

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 099 482**

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

②1 N° d'enregistrement national : **19 08880**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 08 L 23/22** (2019.12), C 08 L 53/00, 33/00, C 08 J 3/24, C 08 L 91/00, C 09 J 7/38, A 61 K 47/32, A 61 P 17/02, A 61 L 15/24, A 61 F 13/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 02.08.19.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 05.02.21 Bulletin 21/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : **URGO RECHERCHE INNOVATION ET DEVELOPPEMENT** Société par actions simplifiée (SAS) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : **GUILLAMAUD CHRISTELLE MARIE ALINE.**

⑦3 Titulaire(s) : **URGO RECHERCHE INNOVATION ET DEVELOPPEMENT** Société par actions simplifiée (SAS).

⑦4 Mandataire(s) : **PLASSERAUD IP.**

⑤4 **COMPOSITION ELASTOMERIQUE.**

⑤7 La présente invention est relative à une nouvelle composition à base de copolymères tribloc du type ABA, comportant deux blocs terminaux thermoplastiques A styrène, vitreux à température d'utilisation, et une séquence centrale élastomérique B qui est une oléfine saturée, au moins un polymère linéaire de type polyisobutène de très bas poids moléculaire et des particules d'un polymère réticulé spécifiques. La présente composition présente des propriétés d'adhésion et de tenue sur peau intéressantes s'apparentant aux propriétés obtenues au moyen de matrices à base d'élastomères de silicone. Elles présentent en outre une cohésion particulièrement intéressante.

FR 3 099 482 - A1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION ELASTOMERIQUE

[0001] La présente invention est relative à une nouvelle composition à base de copolymères tribloc du type ABA, comportant deux blocs terminaux thermoplastiques A styrène, vitreux à température d'utilisation, et une séquence centrale élastomérique B qui est une oléfine saturée, au moins un polymère linéaire de type polyisobutène de très bas poids moléculaire et des particules d'un polymère réticulé spécifiques. La présente composition présente des propriétés d'adhésion et de tenue sur peau intéressantes s'apparentant aux propriétés obtenues au moyen de matrices à base d'élastomères de silicone. Elles présentent en outre une cohésion particulièrement intéressante.

[0002] La présente invention est également relative à un pansement comprenant une matrice obtenue à partir d'une telle composition élastomérique.

Technique antérieure

[0003] Les élastomères de silicone sont des composés largement connus. Ils présentent en effet des propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles et sont utilisés dans de nombreux domaines (automobile, dispositifs médicaux, puériculture, optique, cosmétique, etc...). Dans le domaine des adhésifs, les élastomères de silicone sont particulièrement intéressants, notamment dans leur application sur la peau, les plaies, les phanères ou les muqueuses. Ce sont des adhésifs « doux », qui ne sont pas agressifs sur la peau au sens où ils sont bien tolérés, tout en présentant une bonne tenue dans le temps de l'adhérence. Ils sont en outre repositionnables, atraumatiques lors de leur retrait et donc bien tolérés par la peau, en particulier les peaux fragiles telles que la peau péri-lésionnelle. Ces adhésifs peuvent être appliqués, retirés puis appliqués à nouveau, et ce sans laisser de résidus ni provoquer de rougeurs. Cependant, les procédés de fabrication des élastomères de silicone sont assez complexes : qu'ils soient obtenus par vulcanisation à chaud ou à froid, leur procédé de fabrication doit respecter des conditions de température et d'humidité très précises. De par la nature des composants entrant dans leur composition et leur procédé d'obtention, les élastomères de silicone sont donc onéreux.

[0004] En outre, lorsqu'ils sont destinés à un usage médical, les élastomères de silicone doivent être stérilisés. Or, ces composés ne peuvent être stérilisés que par une méthode bien spécifique à l'oxyde d'éthylène, car leur exposition à tout rayonnement lumineux (constituant une technique classique de stérilisation) entraîne une modification de leur structure, résultant en une dégradation de leurs propriétés adhésives.

Résumé

[0005] Ainsi, la présente invention propose de mettre au point une composition spécifique à base d'élastomères non siliconés présentant des propriétés d'adhésion et de tenue sur

peau intéressantes, s'approchant des propriétés obtenues au moyen de compositions à base d'élastomères de silicone. De telles compositions, présentant les propriétés d'adhérence recherchées, peuvent en particulier être obtenues sans ajout de résine tackifiante. En effet, pour conférer des propriétés de collant suffisantes aux compositions à base d'élastomères non siliconés, il est généralement nécessaire d'introduire une résine tackifiante. La présence d'une telle résine confère, au toucher, un collant plus sec donc moins doux et plus agressif se traduisant par une moins bonne conformabilité et une adhérence très importante. L'ajout d'une résine peut, de plus, entraîner une instabilité de l'ensemble de la composition.

- [0006] Plus précisément, il a été découvert, et ceci constitue le fondement de la présente invention, que des compositions mettant en œuvre au moins un copolymère élastomérique tribloc spécifique, du type styrène – oléfine saturée – styrène, au moins un polymère de type polyisobutène de très bas poids moléculaire, et des particules d'un polymère réticulé spécifique, en une quantité pondérale prédéterminée, permettent de réaliser des matrices élastomériques présentant des propriétés adhésives améliorées, s'apparentant à celles obtenues avec des élastomères de silicone, tout en présentant une cohésion améliorée.
- [0007] L'invention couvre ainsi également une matrice élastomérique obtenue au moyen d'une composition telle que décrite précédemment.
- [0008] Les matrices élastomériques de l'invention peuvent être obtenues à partir d'un procédé de fabrication classique. Elles peuvent être stérilisées par rayonnement contrairement aux matrices mettant en œuvre des adhésifs siliconés.
- [0009] Une fois appliquées, les matrices élastomériques obtenues, pouvant être mises en œuvre dans divers dispositifs, en particulier adhésifs, tels que par exemple des pansements, se manipulent facilement et sont résistantes, ils sont repositionnables, permettent un retrait sans douleur lorsqu'ils sont appliqués sur la peau, les muqueuses ou les phanères, et présentent une tenue dans le temps satisfaisante.
- [0010] Ainsi selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une composition comprenant :
- 2,5 à 20 % d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène
 - 30 à 96,5 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹, et
 - 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 μm,
- les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0011] Selon un second aspect, la présente invention a pour objet une composition

comprenant :

- 4 à 12 % en poids d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène,
- 30 à 70 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹,
- 20 à 70 % en poids d'un plastifiant, et
- 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm,

les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0012] En particulier, selon un mode préféré des premier et second aspects de l'invention, la composition comprend en outre 0.05 à 0.4 % en poids d'un agent antioxydant, les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition. L'agent antioxydant permet d'avoir une composition stable dans le temps.

[0013] Selon un troisième aspect, la présente invention a pour objet une matrice élastomérique obtenue à partir d'une telle composition et un pansement comprenant ladite matrice élastomérique.

[0014] Enfin, l'invention a encore pour objet l'utilisation de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm pour améliorer la cohésion d'une matrice élastomérique telle que décrite précédemment.

