

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 149 011

21 N° d'enregistrement national : 23 05083

51 Int Cl⁸ : C 08 G 77/455 (2023.01), C 08 G 77/06, C 09 J 183/
10, A 61 L 15/26, A 61 F 13/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.05.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 29.11.24 Bulletin 24/48.

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) : UNIVERSITE DE BORDEAUX (EPSCP) —
FR, ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE
INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS Régie d'une collec-
tivité locale à caractère administratif — FR, INSTITUT POLY-
TECHNIQUE DE BORDEAUX (EPSCP) — FR, CNRS (EPA)
— FR et URGO RECHERCHE INNOVATION ET DEVELOP-
PEMENT (SASU) — FR.

72 Inventeur(s) : PERNOT Jean-Marc, VIDIL Thomas,
CRAMAIL Henri, CLAIR Charles, LEIBLER Ludwik et
LABOUSSE Matthieu.

73 Titulaire(s) : INSTITUT POLYTECHNIQUE DE BOR-
DEAUX (EPSCP), UNIVERSITE DE BORDEAUX (EPSCP),
CNRS (EPA), URGO RECHERCHE INNOVATION ET DEVE-
LOPPEMENT (SASU), ECOLE SUPERIEURE DE PHYSIQUE
ET DE CHIMIE INDUSTRIELLES DE LA VILLE DE PARIS
Régie d'une collectivité locale à caractère administratif.

74 Mandataire(s) : CABINET BEAU DE LOMENIE.

54 Copolymères contenant des parties polydiméthylsiloxane (PDMS).

57 Copolymères contenant des parties polydiméthylsi-
loxane (PDMS)

La présente invention concerne un procédé de synthèse d'un copolymère tribloc comprenant les étapes suivantes : (1) réaction entre (A) un polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins deux groupes terminaux amine, soit des groupes amine primaire (-NH₂) et/ou amine secondaire (-NH(alkyle)), et (B) un excès molaire, par rapport à toutes les molécules de type (A), d'une molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O), afin d'obtenir un prépolymère terminé par des groupes isocyanate ; (2) réaction entre le prépolymère obtenu à l'étape (1) et un polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂), le nombre de moles de polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂) étant au moins équivalent au nombre de moles de groupes isocyanate (-N=C=O) dans le prépolymère obtenu à l'étape (1).

La présente invention concerne également un copolymère tribloc ainsi obtenu et l'utilisation du celui-ci dans des pansements.

FR 3 149 011 - A1



Description

Titre de l'invention : Copolymères contenant des parties polydiméthylsiloxane (PDMS)

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne de nouveaux copolymères contenant des parties polydiméthylsiloxane (PDMS), l'utilisation de tels copolymères dans des produits adhésifs destinés à être appliqués sur la peau, les plaies, les phanères et/ou les muqueuses, et des pansements comprenant une matrice élastomérique obtenue à partir de tels copolymères.

Technique antérieure

[0002] Les élastomères de silicone 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 dans un contexte médical, 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. 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. Des silicones peuvent être utilisées en bordure de pansement ou en contact direct avec la plaie à traiter.

[0003] 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. En outre, de par la nature des composants entrant dans leur composition et leur procédé d'obtention, les élastomères de silicone sont onéreux.

[0004] Dans le cadre général de copolymères adhésifs contenant des parties polydiméthylsiloxane (PDMS), non limités à des applications adhésives de type médical comme dans des pansements, parmi les technologies antérieures mettant en œuvre des polysiloxanes liés à d'autres segments polymères par l'intermédiaire de groupes isocyanates ou amides, on peut citer :

- les demandes US 2006/194937 et US 2006/036055 qui décrivent des polydiméthylsiloxane (PDMS) terminés par des groupes amino (bisaminométhyl), mis à réagir avec des diisocyanates ;

- les demandes US 2013/225768 et US 2007/148475 qui décrivent une technologie comprenant la réaction d'une PDMS diamine avec le diéthyl oxalate, le produit issu de

cette réaction pouvant ensuite être mis en réaction avec des diamines comme l'éthylène diamine.

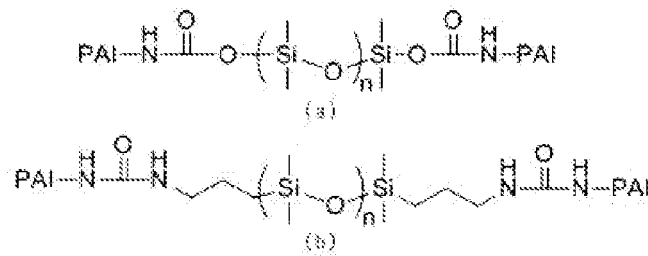
- le brevet US 6 090 902 qui décrit des poly(éthylène-butylène) avec des groupes en position terminale portant un résidu isocyanate, obtenu avec le méthacryloyl isocyanate, le polymère en résultant étant ensuite mis à réagir avec un PDMS portant un groupe méthacryl, en présence de l'acrylate de 2-éthylhexyle ;

- la demande US 2021/0009880 qui décrit des copolymères polyoléfine-polydiorganosiloxane, la voie de synthèse utilisée passant par la préparation de polyéthylène avec des groupes $-\text{SiMe}_2\text{H}$ en position terminale, pouvant réagir avec des groupes Si-OH portés en position terminale par des PDMS ;

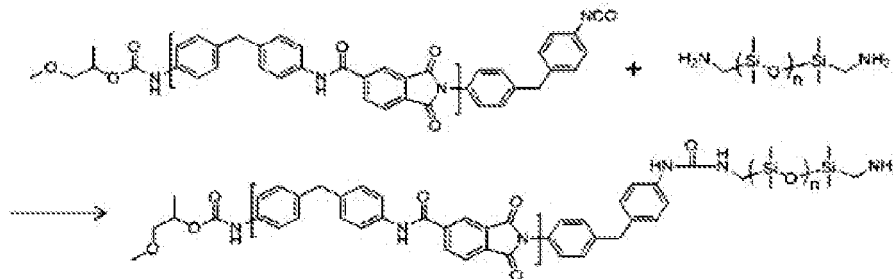
[0005] - la demande WO 2014/123775 qui décrit des copolymères polysiloxane-polyamide dont la liaison est réalisée par polymérisation de diacides et de diamines (tels que l'hexaméthylènediamine (HMDA) et l'acide adipique pour le Nylon 6,6) avec l'incorporation en fin de réaction d'acide undécylénique (UDA), introduisant une double liaison $\text{C}=\text{C}$ pouvant réagir avec un groupe $-\text{SiH}$ d'un siloxane ;

- la demande CN109384930 qui décrit un copolymère bloc de polyamide à base de chaîne linéaire aliphatique (abrégé en anglais) et de polysiloxane ;

- la demande KR20170032726 qui décrit un copolymère tribloc polyamideimide-polydiméthylsiloxane-polyamideimide (PAI-PDMS-PAI):



[0006] - la demande KR20160146250) qui décrit des polymères comme suit :



[0007] La présente invention vise à mettre au point des copolymères spécifiques dont le procédé de fabrication est simple et peu coûteux. La compatibilité des précurseurs est un élément pertinent pour une synthèse efficace des polymères. S'agissant du produit copolymère obtenu, en même temps qu'une température de fusion qui permet une uti-

lisation dans des conditions « hot melt » pratiques avec une température de transition solide-liquide appropriée, il convient de disposer de copolymères dont la température de fusion est pleinement réversible et les propriétés mécaniques stables dans le temps, l'instabilité dans ces propriétés étant en général révélatrice de réactions telles que des réticulations supplémentaires qui surviennent après la synthèse initiale du copolymère.

[0008] La présente invention porte non seulement sur des copolymères spécifiques mais également sur une matrice élastomérique obtenue à partir de tels copolymères. Enfin la présente invention concerne un pansement comprenant une telle matrice élastomérique.

[0009] <Exposé de l'invention>

[0010] Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention est donc relative à un procédé de synthèse d'un copolymère tribloc comprenant les étapes suivantes :

(1) réaction entre (A) un polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins deux groupes terminaux amine, soit des groupes amine primaire (-NH₂) et/ou amine secondaire (-NH(alkyle)), et (B) un excès molaire, par rapport à toutes les molécules de type (A), d'une molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O), afin d'obtenir un prépolymère terminé par des groupes isocyanate ;

(2) réaction entre le prépolymère obtenu à l'étape (1) et un polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂), le nombre de moles de polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂) étant au moins équivalent au nombre de moles de groupes isocyanate (-N=C=O) dans le prépolymère obtenu à l'étape (1).

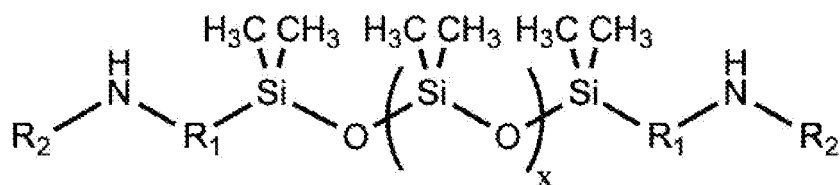
[0011] Selon une caractéristique particulière de l'invention, l'étape (2) étant réalisée à une température minimale Tf d'au moins 100°C, de préférence au moins 130°C.

[0012] Selon une caractéristique particulière de l'invention, dans le procédé de synthèse d'un copolymère tribloc:

- dans l'étape (1), une réaction est réalisée, de préférence à une température d'au moins 25 °C et d'au plus 50 °C, entre au moins un polydiméthylsiloxane de formule

(A)

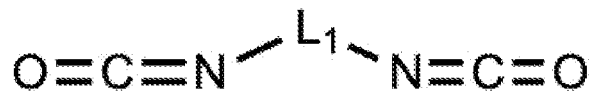
[Chem. 1]



(A)

et au moins un diisocyanate de formule (B) :

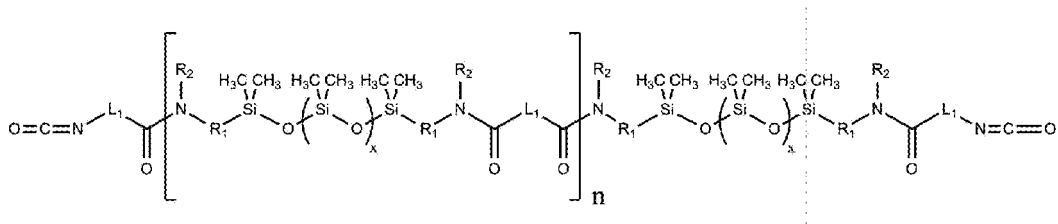
[Chem. 2]



(B)

avec un rapport molaire (B)/(A) > 1, pour obtenir un prépolymère terminé par des groupes isocyanate de formule (C) :

[Chem. 3]



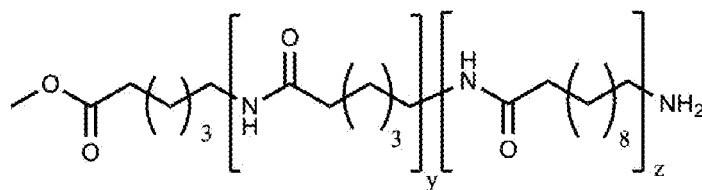
(C)

dans laquelle

- x représente un nombre entier supérieur ou égale à 10 ;
- n représente un nombre entier supérieur ou égale à 1 ;
- R₁ et R₂ représentent des groupes hydrocarbonés saturés, linéaires ou ramifiés ; et
- L₁ représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins une double liaison et/ou au moins un cycle aromatique ;

et dans l'étape (2), une réaction est réalisée entre le prépolymère (C) obtenu à l'étape (1) et un polyamide semi-cristallin de température de fusion T_f et comprenant un groupe terminal amine (-NH₂), de formule (D) :

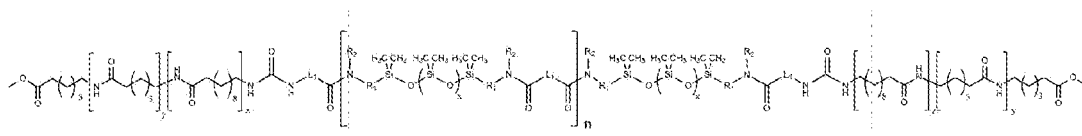
[Chem. 4]



(D)

avec un rapport molaire (D) / (C) de plus de 0 et de moins de 4, de préférence (D) / (C) étant environ ou égal à 2, à une température de réaction T > T_f, pour obtenir le copolymère tribloc de formule (E) :

[Chem. 5]



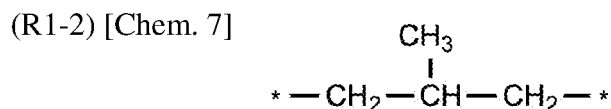
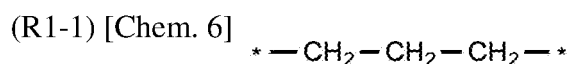
(E)

dans laquelle

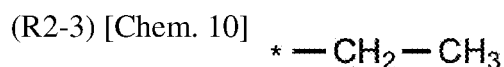
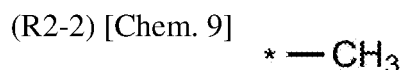
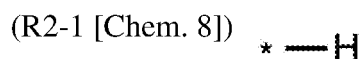
- y et z représentent des nombres compris entre 0 et 100 ;

- T_f représente une température supérieure ou égale à 100 °C.

[0013] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, un polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé dans l'étape (1) comprend au moins deux groupes terminaux amine primaire ($-\text{NH}_2$), et de préférence comprend des groupes terminaux $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ et/ou $-(\text{CH}_2)-(\text{CH})\text{CH}_3-(\text{CH}_2)\text{NH}_2$, et/ou R1 peut être choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un point de branchement :



[0014] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, le polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé dans l'étape (1) comprend au moins deux groupes terminaux amine secondaire, de préférence des groupes $-\text{NH}(\text{éthyle})$ ou $-\text{NH}(\text{méthyle})$ et/ou R2 peut être choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un point de branchement :



[0015] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, le polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé comprend au moins deux groupes terminaux amine, présente une masse moléculaire en nombre (M_n) d'au moins 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et au plus 150,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, de préférence d'au moins

800 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et d'au plus 50000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, et/ou le nombre d'unités x est d'au moins 10 et d'au plus 900.

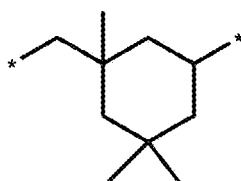
[0016] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, la molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate ($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$) est choisie parmi des diisocyanates alkyles, des diisocyanates aromatiques ou des diisocyanates alicycliques.

[0017] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, L1 est une structure hydrocarbure telle qu'au moins 4 et au plus 12 atomes de carbone séparent les deux points de branchement par la voie la plus courte, et de préférence L1 est choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un atome de carbone faisant partie de la structure L1 et étant également un point de branchement :

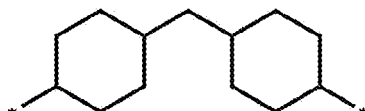
(L1-1) [Chem. 11]



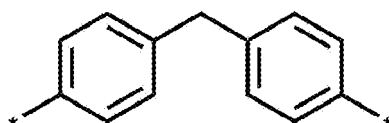
(L1-2) [Chem. 12]



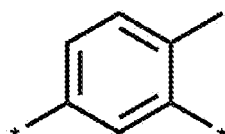
(L1-3) [Chem. 13]



(L1-4) [Chem. 14]



(L1-5) [Chem. 15]



[0018] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, la molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O) est un diisocyanate alkyle dont les groupes isocyanates sont en position terminale, et de préférence le diisocyanate d'hexaméthylène.

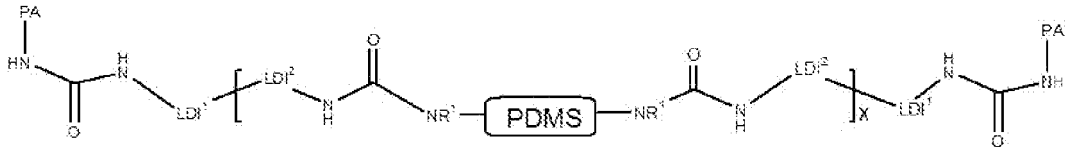
[0019] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, dans l'étape (1), la quantité utilisée de la molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O) correspond à une valeur (n+1) en nombre de moles, n'étant le nombre de moles de polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins deux groupes terminaux amine (-NH₂).

[0020] De manière préférentielle dans l'exécution d'un procédé de synthèse selon l'invention, le polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂) utilisé dans l'étape (2) est choisi parmi : un polyamide copolymère contenant des unités de 6 et de

11 atomes de carbones, de préférence un copolymère entre l'acide 6-aminohexanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque et/ou entre le caprolactam et l'acide 11-aminoundécanoïque.

[0021] Selon un deuxième aspect, la présente invention concerne un copolymère tribloc obtenu selon le procédé de l'invention. Un copolymère selon la présente invention peut aussi être un copolymère tribloc présentant la structure suivante :

[Chem. 16]



dans lequel :

- chaque groupe (LDI¹-LDI²) correspond à un groupe alkyle, aromatique ou alicyclique, et de préférence est une structure hydrocarbure telle qu'au moins 4 et au plus 12 atomes de carbone séparent les deux points de branchement par la voie la plus courte, et de préférence choisi parmi les groupes (L1-1) à (L1-5) ;

- chaque groupe R¹ correspond à H, Me ou Et ;

- le polydiméthylsiloxane (PDMS) est connecté à des groupes -NR¹- par réaction d'une liaison -(CH₂)₃NH₂ et/ou -(CH₂)-(CH)CH₃-(CH₂)NH₂ terminale d'un PDMS de départ ;

- PA désigne un polyamide.

