

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 14.02.19.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 21.08.20 Bulletin 20/34.

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

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : BRUNET Jean-Marc — FR et PUSI-
NERI Christian — FR.

⑦② Inventeur(s) : BRUNET Jean-Marc et PUSINERI
Christian.

⑦③ Titulaire(s) : BRUNET Jean-Marc, PUSINERI Chris-
tian.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET LTL.

⑤④ GEL DE SILICONE AUTO-ADHERENT CHARGÉ DE MICROPARTICULES PARTICULES À ADHÉSION
AMÉLIORÉE.

⑤⑦ La présente invention concerne l'utilisation de micro-
particules dans un gel de silicone auto-adhérent pour en
augmenter l'adhérence. Elle concerne un gel de silicone
auto-adhérent comprenant des microparticules et ayant des
propriétés d'adhésion améliorées, en particulier lorsqu'il
comprend également des composés/dérivés chimiques ad-
ditionnels, et plus particulièrement des composés actifs, so-
lubles ou miscibles dans le gel de silicone.



Description

Titre de l'invention : GEL DE SILICONE AUTO-ADHERENT CHARGÉ DE MICROPARTICULES PARTICULES À ADHÉSION AMÉLIORÉE

DOMAINE DE L'INVENTION.

[0001] La présente invention concerne l'utilisation de microparticules dans un gel de silicone auto-adhérent pour en augmenter l'adhérence. Elle concerne un gel de silicone auto-adhérent comprenant des microparticules et ayant des propriétés d'adhésion améliorées, en particulier lorsqu'il comprend également des composés/dérivés chimiques additionnels, et plus particulièrement des composés actifs, solubles ou miscibles dans le gel de silicone.

ARRIERE PLAN DE L'INVENTION.

- [0002] Les compositions cosmétiques ou pharmaceutiques, notamment transdermiques, comprenant une couche adhérente et des particules sont connues, notamment des demandes WO 2013/127929 ou FR 2 781 667. Ces compositions peuvent comprendre une matrice adhésive à base de silicones, qui ne sont pas des gels, et des particules minérales ou organiques. Toutefois, l'ajout de particules à ces matrices adhésives conduit en une diminution de ses propriétés d'adhérence sur la peau, ou « tack ». Cette diminution de l'adhérence vient limiter les usages possibles de ces compositions.
- [0003] L'utilisation des gels de silicones auto-adhérents dans la réalisation de pansements actifs ou de traitements topiques est connue notamment de FR 2 735 024 ou FR 2 879 931. Toutefois, l'introduction de liquides dans les gels silicones adhésifs conduit à une dégradation de leur consistance et de leur adhésion. De plus la dégradation de leur consistance et de leur adhésion peut également résulter de l'ajout de particules. US2016263270 décrit des gels de silicones adhésifs qui contiennent des poudres d'agents antibactériens dont la teneur doit être limitée à 5% afin de ne pas dégrader les performances du gel.
- [0004] Les gels de silicones auto-adhérents de polyaddition, présentent diverses applications, notamment dans le domaine médical et le domaine cosmétique, dans lesquels ils peuvent être utilisés sous forme de pansements ou de patchs à appliquer sur la peau. Ces gels sont bien connus de l'homme du métier, sont le produit de l'hydrosilylation de deux composants d'organosiloxanes fonctionnalisés en présence d'un catalyseur. Ils sont notamment décrits dans les brevets et demandes de brevet US 4 072 635, EP 69 451, EP 322 118, EP 737 721, FR 2 856 072, FR 2 879 931 et EP 3 356 490.
- [0005] Par ailleurs, dans certaines applications, le gel de silicone est utilisé comme une

matrice auto-adhérente contenant une substance active, liquide ou solide, qui peut se présenter sous une forme pure ou d'une solution dans un solvant et dont au moins une partie de cette forme pure ou de cette solution est soluble dans le gel silicone ou miscible avec le gel silicone. Ceci permet de conférer à un objet fabriqué avec ledit gel des propriétés thérapeutiques et/ou physicochimiques. Cependant la solubilisation d'une substance dans un gel silicone ou l'incorporation d'un liquide miscible dans un gel de silicone ont pour effet de diminuer fortement l'adhérence et la consistance de ce dernier.

[0006] Il est donc intéressant de trouver une solution qui permette de préserver, voire d'augmenter l'adhérence de matrices adhésives en particulier pour des applications sur la peau en cosmétique ou pour des applications thérapeutiques, notamment lorsque les gels contiennent des substances ajoutées dissoutes ou miscibles.

[0007] Un but de l'invention est de permettre d'augmenter l'adhérence d'un gel de silicone auto-adhérent, que celui-ci contienne ou non une substance dont une partie au moins au moins est soluble ou miscible dans les gels silicones ; la substance pouvant être un solide, un liquide pur ou complexe ou encore une solution.

BREVE DESCRIPTION DE L'INVENTION.

[0008] La présente invention concerne un gel de silicone composite auto-adhérent (GSCA), comprenant des microparticules (μP) dans un gel de silicone auto-adhérent (GSA), caractérisé en ce qu'il comprend en poids par rapport au poids total du GSCA au moins 0,5%, en particulier au moins 1% de microparticules dont les capacités d'adsorption sont supérieures ou égales à 0,5 ml/g.

[0009] L'invention concerne plus particulièrement un GSCA qui comprend au moins 0,5% en poids par rapport au poids total du GSCA de microparticules poreuses dont les capacités d'adsorption sont supérieures à 1ml/g.

[0010] L'invention concerne aussi une composition pharmaceutique ou cosmétique, caractérisée en ce qu'elle comprend un tel GSCA selon l'une des revendications.

[0011] Elle concerne aussi un film adhésif pour une application cutanée comprenant une couche (back layer), une couche adhérente sur la peau et une couche de protection pelliculable, caractérisée en ce que la couche adhérente sur la peau est un GSCA selon l'invention.

[0012] L'invention concerne également le GSCA pour son utilisation en thérapie.

[0013] Elle concerne aussi l'utilisation de particules en particulier poreuses pour augmenter l'adhérence des gels de silicones composites auto-adhérents, en particulier sur la peau.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION.

[0014] Dans la suite du présent texte, on entend par :

[0015] Gels de silicone auto-adhérents (GSA) : gels obtenus par réaction de polyaddition

(réaction d'hydrosilylation) entre un polyorganosiloxane porteur de motifs alcénysiloxy (composé I) et un polyorganosiloxane porteur de motifs hydrogénosiloxy (composé II) en présence d'un catalyseur d'hydrosilylation. La teneur en catalyseur permet d'ajuster la vitesse de la réaction de polyaddition qui peut s'effectuer à froid ou à chaud, entre 25° C et 120°C. Dans ce type de compositions les groupes réactifs alcényloxy sont des groupes alcényles, comportant 2 à 6 atomes de carbone, ce sont de préférence des vinyloxy qui sont liés à du silicium ; les polyorganosiloxanes porteur de motifs hydrogénosiloxy sont des polyorganosiloxanes porteurs d'atomes d'hydrogènes liés à du silicium ; le catalyseur est avantageusement un dérivé du Platine.

- [0016] Ils sont classiquement constitués par le produit d'une réaction d'hydrosilylation intervenant dans un mélange de constituants comprenant essentiellement :
- [0017] - un polyorganosiloxane I formé par un copolymère comportant des motifs $D = (R)_2SiO_{2/2}$ et éventuellement $RViSiO_{2/2}$, des motifs terminaux $M = (R)_3SiO_{1/2}$ et éventuellement $M = (R)_2ViSiO_{1/2}$ dans lesquels les groupements R identiques ou différents entre eux sont des groupements alkyles linéaires ou ramifiés en C1-C6 et/ou aryles substitués ou non et Vi représentant un radical alcényle ayant 2 à 6 atomes de carbone et étant plus préférentiellement un groupe vinyle ;
- [0018] - un polyhydrogénosiloxane II de formule $X(R)_2SiO-((R)_2SiO)_m-(R_3SiO)_n-Si(R)_2X$ avec R tel que défini ci-dessus et X correspondant à H ou R,
- [0019] - un catalyseur à base de platine,
- [0020] - et éventuellement des résines silicones.
- [0021] Les proportions entre les groupes alcényles et les groupes hydrogénosilanes ainsi que les proportions entre les Si-H des polydiméthylsiloxanes I et II constituent un moyen de contrôler la consistance ainsi que l'adhérence des gels. Il est également possible de contrôler les caractéristiques des formulations et des gels qui résultent des réactions de réticulation en introduisant dans ces formulations des constituants particuliers tels que les résines silicones et en ajustant les ratios entre les différents constituants présents dans les mélanges.
- [0022] Ils sont notamment décrits dans les brevets et demandes de brevet US 4 072 635, EP 69 451, EP 322 118, EP 737 721, FR 2 856 072, FR 2 879 931 ou EP3356490 (A1).
- [0023] De préférence, les GSA selon l'invention sont définis dans la demande de brevet FR 2 879 931.
- [0024] Ces GSA sont aussi disponibles dans le commerce, notamment sous les références Silpuran 2110, 2112, 2114, 2120, 2130 de la société Wacker, Silbione RT Gel 4317, 4642, 4717, HC2 2022, HC2 2031 de la société Elkem et Dow Corning MG7-9800, MG7-9850, MG7-9900 de la société Dow Corning, ou encore commercialisés par les sociétés Shinetsu ou Nusil.
- [0025] Les gels silicones se caractérisent généralement par une valeur de pénétration, ou

consistance, allant de 90 à 350 dixièmes de millimètres suivant la norme DIN ISO 2137. Ils se présentent généralement sous la forme de systèmes bicomposants qui sont constitués par une Partie A et une Partie B ; le mélange en quantités équipondérales de ces deux parties initie la réaction de réticulation qui conduit à la formation du gel silicone.

[0026] Les caractéristiques de viscosité et de consistance de gels silicone commerciaux sont données dans le Tableau 1 ci-dessous (la consistance est mesurée selon la norme DIN-ISO 2137 et un cône de 62,5g).

[0027] [Tableaux1]

Référence	fournisseur	Partie A Viscosité mPa.s	Partie B Viscosité mPa.s	Consistance mm/10
Silbione RT Gel 4317	Elkem	3000	3000	170
Silbione RT Gel 4642	Elkem	11000	15000	155
Silbione RT Gel 4717	Elkem	45000	45000	170
Silpuran 2112	Wacker	11000	11000	220
Silpuran 2114	Wacker	12000	10000	200
Dow Corning MG 7-9900	Dow Corning	5100	5100	140

[0028] Gel de silicone auto-adhérent non réticulé (GSA-non réticulé) : précurseur du GSA, il s'agit d'une composition liquide constituée par un mélange de dérivés organo-siliciés et d'un catalyseur qui est capable de conduire après une réaction d'hydrosilylation à la formation d'un réseau de gel de silicone auto-adhérent (GSA). Les GSA non-réticulés se présentent sous la forme de systèmes bi-composants A et B.

[0029] Gel de silicone composite auto-adhérent (GSCA) : une matière élastique à haute déformabilité et auto-adhérente, formée par une réaction d'hydrosilylation, comprenant en plus des constituants qui permettent de conduire à la formation des GSA, les constituants additionnels suivants : des microparticules poreuses et/ou des microparticules denses, et le cas échéant des microsphères; des dérivés actifs sous forme solides et/ou liquides, des solvants et/ou des solutions des dérivés actifs et autres additifs. Tout ou partie des dérivés actifs solides, des dérivés actifs liquides, des solvants ou des solutions des dérivés actifs peut être adsorbée par tout ou partie des microparticules poreuses.