Description des modes de réalisation

[0015] Copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène

La composition selon l'invention, comprend au moins un copolymère séquencé tribloc du type ABA (styrène – oléfine saturée – styrène).

[0016] Les copolymères séquencés utilisés dans le cadre de l'invention sont des copolymères triblocs du type ABA comportant deux blocs terminaux A styrène (blocs non élastomériques, vitreux à température d'utilisation, en particulier thermoplastiques) et une séquence centrale B oléfine saturée (bloc élastomérique). Ils sont notamment préparés par des techniques de polymérisation anionique ou radicalaire. Les copolymères triblocs peuvent revêtir des structures diverses : linéaire, en étoile (également dénommée radiale), branchée ou encore en peigne.

[0017] Par souci de simplicité, dans la présente description, les blocs polymériques constituant les copolymères précités sont désignés par la nature de leurs unités récurrentes. Ainsi, l'expression « bloc » ou « séquence styrène A » désigne une séquence poly(styrène) et l'expression « bloc » ou « séquence oléfine saturée » désigne une séquence poly(oléfine saturée).

[0018] Les blocs A sont donc des blocs non élastomériques styréniques (ou polysty-

réniques).

[0019] Les blocs B d'oléfines saturées peuvent par exemple être :

- le polyéthylène hydrogéné suivi d'un bloc polybutylène hydrogéné : le copolymère bloc a alors pour structure: polystyrène-poly(éthylène-butylène)-polystyrène et pour dénomination : SEBS ;

- le polyéthylène hydrogéné suivi d'un bloc polypropylène hydrogéné: le copolymère bloc a alors pour structure : polystyrène-poly(éthylène-propylène)-polystyrène et pour dénomination : SEPS ;

- le polyéthylène hydrogéné suivi d'un bloc polyéthylène hydrogéné puis d'une bloc polypropylène hydrogéné: le copolymère bloc a alors pour structure : polystyrène-poly(éthylène-éthylène-propylène)-polystyrène et pour dénomination : SEEPS ;

- le polyisoprène : le copolymère bloc a alors pour structure : polystyrène-polyisoprène-polystyrène, et pour dénomination : SIS ;

- le polyisoprène suivi d'un bloc polybutadiène : le copolymère bloc a alors pour structure : polystyrène-polyisoprène-polybutadiène-polystyrène, et pour dénomination : SIBS ; ou

- le polybutadiène : le copolymère bloc a alors pour structure : polystyrène-polybutadiène-polystyrène, et pour dénomination : SBS.

[0020] Selon un mode préféré de réalisation, les blocs B sont des blocs éthylène-butylène, éthylène-propylène ou éthylène-éthylène-propylène. Les copolymères blocs préférés sont ainsi choisis parmi le polystyrène-poly(éthylène-butylène)-polystyrène (SEBS), le polystyrène-poly(éthylène-propylène)-polystyrène (SEPS) et le polystyrène-poly(éthylène-éthylène-propylène)-polystyrène (SEEPS).

[0021] Dans le cadre de la présente invention, on préférera les copolymères triblocs SEBS, SEPS ou SEEPS ayant une teneur en styrène comprise entre 10 et 45 % en poids, de préférence entre 10 et 35 % en poids, par rapport au poids dudit copolymère SEBS, SEPS ou SEEPS.

[0022] Les copolymères triblocs à séquence centrale saturée sont bien connus de l'homme de l'art et sont par exemple commercialisés :

- par la société KRATON sous la dénomination KRATON® G, et en particulier les grades KRATON® G1651, KRATON® G1654, KRATON® G1652 ou KRATON® G1650 et par la société KURARAY sous les dénominations SEPTON® et en particulier les grades 8006 ou 8004 pour les copolymères séquencés poly (styrène-éthylène-butylène-styrène) (en abrégé SEBS) ;

- par la société KURARAY sous la dénomination SEPTON® pour les copolymères séquencés poly (styrène-éthylène-propylène-styrène) (en abrégé SEPS) et en particulier les grades 2005, 2006 ou 2063 et pour les polymères séquencés poly (styrène-éthylène-éthylène-propylène-styrène) (en abrégé SEEPS) et en particulier les

grades 4033, 4044, 4055, 4077 ou 4099 ;

- par la société Dynasol sous la dénomination Calprène®, en particulier Calprène® H6140 et H6144 pour un copolymère séquencé SEBS.

- [0023] Selon un mode préféré de réalisation, le copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène selon l'invention présente une viscosité mesurée dans une solution à 5 % (masse/masse) dans le toluène à 30°C, comprise entre 0,01 et 1 Pa.s.
- [0024] Parmi les copolymères qui présentent une viscosité comprise entre 0,01 et 1 Pa.s mesurée dans une solution à 5 %, on peut citer les copolymères commercialisés par la société KRATON sous les grades KRATON® G 1651 et KRATON® G 1654 et les copolymères commercialisés par la société KURARAY sous les grades SEPTON® 4055, 4077, 4044 ou 4099.
- [0025] On peut également citer les copolymères commercialisés par la société Dynasol sous les grades Calprène® H 6140 et Calprène® H6144 ou par la société TSRC sous les grades Taipol® 6151 et Taipol® 6154 et les copolymères commercialisés par la société KURARAY.
- [0026] Selon un autre mode préféré de réalisation, le copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène selon l'invention présente une viscosité mesurée dans une solution à 15% (masse/masse) dans le toluène à 30°C, comprise entre 0,01 et 0,5 Pa.s.
- [0027] Parmi les copolymères qui présentent une viscosité mesurée dans une solution à 15% comprise entre 0,01 et 0,5 Pa.s, on peut citer les copolymères commercialisés par la société KRATON® sous les grades KRATON® G 1650, KRATON® G 1657 et KRATON® G 1652, KRATON® G1726, et les copolymères commercialisés par la société KURARAY sous les grades SEPTON® 8076 ou 4033. On peut également citer les copolymères commercialisés par la société TSRC sous les grades Taipol® 6150 ou 6152.
- [0028] Ces viscosités sont mesurées à l'aide d'un viscosimètre Brookfield modèle LVI dans une solution dans le toluène à 5 % ou 15 % masse/masse en fonction du poids moléculaire du copolymère.
- [0029] De préférence, le copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène mis en œuvre dans le cadre de la présente invention est un polystyrène-poly(éthylène-éthylène-propylène)-polystyrène (SEEPS) tel que de préférence le Septon® 4055 ou un polystyrène-poly(éthylène-butylène)- polystyrène (SEBS), tel que de préférence le KRATON® G1654 ou les Calprène® H6144 et H6140.
- [0030] De façon générale, la quantité de copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène dans la composition est comprise entre 2,5 et 20 % en poids, de préférence entre 3 et 15 % en poids, préférentiellement entre 3,5 et 10 %, plus préférentiellement entre 4 et 8 % en poids rapportée au poids total de la composition.
- [0031] Outre le copolymère tribloc styrène–oléfine saturée–styrène, la composition selon

l'invention peut également comprendre un copolymère dibloc. De préférence, le copolymère dibloc a pour formule générale AB dans laquelle A et B sont tels que définis précédemment.