[0022] Selon un troisième aspect, la présente invention concerne l'utilisation d'un copolymère tribloc selon la présente invention dans des produits adhésifs destinés à être appliqués sur la peau, les plaies, les phanères et/ou les muqueuses.

[0023] Selon un troisième aspect, la présente invention concerne un pansement comprenant une matrice élastomérique obtenue à partir du copolymère tribloc selon la présente invention. De préférence, dans un pansement selon la présente invention, la matrice élastomérique possède des trous traversants. Dans des pansements préférés selon la présente invention, la matrice élastomérique contient en outre un ou plusieurs principes actifs pour le traitement d'une plaie, les principes actifs étant choisis dans le groupe constitué par : des antibactériens, des antiseptiques, des anti-douleurs, des anti-inflammatoires, des actifs favorisant la cicatrisation, et les anesthésiques. Dans des pansements préférés selon la présente invention, la matrice élastomérique obtenue à partir du copolymère tribloc est présente sous la forme d'une bordure adhésive permettant la fixation du pansement sur la peau qui entoure une plaie à traiter. Dans des pansements préférés selon la présente invention, la matrice élastomérique obtenue

à partir du copolymère tribloc est présente sous la forme d'un film ayant une épaisseur d'au moins 20 μm et d'au plus 50 μm .

[0024] <Brève description des dessins>

[0025] [Fig.1] La [Fig.1] représente un schéma de synthèse de triblocs SC-b-PDMS_{urée}-b-SC selon la présente invention.

[Fig.2] La [Fig.2] représente la structure (A) et l'analyse DSC (B) du polyamide utilisé.

[Fig.3] La [Fig.3] représente les structures et analyses DSC des polyéthylènes utilisés : PE_{NH₂} (A), PE_{NH-hexyle} (B) et PE_I (C).

[Fig.4] La [Fig.4] représente des thermogrammes de prépolymères urée : cycles de refroidissement (A) et de chauffe (B).

[Fig.5] La [Fig.5] représente une étude des propriétés rhéologiques du prépolymère urée 1 en fonction de la température.

[Fig.6] La [Fig.6] représente les propriétés rhéologiques des prépolymères urée lors d'un cycle de chauffe.

[Fig.7] La [Fig.7] représente les thermogrammes du PE_{NH₂}, du prépolymère urée et du système triblocs PE-b-PDMS_{urée}-b-PE : cycles de refroidissement (A) et de chauffe (B).

[Fig.8] La [Fig.8] représente les propriétés rhéologiques du système PE-b-PDMS_{urée}-b-PE avant (A) et après ajout du PE (B) lors d'un cycle de chauffe.

[0026] [Fig.9] La [Fig.9] représente les thermogrammes du PA_{NH₂}, du prépolymère urée et du système triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA : cycles de refroidissement (A) et de chauffe (B).

[Fig.10] La [Fig.10] représente les propriétés rhéologiques du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA avant (A) et après ajout du PA (B) lors d'un cycle de chauffe.

[Fig.11] La [Fig.11] représente un schéma réactionnel de la polyaddition du PDMS_{end NH₂} sur l'HDI.

[Fig.12] La [Fig.12] représente un schéma réactionnel de la polyaddition du PA6-11 sur le prépolymère PDMS_{urée}.

[Fig.13] La [Fig.13] représente un thermogramme DSC du prépolymère PDMS_{urée}

[Fig.14] La [Fig.14] représente un thermogramme DSC du tribloc PA-b-PDMS_{urée}-b-PA.

[Fig.15] La [Fig.15] représente les modules G' et G'' du PA-b-PDMS_{urée}-b-PA en fonction de la température au cours d'un cycle de chauffe.

[Fig.16] La [Fig.16] représente la courbe de contrainte en fonction de l'allongement du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA.

[Fig.17] La [Fig.17] représente un schéma réactionnel de la synthèse en deux étapes de PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA.

[Fig.18] La [Fig.18] représente un thermogramme DSC d'un tribloc PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA.

[Fig.19] La [Fig.19] représente les propriétés rhéologiques du système PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA lors du second cycle de chauffe.

[Fig.20] La [Fig.20] représente un schéma réactionnel de la synthèse en deux étapes de PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA.

[Fig.21] La [Fig.21] représente les modules de conservation des prépolymères urée/urée éthylée en fonction de la fraction en urée à température ambiante.

[Fig.22] La [Fig.22] représente l'évolution de G' en fonction de la fraction en urée à 25 °C (A) ; température de transition sol/liq en fonction de la fraction en urée (B).

[Fig.23] La [Fig.23] représente une courbe de contrainte en fonction de la déformation (A), allongement max (B) et modules d'élasticité en fonction du % de groupement urée (C) des systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA.

[0027] <Description des modes de réalisation>

[0028] Les copolymères triblocs selon la présente invention comprennent un polydiméthylsiloxane (PDMS), lié par des zones dérivées d'isocyanate à un polyamide. Dans le cadre de la présente invention, pour la préparation de tels copolymères, la compatibilité des précurseurs PDMS et polyamide est un élément pertinent pour une synthèse efficace des polymères. La partie polyamide peut fortement influencer les propriétés mécaniques finales du matériau (module élastique élevé, très faible déformation sous contrainte). En même temps que la question des propriétés mécaniques finales, il est à noter qu'un but est également de préparer des copolymères contenant un bloc polysiloxane (tel que PDMS) et des blocs semi-cristallins, de sorte que les nodules semi-cristallins soient des nœuds de réticulation physiques, qui peuvent être réversiblement formés et détruits en appliquant des rampes de température adaptées, permettant ainsi de passer réversiblement d'un état « solide élastique » à un état « liquide visqueux ». De préférence, les blocs semi-cristallins présenteront une température de fusion qui se situe dans la gamme de températures visée d'au moins 100 °C et d'au plus 140 °C. Dans ce contexte, il a été observé par les inventeurs que certains produits obtenus à partir de précurseurs PDMS ayant des groupements hydroxyles le long de la chaîne et des groupements époxydes terminaux, transformés en copolymère par réaction avec une diamine secondaire telle que la N-N-diméthyl-1,6-hexanediamine, ne sont pas satisfaisants dans un contexte industriel car la transition liquide-solide des matériaux n'est pas réversible. Il semble qu'une réaction parasite conduise à la réticulation chimique (i.e. irréversible) des matériaux. Ainsi, après une durée de stockage de quelques semaines, les matériaux ne peuvent plus être fondus sous forme d'un liquide visqueux. Ils ne peuvent plus être facilement solubilisés dans un solvant non plus. Les inventeurs postulent que les groupements hydroxyles pendants sont impliqués dans une

réaction parasite conduisant à la réticulation de la phase PDMS, notamment avec des groupements époxy résiduels, ou encore avec les fonctions ester terminales du polyamide (PA).

[0029] Selon la présente invention, on fait d'abord réagir un PDMS terminé par des fonctions amines, avec un espaceur diisocyanate, un exemple préféré de diisocyanate étant le diisocyanate d'hexaméthylène. Le rapport entre réactifs est choisi de sorte que les prépolymères PDMS_{urée} soient terminés par des fonctions isocyanates. La seconde étape de synthèse consiste alors à additionner le polymère semi-cristallin mono-fonctionnel, terminé par une fonction NH₂, qui va pouvoir réagir avec les fonctions isocyanates terminales de prépolymères PDMS, pour conduire à la formation de copolymères triblocs SC-b-PDMS_{urée}-b-SC,

où SC = semi-cristallin. L'approche est décrite dans la [Fig.1].

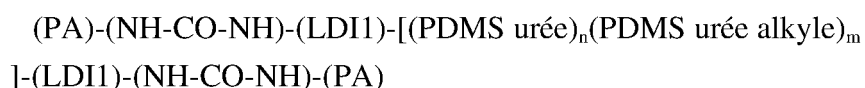
[0030] Il est considéré que les potentiels avantages de cette approche sont multiples :

1. Les fonctions urée sont connues pour développer des liaisons hydrogènes fortes (N-H ... O). Leur présence le long de la chaîne de PDMS devrait permettre de développer des interactions physiques intra-chaîne au sein de la phase PDMS, ce qui devrait en retour la rendre plus cohésive. Cela devrait améliorer les propriétés mécaniques du matériau, en particulier ses taux de déformation à la rupture.

2. Les fonctions urée sont polaires et devraient donc permettre d'observer une bonne compatibilisation réactive entre les prépolymères PDMS_{urée} et le polyamide, PA.

[0031] Dans un mode particulièrement préférentiel de la présente invention, la partie polyamide (PA) utilisée dans la préparation du copolymère de l'invention est un copolymère PA_{6/11} contenant des unités mixtes à 6 carbones et à 11 carbones. Un polymère de ce type est disponible commercialement, fourni par ARKEMA sous le nom commercial APOLYA, avec des proportions de PA₆ et de PA₁₁ d'environ 0.3 et 0.7 respectivement (en masse) avec une masse molaire M_n = 2500 g.mol⁻¹, terminé à une extrémité par une fonction amine primaire et à l'autre par une fonction méthyl ester (voir [Fig.2], partie A).

[0032] Selon un aspect, la présente invention concerne un copolymère tribloc présentant la structure suivante :



dans laquelle :

PA représente un bloc polyamide ;

NH-CO-NH représente une liaison urée ;

LDI1 représente un groupe de liaison (ou « linker ») pouvant être dérivé d'une partie de chaîne de diisocyanate ;

la partie -[(PDMS_{urée})_n(PDMS_{urée} alkyle)_m]- représente une entité comprenant n

groupes de PDMS intégrés dans le copolymère par des groupes urée et m groupes de PDMS intégrés dans le copolymère par des groupes urée alkyle, n et m étant des nombres entiers et les groupes PDMS urée et PDMS urée alkyle étant présents en blocs séparés ou se mélangeant dans la chaîne constituant la partie

$-(\text{PDMS urée})_n(\text{PDMS urée alkyle})_m-$;

les éléments (PDMS urée) ayant des unités répétées représentées par la formule

$-(\text{LDI2})-(\text{NH-CO-NH})-(\text{LSX1})-(\text{PDMS})-(\text{LSX1})-(\text{NH-CO-NH})-(\text{LDI2})-$

dans laquelle :

LDI2 représente un linker pouvant être dérivé d'une partie de chaîne de diisocyanate ;

NH-CO-NH représente une liaison urée ;

LSX1 représente un linker entre le groupe urée et l'atome de silicium à la fin de la chaîne de poly(diméthyl)siloxane (PDMS) ;

les éléments [(PDMS urée alkyle) ayant des unités répétées représentées par la formule

$-(\text{LDI2})-(\text{NH-CO-NR})-(\text{LSX2})-(\text{PDMS})-(\text{LSX2})-(\text{NH-CO-NR})-(\text{LDI2})-$

dans laquelle :

LDI2 représente un linker pouvant être dérivé d'une partie de chaîne de diisocyanate ;

NH-CO-NR représente une liaison urée alkyle, R étant un groupe alkyle d'au moins 2 atomes de carbone, de préférence éthyle ;

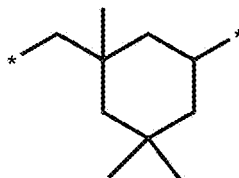
LSX2 représente un linker entre le groupe urée et l'atome de silicium à l'extrémité de la chaîne de poly(diméthyl)siloxane (PDMS).

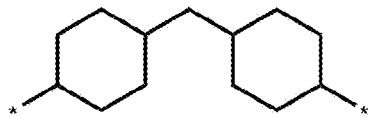
[0033] Selon l'aspect de l'invention cité plus haut, de préférence les éléments linkers combinés LDI1-LDI2, LSX1 et LSX2 correspondent chacun à un groupe alkyle, aromatique ou alicyclique, et de préférence à une structure hydrocarbonée telle qu'au moins 4 et au plus 12 atomes de carbone séparent les deux points de branchement par la voie la plus courte, et de préférence les linkers LDI1-LDI2, LSX1 et LSX2 correspondent à un group L1 choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un atome de carbone faisant partie de la structure L1 et également un point de branchement :

(L1-1) [Chem. 17]

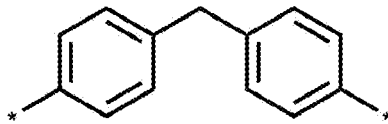


(L1-2) [Chem. 18]

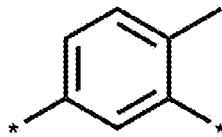




(L1-4) [Chem. 20]



(L1-5) [Chem. 21]



Selon cet aspect, le(s) polydiméthylsiloxane(s) (PDMS) présent(s), à une ou plusieurs unités dans la structure globale du copolymère, présentent pour chaque unité PDMS (utilisée lors de la synthèse) une masse moléculaire en nombre (Mn) d'au moins 500 g.mol⁻¹ et au plus 150,000 g.mol⁻¹, de préférence d'au moins 800 g.mol⁻¹ et d'au plus 50000 g.mol⁻¹, et/ou le nombre d'unités x est d'au moins 10 et d'au plus 900.

[0034] <Matrice élastomérique>

[0035] Selon un aspect, la présente invention concerne une matrice élastomérique obtenue à partir des copolymères triblocs selon l'invention tels que décrits précédemment. En particulier la matrice élastomérique peut être obtenue par transformation physique à chaud selon des méthodes bien connues de l'homme du métier.

[0036] Les matrices élastomériques ainsi obtenues peuvent être mises en œuvre dans divers dispositifs, tels que par exemple des pansements. Afin de réaliser des pansements, la matrice selon l'invention sera de façon préférentielle formée en couche mince.

[0037] Selon un mode préféré de l'invention, la matrice possède des trous traversants. Les trous traversants peuvent être réalisés par perforation ou par poinçonnage de la matrice préalablement formée en couche mince.

[0038] Alternativement, les matrices conformes à l'invention peuvent être fabriquées par coulage à chaud d'une composition polymérique telle que décrite précédemment sur une plaque gravée avec le motif retenu pour former des trous traversants, suivi d'une étape de refroidissement et enfin d'une étape de démoulage.

[0039] La réalisation de pansements adhésifs répond en général à un cahier des charges complexe afin de concilier des caractéristiques contradictoires. Les principaux critères à vérifier pour un tel pansement sont essentiellement de présenter une bonne respirabilité tout en évitant les risques de fuites, et d'être imperméable aux liquides et aux bactéries tout en étant respirant (c'est-à-dire perméable à la vapeur d'eau). De

préférence, le pansement gardera sa cohésion quand il est retiré une fois chargé d'exsudats, et sera de préférence facile à fabriquer. Le pansement doit aussi être facile à poser et rester en place le plus longtemps possible sans altérer la peau péri-lésionnelle. De préférence, il ne va pas altérer la cicatrisation de la plaie lors de son retrait. Le pansement doit enfin épouser la morphologie du patient.

[0040] La matrice élastomérique est de préférence mince, de manière à mieux épouser les formes du corps et suivre les mouvements sans risquer de se détacher. Le support adhésif est avantageusement conformable. D'une façon générale, les matrices élastomériques conformes à l'invention présentent une épaisseur comprise entre 15 µm et 2 mm.

[0041] La matrice élastomérique sera de préférence imperméable aux fluides et aux micro-organismes pathogènes extérieurs tout en assurant une perméabilité à la vapeur d'eau, de manière à éviter à la fois le contact de la plaie avec des liquides extérieurs et des bactéries et la macération de la plaie.

[0042] La matrice élastomérique est de préférence adhésive de manière à maintenir le pansement en place.

[0043] La matrice peut contenir des principes actifs ayant un rôle favorable dans le traitement de la plaie. Parmi les substances susceptibles d'être utilisées dans le cadre de la présente invention en tant que principes actifs, on peut, à titre d'exemples, citer:

- les antibactériens comme par exemple les dérivés d'argent tels les sels d'argent ou d'autres métaux (par exemple le sulfate, le chlorure ou le nitrate d'argent et la sulfadiazine argentique), les complexes d'argent ou d'autres métaux (par exemple les zéolithes argent tel l'alphasan, ou les céramiques), le métrocinazole, la néomycine, le Polymyxine B, les pénicillines (Amoxicilline), l'acide clavulanique, les tétracyclines, la Minocycline, la chlorotétracycline, les aminoglycosides, l'Amikacine, la Gentamicine ou les probiotiques;

- les antiseptiques tels la chlorhexidine, le triclosan, 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 dérivés;

- les anti-inflammatoires tels que les Glucocorticoïdes, les anti-inflammatoires non stéroïdiens, l'Aspirine, l'Ibuprofène, le Kétoprofène, le Flurbiprofène, le Diclofénac, l'Acéclofénac, le Kétorolac, le Méloxicam, le Piroxicam, le Ténoxicam, le Naproxène, l'Indométacine, le Naproxcinod, le Nimésulide, le Célécoxib, l'Etoricoxib, le Parécoxib, le Rofécoxib, le Valdécoxib, la Phénylbutazone, l'acide niflumique, l'acide méfénamique;

- les actifs favorisant la cicatrisation tels que le Rétinol, la Vitamine A,

la Vitamine E, la N-acétyl-hydroxyproline, les extraits de Centella Asiatica, la papaïne, les huiles essentielles de thym, de niaouli, de romarin et de sauge, l'acide hyaluronique, les oligosaccharides polysulfatés et leurs sels (en particulier les oligosaccharides sulfatés synthétiques ayant 1 à 4 unités oses tels que le sel de potassium du sucrose octasulfaté ou le sel d'argent du sucrose octasulfaté), le sucralfate, l'Allantoïne, l'urée, la metformine, les enzymes (par exemple protéolitiques telles la streptokinase, la tripsine ou la collagénase), des peptides ou des inhibiteurs de protéases;

- les anesthésiques tels que la benzocaïne, la lidocaïne, la dibucaïne, le chlorhydrate de pramoxine, la bupivacaïne, la mepivacaïne, la prilocaïne, ou l'étidocaïne.

