une fonction amine primaire.

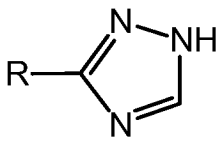
Le composé modificateur peut ainsi répondre à l'une quelconque des formules (B1) à (B5) :



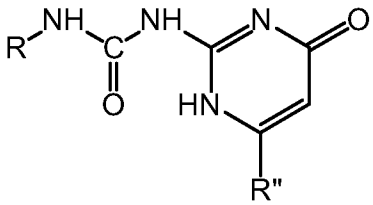
(B1)



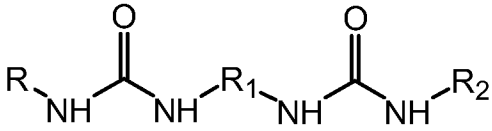
(B2)



(B3)



(B4)



(B5)

où :

R désigne un motif contenant au moins une fonction réactive,

R' désigne un atome d'hydrogène,

R", R_1 et R_2 désignent des groupes quelconques,

A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

Des exemples préférés de composés modificateurs sont la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA), la 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl}amino)éthyl]imidazolidone (UTEPA), la N-(6-aminohexyl)-N'-(6-méthyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urée (UPy), le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole. L'UDETA est préférée pour une utilisation dans la présente invention.

Ces composés peuvent être obtenus par réaction de l'urée avec une polyamine. Par exemple, l'UDETA, l'UTETA et l'UTEPA peuvent respectivement être préparées en faisant réagir de l'urée sur la diéthylène triamine (DETA), la triéthylène tétramine (TETA) et la tétraéthylène pentamine (TEPA).

La réaction du composé modificateur avec le diacide carboxylique peut par exemple être effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 130 et 170°C, pendant une durée allant de 1 à 15 h, par exemple de 3 à 9 h, avantageusement sous agitation et sous atmosphère inerte.

Polyamine

Le diacide carboxylique ou son dérivé ester ou chlorure d'acide est également mis à réagir, dans la première étape du procédé selon l'invention, avec au moins une polyamine, par exemple dans un rapport molaire des fonctions amine aux fonctions acide de l'acide dicarboxylique compris entre 0,90 et 0,50, notamment entre 0,90 et 0,70.

La polyamine peut être tout composé portant au moins deux fonctions amine, de préférence amine primaire, et de préférence un composé de formule (I) :

$$H_2N-(CHR_1)_m-(CHR_2)_n-[NH-(CH_2)_x]_y-NH-(CHR_3)_p-(CHR_4)_q-NH_2 \quad (I)$$

dans laquelle :

R_1, R_2, R_3 et R_4 désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 tel qu'un groupe méthyle,

m, n, p et q désignent indépendamment un nombre entier allant de 1 à 3,

x désigne un nombre entier allant de 1 à 6,

y désigne un nombre entier allant de 0 à 2.

Dans la formule (I) ci-dessus, au moins l'une, et de préférence toutes, les conditions ci-dessous sont satisfaites :

- R_1, R_2, R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène,
- m + n est égal à 2, 3 ou 6, de préférence à 2,
- p + q est égal à 2, 3 ou 6, de préférence à 2,
- x désigne un nombre entier allant de 2 à 4,
- y est égal à 0 ou 1, de préférence à 0.

Des exemples préférés de polyamines de formule (I) sont la DETA (diéthylène triamine), la TETA (triéthylène tétramine), la TEPA (tétraéthylène pentamine) et la dihexylène triamine.

En variante, la polyamine selon l'invention peut être une alkylène diamine linéaire contenant 3 à 20 atomes de carbone telle que la cadavérine, la putrescine,

l'hexaméthylène diamine ou le 1,12-diaminododécane ou une alkylène diamine cyclique telle que l'isophorone diamine.