- [0032] Dans le cadre de l'invention, on préfère utiliser un mélange d'un copolymère tribloc et d'un copolymère dibloc ayant les mêmes blocs A et/ou B, en raison notamment du fait que de tels mélanges sont directement disponibles commercialement et garantissent une meilleure miscibilité du mélange.
- [0033] Selon une variante préférée, la teneur en copolymère dibloc dans le mélange de copolymères diblocs/triblocs styréniques est comprise entre 30 et 95 % en poids, par rapport au poids total du mélange de copolymères diblocs/triblocs styréniques.
- [0034] En particulier, le mélange de copolymère dibloc/tribloc présente un taux final contrôlé de tribloc/dibloc. Une telle association présente l'avantage d'obtenir une composition présentant une meilleure capacité de dissipation et donc une meilleure adhésivité. La dissipation est la propriété de déformation irréversible de la couche adhésive. En se déformant, ce type d'adhésif consomme de l'énergie qui est dissipée dans la déformation. C'est cette propriété qui permet notamment d'avoir une bonne adhérence, en ce sens qu'il faut une énergie importante pour obtenir cette déformation qui n'est pas emmagasinée par la couche adhésive.
- [0035] Parmi les mélanges de copolymère dibloc/tribloc connu de l'homme du métier, on peut citer à titre d'exemple le KRATON® G1726 dont le taux de styrène est de 30% ou le KRATON® G 1657 commercialisé par la société KRATON dont le taux de styrène est de 13%.
- [0036] En particulier, la quantité de copolymère dibloc styrène-oléfine saturée dans la composition est comprise entre 1 et 10 % en poids, de préférence entre 2 et 6 % en poids, préférentiellement entre 2,5 et 5 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [0037] Selon un mode particulier de réalisation, les copolymères tribloc/dibloc styréniques sont présents dans la composition en un ratio tribloc/dibloc compris entre 1 et 3, de préférence entre 1,5 et 2.
- [0038] Le polyisobutène
Le polyisobutène (PIB) est un homopolymère saturé, peu réactif (faible oxydabilité), issu du monomère isobutylène. Cette polyoléfine a pour motif de répétition - $[\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2]_n$.
- [0039] Les PIB résultent de la copolymérisation cationique de l'isobutylène ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, comonomère monoinsaturé) avec l'isoprène ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-CH}=\text{CH}_2$, diène conjugué). La réaction s'effectue en solution dans le chlorométhane à $-95\text{ }^\circ\text{C}$ en présence de chlorure d'aluminium (AlCl_3). Les chaînes polymères contiennent environ 1 à 2 % d'unités isopréniques (cis et trans).

L'enchaînement en 1,4 du diène laisse une double liaison (insaturation).

[0040] Par PIB de très bas poids moléculaire on entend, au sens de la présente invention, des PIB dont le poids moléculaire en nombre se situe entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹, de préférence entre 750 g.mol⁻¹ et 1500 g.mol⁻¹, plus préférentiellement entre 800 g.mol⁻¹ et 1400 g.mol⁻¹, encore plus préférentiellement entre 850 g.mol⁻¹ et 1300 g.mol⁻¹, davantage préférentiellement entre 900 g.mol⁻¹ et 1200 g.mol⁻¹.

[0041] Le poids moléculaire en nombre du PIB est mesuré par chromatographie d'exclusion stérique selon la méthode suivante :

- Solution de PIB à 2 g/L environ dans du tétrahydrofurane (THF)
- Volume injection : 100 µL
- Débit : 1 mL/min
- Détecteur : RI (indice réfraction)
- Température four : 35°C +/- 5°C
- Température RI : 40°C

[0042] Les PIB susceptibles d'être mis en œuvre dans le cadre de la présente invention sont bien connus de l'homme du métier et disponibles commercialement, par exemple sous les dénominations commerciales suivantes :

- TER PIB® 950 commercialisé par TER France, polyisobutène présentant un poids moléculaire en nombre de 950 g.mol⁻¹ ;
- REWOPAL PIB® 1000 commercialisé par EVONIK, polyisobutène présentant un poids moléculaire en nombre de 1000 g.mol⁻¹ ;
- Glissopal V190 (également connu sous le nom de Safinol V190 ou Safic-Chem V190, présentant un poids moléculaire en nombre de 1000 g.mol⁻¹), V500 (présentant un poids moléculaire en nombre de 1300 g.mol⁻¹) ; commercialisés par BASF
- Dynapak® 190, Dynapak® 230 commercialisés par Univar, présentant des poids moléculaires en nombre de 1000 et 1050 g.mol⁻¹ respectivement.

[0043] Dans le cadre de la présente invention, le PIB est de préférence présent en une quantité de 45 à 97,5 % de PIB en poids, rapportée au poids total de la composition.

[0044] Idéalement, le PIB est présent en une quantité de 30 à 96,5%, de préférence de 30 à 65%, préférentiellement 40 à 60 %, plus préférentiellement de 45 à 55 % de PIB en poids par rapport au poids total de la composition. Quand on augmente la quantité de PIB, on augmente le collant (tack), mais on diminue la cohésion.

[0045] Les particules d'un polymère réticulé

Les compositions selon l'invention comprennent des particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm.

[0046] La « taille moyenne des pores » désigne une taille moyenne exprimée en volume, dont la valeur peut être calculée par la formule $4 V/S$ où S est la surface spécifique et

V est le volume de pores par unité de masse obtenu à partir d'une distribution de taille de pore mesurée par la méthode de compression au mercure.

- [0047] La taille moyenne des pores, exprimée en volume, peut être déterminée par toute méthode connue de l'homme du métier, par exemple par porosimétrie à intrusion de mercure ou sorptométrie par adsorption d'azote.
- [0048] Par exemple, la sorptométrie par adsorption d'azote peut être réalisée au moyen d'un appareil TriStar II Micromeritics couplé à un Smart VacPrep Micromeritics. Le lot à caractériser est par exemple soumis à une phase de dégazage pendant 24 heures à température ambiante puis 5 heures à 50°C. La température en cours d'essai est de -196°C, et la pression maintenue dans une gamme de $0 < P/P_0 < 0,30$ avec P_0 = pression de vapeur saturante de l'azote.
- [0049] La porosimétrie à intrusion de mercure peut être mise en œuvre au moyen d'une cellule de mesure pour poudre ayant un volume de 3cm³ et un capillaire de volume de 0,387cm³. L'analyse est réalisée en deux temps : dans un premier temps l'ensemble « pénétrromètre-échantillon » est en configuration « basse pression » (mesure de 0,52 psia (vide primaire) jusqu'à 30 psia soit 2 bars) ; dans un second temps l'ensemble « pénétrromètre-échantillon » est en configuration « haute pression » (mesure jusqu'à 60000psia soit 4000 bars). La taille minimale des pores accessibles est de 3 mm.
- [0050] Selon un mode préféré de réalisation, les particules de polymère réticulé mises en œuvre dans le cadre de la présente demande présentent une surface spécifique inférieure à 1 m²/g. La surface spécifique peut notamment être mesurée par la méthode BET d'adsorption physique, bien connue de l'homme du métier.
- [0051] Selon un mode préféré de réalisation, le polymère mis en œuvre est un polymère organique.
- [0052] Le polymère mis en œuvre présente une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g. Le groupement carboxylate est un groupe polaire conférant au polymère les propriétés d'absorption d'humidité souhaitées.
- [0053] Il n'y a pas de limitation particulière quant à la nature du sel mis en œuvre pour la formation des groupements carboxylate. Il peut par exemple s'agir d'un sel de métal alcalin tel que Li, Na, K, Rb et Cs, de métal alcalino-terreux tel que Be, Mg, Mg, Ca, Sr et Ba, d'autres métaux tels que Cu, Zn, Al, Al, Mn, Ag, Fe, Co et Ni, NH₄ et des cations organiques tels que des amines.
- [0054] De préférence, le sel de carboxylate utilisé dans le cadre de la présente invention est le carboxylate de sodium.
- [0055] L'introduction de groupements carboxylates peut être effectuée par toute méthode connue de l'homme du métier. Par exemple, un monomère porteur d'un groupement carboxylate peut être homopolymérisé ou copolymérisé avec d'autres monomères pour donner le polymère selon l'invention. Alternativement, un polymère porteur de

