



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

| | | |
|--|---|--|
| (51) Classification internationale des brevets ⁷ : C09J 153/02, A61L 15/58 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 00/53690 (43) Date de publication internationale: 14 septembre 2000 (14.09.00) |
| (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00582 (22) Date de dépôt international: 9 mars 2000 (09.03.00) (30) Données relatives à la priorité: 99/02870 9 mars 1999 (09.03.99) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): LABORA- TOIRES D'HYGIENE ET DE DIETETIQUE [FR/FR]; 38, avenue Hoche, F-75008 Paris (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): AUGUSTE, Stéphane [FR/FR]; 33, rue Pablo Neruda, F-21800 Quetigny (FR). APERT, Laurent [FR/FR]; 19, rue Thurot, F-21000 Dijon (FR). GARIMA, Luc [FR/FR]; 12, rue Alfred de Musset, F-21000 Dijon (FR). (74) Mandataires: HUBERT, Philippe etc.; Cabinet Beau de Loménie, 158, rue de l'Université, F-75340 Cedex 07 Paris (FR). | (81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> | |
| (54) Title: NOVEL HYDROCOLLOID ADHESIVE MASS WITH IMPROVED RESISTANCE TO DETERIORATION OF ITS ABSORPTION CAPACITY AFTER BEING STERILISED BY RADIATION | | |
| (54) Titre: NOUVELLE MASSE ADHESIVE HYDROCOLLOIDE PRESENTANT UNE MEILLEURE RESISTANCE A LA DEGRA- DATION DE SA CAPACITE D'ABSORPTION APRES RADIOSTERILISATION | | |
| (57) Abstract The invention concerns novel hydrocolloid adhesive masses consisting of an adhesive mixture based on low molecular polyisobutylene and a block poly(styrene-olefin-styrene) polymer, and a cellulose derivative with which is associated an acrylate polymer having a glass transition temperature less than 20 °C so as to increase resistance to deterioration of the absorption capacity of said hydrocolloid adhesive mass after sterilisation by radiation. The invention also concerns the use of said novel hydrocolloid adhesive masses for medical, dermatological or cosmetic purposes, in particular for producing dressings for treating blisters, exudative wounds, burns and dermal-epidermal sores whether superficial, deep, chronic or acute. | | |
| (57) Abrégé La présente invention concerne de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes constituées d'un mélange adhésif, à base d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), et d'un dérivé de cellulose auxquels est associé un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C dans le but d'augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption de ladite masse adhésive hydrocolloïde après radiostérilisation. L'invention concerne également l'utilisation de ces nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes à des fins médicales dermatologiques ou cosmétiques, en particulier pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës. | | |

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | Bésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CM | Cameroun | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CN | Chine | KZ | Kazakstan | RO | Roumanie | | |
| CU | Cuba | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| CZ | République tchèque | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DE | Allemagne | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| DK | Danemark | LR | Libéria | SG | Singapour | | |
| EE | Estonie | | | | | | |

Nouvelle masse adhésive hydrocolloïde présentant une meilleure résistance à la dégradation de sa capacité d'absorption après radiostérilisation.

Domaine de l'invention

La présente invention a pour objet de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes présentant une meilleure résistance à la dégradation de leur capacité d'absorption après radiostérilisation.

Plus précisément la présente invention a pour objet de nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes constituées d'un mélange adhésif, à base d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), et d'un hydrocolloïde dérivé de cellulose, auxquels est associé un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C dans le but d'augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation desdites masses adhésives hydrocolloïdes.

L'invention concerne également l'utilisation de ces nouvelles masses adhésives hydrocolloïdes à des fins médicales, dermatologiques ou cosmétiques en particulier pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.

Les masses adhésives hydrocolloïdes à base de polyisobutylène, de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) ou d'un mélange de ces deux polymères sont connues depuis longtemps. De telles masses adhésives hydrocolloïdes sont par exemple décrites dans les brevets US 3 339 546, US 4 231 369 ou US 4 551 490. Ces masses adhésives hydrocolloïdes sont employées dans de nombreuses applications médicales comme par exemple les dispositifs d'ostomies et pour la réalisation de pansements pour le traitement de l'ampoule, des plaies exsudatives, brûlures et des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës.

Afin d'être utilisés sans risque de contamination par des micro-organismes tous ces produits et en particulier les pansements cicatrisants doivent être impérativement stériles.

Différentes techniques existent pour détruire les micro-organismes contaminants telles la stérilisation par vapeur saturante ou par chaleur sèche, la stérilisation par gaz (oxyde d'éthylène, formaldéhyde) ou la stérilisation par radiation.

Toutefois toutes ne conviennent pas pour la réalisation de produits notamment ceux ayant des applications pharmaceutiques et en particulier des produits contenant des masses adhésives hydrocolloïdes.

5 Ainsi la stérilisation par vapeur saturante ou par chaleur sèche n'est pas utilisable car la masse adhésive et l'hydrocolloïde supportent mal les hautes températures.

De même la stérilisation par gaz est en général évitée en raison des risques inhérents à la présence de gaz résiduels dans les pansements. De plus, cette technique ne permet pas d'obtenir une pénétration de l'agent stérilisant dans
10 l'entier volume de la masse adhésive hydrocolloïde ce qui en limite l'efficacité.

La technique généralement utilisée pour la stérilisation de masses adhésives hydrocolloïdes est par conséquent la stérilisation par radiation qui permet d'assurer une stérilisation au cœur du produit donc très efficace. Deux types de rayonnements peuvent être utilisés à cet effet, à savoir les rayonnements β
15 et γ . La dose stérilisante est ajustée en fonction de la biocharge initiale, c'est à dire de la quantité de germes présents avant stérilisation.

Ces radiations ionisantes provoquent la cassure de la double hélice de l'ADN des bactéries, rendues ainsi incapables de se reproduire, et permettent ainsi d'obtenir des produits stériles.

20 Afin d'assurer une décontamination efficace avec une marge de sécurité suffisante, on applique généralement aux produits à stériliser une dose moyenne de 25 kGray. En pratique un produit reçoit une dose qui varie entre 25 et 45 suivant le procédé utilisé.

Cependant, ces deux techniques de radiostérilisation connues ont aussi des
25 effets indésirables sur les masses adhésives hydrocolloïdes traitées. En particulier, ces rayons sont assez puissants pour casser les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène des polymères adhésifs employés et provoquent alors des ruptures de chaînes dans ces macromolécules et des réductions de leur masse moléculaire moyenne qui influent sur leurs propriétés en particulier cohésives.