La réaction de la polyamine avec le diacide carboxylique ou le dérivé ester ou chlorure d'acide utilisé peut par exemple être effectuée à une température comprise entre 20 et 200°C, de préférence entre 140 et 180°C, pendant une durée allant de 1 à 24 h, par exemple de 6 à 8 h, avantageusement sous agitation et sous atmosphère inerte.

La première étape du procédé selon l'invention comprend la réaction du diacide carboxylique ou de son dérivé ester ou chlorure d'acide, à la fois avec le composé modificateur et avec la polyamine décrits précédemment. Ces deux réactions peuvent être effectuées simultanément ou successivement. Dans le cas où ces réactions sont conduites successivement, la réaction avec le composé modificateur sera réalisée de préférence en premier mais l'ordre inverse est également possible. Elles peuvent en outre être effectuées soit dans des réacteurs distincts, soit dans le même réacteur, sans qu'il ne soit nécessaire de prévoir une étape de lavage ou de purification après la première de ces réactions.

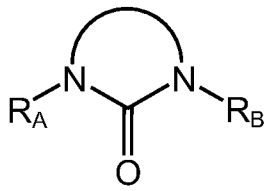
Le polycondensat obtenu à l'issue de la première étape peut être semi-cristallin avec une température de fusion (T_f) le plus souvent comprise entre 30 et 150°C et et il a une température de transition vitreuse (T_g) le plus souvent comprise entre -50 °C et 20°C.

Le produit issu de cette première étape est ensuite mis à réagir, dans une seconde étape, avec de l'urée,

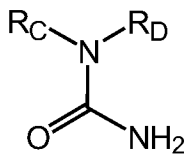
sans qu'il ne soit nécessaire de procéder à un lavage ou une purification préalable de celui-ci. La réaction peut par exemple être conduite à une température de 130 à 170°C, de préférence de 130 à 160°C en réalisant une rampe de température, pendant une durée allant de 30 minutes à 8 h, de préférence pendant une durée de 1 à 6 heures, sous atmosphère inerte et, avantageusement, sous agitation. Là encore, cette réaction peut être effectuée dans un réacteur séparé de celui ou ceux utilisés dans la première étape, ou dans le même réacteur. On comprend donc que toutes les étapes du procédé selon l'invention peuvent être mises en œuvre dans le même réacteur, par addition successive des réactifs, ce qui rend le procédé particulièrement simple et économique.

L'urée a, dans cette étape, pour fonction de créer des groupes associatifs supplémentaires, par exemple selon les schémas réactionnels suivants :

$N(R_A)(H)-(CH_2)_m-N(R_B)(H) + NH_2-CO-NH_2 \rightarrow$



$R_C-N(H)(R_D) + NH_2-CO-NH_2 \rightarrow$



Les réactifs (acide dicarboxylique ou dérivé, composé modificateur, polyamine et urée) décrits précédemment peuvent être introduits, dans le procédé selon l'invention, à l'état fondu, à l'état pulvérulent,

ou par voie solvant, par exemple en solution aqueuse. On préfère toutefois qu'ils soient introduits à l'état pulvérulent ou à l'état fondu pour éviter le recours à des solvants nécessitant d'être ultérieurement éliminés.

La nature et les proportions de ces réactifs déterminent les caractéristiques mécaniques du matériau obtenu selon l'invention.

Ce matériau est constitué d'un ensemble de molécules de différentes longueurs, renfermant une partie soluble dans un alcool ainsi qu'éventuellement une partie insoluble, c'est à dire une fraction représentant de 0,1 à 90% du poids du matériau et qui n'est soluble dans aucun solvant. La masse moléculaire moyenne en nombre de la fraction soluble est de préférence comprise entre 300 et 300.000 g/mol, telle que mesurée par GPC.

Selon un mode de réalisation de l'invention, le nombre moyen de groupes associatifs par molécule est d'au moins 1,2, de préférence d'au moins 2 voire d'au moins 2,2.