groupements carboxylés peut être salifié. Alternativement encore, un polymère peut d'abord être greffé par des groupements carboxylés, lesquels seront ensuite salifiés. Ces méthodes d'introduction de groupements carboxylates sont décrites en détails dans la demande de brevet US 6 080 797.

- [0056] Un exemple typique de particules de polymère réticulé selon l'invention peut être réalisé à partir d'acrylonitrile ou d'acide méthacrylique.
- [0057] En particulier, le polymère réticulé peut être préparé à partir d'au moins un monomère d'acrylate d'alkyle, notamment choisi parmi les monomères d'acrylate d'isooctyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'acrylate de butyle, d'acrylate de sec-butyle, du méthyle butyle acrylate, du 4-méthyl 2-pentyl acrylate, ou d'acrylate de vinyle.
- [0058] Plus particulièrement, des microparticules de polymère réticulé, en particulier de polyacrylonitrile, selon l'invention peuvent être obtenues par coagulation ou par polymérisation par précipitation pour donner un agglomérat de particules de polyacrylonitrile ou un polymère d'acrylonitrile, cet agglomérat ou ce polymère subit une réticulation avec de l'hydrazine ou un dérivé d'hydrazine et enfin une hydrolyse au moins partielle des groupements nitrile résiduels de sorte à obtenir une densité de groupements carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g. En outre les différentes étapes de ce procédé permettent d'obtenir une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 μm .
- [0059] A titre illustratif, une première méthode permettant la fabrication d'un polymère réticulé selon l'invention consiste à préparer une solution de polymère à partir d'un polymère acrylonitrile et d'un solvant, à faire ensuite coaguler ladite solution dans un solvant qui n'est pas un solvant pour ledit polymère acrylonitrile pour obtenir un polymère acrylonitrile poreux, puis faire réticuler ledit polyacrylonitrile poreux avec une hydrazine, ladite réticulation étant suivie finalement d'une hydrolyse des groupements nitriles résiduels de manière à obtenir une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 μm .
- [0060] Alternativement, une seconde méthode permettant la fabrication d'un polymère réticulé selon l'invention consiste à faire polymériser par précipitation un mélange de monomères contenant au moins 50% en poids d'acrylonitrile pour obtenir un polymère acrylonitrile poreux, puis réticulation dudit polyacrylonitrile poreux avec une hydrazine et hydrolyse des groupements nitriles résiduels de manière à obtenir une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 μm .
- [0061] Ces procédés sont décrits plus précisément dans la demande de brevet US 6 080 797.
- [0062] Néanmoins, toutes particules ayant les propriétés de densité de groupement carboxylate ou de taille de pore requises conviennent à la réalisation d'une composition

selon l'invention. Une variante typique consacrerait par exemple la réalisation de telles particules à partir d'acide méthacrylique telles que décrites à l'exemple 5 du brevet US 6 080 797.

- [0063] Il n'y a pas de limitation particulière quant à la forme des particules de polymère mises en œuvre selon l'invention.
- [0064] Au sens de la présente invention, le polymère réticulé selon l'invention est caractérisé par une humidité relative d'équilibre (mesurée à 20°C sous une atmosphère à 65 % d'humidité relative) comprise entre 20 et 80 %, de préférence entre 30 et 70 %.
- [0065] Selon un mode particulier de réalisation, les particules de polymère réticulé selon l'invention présentent une taille moyenne comprise entre 0,1 et 100 µm, de préférence entre 0,3 et 64 µm.
- [0066] Selon un autre mode particulier de réalisation, les particules d'un polymère réticulé selon l'invention présentent une masse volumique apparente comprise entre 0,1 et 1 g/cm³, de préférence entre 0,2 et 0,7 g/cm³.
- [0067] De telles particules sont par exemple commercialisées par la société Japan Exlan Co., Ltd sous la dénomination Taftic® HU 707E, Taftic® HU 720SF ou Taftic® HU 1200P.
- [0068] Elles peuvent être introduites dans les compositions selon l'invention sous forme de poudre.
- [0069] La composition selon l'invention comprend 1 à 25 %, de préférence 2 à 20%, et plus préférentiellement 3 à 17 % en poids, d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0.005 et 1.0 µm, de préférence de 0,03 à 15 parties en poids.
- [0070] Le plastifiant
Selon un mode particulier de réalisation, et notamment lorsque le procédé de fabrication de la matrice élastomérique se fait par voie fondue, le copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène, le PIB et les particules de polymère réticulé présents dans la composition selon l'invention, sont associés à au moins un plastifiant.
- [0071] Les plastifiants susceptibles d'être utilisés sont bien connus et destinés à améliorer les propriétés d'étirement, de souplesse, d'extrudabilité ou de mise en œuvre du copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène. On pourra, à cet effet, utiliser un ou plusieurs plastifiants si nécessaire.
- [0072] D'une façon générale, en tant que plastifiants, on préférera des composés liquides, compatibles avec la séquence centrale oléfine saturée des copolymères séquencés précités.
- [0073] Parmi les composés plastifiants susceptibles d'être mis en œuvre dans les compositions selon l'invention, on citera en particulier les huiles, de préférence minérales.
- [0074] Alternativement, on peut aussi utiliser des produits de synthèse à base de mélanges

liquides d'hydrocarbures saturés comme par exemple les produits commercialisés par la société TOTAL sous la dénomination GEMSEAL® et en particulier le produit GEMSEAL® 60 qui est un mélange isoparaffinique issu d'une coupe pétrolière totalement hydrogénée.

