Office de la Propriété Intellectuelle du Canada
Un organisme d'Industrie Canada

Canadian Intellectual Property Office
An agency of Industry Canada

CA 2368505 A1 2000/10/19

(21) 2 368 505

(12) DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION

(13) A1

(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2000/04/05
(87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2000/10/19
(85) Entrée phase nationale/National Entry: 2001/09/21
(86) N° demande PCT/PCT Application No.: FR 2000/000853
(87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2000/061074
(30) Priorité/Priority: 1999/04/09 (99/04675) FR

(51) Cl.Int.^{7}/Int.Cl.^{7} A61K 6/10, C08K 9/06, C08K 9/04

(71) Demandeur/Applicant:
RHODIA CHIMIE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
PUSINERI, CHRISTIAN, FR;
POUCHELON, ALAIN, FR;
HOWE, FABIENNE, FR;
DEL TORTO, MARCO, IT

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : MATERIAU ELASTOMERE SILICONE HYDROPHILE UTILISABLE NOTAMMENT POUR LA PRISE D'EMPREINTES DENTAIRES

(54) Title: HYDROPHILE SILICONE ELASTOMER MATERIAL USED IN PARTICULAR FOR IMPRESSIONS

(57) Abrégé/Abstract:
L'invention concerne un matériau silicone réticulable en élastomère silicone par des réactions de polyaddition, utilisable notamment pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires. Le but visé est de fournir un matériau offrant le compromis des caractéristiques suivantes: fluidité (à l'état non réticulé), hydrophilie (à l'état non réticulé ou réticulé) et hautes propriétés mécaniques (à l'état réticulé).L'invention repose sur l'introduction, dans le matériau silicone réticulable: (i) d'une charge siliceuse renforçante sous forme de la suspension obtenue en soumettant la charge à un traitement en deux temps par un agent de compatibilisation (choisi par exemple, s'agissant du 1er temps, parmi un silazane, un siloxane hydroxylé, une amine, un acide organique; et, s'agissant du second temps, parmi un silazane), en opérant en présence d'un polyorganosiloxane à fonctions Si-alcényles; et (2i) d'un ou plusieurs agents tensioactifs de nature non ionique, ionique ou amphotère.Les applications visées concernent l'utilisation du matériau silicone pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires et pour la fabrication des tampons employés dans les techniques de tampographie.

CA 02368505 2001-09-21

PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 7 :
A61K 6/10, C08K 9/04, 9/06

A1

(11) Numéro de publication internationale: WO 00/61074

(43) Date de publication internationale: 19 octobre 2000 (19.10.00)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00853

(22) Date de dépôt international: 5 avril 2000 (05.04.00)

(30) Données relatives à la priorité:
99/04675 9 avril 1999 (09.04.99) FR

(71) Déposant *(pour tous les Etats désignés sauf US)*: RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, Quai Paul Doumer, F–92408 Courbevoie (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: DEL TORTO, Marco [IT/IT]; Via Varese 39, I–21058 Solbiate Olona (IT). HOWE, Fabienne [FR/FR]; 15, Rue Jean Moulin, F–69300 Caluire (FR). POUCHELON, Alain [FR/FR]; 2, Rue G. Courteline, F–69330 Meyzieu (FR). PUSINERI, Christian [FR/FR]; 33, Rue des Fleurs, F–69360 Serezin du Rhone (FR).

(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon – BP 62, F–69192 Saint–Fons (FR).

(81) Etats désignés: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: HYDROPHILE SILICONE ELASTOMER MATERIAL USED IN PARTICULAR FOR IMPRESSIONS

(54) Titre: MATERIAU ELASTOMERE SILICONE HYDROPHILE UTILISABLE NOTAMMENT POUR LA PRISE D'EMPREINTES DENTAIRES

(57) Abstract

The invention concerns a silicone material crosslinkable into silicone elastomer by polyaddition reactions, useful in particular for impressions, for example dental. The invention aims at providing a material offering a compromise between the following characteristics: fluidity (in non crosslinked sate), hydrophily (in non crosslinked or crosslinked state) and high mechanical properties (in crosslinked state). The invention is characterised in that it consists in introducing into the crosslinkable silicone material: (i) a reinforcing siliceous filler in the form of a suspension obtained by subjecting the filler to a treatment in two stages by an agent providing compatibility (selected for example, concerning the first stage, among a silazane, a hydroxyl–containing siloxane, an amine, an organic acid; and concerning the second stage, among a silazane), by operating in the presence of a polyorganosiloxane with Si–alkenyl functions; and (2i) one or several non–ionic, ionic or amphoteric surfactants. Said silicone material is particularly useful for impressions, for example dental impressions and for making pads used in pad printing techniques.

(57) Abrégé

L'invention concerne un matériau silicone réticulable en élastomère silicone par des réactions de polyaddition, utilisable notamment pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires. Le but visé est de fournir un matériau offrant le compromis des caractéristiques suivantes: fluidité (à l'état non réticulé), hydrophilie (à l'état non réticulé ou réticulé) et hautes propriétés mécaniques (à l'état réticulé).L'invention repose sur l'introduction, dans le matériau silicone réticulable: (i) d'une charge siliceuse renforçante sous forme de la suspension obtenue en soumettant la charge à un traitement en deux temps par un agent de compatibilisation (choisi par exemple, s'agissant du 1er temps, parmi un silazane, un siloxane hydroxylé, une amine, un acide organique; et, s'agissant du second temps, parmi un silazane), en opérant en présence d'un polyorganosiloxane à fonctions Si–alcényles; et (2i) d'un ou plusieurs agents tensioactifs de nature non ionique, ionique ou amphotère.Les applications visées concernent l'utilisation du matériau silicone pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires et pour la fabrication des tampons employés dans les techniques de tampographie.

MATERIAU ELASTOMERE SILICONE HYDROPHILE UTILISABLE NOTAMMENT POUR LA PRISE D'EMPREINTES DENTAIRES

Le domaine de la présente invention est celui des matériaux silicones comprenant une composition polyorganosiloxane (en abréviation POS) réticulable ou durcissable en élastomère silicone par des réactions de polyaddition ainsi qu'un agent mouillant permettant de conférer audit matériau un caractère hydrophile. Les applications visées par de tels systèmes sont, notamment, la prise d'empreintes et, plus particulièrement, la prise d'empreintes dentaires dans le cadre de la réalisation de prothèses. Par l'expression "prise d'empreintes", on entend définir dans le présent mémoire : non seulement les opérations de prise d'empreintes de n'importe quel objet et de n'importe quelle forme pour réaliser un modèle en particulier en plâtre ; mais encore les opérations de reproductions ou de duplications de modèles en particulier en plâtre. Par l'expression "prise d'empreintes dentaires", on entend définir dans le présent mémoire : non seulement les opérations où l'on procède à la prise d'empreintes dentaires en bouche pour obtenir des reproductions exactes de mâchoires ou de parties de mâchoires portant ou non, et en totalité ou en partie, des dents et pour former des modèles en plâtre ; mais encore les opérations de duplications où l'on procède à la reproduction de modèles de mâchoires ou de parties de mâchoires en plâtre dans un laboratoire de prothèse dentaire. Les applications visées englobent encore, en particulier, la fabrication de tampons tels que ceux utilisés dans les techniques de tampographie.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation du matériau élastomère silicone hydrophile. L'invention vise encore l'utilisation dudit matériau pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires. Enfin, l'invention vise l'utilisation dudit matériau pour la fabrication de tampons tels que ceux utilisés dans les techniques de tampographie.