[0030] Teneurs en % : les teneurs des différents constituants qui entrent dans les compositions des GSA réticulés ou non-réticulés, ou dans les compositions des GSCA réticulés ou non-réticulés sont exprimées en % pondéraux des compositions globales.

- [0031] Microparticules (μP) : poudres, microbilles, poreuses ou denses, d'origine organique, minérale ou organominérale; ces microparticules peuvent être constituées par des particules individuelles ou des agglomérats de plus petites particules; les tailles de ces microparticules peuvent être mono-dispersées ou poly-dispersées ; les tailles moyennes sont comprises entre 0,1 μm et 600 μm ; les diamètres des μP les plus grosses sont de préférence inférieurs à 0,1-0,3 fois l'épaisseur de la couche de gel afin que les μP soient noyées dans la couche de gel; on emploiera avantageusement les μP dont les diamètres sont compris entre 3 et 300 μm et préférentiellement de 5 et 50 μm .
- [0032] Microparticules poreuses (μPp) : Les microparticules poreuses sont bien connues. Les diamètres des pores peuvent être inférieurs à 2nm, pores de type microporeux, compris entre 2 et 50nm, pores de type mésoporeux, ou supérieurs à 50nm, pores de type macroporeux.
- [0033] Microparticules imprégnées (μPI)= μP poreuses dont tout ou partie du volume des pores qui se situent en surface ou dans le volume des particules contient un liquide (solution ou composé liquide ou mélange de composés liquides) et/ou un solide.
- [0034] Capacité d'Adsorption des Particules (CAP) : exprimée en ml/g, elle est mesurée selon la méthode décrite dans la norme ISO 787-5. Cette méthode consiste à ajouter progressivement de l'huile de lin à 2-1g de poudre jusqu'à obtention d'une pâte cohésive. On obtient une valeur de la Capacité d'adsorption qui est exprimée en ml d'huile de lin/ g de μP .
- [0035] Capacité d'Adsorption Totale (CAT), exprimée en ml/100g : elle est calculée par le produit de la quantité de particules ($Q_{\mu Pp}$) en grammes, dans 100g de GSCA, par la capacité d'adsorption des particules (CAP) en ml/g : $CAT = Q_{\mu Pp} \times CAP \text{ ml/100g}$.
- [0036] Le Taux d'Imprégnation des μPI caractérise la fraction du volume des pores des microparticules poreuses qui est occupée par un dérivé actif ; pour un mélange de m grammes de dérivé actif et de n grammes de μP , sa valeur est donnée par l'expression suivante :
- [0037] $(m/\text{masse volumique du liquide ou solide}) / (n \times CAP)$
- [0038] La masse volumique est exprimée en g/ml à 25°C.
- [0039] Le Taux d'imprégnation Total est défini par le rapport entre les quantités exprimées en ml d'actifs et de solvants présents dans 100g de GSCA et le volume totale des pores des microparticules présents dans 100g de GSCA ; sa valeur est donnée par la relation suivante :
- [0040] $(\text{volume (en ml) des dérivés actifs [solides-liquides-solutions] présents dans 100g de GSCA}) / (Q_{\mu Pp} \times CAP)$.
- [0041] Adsorption : on entend selon l'invention que les liquides ou solides pénètrent dans les particules poreuses en remplissant le volume des pores des particules; le processus d'adsorption se réalise sans modification de la structure du matériau qui constitue la

particule.

- [0042] Agent actif: un dérivé chimique pur ou complexe, liquide ou solide, soluble ou non soluble dans les GSA-non réticulés ou réticulés, capable de développer une activité biologique, thérapeutique ou physicochimique.
- [0043] Agent actif soluble : un dérivé actif soluble à au moins 4 %, entre 15° et 120°C, dans les GSA-non réticulés et/ou les GSA-réticulés.
- [0044] Agent actif peu soluble ou insoluble : dérivé actif soluble à moins de 4 %, entre 15° et 120°C, dans les GSA-non réticulés et/ou les GSA-réticulés.
- [0045] Solvant miscible : un liquide pur miscible à plus de 15% et jusqu'à au moins 50%, entre 15° et 120°C, dans les GSA-non réticulés et/ou les GSA-réticulés.
- [0046] Solvant partiellement miscible : liquide pur ou complexe dont la miscibilité est comprise entre 4% et 15 %, entre 15° et 120°C, dans les GSA-non réticulés ou réticulés.
- [0047] Solvant peu miscible ou non miscible : un liquide dont la miscibilité avec le GSA-non réticulé et/ou le GSA-réticulé est inférieure ou égale à 4 % entre 15° et 120°.
- [0048] Liquide Miscible : phase liquide homogène entre 15-120°C et miscible à au moins 15 % avec le GSA-non réticulé ou réticulé ; cette phase liquide est constituée par un ou plusieurs des agents actifs et solvants précédents.
- [0049] Liquide Partiellement Miscible : phase liquide homogène entre 15-120°C et miscible à moins de 15 % et plus de 4 % dans les GSA-non réticulés ou réticulés; cette phase liquide est constituée un ou plusieurs des dérivés et solvants précédents.
- [0050] Liquide non Miscible : phase liquide homogène entre 15-120°C et miscible à moins de 4% avec le GSA-non réticulé ou réticulé ; cette phase liquide est constituée par un ou plusieurs des agents actifs et solvants.
- [0051] Autonivelant : se dit d'un matériau liquide ou visqueux qui, lorsque versé dans un récipient ouvert, forme une surface horizontale plane sans nécessité d'action mécanique de nivelage.
- [0052] Température ambiante : les températures usuelles 18°C à 28°C.
- [0053] L'homme du métier déterminera la teneur en microparticules dans le GSCA selon l'invention en fonction de la nature chimique des particules, de leur granulométrie, de leur capacité d'adsorption, des propriétés d'adhérence recherchées et de la présence ou non d'un d'une substance ou produit au moins partiellement soluble ou partiellement miscible avec le gel silicone, notamment un agent actif.
- [0054] Les microparticules et en particulier les microparticules poreuses susceptibles d'être employées selon l'invention sont bien connues de l'homme du métier ; elles peuvent être d'origine organique, minérale ou organo-minérale, elles peuvent être hydrophobes ou hydrophiles.
- [0055] Parmi les particules hydrophobes poreuses on citera en particulier les particules

d'origine organiques obtenues à partir de :

- [0056] polyméthacrylates de méthyles telles que les « Sun-PMMA H », « Sun-PMMA P », « Sun-PMMA PH », « Sun-PMMA X » qui sont fabriquées par Sunjin Beauty Science ou les « Micropearl M 100 » qui sont fabriquées par Seppic,
- [0057] polyamides telles que les « Orgasol 2002 UD Nat Cos » ou « 2002 D Nat Cos » qui sont fabriqués par Arkema,
- [0058] polyméthacrylate d'allyle, telle que le « Polypore E-100 »,
- [0059] copolymères de méthacrylate d'allyle et de diméthacrylate de glycol, comme le « Polytrapp 6603 », fabriquées par Health & Beauty Solutions, ou encore
- [0060] polyméthacrylate réticulé tel que les « MSP-HEM-812 » distribués par la société Kobo
- [0061] Les particules hydrophiles ou pour le moins comprenant des groupes hydroxyles de surface, qui comprennent les groupes hydroxyles présent à la surface des particules et les groupes hydroxyles présents à la surface des pores, peuvent également être employées selon l'invention, à condition toutefois de prendre en considération leurs possibles interactions avec le catalyseur ou un autre constituant des gels silicones tel que les polyorganosiloxanes porteurs de motifs hydrogénosiloxy ; ces réactions peuvent être de plus catalysées par le caractère acide ou basique des particules. La sélection des particules hydrophile devra donc être réalisée en fonction de leurs teneurs en groupes hydroxyles et de leur caractère acido-basique. On pourra également employer des microparticules qui auront été « passivées » c'est-à-dire pour lesquelles on aura au préalable masqué la présence des groupes hydroxyles et/ou modifié leur teneur en hydroxyles de surface. Le masquage des groupes hydroxyles de surface peut être tout simplement réalisé lorsque les particules sont imprégnées ou par une substance qui peut être de préférence peu soluble ou insoluble ou encore non miscible ou partiellement miscible dans les gels silicones. On peut sinon employer des particules dont les hydroxyles de surface auront au préalable été fonctionnalisés, par exemple par silylation. De telles méthodes de passivation sont bien connues de l'homme du métier. En particulier, pour des particules de silice, on peut réaliser un traitement d'hydrofugation par exemple en substituant les atomes d'hydrogène des groupes $\equiv\text{Si-OH}$ par des groupe triméthyl silyles $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ en employant par exemple l'hexadiméthylsilazane. Les « Aeroerl R806 » d'Evonik, les « Dow Corning VM 2270 » de Dow Corning, les « Sunsil 130H SC », « Sunsil 150H SC » de Sunjin Beauty Science, les « Aerosil RX 50 », « Aerosil RX 200 » d'Evonik sont des exemples de particules de silices traitées qui sont commercialisées. Les « Aerosil RY 50 » et « Aerosil RY 200 » sont des exemples de particules de silice passivées par adsorption d'huiles silicones qui sont commercialisées par Evonik.
- [0062] Parmi les particules hydrophiles, on citera en particulier

- [0063] les gels de silices tels que les « Kieselgel » de Merck,
- [0064] les particules de silices « Sipernat 50 », « Sipernat 60 », « Sipernat 320 », « Zeopharm 80 », « Aeroperl 300-30 » d'Evonik, les « Sunsphere H 122 » d'Asahi, les « Sunsil 130H », « Sunsil 130SH », « Sunsil 150H » de Sunjin Beauty Science,
- [0065] les particules de silicate de calcium telles que les « Zeopharm 600 » d'Evonik,
- [0066] les terres de diatomées telles que la « Célite 266 » de Celite Corporation,
- [0067] les particules de phosphate de calcium telles que les « Fujicalin » de Fuji Chemical Industry,
- [0068] les silicates de calcium comme « Hubersorb 250 » d'Huber Engineered Materials,
- [0069] les particules hydrophiles d'origine organique telles que les particules de cellulose microcristallines comme par exemple les « Avicel » de la série « PH » fournis par la société Danisco ou les « Vivapur 105 » et « Prosolv SMCC » de JRS Pharma, ou encore les polyvinyl pyrrolidones réticulées telles que les « Vivapharm PVPP XL10 » de JRS Pharma,
- [0070] Les GSCA peuvent également contenir des microparticules dites denses, particules dont la capacité d'adsorption est inférieure à 0,75ml/g qui peuvent être des particules d'élastomères silicones telles que les « KSP 101 » et « KSP 300 » de Shin Etsu ou les « Dow Corning 9506 » et « Dow Corning 9701 », des particules de polyéthylène telles que les « Flo-Bead 2080 » ou « 3040 » de Sumitomo. Ces particules denses peuvent être également des particules d'actifs telles que les « Microsilver BG » de la société Impag, ou les zéolites imprégnées de sels d'argent telles que l'« Agion Antimicrobial type AJ » fourni par Sciescent.
- [0071] La teneur en microparticules dans le GSCA selon l'invention dépendra en particulier de leur capacité d'adsorption. L'homme du métier saura déterminer les quantités de particules en fonction de son objectif d'adhérence (« tack ») et/ou de rigidité. On a pu déterminer que les effets des microparticules augmentent en fonction de la CAT. Ainsi, pour une amélioration d'environ 20% de l'adhérence et du module de cisaillement, il faut une CAT de 3 à 8 ml/100g de GSCA.
- [0072] De manière générale, le GSCA selon l'invention peut comprendre jusqu'à 50% de microparticules, en particulier de 0,5 à 40% en poids, préférentiellement de 0,5 à 25%. Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, le GSCA comprend de 0,5 à 15% de microparticules. Selon un autre mode particulier, il comprend de 0,5% à 8% de microparticules.
- [0073] Pour les microparticules dites denses dont la capacité d'adsorption est inférieure à 0,75ml/g, le GSCA comprendra avantageusement au moins 6% de microparticules.
- [0074] Pour les microparticules poreuses de capacité d'adsorption d'au moins 0,75ml/g, le GSCA comprendra avantageusement au moins 0,5 % de microparticules poreuses, voire au moins 1 %, voir encore au moins 2% de microparticules poreuses et avanta-

geusement jusqu'à 8% voire jusqu'à 15% ou plus.