[0044] Dans le cadre de la présente invention, il est possible d'envisager des matrices qui se manipulent facilement, sont repositionnables, permettent un retrait sans douleur lorsqu'elles sont appliquées sur la peau, les muqueuses ou les phanères, et présentent une tenue dans le temps satisfaisante.

[0045] <Pansements>

[0046] La présente invention concerne également un pansement comprenant la matrice élastomérique obtenue à partir de copolymères triblocs selon l'invention.

[0047] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la présente demande vise à couvrir un pansement absorbant comprenant une matrice élastomérique se présentant sous la forme d'une bordure adhésive pouvant prendre la forme d'un « trottoir », et permettant la fixation du pansement sur la peau qui entoure la plaie. Ces pansements, notamment lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement des plaies chroniques particulièrement douloureuses, sont avantageusement conformables et minces afin de limiter les tensions que le pansement peut générer à la surface de la peau. Selon un mode préféré de l'invention, le pansement absorbant adhésif comprend l'assemblage d'une couche absorbante et de la matrice élastomérique formant le trottoir du pansement absorbant, laquelle est respectueuse de la peau péri-lésionnelle fragile et sensible.

[0048] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la présente demande vise à couvrir un pansement absorbant comprenant une couche absorbante enduite d'une matrice élastomérique se présentant sous la forme d'une enduction perforée. Les trous traversants permettent le passage des exsudats en direction de la couche absorbante. La matrice élastomérique est présente sur toute la surface du pansement en contact avec la peau. Avantageusement, ce type de pansement n'adhère pas aux plaies humides mais adhère à la peau péri-lésionnelle, permettant ainsi un retrait sans trauma ni douleur. Parmi les pansements connus de ce type, les produits commercialisés par la société les Mölnlycke sous la marque Mepilex®, peuvent être cités.

[0049] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la présente demande vise à couvrir un pansement interface autoporté comprenant une matrice élastomérique se présentant sous la forme d'une couche mince possédant des trous traversants pour

laisser passer les exsudats. L'épaisseur d'un tel pansement est de préférence comprise entre 0.4 et 2 mm. Afin de protéger la matrice de l'environnement extérieur, le pansement interface pourra être recouvert, de préférence sur chacune de ses faces, par un film protecteur provisoire qui sera retiré avant usage par l'utilisateur. Parmi les pansements connus de ce type, les produits commercialisés par les Laboratoires URGO sous la marque UrgoTul®, peuvent être cités.

[0050] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la présente invention vise à couvrir un pansement composé d'une matrice élastomérique sous la forme d'un film mince transparent adhésif. L'épaisseur d'un tel pansement est, de préférence, comprise entre 20 et 50 μm . La transparence permet un contrôle visuel de la zone à traiter. Ces films sont semi-perméables, ils sont perméables aux échanges gazeux, et sont imperméables aux liquides et aux bactéries. Ils confèrent une protection mécanique vis-à-vis des phénomènes de frottement, friction et cisaillement. Parmi les pansements connus de ce type, les produits commercialisés par la société Smith&Nephew sous la marque Opsite®, ou par la société 3M sous la marque Tegaderm® ou encore par les Laboratoires URGO sous la marque Optiskin®, peuvent être cités.

[0051] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la présente invention vise à couvrir un pansement composé d'une matrice élastomérique sous la forme d'une plaque de gel souple possédant des trous traversants. Ces pansements, notamment lorsqu'ils sont utilisés dans le traitement des cicatrices hypertrophiques ou chéloïdes, sont avantageusement auto-adhésives et conformables afin de s'adapter à chaque cicatrice. Parmi les pansements connus de ce type, les produits commercialisés par la société Smith&Nephew sous la marque Cica-care®, peuvent être cités.

[0052] Par pansement, on entend dans la présente invention tout dispositif médical de type pansement comprenant au moins une matrice élastomérique. Notamment l'invention s'applique aux pansements utilisés pour le traitement des plaies, le traitement des cicatrices et les patchs cosmétiques.

[0053] <Exemples>

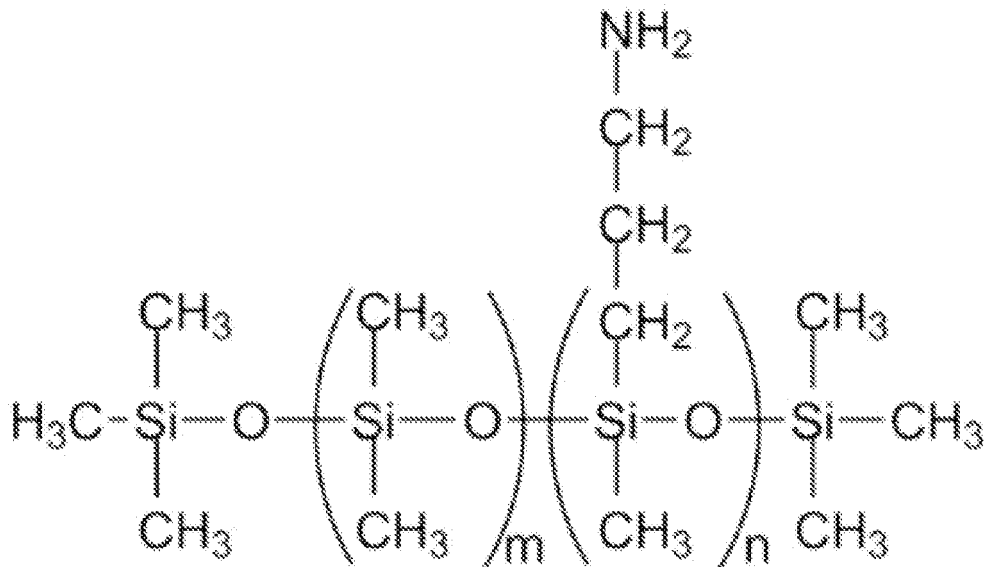
[0054] <Réactifs>

[0055] Toutes les matières premières utilisées sont disponibles commercialement. Les caractéristiques de l'ensemble des produits sont énoncées dans le Tableau 1 ci-après.

[0056] <a) Polymères semi-cristallins>

[0057] Deux polymères semi-cristallins ont été utilisés, un polyamide et un polyéthylène. Ces polymères diffèrent sur de nombreux aspects. Par exemple, le polyéthylène présente une structure inerte alors que le polyamide présente sur sa chaîne de nombreuses fonctions amide. Etant semi-cristallin et présentant chacun des températures de fusion comprises entre 100 et 130°C, ils sont des candidats potentiellement prometteurs à la préparation d'élastomères thermoplastiques.

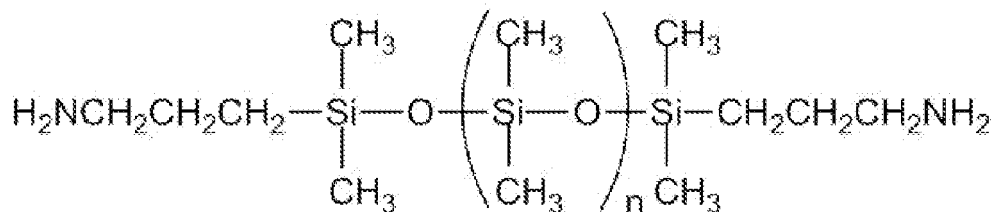
- [0058] Concernant la question de la possible incompatibilité entre les composants polymères, le polyéthylène ne présente pas de forte incompatibilité avec le PDMS, le polyéthylène ayant un paramètre de solubilité plus faible que le polyamide avec une valeur $\delta_{PE} = 16 \text{ MPa}^{1/2}$.
- [0059] <Polyamide>
- [0060] Le copolymère PA_{6/11} est fourni par ARKEMA sous le nom commercial APOLYA. Les proportions de PA₆ et de PA₁₁ ont été déterminées par analyse RMN ¹H et sont respectivement de 21% en poids et 79% en poids. Ce copolymère de faible masse molaire ($M_n = 2500 \text{ g.mol}^{-1}$) est terminé à une extrémité par une fonction amine primaire et à l'autre par une fonction méthyl ester ([Fig.2], partie A). Il présente des températures de fusion, $T_f \sim 130^\circ\text{C}$, et de cristallisation, $T_c \sim 105^\circ\text{C}$, qui ont été mesurées par DSC ([Fig.2], partie B).
- [0061] <Polyéthylène>
- [0062] Le polyéthylène est obtenu auprès d'Activation. Il s'agit plus exactement de trois types de polyéthylènes monofonctionnels de faibles masses molaires qui diffèrent de par leurs fonctions terminales. Le premier est un polyéthylène terminé iodé (PE_I) de masse molaire définie par SEC ($M_w = 1039 \text{ g.mol}^{-1}$). Ce polyéthylène est le précurseur pour l'obtention des deux autres polyéthylènes terminés amine primaire (PE_{NH2}) et amine secondaire (PE_{NH-hexyle}) de masses molaires, définies à partir du substrat PE_I, respectives de 929 et 1013 g.mol^{-1} .
- [0063] En DSC, ces polyéthylènes présentent des pics de fusion bimodaux comme le montre la [Fig.3]. Pour de faibles masses molaires, la présence de pics bimodaux semble liée à deux tailles de cristaux en raison d'une fraction de polyéthylène non fonctionnel (C. Soulié-Ziakovic, *Macromolecules*, 2015, 48, pp. 3257-3268).
- [0064] <b) PDMS>
- [0065] Les PDMS utilisés ont été fournis par Gelest, Genesee Polymers et ABCR. Les masses molaires exactes ont été systématiquement calculées à partir des données RMN ¹H avec utilisation du trichlorobenzène en tant qu'étalon interne. Ces produits ont été utilisés sans traitement supplémentaire.
- [0066] <PDMS amines primaires pendantes>
- [0067] Ces PDMS seront notés PDMS_{graft NH2}. Leur formule chimique est représentée ci-après. Un polymère présentant une masse molaire de $M_n \sim 50000 \text{ g.mol}^{-1}$ avec 6 à 7% de motif aminopropylméthylsiloxane (nom commercial AMS-163 chez Gelest) a été utilisé. .
- [Chem. 22]



[0068] <PDMS terminé amines primaires>

[0069] Ces PDMS seront notés PDMS_{end NH₂}. Leur formule chimique (PDMS terminé à chaque extrémité par un groupement aminopropyle) est représentée ci-après. Un polymère présentant une masse molaire de M_n ~5000 g.mol⁻¹ a été utilisé (nom commercial DMS-A21 chez Gelest et AB109371 chez ABCR).

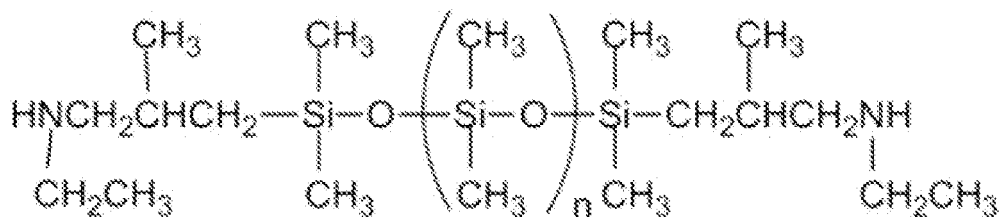
[Chem. 23]



[0070] <PDMS terminé amines secondaires>

[0071] Ces PDMS seront notés PDMS_{end NH}. Leur formule chimique (PDMS terminé à chaque extrémité par un groupement N-éthylaminoisobutyl) est représentée ci-après. Un polymère présentant une masse molaire de M_n ~2500 g.mol⁻¹ à 3500 g.mol⁻¹ a été utilisé (nom commercial DMS-A214 chez Gelest).

[Chem. 24]



[0072] <Techniques d'analyse et caractérisation>

[0073] <a) Résonance magnétique nucléaire (RMN)>

[0074] En raison de conditions diverses de solubilisation, les paramètres d'analyse RMN sont séparés en fonctions des produits concernés.

- Blocs de PDMS:
RMN ¹H sur spectromètre Bruker Avance 400 dans du chloroforme deutéré à 25°C.
- Produits contenant du polyamide:
RMN ¹H sur spectromètre Bruker Avance 400 dans un mélange de chloroforme deutéré et d'acide trifluoroacétique anhydre à 25°C (6:1).
- Produits contenant du polyéthylène :
RMN ¹H sur spectromètre Bruker Ascend 400 Prodigy dans du chloroforme deutéré à 70°C.

[0075] Les spectres sont traités et analysés sur le logiciel Topspin fourni par Bruker.

[0076] <b) Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)>

[0077] Les thermogrammes des échantillons sont obtenus à l'aide de l'appareil DSC Q100 commercialisé par TA[®] instruments, équipé d'un système réfrigérant à l'azote liquide. Des échantillons de masses comprises entre 5 et 10 mg sont introduits dans des capsules en aluminium scellées puis analysés en utilisant la procédure suivante:

- Equilibre à -150 °C
- 1^{ère} chauffe jusqu'à 150 °C avec une rampe de 10 °C/min
- Isotherme 1 min à 150 °C
- Descente en température jusqu'à -150 °C à 10 °C/min
- Isotherme 1 min à -150 °C
- 2^{ème} chauffe jusqu'à 200 °C avec une rampe de 10 °C/min

Les températures de transition vitreuse, de cristallisation et de fusion sont déterminées après avoir effacé l'histoire thermique des matériaux au cours de la 1^{ère} chauffe.

[0078] <c) Rhéologie>

[0079] Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur le rhéomètre MCR de la marque Anton Paar. Les mesures ont été faites avec une géométrie plan-plan de 8 mm de diamètre pour les échantillons solides ou particulièrement visqueux. Pour les échantillons les moins visqueux, une géométrie cône-plan de 25 mm de diamètre a été préférée. Deux types de mesures ont été réalisés :

- Un balayage en fréquence : mesure du module élastique (G') et du module de perte (G'') en fonction du taux de cisaillement à fréquence angulaire constante à 25°C
- Un balayage en température : mesure de G' et G'' en fonction de la température (rampe de 3,6 °C/min) à un taux de cisaillement constant et à une fréquence angulaire de 10 rad/s. Lors de ces mesures, l'échantillon a été placé sur la géométrie basse à 150

°C. La première analyse est effectuée lors du refroidissement de 150 à 25 °C. La seconde analyse correspond à la chauffe de l'échantillon de 25 à 150 °C.

[0080] <d) Test de traction>

[0081] Les tests de traction ont été effectués sur un MTS QTest 25 à température ambiante. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons en forme d'os de chien (ou « dogbone ») d'environ 40 mm de long, 4 mm de large et 1 mm d'épaisseur. Les déformations ont été appliquées à une vitesse de 5 mm/min.

[0082] <e) Diffraction et diffusion des rayons X (DRX)>

[0083] Les analyses des matériaux en DRX ont été réalisées dans un laboratoire partenaire, le CRPP, sur un appareil Xeuss 2.0 commercialisé par Xenocs. Cet appareil délivre un faisceau d'une énergie de 8 keV. Les données sont collectées sur un détecteur DECTRIS PILATUS-300k placé à différentes distances de l'échantillon donnant ainsi accès à la gamme d'angle $0,03^\circ$ à 50° ($0,025 \text{ nm}^{-1}$ à $34,5 \text{ nm}^{-1}$).

[0084] Le Tableau 1 ci-après résume les polymères semi-cristallins et polymères PDMS disponibles commercialement et explorés au niveau expérimental par les présents inventeurs dans la préparation de polymères selon la présente invention et de polymères comparatifs.

[0085] [Tableaux1]

Noms	Dénomi-n ations	Noms Commerciaux (Fournisseur)	Masses molaires (g.mol ⁻¹) (Données fournisseur)
Polyamide 6-11	PA ₆₋₁₁	APOLYA (Arkema)	2500
Polyéthylène mono-terminé iode	PE _I	PE-I (Activation)	1039
Polyéthylène mono-terminé amine	PE _{NH2}	PE-NH ₂ (Activation)	929
Polyéthylène mono-terminé N- hexyle	PE _{NH-hexyle}	PE-NH-hexyle (Activation)	1013
Polydiméthylsiloxane terminé époxypropoxypropyle	PDMS _{end} époxy 1000	DMS-E12 (Gelest)	1000-1400
	PDMS _{end} époxy 5000	DMS-E21 (Gelest) GP504 (Genesee Polymers)	4500-5500
Polydiméthylsiloxane mono- terminé époxypropoxypropyle	PDMS _{end} mono époxy	MCR-E11 (Gelest)	5000
Copolymère (6-7% aminopropyl- méthylsiloxane)-diméthylsiloxane	PDMS _{graft} NH ₂	AMS-163 (Gelest)	50000
Polydiméthylsiloxane terminé ami- nopropyle	PDMS _{end} NH ₂	DMS-A21 (Gelest) AB109371 (Gelest)	5000
Polydiméthylsiloxane terminé N- éthylaminoisobutyle	PDMS _{end} NH	DMS-A214 (Gelest)	2500-3000

[0086] Le Tableau 1 présente un récapitulatif des données concernant les produits commerciaux utilisés

[0087] <Réacteurs>

[0088] Les différentes réactions ont été conduites dans des réacteurs en verre composés d'un tube ou d'un ballon en verre et d'un agitateur mécanique en verre ou en téflon sous

flux d'azote. Un carrousel 6 Plus de la marque Radleys a également été utilisé dans le but de lancer jusqu'à 6 réactions en parallèles.