On comprend que ce matériau comprend des molécules renfermant des ponts de liaison, de préférence amide, formés dans la première étape de son procédé de synthèse, par réaction des groupes réactifs (avantageusement amine primaire) du composé modificateur avec une partie du diacide carboxylique et par réaction des fonctions amines de la polyamine avec une autre partie (de préférence le reste) du diacide carboxylique. Ce matériau renferme également des liaisons hydrogène entre les groupements associatifs portés par les molécules qui le constituent,

et qui sont apportés par le composé modificateur et par la réaction de l'urée sur la polyamine. La présence de ces liaisons hydrogène réversibles, susceptibles d'être rompues par une élévation de température et de se reformer à température ambiante, permet au matériau selon l'invention de présenter une faible viscosité à l'état fondu, facilitant sa mise en oeuvre, et éventuellement un grand allongement à la rupture à température ambiante, sans pour autant qu'il présente une masse moléculaire élevée.

On préfère par ailleurs que ce matériau renferme également des liaisons hydrophobes intermoléculaires, avantageusement dues à des interactions entre des groupes alkyle pendants apportés par le diacide carboxylique. De tels groupes sont notamment présents dans les dimères d'acides gras.

Ce matériau présente avantageusement des propriétés d'élastomère thermoplastique, c'est-à-dire la propriété de pouvoir être soumis à une déformation uniaxiale à température ambiante, éventuellement d'au moins 20% pendant 15 minutes, et de recouvrer, une fois cette contrainte relâchée, sa dimension initiale, avec une déformation rémanente inférieure à 5% de sa dimension initiale, et qui peut être mis et remis en forme à haute température.

Il peut par ailleurs être capable d'auto-cicatrisation après une coupure et présenter, après remise en contact des bords de la découpe, des propriétés élastomériques lui permettant de subir, par exemple, une déformation en traction d'au moins 100%, voire d'au moins

200% avant rupture et de recouvrer ses dimensions initiales une fois la contrainte relâchée, avec une déformation rémanente inférieure à 10% de sa dimension initiale.

A l'issue du procédé selon l'invention, on obtient généralement un matériau sous la forme d'un solide mou, qui peut être extrudé ou broyé à froid, par exemple dans un broyeur à marteaux, à billes, à boules, à meules ou à couteaux puis lavé, par exemple à l'eau, et finalement mis en forme, notamment par pressage à chaud, calandrage, thermoformage ou toute autre méthode.

Le matériau selon l'invention peut notamment être utilisé pour fabriquer des joints d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des pneumatiques, de câbles, des gaines, des semelles de chaussures, des emballages, des revêtements (peintures, films, produits cosmétiques), des patchs (cosmétiques ou dermo-pharmaceutiques) ou autres systèmes de piégeage et relarguage d'actifs, des pansements, des colliers de serrage élastiques, des tubes à vide, des tubes et flexibles de transport de fluides, et d'une manière générale les pièces devant présenter de bonnes résistance à la déchirure et/ou à la fatigue, des additifs rhéologiques, des additifs pour le bitume ou des additifs pour colles thermofusibles et adhésifs.

L'invention a donc également pour objet l'utilisation du matériau selon l'invention aux fins précitées.

Dans ces applications, le matériau selon l'invention peut être utilisé en tant que tel ou dans des mélanges monophasiques ou polyphasiques, avec un ou plusieurs composés tels que les coupes pétrolières, les solvants, les charges minérales et organiques, les plastifiants, les résines tackifiantes, les anti-oxydants, les pigments et/ou les colorants, par exemple, dans des émulsions, des suspensions ou des solutions.

En variante, ce matériau peut être utilisé pour la fabrication d'une composition cosmétique comportant habituellement un milieu physiologiquement acceptable, c'est-à-dire compatible avec les matières kératiniques, renfermant par exemple au moins une huile et/ou de l'eau et/ou un alcool.