- [0075] Lorsque l'on emploiera des microparticules poreuses, on emploiera de manière avantageuse des microparticules poreuses qui ont une capacité d'adsorption (CAP) de plus de 1 ml/g à plus de 15 ml/g. La teneur en ces microparticules dans le GSCA selon l'invention sera généralement de 0,5 à 30 %, avantageusement de 0,5 à 15%.
- [0076] Parmi les microparticules poreuses qui ont une CAP d'au moins 0.75 ml/g et jusqu'à 1,25 ml/g, on citera les « Orgasol 2002 UD Nat Cos » et « Orgasol 2002 D Nat Cos ».
- [0077] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention, les microparticules poreuses ont une CAP de 1,25 à 3 ml/g. On citera en particulier la « Céelite 266 », le « Kieselgel 60 » traité HMDZ, les Aerosil RY 200, les « Aeroperl R806 » de silice sylilée, les « Sunsphere H 122 » et « Sunsphere H 122 » traitées HMDZ, les « Aeroperl 300-30 » et les « Aeroperl 300-30 » traitées HMDZ, les « Sun PMMA-P » et « Sun PMMA PH ».
- [0078] Selon un autre mode de réalisation de l'invention, les microparticules poreuses ont une CAP d'au moins 3 ml/g. On citera en particulier les « Polypore E100 », « Sipernat 50 » et « Sipernat 50 » traitée HMDZ, « Sun PMMA-X », « Polytrap 603 » et « Dow Corning VM 2270 ».
- [0079] De manière générale, les microparticules poreuses ont une granulométrie moyenne de 0,1 μm à 600 μm , de préférence inférieure à 500 μm , plus préférentiellement inférieure à 100 μm . L'homme du métier déterminera la granulométrie appropriée en fonction de l'épaisseur des matériaux qui seront préparés à partir des GSCA et de la viscosité des GSCA non réticulés ; afin de limiter l'augmentation de la viscosité des GSCA non réticulés, il est préférable d'utiliser des μP de plus fortes granulométries. Avantageusement, les microparticules ont une granulométrie moyenne d'au moins 0,1 μm , en particulier de 0,1 μm à 300 μm , plus particulièrement de 1 μm à 100 μm , avantageusement de 5 μm à 50 μm .
- [0080] Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les microparticules poreuses ont une granulométrie moyenne comprise entre 5 μm à 50 μm .
- [0081] Selon un mode de réalisation de l'invention, on peut employer des mélanges de microparticules de granulométries moyennes différentes et/ou de CAP différentes.
- [0082] Le Tableau 2 en Figure 1 [fig.1] donne une liste non exhaustive de microparticules disponibles dans le commerce, avec leurs propriétés.
- [0083] Un moyen pour l'homme du métier de déterminer la quantité de particules employées dans le GSCA selon l'invention consiste à calculer la Capacité d'Adsorption Totale (CAT) de l'ensemble des particules employées pour 100 g de GSA.
- [0084] De manière avantageuse, le GSCA selon l'invention a une CAT supérieure ou égale à 3 ml pour 100g de GSCA. Selon un mode particulier, le GSCA a une CAT d'au moins 5 ml/100 mg, pouvant aller jusqu'à 30 ml/100 mg, voire plus.
- [0085] L'invention concerne également un GSCA tel que défini précédemment qui

comprend également un ou plusieurs composés/dérivés chimiques additionnels, et plus particulièrement des composés actifs, solubles ou miscibles dans le gel de silicone. Ces composés chimiques, en particulier agents actifs, peuvent être avantageusement adsorbés dans les pores des microparticules. Ils peuvent être liquides à température ambiante, miscibles ou partiellement miscibles au GSA ou à l'un de ses constituants. Lorsque le composé chimique liquide est peu ou pas miscible avec le GSCA réticulé ou non réticulé, il peut être solubilisé dans un solvant miscible avec les GSCA réticulés ou non réticulés afin de former une solution qui sera au moins partiellement miscible avec le GSCA réticulé ou non réticulé. Ils peuvent aussi être solides et au moins partiellement solubles dans le GSA réticulé ou non-réticulé. Lorsque les composés/dérivés chimiques additionnels solides sont peu ou pas solubles dans le GSA réticulé ou non réticulé ils peuvent être alors dissouts dans un solvant miscible avec les GSA réticulés ou non réticulés; cette solution devra former un liquide au moins partiellement miscible au GSA réticulé ou non-réticulé.

- [0086] Ces composés chimiques, en particulier ces agents actifs peuvent être employés en cosmétique ou en thérapie, selon les effets biologiques ou thérapeutiques recherchés.
- [0087] Les agents actifs employés en cosmétique sont bien connus de l'homme du métier, notamment commercialisés dans des produits de sociétés spécialisées dans la fabrication et la commercialisation de produits cosmétiques comme L'OREAL, PROCTER & GAMBLE, UNILEVER, SHISEIDO, CLARINS, CAUDALIE, tec.
- [0088] Les agents actifs cosmétiques pourront être choisis pour leur activité antiseptique, antibiotique, émolliente, hydratante, photo protectrice, astringente, exfoliante, stimulant le renouvellement cutané et le renouvellement cellulaire, amincissant, promoteur d'absorption cutanée.
- [0089] Ils pourront être d'origine naturelle ou de synthèse.
- [0090] Ils pourront se présenter sous forme de poudre de plante ou de nébulisats d'extraits de plantes, d'huiles concrètes, d'oléorésines, d'huiles essentielles, d'extraits huileux, de molécules liposolubles. Ces ingrédients devront être compatibles avec le GSCA selon l'invention, et seront choisis notamment parmi les dérivés suivants :
- [0091] les extraits en particulier sous forme de poudre et de nébulisats tels ceux d'aloès, curcuma, de citrus, centella asiatica, mimosa tenuiflora ;
- [0092] les huiles essentielles d'une manière générale en particulier, les huiles essentielles de thym, de wintergreen, de menthe poivrée, curcuma, héliocrisum ;
- [0093] les huiles végétales ou animales riches en acide gras saturés, par exemple l'huile de palme, de coco riche en acide palmitique, myristique, stéarique;
- [0094] les huiles végétales ou animales riches en acide gras monoinsaturée : par exemple les acides palmitoléiques ou oléique, notamment les huiles de noisette, d'olive et/ou de moutarde ;

- [0095] les huiles végétales ou animales riches en acide gras polyinsaturées en particulier celles riches en acide linoléique (omega3) et linoléniques (omega6), en acide docosa-hexaénoïque, acide eicosapentaénoïque, acide docosahexaénoïque, acide arachidonique, comme les huiles de tournesol, pépin de raisins, sésame, macadamia, de cumin, de canola, huile de poisson, argan, carthame, argémone, passiflore, calophylle, de chaulmoogra, etc. ;
- [0096] les huiles d'origine animale comme les huiles de squalé ou de vison riches en squalane, squalène, acides gras essentiels, vitamines A,D,E, la lanoline liquide ou acétylée ;
- [0097] les extraits huileux : huile de camomille, millepertuis, arnica, de rose musquée, onagre, de calendula riches en principes actifs liposolubles comme le rétinol, alpha tocophérols et ses dérivés, les phytostérols, arnicine, hypericine, faradiol ;
- [0098] les huiles de synthèse, notamment les esters linéaires ou ramifiés : purcelin, esters de l'acide myristique, palmitate ou lanilate d'isopropyle, isostéarate de décyle, stéarate de butyle, dipelargonate de propylène glycol, oléate de décyle, oléate d'oléyle, octyldodécanol isopropyl palmitate, stéarate de myristyle, palmitate d'octyle, butyl arachidonate isostéarate d'isostéaryle, néopentanoate d'isostéaryle, miglyol, lanoline acétylée; ou les esters de polyols : palmitate, stéarate, isostéarate de propylène ou de diéthylène glycol, caprylate de glycol, stéarate ou isostéarate de polyéthylène glycol ;
- [0099] les oléorésines de capsicum, curcuma, poivre ;
- [0100] les lipoaminoacides comme les dipalmitoylhydroxyproline, palmitoylkeratine, undecylenoylglycine, caprilylcholine ;
- [0101] les tensioactifs liquides comme les alcools gras oxyéthylénés : laureth 4, diisostéarate de sorbitan ;
- [0102] les antibiotiques : érythromycine, palmitate de clindamycine ;
- [0103] les conservateurs : les parabens, en particulier le butyl parabens, l'isothiazolinone, le dibromodicyanobutane ;
- [0104] les antioxydants : l'alpha tocopherol et son acétate, le palmitate d'ascorbyle, les extraits de romarin et de ginkgo en particulier l'acide ginkgolique, les butylhydroxytoluène, butylhydroxyanisole, gallate de propyle, gallate d'octyle ;
- [0105] les promoteurs d'absorption : esters du propylène glycol tel que le dilaurate de propylène glycol, le 4 cyclohexyl benzyle nicotinate de méthyle, le diméthylsulfoxyde, le xylène, le myristate d'isopropyle, l'azone, le palmitate de glycol, les esters de polyols tels que les octanoates ou décanoates de glycérol ou d'éthylène glycols, les esters de l'acide trimellitique tel que le trimellilate de tridécyle, les esters de l'acide palmitique tel que le tétra palmitate d'érythritol, les esters de l'acide stéarique ou isostéarique tels que tri stéarate de glycol ou tri-isostéarate de glycol ;
- [0106] les exfoliants : l'acide azélaïque, les extraits du lierre ou de bardane, l'acide kojique,