L'utilisation des matériaux silicones est largement répandue dans ces domaines. Ceci est dû en partie au fait que les matériaux silicones offrent, d'une part une grande diversité de caractéristiques chimiques, mécaniques et physiques, et, d'autre part, un caractère non toxique, non irritant et non allergisant. En outre, les matériaux silicones constituent de piètres substrats de culture pour les micro-organismes, ce qui leur confère des aptitudes remarquables au regard de l'hygiène.

Les compositions POS auxquelles on s'intéresse dans le cadre de la présente invention comprennent au minimum :

- un POS (1) porteur de fonctions Si-alcényles aptes à réagir par des réactions d'addition avec les fonctions réticulantes Si-H d'un POS (2),
- un POS (2) porteur de fonctions Si-H apte à réagir avec les fonctions Si-alcényles du POS (1),
- éventuellement un POS (3) non réactif, différent des POS (1) et (2), utilisable comme diluant,
- un catalyseur des réactions de polyaddition, et
- une charge minérale renforçante particulaire, généralement de nature siliceuse, traitée par un agent de compatibilisation à base notamment d'un organosilane ou d'un organosilazane, et éventuellement une charge semi-renforçante ou de bourrage.

On sait que de pareilles compositions POS, pouvant avantageusement se présenter sous forme de deux composants, sont réticulables ou durcissables à température ambiante et sont particulièrement intéressantes dans le domaine des prises d'empreintes, en particulier des prises d'empreintes dentaires car ces compositions sont douées de propriétés de fluidité et de filmogénéité avant réticulation, ce qui rend possible la prise d'une empreinte de n'importe quelle forme avec une excellente reproduction des détails. Par ailleurs, ces compositions peuvent réticuler par des réactions de polyaddition en quelques minutes à température ambiante ; de plus, elles sont non toxiques et satisfont aux réglementations européennes en matière pharmaceutique. La réticulation qui entraîne le durcissement de la composition silicone permet de constituer des moules en élastomères offrant des propriétés mécaniques, une stabilité dimensionnelle et une tenue thermique qui sont conformes aux spécifications souhaitées.

Toutefois, les compositions pour empreintes à base de silicone réticulant par des réactions de polyaddition sont intrinsèquement hydrophobes. Ainsi donc, lorsqu'on applique la masse de moulage mélangée à la surface humide des dents et des gencives, il peut y avoir un défaut de coulée ou bien une pénétration insuffisante dans les creux des gencives en raison de la présence de résidus de liquides ; après réticulation, la reproduction est donc défectueuse. D'autre part, lorsqu'au cours des opérations de duplication du positif de l'empreinte en plâtre on est amené à couler, dans un moule en silicone hydrophobe, du plâtre réfractaire à caractère hydrophile, il peut y avoir occlusion de petites bulles d'air en raison de l'incompatibilité entre les surfaces ; cette occlusion conduit à la réalisation d'une reproduction défectueuse.

On peut pratiquement éliminer ces inconvénients en conférant aux compositions POS intrinsèquement hydrophobes, un caractère hydrophile grâce à l'emploi de

différents agents tensioactifs ; c'est ainsi que l'on propose d'utiliser : dans US-A-4.657.959 : un polyorganosiloxane à fonctions polyéthers ; dans US-A-4.691.039 et US-A-4.752.633 : un silane éthoxylé ; dans US-A-5.064.891 : un polyorganosiloxane à fonctions polyols ; dans EP-A-0.480.233 : un alcool gras poly(oxyalkylé) ; dans FR-A-2.600.886 : une protéine soluble dans l'eau associée éventuellement à un agent tensioactif non ionique.

Poursuivant des recherches dans ce domaine de la technique, la demanderesse a constaté :

- que l'introduction d'agent(s) tensioactif(s) dans une composition POS de polyaddition, renfermant une charge constituée, en tout ou partie, par une charge minérale renforçante traitée,

- conduit au développement d'un caractère thixotrope, c'est-à-dire à une augmentation significative de la viscosité du matériau silicone à l'état non réticulé comprenant comme éléments constitutifs la composition POS et le (ou les) agent(s) tensioactif(s) : le matériau silicone devient de ce fait insuffisamment coulant et cet inconvénient est de nature à gêner considérablement les opérations de prise d'empreintes et à dégrader la qualité de la reproduction des détails.

Ce phénomène de thixotropie, lié à l'introduction de tensioactif(s) dans les compositions POS à charges minérales renforçantes traitées, se manifeste de façon particulièrement néfaste pour les matériaux silicones dont la teneur en charge minérale renforçante traitée est importante, par exemple égale ou supérieure à environ 15 % par rapport au poids du matériau silicone. Cette borne d'environ 15 % peut être abaissée vers environ 10 % quand le matériau silicone renferme par ailleurs une charge semi-renforçante ou de bourrage à raison de 10 % à 30 % par rapport au poids du matériau silicone.

Il a maintenant été trouvé qu'il est possible de contourner cette difficulté en utilisant, pour préparer le matériau silicone, une charge minérale renforçante traitée, particulière, qui se présente sous la forme d'une suspension obtenue en réalisant un traitement en deux temps de la charge par un agent de compatibilisation (en abréviation AC), et en opérant ce traitement en présence d'au moins une portion du POS (1) porteur de fonctions Si-alcényles.

La conjonction de l'emploi de la charge minérale renforçante traitée de la manière particulière indiquée ci-avant et de l'emploi d'un ou plusieurs agent(s) tensioactif(s) conduit à un matériau silicone de polyaddition utilisable notamment pour prise d'empreintes offrant le compromis des caractéristiques recherchées : fluidité (à l'état non

réticulé) et hydrophilie (à l'état non réticulé comme à l'état réticulé) et hautes propriétés mécaniques (à l'état réticulé).

D'où il s'ensuit que la présente invention, prise dans son premier objet, concerne un matériau silicone, utilisable notamment pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires, qui comprend les constituants suivants :

I. une composition POS réticulable par des réactions de polyaddition comprenant :

(1) au moins un POS porteur de fonctions Si-alcényles aptes à réagir par des réactions d'addition avec les fonctions réticulantes Si-H d'un POS (2),

(2) au moins un POS porteur de fonctions Si-H aptes à réagir avec les fonctions Si-alcényles du POS (1),

(3) éventuellement au moins un POS non réactif, différent des POS(1) et (2), utilisable comme diluant,

(4) un catalyseur des réactions de polyaddition,

(5) une charge minérale renforçante particulaire traitée par un agent de compatibilisation (AC) ;

II. un agent mouillant consistant dans un ou plusieurs agents(s) tensioactifs permettant de conférer un caractère hydrophile à la surface du matériau silicone ;

ledit matériau silicone étant caractérisé en ce que le constituant charge (5) est engagé, au moment de la préparation de la composition POS, sous la forme d'une suspension obtenue :

- en mettant en présence la charge minérale renforçante avec l'agent de compatibilisation (AC) et avec une huile silicone comprenant une partie ou la totalité du (ou des) POS (1) et éventuellement avec de l'eau,
- cette mise en présence étant un traitement consistant à introduire l'AC en deux temps dans le milieu de préparation de la suspension :
    - d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à l'incorporation, dans au moins une partie de l'huile silicone mise en œuvre et dans l'eau éventuellement présente, de la charge minérale renforçante particulaire utilisée, cette introduction d'AC (portion 1) s'opérant en une ou plusieurs fois avec une fraction d'AC correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8 % en poids par rapport à la charge renforçante particulaire ; et
    - d'autre part (portion 2), après cette incorporation de la charge renforçante dans au moins une partie de l'huile silicone et dans l'eau éventuellement présente.