[0089] <Chimie isocyanate-amine>

[0090] <Systèmes triblocs SC-b-PDMS_{urée}-b-SC>

[0091] La synthèse de ces copolymères triblocs s'effectue en deux étapes ([Fig.1]) :

1. Synthèse du prépolymère : réaction entre le PDMS_{end NH₂} et le diisocyanate d'hexaméthylène avec un excès de diisocyanate pour obtenir des prépolymères terminés par des isocyanates.

2. Ajout du polymère semi cristallin terminé par une amine primaire.

[0092] <i>Prépolymère PDMS_{urée}>

[0093] L'objectif premier lors de la synthèse de ce type de prépolymère a été d'observer la réactivité entre l'isocyanate et l'amine primaire situé à l'extrémité d'une chaîne de PDMS. Plusieurs matériaux avec un gradient de masses moléculaires ont été préparés pour observer l'influence de longueur de chaîne sur les propriétés thermiques et rhéologiques.

[0094] <Synthèse>

[0095] Pour ce faire trois matériaux ont été synthétisés en vue d'obtenir des prépolymères terminés par des amines. Ces matériaux diffèrent de par le rapport

$r = [\text{isocyanate}] / [\text{NH}_2]$, ainsi les quantités de matière introduites sont énoncées dans le Tableau 2 ci-après. Pour ces synthèses, un PDMS_{end NH₂} fournit par ABCR (AB109371) et présentant une masse molaire de 5800 g.mol⁻¹ a été utilisé. Les réactions ont été réalisées dans le carrousel à température ambiante sous agitation mécanique.

[0096] [Tableaux2]

Echantillon	m _{HDI} g	m _{PDMSend NH₂} g	r ^a	DP _n ^b	M _n ^c théorique kg.mol ⁻¹	Conversion NH ₂ ^d % (RMN)
1	0,066	2,42	0,95	39	120	90
2	0,048	1,83	0,90	19	60	86
3	0,050	2,05	0,85	12,3	40	83

[0097] Le Tableau 2 présente des données relatives à la synthèse de prépolymères PDMS_{urée} terminés amines primaires

[Math. 1]

$$a_r = \frac{\text{isocyanate}}{\text{NH}_2}, \quad b_{DPn} = \frac{1+r}{1-r}, \quad M_n \text{ théorique} = M_{\text{HDI}} \times \frac{DPn-1}{2} + M_{\text{PDMSend NH}_2} \times \frac{DPn+1}{2}$$

$$^d \text{Conversion NH}_2 = 100 \times \left(1 - \frac{(I_{\text{amines}})_f}{(I_{\text{amines}})_i}\right)$$

- [0098] Dès la mise en contact des deux précurseurs par agitation mécanique, il est possible d'observer une augmentation importante de la viscosité. Ainsi, en raison d'une réaction quasi instantanée, le suivi cinétique n'a pas pu être effectué. Les produits obtenus sont des solides élastiques transparents pouvant être mis en forme.
- [0099] L'analyse en RMN ^1H a permis la mesure du taux de conversion des fonctions amines. D'après les résultats obtenus en analysant l'évolution de l'intensité du pic correspondant aux protons en alpha du groupement NH_2 , on peut conclure à une réaction totale entre les isocyanates et les amines primaires (Conversion $\text{NH}_2 \sim 100 \times r$). Les amines restantes dans les systèmes correspondent aux fins de chaîne des prépolymères synthétisés.
- [0100] Comme attendu, la compatibilité réactive entre les deux précurseurs permet une conversion totale avec des conditions réactionnelles de temps et de température parfaitement compatibles avec un procédé d'extrusion réactive. Dès lors, il est possible d'imaginer la synthèse de prépolymères urée avec des terminaisons amines primaires ou bien isocyanates et présentant diverses concentrations en fonction urée en utilisant des $\text{PDMS}_{\text{end NH}_2}$ des masses molaires diverses.
- [0101] Des essais de synthèse de prépolymères urée ont été réalisés avec un précurseur $\text{PDMS}_{\text{end NH}_2}$ de plus faible masse moléculaire (AB109370 avec $M_n = 3200 \text{ g.mol}^{-1}$). Ce changement de précurseur entraîne une augmentation de la concentration en groupement fonctionnels. L'importante réactivité conduit alors à l'obtention de matériaux solides dans une phase de PDMS liquide.
- [0102] <Caractérisation>
- [0103] <DSC>
- [0104] Les transitions de phase thermiques des matériaux présentés dans le Tableau 2 ont été analysées par DSC. Ces matériaux ont été obtenus à partir des mêmes précurseurs introduits dans des proportions variables afin d'obtenir trois masses molaires distinctes.
- [0105] Les cycles thermiques sont décrits en partie expérimentale. La [Fig.4], partie B, représente les 2nd cycles de chauffe des trois échantillons. Dans tous les cas, on observe un premier point d'inflexion, vers $-120 \text{ }^\circ\text{C}$, caractéristique de la transition vitreuse du PDMS (T_g PDMS). Seul l'échantillon 3 présente un pic exothermique et un pic endothermique, entre -80 et $-40 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à la cristallisation et à la fusion du PDMS. Alors que les prépolymères obtenus par la voie époxy-amine ne présentaient pas d'autre transition thermique que celle citée ci-dessus, les analyses par DSC des prépolymères urée présentent systématiquement un pic endothermique aux alentours de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce pic peut alors être attribué à une fusion dans une phase constituée par l'empilement (ou « stacking ») des groupements urées. Les points d'inflexion relatifs aux T_g ainsi que la cristallisation de la phase urée sont observables pendant le refroidissement ([Fig.4], partie A).

[0106] Les valeurs de T_g (PDMS), T_f (urée) et ΔH_f (urée) sont rapportées dans le Tableau 3 pour l'ensemble des échantillons. Pour plus de clarté, les enthalpies de fusion des groupements urée ont été ramenées à une mole d'urée et exprimées en kJ.mol^{-1} .

[0107] [Tableaux3]

Echantillon	$r = [\text{isocyanate}] / [\text{amine}]$	T_g PDMS °C	T_f Urée °C	ΔH_f Urée J.g^{-1}	ΔH_f Urée kJ.mol^{-1}
1	0,95	-123,55	20,15	0,85	5,36
2	0,90	-123,29	19,64	0,82	5,44
3	0,85	-123,64	19,25	0,76	5,35
PDMS _{end NH2}	/	-123,36	/	/	/

[0108] Le Tableau 3 présente des caractéristiques des transitions de phase thermique des prépolymères urée et du précurseur PDMS_{end NH2} mesurées par DSC

[0109] Les températures de transition vitreuse du PDMS obtenues sont identiques et d'une valeur de $-123,5\text{ °C}$ pour l'ensemble des prépolymères synthétisés. Cette valeur est égale à celle du précurseur PDMS_{end NH2}. Ainsi, l'introduction de groupements urée par réaction de l'isocyanate HDI sur le PDMS_{end NH2} n'influence pas la température de transition vitreuse de la phase PDMS. De la même façon, la T_g du PDMS n'est pas impactée par la longueur de chaîne de PDMS « décoré » avec des valeurs identiques pour les trois matériaux synthétisés.

[0110] Enfin, les enthalpies de fusion, ΔH_f , des phases urée ont été mesurées. Les échantillons 1 ($r = 0,95$), 2 ($r = 0,90$) et 3 ($r = 0,85$) présentent respectivement des températures de fusion de $20,15$; $19,64$ et $19,25\text{ °C}$. Une légère baisse de la T_f est observée avec la diminution de la concentration en fonction urée. De façon cohérente, les valeurs d'enthalpie de fusion passent de $0,85$ à $0,76\text{ J.g}^{-1}$ entre les échantillons 1 et 3. Une fois ramené à des valeurs d'enthalpie en kJ.mol^{-1} , l'ensemble des échantillons présente des valeurs identiques de $5,4\text{ kJ.mol}^{-1}$.

[0111] <Propriétés rhéologiques>

[0112] De façon préliminaire, le domaine de linéarité des prépolymères urée a été mesuré en effectuant un balayage en taux de cisaillement à température et fréquence angulaire constante. Ainsi, l'ensemble des propriétés mécaniques présenté ici ont été obtenus en mode plan-plan (géométrie de 8 mm de diamètre) avec un taux de cisaillement, $\gamma = 5\%$ et une fréquence angulaire, $\omega = 10\text{ rad.s}^{-1}$. G' et G'' ont été analysés au cours d'un cycle de refroidissement de 150 à 25 °C et de chauffe de 25 à 150 °C ($1,3\text{ °C/min}$).

[0113] La [Fig.5] représente les modules de conservation (G') et de perte (G'') de l'échantillon 1. L'échantillon a été placé sur la géométrie à 150 °C , à cette température

le matériau est un liquide visqueux. Les propriétés mécaniques sont tout d'abord mesurées lors du refroidissement, on peut alors observer une transition d'un état liquide ($G' < G''$) à un état solide ($G' > G''$) à une température de 69 °C ($G' = G''$). Lors de la chauffe, cette température de transition est mesurée à 89 °C. Cette hystérèse entre le cycle de chauffe et le cycle de refroidissement est cohérente avec la différence entre la température de cristallisation et la température de fusion des domaines urée mesurée en DSC. Une légère augmentation du module G' est observée aux alentours de 80 °C, ceci peut traduire une conversion incomplète lors de la réaction ou bien un glissement de l'échantillon dans la géométrie.

- [0114] La chute drastique de module G' observée lors de la chauffe à une température d'environ 110 °C ne peut pas être pleinement expliquée. Elle traduit uniquement une baisse importante de la viscosité dans ce domaine de température. A ces valeurs de module, de l'ordre du Pa, l'analyse se heurte aux limites de l'appareil. Ce phénomène est également présent lors du refroidissement avec une augmentation drastique de G' à environ 80 °C.
- [0115] A 25 °C, l'échantillon 1 se comporte comme un solide élastique avec des valeurs de modules $G' = 230$ kPa et $G'' = 62$ kPa. Ces valeurs sont relativement faibles et sont cohérentes avec l'aspect macroscopique (matériaux « mou »).
- [0116] La comparaison des propriétés mécaniques des trois prépolymères urée de masse molaire variable est présentée sur la [Fig.6]. Uniquement les cycles de chauffe sont représentés. Le phénomène d'hystérèse décrit pour l'échantillon 1, entre la chauffe et le refroidissement, a été observé pour l'ensemble des matériaux étudiés.
- [0117] Les trois prépolymères urée synthétisés présentent un comportement semblable : solide élastique « mou » à température ambiante et liquide visqueux à une température supérieure à la température de transition ($T_{sol/liq}$). Néanmoins, ces températures de changement de phase sont fonction de la longueur de chaîne. L'échantillon 1 ($M_{n\text{ théorique}} = 120$ kg.mol⁻¹) présente une transition à 89 °C, l'échantillon 2 à 56 °C ($M_{n\text{ théorique}} = 60$ kg.mol⁻¹) et l'échantillon 3 à 47 °C ($M_{n\text{ théorique}} = 40$ kg.mol⁻¹). De la même façon, les valeurs de G' et G'' varient en fonction de la masse molaire. L'ensemble des données obtenues est résumé dans le Tableau 4.

[0118] [Tableaux4]

Echantillon	M_n théorique kg.mol⁻¹	T_{sol/liq} refroidissement t °C	T_{sol/liq} chauffe °C	G' T = 35 °C kPa	G'' T = 35 °C kPa
1	120	69	89	160	38
2	60	42	56	69	35
3	40	37	47	21	13

[0119] Le Tableau 4 présente un récapitulatif des propriétés rhéologiques de prépolymères urée

[0120] L'augmentation de la masse molaire des prépolymères urée synthétisés, de 40 à 120 kg.mol⁻¹, entraîne deux effets sur les propriétés rhéologiques. Le premier est une augmentation des modules de conservation (21 à 160 kPa à 35 °C) et de perte (13 à 38 kPa à 35 °C). Le second est une augmentation de la température de transition solide/liquide (47 à 89 °C durant la chauffe). L'augmentation de la longueur de chaîne a pour effets un accroissement de l'enchevêtrement et de la concentration en groupement urée comme vu en analyse thermique (DSC). Ainsi, la longueur du prépolymère peut influencer fortement les interactions intra et inter-chaînes et donc les propriétés mécaniques.

[0121] <Conclusion>

[0122] Ces premiers essais de synthèse de prépolymères urée présentent beaucoup d'intérêt en raison de leurs conditions de synthèse (temps court et température ambiante) et de leurs tenues mécaniques. Les matériaux obtenus sont souples et reprocessables. Néanmoins, les températures de transition sol/liq sont relativement proches de la température ambiante. Ainsi, l'ajout d'un polymère cristallin à ces systèmes de PDMS « décorés » urée apparaît comme une solution appropriée pour l'obtention de matériaux souples reprocessables thermiquement stables.

[0123] <ii> Triblocs PE-b-PDMS_{urée}-b-PE (Exemples Comparatifs PE)>

[0124] La réalisation de systèmes triblocs PE-b-PDMS_{urée}-b-PE (PE = polyéthylène) est rendue possible par la présence de groupements fonctionnels à chaque extrémité du prépolymère PDMS_{urée}.

[0125] <Synthèse>

[0126] Afin de faciliter la comparaison entre les systèmes PE-b-PDMS_{urée}-b-PE et PA-b-PDMS_{urée}-b-PA, le prépolymère utilisé est identique et présente les caractéristiques énoncées dans le Tableau 5 ci-après. La masse molaire du PDMS_{end NH₂} utilisé est de 5827 g.mol⁻¹.

[0127] [Tableaux5]

Prépolymère urée (PDMS_{urée})	
Terminaison	Isocyanate
r = [amine] / [isocyanate]	0,95
M_n théorique [kg.mol⁻¹]	120

[0128] Le Tableau 5 présente des caractéristiques du prépolymère PDMS_{urée} utilisé pour la synthèse des triblocs SC-b-PDMS_{urée}-b-SC

[0129] L'ajout d'un polymère semi-cristallin sur le prépolymère est décrit dans la 2^{ème} étape du schéma de synthèse de la [Fig.1]. Le prépolymère étant terminé à chaque extrémité par une fonction isocyanate, il peut donc réagir directement avec un polyéthylène mono-fonctionnalisé par une amine primaire. La quantité de polyéthylène à faire réagir avec le prépolymère est calculée en considérant une conversion de 100 % des amines primaires lors de la synthèse du prépolymère terminé isocyanate. Le polyéthylène est alors ajouté dans un ratio [1 : 1] avec les fonctions isocyanates présent à chaque extrémité du prépolymère PDMS_{urée} selon l'équation (1) suivante :

[Math. 2]

$$n_{PE_{NH_2}} = 2 \times (n_{HDI} - n_{PDMS_{urée} \text{ en } \delta \text{ NH}_2}) \quad (1)$$

[0130] Expérimentalement, le prépolymère est préchauffé dans un ballon à 150 °C pour se trouver dans un état fondu. Le polyéthylène qui a une température de fusion d'environ 100 °C est alors ajouté au milieu réactionnel. Les quantités de matière introduites pour la synthèse du système PE-b-PDMS_{urée}-b-PE sont présentées dans le Tableau 6 :

[0131] [Tableaux6]

Echantillon	PDMS_{urée}		PE_{NH2}		
	masse g	M_n théorique kg.mol⁻¹	masse g	M_n	% en poids
PE-b-PDMS _{urée} -b-PE	2,288	120	0,032	929	1,4

[0132] Le Tableau 6 présente des données expérimentales de la synthèse du système PE-b-PDMS_{urée}-b-PE

[0133] De même que pour la synthèse du prépolymère urée, la cinétique de cette réaction n'a pas pu être étudiée. Ainsi, le temps de réaction a été déterminé à partir d'observations visuelles. Premièrement, le polyéthylène fond dans la phase de PDMS. On observe alors initialement un système bi-phasique avec une phase de faible viscosité transparente sur les bords du ballon (PDMS_{urée}) et une phase plus visqueuse et opaque

autour de la pale d'agitation mécanique. En quelques minutes, le système s'homogénéise avec une unique phase opaque et plus visqueuse. Le matériau obtenu après une heure à 150 °C (surestimation du temps de réaction) est un solide élastique « mou » blanc légèrement translucide. Celui-ci peut être mis et remis en forme en étant placé un four à 150 °C dans un moule en silicone.