30 Dans le cas de masses adhésives à base de polyisobutylène de tels effets secondaires sont bien connus et par exemple résumés dans « Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2 » édité par Donatas Satas en avril 95 dans le chapitre 7 « Wound dressing » en particulier pages 165-166.

Ainsi l'action négative de l'irradiation sur la cohésion de masses adhésives hydrocolloïdes conduit, en particulier lors de l'utilisation du produit qui gonfle par absorption des liquides et exsudats, à des phénomènes de fluage de l'adhésif et au démantèlement ou la désintégration du produit.

5 Une des solutions qui a été préconisée pour éviter ce problème est l'ajout d'un composé destiné à réticuler ladite masse adhésive et ainsi renforcer son intégrité. Ainsi, le brevet US 4738257 décrit l'ajout d'un copolymère éthylène-acétate de vinyle au polyisobutylène qui permet de réticuler la masse lors de l'irradiation γ . L'utilisation d'un mélange d'un polyisobutylène de haut poids
10 moléculaire et d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire ou l'addition d'un polymère séquencé poly(styrène-isoprène-styrène) ou poly(styrène-butadiène-styrène) au polyisobutylène ont également été préconisées pour résoudre le problème précité.

Toutefois cet état de la technique est muet sur un autre effet indésirable
15 résultant de la radiostérilisation des masses adhésives hydrocolloïdes.

On a en effet constaté que les masses adhésives à base d'un mélange polyisobutylène-polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) qui contiennent un dérivé de cellulose comme par exemple la carboxyméthylcellulose de sodium, subissent une baisse importante de leur capacité d'absorption après
20 radiostérilisation. Cette perte d'absorption non véritablement expliquée pourrait résulter de la dégradation du réseau macromoléculaire du dérivé de cellulose par les rayonnements. La diminution importante de la capacité d'absorption après stérilisation, de ces masses adhésives hydrocolloïdes et des produits les contenant, apparaît tout aussi préjudiciable que la diminution de cohésion, dans la mesure où
25 elle touche également une propriété essentielle de ces produits.

La réalisation d'une masse adhésive hydrocolloïde constituée d'un polyisobutylène, d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) et en tant qu'hydrocolloïde d'un dérivé de cellulose, qui présenterait une meilleure stabilité ou résistance à la dégradation de sa capacité d'absorption après
30 irradiation, constituerait donc une amélioration considérable vis à vis de l'état de la technique existant.

Il a été découvert et ceci constitue le fondement de la présente invention que cette perte de la capacité d'absorption après stérilisation de telles masses adhésives hydrocolloïdes peut être diminuée de façon significative par

l'incorporation dans ces masses adhésives hydrocolloïdes d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C.

5 Quoique le mode d'action (protection du dérivé de cellulose, modification des phases du mélange ou autre) par lequel ce polymère acrylate permet de diminuer la dégradation de la capacité d'absorption après irradiation de ces masses adhésives hydrocolloïdes ne soit ni connu, ni expliqué, les inventeurs ont mis en évidence des résultats remarquables.

10 L'utilisation d'un tel polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C pour augmenter le pouvoir d'absorption d'une masse adhésive hydrocolloïde à base de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) a été décrite dans la demande de brevet WO 98/10801. Toutefois le problème de la stérilisation des produits n'est jamais envisagé dans ce document antérieur et l'homme de métier ne pouvait y discerner une quelconque information utile quant à l'aptitude de ce polymère acrylate à augmenter de façon significative
15 la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après radiostérilisation d'une masse adhésive hydrocolloïde telle que décrite dans ledit document et a fortiori d'une masse adhésive à base de polyisobutylène et de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) dans laquelle l'hydrocolloïde est en outre spécifiquement constitué d'un dérivé de cellulose.

20

Objets de l'invention

Ainsi, selon un premier aspect, la présente invention a pour objet une masse adhésive hydrocolloïde notamment utilisable à des fins médicales, caractérisée en ce que ladite masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 25 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
(b) 20 à 50 parties en poids d'au moins un dérivé de cellulose,
(c) 32 à 120 parties en poids d'un mélange adhésif constitué d'au moins un
30 polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) auxquels sont associés un ou plusieurs composés choisis parmi les polyisobutylènes de haut poids moléculaire, les polybutènes, les résines poisseuses dites tackifiantes, les caoutchoucs butyle, les plastifiants et les antioxydants.

Selon un mode de réalisation actuellement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- 5 (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 10 à 40 parties en poids d'un mélange formé d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment un poly(styrène-isoprène-styrène),
- 10 (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (e) 2 à 25 parties en poids d'un plastifiant, notamment d'une huile plastifiante,
- (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un agent antioxydant.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 15 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids de carboxyméthylcellulose de sodium,
- (c) 10 à 35 parties en poids d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- 20 (d) 1 à 20 parties en poids d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
- (e) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
- (f) 2 à 25 parties en poids d'une huile plastifiante,
- (g) 0,1 à 2 parties d'au moins un agent antioxydant.

Selon un autre mode de réalisation actuellement préféré cette masse adhésive hydrocolloïde comprend :

- 25 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
- (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
- 30 (c) 5 à 20 parties en poids d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
- (d) 25 à 50 parties en poids d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
- (e) 2 à 20 parties en poids d'un polybutène,

(f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un antioxydant.

Selon un second aspect, la présente invention a pour objet l'utilisation de ces masses adhésives hydrocolloïdes pour la réalisation de pansements notamment pour le traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles profondes, chroniques ou aiguës, des plaies exsudatives et des brûlures.

Les composés utilisés pour la réalisation du mélange adhésif des masses adhésives hydrocolloïdes selon l'invention sont ceux habituellement utilisés par l'homme de l'art dans la préparation de masses adhésives et l'on pourra se reporter à cet égard au document de l'état de la technique mentionné précédemment pour les définitions de l'ensemble des composés utilisés ainsi que pour leurs proportions respectives pour obtenir les propriétés adhésives et mécaniques souhaitées.

On pourra ainsi utiliser dans le cadre de la présente invention comme copolymère séquencé du type poly(styrène-oléfine-styrène) des copolymères dans lesquels les séquences oléfines peuvent être constituées d'unités isoprène, butadiène, éthylène-butylène, éthylène-propylène et leurs mélanges. Parmi ceux-ci, les copolymères triblocs poly(styrène-isoprène-styrène) sont préférés.