Pour la préparation de la suspension de la charge minérale renforçante particulaire (5) traitée à l'aide d'un AC, dans une huile silicone, on procède comme décrit dans le document WO-A-98/58997 auquel l'homme de métier pourra se reporter pour avoir plus de détails, ledit document étant inclus entièrement dans la présente demande par référence.

La charge renforçante particulaire habituellement utilisée consiste dans une charge siliceuse. A titre de charges siliceuses susceptibles d'être mises en œuvre, conviennent toutes les silices précipitées ou pyrogénées (ou silices de combustion) connues de l'homme de l'art. Bien entendu, on peut utiliser aussi des coupages de différentes silices.

On préfère les silices de précipitation et/ou les silices de combustion ayant une surface spécifique BET supérieure à 40 m^2/g et, plus précisément comprise entre 50 et 300 m^2/g. A titre plus préférentiel, on utilise les silices de combustion ayant les caractéristiques de surface spécifique mentionnées ci-avant. A titre encore plus préférentiel, on utilise les silices de combustion ayant une surface spécifique BET comprise entre 170 et 230 m^2/g. Généralement, cette charge renforçante présente une dimension moyenne des particules inférieures à 0,1 µm.

L'agent de compatibilisation de la portion 1 est choisi parmi des molécules qui satisfont à au moins deux critères :

- présenter une interaction forte avec la charge minérale renforçante au niveau de ses liaisons hydrogène avec elle-même, et avec l'huile silicone environnante,
- être elle-même, ou ses produits de dégradation, aisément évacués du mélange final par chauffage sous vide ou sous courant gazeux, et les composés de bas poids moléculaire sont donc préférés.

L'agent de la portion 1 pourra être par exemple :

- une organosilazane et/ou un cycloorganosilazane ; il peut s'agir de composés tels que l'hexaméthyldisilazane, le divinyl-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, l'octaméthylcyclotétrasilazane et des mélanges de ces composés ; on préfère l'hexaméthyldisilazane (HMDZ) associé ou non au divinyl-1,3 tétraméthyl-1,1,3,3 disilazane ;
- un siloxane hydroxylé di- ou de préférence mono-fonctionnel ;
- une amine telle que l'ammoniaque ou une alkylamine de bas poids moléculaire comme la diéthylamine ;
- un acide organique de bas poids moléculaire comme les acides formique ou acétique.

Les agents de compatibilisation de la portion 2 peuvent être choisis parmi les différents silazanes rencontrés ci-dessus, pris seuls ou en mélanges entre eux ; l'hexaméthyldisilazane associé ou non au divinyltétraméthyldisilazane est préféré.

Comme il est indiqué dans le document WO-A-98/58997, la préparation de la suspension peut consister :

- à mélanger :
  - (100-v) parties en poids de l'huile silicone comprenant au moins une portion du (ou des) POS (1),
  - 0 à 5 parties en poids d'eau,
  - 20 à 80 parties en poids de charge minérale renforçante particulaire,
  - et la portion 1 d'AC représentant au plus 8 % du poids de la charge renforçante,
- à introduire au mélange la portion 2 d'AC,
- à laisser réagir, de préférence sous agitation,
- à chauffer le mélange obtenu, en choisissant un couple pression/température tel qu'il se produit une dévolatilisation d'au moins une partie de l'eau éventuellement présente et des éléments volatils,
- à refroidir si nécessaire le mélange dévolatilisé,
- et à compléter éventuellement la suspension avec le reste d'huile silicone (v parties en poids ; le symbole v allant de zéro à 50 parties en poids).

L'opération de mélange s'effectue à température et à pression normales et de préférence sous atmosphère inerte (N_2). Il convient d'ailleurs que dans ces conditions, l'huile silicone, l'eau éventuellement présente, mais également l'agent de compatibilisation, se trouvent sous forme liquide pour faciliter le mélange.

La charge minérale renforçante représente de 10 à 50 % en poids de la suspension obtenue. En pratique, cette charge est de l'ordre de 30 ± 10 %.

Avantageusement, la proportion d'agent de compatibilisation AC introduite dans un premier temps est au plus égale à 8 % en poids de la charge minérale renforçante, et de préférence comprise entre 1 et 3 % du poids de la charge renforçante. Par ailleurs, on peut indiquer que la quantité totale d'AC est habituellement comprise entre 5 et 30 % du poids de la charge minérale renforçante, de préférence entre 10 et 20 %. Les proportions d'agent de compatibilisation AC introduites d'une part avant et/ou sensiblement simultanément à l'incorporation du mélange huile/charge (portion 1) et d'autre part après ladite incorporation (portion 2) sont respectivement 5-25 % (portion 1) et 95-75 % (portion 2) en poids dans le mélange des portions 1 et 2 de l'AC.

Avantageusement encore, la charge minérale renforçante (5) traitée par un AC est présente dans le matériau silicone selon l'invention à raison de 5 à 30 % et, de préférence, de 10 à 25 % par rapport à la masse totale du matériau silicone [ensemble **I + II**].

Suivant un mode préféré de mise en pratique de la préparation de la suspension, celui-ci comprend les étapes suivantes :

-1- on procède à l'homogénéisation d'un mélange comprenant tout ou partie de l'huile silicone, l'eau et la première fraction d'AC,

-2- on ajoute progressivement la charge minérale renforçante particulaire au mélange obtenu en 1,

-3- on poursuit le mélange sans chauffer,

-4- on incorpore progressivement au mélange obtenu en 3, la deuxième fraction d'AC,

-5- on poursuit le mélange sans chauffer,

-6- on dévolatilise, de préférence par chauffage à une température ≥ 100°C et de préférence sous pression réduite ou sous balayage de gaz inerte comme par exemple l'azote,

-7- on laisse éventuellement refroidir le mélange dévolatilisé,

-8- et on complète éventuellement la suspension avec le reste d'huile silicone.

Outre l'utilisation d'une charge minérale renforçante (traitée par un AC) sous forme de la suspension particulière décrite ci-avant, la présente invention repose également sur l'emploi d'un ou plusieurs agents(s) tensioactif(s) permettant de conférer un caractère hydrophile, en particulier à la surface du matériau silicone.

Dans le cadre de la présente invention, les agents tensioactifs mis en œuvre englobent des agents tensioactifs non-ioniques, ioniques ou amphotères. Les agents utilisés seront choisis au besoin sous une forme qui les rend compatibles pour le contact avec la peau et les muqueuses, en particulier buccales : ils doivent être non toxiques, non allergisants et non irritants aux doses d'emploi.

Parmi les agents tensioactifs non ioniques, on peut citer notamment : les acides gras polyalkoxylés ; les alkylphénols polyalkoxylés ; les alcools gras polyalkoxylés ; les amides gras polyalkoxylés ou polyglycérolés ; les amines grasses polyalkoxylées ; les polymères résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylèneglycol et/ou le propylèneglycol ; les polymères résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ; les hydrocarbures terpéniques polyalkoxylés ; les

polydiorganosiloxanes comportant des motifs siloxyles porteurs d'enchaînements oxyde d'éthylène et/ou d'enchaînements oxyde de propylène ; les polydiorganosiloxanes comportant des motifs siloxyles porteurs d'enchaînements de type polyol ; les silanes ou les polysilanes polyalkoxylés ; les alkylglucosides ; les alkylpolyglucosides ; les sucroéthers ; les sucroesters ; les sucroglycérides ; les esters de sorbitan ; les composés éthoxylés de ces dérivés de sucres ; et des mélanges de ces agents tensioactifs.