- [0134] La confirmation de la création d'une liaison covalente entre le prépolymère et le polyéthylène n'a pas pu être effectuée en raison de la superposition de pics lors de l'analyse par RMN. De même, la différence de masses molaires entre le prépolymère et les triblocs n'a pas été observée en chromatographie d'exclusion stérique en raison d'une faible différence de masse de l'ordre du pourcent. Néanmoins, les observations visuelles lors de la synthèse ainsi que des tests de dispersion de polyéthylène non fonctionnalisés dans le prépolymère urée semblent indiquer l'obtention du système triblocs PE-b-PDMS_{urée}-b-PE.
- [0135] Pour cette réaction, il faut noter la faible proportion massique de polyéthylène. Avec les précurseurs disponibles, l'augmentation de cette fraction massique ne peut se faire qu'en diminuant la masse molaire du prépolymère (augmentation du nombre de fins de chaînes pour une masse donnée).
- [0136] <Caractérisation>
- [0137] <DSC>
- [0138] Les transitions de phases du système PE-b-PDMS_{urée}-b-PE ont été analysées par DSC. Pour plus de clarté, le thermogramme obtenu est comparé à ceux du prépolymère urée et du PE_{NH2} sur la [Fig.7].
- [0139] Les valeurs de T_g du PDMS peuvent être identifiées lors du cycle de chauffe sur la [Fig.7], partie B. Ces températures de transition vitreuse ne sont ainsi pas influencées par l'ajout du polyéthylène avec des valeurs de -123,4 °C pour le prépolymère urée et -123,3 °C pour les triblocs. Au contraire, les températures de fusion des domaines urée et du polyéthylène se trouvent modifiées. En effet, lors de l'ajout du PE, T_f (urée) diminue et passe de 20 à 14°C et T_f (PE) augmente de 97 à 114 °C. L'enthalpie de fusion du polyéthylène, $\Delta H_{fPE} = 1,03 \text{ J/g}^{-1}$, permet l'accès au taux de cristallinité de la phase polyéthylène, $\chi_{PE} = 36 \%$. Cette valeur est bien inférieure à celle du PE_{NH2} seul, qui est de 80 %. L'ensemble de ces résultats semble indiquer la présence d'une phase où coexistent les groupements urée et le polyéthylène. L'analyse par diffraction des rayons X est une technique qui peut permettre de confirmer cette conclusion.
- [0140] <Propriétés rhéologiques>
- [0141] Pour faciliter la comparaison entre les différents systèmes, les conditions de mesure des modules G' et G'' des systèmes triblocs à prépolymères urée sont identiques aux conditions fixés pour les prépolymères urée. C'est-à-dire, un taux de cisaillement, $\gamma = 5 \%$ et une fréquence angulaire, $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$ avec une rampe de refroidissement et de

chauffe de $1,3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

[0142] La [Fig.8] présente les modules de conservation (G') et de perte (G'') au cours d'un cycle de chauffe du système triblocs PE-b-PDMS_{urée}-b-PE avant (prépolymère urée) et après ajout de polyéthylène.

[0143] Avec l'addition du polyéthylène à chaque extrémité du prépolymère, la température de transition sol/liq passe de 53 à 58 $^\circ\text{C}$. De même, le module G' augmente pour passer de 73 à 90 kPa. Ainsi, les propriétés mécaniques et thermiques du matériau ne sont que faiblement améliorées par la présence du polymère semi cristallin polyéthylène. Ce résultat s'explique de par la faible proportion massique en PE dans le système (1,4 %) et par la température de fusion du PE proche de 100 $^\circ\text{C}$.

[0144] <Conclusion>

[0145] La synthèse de triblocs PE-b-PDMS_{urée}-b-PE montre un intérêt en raison du problème consistant à disposer de conditions de synthèse adaptées à des procédés industriels. Les matériaux obtenus sont souples et reprocessables. Néanmoins, la faible stabilité thermique du système présente un frein à son utilisation.

[0146] <iii) Triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA>

[0147] Le polyamide 6/11 utilisé ici présente une masse molaire de $2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ alors que le polyéthylène possède une masse molaire inférieure à $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ainsi, pour l'utilisation d'un même prépolymère, la fraction massique de polymère semi cristallin se retrouve multipliée par environ 2,5 dans le cas du polyamide fourni par Arkema. De plus, la température de fusion de ce polyamide est bien supérieure à celle du polyéthylène avec une $T_f = 130 \text{ }^\circ\text{C}$.

[0148] <Synthèse>

[0149] Pour la synthèse du système triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA, le prépolymère urée utilisé est identique à celui employé lors de la synthèse de

PE-b-PDMS_{urée}-b-PE. Ses caractéristiques sont énoncées dans le Tableau 7.

L'addition du polyamide au PDMS_{urée} s'effectue de la même façon que pour le polyéthylène et correspond à la seconde étape présentée sur la [Fig.1]. Le prépolymère est chauffé à 150 $^\circ\text{C}$ sous agitation mécanique, le polyamide est alors ajouté par un col du ballon et la réaction est poursuivie jusqu'à l'obtention d'une masse homogène. Le matériau obtenu est un solide élastique opaque à la surface non adhérente, il peut être mis en forme sous la forme de barreau ou de film dans un four à 150 $^\circ\text{C}$.

[0150] Pour rappel, la quantité de polyamide à faire réagir avec le prépolymère est calculée en considérant une conversion de 100 % des amines primaires lors de la synthèse du prépolymère terminé isocyanate. Les quantités de matière employées dans cette synthèse sont renseignées dans le Tableau 7. La proportion massique en polymère semi cristallin est ici de 4,1 %.

[0151] [Tableaux7]

Echantillon	PDMS _{urée}		PA _{NH2}		
	masse g	M _n théorique kg.mol ⁻¹	masse g	M _n	% en poids
PA-b-PDMS _{urée} -b-PA	2,312	120	0,098	2500	4,1

[0152] Le Tableau 7 présente des données expérimentales de la synthèse du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA

[0153] Comme précédemment pour les systèmes contenant des groupements urée, la cinétique de réaction n'a pas pu être étudiée en raison de la superposition des pics urée et isocyanate avec ceux du polyamide en analyse RMN. Le suivi de la réaction a été fait à l'aide d'observation visuelle comme le passage d'un système biphasique avec une phase dense et opaque autour de la pale d'agitation et une phase transparente à un système homogène. La création d'une liaison covalente entre le prépolymère et le polyamide a pu être observée lors d'une expérience DOSY. Cette expérience a montré une différence d'indice de diffusion entre le prépolymère et les triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA.

[0154] <Caractérisation>

[0155] <DSC>

[0156] Les transitions de phases du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA ont été analysées par DSC. Pour plus de clarté, le thermogramme obtenu est comparé à ceux du prépolymère urée et du PA₆₋₁₁ sur la [Fig.9].

[0157] Comme le montrent les thermogrammes de la [Fig.9], partie B, obtenus lors du second cycle de chauffe, la température de transition vitreuse est inchangée lors de l'addition du polyamide, avec des valeurs de -123,4 °C pour le prépolymère et -123,9 °C pour le triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA. A la différence du prépolymère et du système contenant du polyéthylène, le système avec du polyamide ne présente plus de pic endothermique aux alentours de 15-20 °C (domaines urée). Ceci peut s'expliquer par une plus grande interaction entre les groupements amide du polyamide et les urées contenues dans la chaîne de PDMS.

[0158] Enfin, l'analyse thermique par DSC permet d'observer la présence d'un pic endothermique correspondant à la fusion de la phase cristalline du polyamide. Cette température est de 130 °C pour le polyamide seul et de 131 °C pour le système triblocs. L'enthalpie de fusion du polyamide, $\Delta H_{fPA} = 1,23 \text{ J/g}^{-1}$, permet l'accès au taux de cristallinité de la phase polyéthylène, $\chi_{PA} = 10,5 \%$. Cette valeur est inférieure à celle du PA_{NH2} seul, qui est de 19 %. A nouveau, ces résultats semblent indiquer la présence d'une phase où coexistent les groupements urée et le polyamide.

[0159] <Propriétés rhéologiques>

[0160] Les modules de conservation (G') et de perte (G'') du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA, sur une plage de température allant de 25 à 150 °C, sont présentés sur la [Fig.10], partie B et comparés à ceux du prépolymère urée ([Fig.10], partie A).

[0161] L'analyse rhéologique permet tout d'abord l'observation d'une augmentation importante de la température de transition sol/liq entre le prépolymère et le système triblocs avec des valeurs respectives de 53 et 82 °C. Le module G' augmente également nettement avec l'ajout du polyamide pour passer de 70 kPa pour le prépolymère urée à une valeur de 330 kPa. Cette augmentation était attendue avec l'ajout d'une proportion massique plus importante que lors de l'ajout de polyéthylène (4,1 % et 1,4 %). Ces polymères semi-cristallins créant des nodules « durs » au sein du matériau final augmentent naturellement les modules élastiques. Finalement, le matériau triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA présente une bonne tenue thermique avec une faible diminution des propriétés mécaniques jusqu'à une température proche de 80 °C.

[0162] <Conclusion>

[0163] Par rapport à l'usage du polyéthylène vis-à-vis du prépolymère, l'impact du polyamide est très prometteur. En effet, son utilisation combinée à un PDMS « décoré » avec des fonctions urée permet l'obtention de matériaux solides élastiques reprocessables avec des propriétés correspondant mieux à celles recherchées dans le cadre de la présente invention. En effet, ces matériaux sont à la fois souples, élastiques et fusibles à une température relativement élevée.

[0164] <iv) Montée en échelle du système Triblocs PA-b-PDMS_{urée}-b-PA>

[0165] Jusqu'ici, la synthèse des matériaux a été effectuée à partir d'une quantité de précurseurs de l'ordre de 2 à 5 grammes. Il s'agit ici de vérifier la potentialité d'une montée en échelle de la synthèse du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA. Pour ce faire, la synthèse a été effectuée à partir de 50 g de PDMS_{end NH2}.

[0166] <Synthèse>

[0167] Comme vu précédemment, la synthèse de ce type de triblocs est réalisée en deux étapes. Premièrement, un prépolymère contenant des groupements urée est synthétisé. Celui-ci est terminé à chaque extrémité par une fonction isocyanate pour pouvoir en seconde étape réagir avec le polyamide mono fonctionnalisé avec une amine primaire.

[0168] <1^{ère} étape : synthèse du prépolymère PDMS_{urée}>

[0169] La synthèse du prépolymère est réalisée à partir du diisocyanate d'hexaméthylène (HDI) et d'un PDMS terminé à chaque extrémité par une fonction amine primaire. Ce PDMS_{end NH2} n'est pas identique à celui utilisé dans la synthèse des systèmes présentés dans les sous parties i, ii et iii. Il s'agit d'un nouveau lot commandé auprès d'ABCR (AB109371) qui présente une masse molaire de

47200 g.mol⁻¹ (analysé par RMN). La différence de masse molaire avec le lot précédant entraîne un changement de concentration en groupement urée, ici, il s'agit d'une augmentation avec la diminution de la masse molaire (5800 à 4700 g.mol⁻¹). Cette différence explique l'écart entre les propriétés du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA présentées dans la sous partie iii et celles présentées ci-dessous.

[0170] Pour la synthèse du prépolymère PDMS_{urée} ([Fig.11]), le rapport [NH₂]/[NCO] est de 0,95. Ainsi, la masse molaire théorique du prépolymère est de 93 000 g.mol⁻¹.

[0171] Expérimentalement, 50 g de PDMS_{end NH2} ont été placés dans un ballon tricol de 100 mL sous flux d'azote à température ambiante. L'ajout du diisocyanate se fait directement dans le PDMS à l'aide d'une seringue sous vive agitation mécanique. Lors de certains essais de montée en échelle, des produits non homogènes présentant des gradients de viscosité ont été constatés. Considérant que ceci est vraisemblablement dû à l'importante réactivité entre les amines primaires et les isocyanates, un faible volume de THF a été ajouté au diisocyanate, afin de diminuer cette réactivité ce volume ne représentant pas plus de 5 % en masse de précurseurs. Ainsi, une addition progressive de la solution THF/HDI (~50/50 en volume) permet une réaction « contrôlée ». La prise en masse est de l'ordre de la minute et l'agitation mécanique n'est alors plus efficace. Le milieu est ensuite placé à une température de 150 °C pour fondre, abaisser la viscosité du produit et s'assurer d'une conversion maximale.

[0172] La conversion des amines primaires en urée est finalement contrôlée par RMN ¹H. Cette analyse permet d'observer l'élimination du THF introduit plus tôt.

[0173] <2^{ème} étape : Addition du polyamide>

[0174] Le mélange réactionnel étant déjà placé à une température supérieure la T_f du polyamide utilisé (T_f = 130 °C), l'addition du PA peut se faire directement sous agitation. Le milieu s'opacifie et blanchit en quelques minutes. Le produit a ensuite pu être mis en forme pour obtenir des films d'environ 0,5 et 1 mm d'épaisseur. Cette mise en forme a été réalisée dans un moule en silicone en laissant s'écouler le produit à une température de 150 °C.

[0175] <Conclusion>

[0176] Lors du passage d'une synthèse de 2 à 50 g du copolymère PA-b-PDMS_{urée}-b-PA, l'importante réactivité du système engendre une prise en masse soudaine qui a été contrôlée avec l'utilisation d'une faible quantité de solvant (moins de 5% en poids). Cependant, ce solvant disparaît très rapidement (confirmation par RMN). Les temps de réaction, de l'ordre de la minute à la dizaine de minutes, sont courts. Un protocole de suivi de la 2^{ème} étape de la réaction devra être développé pour l'obtention d'un temps de réaction plus précis. Cette expérience confirme que la montée en échelle est aisée et pourrait notamment être envisagée en extrusion réactive.

[0177] <Caractérisation>

- [0178] Les propriétés mécaniques du matériau ont été étudiées par rhéologie et test de traction, les propriétés thermiques par DSC.
- [0179] <DSC>
- [0180] Les mesures présentées ont été réalisées entre -75 et 150°C. Les thermogrammes présentés correspondent à la seconde chauffe du matériau.
- [0181] L'analyse DSC du prépolymère PDMS terminé isocyanate est présentée sur la [Fig.13]. On peut y observer la température de fusion caractéristique des groupements urée du prépolymère, aux alentours de 25 °C.
- [0182] Après la 2^{ème} étape de synthèse, l'ajout du polyamide, la température de fusion du PA peut être observée à 130 °C ([Fig.14]).
- [0183] <Propriétés rhéologiques>
- [0184] Pour les analyses en rhéologie, le matériau est placé à température ambiante et directement fondu à 150 °C pour venir s'adapter à la géométrie plan-plan de 8 mm. Après analyse des modules au cours du refroidissement, les modules de stockage et de perte sont mesurés durant une chauffe de 25 à 150 °C avec une rampe de 1.3 °C.min⁻¹ ($\gamma = 5\%$ et $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$) et présentés sur la [Fig.15].
- [0185] La température de transition de phase sol/liq est mesurée à environ 116 °C. A 25 °C, le module de conservation présente une valeur de 412 kPa. Ces deux résultats sont comme attendus supérieurs à ceux obtenus lors de synthèses avec un précurseur PDMS_{end NH2} de plus grande masse molaire. En effet, l'augmentation de la concentration en groupement urée entraîne un accroissement des interactions hydrogènes inter et intramoléculaires et donc une augmentation des modules et de la stabilité thermique.
- [0186] L'absence d'augmentation de module à haute température suggère une réaction totale durant la synthèse en ballon. Ce résultat est également en accord avec l'aspect macroscopique du matériau, celui-ci ne présentant pas un aspect « collant ».
- [0187] <Test de traction>
- [0188] Les mesures du module d'élasticité (E') et de l'allongement à la rupture ont pu être réalisées par test de traction. Pour ce faire, une déformation à vitesse constante a été appliquée sur 6 échantillons découpés à l'emporte-pièce en forme de « dogbone ». Les résultats obtenus sont reproductibles et uniquement la mesure avec le plus important allongement à la rupture est représentée sur la [Fig.16].
- [0189] L'analyse en traction du système PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA montre un comportement typique d'un solide élastique à faible déformation. Il est donc possible de déterminer une valeur de module d'élasticité, E' = 108 kPa, à partir du domaine linéaire. Le matériau présente un allongement à la rupture de 44 %.
- [0190] <v> Systèmes triblocs PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA>
- [0191] Les systèmes PA-b-PDMS_{urée}-b-PA montrent un fort potentiel, mais néanmoins il est toujours possible de tenter d'améliorer les propriétés mécaniques des systèmes conçus

en jouant sur la nature des liaisons créées entre le PDMS et l'espaceur. Le remplacement du $\text{PDMS}_{\text{end NH}_2}$ par un $\text{PDMS}_{\text{end NH}}$ permet ainsi d'obtenir des groupements urée éthylée et de diminuer les interactions inter et intramoléculaires par encombrement du groupement.

[0192] <Synthèse>

[0193] Dans ce qui suit, le polyamide 6-11 est utilisé en tant que polymère semi cristallin. Le schéma réactionnel de la synthèse en deux étapes de PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA est représenté sur la [Fig.17].

[0194] Le $\text{PDMS}_{\text{end NH}}$ utilisé ici est fourni par Gelest (DMS-A214) et présente une masse molaire de 1900 g.mol⁻¹.

[0195] Les conditions expérimentales pour la synthèse de ce type de triblocs sont identiques à celles présentées lors de la synthèse des systèmes PA-b-PDMS_{urée}-b-PA. L'ensemble des quantités de matière employé est énoncé dans le Tableau 8.

[0196] [Tableaux8]

Echantillon	$r = (n_{\text{NH}}/n_{\text{NCO}})$	m_{HDI} g	m_{PDMSend} NH g	m_{PA6-11} g	% en poids PA 6-11
PA-b-PDMS _{urée éth.} -b-PA	0,95	0,3371	3,5924	0,5737	12,7

[0197] Le Tableau 8 présente des données expérimentales de la synthèse du système PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA

[0198] La 1^{ère} étape de synthèse consiste à synthétiser un prépolymère urée éthylée terminé à chaque extrémité par une fonction isocyanate. L'analyse RMN ¹H permet d'observer la conversion totale des amines primaires et de contrôler la présence des isocyanates en fin de chaînes. Lorsque le produit obtenu a pris en masse et est homogène, la réaction est considérée comme terminée et le produit est alors chauffé à 150 °C pour pouvoir introduire le polyamide.

[0199] Le polyamide est ajouté directement dans le milieu réactionnel sous agitation. Le milieu s'opacifie et blanchit rapidement. Le matériau blanc obtenu présente un comportement mécanique à la frontière du liquide et du solide et une adhésion particulièrement forte pour le verre ou bien le métal. Il faut noter l'importante fraction massique en polyamide de 12,7 % en poids. Cette différence est liée à la faible masse molaire du précurseur $\text{PDMS}_{\text{end NH}}$.