Par copolymère tribloc poly(A-B-A) du type poly(styrène-isoprène-styrène) [en abrégé : poly(SIS)] on entend ici un matériau poly(SIS) ayant une teneur en styrène comprise entre 14 et 52 % en poids par rapport au poids dudit poly(SIS). Cette expression couvre aussi des poly(SIS) contenant un mélange de copolymères tribloc poly(SIS) et de copolymères dibloc du type poly(styrène-isoprène).

De tels produits bien connus de l'homme de l'art sont par exemple commercialisés par les sociétés SHELL et EXXON CHEMICAL respectivement sous les dénominations KRATON[®]D et VECTOR[®].

Dans le cadre de la présente invention on préfère les copolymères tribloc ayant une teneur en styrène comprise entre 14 et 30 % en poids par rapport au poids dudit poly(SIS). On préférera en particulier les produits commercialisés respectivement sous les dénominations VECTOR[®]4114 et VECTOR[®]4113 par la société EXXON CHEMICAL et KRATON[®]D-1111CS, KRATON[®]D-1107 ou KRATON[®]1161 par la société SHELL CHEMICALS.

Parmi les poly(styrène-butadiène-styrène) on peut citer par exemple le produit commercialisé sous la dénomination KRATON[®]D-1102 par la société SHELL CHEMICALS.

Comme polyisobutylène, on pourra utiliser dans le cadre de la présente invention des polyisobutylènes de bas poids moléculaire, de l'ordre de 40 000 à 80 000 daltons tels que les composés commercialisés sous la dénomination VISTANEX[®] par la société EXXON CHEMICAL ou sous la dénomination OPPANOL[®] par la société BASF.

On préférera en particulier les produits commercialisés sous les dénominations VISTANEX[®]LM-MS, VISTANEX[®]LM-MH, OPPANOL[®]B12 et OPPANOL[®]B15.

Ces derniers pourront être utilisés seuls ou en mélange.

Divers composés supplémentaires sont en général additionnés à l'association polyisobutylène-poly(styrène-oléfine-styrène) pour réaliser un mélange adhésif qui permette d'obtenir des masses adhésives hydrocolloïdes qui présentent des propriétés d'élasticité, d'adhésion, de stabilité dans le temps et de cohésion optimisées.

Ces deux composés sont ainsi en général associés dans les masses adhésives hydrocolloïdes à des stabilisants tels des antioxydants, des agents permettant d'améliorer l'adhésion tels que des résines dites « tackifiantes, des plastifiants tels que les polybutènes ou les huiles plastifiantes, ou à des agents permettant d'améliorer la cohésion tels que des caoutchoucs butyle ou des polyisobutylènes de haut poids moléculaires, etc.

De telles compositions sont ainsi définies dans « Advances in Pressure Sensitive Adhesive Technology-2-« édité par Donatas Satas en avril 95 dans le chapitre 7 « Wound Dressings » pages 158 à 171 précédemment cité.

De telles formulations sont aussi décrites par exemple dans la demande de brevet EP-A-130061.

On peut ainsi ajouter des polyisobutylènes de haut poids moléculaire, de l'ordre de 400 000 à 2 000 000 daltons comme par exemple les produits commercialisés par la société EXXON CHEMICAL sous les dénominations VISTANEX[®]L-80 ou VISTANEX[®]L100.

Parmi les résines tackifiantes qui conviennent pour réaliser ces mélanges adhésifs, on peut ainsi mentionner les résines généralement employées dans le

domaine des adhésifs par l'homme de l'art telles les résines polyterpènes ou terpènes modifiées, les résines de colophane hydrogénée, les résines de colophane polymérisée, les résines d'esters de colophane, les résines hydrocarbonées, les mélanges de résines aromatiques et aliphatiques etc. On préférera en particulier
5 dans le cadre de la présente invention une résine de synthèse formée de copolymères en C₅/C₉ commercialisée par la société GOOD YEAR sous la dénomination WINGTACK[®]86.

De même par agents antioxydants on entend les composés couramment employés par l'homme de l'art pour assurer la stabilité vis-à-vis de l'oxygène, la
10 chaleur, l'ozone et les rayonnements ultra violets des composés utilisés dans la formulation des matrices, en particulier les résines tackifiantes et les copolymères séquencés. On peut utiliser un ou plusieurs de ces agents antioxydants en association.

On peut citer comme agents antioxydants appropriés les antioxydants
15 phénoliques comme par exemple les produits commercialisés par la société CIBA-GEIGY sous les dénominations IRGANOX[®]1010, IRGANOX[®]565, IRGANOX[®]1076 et des antioxydants soufrés comme par exemple le dibutyldithiocarbamate de zinc commercialisé par la société AKZO sous la dénomination PERKACIT[®]ZDBC.

20 Dans le cadre de la présente invention, on préférera l'association de l'IRGANOX[®]1010 et du PERKACIT[®]ZDBC.

On peut employer tout type de plastifiant habituellement utilisé par l'homme de l'art pour la préparation de masses adhésives hydrocolloïdes à base de copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) ou polyisobutylène. On peut
25 ainsi incorporer dans ces masses adhésives des plastifiants tels que des polybutènes comme par exemple ceux commercialisés par la société BP CHEMICALS sous la dénomination NAPVIS[®] 10, des huiles plastifiantes ou des dérivés de phtalates tel le dioctylphtalate.

On préférera utiliser des huiles plastifiantes dans le cadre de la présente
30 invention.

Par huile plastifiante on entend ici les huiles minérales ou végétales couramment employées par l'homme de l'art pour plastifier les copolymères séquencés du type styrène-oléfine-styrène ou polyisobutylène utilisés dans la

composition des mélanges adhésifs employées dans les masses adhésives hydrocolloïdes.

Les huiles minérales généralement utilisées sont des mélanges de composés de nature paraffinique, naphthénique ou aromatique dans des proportions variables.

On peut citer ainsi comme exemple d'huiles plastifiantes les produits commercialisés par la société SHELL sous la dénomination ONDINA[®] et RISELLA[®] pour les mélanges à base de composés naphthéniques et paraffiniques ou sous la dénomination CATENEX[®] pour les mélanges à base de composés naphthéniques, aromatiques et paraffiniques.

Dans le cadre de la présente invention, on préférera en particulier l'huile plastifiante minérale commercialisée sous la dénomination ONDINA[®]68.

Par dérivés de cellulose on entend désigner ici les composés de cellulose couramment utilisés par l'homme de l'art dans les masses adhésives hydrocolloïdes, qui présentent une capacité à absorber les liquides hydrophiles et les exsudats et à les transporter rapidement.