Parmi les agents tensioactifs anioniques, on peut citer notamment : les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléthersulfates, les alkylsuccinates, les alkylcarboxylates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéine, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther, où le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux ; et des mélanges des agents tensioactifs précités.

Parmi les agents tensioactifs cationiques, on peut citer notamment : les halogénures de trialkylbenzylammonium ; les halogénures de tétraalkylammonium ; et des mélanges de ces agents tensioactifs.

Parmi les agents tensioactifs amphotères, on peut citer notamment : les alkylbétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes ; les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkylamphodipropionates ; les alkylsultaïnes, les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes ; les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ; les dérivés amphotères des alkylpolyamines ; les protéines et hydrolysats de protéines ; et des mélanges de ces agents tensioactifs.

Les agents tensioactifs préférés sont les agents tensioactifs non ioniques. Dans ce groupe préféré, conviennent particulièrement bien les agents tensioactifs suivants :

(a) les alcools diphatiques en C_8-C_{22} polyalkoxylés contenant de 2 à 25 motifs alkoxylés, comme par exemple des motifs oxyéthylène (OE) et/ou oxypropylène (OP) ;

(b) les polydiorganosiloxanes comportant des motifs siloxyles porteurs d'enchaînements oxyde d'éthylène et/ou d'enchaînements oxyde de propylène ; à titre d'exemples, on peut citer les agents tensioactifs de formules I, II et III qui sont décrits dans US-A-4.657.959 dont le contenu est inclus entièrement dans la présente demande par référence ; et

(c) des mélanges d'agents tensioactifs (a) entre eux, des mélanges d'agents tensioactifs (b) entre eux et des mélanges d'un ou plusieurs agent(s) de type (a) avec un ou plusieurs agent(s) de type (b).

Le (ou les) agent(s) tensioactif(s) sont ajoutés en quantité au plus égale à 10 % et, de préférence, au plus égale à 5 % par rapport à la masse totale du matériau silicone [ensemble I + II]. Dans le cadre de l'emploi des agents tensioactifs (a), (b) et (c) qui conviennent particulièrement bien, les quantités utilisées sont plus précisément comprises :

- s'agissant du (ou des) agent(s) de type (a) : entre 0,3 et 7 % et, de préférence, entre 0,5 et 3 % par rapport à la même référence, et
- s'agissant du (ou des) agent(s) de type (b) : entre 0,05 et 3 % et, de préférence, entre 0,08 et 2 % par rapport à la même référence.

En ce qui concerne les autres constituants mis en œuvre dans le cadre de la présente invention, on peut indiquer que pour l'huile silicone – employée dans la préparation de la suspension de charge minérale renforçante (5) traitée par un AC – on peut utiliser, outre une partie ou la totalité du (ou des) POS(1), une partie du (ou des) POS (3) non réactifs tels que définis supra.

En ce qui concerne les POS (1), il s'agit de polyorganosiloxanes qui présentent, par molécule, au moins deux groupes alcényles en C_2-C_6 liés au silicium, ces groupes étant situés dans la chaîne et/ou en bout(s) de chaîne.

Plus précisément, il s'agit de POS comprenant :

(i) des motifs siloxyles de formule :

$$T_a Z_b SiO_{\frac{4-(a+b)}{2}} \quad (1.1)$$

dans laquelle :

- T est un groupe alcényle en C_2-C_6, de préférence vinyle ou allyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle, tolyle et phényle,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3, de préférence entre 2 et 3,

et (2i) éventuellement des autres motifs siloxyles de formule :

$$Z_c SiO_{\frac{4-c}{2}} \quad (1.2)$$

dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3, de préférence entre 2 et 3.

Il est avantageux que ce POS ait une viscosité comprise entre 200 et 20 000 mPa.s, et de préférence entre 500 et 5000.

Bien entendu, en cas de mélange de plusieurs huiles (1) de viscosité différentes, on prend en compte la viscosité du mélange.

Toutes les viscosités dont il est question ici correspondent à une grandeur de viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à 25°C.

Le POS (1) peut être uniquement formé de motifs de formule (1.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (1.2). De même, il peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau.

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire (ou en nombre) au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

Des exemples de motifs siloxyles de formule (1.1) sont le motif vinyldiméthylsiloxyle, le motif vinylphénylméthylsiloxyle, le motif vinylméthylsiloxyle et le motif vinylsiloxyle.

Des exemples de motifs siloxyles de formule (1.2) sont les motifs $SiO_{4/2}$, diméthylsiloxyle, méthylphénylsiloxyle, diphénylsiloxyle, méthylsiloxyle et phénylsiloxyle.

Des exemples de POS (1) sont des composés linéaires et cycliques comme : les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles, les copolymères (méthylvinyl) (diméthyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles, les copolymères (méthylvinyl) (diméthyl)polysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles ; les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

En ce qui concerne les POS (2), il s'agit de polyorganosiloxanes qui présentent, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium, ces groupes Si-H étant situés dans la chaîne et/ou en bout de chaîne.

L'homme du métier sait bien que quand le POS (1) a 2 groupes alcényles par molécule, le POS (2) doit avoir de préférence au moins 3 atomes d'hydrogène par molécule. Inversement, lorsque le POS (2) a 2 atomes d'hyrogène par molécule, le POS (1) a de préférence au moins 3 groupes alcényles par molécule.

Le POS (2) est plus précisément un polyorganosiloxane comprenant :

(i) des motifs siloxyles de formule :

$$H_d L_e SiO_{\frac{4-(d+e)}{2}} \quad (2.1)$$

dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle, tolyle et phényle,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, de préférence entre 2 et 3,

et (2i) éventuellement des autres motifs siloxyles de formule moyenne :

$$L_g SiO_{\frac{4-g}{2}} \quad (2.2)$$

dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3, de préférence entre 2 et 3.

La viscosité dynamique de ce polyorganosiloxane (2) est au moins égale à 10 mPa.s et, de préférence, elle est comprise entre 20 et 1000 mPa.s.

Le POS (2) peut être uniquement formé de motifs de formule (2.1) ou comporter en plus des motifs de formule (2.2).

Le polyorganosiloxane (2) peut présenter une structure linéaire, ramifiée, cyclique ou en réseau.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (2.1) sont :

$H(CH_3)_2SiO_{1/2}$, $HCH_3SiO_{2/2}$, $H(C_6H_5)SiO_{2/2}$

Les exemples de motifs de formule (2.2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (1.2).

Des exemples de POS (2) sont des composés linéaires et cycliques comme :

- les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères (diméthyl)(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les copolymères (diméthyl)(hydrogénométhyl)polysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,

- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène liés au silicium dans le POS (2) sur le nombre total de groupes à insaturation alcényle du POS (1) est compris entre 0,4 et 10, de préférence entre 1 et 5.

En ce qui concerne les POS (3) non réactifs, utilisables comme diluants, il peut s'agir avantageusement d'un polydiorganosiloxane tel qu'un polydialkylorganosiloxane à extrémités trialkylsilyles ; on préfère les polydiméthylsiloxanes à extrémités triméthylsilyles. La viscosité dynamique à 25°C des POS (3) est comprise entre 10 et 5000 mPa.s et, de préférence, entre 20 et 1000 mPa.s. Ces POS (3), quand on en utilise, sont présents à raison de 10 à 120 parties en poids et, de préférence, de 20 à 100 parties en poids pour 100 parties des POS (1) et (2).

En ce qui concerne les catalyseurs (4) des réactions de polyaddition, ils sont bien connus de l'homme de métier.