- l'acide agarique, l'acide ursolique, l'adapalène, les rétinoïdes ;
- [0107] les antiseptiques : le chlocrésol, le benzoate de benzyle ; les triglycérides d'acide gras de 4 à 18 atomes de carbone.
- [0108] Les agents actifs employés pour leurs activités thérapeutiques sont bien connus de l'homme du métier, notamment ceux employés par voies d'administration cutanée ou transdermique. Comme exemples d'agents actifs selon l'invention, on peut notamment citer les agents antibactériens, les antiseptiques, les antiviraux, les kératolytiques, les antioœdémateux, les antinaupathiques, les inhibiteurs de protéine et thyrosine kinase, les anticholinergiques, les anticorps monoclonaux, les agents de sevrage, les anti-angoreux, les anesthésiques locaux, les antalgiques, les agents antimycotiques, les agents anti-acnéiques, les sédatifs et tranquillisants, les anxiolytiques, les hormones, les stéroïdes androgéniques, les stéroïdes oestrogéniques, les stéroïdes progestatifs, les analgésiques, les hypoglycémiques, les antispasmodiques, les bêta bloquants, les anti-inflammatoires non stéroïdiens, les anti-inflammatoires stéroïdiens, les agents anti-ostéoporotiques, les agents de blanchiment cutané, les vasodilatateurs, les anti-hypertenseurs, les antiparkinsoniens, les antimigraineux, les antinéoplasiques, les vitamines, les acides gras essentiels, les acides gras essentiels.
- [0109] Ils pourront se présenter sous forme de poudre, de liquides, ou sous formes adsorbées, absorbées ou encapsulées. Ces ingrédients seront de préférence compatibles avec le GSCA selon l'invention, et notamment :
- [0110] les bactéricides : les chélates de métaux de bêta di cétone telles que les chélates de pentane dione, les chélates du 3-Octylpentane-2,4-dione d'argent, de cuivre et de cérium, le cinéol 1-8, le thymol, les sels d'acide gras linéaires ou ramifiés de l'argent, du cuivre, du cérium tels les stéarate, isostéarate, palmitate, oléate d'argent, de cuivre, de cérium, les sels et les oxydes de Zinc, de Cuivre, de Cérium, de Titane ;
- [0111] les antiseptiques : le benzoate d'alkyles, le chlorocresol, le chloroxylenol ;
- [0112] les antibiotiques : mupirocine, acide fusidique, palmitate de clindamycine, tiamuline, érythromycine ;
- [0113] les anti-inflammatoires stéroïdiens : bétaméthasone, triamcinolone, dexaméthasone ;
- [0114] les anti-inflammatoires non stéroïdiens : ibuprofène, indométacine, salicylate de méthyle, diclofénac, enoxolone ;
- [0115] les antioœdémateux : menthol, hélénaline ;
- [0116] les antinaupathiques : métopimazine, dompéridone, scopolamine ;
- [0117] les inhibiteurs de protéines kinase tel l'évérolimus ; les inhibiteurs de la thyrosine kinase tels que : temsirolimus, afatinib ; les inhibiteurs des anticorps monoclonal tel que le trastuzumab ;
- [0118] les anticholinergiques : rivastigmine ;
- [0119] les agents de sevrage : nicotine, méthadone, buprénorphine ;

- [0120] les vasodilatateurs : hédéragenine méthyl ester, verapamil, propranolol, candesartan, clonidine ;
- [0121] les antiangoreux : trinitrine, laurate d'isosorbide ;
- [0122] les antiviraux : adefovir, dipevoxil ;
- [0123] les anesthésiques locaux : butamben, prilocaïne ;
- [0124] les antalgiques : fentanyl, tramadol, capsaïcine ;
- [0125] les antimycotiques:éconazole, terbinafine, clotrimazol ;
- [0126] les antiacnéiques : peroxyde de benzoyl ;
- [0127] les sédatifs, tranquillisants et anxiolytiques : mirtazapine, hydroxyzine, prazépam, venlafaxine, dimenhydrate, acétophénazine, halopéridol ;
- [0128] les hormones et antihormones : cyprotérone, thyroxine, triamcinolone, aldostérone, tamoxifène, équol ;
- [0129] les hormones stéroïdiennes : les androgéniques telles que la testostérone ou l'androstérone, les oestrogéniques telles que l'oestriol ou l'éthynylestradiol, les progestatives telle que la progestérone ;
- [0130] les antispasmodiques : trimébutine, trifluoroglucinol, atropine, benzatropine, papavérine ;
- [0131] les diurétiques: furosémide ;
- [0132] les antiparkinsoniens: adamantine, arachidonoyl dopamine ;
- [0133] les antimigraineux : pizotifène, dihydroergotamine ;
- [0134] les décolorants : benzyléther de l'hydroquinone ;
- [0135] les antinéoplasiques : imiquimod, fluorouracil, bexarotène ;
- [0136] les immunosuppresseurs: tacrolimus.
- [0137] Il est entendu que les principes actifs identifiés pour chaque catégorie ci-dessus le sont à titre d'exemples représentatifs de la classe d'activité, mais ne sont en aucun cas entendus pour en limiter la liste. L'homme du métier saura, en tant que besoin, identifier et employer d'autres actifs d'une catégorie donnée pour mettre en œuvre l'invention.
- [0138] Les agents actifs peuvent être employés seuls ou en mélanges.
- [0139] Le GSCA selon l'invention peut comprendre :
- [0140] au moins 50 % de gel silicone,
- [0141] au moins 2,5 % en poids, de préférence au moins 5 %, d'un ou plusieurs composés additionnels sous forme solubilisée ou d'un ou plusieurs composés additionnels liquides ou d'une solution d'un ou plusieurs composés additionnels,
- [0142] au moins 0,5% en poids de microparticules dont la Capacité d'adsorption est supérieure ou égale à 1ml/g.
- [0143] La quantité de composés/dérivés chimiques additionnels sera déterminée en fonction de l'usage du GSCA préparé, et de la nature du composé additionnel en combinaison

avec les microparticules qui seront sélectionnées.

- [0144] On a pu observer que l'ajout de ces composés solubles ou miscibles va diminuer les propriétés d'adhérence et de rigidité du GSCA. L'homme du métier pourra donc déterminer les quantités de microparticules et de composés solubles ou miscibles en fonction de son objectif, à la fois de teneur en composés additionnels et des propriétés d'adhérence et de rigidité recherchées selon l'usage qui sera fait du GSCA.
- [0145] Ainsi, le GSCA selon l'invention permet d'obtenir des gels de silicones qui comprennent de 5% à 40% en poids de composés liquides ou en solutions qui ont des propriétés d'adhérence et de rigidité au moins égales à celle du gel de silicone correspondant pur, c'est à dire sans microparticules et sans composés additionnels.
- [0146] Selon un mode particulier de réalisation de l'invention les GSCA peuvent contenir jusqu'à 10% à 25% en poids de composés/dérivés chimiques additionnels, en particulier d'agents actifs par rapport au poids total de GSCA, de 15 à 20%.
- [0147] Ces pourcentages s'appliquent tant aux composés additionnels seuls ou aux solutions qui les comprennent. Pour un composé additionnel seul, en particulier agent actif seul ou un mélange d'actifs seuls, le pourcentage s'applique au composé seul ou au mélange de composés. Si le composé additionnel doit être solubilisé dans un solvant compatible pour être miscible au GSCA, alors le pourcentage s'applique à la solution qui contient le ou les composés additionnels, en particulier le ou les agents actifs.
- [0148] Ces composés chimiques additionnels, en particulier d'agents actifs seuls, en mélanges ou en solution peuvent être introduits directement dans un des constituants des GSA ou par introduction de microparticules qui auront été préalablement imprégnées par ces agents actifs ou solutions d'agents actifs. Lorsque les agents actifs sont peu/pas solubles ou peu miscibles/pas miscibles dans/avec les GSA, ils doivent être introduits préférentiellement sous forme de solutions dans un solvant de manière à pouvoir former un liquide qui sera au moins partiellement miscible avec les GSA.
- [0149] On emploiera comme solvant des solvants miscibles aux constituants du GSCA selon l'invention et plus particulièrement des solvants usuels appropriés pour un usage cosmétique ou pharmaceutique. Ces solvants peuvent le cas échéant être eux même des actifs de par leurs propriétés. On citera en particulier des solvants organiques tels que le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, l'isononylnonanoate d'isotridécyle, le néopentyl glycol dioctanoate, les parafines ramifiées telle que l'isododécane ; les dérivés cycliques des silicones qui sont constitués par 4, 5, 6, 7 motifs siloxyles ; des dérivés phénylés des silicones tels que le diphenylsiloxyl phényl triméthylcone ; les silicones organofonctionnels. On peut également citer par exemple des copolyols de type copolymères en peignes qui comprennent une chaîne polydiméthylsiloxane sur laquelle sont greffées des chaînes polyéther et alkyles tels que : le KF-6016 qui est constituée par une chaîne polydiméthylsiloxane sur laquelle sont

greffés des chainons de polyéther ou le KF-6038 qui est constitué par une chaîne polydiméthylsiloxane sur laquelle sont greffés des chainons de polyéther ainsi que des chaînes alkyles et est commercialisé par Shinetsu.

- [0150] Les actifs liquides qui sont au moins partiellement miscibles ou miscibles avec les GSA réticulés ou non réticulés peuvent être également utilisés comme solvants.
- [0151] Le GSCA selon l'invention peut également contenir, avec les composés chimiques additionnels, liquides, en mélange ou en solution, d'autres composés additionnels comme des microparticules denses d'actifs solides, des microcapsules, etc.
- [0152] Dans ce cas, le GSCA selon l'invention comprendra avantageusement de 5 à 40% de composé(s) additionnel(s).
- [0153] Selon un mode particulier, le GSCA comprendra au moins 50% de gel silicone, au moins 5% d'un composé chimique additionnel, au moins 1 % de microparticules dont la Capacité d'adsorption est supérieure ou égale à 1ml/g, en particulier de 1 à 15%, et de 5 à 30% de composé(s) additionnels(s).
- [0154] L'homme du métier saura déterminer la quantité totale de liquide (solution, composé additionnel liquide ou mélange de composés additionnels liquides) dans le GSCA selon l'invention en fonction des propriétés d'adhésion recherchés, mais aussi dues microparticules et de la compatibilité chimique, la miscibilité, du liquide avec les gels de silicone.
- [0155] En particulier, on peut identifier un rapport maximal entre les teneurs en dérivés actifs liquides ou solides et les teneurs en μP identifié par un Taux d'Imprégnation Total (TIT) déterminé selon la formule suivante :
- [0156]
$$[\text{quantités (en ml) de liquides ou de solides}] / [\text{quantités de } \mu P \text{ (en g)} \times \text{Capacités d'adsorption des } \mu P \text{ (en ml/g)}]$$
- [0157] Les quantités correspondent à celles qui sont présentes dans 100g de GSCA.
- [0158] Lorsque les GSCA ne contiennent pas de microparticules denses d'actifs solides, la valeur de TIT doit être, de manière avantageuse, inférieure à une valeur comprise entre 0,45 et 1,2.
- [0159] Lorsque les GSCA selon l'invention sont utilisés pour fabriquer des films ou des patches, ils ont avantageusement une épaisseur de 0,015mm à 5 mm, de préférence de 0,015 à 3 mm. Cette épaisseur peut être de plusieurs cm lorsque les GSCA sont utilisés pour fabriquer des pièces moulées.
- [0160] Les GSCA selon l'invention peuvent être préparés selon une des méthodes suivantes:
- [0161] Mode direct 1 : on mélange tout d'abord les parties A et B, puis la quantité de microparticules souhaitée est introduite dans le mélange (A+B) ; le mélange (A+B)+microparticules est homogénéisé, la quantité de phase liquide souhaitée est ajoutée au mélange [(A+B)+microparticules], le mélange [(A+B)+microparticules]+phase liquide est homogénéisé puis dégazé sous 20-50 mBar

pendant 10mn ; le mélange dégazé est mis en œuvre pour obtenir le matériau adhérent souhaité. Il est également possible d'ajouter les liquides avant les microparticules.

[0162] Lorsque la composition ne contient pas de microparticules on ajoute au mélange (A+B), la phase liquide, ce dernier mélange est homogénéisé puis dégazé.

[0163] Mode indirect 1 : selon ce procédé on ajoute successivement à chacune des Parties A et B les microparticules puis la phase liquide miscible ou partiellement miscible, les mélanges sont homogénéisés après chaque ajout puis dégazés sous 20-50 mbar; on obtient des parties A' et B', qui contiendront des microparticules et la phase liquide miscible ou partiellement miscible. Dans toute la mesure du possible, on ajoutera dans chacune des Parties A et B des quantités équivalentes de microparticules et d'agents actifs et de liquides. Ces parties A' et B' pourront être ensuite mélangées, après dégazage sous 20-50 mbar ces mélanges sont mis en œuvre pour préparer les GSCA. On peut également utiliser cette méthode pour introduire un solide partiellement soluble en ajoutant les mêmes quantités de ce solide à chacune des Parties A et B ce qui permet d'obtenir des Parties A' et B'; dans ce dernier cas il peut être avantageux de soumettre les Parties A' et B' à des traitements thermiques afin de faciliter la solubilisation d'un solide et/ou la répartition des constituants.