Ces dérivés de cellulose sont des polymères de cellulose comme par exemple les hydroxyéthylcelluloses, les hydroxypropylcelluloses, les carboxyméthylcelluloses et leurs sels de métal alcalin tel le sodium ou le calcium. On pourra utiliser ces dérivés de cellulose seuls ou en association.

Dans le cadre de la présente invention on préférera les sels de métal alcalin de carboxyméthylcellulose ; en particulier la carboxyméthylcellulose de sodium. On peut ainsi citer par exemple les carboxyméthylcelluloses de sodium commercialisés sous les dénominations BLANOSE[®]7H4XF, BLANOSE[®]7H3XF et AQUASORB[®]A500 par la société AQUALON.

Les polymères acrylates convenant pour la mise en œuvre de l'invention sont des composés d'acrylates sensibles à la pression et ayant une température de transition vitreuse (Tg) inférieure à - 20 °C.

De tels composés d'acrylates sont des copolymères formés à partir - soit d'au moins un monomère, choisi parmi l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-

éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle, associé avec l'acide acrylique;

- soit d'au moins deux monomères, choisis parmi l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle.

Les pourcentages ou proportions respectifs de ces différents monomères sont ajustés de façon à obtenir un copolymère ayant la température de transition vitreuse souhaitée, c'est à dire inférieure à -20 °C.

Dans le cadre de la présente invention, on utilisera de préférence un copolymère contenant au moins un monomère, choisi parmi l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate d'isooctyle, copolymérisé avec l'acide acrylique.

On préférera tout particulièrement les copolymères contenant de 1 à 20 %, de préférence 1 à 10 %, en poids d'acide acrylique, exprimé par rapport au poids total de l'ensemble des monomères.

De tels composés d'acrylates peuvent aussi être des homopolymères dont le monomère constitutif est choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle de l'ester est soit un groupe alkyle linéaire qui comprend 2 à 12 atomes de carbone soit un groupe isobutyle, 2-éthylhexyle ou isooctyle.

Parmi ces homopolymères on préférera dans le cadre de la présente invention, le polyacrylate de n-butyle.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, on choisira les produits bien connus de l'homme de l'art pour être utilisables dans un procédé d'enduction sans solvant connu sous le nom de « hot-melt ».

On peut ainsi citer par exemple les produits commercialisés par la société BASF sous les dénominations suivantes:

- ACRONAL[®]A150F (homopolymère d'acrylate de n-butyle qui possède une température de transition vitreuse de -41 °C),
- ACRONAL[®]DS3435X (homopolymère d'acrylate de n-butyle qui possède une température de transition vitreuse de -46 °C),

- ACRONAL[®]DS3429 (copolymère d'acrylate de n-butyle, d'acrylate de 2-éthylhexyle et d'acide acrylique qui possède une température de transition vitreuse de -31 °C), et,

5 - ACRONAL[®]DS3458 (copolymère d'acrylate de n-butyle et d'acide acrylique qui possède une température de transition vitreuse de -39 °C.)

On peut citer également le produit commercialisé par la société MONSANTO sous la dénomination :

- MODAFLOW[®] (copolymère d'acrylate d'éthyle et d'acrylate de 2-éthylhexyle).

10 Dans le cadre de la présente invention, on préférera tout particulièrement le polymère acrylate commercialisé sous la dénomination ACRONAL[®]DS3458.

La masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention est notamment utile pour toutes les applications à des fins médicales dans lesquelles le produit contenant ladite masse doit être stérilisé. On peut ainsi citer la réalisation de pansements et de bandages pour le traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles, profondes, chroniques ou aiguës, des plaies exsudatives, des brûlures ainsi que la réalisation de joints adhésifs employés en ostomies.

Dans le cadre de ces applications divers produits à caractère dermatologique, cosmétologique ou thérapeutique peuvent être ajoutés dans la formulation de la masse adhésive hydrocolloïde comme par exemple des antifongiques, des anti-microbiens ou antibactériens tels que la sulfadiazine argentine, des régulateurs de pH, des accélérateurs de cicatrisation, des vitamines, des extraits végétaux, des oligo-éléments, des anesthésiques locaux, des piégeurs d'odeur, du menthol, du salicylate de méthyle, des hormones, des anti-inflammatoires, etc.

20 Dans le cadre de la réalisation d'un pansement pour le traitement de l'ampoule ou le traitement ou la protection des plaies, de différentes catégories de lésions dermo-épidermiques, brûlures et escarres, on réalise une enduction de la masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention sur un support adéquat au grammage souhaité, selon les techniques connues de l'homme de l'art, suivant un procédé en phase solvant ou de préférence suivant un procédé hot-melt, c'est à dire sans solvant, à une température comprise entre 110 et 160 °C.

Le choix du support est réalisé en fonction des propriétés requises (étanchéité, élasticité etc.) suivant le type de pansement et l'application recherchée.

Il peut se présenter sous forme d'un film formé d'une ou plusieurs couches et d'une épaisseur variable de 5 à 150 μm ou d'un non-tissé ou d'une mousse ayant une épaisseur de 10 à 500 μm .

Ces supports à base de matériaux synthétiques ou naturels sont ceux généralement utilisés par l'homme de l'art dans le domaine des pansements et des applications médicales visées ci-dessus.

On peut citer ainsi des mousses en polyéthylène, en polyuréthane, en PVC ; des non-tissés en polypropylène, polyamide, polyester, éthylcellulose etc.

On préférera cependant utiliser des films en tant que supports et notamment des films en polyuréthane comme par exemple les produits commercialisés par la société Smith et Nephew sous la référence LASSO ou des films en polyuréthane réalisés à partir du polyuréthane commercialisé sous la dénomination ESTANE par la société BF GOODRICH, des films en polyéthylène à basse densité comme par exemple ceux commercialisés par la société SOPAL, des films à base de copolymère thermoplastique de polyéther-polyester comme par exemple les produits commercialisés sous la marque Hytrel[®] par la société DUPONT DE NEMOURS ou des films complexes réalisés à base de polyuréthane et d'un non-tissé.

Les pansements réalisés à partir de la masse adhésive hydrocolloïde selon l'invention peuvent se présenter sous n'importe quelle forme géométrique, carrée, rectangulaire, circulaire ou ovale. De même leur taille peut être quelconque et sera adaptée en fonction de la surface de la partie à traiter ou protéger.

De façon pratique, la surface de la masse adhésive hydrocolloïde qui n'est pas liée au support, pourra être recouverte d'une couche ou pellicule de protection pelable avant utilisation du pansement.