On utilise, de préférence, les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur plus spécialement préféré est à base de platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (4), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 100 ppm basés sur le poids total des POS (1) et (2).

Suivant une disposition avantageuse de la présente invention, la composition POS I du matériau silicone peut comprendre en outre un ou plusieurs constituants complémentaires choisis dans le groupe comprenant :

(6) au moins un inhibiteur des réactions de polyaddition,

(7) une charge semi-renforçante ou de bourrage,

(8) un ou plusieurs agent(s) de coloration,

(9) un ou plusieurs biocide(s), et

(10) leurs mélanges.

Les inhibiteurs (6) sont des composés bien connus. On peut en particulier utiliser les amines organiques, les oximes organiques, des diesters de diacide carboxylique, les alcools acétyléniques, les cétones acétyléniques, les vinylméthylcyclopolysiloxanes (voir par exemple US-A-3 445 420 et US-A-3 989 667). Les alcools acétyléniques sont préférés et, dans ce contexte, l'éthynylcyclohexanol (ECH) est un inhibiteur

particulièrement préféré. La concentration en inhibiteur(s), quand on en utilise, est au plus égale à 2000 ppm et, de préférence, est comprise entre 2 et 500 ppm par rapport à la masse totale des POS (1) et (2).

Pour ce qui concerne les charges (7), elles ont généralement un diamètre particulaire supérieur à 0,1 µm et elles sont choisies de préférence parmi le quartz broyé, les zircones, les argiles calcinées, les terres de diatomées, le carbonate de calcium, les silicates d'aluminium et/ou de sodium, des alumines, et des mélanges de ces espèces. Sur le plan pondéral, les charges (7), quand on en utilise, sont présentes dans le matériau silicone à raison de 5 à 50 % et, de préférence, de 10 à 30 % par rapport à la masse totale du matériau silicone [ensemble I + II].

En ce qui concerne le (ou les) agent(s) de coloration(s) (8), on peut utiliser des pigments colorés minéraux et/ou organiques.

En ce qui concerne l'agent biocide (9) qui peut être mis en œuvre dans le matériau silicone selon l'invention, il est à noter qu'il est, de préférence, choisi dans le groupe de précurseur de chlore actif à base de composés N-chlorés comprenant :

- la chloramine B (sodium-N-chlorobenzène sulfonamide),
- la chloroamine T (sodium N-chloro-p-toluène sulfonamide),
- la dichloroamine T (N,N-dichloro-p-toluène sulfonamide),
- la N-trichlorométhylmercapto-4-cyclohexène-1,2-dicarboxylamide,
- l'halazone (acide benzoïque p-n-dichlorosulfonamide),
- la N-chlorosuccinimide,
- la trichloromélamine,
- la chloroazodine $\left(\begin{matrix} H_2NCN = NCNH_2 \\ \| \quad\quad \| \\ NCl \quad\quad NCl \end{matrix} \right)$,
- les dérivés N-chloro des acides cyanuriques, de préférence l'acide trichloroisocyanurique et/ou le sodium dichloroisocyanurique dihydrate,
- les N-chlorohydantoïnes, de préférence la 1-bromo-3-chloro-5,5'-diméthylhydantoïne, ou la 1,3-dichloro-5,5'-diméthylhydantoïne,
- et leurs mélanges.

Ce groupe d'antiseptiques correspond sensiblement à la famille des N-chloramines qui comprend les dérivés des amines dans lesquelles une ou deux des valences de l'azote trivalent sont substituées par du chlore. En présence d'eau, les N-chloramines produisent de l'acide hypochloreux HClO ou des sels de cet acide tels que NaClO. HClO est NaClO sont des dérivés chlorés actifs, doués d'une grande capacité bactéricide, que

l'on peut exploiter dans le cadre du matériau silicone selon l'invention (c'est en particulier le cas, lorsque ledit matériau est destiné à la prise d'empreintes dentaires en bouche).

Avantageusement, l'agent biocide (9) peut être associé à au moins un auxiliaire antiseptique différent des antiseptiques fonctionnant par libération de chlore et de préférence choisi dans le groupe des formulations comportant un ou plusieurs ammoniums quaternaires (par exemple, le chlorure de benzalkonium) et éventuellement au moins un activateur séquestrant, de préférence sélectionné parmi les complexants d'ions métalliques (par exemple, l'EDTA ou Acide Ethylène Diamine Tétracétique).

La concentration en agent(s) biocide(s), quand on en utilise, est au plus égale à 1 %, de préférence au plus égale à 0,8 %, et plus préférentiellement encore comprise entre 0,001 et 0,5 % en poids par rapport à la masse totale du matériau silicone [ensemble **I** + **II**].

La présente invention concerne également, dans un deuxième objet, un procédé de préparation du matériau silicone **I** + **II** tel que décrit ci-dessus. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à mélanger les ingrédients suivants :

(A) la suspension de charge minérale renforçante (5) traitée par un AC, telle que préparée selon le procédé tel que décrit supra et exposé en détails dans le document WO-A-98/58997, avec

(B) éventuellement un ou plusieurs POS (1) tels que définis supra,

(C) un ou plusieurs POS (2) tels que définis supra,

(D) éventuellement un ou plusieurs POS (3) tels que définis supra,

(E) un catalyseur (4) des réactions de polyaddition,

(F) éventuellement un ou plusieurs inhibiteur(s) (6) tels que définis supra,

(G) éventuellement une charge semi-renforçante ou de bourrage (7) telle que définie supra,

(H) éventuellement un ou plusieurs agent(s) de coloration (8),

(I) éventuellement un ou plusieurs agent(s) biocide(s) (9), et

(J) un ou plusieurs agent(s) tensioactif(s) **II** tels que définis supra.

Ce mélange s'effectue de manière traditionnelle par les moyens techniques appropriés connus de l'homme de métier.

Selon une proposition avantageuse, il est préférable que :

- la suspension (A) soit préparée en présence d'une huile silicone comprenant la totalité du (ou des) POS (1), et
- la présence des ingrédients (D) et (G) soit rendue obligatoire.

Selon une variante intéressante de ce procédé :

- on produit le matériau silicone sous forme d'un système à deux composants C_1 et C_2 destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour produire un élastomère réticulé par réactions de polyaddition entre les POS (1) et (2), et

- on fait en sorte que l'un seulement des composants C_1 et C_2 comprenne le catalyseur (E) et éventuellement l'un ou l'autre des POS (1) et (2).

Selon une modalité préférée de la variante du procédé décrite ci-avant, on fait en sorte que les deux composants C_1 et C_2 comprennent chacun une certaine quantité de suspension (A), les quantités considérées étant, de manière très préférentielle, sensiblement équivalentes.

La présente invention a encore pour objet l'utilisation du matériau silicone **I + II**, tel que décrit ci-dessus, pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires. Cette utilisation, dans une modalité de réalisation préférée, consiste à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère silicone s'initie par mélange des composants C_1 et C_2, à prendre l'empreinte et à laisser se poursuivre la réticulation jusqu'à ce que l'élastomère ait suffisamment réticulé et soit suffisamment dur.

Selon un autre mode d'utilisation, le matériau silicone **I + II** tel que décrit ci-dessus est destiné à la fabrication de tampons tels que ceux utilisés dans les techniques de tampographie, où il est intéressant de pouvoir disposer d'un matériau ayant de hautes propriétés mécaniques, dont on peut moduler l'énergie de surface par ajout d'agent(s) tensioactif(s) tout en conservant le niveau de fluidité qui est nécessaire à la fabrication des tampons par moulage. Cette autre utilisation, dans une modalité préférée de réalisation, consiste à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère silicone s'initie par mélange des composants C_1 et C_2, à conformer par moulage, de manière connue en soi, un objet ayant la forme du tampon souhaité et à laisser se poursuivre la réticulation jusqu'à ce que l'élastomère ait suffisamment réticulé et soit suffisamment dur.