Cette composition cosmétique peut être utilisée pour le soin et/ou le maquillage de la peau et/ou de ses phanères (tels que les cils et les ongles) et/ou des lèvres ou encore pour le lavage, le conditionnement et/ou la mise en forme des cheveux.

L'invention sera mieux comprise à la lumière des exemples suivants, donnés à des fins d'illustration seulement et qui n'ont pas pour but de restreindre la portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

EXEMPLES

Exemple 1 : Préparation d'un matériau selon l'invention

Première étape:

- *Sous-étape* ***a:*** Dans un réacteur de diamètre 60 mm et de volume nominal 500 ml équipé d'une vanne de fond, d'une régulation de température par fluide caloporteur, d'une agitation mécanique, d'une ampoule de coulée, d'un Dean-Stark et d'une entrée de gaz, préchauffé à 40°C, on introduit 76g d'Empol® 1016 [indice d'acide 194, taux de monomère (4%), dimère (80%), trimère (16%)] et 6,7g d'UDETA purifiée (52 mmol) soit un rapport $[HN_2]/[COOH]$ de 0.2. La température du bain est portée à 150°C pendant 8 heures sous un flux d'azote de 500 ml/minute et une agitation de 280 tours/min. Durant cette étape, on constate par spectroscopie infrarouge la diminution du signal du δ_{NH2} (1505 cm^{-1}), l'augmentation du signal $\nu_{C=O}$ (1648 cm^{-1}) et le dégagement de vapeur d'eau. L'arrêt de la réaction est décidé lorsque cesse le dégagement de vapeur d'eau (8 heures dans l'exemple présent).

Après cette sous-étape, le produit de la réaction est stocké à 50°C dans le réacteur.

- *Sous-étape* ***b:*** On utilise le même montage et les mêmes conditions (azote, agitation) que précédemment. 10.7 g (104 mmol) de diéthylène triamine (pureté 98 %) sont placés dans l'ampoule de coulée.

Le corps du réacteur est chauffé à 160°C et l'amine est ajoutée lentement au goutte à goutte par intermittence sur une durée totale de 3h. On laisse la réaction se poursuivre encore 4h à 160°C. Durant cette deuxième étape on constate par spectroscopie infrarouge le même type d'évolution que précédemment. La fin du

dégagement de vapeur d'eau, là encore constaté, est utilisée comme critère d'arrêt de la réaction.

Après cette étape, le produit est recueilli par la vanne de fond (on recueille 86g) et stocké à température ambiante. Il se présente comme un liquide viscoélastique fortement adhésif sur de nombreux substrats notamment sur le verre, sur le métal et sur le papier. La température de transition vitreuse mesurée par DSC (calorimétrie différentielle à balayage) est de -11°C. Des mesures rhéologiques réalisées en géométrie plans parallèle avec une déformation imposée de 1% ont fourni, à la fréquence de sollicitation de 1 rad/s les résultats suivants:

T (°C)	25	35	50	70	90
G' (Pa)	33078	9812	1884	234	34
G" (Pa)	49311	17568	4695	947	225

Deuxième étape:

Dans un réacteur large (diamètre 100 mm) de volume nominal 500 ml équipé d'une régulation de température par fluide caloporteur, d'une agitation mécanique et d'une entrée de gaz préchauffé à 80°C, on introduit 67g du produit précédent et 6,1g d'urée. L'agitation est réglée à 50 tours/min et la température est portée à 135°C. Au bout d'une demi-heure à cette température et dans toute la suite du processus, on constate à l'aide d'un papier indicateur de pH un dégagement conséquent d'ammoniac. Durant toute cette étape, le suivi de la réaction par spectroscopie infrarouge révèle la diminution du signal de l'urée $\nu_{C=O}$ 1675 cm^{-1}.