[0164] Lorsque la substance qui doit être introduite dans le mélange [(A+B)+microparticules] est un solide, on utilise de préférence le mode direct 2 ou le mode indirect 2 ; ces modes peuvent être également utilisés, de manière avantageuse, pour préparer des GSCA à partir de microparticules imprégnées de liquides.

[0165] Mode direct 2 : on utilise dans ce cas des microparticules qui ont été au préalable imprégnées par des agents actifs, solides ou liquides, et/ou des solutions d'agents actifs. Ces particules imprégnées sont utilisées comme dans le cas du mode direct 1. On mélange tout d'abord les parties A et B, puis la quantité de microparticules imprégnées souhaitée est introduite dans le mélange (A+B) ; le mélange (A+B)+microparticules imprégnées est homogénéisé, l'addition de la quantité d'une éventuelle phase liquide supplémentaire, souhaitée est ajoutée au mélange [(A+B)+microparticules imprégnées], le mélange [(A+B)+microparticules imprégnées]+éventuelle phase liquide est homogénéisé puis dégazé sous 20-50 mbar pendant 10mn ; le mélange dégazé est mis en œuvre pour obtenir le matériau adhérent souhaité.

[0166] Mode indirect 2 : on introduit cette fois dans chacune des parties A et B des microparticules qui ont été imprégnées au préalable avec les agents actifs ou solutions d'agents actifs, il est également possible d'ajouter de la même manière d'autres constituants. Les mélanges sont homogénéisés et dégazés dans les conditions qui viennent d'être décrites dans les cas précédents. Après dégazage on obtient des parties A' et B' qui sont utilisées pour préparer les GSCA. Dans le cas de ce mode indirect 2, il peut être avantageux de soumettre les mélanges A' et B' à des traitements

thermiques.

- [0167] Ces modes de préparation sont donnés à titre indicatif. L'homme du métier pourra les adapter en fonction de contraintes particulières, notamment la présence ou non dérivés à caractère volatil, la répartition des μP imprégnées ou non, des agents actifs, liquides ou solvants de manière hétérogène dans les parties A et B, etc.
- [0168] Les mélanges [A+B + microparticules], [A+B + microparticules + agents actifs et/ou liquides] ainsi que les mélanges [A'+B'] peuvent être mis en œuvre par des techniques de coulée, d'injection et/ou d'enduction afin de pouvoir conduire après réticulation à des matériaux manipulables : films, tissus enduits, pièces moulées, etc. Dans le cadre des applications visées on préférera des formulations dont les viscosités des mélanges [A+B + microparticules + agents actifs et/ou liquides] ou les mélanges [A' + B'] sont comprises entre 1000 et 500000 mPa.s ou à tout le moins correspondent à un mélange autonivelant à une température comprise entre 15° et 120°C. Dans le cas où les mélanges sont mis en œuvre selon une technique d'enduction sur un support on préférera les compositions dont la viscosité est comprise entre 25 000mPa.s et 50 000 mPa.s.
- [0169] Cette viscosité dépendra de la combinaison des parties A et B, de la CAT et de la teneur en agents actifs et/ou liquides.
- [0170] Dans le cas où la formulation contient des ingrédients liquides à caractère volatil, la réaction de réticulation doit pouvoir être réalisée dans des conditions de température et de durée compatibles avec les stabilités thermiques et le caractère volatil des ingrédients liquides; on préférera alors des formulations silicones dont la réticulation peut être effectuée à des températures inférieures à 120° et de préférence comprises entre 40° et 80°C ; la réactivité des mélanges peut être ajustée en faisant varier les teneurs en catalyseur au Pt.
- [0171] Les GSCA selon l'invention peuvent être employés dans de multiples domaines du fait de leurs propriétés avantageuses, tant en cosmétique, qu'en thérapie ou encore dans toute industrie qui a un usage de tels GSCA. On citera en particulier les usages thérapeutiques, transdermiques notamment, en cosmétologie, pour des pièces de protection pour les orthèses et prothèses, pour des besoins d'amortissement, d'isolation électrique, d'assemblage, etc.
- [0172] Les GSCA selon l'invention peuvent être préparés sous des formes diverses selon leurs applications, bandes occlusives, bandes perméables aux liquides, films, pièces moulées, pièces composites (pièces de GSCA renforcées), etc.
- [0173] L'invention concerne aussi un Pansement adhésif ou de Patchs pour une application cutanée comprenant une couche externe (back layer) qui est disposée sur la face du GSCA opposée à celle qui sera appliquée sur la peau, une couche adhérente sur la peau, caractérisée en ce que la couche adhérente sur la peau est un GSCA selon

l'invention tel que défini précédemment.

- [0174] Pour le stockage du pansement, il comprend également une couche de protection pelliculable sur la face du GSCA destinée à être appliquée sur la peau.
- [0175] Les couches externes sont constituées par les matériaux usuels du domaine. Ils sont choisis en fonction de leurs propriétés mécaniques, de leur compatibilité avec les gels silicones, de leur perméabilité à la vapeur d'eau et de leur capacité à faire barrière aux rayons UV ; ils doivent être également imperméables aux actifs. Ces matériaux peuvent être choisis parmi des polymères thermoplastiques tels que les polyéthylènes à hautes ou basses densités, les polypropylènes, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle, les polytéréphtalates d'éthylène, ou des complexes de ces matériaux avec une feuille d'aluminium. Le support peut également être constitué par un matériau élastique tel que les polyuréthanes, ou les élastomères silicones. Ces supports élastiques peuvent être également constitués par des matériaux composites formés par des associations d'un tissu élastique et d'une feuille de polyuréthane tel que celui qui est décrit dans FR 2904214 ou la demande EP0976383.
- [0176] Les GSCA selon l'invention peuvent être également exploités pour fabriquer des pansements perméables au liquides tels que ceux qui sont décrits dans le brevet US 4,921,704.
- [0177] Les GSCA selon l'invention peuvent aussi être employés pour la réalisation de pièces moulées, des pièces composites (gels renforcés) ou des textiles enduits notamment pour la fabrication de prothèses, d'orthèses, etc. qui font également partie de la présente invention.

EXEMPLES.

MATÉRIEL ET MÉTHODES.

- [0178] **1. Préparation des Matériaux destinés aux Caractérisations des Performances.**
- [0179] **Caractérisation des propriétés rhéologiques :** dans le cas de ces caractérisations, il faut placer un échantillon de ~ 0,6 g du GSCA non réticulé dans la cellule de mesure. Dans le cas des mélanges qui sont obtenus selon le mode direct c'est un échantillon du mélange dégazé dont la préparation vient d'être décrite qui est utilisé. Dans le cas où on dispose des Parties A' et B' qui ont été obtenues selon le mode indirect, les deux Parties A' et B' sont réhomogénéisées si nécessaire, des masses équivalentes de A' et B' sont pesées et mélangées à la spatule ; après dégazage à 20-50mbar à température ambiante, jusqu'à élimination des bulles (environ 10mn), un échantillon du mélange peut être prélevé et placé dans la cellule de mesure. Lorsque les parties A' et B' ne contiennent pas les mêmes quantités de composés additionnels, les pesées de A' et B' devront prendre en compte ces écarts de compositions.
- [0180] **Caractérisation de l'adhérence (Tack) :** dans ce cas il faut préparer des films de

2mm des GSCA réticulés. En fonction de leurs densités, on verse 3,5 à 5,5 g des mélanges dégazés, dont la préparation vient d'être décrite, dans une boîte de Pétri transparente en polystyrène de 5,6 cm de diamètre. On procède si nécessaire à un deuxième dégazage sous vide. Après avoir replacé le couvercle de la boîte, celle-ci est ensuite placée sur un support plan et horizontal pendant 24h à une température de 20-26°C puis pendant 48h à 70°C pour terminer la réticulation. Après réticulation, on obtient un film auto-adhérent dont la surface est plane et parallèle au fond de la boîte de Pétri ; l'épaisseur de ce film est égale à $2 \pm 0,2$ mm. Lorsque les actifs ou les solvants peuvent dégrader ou solubiliser le polystyrène, les boîtes de Pétri en polystyrène sont remplacées par des boîtes de Pétri en verre, à fonds plats dont les diamètres sont de 5,3cm.

[0181] Par ailleurs, lorsque les formulations contiennent des constituants volatils, on scelle les boîtes en appliquant un ruban de téflon ; puis après la première phase de réticulation à température ambiante sur la plaque horizontale, les boîtes sont introduites dans un récipient qui peut être fermé de manière étanche avant d'être traitées à 70° pendant 48h. Ce mode opératoire permet de minimiser les pertes pendant les deux phases de la réticulation ; les teneurs en dérivés volatils peuvent être vérifiées en soumettant les films à un séchage à 70° dans une étuve.

[0182] **2. Caractérisation de l'adhérence du gel.**

[0183] Dans la mesure où les patches constituent une des principales applications à laquelle ces couches de silicones auto adhérents sont destinées et où dans le cadre de ce type d'application les patches sont appliqués sur la peau sans exercer de fortes pressions, la mesure du Tack a été préférée comme moyen de caractérisation de l'adhérence. Le Tack est classiquement caractérisé selon le test dit de « Probe Tack » qui est décrit dans la norme ASTM D 2979. Elle consiste à appliquer à la surface du film du gel silicone un barreau cylindrique de 5,2mm de diamètre puis de mesurer la force d'arrachement lorsqu'on arrache verticalement le barreau de la surface du film de gel. Le barreau est appliqué à la surface du film de gel jusqu'à atteindre une force de 2 N (vitesse d'application 10mm/mn), après avoir maintenu le barreau pendant 1s, le barreau est arraché verticalement de la surface avec une vitesse de 250mm/mn. Le Tack correspond à la valeur maximale de la force d'arrachement qui est enregistrée. Cette procédure de test a été mise au point pour la caractérisation de films minces d'adhésifs dont les épaisseurs sont bien inférieures à 100µm. Dans le cas de couches d'épaisseurs plus élevées (épaisseur de 500 µm à plus de 2mm) cette méthode n'est plus applicable.

[0184] La mesure du tack est donc réalisée selon la méthode du Probe Tack dont la procédure de test dérive de celle qui vient d'être décrite dans le cas de la norme ASTM 2979.