Bien que la réticulation par des réactions de polyaddition entre les POS (1) et (2) puisse être initiée et développée déjà à une température voisine de la température ambiante (23°C), on peut également réaliser la réticulation par voie thermique (en chauffant par exemple à une température allant de 60°C à 110°C) et/ou par rayonnement électromagnétique (rayonnement d'électrons accélérés ou "electron beam") et/ou par rayonnement infrarouge.

L'invention sera mieux comprise à l'aide de l'exemple qui suit et qui décrit la préparation d'un matériau silicone selon l'invention, ainsi que son évaluation en termes de fluidité, d'hydrophilie et de propriétés mécaniques.

EXEMPLE :

1. Préparation d'un matériau silicone selon l'invention se présentant sous forme d'un système à deux composants C_1 et C_2 destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour réaliser la prise d'empreinte.

1.1 Préparation de la suspension de charge minérale renforçante A :

Dans un mélangeur à bras de 100 litres, on introduit :

- 40 kg d'huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaîne par un motif $(CH_3)_2$ $ViSiO_{1/2}$, où Vi = vinyle, ayant une viscosité de 1500 mPa.s,
- 0,24 kg d'hexaméthyldisilazane, et
- 0,24 kg d'eau.

Après homogénéisation, on rajoute par portion en 100 minutes 14 kg d'une silice de combustion ayant une surface spécifique de 200 m^2/g. Après 60 minutes de mélange, on rajoute en 60 minutes 1,88 kg d'hexaméthyldisilazane. 120 minutes plus tard commence une phase de chauffage au cours de laquelle le mélange est placé sous courant d'azote (30 m^3/heure) ; le chauffage continue jusqu'à atteindre environ 140°C, température palier qui est maintenue pendant 2 heures. La suspension obtenue est alors laissée à refroidir. Ce mode opératoire est répété deux fois de suite.

1.2 Préparation du composant C_1 :

Dans un mélangeur planétaire, on introduit à 23°C les ingrédients suivants :

- 42,7 kg de la suspension,
- 21,3 kg de matière siliceuse à base de quartz broyé de diamètre particulaire moyen de 3 µm, commercialisée sous la dénomination SILBOND cristobalit 8000 TST, et
- 2,85 kg de base colorante pigmentaire.

L'ensemble est homogénéisé par agitation pendant 1 heure.

L'agitation est ensuite arrêtée et on ajoute :

- 27 kg d'huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaîne par un motif triméthylsilyle, ayant une viscosité de 50 mPa.s, et
- 3,75 kg d'huile poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane bloquée à chacune des extrémités de chaîne par un motif $(CH_3)_2HsiO_{1/2}$, ayant une viscocité de 30 mPa.s et contenant environ 0,25 fonction Si-H pour 100 g d'huile.

On procède à une nouvelle homogénéisation par agitation pendant 30 minutes.

L'agitation est ensuite arrêtée et, après avoir au besoin amené la température de la masse à une valeur inférieure à 40°C, on ajoute :

- 1,8 kg d'un alcool aliphatique en C_{10}-C_{12} polyalkoxylé contenant environ 4 motifs OE et environ 3 motifs OP, commercialisé sous la dénomination ANTAROX BO 327, et
- 0,2 kg d'un polydiméthylsiloxane comportant environ 8 motifs oxyde d'éthylène, commercialisé sous la dénomination SILWET L-77.

On procède à une nouvelle homogénéisation par agitation pendant 30 minutes.

L'agitation est ensuite arrêtée et, après avoir au besoin amené la température de la masse à une valeur inférieure à 40°C, on ajoute 0,0004 kg d'éthynylcyclohexanol et on homogénéise par agitation pendant 30 minutes.

Puis, sans arrêter l'agitation, on procède au dégazage de la masse en opérant à 23°C, sous une pression réduite de 266.10^2 Pa , pendant 15 minutes.

1.3 Préparation du composant C_2 :

Dans un mélangeur planétaire, on introduit à 23°C les ingrédients suivants :

- 45 kg de la suspension, et
- 23 kg de matière siliceuse à base de quartz broyé de diamètre particulaire moyen de 3 µm, commercialisée sous la dénomination SILBOND cristobalit 8000 TST,

et l'ensemble est homogénéisé par agitation pendant 30 minutes.

L'agitation est ensuite arrêtée et, après avoir au besoin amené la température de la masse à une valeur inférieure à 50°C, on ajoute :

- 32 kg d'huile polydiméthylsiloxane bloquée à chacune des extrémités de chaîne par un motif triméthylsilyle, ayant une viscosité de 50 mPa.s, et
- 0,04 kg d'une solution dans le divinyltétraméthyldisiloxane d'un complexe de platine à environ 10 % en poids de platine zéro ligandé par du divinyltétraméthyldisiloxane (catalyseur dit de Karstedt).

On procède à une nouvelle homogénéisation par agitation pendant 1 heure.

1.4 Préparation du matériau silicone selon l'invention :

Il est obtenu par mélange, à température ambiante (23°C), de 50 parties en poids du composant C_1 avec 50 parties en poids du composant C_2. La réticulation du système à deux composants s'effectue à température ambiante (23°C), après réalisation du mélange.

Le mélange peut être réalisé, soit à la main dans un bécher, soit à l'aide d'une machine doseuse de laboratoire, comme par exemple, dans un laboratoire dentaire, la machine commercialisée sous la dénomination SILFEX SPENDER par la société AUSTENAL DENTAL GmbH. Dans le cas de prise d'empreintes par exemple dentaires, le mélange obtenu est introduit dans un récipient en matière plastique qui contient le modèle à reproduire et on laisse se poursuivre la réticulation jusqu'à son terme ; à la fin de la réticulation (environ au bout de 30 minutes), on démoule le modèle et on obtient un négatif en silicone. L'étape suivante consiste à couler dans le négatif en silicone du plâtre réfractaire dans le but de réaliser une parfaite copie du modèle d'origine.

2. Evaluation des propriétés du matériau silicone selon l'invention :

On mesure les propriétés initiales suivantes à 23°C, après avoir réalisé la préparation et le mélange des composants C_1 et C_2 :

- la viscosité : elle est mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76106 de mai 1982 ;
- le temps de gel : ce temps correspond à la durée pendant laquelle le mélange des composants C_1 et C_2 conserve un comportement fluide ; au-delà de ce temps, le matériau acquiert les caractéristiques d'un élastomère ;
- le temps de prise : il correspond au temps nécessaire pour que le toucher de l'empreinte devienne non collant et que cette dernière devienne manipulable.

Pour évaluer, après réticulation, les performances de l'élastomère silicone réticulé obtenu, on mesure :

- d'une part les propriétés mécaniques suivantes, après 24 heures de réticulation dans une atmosphère régulée à 23°C et à 50 % d'humidité relative :
  - dureté Shore A, notée DSA (mesures effectuées selon les indications de la norme DIN-53505),
  - résistance à la rupture, en MPa, notée R/R, et allongement à la rupture, en %, notée A/R (mesures effectuées selon les indications de la norme ASTM-D-412),
  - résistance à la déchirure, en kN/m, notée RD (mesures effectuées selon les indications de la norme ASTM-D-624 A),
- d'autre part le caractère hydrophile, toujours après 24 heures de réticulation dans les conditions indiquées supra. La méthode consiste à déposer une microgoutte d'eau sur la surface de l'élastomère silicone réticulé et à mesurer l'angle de contact θ à l'aide d'une caméra photographique (à agrandissement

d'image) et d'un goniomètre consistant dans l'appareil commercialisé sous la dénomination OLYMPUS DMS 300. Cf. la figure 1 ci-jointe en annexe où le repère 1 représente la surface du matériau silicone réticulé, le repère 2 représente la microgoutte déposée sur ladite surface et le symbole θ représente l'angle de contact de la goutte avec la surface de dépôt, qui est mesuré.