L'ensemble ainsi formé pourra être lui-même emballé dans une protection étanche réalisée par exemple au moyen de complexes polyéthylène-aluminium ou dans des blisters.

Les avantages, caractéristiques et applications de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre d'exemples de réalisation et d'essais comparatifs.

Bien entendu l'ensemble de ces éléments n'est nullement limitatif mais est donné à titre d'illustration.

Par commodité, dans ce qui suit les abréviations suivantes ont été utilisées :

- 5 SIS : copolymère tribloc poly(styrène-isoprène-styrène).

Exemple 1

Dans un malaxeur à bras en Z, à une température de l'ordre de 140 °C on introduit successivement 12,5 kg de ONDINA[®]68 (huile minérale commercialisée
10 par la société SHELL), 14,2 kg de VECTOR[®]4114 (copolymère SIS commercialisé par la société DEXCO), 3,55 kg de VISTANEX[®]LM-MH (polymère PIB de bas poids moléculaire commercialisé par la société EXXON CHEMICAL), 0,4 kg de PERKACIT[®]ZDBC (dibutyl dithiocarbamate de zinc, antioxydant commercialisé par la société AKZO) et 0,4 kg d'IRGANOX[®]1010
15 (antioxydant commercialisé par la société CIBA-GEIGY). On malaxe le mélange obtenu entre 120 et 140 °C durant environ 30 minutes. On ajoute ensuite 6,5 kg d'ACRONAL[®]DS 3458 (copolymère de butylacrylate et d'acide acrylique commercialisé par la société BASF) et on malaxe le mélange obtenu toujours aux alentours de 140 °C durant 40 minutes. On ajoute alors 26,75 kg de
20 WINGTACK[®] 86 (résine tackifiante commercialisée par la société GOOD YEAR) et on malaxe toujours aux alentours de 140 °C durant 40 minutes. On introduit finalement 35,7 kg de BLANOSE[®]7H4XF (carboxyméthylcellulose de sodium commercialisé par la société AQUALON) et on malaxe toujours à environ 140 °C durant 40 minutes supplémentaires. On enduit le mélange ainsi obtenu sur une
25 pellicule de papier siliconé à raison de 1000 g/m² à une température comprise entre 120 et 160 °C. On transfère l'enduction ainsi réalisée sur un support final, de 30 µm d'épaisseur, en polyuréthane (réalisé à partir de polyuréthane commercialisé sous la dénomination UCECOAT[®] par la société UCB). On découpe alors des formes aux dimensions appropriées que l'on conditionne dans
30 des sachets thermosoudables ou des blisters.

Exemple comparatif 1

Dans un malaxeur à bras en Z, à une température de l'ordre de 140 °C on introduit successivement 13,95 kg de ONDINA[®]68, 15,8 kg de VECTOR[®]4114,

3,95 kg de VISTANEX[®]LM-MH, 0,4 kg de PERKACIT[®]ZDBC et 0,4 kg d'IRGANOX[®]1010. On malaxe le mélange obtenu à environ 140 °C pendant environ 30 minutes. On introduit alors 29,8 kg de WINGTACK[®]86 et on malaxe toujours à 140 °C durant environ 35 minutes supplémentaires. On introduit
5 finalement 35,7 kg de BLANOSE[®]7H4XF et on malaxe aux alentours de 140 °C durant encore 45 minutes. On enduit le mélange ainsi obtenu sur une pellicule de papier siliconé à raison de 1000 g/m² à une température comprise entre 120 et 160 °C. On transfère l'enduction ainsi réalisée sur un support final, de 30 µm d'épaisseur, en polyuréthane (réalisé à partir de polyuréthane commercialisé
10 sous la dénomination UCECOAT[®] par la société UCB). On découpe alors des formes aux dimensions appropriées que l'on conditionne dans des sachets thermosoudables ou des blisters.

Essais

15 Afin de mettre en évidence la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption après irradiation des masses adhésives hydrocolloïdes selon l'invention, on a réalisé des mesures d'absorption entre un produit selon l'invention (exemple 1) contenant un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C et le même produit sans ce dernier (exemple
20 comparatif 1) avant radiostérilisation β et après radiostérilisation β à différentes doses d'irradiation.

Les mesures d'absorption ont été effectuées suivant le protocole suivant :
On utilise un échantillon, réalisé comme décrit dans l'exemple 1 et dans l'exemple comparatif 1, formé du support final, de la masse adhésive hydrocolloïde et de la
25 pellicule de papier siliconé qui sert de protecteur pelable, que l'on découpe de façon à obtenir un ruban adhésif. Pour réaliser la mesure on utilise une cellule de mesure constituée d'un cylindre en aluminium sur lequel on dépose un échantillon de ruban adhésif à tester et sur lequel on vient ensuite fixer un support qui permet de bien solidariser l'ensemble cylindre-échantillon. La partie périphérique de ce
30 support comporte un joint siliconé sur lequel s'adhésive par pression la section périphérique de l'échantillon.

La mesure d'absorption s'effectue par différences de pesées de l'ensemble support-ruban adhésif-cylindre avant et après mise en contact de l'échantillon avec un liquide de référence durant une durée déterminée , ici 24 heures.

Dans les tests suivants le liquide de référence est une solution de Dextran D4876 (commercialisé par la société Sigma) à 60 g par litres dans une solution de chlorure de sodium 0,15 molaire.

Les mesures sont réalisées de la façon suivante :

- 5 1) on découpe un échantillon (ici par exemple de 16 cm²) du ruban adhésif à tester et on enlève le film protecteur ;
- 2) on incorpore l'échantillon dans la cellule de mesure comme décrit ci-dessus ;
- 3) l'ensemble ainsi obtenu est pesé ; soit P₀ le poids obtenu ;
- 4) on introduit alors 20 ml du liquide de référence précédemment préparé dans le
10 cylindre ;
- 5) on laisse l'ensemble en contact à 23 °C pendant 24 heures ;
- 6) à l'issue de ces 24 heures on pèse à nouveau, après élimination de la solution non absorbée, l'ensemble support-échantillon-cylindre, soit P₁ le poids obtenu ;
- 7) on calcule le pouvoir absorbant qui correspond à l'absorption surfacique grâce
15 à la formule : Absorption = $4(P_1 - P_0) / \pi D^2$ où D représente le diamètre du cylindre soit ici 0,0357 m.

D'où l'absorption exprimée en g/m² et définie ici par :

$$\text{Absorption} = (P_1 - P_0) 10^3$$

Pour chaque test on réalise au moins 5 essais.