- [0185] L'appareil utilisé est le Rhéomètre RS-6000 commercialisé par la société Thermofischer équipé d'un barreau de 10mm de diamètre. La rugosité de l'extrémité du barreau répond aux critères de la norme ASTM 2979.
- [0186] Les échantillons sont des disques de 2mm d'épaisseur et de 54 mm ou 50 mm de diamètre qui sont respectivement préparés extemporanément dans des boîtes de Pétri en polystyrène de 56 mm de diamètre ou dans des boîtes de Pétri en verre de 53mm de diamètre selon la méthode qui vient d'être décrite plus haut. Les échantillons de 2mm d'épaisseur contenus dans les boîtes de Pétri sont fixés sur la platine du Rhéomètre.
- [0187] **Procédure de test :**
- [0188] **Détermination du zéro :** une boîte de Pétri vide est fixée sur la platine du Rhéomètre. Le barreau de 10mm de diamètre est abaissé verticalement avec une vitesse de 50mm/mn jusqu'à établir le contact avec la surface du fond de la boîte de Pétri (détection par l'appareil d'une force différente de zéro) ; la position du barreau est enregistrée par l'appareil, elle correspond à la cote 0 du barreau.
- [0189] **Mesure du Tack :** la boîte de Pétri témoins est substituée par une boîte contenant le disque de 2mm d'épaisseur dont il faut déterminer le Tack. Le barreau de 10mm est abaissé verticalement avec une vitesse de 3mm/mn jusqu'à ce qu'une force de 0,2N soit appliquée à la surface de l'échantillon. Cette force de 0,2N est maintenue pendant une durée de 30s puis le barreau est arraché verticalement à une vitesse de 150 mm/mn.
- [0190] Le Tack est exprimé par la valeur maximale de la force d'arrachement et est exprimée en g/cm².
- [0191] On réalise 3 mesures sur 3 échantillons différents, on obtient dans ces conditions des écarts types qui sont inférieurs ou égaux à 10.
- [0192] **3. Mesure de la consistance des gels.**
- [0193] La consistance des gels est caractérisée par leurs modules élastiques de cisaillement qui est mesuré de la manière suivante :
- [0194] rhéomètre : Thermofisher RS 6000.
- [0195] cellule Plan-Plan : rotor de 20 mm de rayon, espace rotor/stator= 0,5mm.
- [0196] mode : contrainte imposée= 10 Pa.
- [0197] fréquence oscillation : 1Hz.
- [0198] température : installation de l'échantillon à 30°.
- [0199] fermeture de la cellule en deux étapes : 3mm/mn jusqu'à D=1,5mm, puis 0,15mm/mn jusqu'à D= 0,5mm.
- [0200] montée en température à 70° en 60 s.
- [0201] mesure G'-G'' à 70° pendant 4000s, retour à 30°.
- [0202] Ce type de mesure permet de caractériser la valeur de la composante élastique du module de cisaillement G', ainsi que le temps de gel qui correspond au temps qui

s'écoule entre le moment où la température de l'échantillon atteint la valeur de 70°C et le moment où la valeur de G' devient supérieure à celle de G'' (G'' correspond à la composante de perte du module de cisaillement). Lorsque les gels développent de fortes capacités d'amortissement qui se traduisent par une valeur du rapport G''/G' égal à 1 après réticulation totale, la valeur de G' à 4000s est assimilée à celle de G'' à 4000s. Ces valeurs sont exprimées en Pa.

[0203] **4. Mesure de la capacité d'adsorption.**

[0204] Les capacités d'adsorption sont mesurées selon la méthode décrite dans la norme ISO 787-5. Cette méthode consiste à ajouter progressivement de l'huile de lin à 2-1g de poudre jusqu'à obtention d'une pâte cohésive. On obtient une valeur de la Capacité d'adsorption qui est exprimée en ml d'huile de lin/ g de μP .

EXEMPLES DE MISES EN ŒUVRE

[0205] **1. Effets des Capacités d'adsorption.**

[0206] Les exemples qui suivent décrivent les effets de l'ajout de 2,4% à 9,9% de μP dans les compositions des GSCA, qui sont décrites dans le Tableau 4 sur la Figure 3 (différentes μP et μPp qui sont décrites dans le Tableau 2 sur la Figure 1) sur les performances des GSA qui portent les références RT Gel 4317 et Silpuran 2112. Les GSCA contenant 2,4% à 9,9 % de microparticules ont été préparés selon le mode direct 1.

[0207] Le Tableau 3 sur la Figure 2 [fig.2] décrit les compositions, caractéristiques et performances des GSCA à base de RT gel 4317. Ces résultats montrent que l'addition de μP permet d'accroître les valeurs du Tack ou du Module élastique de cisaillement de plus de 50% et que l'amélioration de l'adhérence et de la consistance est d'autant plus importante que la Capacité d'adsorption des microparticules est plus élevée.

[0208] Le Tableau 4 sur la Figure 3 [fig.3] est relatif aux GSCA qui ont été obtenus à partir du Silpuran 2112. Les résultats du Tableau 4 montrent que l'ajout des microparticules à ce gel conduit au même type de résultats : l'ajout de microparticules conduit à une amélioration de l'adhérence, l'effet des microparticules augmente avec leurs Capacités d'adsorption, il est même possible de multiplier par un facteur supérieur à 2 l'adhérence du Silpuran 2112.

[0209] **2. Effets des Teneurs en microparticules et des CAT.**

[0210] Les exemples qui suivent, décrivent l'influence des ajouts de différentes quantités de particules aux deux GSA suivants : RT Gel 4317 et RT Gel 4642. Les GSCA ont été préparés selon le mode direct 1; les Tableaux 5 et 6 sur les Figures 4 et 5 [fig.4] [Fig. 5] décrivent respectivement les résultats qui ont été obtenus avec le RT Gel 4317 et le RT Gel 4642.

[0211] Tous ces résultats montrent que les effets des microparticules augmentent systématiquement avec leurs teneurs et leurs Capacités d'adsorption. A partir des données qui

concernent les compositions, il est possible de calculer la Capacité d'Adsorption totale (CAT) qui est égale à la teneur en microparticules du GSCA multipliée par leurs Capacités d'adsorption. Ces résultats permettent également de remarquer que globalement les valeurs du Tack et de G' augmentent avec les valeurs de la CAT.

[0212] **3. Dégradation des performances par introduction d'un liquide ou solubilisation d'un solide.**

[0213] Les exemples suivants décrivent la dégradation des performances des GSA par introduction de liquides miscibles, partiellement miscibles ou solubilisation d'un solide.

[0214] Dans ces essais le Myristate d'isopropyle, le Salicylate de méthyle et le Thymol représentent respectivement des exemples d'un liquide totalement miscible, d'un liquide partiellement miscible et d'un solide partiellement soluble dans les GSA. Le Myristate d'isopropyle est miscible à plus de 50% avec les GSA, la miscibilité du salicylate de méthyle est limitée à 12-15%, la solubilité du Thymol est comprise entre 4 et 5%.

[0215] Les échantillons qui contiennent du Myristate d'isopropyle et du salicylate de méthyle ont été préparés selon le mode direct-1 en utilisant des boîtes de Pétri en verre ; dans le cas du salicylate de méthyle, ce dérivé est volatil, les échantillons qui sont destinés aux mesures du Tack doivent être préparés dans les conditions particulières qui sont décrites plus haut. Dans le cas du Thymol c'est une variante du mode indirect-1 qui a été mis en œuvre ; ce dérivé est un solide dont le point de fusion est de 55°C ; afin de faciliter sa solubilisation dans le gel silicone on opère de la manière suivante : on ajoute à chacune des Partie- A et Partie-B les quantités de Thymol adéquates ; on obtient ainsi les Parties A' et B' qui contiennent les mêmes quantités de Thymol ; ces parties A' et B' sont flaconnées ; les flacons bouchés sont placés pendant 20 minutes dans une enceinte chauffée à 70° ; chacune des parties A' et B' est ensuite homogénéisée et conservées dans les flacons bouchés; après retour à Température ambiante on constate que les Parties A' et B' sont transparentes et homogènes. Les Parties A' et B' sont utilisées comme cela est décrit dans le mode opératoire relatif aux dérivés actifs à caractère volatil qui vient d'être décrit dans le cas du Salicylate de méthyle.

[0216] Le Thymol est un Thymol cristallisé fourni par Roth, lot 14110049/B ; le Salicylate de méthyle correspond au dérivé pur fourni par Cooper, lot 15050195/E ; le Myristate d'isopropyle est fourni par Roth, lot 306199473. Ce sont également ces mêmes produits qui ont été utilisés dans tous les exemples qui figurent dans les Tableaux 3 à 15.

[0217] Les résultats présentés sur le Tableau 7 en Figure 6 [fig.6] montrent que l'introduction des dérivés actifs fait systématiquement chuter les performances des GSCA par rapport à celles des témoins (gels purs).

[0218] **4. Effet des microparticules selon l'invention.**

[0219] **4.1 Compositions RT Gel 4317/Aeroperl 300-30/Myristate d'isopropyle.**

- [0220] Le Tableau 8 sur la Figure 7 [fig.7] décrit les résultats qui concernent des mélanges de « RT Gel 4317/Aeroperl 300-30/Myristate d'isopropyle ». Ces échantillons ont été préparés selon le mode indirect-1 en procédant de la manière suivante : à chacune des Parties A et B on ajoute successivement les microparticules (séchées pendant 24 heures à 70°), après dispersion des μP , on ajoute le myristate d'isopropyle, le mélange est homogénéisé ; on obtient ainsi des Parties A' et B' qui sont dégazées sous vide puis flaconnées ; les flacons bouchés sont ensuite placés pendant 24h dans une enceinte thermostatée à 70°C. Les parties A' et B' sont ensuite utilisées pour préparer les échantillons qui sont destinés aux caractérisations du Tack et du module de cisaillement.
- [0221] Les résultats qui figurent dans le Tableau 8 montrent que l'introduction de microparticules permet de compenser les effets de la présence du myristate d'isopropyle ; alors que la présence de 4,8% de Myristate d'isopropyle fait chuter les valeurs du Tack et de G' de 20% (cf Tableau 7), la présence d'Aeroperl 300-30 permet d'obtenir des GSCA qui contiennent de 6% à 23% de Myristate d'isopropyle dont les valeurs du Tack et de G' sont supérieures ou égales à celles du gel pur.
- [0222] Mais pour une quantité donnée de microparticules la quantité de Myristate ne doit pas dépasser certaines limites au-delà desquelles les microparticules ne peuvent plus compenser les effets des ajouts de Myristate d'isopropyle comme le montrent les exemples qui sont rassemblés dans le Tableau 9 sur la Figure 8 [fig.8]. Ces exemples sont relatifs à des compositions qui contiennent 55 à 89% de RT Gel 4317, 4 à 13% d'Aeroperl 300-30 et 6 à 33% de Myristate d'isopropyle. Les GSCA ont été préparés selon le mode indirect 1 particulier qui est décrit dans le cas des essais dont les résultats figurent dans le Tableau 8.
- [0223] Ces résultats indiquent que dans le cas de ce type de compositions, la valeur du Taux d'imprégnation total doit être inférieure à 0,98-0,86 pour que les valeurs du Tack et de G' soient égales ou supérieures à celles du gel pur.
- [0224] **4.2 Compositions RT Gel 4317/Dow Corning VM 2270/Myristate d'isopropyle.**
- [0225] On obtient le même type de résultat avec les microparticules Dow Corning VM 2270 rapportés dans le Tableau 10 sur la Figure 9 [fig.9]. Les essais ont été réalisés dans des conditions identiques à celles qui sont décrites dans le cas des mélanges RT Gel 4317/Aeroperl 300-30/Myristate d'isopropyle. Les résultats sont similaires : il est possible de préparer des compositions qui contiennent 23% de Myristate d'isopropyle dont les performances seront au moins égales à celles du gel pur et la valeur du Taux de saturation doit rester en dessous d'une valeur limite.
- [0226] **4.3 Autres exemples.**
- [0227] Les Tableaux 11 à 13 respectivement sur les Figures 10 à 12 donnent des résultats similaires pour d'autres exemples de gels, de particules et de composés chimiques.