La température est maintenue au total deux heures à 135°C, puis 1 heure à 140°C, puis une heure à 145°C. A ce stade, on constate que le mélange réactionnel initialement trouble tend à devenir transparent. On ajoute un gramme d'eau et la solution redevient trouble. Le mélange est porté à 150°C pendant encore environ 1h, pendant laquelle on constate une diminution du dégagement d'ammoniac.

Le critère d'arrêt est cette fois que le produit prend en masse et s'accroche à l'axe de l'agitateur. Dès que c'est le cas, on recueille le produit sur la tige d'agitation.

Mise en forme:

Les morceaux obtenus sont placés dans un sac en plastique et broyés à froid au marteau. Les fragments de taille 1 à 2 mm sont lavés par immersion dans l'eau pendant 72h. Dans l'eau, les fragments mis au lavage ont tendance à se coller les uns aux autres. On redécoupe l'échantillon, préalablement égoutté, en morceaux de taille 5 mm environ qu'on place dans un moule constitué d'une plaque de laiton d'épaisseur 1.6 mm percée d'un trou rectangulaire, placée entre deux feuilles de papier antiadhésif. Après un premier pressage à 120°C pendant 10 minutes (pression appliquée 10 MPa), le film obtenu présente des irrégularités d'épaisseur qu'on corrige par ajout de matière et repressage jusqu'à obtention d'un aspect satisfaisant.

Exemple 2 : Essai de traction

Un échantillon rectangulaire de dimensions 3 × 1.2 × 60 mm est coupé en deux en son milieu, laissé au repos pendant cinq minutes, réparé par remise en contact des surfaces de rupture puis, de nouveau laissé au repos pendant deux heures.

On réalise un essai de traction sur le ruban cicatrisé après avoir tracé deux marques distantes de 4 cm, de part et d'autre de la cicatrice. On étire le ruban jusqu'à atteindre 350% de déformation sans rupture.

Le ruban est ensuite laissé au repos à température ambiante. Au bout de 40 minutes, on constate qu'il a repris ses dimensions initiales.

Cet exemple montre que le procédé selon l'invention permet d'obtenir, dans des conditions simples et économiques, des matériaux ayant la propriété d'élasticité caoutchoutique et capables de s'autoréparer en cas de coupure.

REVENDICATIONS

1. Procédé de synthèse d'un matériau supramoléculaire comprenant :

1- la réaction d'au moins un diacide carboxylique, ou ester ou chlorure d'un tel diacide, avec, d'une part, au moins un composé modificateur portant à la fois des fonctions réactives susceptibles de réagir avec les fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide et des groupes associatifs susceptibles de s'associer les uns aux autres par des liaisons hydrogène, dans un rapport molaire des fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide compris entre 0,10 et 0,50, et, d'autre part, au moins une polyamine, lesdites réactions étant effectuées successivement ou simultanément, et

2- la réaction du polyamide obtenu à l'issue de l'étape 1 avec de l'urée.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le diacide carboxylique comprend de 5 à 100, de préférence de 12 à 100 et plus préférentiellement de 24 à 90 atomes de carbone.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le diacide carboxylique est un dimère d'acide gras d'origine végétale.

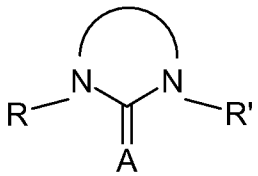
4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le diacide carboxylique est un dimère de l'un au moins des acides suivants : l'acide undécylénique, l'acide myristoléique, l'acide palmitoléique, l'acide

oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique, l'acide ricinoléique, l'acide eicosénoïque, l'acide docosénoïque, l'acide eicosapentaénoïque et l'acide docosahexaénoïque.

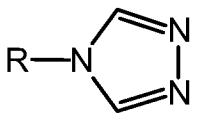
5. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le diacide carboxylique est choisi parmi : un acide alkyldicarboxylique linéaire tel que l'acide glutarique, l'acide adipique, l'acide pimélique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide undécanedioïque, l'acide dodécanedioïque, l'acide brassylique, l'acide tétradécanedioïque, l'acide pentadecanedioïque, l'acide thapsique, l'acide octadécanedioïque ou ramifié comme l'acide 3,3-diméthyl glutarique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'ester est un ester méthylique d'un acide selon l'une des revendications 3 à 5.