- [0075] Dans le cadre de la présente invention, on utilisera de préférence des huiles plastifiantes et en particulier des huiles minérales formées de composés paraffiniques ou naphthéniques, ou de leurs mélanges, dans des proportions variables.
- [0076] Des huiles minérales plastifiantes particulièrement préférées sont formées de mélanges de composés paraffiniques et naphthéniques, et en particulier de tels mélanges dans lesquels la proportion de composés de nature paraffinique est majoritaire.
- [0077] Parmi les huiles plastifiantes convenant particulièrement, on peut citer l'huile commercialisée par la société PETRO CANADA sous la référence PURETOL® 9D ou les huiles BLANDOL® et RUDOL® commercialisées par Sonneborn ou encore l'huile Pionier® 2076P ou l'huile Pionier® 7860 commercialisées par Hansen & Rosenthal.
- [0078] Outre des huiles, le plastifiant peut comprendre de la vaseline. La vaseline mise en œuvre dans les compositions de l'invention est une vaseline conforme à la Pharmacopée Française disponible commercialement. On peut citer à titre d'exemple la Vaseline Codex A® commercialisée par Aiglon.
- [0079] Dans le cadre de la présente invention, le plastifiant est présent en une quantité de 20 à 70%, de préférence de 25 à 50 %, plus préférentiellement de 30 à 40 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [0080] Les hydrocolloïdes
Selon un mode de réalisation de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent comprendre des particules d'hydrocolloïde.
- [0081] Ces particules, lorsqu'elles sont utilisées dans une matrice élastomérique destinée à entrer en contact avec la peau ou la plaie, permettent un retrait indolore et le maintien d'un milieu humide au niveau de la plaie afin de favoriser la cicatrisation.
- [0082] A cet effet, une quantité faible de particules hydrophiles d'un hydrocolloïde est ainsi soit disposée en surface de la matrice élastomérique une fois celle-ci formée soit, de préférence, dispersée de façon homogène au sein de la composition selon l'invention.
- [0083] Par « hydrocolloïde » ou « particules d'hydrocolloïde », on entend désigner ici tout composé habituellement utilisé par l'homme de l'art pour son aptitude à absorber les liquides aqueux tels que l'eau, le sérum physiologique ou les exsudats d'une plaie.
- [0084] Comme hydrocolloïdes appropriés, on peut citer par exemple la pectine, les alginate, les gommes végétales naturelles comme en particulier la gomme de Karaya, les dérivés de cellulose tels que les carboxyméthylcelluloses (telle que, par exemple, la BLANOSE® 7H4XFPH commercialisée par Ashland) et leurs sels de métal alcalin tels que le sodium ou le calcium, ainsi que les polymères synthétiques à base de sels de

l'acide acrylique, connus sous l'appellation "superabsorbants", comme par exemple les produits commercialisés par la société CIBA Specialty Chemicals sous la dénomination SALCARE® SC91 ainsi que les mélanges de ces composés.

- [0085] Certains de ces superabsorbants qualifiés de « microcolloïdes » car ils présentent une taille de particules inférieure à 10 micromètres peuvent bien entendu être également utilisés.
- [0086] Les hydrocolloïdes préférés dans le cadre de la présente invention sont les sels de métal alcalin de la carboxyméthylcellulose, et en particulier la carboxyméthylcellulose de sodium (CMC).
- [0087] La taille des particules d'hydrocolloïde, par exemple mesurée par granulométrie laser, est généralement comprise entre 50 et 100 µm, avantageusement de l'ordre de 80 µm.
- [0088] D'une façon générale, la quantité de particules d'hydrocolloïde incorporées dans la composition selon l'invention sera avantageusement inférieure ou égale à 25 % en poids, avantageusement de 2 à 20 % en poids, de préférence de 5 à 18 % en poids, de préférence encore de 10 à 15 % en poids, rapportée au poids total de ladite composition.
- [0089] Si les particules d'hydrocolloïde sont disposées en surface de la matrice élastomérique une fois celle-ci formée, leur quantité sera de préférence de l'ordre de 1 à 10 % en poids, et plus particulièrement de 2 à 5 % en poids, rapportée au poids total de ladite matrice élastomérique.
- [0090] Les antioxydants
La composition selon l'invention peut également comprendre des agents antioxydants.
- [0091] Par « agents antioxydants », on entend désigner ici les composés couramment employés par l'homme de l'art pour assurer la stabilité des composés entrant dans la formulation des compositions, en particulier vis-à-vis de l'oxygène, la chaleur, l'ozone ou les rayonnements ultra-violet.
- [0092] Comme exemples d'agents antioxydants appropriés, on peut citer notamment les antioxydants phénoliques comme en particulier les produits commercialisés par la société BASF sous les dénominations IRGANOX® 1010, IRGANOX® 565, IRGANOX® 1076.
- [0093] D'une façon générale ces agents antioxydants pourront être utilisés seuls ou en association en une quantité de l'ordre de 0,05 à 1 % en poids, de préférence de 0,05 à 0,4 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [0094] Dans le cadre de la présente invention, on préférera l'utilisation du produit IRGANOX® 1010 en une quantité comprise entre 0,05 et 0,4 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [0095] Actifs additionnels

La composition selon l'invention peut en outre comprendre une (ou plusieurs) autre(s) substance(s) active(s) permettant d'induire ou d'accélérer la cicatrisation ou pouvant avoir un rôle favorable dans le traitement de la peau ou d'une plaie.

- [0096] Parmi ces substances actives, on peut citer, en particulier, à titre d'exemples :
- les agents favorisant la cicatrisation tels que le rétinol, la vitamine A, la vitamine E, la N-Acétyl Hydroxyproline, les extraits de Centella Asiatica, la papaïne, le silicone, les huiles essentielles de thym, niaouli, romarin, sauge, l'acide hyaluronique, le sucrose octasulfate de potassium, le sucralfate, l'allantoïne, la metformine ;
 - les agents antibactériens tels que les sels ou complexes d'argent (tels les sulfates d'argent, les nitrates d'argent, les sulfamides d'argent ou encore les zéolites à base d'argent), les sels de zinc ou de cuivre, le métronidazole, la néomycine, les pénicillines, l'acide clavulanique, les tétracyclines, la mynocyline, la chlorotétracycline, les aminoglycosides, l'amikacine, la gentamicine, les probiotiques ;
 - les antiseptiques tels que la chlorhexidine, le trichlosan, le biguanide, l'hexamidine, le thymol, le lugol, la povidone iodée, le chlorure de benzalkonium et de benzethonium ;
 - les anti-douleurs tels que le paracétamol, la codéine, le dextropropoxyphène, le tramadol, la morphine et ses dérivés, les corticoïdes et leurs dérivés ;
 - les anesthésiques locaux tels que la lidocaïne, la benzocaïne, la dibucaïne, le chlorhydrate de pramoxine, la bupivacaïne, la mépivacaïne, la prilocaïne, l'étidocaïne ;
 - les anti-inflammatoires comme les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS), l'aspirine ou acide acétylsalicylique, l'ibuprofène, le kétoprofène, le flurbiprofène, le diclofenac, l'acéclophénac, le kétorolac, le méloxicam, le piroxicam, le ténoxycam, le naproxène, l'indométacine, le naproxcinod, le nimésulid, le célécoxib, l'étoricoxib, le parécoxib, le rofécoxib, le valdécoxib, la phénylbutazone, l'acide niflumique, l'acide méfénamique.

[0097] Ces agents actifs pourront être utilisés en une quantité de l'ordre de 0,01 à 20 % en poids, de préférence de 1 à 15 % en poids, et de préférence encore de 2 à 10 % en poids, rapportée au poids total de la composition.