- [0228] [fig.10] Tableau 11. « RT Gel 4317/Sun PMMA-X/Myristate d'Isopropyle » Les produits destinés à la réalisation des caractérisations du Tack et de G' ont été préparés selon le mode indirect 1 en soumettant toutefois les parties A' et B' à un traitement thermique de 48h à 70° afin de faciliter la répartition du myristate d'isopropyle.
- [0229] Les résultats montrent que tous les mélanges qui contiennent entre 6 à 10% de myristate d'isopropyle et 4,5 à 10% des microparticules Sun PMMA-X présentent des valeurs du Tack et de G' qui sont supérieures à celles du gel pur.
- [0230] [fig.11] Tableau 12. RT Gel 4317/{ Aeroperl 300-30/Salicylate de Méthyle }
- [0231] Ces mélanges ont été préparés selon le mode indirect 2 en utilisant des Aeroperl 300-30 imprégnées avec du salicylate de méthyle ; les taux d'imprégnation des Aeroperl300-30 sont de 0,33, 0,47, 0,51 et 0,6. Dans le cas de ces mélanges les Taux d'imprégnation des microparticules sont égaux aux Taux d'imprégnation totaux. Ces essais ont été réalisés selon le mode indirect 2 en réalisant en plus un traitement thermique de 24h à 70°C des Parties A' et B'. Dans le cas des essais qui ont été réalisés avec des μP dont le Taux d'imprégnation est inférieur à 0,6, on obtient des compositions qui contiennent de 4,8 à 17,7% de Salicylate de méthyle et dont les performances sont égales ou supérieures à celle du gel pur. Dans le cas de l'essai SDE-161 qui a été obtenu avec des μp dont le Taux d'imprégnation est de 0,9 0,6 seule la valeur du Tack est supérieure à celle du gel ; la valeur de la composante élastique du module de cisaillement, G' , est juste inférieure de 12% à celle de gel pur.
- [0232] [fig.12] Tableau 13. « RT Gel 4642/{ Aeroperl 300-30+Thymol }/Myristate d'isopropyle: Le Tableau 13 regroupe les résultats qui ont été obtenus à partir de compositions qui contiennent :
- [0233] a/ du RT Gel 4642, des microparticules imprégnées de Thymol (au taux d'imprégnation de 0,49) et du myristate d'isopropyle.
- [0234] b/un mélange de RT Gel 4642 et de Thymol.
- [0235] Les mélanges RT Gel 4642/{ Aeroperl 300-30+Thymol }/myristate d'Isopropyle sont préparés selon le mode indirect 2 en ajoutant à chacune des Parties A et B les mêmes quantités de microparticules imprégnées puis le myristate d'isopropyle. Les Parties A' et B' sont soumises à un traitement thermique à 40° pendant 24h dans des flacons bouchés. Les films de 2mm sont préparés dans les conditions qui sont décrites dans le cas où les GSCA contiennent des dérivés volatils.
- [0236] Le mélange RT Gel 4642 et de Thymol est préparé selon le mode indirect 1 en ajoutant les mêmes quantités de Thymol cristallisé à chacune des Parties A et B ; les Parties A' et B' sont ensuite chauffées à 70°C pendant 20mn dans des flacons bouchés. Les films de 2 mm sont également préparés dans les conditions qui sont décrites dans le cas où les GSCA contiennent des dérivés volatils.
- [0237] Ces traitements thermiques permettent de fondre le Thymol ou de favoriser la ré-

partition des constituants des mélanges.

- [0238] Les résultats qui figurent dans le Tableau 13 conduisent à des constats similaires à ceux qui ont été faits précédemment. L'ajout de 4,2% de Thymol au RT Gel 4642 dégrade les performances du gel (essai SDE 439). Comme le montre l'essai SDE 391, la présence de 7,9% de microparticules permet d'obtenir des GSCA qui contiennent un mélange de 13% de Thymol et de Myristate d'isopropyle tout en développant des performances qui sont au moins égales à celles du gel pur ; dans le cas de cet essai, la valeur du Taux d'Imprégnation Total est de 0,66. Dans le cas de l'essai SDE-392 pour lequel la valeur du Taux d'Imprégnation Total est de 0,83 les valeurs du tack et de G' sont inférieures à celles du gel pur ; ce résultat montre également que la valeur du Taux d'Imprégnation Total doit être inférieure à une valeur limite.

Liste des documents cités

- [0239] FR 2 735 024, FR 2 781 667, FR 2 856 072, FR 2 879 931
 [0240] EP 69 451, EP 322 118, EP 737 721, EP 3 356 490
 [0241] US 4 072 635, US 2016/263270
 [0242] WO 2013/127929

Revendications

- [Revendication 1] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA), comprenant des microparticules (μP) dans un gel de silicone auto-adhérent (GSA), caractérisé en ce qu'il comprend en poids par rapport au poids total du GSCA au moins 0,5% de microparticules dont les capacités d'adsorption supérieure ou égale à 0,5 ml/g.
- [Revendication 2] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend au moins 0,5% en poids par rapport au poids total du GSCA de microparticules poreuses dont les capacités d'adsorption sont supérieures ou égales à 1ml/g.
- [Revendication 3] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 50% de microparticules.
- [Revendication 4] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend jusqu'à 40% de microparticules.
- [Revendication 5] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que les microparticules sont des microparticules poreuses avec une capacité d'adsorption de plus de 1 ml/g à 15 ml/g.
- [Revendication 6] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que les microparticules poreuses ont une granulométrie moyenne de 0,1 μm à 600 μm , de préférence inférieure à 100 μm .
- [Revendication 7] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend des composés chimiques additionnels.
- [Revendication 8] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon la revendication 7, caractérisé en ce que les composés chimiques additionnels sont des agents actifs.
- [Revendication 9] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que les composés chimiques additionnels sont miscibles au GSCA ou à l'un de ses constituants.
- [Revendication 10] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce que les composés chimiques additionnels sont en solution dans un solvant miscible au GSCA.
- [Revendication 11] Gel silicone composite auto-adhérent (GSCA) selon l'une des reven-

dications 7 à 10, caractérisé en ce qu'il a la composition suivante :

- au moins 50 % en poids de gel silicone,
- au moins 2,5 % en poids, de préférence au moins 5 %, d'un ou plusieurs composés additionnels sous forme solubilisée ou d'un ou plusieurs composés additionnels liquides ou d'une solution d'un ou plusieurs composés additionnels,
- au moins 0,5% en poids de microparticules dont la Capacité d'adsorption est supérieure ou égale à 1ml/g.

- [Revendication 12] Gel silicone composite auto-adhérent selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il a une épaisseur de 0,015 mm à 5 mm, de préférence de 0,015 à 3 mm.
- [Revendication 13] Pansement adhésif pour une application cutanée comprenant une couche externe (back layer), une couche adhérente sur la peau et une couche de protection pelliculable, caractérisée en ce que la couche adhérente sur la peau est un gel silicone composite auto-adhérent selon l'une des revendications 1 à 12.
- [Revendication 14] Utilisation d'un GSCA selon l'une des revendications 1 à 11 pour la fabrication de pièces moulées, de pièces composites ou de textiles enduits notamment pour la fabrication de prothèses et d'orthèses.
- [Revendication 15] Utilisation de microparticules poreuses définies selon l'une des revendications 2 à 6 pour augmenter l'adhérence des gels silicone composites auto-adhérents.

[Fig. 1]

Particules Référence ou nom commercial	Nature	forme	diamètre (μm)	hydrophilie / hydrophobie	Capacité d'adsorption ISO 787-5 ml/g
Sunsphere NP-200	Silice	microbille	20	hydrophile	0,41
Flo-Bead HE-3040	polyéthylène haute densité	microbille	11	hydrophobe	0,48
Flo-Bead CL-2080	polyéthylène basse densité	microbille	11	hydrophobe	0,54
Orgasol 2002 UD Nat Cos	polyamide-12	microbille	5	hydrophobe	1,06
Célite 266	terre de diatomées	poudre	12	hydrophile	1,03
Aeroperl R 806/30	silice combustion syllée	microbille	30	hydrophobe	1,78
Sun-Pmma P	polyméthacrylate de méthyle	microbille	8	hydrophobe	2,12
Sunsphere H-122, traitées HMDZ	H122 traitées HMDZ	microbille	12	hydrophobe	2,2
Sunsphere H-122	silice de précipitation, pyrogénée	microbille	12	hydrophile	2,66
Aeroperl 300/30, traitées HMDZ	silice combustion	microbille	30	hydrophobe	2,3
Aeroperl 300/30	silice combustion	microbille	30	hydrophile	2,73
Polypore E100	polyméthacrylate d'allyle	poudre	30	hydrophobe	3,24
Sun-Pmma X	polyméthacrylate de méthyle	microbille	10	hydrophobe	3,35
Sipernat 50	silice précipitation	poudre	40	hydrophile	3,4
DC VM 2270	silice syllée	poudre	5 à 15	hydrophobe	9,5

[Fig. 2]

réf. Essais	lot gel silicone	Microparticule	Microparticules teneurs en % dans le GSCA	Capacité d'adsorption des μP ml/g de μP	Capacité d'adsorption totale ml/100g de GSCA	Tack g/cm^2	amélioration du Tack en %/gel pur	G' Pa	amélioration de G' en %/gel pur
SDE 172	17234	**	0	**	**	153		2955	
FRE-105	142346	**	0	**	**	133		2778	
MDL49	152449	**	0	**	**	145		2672	
CEL83	142346	Flobead 2080	9,1	0,48	4,4	175	32	3586	29
MDL61	152349	Orgasol 2002 UD Nat Cos	9,9	1,06	10,5	170	17	3582	34
MDL 53	152349	Aeroperl R806-30	9,9	1,78	17,6	255	76	5817	118
MDL 58	152349	Sun PMMA-P	9,9	2,12	21,0	209	44	4590	72
MDL 38	142346	Aeroperl 300/30	9,9	2,73	27,1	298	124	6905	149
MDL 98	152349	Sun PMMA-X	9,9	3,35	33,2	362	150	9699	263
SDE189	17234	DC VM 2270	2,44	9,5	23,2	259	69	5729	94

[Fig. 3]

réf. Essais	lot Silpuran 2112	Microparticule	Microparticules teneurs en % (poids)	Capacité d'adsorption des μP ml/g de μP	Capacité d'adsorption totale ml/100g de GSCA	Tack g/cm ²
SNC 118	lot 26059	**	0	**	0,00	268
SNC 48	lot 26059	Flowbead 2080	9,9	0,54	5,4	330
SNC 200		Orgasol 2002 UD Nat Cos	9,9	1,06	10,5	323
SNC 65		Sun PMMA-P	9,9	2,12	21,0	430
SNC 129		Aeroperl 300/30	9,9	2,73	27,1	625
CEL35		DC VM-270	2,4	9,50	23,2	442

[Fig. 4]

réf. Essais	RT Gel 4317 réf. lot	Microparticule	Capacité d'adsorption des μP ml/g	Microparticules teneurs en % (poids)	Capacité d'adsorption totale en ml/100g de GSCA	Tack g/cm^2	G' Pa
FRE-105	142346	GSA pur	**	0	0	133	2778
CEL83	142346	Flobead 2080	0,54	9,1	4,9	175	3586
CEL84	142346	Flobead 2080	0,54	14,9	8,0	224	4318
CEL85	142346	Flobead 2080	0,54	20,0	10,8	245	4568
MDL49	15249	GSA pur	**	0	0,0	145	2672
MDL 220	152349	Aeroperl R806-30	1,78	4,8	8,5	171	2878
MDL 53	152349	Aeroperl R806-30	1,78	9,9	17,6	255	5817
MDL 221	152349	Aeroperl R806-30	1,78	13,0	23,1	306	9119
ALE-109	142321	GSA pur	**	0,0	0,0	154	2448
ALE-110	142321	Aeroperl 300-30	2,73	4,8	13,1	218	3708
ALE-111	142321	Aeroperl 300-30	2,73	9,1	24,8	314	5865
ALE-112	142321	Aeroperl 300-30	2,73	13,0	35,5	408	11440
SDE 172	17234	GSA pur	**	0	0,0	153	2955
SDE189	17234	DC VM 2270	9,5	2,4	22,8	259	5729
SDE191	17234	DC VM 2270	9,5	2,9	27,6	269	6621
SDE192	17234	DC VM 2270	9,5	3,4	32,3	303	8054