[0200] <Caractérisation>

[0201] <DSC>

[0202] L'analyse thermique par DSC du matériau PA-b-PDMS_{urée éth.}-b-PA est représentée sur la [Fig.18]. Sur cette figure est présente le cycle de refroidissement suivi du second

cycle de chauffe.

- [0203] Sur ce thermogramme, on peut observer la température de transition vitreuse du PDMS à la température de $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cette température est proche de la valeur de référence des PDMS utilisés dans cette étude ($-123,5\text{ }^{\circ}\text{C}$). Une analyse du précurseur $\text{PDMS}_{\text{end NH}}$ permettra de conclure quant à la différence de valeurs de T_g .
- [0204] Le pic endothermique de fusion et le pic exothermique de cristallisation du polyamide sont bien présents à des températures de $129\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{f\text{PA}}$) et $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($T_{c\text{PA}}$). Ces valeurs sont conformes aux valeurs attendues et déjà observées. A partir de la valeur d'enthalpie de fusion, $\Delta H_{f\text{PA}} = 3,71\text{ J.g}^{-1}$, il est possible d'accéder au taux de cristallinité de la phase polyamide, $\chi_{\text{PA}} = 12,2\%$. Ce taux est supérieur à celui obtenu sur les systèmes $\text{PA-b-PDMS}_{\text{urée}}\text{-b-PA}$ ($\chi_{\text{PA}} = 10,5\%$) et donc plus proche de la cristallinité du PA seul ($\chi_{\text{PA}} = 19,0\%$). Ce résultat indique une séparation de phase plus marquée avec l'utilisation de groupement urée éthylée.
- [0205] Au contraire des systèmes contenant des groupements urée, aucun pic de fusion n'est observé autour de $15\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Néanmoins, la présence d'un faible point d'inflexion entre 0 et $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ pourra renseigner sur une transition d'état de la phase urée éthylée.
- [0206] <Propriétés rhéologiques>
- [0207] Les modules de conservation (G') et de perte (G''), lors du second cycle de chauffe, du système $\text{PA-b-PDMS}_{\text{urée éth.}}\text{-b-PA}$, sur une plage de température allant de 25 à $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, sont représentés sur la [Fig.19].
- [0208] A la température de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, les modules de conservation et de perte ont des valeurs respectives de 84 et 77 kPa . Ces deux valeurs sont particulièrement proches et expliquent le comportement observé en fin de synthèse. Bien que G' soit supérieur à G'' , le matériau ne montre pas le comportement d'un solide classique. A basse fréquence de sollicitation, le matériau apparaît proche d'un liquide visqueux (écoulement partiel dans le pilulier), alors qu'à forte fréquence de sollicitation, le matériau se comporte comme un solide.
- [0209] La température de transition sol/liq est ici de $107\text{ }^{\circ}\text{C}$ mais ne reflète en rien un changement d'état avec un delta très faible entre G' et G'' sur l'ensemble du domaine de températures étudié.
- [0210] <Conclusion>
- [0211] L'introduction de liaisons de type urée éthylée a permis d'obtenir des matériaux avec de fortes propriétés d'adhésion. De plus, ces liaisons peuvent permettre de réduire les interactions entre les chaînes de PDMS « décoré » par rapport aux liaisons urée.
- [0212] <vi> Systèmes triblocs $\text{PA-b-PDMS}_{\text{urée/urée éth.}}\text{-b-PA}$ >
- [0213] D'après les résultats obtenus sur les systèmes $\text{PA-b-PDMS}_{\text{urée}}\text{-b-PA}$ et $\text{PA-b-PDMS}_{\text{urée éth.}}\text{-b-PA}$ et en raison de conditions de réaction similaires, il est tout à fait possible d'imaginer synthétiser des matériaux aux propriétés intermédiaires avec

un mélange de groupements urée et d'urée éthylée. Dans ces matériaux, la cohésion pourra être assurée par les liaisons urée et les propriétés d'adhésion par les liaisons urée éthylée.

[0214] <Synthèse>

[0215] Pour cette partie sur les copolymères triblocs PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA, quatre matériaux ont été synthétisés avec des rapports en fonction urée/urée éthylée variables. Les précurseurs utilisés pour ces synthèses sont un PDMS_{end NH₂} d'une masse molaire de 4728 g.mol⁻¹, un PDMS_{end NH} d'une masse molaire de 1887 g.mol⁻¹ et le diisocyanate d'hexaméthylène (HDI). Le schéma réactionnel de ce type de réaction permettant l'obtention de systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA est présenté en [Fig.20]. Les paramètres expérimentaux concernant ces synthèses sont énoncés dans le Tableau 9. L'échantillon 1 (100 % en poids urée) correspond à l'échantillon présenté dans la partie montée en échelle du système PA-b-PDMS_{urée}-b-PA. Pour l'ensemble des synthèses, le rapport

$$r = (n_{\text{amines}} / n_{\text{isocyanates}}) = 0,95.$$

[0216] [Tableaux9]

Echantillon	m _{HDI} g	m PDMS _{end} NH g	m PDMS _{end} NH ₂ g	% en poids ^a PDMS _{end} NH	% en poids ^b PDMS _{end} NH ₂	M _n théorique kg.mol ⁻¹	% en poids PA ₆₋₁₁
1	1,885	0	50,351	0	100	93	5,8
2	0,155	0,747	2,259	25	75	80	7,7
3	0,180	1,203	1,801	40	60	72	8,5
4	0,219	1,698	1,670	50	50	66	9,3

[0217] Le Tableau 9 présente des données relatives à la synthèse de système PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA

[0218]

=	^a % en poids PDMS NH	m _{PDMS NH}	=	^b % en poids PDMS NH ₂	m _{PDMS NH₂}
		m _{PDMS NH₂} + m _{PDMS NH}			m _{PDMS NH₂} + m _{PDMS NH}

[0219] Les deux étapes de synthèse se déroulent de façon similaire à celles présentées jusqu'ici dans la partie sur la chimie isocyanate-amine.

[0220] Une fois mis en forme de film par écoulement dans un four à 150 °C, les matériaux présentent macroscopiquement de fortes différences ([Fig.23]). Alors que les échantillons 1 et 2 sont de couleur blanche, l'échantillon 3 est légèrement translucide. L'échantillon 4 est relativement proche de la transparence. Ces observations donnent un renseignement sur les dimensions des nodules de polyamide au sein de la matière.

[0221] La seconde différence concerne les propriétés d'adhésion des matériaux. L'adhésion est fortement accrue avec l'augmentation de la fraction en groupement urée éthylée.

[0222] <Caractérisation>

[0223] <DSC>

[0224] [Tableaux10]

Echantillon	% urée	M_n théorique kg.mol ⁻¹	T_g PDMS °C	T_f PA ₆₋₁₁ °C	ΔH_f PA ₆₋₁₁ J.g ⁻¹	% en poids PA ₆₋₁₁	$\chi_{PA_{6-11}}$ %
1	100	93	-123,4	127,9	1,91	5,8	14
2	75	80	-122,98	128,9	2,01	7,7	11
3	60	72	-122,65	129,1	2,69	8,5	13
4	50	66	-122,3	127,6	3,10	9,3	14

[0225] Le Tableau 10 présente des caractéristiques des transitions de phase thermique des systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA mesurées par DSC

[0226] Les températures de transition vitreuse du PDMS mesurées pour les 4 matériaux sont très proches avec des valeurs allant de -123,4 °C pour l'échantillon avec 100 % de groupement urée et -122,3 °C pour 50 % d'urée. De façon générale, une légère augmentation est observée avec l'augmentation de la fraction d'urée éthylée. L'analyse du précurseur PDMS_{end NH} permettra de conclure quant à la différence de valeurs de T_g .

[0227] Les températures de fusion du polyamide sont très proches et contenues entre 127,6 et 129,1 °C. Ces valeurs dépendant de l'analyse des thermogrammes seront considérées comme identiques. Finalement, les valeurs d'enthalpie de fusion de la phase cristalline du polyamide permettent de calculer le taux de cristallinité. Ces taux sont compris entre 11 et 14 % mais il est impossible de conclure quant aux différences sans analyser les dimensions et la séparation des phases par une technique comme la DRX.

[0228] <Propriétés rhéologiques>

[0229] Les modules de conservation (G') et de perte (G'') des 4 matériaux ainsi que de leurs 4 prépolymères associés ont été obtenus par analyses rhéologiques.

[0230] Il faut tout d'abord noter le comportement des prépolymères. De façon surprenante, les prépolymères correspondants aux matériaux 1 et 4 se présentent comme des solides ($G' > G''$) à température ambiante, alors que les prépolymères 2 et 3 sont liquides ($G' < G''$). Les valeurs de G' pour l'ensemble des prépolymères sont présentées sur la [Fig.21] et résumées dans le Tableau 11.

[0231] Après addition du polyamide, ces quatre matériaux solides élastiques présentent une décroissance des modules de conservation avec l'augmentation de la fraction en

groupement urée éthylée ([Fig.22], partie A). En effet, G' passe de 410 kPa pour 100 % d'urée à une valeur de 74 kPa pour 50 % d'urée. Ceci s'explique par la diminution d'interactions hydrogènes inter et intramoléculaires.

[0232] Pour la même raison, on observe une diminution de la température de transition sol/liq, de 117 à 83 °C, avec la diminution de la fraction urée ([Fig.22]).

[0233] [Tableaux11]

Echantillon n	% urée	Prépolymère PDMS _{urée/urée éth.}		PA-b-PDMS _{urée/urée éth.} -b-PA		
		G' 25°C kPa	G'' 25°C kPa	G' 25°C kPa	G'' 25°C kPa	$T_{sol/liq}$ °C
1	100	73	40	410	94	117
2	75	0,2	2	321	75	115
3	60	2	6,5	283	92	135
4	50	23	24	74	47	83

[0234] Le Tableau 11 constitue un récapitulatif des propriétés rhéologiques de prépolymères PDMS_{urée/urée éth.} et des systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA

[0235] <Test de traction>

[0236] Les mesures de module d'élasticité (E') et de l'allongement à la rupture des 4 matériaux ont été obtenues par test de traction. Pour chaque matériau, 6 éprouvettes en forme de « dogbone » ont été analysées. Les courbes de contrainte en fonction de la déformation ont été obtenues au cours d'une déformation à vitesse constante (5 mm/min). Les résultats obtenus sont reproductibles et présentés sur la [Fig.23].

[0237] L'analyse en traction des systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA montre un comportement typique de solide élastique à faible déformation. Il est donc possible de déterminer les valeurs de module d'élasticité à partir des domaines linéaires. On peut observer, sur la [Fig.23], partie C, une relation linéaire entre le module d'élasticité et le taux de groupements urée. En passant de 100 % d'urée à 50 %, le module E' évolue d'une valeur de 108 à 7 kPa. L'introduction de 50 % d'urée éthylée permet de diminuer d'un facteur supérieur à 10 le module d'élasticité. De la même façon, la [Fig.23], partie B, montre la relation entre λ_{max} et le taux d'urée. Ainsi, l'allongement maximum à la rupture passe de 44 à 95 % entre 100 et 50 % d'urée (facteur 2). Ces deux résultats sont cohérents avec la modification des interactions hydrogènes induit par la présence de groupements urée encombrés. Le récapitulatif des résultats est énoncé dans le Tableau 12.

[0238] [Tableaux12]

Echantillo n	% urée	E' kPa	λ max %
1	100	108	44
2	75	80	53
3	60	30	62
4	50	7	95

[0239] Le Tableau 12 constitue un récapitulatif des propriétés mécaniques des systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA

[0240] <Conclusion>

[0241] La synthèse de systèmes PA-b-PDMS_{urée/urée éth.}-b-PA n'a pas montré de différence avec la synthèse des systèmes PA-b-PDMS_{urée}-b-PA. Les temps de réaction restent de l'ordre de la minute à la dizaine de minutes à des conditions de température et de pression compatibles avec des procédés industriels.

[0242] Le remplacement partiel du précurseur PDMS_{end NH2} par un précurseur PDMS_{end NH} permet l'obtention de matériaux souples et reprocessables présentant une large gamme de propriétés. En effet, l'introduction de ce nouveau précurseur entraîne la création de groupements urée encombrés au sein du matériau final. Ainsi, la diminution des interactions intra et intermoléculaires permet une diminution des modules de conservation E' et G' en parallèle d'une augmentation de l'allongement à la rupture.

[0243] Finalement, ces matériaux présentent d'intéressantes propriétés d'adhésion, la présence de groupement urée éthylée entraînant une augmentation de ces propriétés.

Revendications

[Revendication 1]

Procédé de synthèse d'un copolymère tribloc comprenant les étapes suivantes :

(1) réaction entre (A) un polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins deux groupes terminaux amine, soit des groupes amine primaire (-NH₂) et/ou amine secondaire (-NH(alkyle)), et (B) un excès molaire, par rapport à toutes les molécules de type (A), d'une molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O), afin d'obtenir un prépolymère terminé par des groupes isocyanate ;
 (2) réaction entre le prépolymère obtenu à l'étape (1) et un polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂), le nombre de moles de polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂) étant au moins équivalent au nombre de moles de groupes isocyanate (-N=C=O) dans le prépolymère obtenu à l'étape (1).

[Revendication 2]

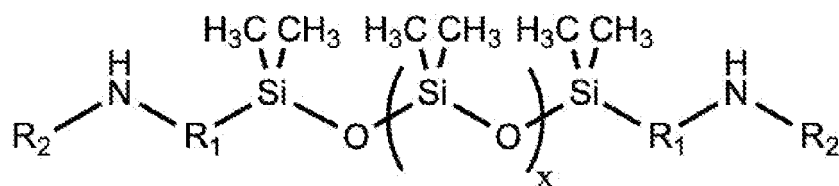
Procédé de synthèse d'un copolymère tribloc selon la revendication 1, l'étape (2) étant réalisée à une température minimale Tf d'au moins 100°C, de préférence au moins 130°C.

[Revendication 3]

Procédé de synthèse d'un copolymère tribloc selon la revendication 1 ou 2 dans laquelle:

- dans l'étape (1), une réaction est réalisée, de préférence à une température d'au moins 25 °C et d'au plus 50 °C, entre au moins un polydiméthylsiloxane de formule (A)

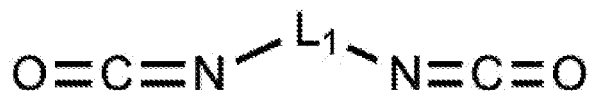
[Chem. 1]



(A)

et au moins un diisocyanate de formule (B) :

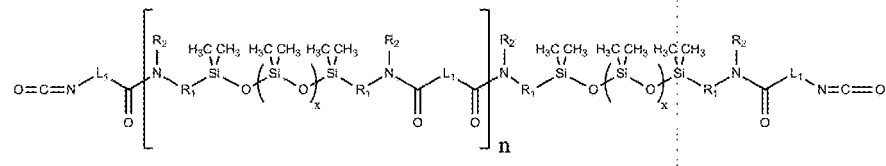
[Chem. 2]



(B)

avec un rapport molaire (B)/(A) > 1, pour obtenir un prépolymère terminé par des groupes isocyanate de formule (C) :

[Chem. 3]



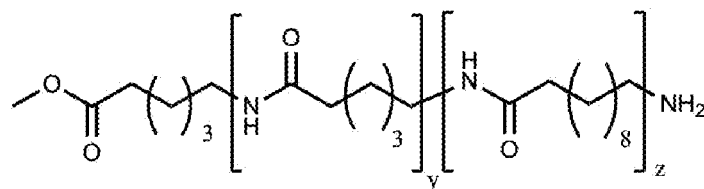
(C)

dans laquelle

- x représente un nombre entier supérieur ou égal à 10 ;
- n représente un nombre entier supérieur ou égal à 1 ;
- R₁ et R₂ représentent des groupes hydrocarbonés saturés, linéaires ou ramifiés ; et
- L₁ représente un groupe hydrocarboné saturé, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique, ou un groupe hydrocarboné insaturé, linéaire ou ramifié, comportant au moins une double liaison et/ou au moins un cycle aromatique ;

et dans l'étape (2), une réaction est réalisée entre le prépolymère (C) obtenu à l'étape (1) et un polyamide semi-cristallin de température de fusion T_f et comprenant un groupe terminal amine (-NH₂), de formule (D) :

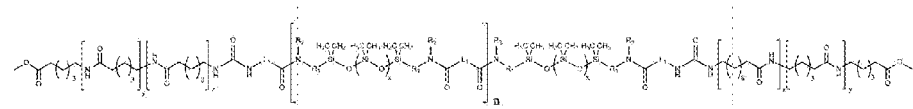
[Chem. 4]



(D)

avec un rapport molaire (D) / (C) de plus de 0 et de moins de 4, de préférence (D) / (C) étant environ ou égal à 2, à une température de réaction T > T_f, pour obtenir le copolymère tribloc de formule (E) :

[Chem. 5]



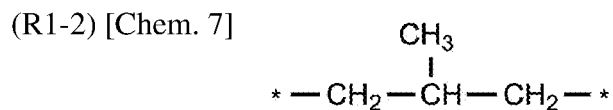
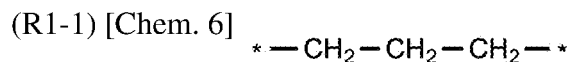
(E)

dans laquelle

- y et z représentent des nombres compris entre 0 et 100 ;
- T_f représente une température supérieure ou égale à 100 °C.