[0098] La présence d'hydrocolloïdes au sein de la composition favorisera le relargage de ces agents actifs.

[0099] Bien entendu, la composition selon l'invention peut aussi comprendre un ou plusieurs autres composés connus pour leur action dans la phase de détergence comme par exemple :

- des enzymes ;
- l'urée.

[0100] Adjuvants

A titre d'adjuvants susceptibles d'être utilisés dans les compositions selon l'invention,

on peut citer des composés connus pour favoriser le relargage des agents actifs, comme par exemple les produits Montanox® 80 ou Sepinov® EMT 10 qui sont couramment utilisés dans les produits URGOTUL® qui incorporent des agents actifs.

- [0101] Ces adjuvants pourront être utilisés en une quantité de l'ordre de 1 à 15% en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [0102] Selon un mode préféré de réalisation, la composition selon l'invention consiste en:
- 2,5 à 20 % d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène
 - 30 à 96,5 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹, et
 - 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm,
- et optionnellement, de particules d'hydrocolloïde, d'agent antioxydant, et/ou d'une ou plusieurs substance(s) active(s) permettant d'induire ou d'accélérer la cicatrisation ou pouvant avoir un rôle favorable dans le traitement des plaies,
- les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0103] Selon un autre mode préféré de réalisation, la composition selon l'invention consiste en :
- 4 à 12 % en poids d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène,
 - 30 à 70 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹,
 - 20 à 70 % en poids d'un plastifiant, et
 - 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm,
- les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [0104] En particulier, les compositions selon l'invention sont exemptes de résines tackifiantes. Par exemple de résine tackifiante, on entend, au sens de la présente demande, que la composition comprend moins de 0,5 % en poids de résine tackifiante, en particulier moins de 0,05 % en poids, et plus préférentiellement moins de 0,005 % en poids.
- [0105] Parmi les résines tackifiantes, on peut mentionner les résines polyterpènes ou terpènes modifiées, les résines de colophane, les résines hydrocarbonées, les mélanges de résines cycliques, aromatiques et aliphatiques.
- Il peut par exemple s'agir de produits commerciaux tels que :
- des résines polycyclopentadiènes hydrogénées commercialisées par la société

ARAKAWA Chemical Industries sous la dénomination ARKON®P,

- des résines commercialisées par la société EXXON Chemical sous la dénomination ESCOREZ® et en particulier la série des résines 5000 qui sont hydrogénées,

- une résine de synthèse formée de copolymères en C5/C9 telle que celle commercialisée par la société CRAY VALLEY sous la dénomination WINGTACK®86, ou une résine à base de polyterpène synthétique telle que celle commercialisée par la société CRAY VALLEY sous la dénomination WINGTACK® 10,

- les résines KRISTALEX® et en particulier KRISTALEX®3105SD et F100 commercialisées par la société EASTMAN, ou Sylvares® SA100 (résine à base d'alpha-méthylstyrène) par la société ARIZONA CHEMICAL, ou encore

- les résines Sukorez® de grades SU-90; SU-100; SU- 100S commercialisées par la société Kolon Industries.

[0106] Selon un mode préféré de réalisation, les compositions selon l'invention sont exemptes d'élastomères de silicones. Par exemple d'élastomères de silicones, on entend, au sens de la présente demande, que la composition comprend moins de 0,1 % en poids d'élastomères de silicones, en particulier moins de 0,01 % en poids, et plus préférentiellement moins de 0,001 % en poids.

[0107] Procédé de préparation des compositions

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées par toute technique connue de l'homme du métier.

[0108] Selon un mode préféré de réalisation, les compositions selon l'invention peuvent être préparées par voie « solvant » ou par voie « fondue ».

[0109] Par voie solvant, on entend, au sens de la présente demande, tout procédé consistant à dissoudre le copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène dans un solvant adapté, ledit solvant étant éliminé par évaporation à l'issue du procédé de préparation de la composition.

[0110] Par voie fondue, on entend tout procédé consistant à faire fondre le copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène pour réaliser le mélange des constituants de la composition. De préférence, le mélange est réalisé dans un mélangeur ou un malaxeur.

[0111] Dans le cadre de la présente invention :

- lorsque le procédé de préparation de la composition est effectué par voie « solvant », le PIB est de préférence présent en une quantité de 80 à 97,5 %, de préférence 80 à 95 % en poids, rapportée au poids total de la composition,

- lorsque le procédé de fabrication de la matrice se fait par voie « fondue », le PIB est de préférence présent en une quantité de 45 à 97,5 %, de préférence 50 à 60 %, préférentiellement de 52 à 58 % de PIB en poids, rapportée au poids total de la composition.

[0112] Selon un mode préféré de réalisation, lorsque le procédé de préparation de la com-

position est effectué par voie « solvant », la composition selon l'invention consiste en :

- 2,5 à 20 % d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène
- 30 à 96,5 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹, et
- 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm,

les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0113] Il est entendu que lorsque le procédé de préparation de la composition est effectué par voie « solvant », le « solvant » utilisé dans le procédé n'entre pas dans la composition.

[0114] .Selon un autre mode préféré de réalisation, lorsque le procédé de préparation de la composition est effectué par voie « fondue », la composition selon l'invention consiste en :

- 4 à 12 % en poids d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène,
- 30 à 70 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol⁻¹ et 3000 g.mol⁻¹,
- 20 à 70 % en poids d'un plastifiant, et
- 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 µm,

les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.

[0115] Matrice élastomérique :

La présente invention a également pour objet une matrice élastomérique obtenue à partir d'une composition telle que décrite précédemment.

[0116] En particulier, la matrice élastomérique est obtenue par formation d'une couche mince, c'est-à-dire présentant une épaisseur de 50 µm à 1 mm, de préférence de 150 µm à 400 µm par calandrage, ou par coulage à chaud de ladite composition, selon des méthodes bien connues de l'homme du métier. La matrice élastomérique peut être enduite sur un support de manière à former un dépôt ajouré ou non. Ainsi, lorsque la matrice élastomérique est destinée à être appliquée sur la peau ou sur une plaie, la matrice pourra avantageusement être enduite de manière à former un dépôt ajouré afin d'obtenir la perméabilité souhaitée.

[0117] Les matrices élastomériques obtenues dans le cadre de la présente invention présentant des propriétés adhésives améliorées, s'apparentant à celles obtenues avec des élastomères de silicone.

[0118] En particulier, les matrices élastomériques selon l'invention présentent une résistance

au cisaillement d'au moins 14 N, de préférence d'au moins 15 N.

[0119] La mesure de la résistance au cisaillement a pour objectif de caractériser la cohésion de la matrice, en mesurant sa résistance lorsqu'elle est soumise à un phénomène de cisaillement linéaire. Elle est réalisée sur des matrices élastomériques obtenues à l'aide d'une presse hydraulique selon le protocole suivant, dont les conditions opératoires sont détaillées en exemple :

On a préchauffé les 2 plateaux de la presse hydraulique. Sur le plateau inférieur de la presse on a déposé un film de polyester siliconé (le côté siliconé étant disposé de façon opposée au plateau inférieur). On a déposé sur cette face environ 20 g d'une des compositions décrites et on a recouvert cette dernière par un film plastique anti-adhérent, par exemple un film de polyester siliconé – fluoré (la face siliconée – fluorée étant disposée au contact de la composition). On a placé 2 cales de 1,2 mm entre les 2 films de polyester aux extrémités du plateau inférieur de la presse et on a soumis l'ensemble à une pression de 200 bars et une température de l'ordre de 90 à 100 °C.