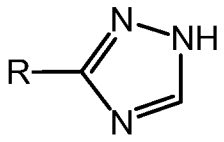
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé modificateur répond à l'une des formules (B1) à (B5) :



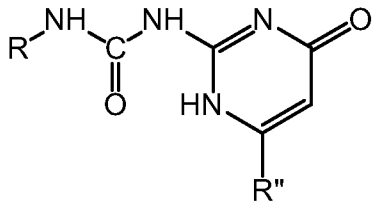
(B1)



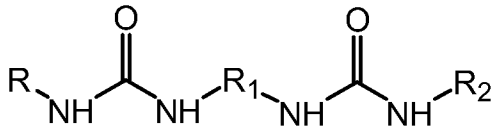
(B2)



(B3)



(B4)



(B5)

où :

R désigne un motif contenant au moins une fonction réactive,

R' désigne un atome d'hydrogène,

R", R_1 et R_2 désignent un groupe quelconque,

A désigne un atome d'oxygène ou de soufre ou un groupement -NH, de préférence un atome d'oxygène.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le composé modificateur est choisi parmi : la 2-aminoéthylimidazolidone (UDETA), 1-(2-[(2-aminoéthyl)amino]éthyl)imidazolidone (UTETA), la 1-(2-{2-[(2-aminoéthylamino]éthyl}amino) éthyl]imidazolidone (UTEPA), la N-(6-aminohexyl)-N'-(6-méthyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-2-yl)urée (UPy), le 3-amino-1,2,4-triazole et le 4-amino-1,2,4-triazole.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le rapport molaire des

fonctions réactives aux fonctions acide carboxylique, ester ou chlorure d'acide est compris entre 0,10 et 0,30.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la polyamine répond à la formule (I) :

$$H_2N-(CHR_1)_m-(CHR_2)_n-[NH-(CH_2)_x]_y-NH-(CHR_3)_p-(CHR_4)_q-NH_2$$

(I)

dans laquelle :

R_1, R_2, R_3 et R_4 désignent indépendamment un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_6 tel qu'un groupe méthyle,

m, n, p et q désignent indépendamment un nombre entier allant de 1 à 3,

x désigne un nombre entier allant de 1 à 6,

y désigne un nombre entier allant de 0 à 2.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que, dans la formule (I), au moins l'une, et de préférence toutes, les conditions ci-dessous sont satisfaites :

- R_1, R_2, R_3 et R_4 désignent un atome d'hydrogène,
- m + n est égal à 2, 3, ou 6 de préférence à 2,
- p + q est égal à 2, 3, ou 6 de préférence à 2,
- x désigne un nombre entier allant de 2 à 4,
- y est égal à 0 ou 1, de préférence à 0.

12. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la polyamine est choisie parmi : la DETA (diéthylène triamine), la TETA (triéthylène tétramine), la TEPA (tétraéthylène pentamine), la dihexylène

triamine, la cadavérine, la putrescine, l'hexaméthylène diamine ou le 1,12-diaminododécane ou une alkylène diamine cyclique telle que l'isophorone diamine.

13. Matériau susceptible d'être obtenu suivant le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14. Utilisation du matériau selon la revendication 13 pour fabriquer des joints d'étanchéité, des isolants thermiques ou acoustiques, des pneumatiques, des câbles, des gaines, des semelles de chaussures, des emballages, des revêtements, des patchs, des pansements, des colliers de serrage élastiques, des tubes à vide, des tubes et flexibles de transport de fluides, des additifs rhéologiques, des additifs pour le bitume ou des additifs pour colles thermofusibles et adhésifs.