- 20 Le pouvoir absorbant obtenu est la moyenne de ces différents essais.

La stérilisation par rayonnement β s'effectue de façon classique. Les produits à stériliser défilent sur un tapis roulant et en agissant sur la vitesse du convoyeur on règle la dose de traitement envoyée.

- 25 Le produit de l'exemple 1 et de l'exemple comparatif 1 ont été ainsi traités aux doses suivantes 15, 25, 35 et 45 kilograys.

L'ensemble des résultats d'absorption pour ces différentes doses sont rassemblées dans le tableau I dans lequel :

- 30 A(EX1) et A(EC1) représentent respectivement les absorptions à 24 heures exprimées en g/m² des rubans adhésifs obtenus selon l'exemple 1 et selon l'exemple comparatif 1 et,

R, exprimé en pourcentage, représente pour chaque dose d'irradiation le rapport entre l'absorption d'un ruban adhésif stérilisé et l'absorption du même ruban adhésif non stérilisé.

TABLEAU I

| | Non stérilisé | 15 KGY | 25 KGY | 35 KGY | 45 KGY |
|--------|---------------|--------|--------|--------|--------|
| A(EX1) | 5590 | 4880 | 4520 | 4260 | 3950 |
| R | - | 87,3 | 80,8 | 72,2 | 70,7 |
| A(EC1) | 1820 | 620 | 430 | 460 | 400 |
| R | - | 34 | 23,6 | 25,2 | 22 |

L'analyse du tableau I illustre parfaitement l'intérêt d'utiliser, dans une masse adhésive hydrocolloïde formée d'un mélange adhésif à base de polyisobutylène et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène), dans ce cas un poly(styrène-isoprène-styrène), et d'un dérivé de cellulose, dans ce cas la carboxyméthylcellulose de sodium, un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C pour augmenter la résistance à la dégradation de la capacité d'absorption de la masse adhésive hydrocolloïde après la radiostérilisation.

On constate en effet que, déjà à une dose d'irradiation de 15 kilograys inférieure à la dose de 25 kilograys utilisée généralement pour stériliser les produits avec une marge de sécurité, la valeur R qui représente le pourcentage d'absorption résiduelle par rapport à la masse adhésive non stérilisée est de 87,3 % pour la masse adhésive hydrocolloïde contenant le polymère acrylate (exemple 1) contre seulement 34 % en l'absence de ce dernier (exemple comparatif 1)

De la même façon ce rapport est de 80,8 % contre 23,6 % à 25 kilograys, de 72,2 % contre 25,2 % à 35 kilograys et de 70,7 % contre 22 % à 45 kilograys.

Sachant qu'en pratique lors de la radiostérilisation d'un lot industriel un produit reçoit une dose qui varie dans une plage comprise entre 25 et 45 kilograys, on comprend ainsi l'intérêt de la présente invention, puisque l'ajout d'un polymère acrylate dans la masse adhésive hydrocolloïde permet de conserver les $\frac{3}{4}$ de l'absorption initiale contre seulement $\frac{1}{4}$ pour le même produit sans polymère acrylate, dans cette plage de doses.

Ce résultat constitue une avancée significative dans le domaine des masses adhésives dans lesquelles l'hydrocolloïde est un dérivé de cellulose. On obtient en effet ainsi un produit commercial qui présente un bon niveau d'absorption sans nécessiter l'utilisation de mélanges avec des hydrocolloïdes d'autres natures comme par exemple les gommages ou la pectine ou la gélatine.

Ceci est d'autant plus important que l'utilisation de composés d'origine animale tels que la gélatine, pourrait devenir problématique, notamment dans les produits pharmaceutiques. La présente invention permet ainsi de réaliser des masses adhésives hydrocolloïdes à base de polyisobutylène et de poly(styrène-oléfine-styrène) plus simples dans lesquelles on diminue les risques

d'incompatibilité entre les composés et où il est donc plus facile d'optimiser les propriétés adhésives cohésives et d'absorption.

Revendications

1. Masse adhésive hydrocolloïde notamment utilisable à des fins médicales caractérisée en ce qu'elle comprend :
 - 5 (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'au moins un dérivé de cellulose,
 - (c) 32 à 120 parties en poids d'un mélange adhésif constitué d'au moins un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) auxquels sont associés un ou plusieurs composés
10 choisis parmi les polyisobutylènes de haut poids moléculaire, les polybutènes, les résines poisseuses dites tackifiantes, les caoutchoucs butyle, les plastifiants et les antioxydants.
2. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce
15 que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un copolymère formé à partir d'au moins un monomère, choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone,
20 comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle, copolymérisé avec l'acide acrylique.
3. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 2, caractérisée en ce que le copolymère acrylate précité est un copolymère formé à partir d'au moins un
25 monomère, choisi dans l'ensemble constitué par l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle et l'acrylate d'isooctyle, copolymérisé avec l'acide acrylique et de préférence un copolymère de n-butylacrylate et d'acide acrylique ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C ou de n-butylacrylate, 2-éthylhexyle acrylate et d'acide acrylique ayant une température de transition vitreuse de
30 - 31 °C.
4. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 3, caractérisée en ce que le copolymère acrylate précité comprend de 1 à 20 %, de préférence 1 à 10 %, en poids d'acide acrylique exprimé par rapport au poids total de l'ensemble des monomères.

5. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un copolymère formé à partir d'au moins deux monomères, choisis dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, de l'ester comprend 1 à 18 atomes de carbone, de préférence 4 à 10 atomes de carbone, en particulier 4 à 8 atomes de carbone, comme par exemple les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, de n-butyle, d'isobutyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de n-octyle, d'isooctyle, de n-décyle et n-dodécyle.
6. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C est un homopolymère dont le monomère constitutif est choisi dans l'ensemble constitué par les esters alkylés de l'acide acrylique dans lesquels le groupe alkyle de l'ester est soit un groupe alkyle linéaire qui comprend 2 à 12 atomes de carbone, soit un groupe isobutyle, 2-éthylhexyle ou isooctyle et de préférence un homopolymère d'acrylate de n-butyle ayant une température de transition vitreuse de - 41 °C.
7. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (a) 2 à 15 parties en poids d'un copolymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c) 10 à 40 parties en poids d'un mélange formé d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire et d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
 - (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
 - (e) 2 à 25 parties en poids d'un plastifiant, notamment d'une huile plastifiante,
 - (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un agent antioxydant.
8. Masse adhésive hydrocolloïde selon la revendication 7 caractérisée en ce que le plastifiant précité est une huile plastifiante minérale et de préférence une huile constituée de composés naphthéniques, paraffiniques et aromatiques.
9. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse de - 39 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids de carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c₁) 10 à 35 parties en poids d'un copolymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
5
 - (c₂) 1 à 20 parties en poids d'un polyisobutylène de bas poids moléculaire,
 - (d) 20 à 50 parties en poids d'une résine tackifiante,
 - (e) 2 à 25 parties en poids d'une huile plastifiante,
 - (f) 0,1 à 2 parties d'au moins un agent antioxydant.
- 10 10. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 6 caractérisée en ce qu'elle comprend :
- (a) 2 à 15 parties en poids d'un polymère acrylate ayant une température de transition vitreuse inférieure à - 20 °C,
 - (b) 20 à 50 parties en poids d'un dérivé de cellulose notamment la
15 carboxyméthylcellulose de sodium,
 - (c) 5 à 20 parties en poids d'un polymère séquencé poly(styrène-oléfine-styrène) notamment poly(styrène-isoprène-styrène),
 - (d) 25 à 50 parties en poids d'au moins un polyisobutylène de bas poids
moléculaire,
 - 20 (e) 2 à 20 parties en poids d'un polybutène,
 - (f) 0,1 à 2 parties en poids d'au moins un antioxydant.
11. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le copolymère séquencé précité est un poly(styrène-isoprène-styrène) qui présente une teneur en styrène comprise entre 14 et 52 % en
25 poids par rapport au poids dudit copolymère, et de préférence une teneur comprise entre 14 et 30 % en poids.
12. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que la matrice adhésive de ladite masse adhésive hydrocolloïde comprend un ou plusieurs polyisobutylènes de bas poids moléculaire compris
30 entre 40 000 et 80 000 daltons.
13. Masse adhésive hydrocolloïde selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le dérivé de cellulose est un sel de métal alcalin de carboxyméthylcellulose, et de préférence la carboxyméthylcellulose de sodium.

14. Utilisation d'une masse adhésive hydrocolloïde selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 pour la préparation d'un pansement destiné au traitement de l'ampoule, des lésions dermo-épidermiques superficielles profondes, chroniques ou aiguës, exsudatives ou brûlures, formé d'un support sur lequel est enduite ladite masse adhésive hydrocolloïde et éventuellement d'une pellicule de protection pelable.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No
PCT/FR 00/00582

| | | |
|---|--|-----------------------|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
| IPC 7 C09J153/02 A61L15/58 | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09J A61L A61F A61K | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| P, X | WO 99 45977 A (APERT LAURENT ;GARIMA LUC (FR); AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYG) 16 September 1999 (1999-09-16) * page 11, ligne 9 - page 12, ligne 27 ; page 4, ligne 8-18 * abstract; claims 1-21 | 1-14 |
| X | WO 98 10801 A (APERT LAURENT ;AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYGIENE DIETETIQUE) 19 March 1998 (1998-03-19) cited in the application * page 2, ligne 26 - page 4, ligne 26 ; page 1, ligne 19-23 ; page 5, ligne 6-29 * page 6, line 4 -page 7, line 5; claims 1-11 | 1-11, 13, 14 |
| --- | | |
| -/-- | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report | |
| 26 May 2000 | 07/06/2000 | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Hammond, A | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/00582

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category ° | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 September 1992 (1992-09-17) * page 2, ligne 67 - page 3, ligne 1 ; page 3, ligne 7-13 ; page 3, ligne 31-43 ; page 3, ligne 59 ; page 3, ligne 67 - page 4, ligne 3 * page 7, line 1-40; claims 1-27 ----- | 1,14 |
| X | US 4 738 257 A (MEYER RALPH A ET AL) 19 April 1988 (1988-04-19) * colonne 5, ligne 9-15 ; colonne 6, ligne 66-68 ; colonne 6, ligne 39-46 * column 5, line 40-60 ----- | 1,14 |
| Y | EP 0 730 874 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 September 1996 (1996-09-11) page 3, line 28-50 ----- | 1,14 |
| Y | US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 November 1980 (1980-11-04) cited in the application * revendications 1, 7 ; colonne 5, ligne 5-20 ; colonne 4, ligne 64-68 * column 5, line 55-61 ----- | 1,14 |
| A | US 5 456 745 A (ROREGER MICHAEL ET AL) 10 October 1995 (1995-10-10) column 2, line 19 -column 5, line 48 ----- | 1-11,13, 14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|--|--|
| WO 9945977 | A | 16-09-1999 | FR 2775903 A AU 2734299 A | 17-09-1999 27-09-1999 |
| WO 9810801 | A | 19-03-1998 | FR 2753380 A AU 4305697 A CN 1230124 A CZ 9900910 A EP 0927051 A PL 332189 A US 6051748 A | 20-03-1998 02-04-1998 29-09-1999 16-06-1999 07-07-1999 30-08-1999 18-04-2000 |
| DE 4207657 | A | 17-09-1992 | JP 5105630 A | 27-04-1993 |
| US 4738257 | A | 19-04-1988 | AU 585443 B AU 7213487 A BR 8702587 A CA 1317175 A DE 3776975 A DK 168980 B EP 0249694 A ES 2032771 T FI 872587 A, B, GB 2191403 A, B IE 59761 B KR 9408957 B MX 167487 B JP 1870993 C JP 62292160 A | 15-06-1989 17-03-1988 23-02-1988 04-05-1993 09-04-1992 25-07-1994 23-12-1987 01-03-1993 12-12-1987 16-12-1987 23-03-1994 28-09-1994 25-03-1993 06-09-1994 18-12-1987 |
| EP 0730874 | A | 11-09-1996 | AU 705360 B AU 4213796 A CA 2167961 A JP 8229065 A | 20-05-1999 01-08-1996 25-07-1996 10-09-1996 |
| US 4231369 | A | 04-11-1980 | GB 1576522 A AU 518743 B AU 3638878 A CA 1124604 A DE 2822535 A DK 227578 A, B, FR 2392076 A IT 1108607 B JP 1440060 C JP 54013693 A JP 62047545 B NL 7805643 A, B, SE 438780 B SE 7805869 A | 08-10-1980 15-10-1981 29-11-1979 01-06-1982 07-12-1978 25-11-1978 22-12-1978 09-12-1985 30-05-1988 01-02-1979 08-10-1987 28-11-1978 13-05-1985 25-11-1978 |
| US 5456745 | A | 10-10-1995 | DE 3827561 C AT 145226 T CA 1336727 A DE 58909748 D EP 0355536 A ES 2097111 T GR 3022543 T JP 2074259 C JP 2088644 A | 28-12-1989 15-11-1996 15-08-1995 19-12-1996 28-02-1990 01-04-1997 31-05-1997 25-07-1996 28-03-1990 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00582