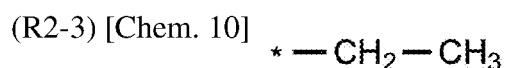
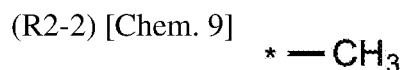
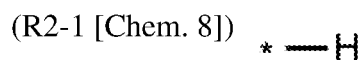
[Revendication 4]

Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel un polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé dans l'étape (1) comprend au moins deux groupes terminaux amine primaire (-NH₂), et de préférence comprend des groupes terminaux -(CH₂)₃NH₂ et/ou -(CH₂)₃—(CH)CH₃—(CH₂)NH₂, et/ou R1 peut être choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un point de branchement :



[Revendication 5]

Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel un polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé dans l'étape (1) comprend au moins deux groupes terminaux amine secondaire, de préférence des groupes -NH(éthyle) ou -NH(méthyle) et/ou R2 peut être choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un point de branchement :



[Revendication 6]

Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polydiméthylsiloxane (PDMS) utilisé, comprenant au moins deux groupes terminaux amine, présente une masse moléculaire en nombre (M_n) d'au moins 500 g.mol⁻¹ et au plus 150,000 g.mol⁻¹, de préférence d'au moins 800 g.mol⁻¹ et d'au plus 50000 g.mol⁻¹, et/ou le nombre d'unités x est d'au moins 10 et d'au plus 900.

[Revendication 7]

Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel la molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O) est choisie parmi des diisocyanates alkyles, des diisocyanates aromatiques ou des diisocyanates alicycliques.

[Revendication 8]

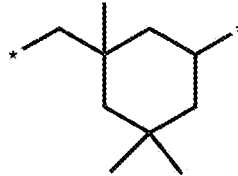
Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, selon lequel L1 est une structure hydrocarbure telle qu'au moins 4 et au plus 12 atomes de carbone séparent les deux points de branchement par

la voie la plus courte, et de préférence L1 est choisi parmi les groupes suivants, le symbole * indiquant un atome de carbone faisant partie de la structure L1 et étant également un point de branchement :

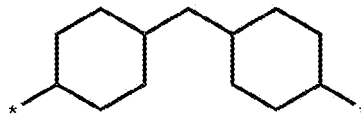
(L1-1) [Chem. 11]



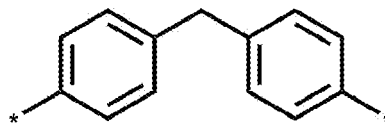
(L1-2) [Chem. 12]



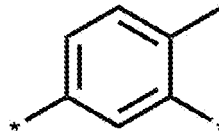
(L1-3) [Chem. 13]



(L1-4) [Chem. 14]



(L1-5) [Chem. 15]



[Revendication 9]

Procédé de synthèse selon la revendication 7, dans lequel la molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O) est un diisocyanate alkyle dont les groupes isocyanates sont en position terminale, et de préférence le diisocyanate d'hexaméthylène.

[Revendication 10]

Procédé de synthèse selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel, dans l'étape (1), la quantité utilisée de la molécule comprenant au moins deux groupes isocyanate (-N=C=O) correspond à une valeur (n+1) en nombre de moles, n'étant le nombre de moles de polydiméthylsiloxane (PDMS) comprenant au moins deux groupes terminaux amine (-NH₂).

[Revendication 11]

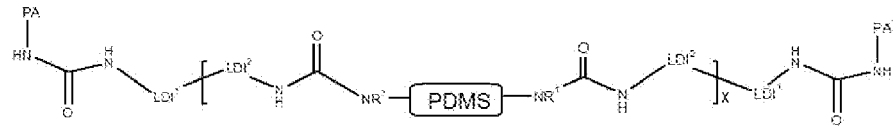
Procédé de synthèse selon la revendication 1 ou 2, dans lequel le polyamide comprenant un groupe terminal amine (-NH₂) utilisé dans l'étape (2) est choisi parmi : un polyamide copolymère contenant des unités de 6 et de 11 atomes de carbones, de préférence un copolymère entre l'acide 6-aminohexanoïque et l'acide 11-aminoundécanoïque et/ou

entre le caprolactam et l'acide 11-aminoundécanoïque.

[Revendication 12] Copolymère tribloc obtenu selon le procédé d'une quelconque des revendications 1 à 11.

[Revendication 13] Copolymère tribloc présentant la structure suivante :

[Chem. 16]



dans lequel :

- chaque groupe (LDI¹-LDI²) correspond à un groupe alkyle, aromatique ou alicyclique, et de préférence à un groupe tel que défini dans la revendication 8 ;

- chaque groupe R¹ correspond à H, Me ou Et ;

- le polydiméthylsiloxane (PDMS) est connecté à des groupes -NR¹- par réaction d'une liaison -(CH₂)₃NH₂ et/ou -(CH₂)-(CH)CH₃-(CH₂)NH₂ terminale d'un PDMS de départ ;

- PA désigne un polyamide.

[Revendication 14] Utilisation d'un copolymère tribloc selon l'une des revendications 12 ou 13 dans des produits adhésifs destinés à être appliqués sur la peau, les plaies, les phanères et/ou les muqueuses.

[Revendication 15] Pansement comprenant une matrice élastomérique obtenue à partir du copolymère tribloc selon l'une des revendications 12 ou 13.

[Revendication 16] Pansement selon la revendication 15, dans lequel la matrice élastomérique possède des trous traversants.

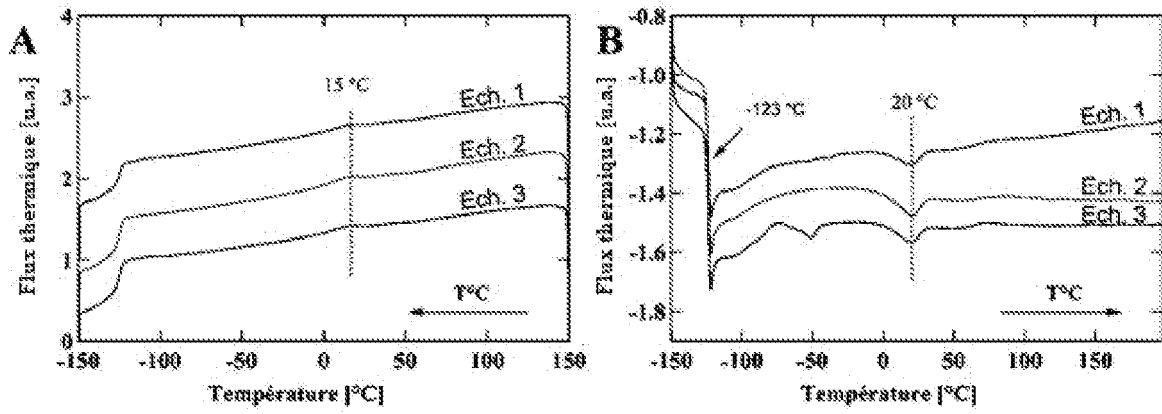
[Revendication 17] Pansement selon la revendication 15 ou 16, dans lequel la matrice élastomérique contient en outre un ou plusieurs principes actifs pour le traitement d'une plaie, les principes actifs étant choisis dans le groupe constitué par : des antibactériens, des antiseptiques, des anti-douleurs, des anti-inflammatoires, des actifs favorisant la cicatrisation, et les anesthésiques.

[Revendication 18] Pansement selon l'une quelconque des revendications 15 à 17, dans lequel la matrice élastomérique obtenue à partir du copolymère tribloc est présente sous la forme d'une bordure adhésive permettant la fixation du pansement sur la peau qui entoure une plaie à traiter.

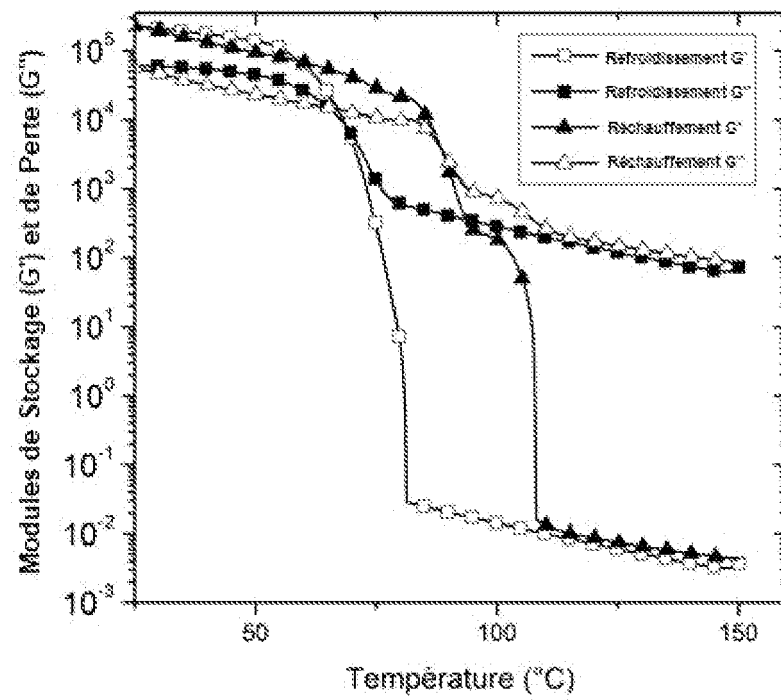
[Revendication 19] Pansement selon l'une quelconque des revendications 15 à 18, dans lequel la matrice élastomérique obtenue à partir du copolymère tribloc

est présente sous la forme d'un film ayant une épaisseur d'au moins 20 μm et d'au plus 50 μm .

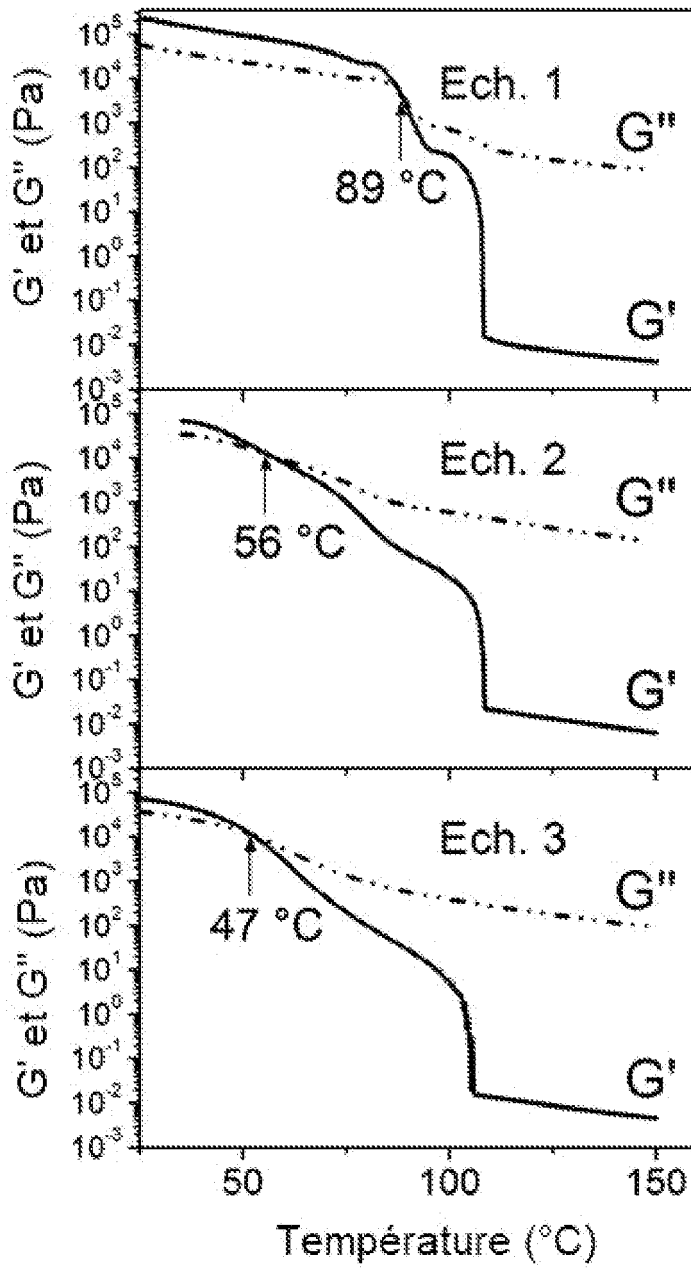
[Fig. 4]



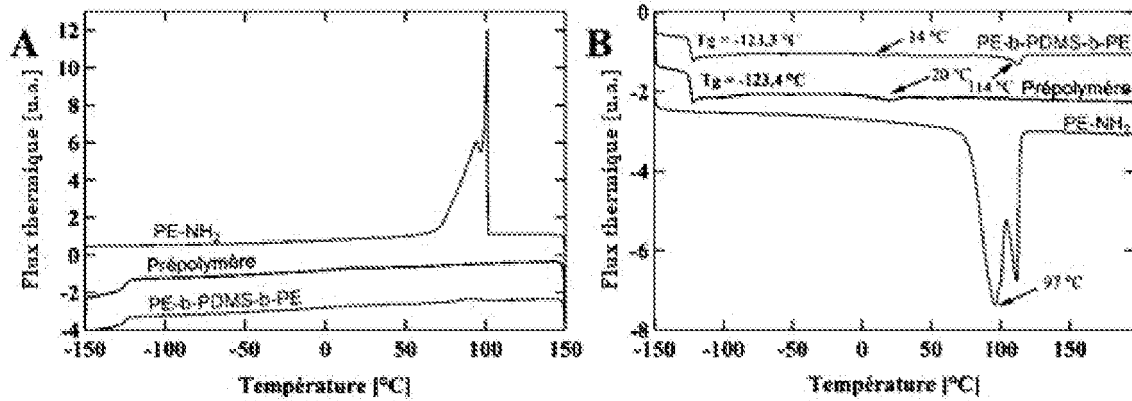
[Fig. 5]



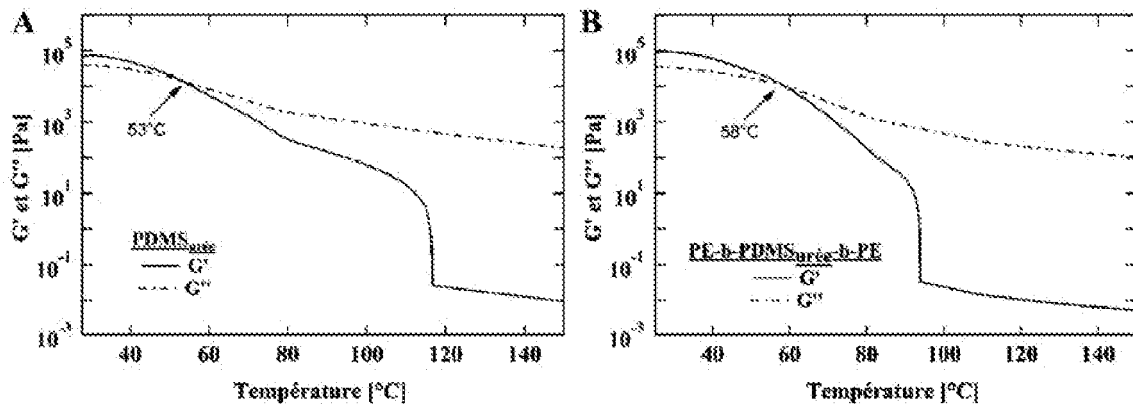
[Fig. 6]



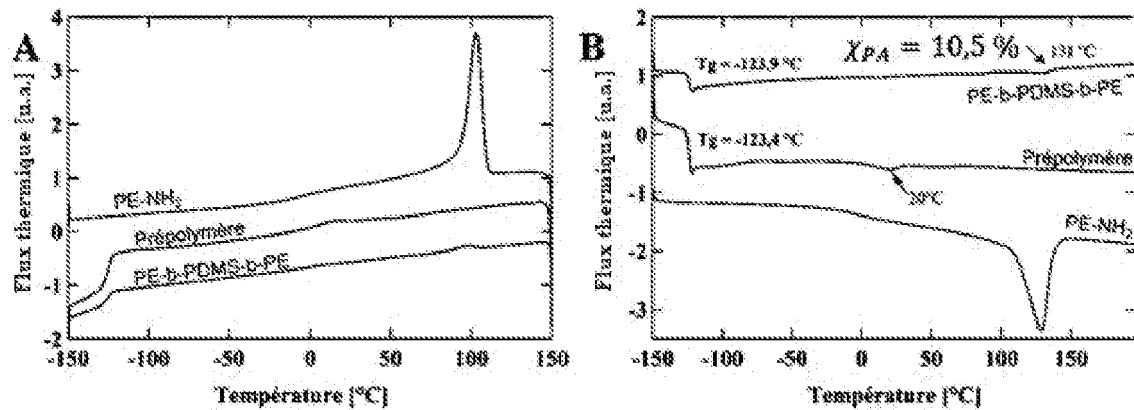
[Fig. 7]



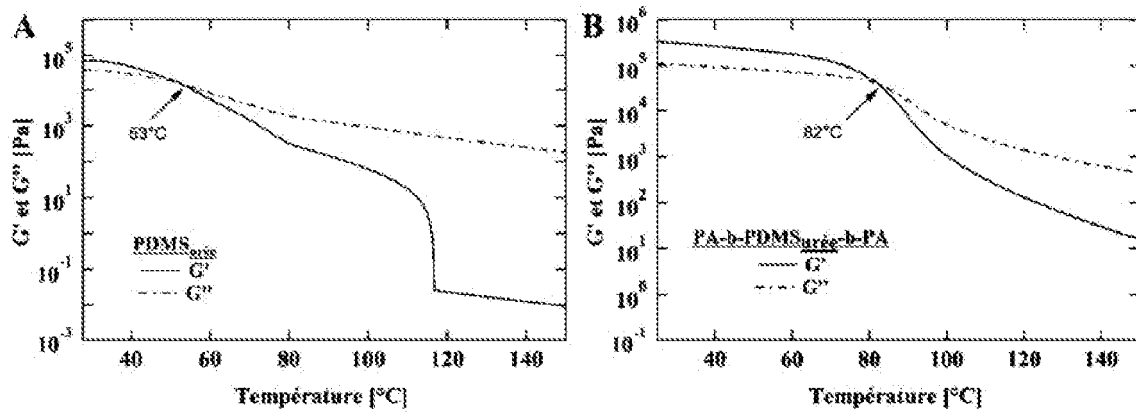
[Fig. 8]