[Fig. 5]

réf. Essais	réf. du lot de RT Gel 4642	Microparticule	Capacité d'adsorption des μP en ml/g	Microparticules teneurs en % (poids)	Capacité d'adsorption totale ml/100g de GSCA	Tack g/cm^2	G' Pa
SDE333	17232	**	**	0	0	278	5720
SDE352	17232	Flowbead 3040	0,48	4,8	2,4	302	6339
SDE339			0,48	13,0	6,5	381	7519
SDE357	17232	Sun PMMA-P	2,12	4,8	10,1	341	6799
SDE338			2,12	15,3	32,3	606	13980
SDE347	17232	Aeroperl 300-30	2,73	4,8	13,0	367	9294
SDE341			2,73	9,9	27,1	576	16910
SDE354	17232	Sun PMMA-X	3,35	5,7	19,0	447	10190
SDE334			3,35	8,3	27,7	675	13720
SDE351	17232	DC VM2270	9,5	1,0	9,4	343	7089
			9,5	2,9	27,7	514	11150

[Fig. 6]

réf. Essais	référence du lot de RT Gel 4317	dérivé actif	dérivé actif en % (poids)	Mode de Préparation	Tack g/cm ²	G' Pa
JLN 35	16234	**	0	mode direct 1	160	2905
CEL83	16234	Myristate d'isopropyle (liquide miscible)	4,8	mode direct 1	128	2324
CEL84	16234		13,0	mode direct 1	92	1431
SDE047	13233	**	0	mode direct 1	138	2929
SDE109	13233	Salicylate de méthyle (liquide partiellement miscible)	4,8	mode direct 1	121	1949
SDE111	13233		13,0	mode direct 1	87	926
SDE172	17234	**	0	mode direct 1	153	2955
SDE364	17234	Thymol (solide; PF= 49° à 51°C)	2,0	mode indirect 1*	135	2645
SDE367	17234		4,2	mode indirect 1*	124	2381
SDE219	A16231 B15234	**	0	mode direct 1	261	4628
SDE220	A16231 B15234	Myristate d'isopropyle	9,1	mode direct 1	183	2499

* avec chauffage à 70° pendant 20mn des Parties A' et B'

[Fig. 7]

réf. essais	Compositions	lot gel silicone	mode de préparation	gel silicone teneurs en %	μP teneurs en %	Myristate teneurs en %	Taux imprégnation total	Tack en g/cm ²	G' en Pa
SDE076	RT Gel 4317 pur	17231	mode direct 1	100	0,00	0	""	162	2689
	RT Gel 4317 + Myristate								
CEL83	d'isopropyle	16234	mode direct 1	95,2	0,0	4,8	""	128	2324
SDE282		17231	modes indirect 2	88,9	4,4	6,7	0,65	182	3176
SDE283	RT Gel 4317	17231	modes indirect 2	88,1	4,4	7,4	0,73	162	2631
SDE286	+	17231	modes indirect 2	83,7	6,3	10,0	0,69	184	2899
SDE120	Aeroperl 300-30	17231	modes indirect 2	71,4	10,7	17,9	0,72	202	3311
SDE122	+	17231	modes indirect 2	65,8	13,2	21,1	0,69	244	3332
SDE124	Myristate d'isopropyle	17231	modes indirect 2	61,3	15,34	23,3	0,66	248	4392

[Fig. 8]

réf. essai	Compositions	lot	mode de préparation	Compositions en %			Taux imprégnation total	Tack en g/cm ²	G' en Pa en Pa
		RT Gel 4317		gel	µP	IPM			
SDE076	4317 pur	17231	mode dir. 1	100	0	0	∞	160	2892
SDE172	4317 pur	17234	mode dir. 1	100	0	0	∞	153	2955
SDE282	RT Gel 4317 + Aeroperl 300/30 + Myristate d'isopropyle	17234	mode indir.1	88,9	4,4	6,6	0,65	182	3176
SDE124		17231	mode indir.1	61,3	15,3	23,3	0,66	248	4392
SDE118		17231	mode indir.1	83,7	6,3	10,0	0,69	166	3014
SDE122		17231	mode indir.1	65,8	13,2	21,0	0,69	244	3332
SDE120		17231	mode indir.1	71,5	10,7	17,8	0,72	202	3311
SDE153		17231	mode indir.1	67,7	12,0	20,3	0,73	228	3053
SDE151		17231	mode indir.1	68,9	10,3	20,7	0,86	193	2419
SDE284		17234	mode indir.1	85,8	4,3	9,8	0,98	141	2357
SDE150		17231	mode indir.1	70,0	9,1	21,0	0,99	160	1875
SDE098		17231	mode indir.1	63,0	9,4	28,1	1,29	105	946
SDE149		17231	mode indir.1	76,9	5,8	17,3	1,29	133	1601
SDE100		17231	mode indir.1	55,5	11,1	33,3	1,29	100	635

[Fig. 9]

réf. essai	constituants	mode de préparation	lot gel	gel en %	μP en %	Myristate d'isopropyle en %	Taux imprégnation total	Tack g/cm ²	G' en Pa
SDE172	Gel pur	mode direct 1	17234				***	153	2955
SDE210	RT Gel 4317	mode indirect 1	17234	87,7	3,5	8,8	0,31	207	5116
SDE196	+ Aeroperl 300-30	mode indirect 1	17234	80,6	3,2	16,1	0,62	166	3102
SDE197	+ Myristate d'isopropyle	mode indirect 1	17234	69,4	2,8	27,8	1,24	111	1218
SDE211	RT Gel 4317	mode indirect 1	17234	73,5	4,4	22,1	0,62	166	3549
SDE231	+ Aeroperl 300-30	mode indirect 1	17234	66,2	4,0	29,8	0,93	124	1802
SDE232	+ Myristate d'isopropyle	mode indirect 1	17234	60,2	3,6	36,1	1,24	86	855

[Fig. 10]

réf. essais	Compositions	lot RT Gel 4317	mode de préparation	gel silicone teneurs en %	µP teneurs en %	Myristate d'isopropyle teneurs en %	Taux imprégnation total	Tack g/cm ²	G' Pa
SDE172	RT Gel 4317 pur	17234	mode direct 1	100	0	0	""	153	2955
CEL83	RT Gel 4317 + Myristate d'isopropyle	16234	mode direct 1	95,2	0	4,8	""	128	2324
SDE288	RT Gel 4317	17234	mode indirect 1	89,1	4,5	6,4	0,50	175	3238
SDE199	+ Sun PMMA-X	17234	mode indirect 1	87,0	6,5	6,5	0,35	236	4351
SDE201	+ Myristate d'isopropyle	17234	mode indirect 1	80,0	10,0	10,0	0,35	220	6303

[Fig. 11]

réf. essais	Compositions teneurs en ppc	RT Gel 4317gel lot N°	mode de préparation	compositions en %			Taux imprégnation des μP = Taux imprégnation total	Tack g/cm ²	G' en Pa
				gel	μP	Salicylate			
SDE047	RT Gel 4317	13233	mode direct 1	100,0	0,0	0,0	∞	138	2929
SDE109	RT Gel 4317+Salicylate de méthyle	13233	mode direct 1	95,2	0,0	4,8	∞	121	1949
SDE076	RT Gel 4317	17231	mode direct 1	100,0	0,0	0,0	∞	149	2892
SDE132	4317 + {Aeroperl 300-30+SCM} Tsats=0,33	17231	mode indirect 2	90,7	4,5	4,8	0,33	202	3254
SDE157	4317 + {Aeroperl 300-30+SCM} Tsats=0,47	17231	mode indirect 2	84,1	6,3	9,6	0,47	176	2971
SDE156	4317 + {Aeroperl 300-30+SCM} Tsats=0,47	17231	mode indirect 2	79,8	8,0	12,2	0,47	202	3234
SDE154	4317 + {Aeroperl 300-30+SCM} Tsats=0,51	17231	mode indirect 2	71,6	10,7	17,7	0,51	279	4527
SDE161	4317 + {Aeroperl 300-30+SCM} Tsats=0,6	17231	mode indirect 2	76,6	8,0	15,4	0,60	200	2535

mode indirect 2 + traitement thermique de A' et B' pendant 24h à 70°C

[Fig. 12]

réf. essai	compositions	RT Gel 4642 lot n°	mode de préparation	gel en %	μP en %	Thymol en %	Myristate en %	Taux imprégnation total [Thml+ipM]	Tack g/cm ²	G' en Pa
SDE333	4642 gel pur lot 17232	17232	mode direct 1					"	278	5720
SDE439	4642 + Thymol	17232	mode indirect 1 *	95,8	0	4,2	0	"	247	4629
SDE391	4642 + (Aeroperl 300-30 + Thymol) + Myristate d'isopropyle ***	17232	mode indirect 2 **	79,0	7,9	10,1	3,0	0,66	338	5638
SDE392		17232	mode indirect 2 **	76,6	7,7	9,8	5,9	0,83	291	4534

* chauffage des Parties A' et B' à 70° pendant 20mn

** chauffage des Parties A' et B' à 40° pendant 24h

*** Taux d'imprégnation des Aeroperl + Thymol = 0,49

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 868029
FR 1901480

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	WO 00/73374 A1 (NEUTROGENA CORP [US]) 7 décembre 2000 (2000-12-07)	1-12	C08L83/04
Y	* tableau 1 * * revendication 1 * * page 7, lignes 2-6 *	13-15	A61L15/00 A61L27/14
Y	WO 2005/051442 A1 (DOW CORNING [US]; GANTNER DAVID CLAYTON [US] ET AL.) 9 juin 2005 (2005-06-09) * revendications 1,19,20 *	13-15	
Y	WO 2008/057155 A1 (DOW CORNING [US]; GANTNER DAVID CLAYTON [US] ET AL.) 15 mai 2008 (2008-05-15) * revendications 1,17 *	13-15	
Y	WO 2017/158249 A1 (BLUESTAR SILICONES FRANCE [FR]) 21 septembre 2017 (2017-09-21) * revendications 1,8-12 *	13-15	
Y,D	US 2016/263270 A1 (HANDS JOHN RICHARD [CA] ET AL) 15 septembre 2016 (2016-09-15) * revendication 1 *	13-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08G C09D A61L
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
25 novembre 2019		Queste, Sébastien	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		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	
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			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1901480 FA 868029**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **25-11-2019**
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
WO 0073374	A1	07-12-2000	AT 289332 T	15-03-2005
			AU 780584 B2	07-04-2005
			BR 0011042 A	04-06-2002
			CA 2374442 A1	07-12-2000
			CN 1353735 A	12-06-2002
			DE 60018179 T2	05-01-2006
			EP 1181329 A1	27-02-2002
			JP 2003501505 A	14-01-2003
			MX PA01012336 A	24-06-2003
			US 6200964 B1	13-03-2001
			US 2001018432 A1	30-08-2001
			WO 0073374 A1	07-12-2000

WO 2005051442	A1	09-06-2005	CN 1878577 A	13-12-2006
			EP 1684814 A1	02-08-2006
			JP 2007514011 A	31-05-2007
			US 2007042108 A1	22-02-2007
			WO 2005051442 A1	09-06-2005

WO 2008057155	A1	15-05-2008	AUCUN	

WO 2017158249	A1	21-09-2017	CN 109476916 A	15-03-2019
			EP 3430086 A1	23-01-2019
			FR 3048885 A1	22-09-2017
			JP 2019516811 A	20-06-2019
			KR 20180125529 A	23-11-2018
			WO 2017158249 A1	21-09-2017

US 2016263270	A1	15-09-2016	AUCUN	