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 5456745 A | | JP 7091397 B | 04-10-1995 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/00582

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C09J153/02 A61L15/58 | | |
|---|--|--|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE | | |
| Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C09J A61L A61F A61K | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie ° | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| P, X | WO 99 45977 A (APERT LAURENT ; GARIMA LUC (FR); AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYG) 16 septembre 1999 (1999-09-16) * page 11, ligne 9 - page 12, ligne 27 ; page 4, ligne 8-18 * abrégé; revendications 1-21 --- | 1-14 |
| X | WO 98 10801 A (APERT LAURENT ; AUGUSTE STEPHANE (FR); LHD LAB HYGIENE DIETETIQUE) () 19 mars 1998 (1998-03-19) cité dans la demande * page 2, ligne 26 - page 4, ligne 26 ; page 1, ligne 19-23 ; page 5, ligne 6-29 * page 6, ligne 4 - page 7, ligne 5; revendications 1-11 --- -/--- | 1-11, 13, 14 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe | | |
| ° Catégories spéciales de documents cités: | | |
| *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée | | |
| *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *&* document qui fait partie de la même famille de brevets | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 26 mai 2000 | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 07/06/2000 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé Hammond, A |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem: Internationale No
PCT/FR 00/00582

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | DE 42 07 657 A (TAKEDA CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 17 septembre 1992 (1992-09-17) * page 2, ligne 67 - page 3, ligne 1 ; page 3, ligne 7-13 ; page 3, ligne 31-43 ; page 3, ligne 59 ; page 3, ligne 67 - page 4, ligne 3 * page 7, ligne 1-40; revendications 1-27 ---- | 1,14 |
| X | US 4 738 257 A (MEYER RALPH A ET AL) 19 avril 1988 (1988-04-19) * colonne 5, ligne 9-15 ; colonne 6, ligne 66-68 ; colonne 6, ligne 39-46 * colonne 5, ligne 40-60 ---- | 1,14 |
| Y | EP 0 730 874 A (SQUIBB BRISTOL MYERS CO) 11 septembre 1996 (1996-09-11) page 3, ligne 28-50 ---- | 1,14 |
| Y | US 4 231 369 A (SORENSEN ERIK L ET AL) 4 novembre 1980 (1980-11-04) cité dans la demande * revendications 1, 7 ; colonne 5, ligne 5-20 ; colonne 4, ligne 64-68 * colonne 5, ligne 55-61 ---- | 1,14 |
| A | US 5 456 745 A (ROREGER MICHAEL ET AL) 10 octobre 1995 (1995-10-10) colonne 2, ligne 19 -colonne 5, ligne 48 ----- | 1-11,13,14 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem: Internationale No

PCT/FR 00/00582

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|--|--------------|---------------------|--------------------------------------|---------------------|
| WO 9945977 | A | 16-09-1999 | FR 2775903 | A 17-09-1999 |
| | | | AU 2734299 | A 27-09-1999 |
| WO 9810801 | A | 19-03-1998 | FR 2753380 | A 20-03-1998 |
| | | | AU 4305697 | A 02-04-1998 |
| | | | CN 1230124 | A 29-09-1999 |
| | | | CZ 9900910 | A 16-06-1999 |
| | | | EP 0927051 | A 07-07-1999 |
| | | | PL 332189 | A 30-08-1999 |
| | | | US 6051748 | A 18-04-2000 |
| DE 4207657 | A | 17-09-1992 | JP 5105630 | A 27-04-1993 |
| US 4738257 | A | 19-04-1988 | AU 585443 | B 15-06-1989 |
| | | | AU 7213487 | A 17-03-1988 |
| | | | BR 8702587 | A 23-02-1988 |
| | | | CA 1317175 | A 04-05-1993 |
| | | | DE 3776975 | A 09-04-1992 |
| | | | DK 168980 | B 25-07-1994 |
| | | | EP 0249694 | A 23-12-1987 |
| | | | ES 2032771 | T 01-03-1993 |
| | | | FI 872587 | A, B, 12-12-1987 |
| | | | GB 2191403 | A, B, 16-12-1987 |
| | | | IE 59761 | B 23-03-1994 |
| | | | KR 9408957 | B 28-09-1994 |
| | | | MX 167487 | B 25-03-1993 |
| | | | JP 1870993 | C 06-09-1994 |
| JP 62292160 | A 18-12-1987 | | | |
| EP 0730874 | A | 11-09-1996 | AU 705360 | B 20-05-1999 |
| | | | AU 4213796 | A 01-08-1996 |
| | | | CA 2167961 | A 25-07-1996 |
| | | | JP 8229065 | A 10-09-1996 |
| US 4231369 | A | 04-11-1980 | GB 1576522 | A 08-10-1980 |
| | | | AU 518743 | B 15-10-1981 |
| | | | AU 3638878 | A 29-11-1979 |
| | | | CA 1124604 | A 01-06-1982 |
| | | | DE 2822535 | A 07-12-1978 |
| | | | DK 227578 | A, B, 25-11-1978 |
| | | | FR 2392076 | A 22-12-1978 |
| | | | IT 1108607 | B 09-12-1985 |
| | | | JP 1440060 | C 30-05-1988 |
| | | | JP 54013693 | A 01-02-1979 |
| | | | JP 62047545 | B 08-10-1987 |
| | | | NL 7805643 | A, B, 28-11-1978 |
| | | | SE 438780 | B 13-05-1985 |
| | | | SE 7805869 | A 25-11-1978 |
| US 5456745 | A | 10-10-1995 | DE 3827561 | C 28-12-1989 |
| | | | AT 145226 | T 15-11-1996 |
| | | | CA 1336727 | A 15-08-1995 |
| | | | DE 58909748 | D 19-12-1996 |
| | | | EP 0355536 | A 28-02-1990 |
| | | | ES 2097111 | T 01-04-1997 |
| | | | GR 3022543 | T 31-05-1997 |
| | | | JP 2074259 | C 25-07-1996 |
| | | | JP 2088644 | A 28-03-1990 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dém: Internationale No

PCT/FR 00/00582

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 5456745 A | | JP 7091397 B | 04-10-1995 |