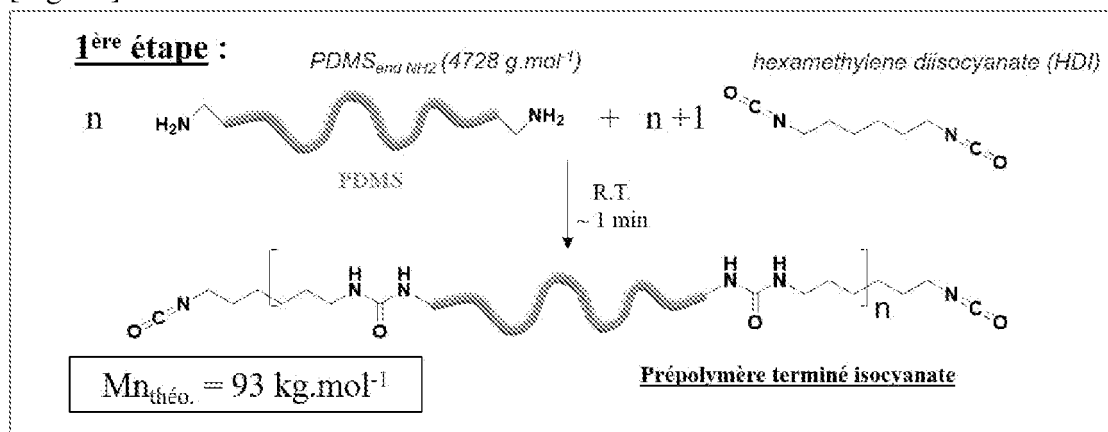
[Fig. 9]



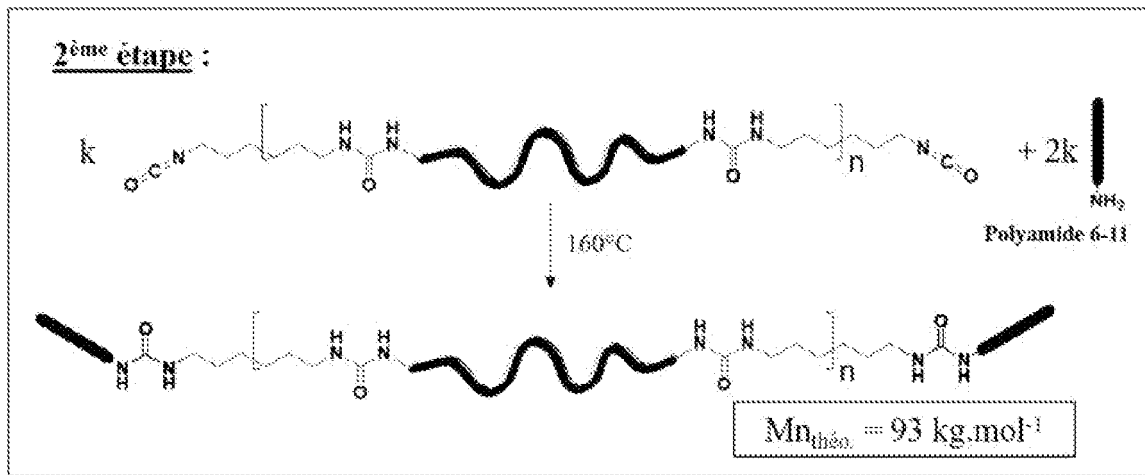
[Fig. 10]



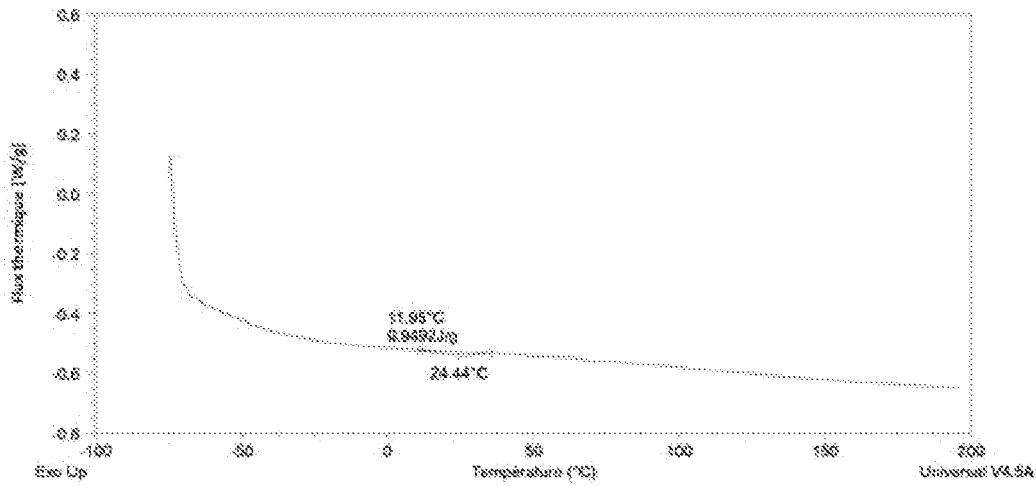
[Fig. 11]



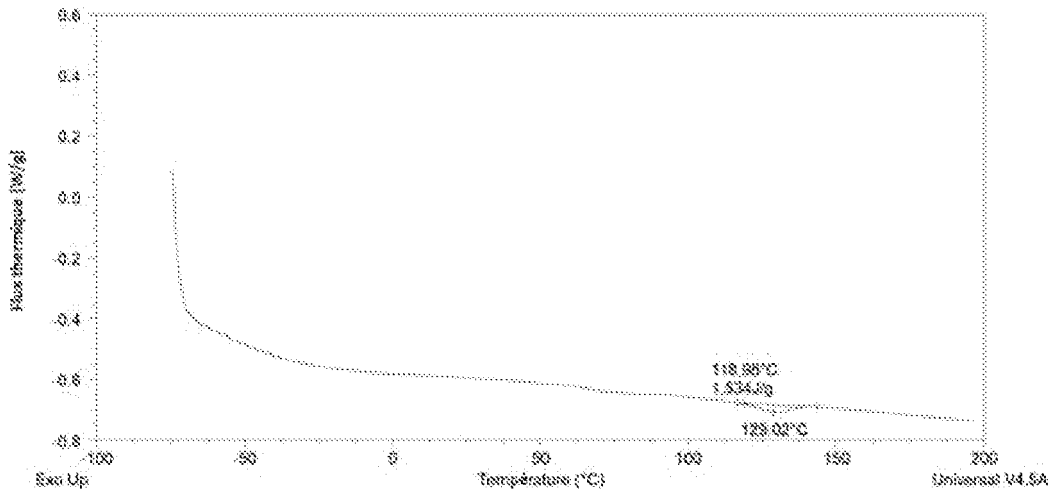
[Fig. 12]



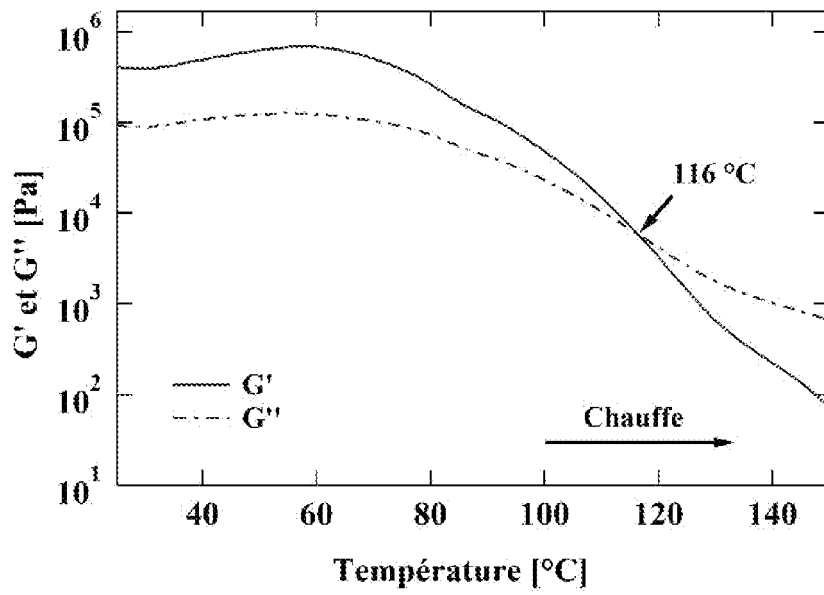
[Fig. 13]



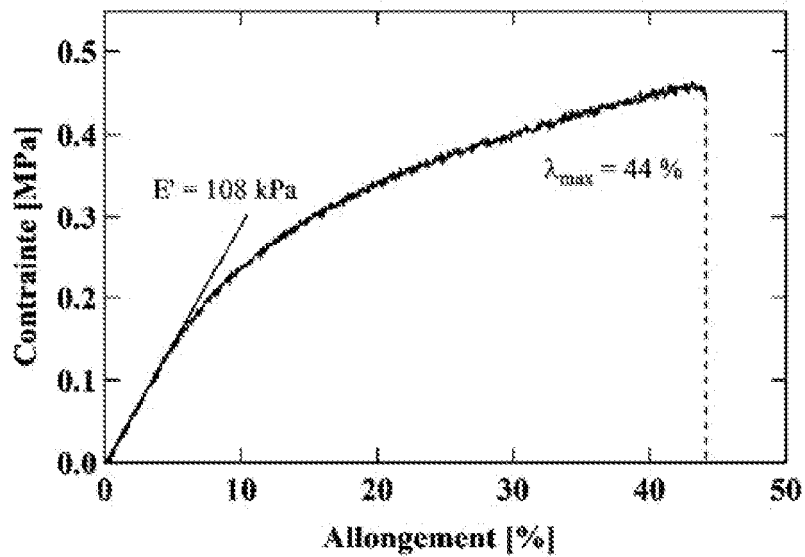
[Fig. 14]



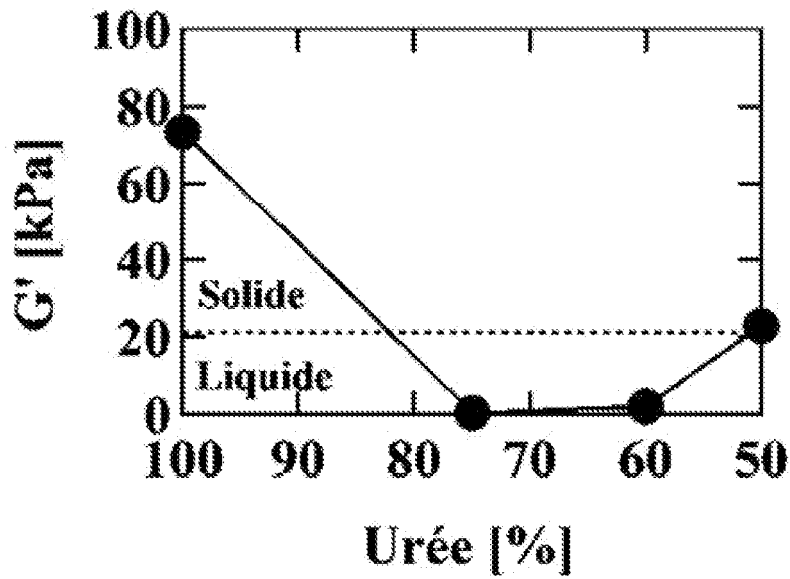
[Fig. 15]



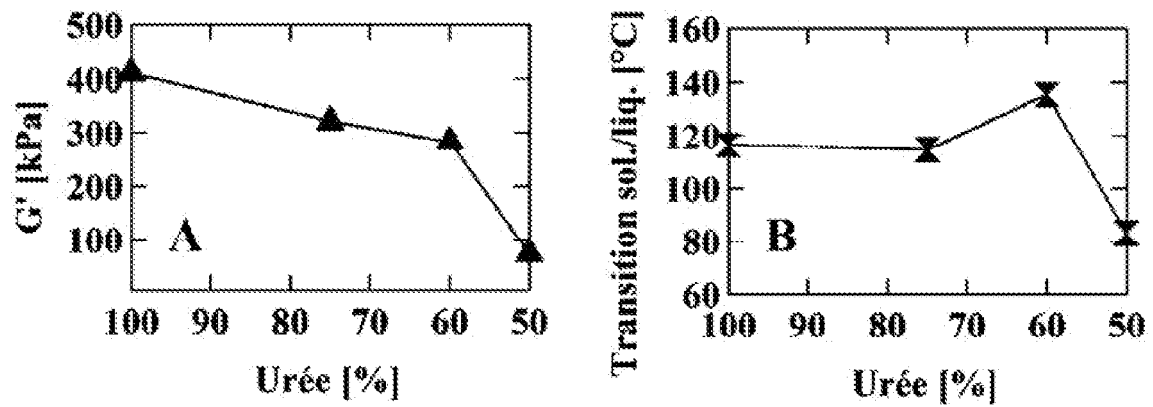
[Fig. 16]



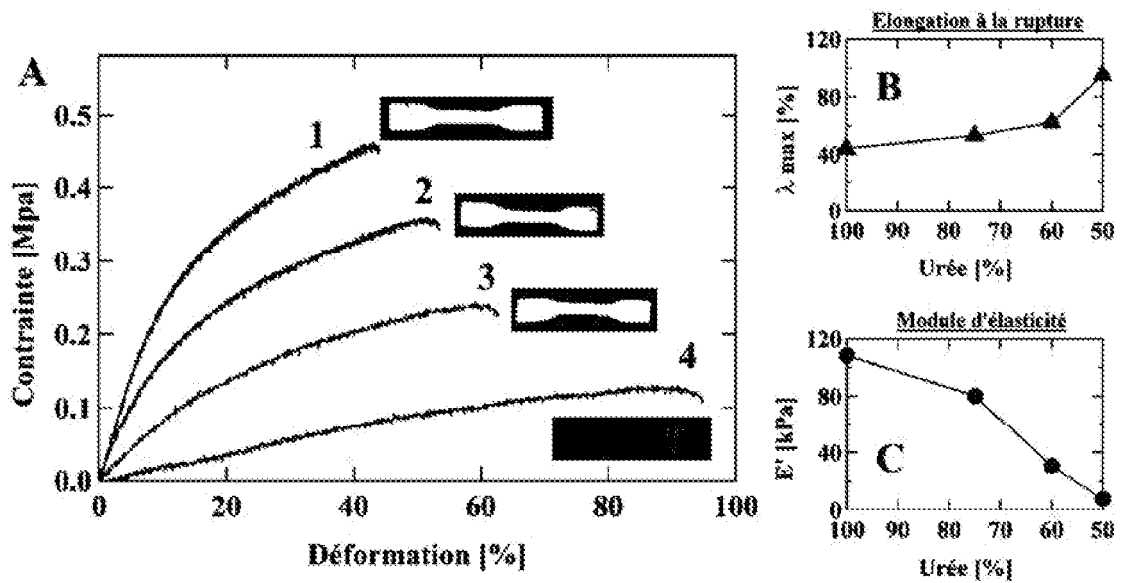
[Fig. 21]



[Fig. 22]



[Fig. 23]



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 921109
FR 2305083

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		
X	<p>SONG LING ET AL: "Polydimethylsiloxane/monomer casting nylon copolymers: Preparation, flame-retardant properties, and wear-resistant properties", JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, [Online] vol. 137, no. 22, 10 juin 2020 (2020-06-10), XP093121853, US ISSN: 0021-8995, DOI: 10.1002/app.48753 Extrait de l'Internet: URL:https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full-xml/10.1002/app.48753> [extrait le 2024-01-20]</p>	1-13	<p>A61F 13/00 A61L 15/26 C08G 77/06 C08G 77/455 C09J 183/10</p>
Y	<p>* page 2, rubrique : matériaux, schéma 1 et 2, rubrique : Propriétés mécaniques; page 5, fig. 5a, 5b ; page 6, tableau 1, Fig. 9 *</p> <p>-----</p>	1,14-19	
Y	<p>FR 2 907 676 A1 (OREAL [FR]) 2 mai 2008 (2008-05-02) * pages 7-9 ; page 16, ex. 4-9, tableau *</p> <p>-----</p>	1	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p> <p>C09J A61F A61L C08G</p>
Y	<p>US 2021/284840 A1 (ZHU BIZHONG [US] ET AL) 16 septembre 2021 (2021-09-16) * pages 21-22, revendications 6-9 *</p> <p>-----</p>	14-19	
A	<p>CN 103 910 845 A (UNIV ZHEJIANG) 9 juillet 2014 (2014-07-09) * par. 0013, 0019, 0038, 0044; pages 2-3, revendications 1-3 *</p> <p>-----</p>	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
22 janvier 2024		Stefaniu, Cristina	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention 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. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2305083 FA 921109**

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 **22-01-2024**
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
FR 2907676	A1	02-05-2008	AUCUN	

US 2021284840	A1	16-09-2021	CN 109843380 A	04-06-2019
			EP 3515560 A1	31-07-2019
			JP 6901552 B2	14-07-2021
			JP 2019531795 A	07-11-2019
			KR 20190047716 A	08-05-2019
			US 2021284840 A1	16-09-2021
			WO 2018052646 A1	22-03-2018

CN 103910845	A	09-07-2014	AUCUN	