Pour la mesure de la résistance au cisaillement, on a laissé refroidir les plaques ainsi réalisées, et on a contrôlé leurs épaisseurs avec un micromètre de manière à obtenir une maquette dont l'épaisseur de la composition est comprise entre 0,98 mm et 1,08 mm.

[0120] Les matrices élastomériques selon l'invention présentent un tack à la boucle d'au moins 15 cN/cm et une résistance au cisaillement d'au moins 14 N, de préférence d'au moins 15 N.

[0121] Bien évidemment les modes de réalisation particuliers qui viennent d'être décrits peuvent être mis en œuvre séparément ou selon l'une quelconque de leurs combinaisons.

[0122] Les compositions selon l'invention permettent en particulier de réaliser des matrices élastomériques présentant une adhésivité acceptable et un retrait sans douleur lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, la plaie, la muqueuse ou les phanères.

[0123] La présente invention est illustrée dans les exemples non limitatifs présentés ci-après.

Exemples

[0124] Par la suite, on a réalisé des matrices élastomériques à partir des compositions à tester, en appliquant une forte pression à l'aide d'une presse hydraulique selon le protocole suivant :

On a préchauffé à 90°C les 2 plateaux de la presse hydraulique. Sur le plateau inférieur de la presse on a déposé un film de polyuréthane (PU) et un non tissé en polypropylène (la face non tissé en polypropylène étant disposée de façon opposée au plateau inférieur, la face PU étant couvert d'un liner papier). On a déposé sur cette face environ 3,5 g d'une des compositions décrites et on a recouvert cette dernière par un

film de polyester siliconé (le côté siliconé étant disposé au contact de la composition). On a placé 2 cales de 0,25 mm entre les 2 films de polyester aux extrémités du plateau inférieur de la presse et on a soumis l'ensemble à une pression de 200 bars et une température de l'ordre de 90 à 100 °C.

On a laissé refroidir les matrices ainsi réalisées, retiré le liner papier situé sur le film PU, sur la face opposée au non-tissé, et on a contrôlé leurs épaisseurs avec un micromètre de manière à obtenir une maquette dont l'épaisseur est de l'ordre de 210 à 260 µm sans le polyester siliconé.

[0125] Mesure de la résistance au cisaillement

Par la suite, on a réalisé des matrices polymériques à partir des compositions à tester, en appliquant une forte pression à l'aide d'une presse hydraulique selon le protocole suivant :

On a préchauffé les 2 plateaux de la presse hydraulique. Sur le plateau inférieur de la presse on a déposé un film de polyester siliconé (le côté siliconé étant disposé de façon opposée au plateau inférieur). On a déposé sur cette face environ 20 g d'une des compositions décrites et on a recouvert cette dernière par un film plastique anti-adhérent, par exemple un film de polyester siliconé – fluoré (la face siliconée – fluorée étant disposée au contact de la composition). On a placé 2 cales de 1,2 mm entre les 2 films de polyester aux extrémités du plateau inférieur de la presse et on a soumis l'ensemble à une pression de 200 bars et une température de l'ordre de 90 à 100 °C.

On a laissé refroidir les plaques ainsi réalisées, et on a contrôlé leurs épaisseurs avec un micromètre de manière à obtenir une maquette dont l'épaisseur de la composition est de l'ordre du mm compris entre 0,98 mm et 1,08 mm.

Cette méthode a pour objectif de caractériser la résistance de certains matériaux lorsqu'ils sont soumis à un phénomène de cisaillement linéaire.

[0126] APPAREILLAGE, MATERIELS, REACTIFS

- Dynamomètre
- Plaquettes : deux plaquettes en acier inoxydable rectangulaires par éprouvette à tester (dimension possible : 25 x 100 x 2 mm)
- Matériau de maintien : Complexe adhésif double face + Teslin SP600 commercialisé par la société PPG Teslin.
- Cales de compensation : deux cales d'épaisseur connue et identique par échantillon à tester (ou association de cales d'épaisseur permettant d'obtenir deux fois la même épaisseur). Chaque cale ou association doit être de l'épaisseur de l'échantillon à tester et du matériau de maintien de l'échantillon le cas échéant.

[0127] ECHANTILLONNAGE ET/OU CONDITIONNEMENT

Nombre d'échantillons ≥ 3

Conditionnement des échantillons pendant au moins 24h à 23°C \pm 2 °C et 50% \pm

15% d'Humidité Relative.

[0128] MODE OPERATOIRE

[0129] Préparation des éprouvettes :

Coller le matériau de maintien sur une extrémité de la première plaquette métallique de sorte qu'il recouvre la plaquette métallique sur une longueur $L = 20$ mm.

Puis appuyer afin de bien faire adhérer le matériau de maintien et découper le surplus au ras de la plaquette métallique.

Répéter l'opération sur la deuxième plaquette métallique (longueur du matériau de maintien identique à la première plaquette).

Découper une bande de l'échantillon à tester (d'épaisseur 1 mm) de largeur $l = 25$ mm (largeur identique à celle des plaquettes métalliques).

Coller l'échantillon à tester sur le matériau de maintien d'une plaquette métallique, puis découper le surplus de la bande d'échantillon au ras de la plaquette métallique de sorte que l'échantillon à tester soit bien de longueur $L = 20$ mm, et coller sur l'échantillon la zone avec le matériau de maintien de la seconde plaquette métallique.

[0130] Mesure :

Marquer les plaquettes métalliques à la limite métal/ échantillon

Appliquer un poids sur la zone à tester (zone de 20×25 mm) :

- 1 kg pendant 15 secondes

Fixer délicatement le dispositif avec les cales de compensation dans les mâchoires du dynamomètre (faire attention à l'épaisseur des cales de compensation, tout le dispositif doit être plan afin que la contrainte de cisaillement s'exerce bien dans le plan vertical).

[0131] Tester l'éprouvette :

- 45 secondes après avoir retiré le poids

Procéder à l'essai de cisaillement jusqu'à la rupture de l'éprouvette à la vitesse :

- $v = 10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1} \pm 0,5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$

Enregistrer la courbe force/ déplacement

Vérifier que l'échantillon n'a pas glissé sur les plaquettes à l'aide des marques réalisées précédemment

Vérifier qu'il s'agit bien d'une rupture de cohésion.

[0132] EXPRESSION DES RESULTATS :

Le résultat s'exprime sous la forme de la résistance nécessaire à la rupture de l'éprouvette en N (à 10^{-1} près).

[0133] Les matrices élastomériques selon l'invention présentent une résistance au cisaillement d'au moins 14 N, de préférence d'au moins 15 N.