Les angles sont mesurés environ 10 secondes après le dépôt de la goutte et l'évolution de cette dernière est suivie durant une minute.

Les résultats obtenus en matière de propriétés sont rassemblés sur le tableau suivant :

PROPRIETES	
Viscosité	6 100 mPa.s
Temps de gel	5 minutes
Temps de prise	14 minutes
DSA après 30 minutes	22
DSA après 24 heures	23
R/R	2,6 MPa
A/R	400 %
RD	6,5 kN/m
Angle de goutte θ	61,1° (+/- 2,7)

L'exemple ainsi réalisé montre que le matériau silicone selon l'invention présente, avant réticulation, une excellente fluidité marquée par une viscosité dynamique significativement inférieure à la borne de 10 000 mPa.s au-dessous de laquelle il est indispensable de se trouver.

Ce comportement rhéologique très favorable s'accompagne des propriétés mécaniques indispensables, c'est-à-dire : une DSA comprise dans la gamme 5-50, une R/R supérieure à 1,5 MPa, un A/R supérieur à 200 % et une RD supérieure à 5 kN/m.

La valeur d'angle de goutte habituellement observée pour les réseaux silicones hydrophobes ne comprenant pas d'agent tensioactif est de l'ordre de 100 à 105° et la goutte, en général, n'évolue pas après son dépôt. Le matériau silicone selon l'invention, après réticulation, se distingue par un caractère hydrophile marqué, avec un angle de goutte faible (61,1°) et un étalement rapide de la goutte après son dépôt. Cette évolution peut être liée à des effets de dissolution d'espèces dans l'eau qui diminuent sa tension

superficielle ou à des effets de mobilité de molécules à la surface de l'élastomère silicone réticulé.

C'est la première fois, à la connaissance de la Demanderesse, qu'un pareil ensemble de caractéristiques favorables en matières de fluidité, hydrophilie et propriétés mécaniques est obtenu.

Selon un autre objet, la présente invention concerne donc encore un matériau silicone réticulable en élastomère silicone par des réactions de polyaddition, ledit matériau étant susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé par les propriétés suivantes prises en combinaison :

- avant réticulation : une viscosité dynamique inférieure à 10 000 mPa.s, et
- après réticulation pendant 24 heures dans une atmosphère régulée à 23°C et à 50 % d'humidité relative :
  - un caractère hydrophile marqué par une valeur d'angle de goutte θ, mesurée selon les indications du test décrit supra, inférieure à 90° et de préférence inférieure à 80°,
  - et un ensemble de propriétés mécaniques où la DSA se situe dans la gamme 5-50, la R/R est supérieure à 1,5 MPa.s, le A/R est supérieur à 200 % et la RD est supérieure à 5 kN/m.

Ce matériau silicone est utilisable notamment pour la prise d'empreintes, par exemple dentaires, et pour la fabrication de tampons tels que ceux utilisés dans les techniques de la tampographie.

REVENDICATIONS

1) Matériau silicone qui comprend les constituants suivants :

I. une composition POS réticulable par des réactions de polyaddition comprenant :

(1) au moins un POS porteur de fonctions Si-alcényles aptes à réagir par des réactions d'addition avec les fonctions réticulantes Si-H d'un POS (2),

(2) au moins un POS porteur de fonctions Si-H aptes à réagir avec les fonctions Si-alcényles du POS (1),

(3) éventuellement au moins un POS non réactif, différent des POS(1) et (2), utilisable comme diluant,

(4) un catalyseur des réactions de polyaddition,

(5) une charge minérale renforçante particulaire traitée par un agent de compatibilisation (AC) ;

II. un agent mouillant consistant dans un ou plusieurs agents(s) tensioactifs permettant de conférer un caractère hydrophile à la surface du matériau silicone ;

ledit matériau silicone étant caractérisé en ce que le constituant charge (5) est engagé, au moment de la préparation de la composition POS, sous la forme d'une suspension obtenue :

- en mettant en présence la charge minérale renforçante avec l'agent de compatibilisation (AC) et avec une huile silicone comprenant une partie ou la totalité du (ou des) POS (1) et éventuellement avec de l'eau,
- cette mise en présence étant un traitement consistant à introduire l'AC en deux temps dans le milieu de préparation de la suspension :
  - d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à l'incorporation, dans au moins une partie de l'huile silicone mise en œuvre et dans l'eau éventuellement présente, de la charge minérale renforçante particulaire utilisée, cette introduction d'AC (portion 1) s'opérant en une ou plusieurs fois avec une fraction d'AC correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8 % en poids par rapport à la charge renforçante particulaire ; et
  - d'autre part (portion 2), après cette incorporation de la charge renforçante dans au moins une partie de l'huile silicone et dans l'eau éventuellement présente.

2) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que la préparation de la suspension de charge minérale renforçante (5) traitée par un AC consiste :

- à mélanger :

  - (100-v) parties en poids de l'huile silicone comprenant au moins une portion du (ou des) POS (1),
  - 0 à 5 parties en poids d'eau,
  - 20 à 80 parties en poids de charge minérale renforçante particulaire,
  - et la portion 1 d'AC représentant au plus 8 % du poids de la charge renforçante,

- à introduire au mélange la portion 2 d'AC,
- à laisser réagir, de préférence sous agitation,
- à chauffer le mélange obtenu, en choisissant un couple pression/température tel qu'il se produit une dévolatilisation d'au moins une partie de l'eau éventuellement présente et des éléments volatils,
- à refroidir si nécessaire le mélange dévolatilisé,
- et à compléter éventuellement la suspension avec le reste d'huile silicone (v parties en poids ; le symbole v allant de zéro à 50 parties en poids).

3) Matériau selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que :

- l'agent de compatibilisation, dans sa portion 1, est choisi dans le groupe formé par :
  - une organosilazane et/ou un cycloorganosilazane ;
  - un siloxane hydroxylé di- ou mono-fonctionnel ;
  - une amine ;
  - un acide organique de bas poids moléculaire.
- l'agent de compatibilisation, dans sa portion 2, est choisi parmi un organosilazane et/ou un cycloorganosilazane.

4) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les agents tensioactifs sont choisis dans le groupe formé par :

- les agents tensioactifs non ioniques englobant : les acides gras polyalkoxylés ; les alkylphénols polyalkoxylés ; les alcools gras polyalkoxylés ; les amides gras polyalkoxylés ou polyglycérolés ; les amines grasses polyalkoxylées ; les polymères résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylèneglycol et/ou le propylèneglycol ; les polymères résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène et/ou de l'oxyde de propylène avec l'éthylènediamine ; les hydrocarbures terpéniques

polyalkoxylés ; les polydiorganosiloxanes comportant des motifs siloxyles porteurs d'enchaînements oxyde d'éthylène et/ou d'enchaînements oxyde de propylène ; les polydiorganosiloxanes comportant des motifs siloxyles porteurs d'enchaînements de type polyol ; les silanes ou les polysilanes polyalkoxylés ; les alkylglucosides ; les alkylpolyglucosides ; les sucroéthers ; les sucroesters ; les sucroglycérides ; les esters de sorbitan ; les composés éthoxylés de ces dérivés de sucres ; et des mélanges de ces agents tensioactifs ;

- les agents tensioactifs anioniques englobant : les alkylbenzènesulfonates, les alkylsulfates, les alkyléthersulfates, les alkylaryléthersulfates, les alkylsuccinates, les alkylcarboxylates, les dérivés alkylés d'hydrolysats de protéine, les phosphates esters d'alkyle et/ou d'alkyléther et/ou d'alkylaryléther, où le cation est en général un métal alcalin ou alcalino-terreux ; et des mélanges des agents tensioactifs précités ;
- les agents tensioactifs cationiques englobant : les halogénures de trialkylbenzylammonium ; les halogénures de tétraalkylammonium ; et des mélanges de ces agents tensioactifs ;
- les agents tensioactifs amphotères englobant : les alkylbétaïnes, les alkyldiméthylbétaïnes, les alkylamidopropylbétaïnes, les alkylamidopropyldiméthylbétaïnes, les alkyltriméthyl-sulfobétaïnes ; les dérivés d'imidazoline tels que les alkylamphoacétates, alkylamphodiacétates, alkylampho-propionates, alkylamphodipropionates ; les alkylsultaïnes, les alkylamidopropyl-hydroxysultaïnes ; les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines ; les dérivés amphotères des alkylpolyamines ; les protéines et hydrolysats de protéines ; et des mélanges de ces agents tensioactifs.

5) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le POS (1) comprend :

(i) des motifs siloxyles de formule :

$$T_a Z_b SiO_{\frac{4-(a+b)}{2}} \quad (1.1)$$

dans laquelle :

- T est un groupe alcényle en C_2-C_6,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone

inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, ainsi que parmi les groupes aryles,

- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3,

et (2i) éventuellement des autres motifs siloxyles de formule :

$$Z_c\ SiO_{\frac{4-c}{2}} \quad (1.2)$$

dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3.

6) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le POS (2) comprend :

(i) des motifs siloxyles de formule :

$$H_d\ L_e\ SiO_{\frac{4-(d+e)}{2}} \quad (2.1)$$

dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, ainsi que parmi les groupes aryles,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3,

et (2i) éventuellement des autres motifs siloxyles de formule moyenne :

$$L_g\ SiO_{\frac{4-g}{2}} \quad (2.2)$$

dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3.

7) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un ou plusieurs constituants complémentaires choisis dans le groupe comprenant :

(6) au moins un inhibiteur des réactions de polyaddition,

(7) une charge semi-renforçante ou de bourrage,

(8) un ou plusieurs agent(s) de coloration,

(9) un ou plusieurs biocide(s), et

(10) leurs mélanges.

8) Procédé de préparation d'un matériau silicone **I + II** selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à mélanger les ingrédients suivants :

(A) la suspension de charge minérale renforçante (5) traitée par un AC, avec

(B) éventuellement un ou plusieurs POS (1),

(C) un ou plusieurs POS (2),

(D) éventuellement un ou plusieurs POS (3),

(E) un catalyseur (4) des réactions de polyaddition,

(F) éventuellement un ou plusieurs inhibiteur(s) (6),

(G) éventuellement une charge semi-renforçante ou de bourrage (7),

(H) éventuellement un ou plusieurs agent(s) de coloration (8),

(I) éventuellement un ou plusieurs agent(s) biocide(s) (9), et

(J) un ou plusieurs agent(s) tensioactif(s) **II**.

9) Procédé selon la revendication 8, caractérisé par les points suivants :

- on produit le matériau silicone sous forme d'un système à deux composants C_1 et C_2 destinés à être mis en contact l'un avec l'autre pour produire un élastomère réticulé par réactions de polyaddition entre les POS (1) et (2), et
- on fait en sorte que l'un seulement des composants C_1 et C_2 comprenne le catalyseur (E) et éventuellement l'un ou l'autre des POS (1) et (2).

10) Utilisation du matériau silicone **I + II** selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la prise d'empreintes.

11) Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle consiste à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère silicone s'initie par mélange des composants C_1 et C_2, à prendre l'empreinte et à laisser se poursuivre la réticulation jusqu'à ce que l'élastomère ait suffisamment réticulé et soit suffisamment dur.

12) Utilisation du matériau silicone **I + II** selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication des tampons employés dans les techniques de tampographie.

13) Utilisation selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'elle consiste à faire en sorte que la réticulation de l'élastomère silicone s'initie par mélange des composants C_1 et C_2, à conformer par moulage, de manière connue en soi, un objet ayant la forme du

tampon souhaité et à laisser se poursuivre la réticulation jusqu'à ce que l'élastomère ait suffisamment réticulé et soit suffisamment dur.

14) Matériau silicone réticulable en élastomère silicone par des réactions de polyaddition, ledit matériau étant susceptible d'être obtenu par le procédé selon la revendication 8 ou 9, caractérisé par les propriétés suivantes prises en combinaison :

- avant réticulation : une viscosité dynamique inférieure à 10 000 mPa.s, et
- après réticulation pendant 24 heures dans une atmosphère régulée à 23°C et à 50 % d'humidité relative :
  - un caractère hydrophile marqué par une valeur d'angle de goutte θ inférieure à 90°,
  - et un ensemble de propriétés mécaniques où la DSA se situe dans la gamme 5-50, la R/R est supérieure à 1,5 MPa.s, le A/R est supérieur à 200 % et la RD est supérieure à 5 kN/m.

15) Utilisation du matériau selon la revendication 14 pour la prise d'empreintes.

16) Utilisation du matériau selon la revendication 14 pour la fabrication des tampons employés dans les techniques de tampographie.

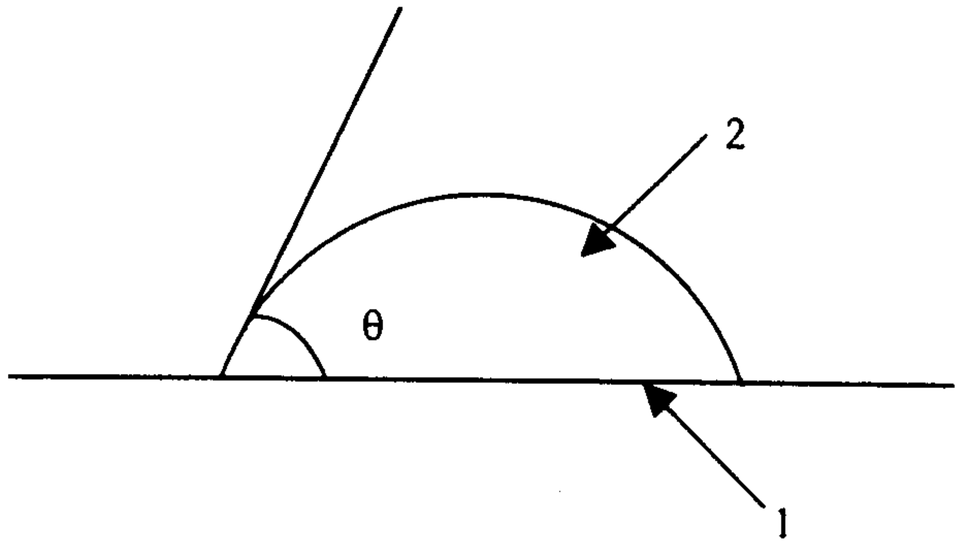


Fig 1