[0134]

[Tableaux1]

Composé (%)	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3	Exemple 4
Safinol® V190	55	52,2	49,5	46,7
Kraton® G1654	6	5,7	5,4	5,1
Pionier® 7860	38,8	36,9	34,9	33
Taftic® HU-720SF		5	10	15
Irganox® 1010	0,2	0,2	0,2	0,2
Résistance au cisaillement Force rupture (N)	13,53	17,12	21,55	23,40

[0135] Les matrices élastomériques selon l'invention présentent une excellente cohésion par le biais d'une résistance au cisaillement d'au moins 14 N, de préférence d'au moins 15 N.

[0136] La matrice obtenue au moyen de la composition de l'exemple 1 (comparatif) ne comprend pas de particules de polymère réticulé Taftic® HU-720SF et présente une moins bonne résistance au cisaillement, ce qui se traduit par une moins bonne cohésion.

Revendications

- [Revendication 1] Composition comprenant :
- 2,5 à 20 % d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène
 - 30 à 96,5 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol^{-1} et 3000 g.mol^{-1} , et
 - 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre $0,005$ et $1,0 \mu\text{m}$,
- les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la quantité en copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène est comprise entre 3 et 15 % en poids, préférentiellement entre 3,5 et 10 %, plus préférentiellement entre 4 et 8 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce que le copolymère tribloc du type styrène–oléfine saturée–styrène est un SEBS ou un SEEPS.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le PIB est présent en une quantité de 30 à 65%, préférentiellement 40 à 60 %, plus préférentiellement de 45 à 55 % de PIB en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le poids moléculaire en nombre du PIB se situe entre 700 g.mol^{-1} et 3000 g.mol^{-1} , de préférence entre 750 g.mol^{-1} et 1500 g.mol^{-1} , plus préférentiellement entre 800 g.mol^{-1} et 1400 g.mol^{-1} , encore plus préférentiellement entre 850 g.mol^{-1} et 1300 g.mol^{-1} , davantage préférentiellement entre 900 g.mol^{-1} et 1200 g.mol^{-1} .
- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que les particules de polymère réticulé présentent une taille moyenne comprise entre $0,1$ et $100 \mu\text{m}$, de préférence entre $0,3$ et $64 \mu\text{m}$.
- [Revendication 7] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère réticulé est préparé à partir d'acrylonitrile ou d'acide méthacrylique.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le polymère réticulé est préparé à partir d'au moins

un monomère d'acrylate d'alkyle, notamment choisi parmi les monomères d'acrylate d'isooctyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle, d'acrylate de butyle, d'acrylate de sec-butyle, du méthyle butyle acrylate, du 4-méthyl 2-pentyl acrylate, ou d'acrylate de vinyle.

- [Revendication 9] Composition comprenant :
- 4 à 12 % en poids d'un copolymère tribloc styrène – oléfine saturée – styrène,
 - 30 à 70 % en poids d'un polyisobutène de poids moléculaire en nombre compris entre 700 g.mol^{-1} et 3000 g.mol^{-1} ,
 - 20 à 70 % en poids d'un plastifiant, et
 - 1 à 25 % en poids de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 μm ,
- les pourcentages étant exprimés en poids, par rapport au poids total de la composition.
- [Revendication 10] Composition selon la revendication 9, caractérisée en ce que le plastifiant est présent en une quantité de 20 à 70 %, préférentiellement de 25 à 50 %, plus préférentiellement de 30 à 40 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [Revendication 11] Composition selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisée en ce que le plastifiant est une huile, de préférence une huile minérale.
- [Revendication 12] Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend une ou plusieurs substance(s) active(s) permettant d'induire ou d'accélérer la cicatrisation ou pouvant avoir un rôle favorable dans le traitement des plaies, en particulier en une quantité comprise entre 0,01 et 20 % en poids, de préférence entre 1 et 15 % en poids, rapportée au poids total de la composition.
- [Revendication 13] Matrice élastomérique, caractérisée en ce qu'elle est obtenue à partir d'une composition selon l'une des revendications 1 à 12, de préférence par formation d'une couche présentant une épaisseur de 50 μm à 1 mm, de préférence de 150 μm à 400 μm par calandrage, ou par coulage à chaud de ladite composition.
- [Revendication 14] Matrice élastomérique selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle se présente sous forme d'un dépôt ajouré.
- [Revendication 15] Dispositif, de préférence pansement, caractérisé en ce qu'il comprend une matrice élastomérique l'une des revendications 13 ou 14.
- [Revendication 16] Utilisation de particules d'un polymère réticulé ayant une densité de

groupement carboxylate comprise entre 2,0 et 12,0 meq/g et une taille de pore moyenne comprise entre 0,005 et 1,0 μm pour améliorer la cohésion d'une matrice élastomérique obtenue à partir d'une composition selon l'une des revendications 1 à 12.



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 874320
FR 1908880

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	EP 3 357 517 A1 (B BRAUN MEDICAL SAS [FR]) 8 août 2018 (2018-08-08) * revendications 1,10,12 * -----	1-16	C08L23/22 C08L53/00 C08L33/00 C08J3/24
A	EP 0 130 061 A1 (SQUIBB & SONS INC [US]) 2 janvier 1985 (1985-01-02) * le document en entier * -----	1-16	C08L91/00 C09J7/38 A61K47/32 A61P17/02
A	US 6 270 794 B1 (CILENTO RODOLFO D [US] ET AL) 7 août 2001 (2001-08-07) * le document en entier * -----	1-16	A61L15/24 A61F13/00
A	US 6 080 797 A (NISHIDA RYOSUKE [JP]) 27 juin 2000 (2000-06-27) * le document en entier * -----	1-16	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09J A61L A61F C08L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 mai 2020		Iraegui Retolaza, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1908880 FA 874320**

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

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 25-05-2020

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

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 3357517	A1	08-08-2018	CA 2993691 A1	03-08-2018
			CN 108384510 A	10-08-2018
			EP 3357517 A1	08-08-2018
			FR 3062572 A1	10-08-2018
			JP 2018130538 A	23-08-2018
			RU 2018103444 A	30-07-2019
			US 2018221534 A1	09-08-2018
			ZA 201800681 B	19-12-2018

EP 0130061	A1	02-01-1985	AU 578612 B2	03-11-1988
			CA 1225764 A	18-08-1987
			DD 223459 A5	12-06-1985
			DE 3473731 D1	06-10-1988
			DK 311384 A	28-12-1984
			EP 0130061 A1	02-01-1985
			ES 8602898 A1	01-12-1985
			IE 58125 B1	14-07-1993
			IL 72163 A	30-10-1987
			JP H0678507 B2	05-10-1994
			JP S6020976 A	02-02-1985
			KR 850000244 A	26-02-1985
			NO 163234 B	15-01-1990
			NZ 208566 A	12-11-1986
US 4551490 A	05-11-1985			

US 6270794	B1	07-08-2001	AUCUN	

US 6080797	A	27-06-2000	DE 19928844 A1	05-01-2000
			GB 2339198 A	19-01-2000
			JP 4062778 B2	19-03-2008
			JP 2000017101 A	18-01-2000
			US 6080797 A	27-06-2000
			US 6387970 B1	14-05-2002
