



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

<p>(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08J 5/18, C08K 5/00, C08J 3/09, 3/215, C08L 21/00, A61F 6/00, A61B 19/04, A01N 25/34</p>	A1	<p>(11) Numéro de publication internationale: WO 95/17453</p> <p>(43) Date de publication internationale: 29 juin 1995 (29.06.95)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/01515</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 décembre 1994 (22.12.94)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 93/15561 23 décembre 1993 (23.12.93) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): HUTCHINSON [FR/FR]; 2, rue Balzac, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BUSNEL, René, Guy [FR/FR]; Chemin de la Butte-au-Diable, F-91570 Bièvres (FR). CHEYMOL, André [FR/FR]; 15, route de Descartes, F-86220 Dange-Saint-Romain (FR). RIESS, Gérard [FR/FR]; 31, rue du Meunier, F-68200 Mulhouse (FR).</p> <p>(74) Mandataire: CABINET ORES; 6, avenue de Messine, F-75008 Paris (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: CA, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p>

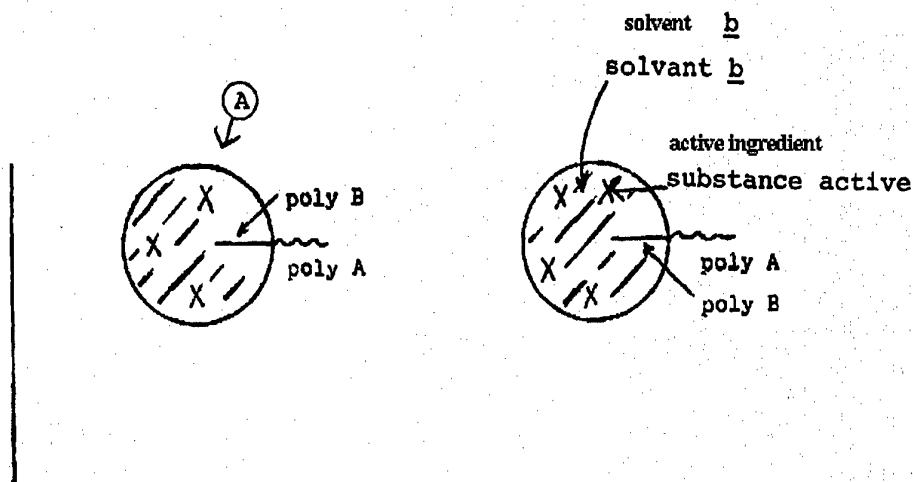
(54) Title: ELASTOMERIC FILM, METHOD FOR PREPARING SAME, AND USES THEREOF

(54) Titre: FILM D'ELASTOMERE, SON PROCÉDE DE PREPARATION ET SES APPLICATIONS

(57) Abstract

Elastomeric films containing uniformly dispersed liquid droplets of active chemical ingredients such as anti-corrosive agents, lubricants or drugs such as biocides, a preparation method therefor, and uses thereof, are disclosed. Stable emulsions comprising a continuous phase consisting of a solution of an elastomer in an organic solvent, and a dispersed phase including at least one active chemical ingredient in a solvent which is non-miscible with the elastomer solution, said

emulsions being convertible into elastomeric films, and a preparation method therefor are also disclosed. Said elastomeric film includes dispersed droplets of a solvent (b) which is non-miscible with the elastomer and loaded with at least one active chemical ingredient, the resulting dispersion being stabilised by means of a block or graft copolymer comprising poly B sequences which are miscible with said droplets, and poly A sequences which are not miscible therewith.



(57) Abrégé

Films d'élastomère, dans lesquels sont dispersées uniformément, sous la forme de gouttelettes de liquide, des substances chimiques actives, telles que des anti-corrosifs, des lubrifiants ou encore des médicaments tels que des biocides, leur procédé de préparation ainsi que leurs applications. Emulsions stables comportant une phase continue formée d'une solution d'élastomère dans un solvant organique et une phase dispersée comprenant au moins une substance chimique active dans un solvant non miscible avec la solution d'élastomère, aptes à être transformées en films d'élastomère, et leur procédé de préparation. Ledit film d'élastomère inclut une dispersion de gouttelettes d'un solvant *b* non miscible avec l'élastomère, chargé en au moins une substance chimique active, laquelle dispersion est stabilisée par un copolymère bloc ou greffé, comportant des séquences poly B, miscibles avec lesdites gouttelettes et des séquences poly A, non-miscibles avec ces gouttelettes.

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.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

FILM D'ÉLASTOMÈRE, SON PROCÉDÉ DE PRÉPARATION ET SES APPLICATIONS

La présente invention est relative à des films d'élastomère, dans lesquels sont dispersées uniformément, sous la forme de gouttelettes de liquide, des substances chimiques actives, telles que des anti-corrosifs, des lubrifiants ou encore des biocides à usage médical ; elle couvre également les procédés de préparation ainsi que les diverses applications de ces films.

La présente invention est également relative à des émulsions stables comportant une phase continue formée d'une solution d'élastomère dans un solvant organique et une phase dispersée comprenant une substance chimique active dans un solvant non miscible avec la solution d'élastomère, aptes à être transformées en films d'élastomère, ainsi qu'à leur procédé de préparation.

Les différents matériaux élastomères, habituellement utilisés dans le domaine médical ou paramédical (hygiène, notamment) peuvent être modifiés, de manière à être associés à des substances chimiques actives, ayant un effet de protection, lors de l'utilisation de ces matériaux (gants, doigtiers, préservatifs, bandes et pansements divers).

En effet, aussi bien dans les cas d'examen ou d'intervention chirurgicale ou en odontologie, que pour la protection à l'encontre d'agents pathogènes tels que, par exemple, bactéries, virus et spores fongiques, une rupture ou même parfois simplement les pores ou une fissure de la membrane d'élastomère, peut entraîner une contamination du porteur dudit matériau, dont l'utilisation n'est ainsi pas sans risque d'autant plus que dans les pratiques de ces métiers, des piqûres de seringues, d'aiguilles à suture, de trocard, d'éclats d'os, etc, interviennent relativement que fréquemment.

Différents traitements ont été proposés pour tenter de réduire la marge de risque lors de

l'utilisation de produits fabriqués avec ces matériaux élastomères :

- la dispersion d'une substance active sous forme liquide dans l'élastomère, en tant que plastifiant de ce dernier ; toutefois, dans ce cas, le liquide est peu disponible en tant que tel, puisqu'il est lié à l'élastomère. En outre, dans le cas où une partie de cette substance chimique n'est pas liée à l'élastomère, le liquide contenant ladite substance chimique, non liée, peut conduire à une séparation de phase macroscopique et à des phénomènes de migration au cours du temps ; en outre, le liquide se concentre dans certaines zones, laissant ainsi toute une surface de l'élastomère sans substance active.

- le liquide peut être incorporé entre deux gaines d'élastomère non solidarisées ; dans ce cas, il ne joue plus le rôle d'un plastifiant et présente une plus grande disponibilité. Toutefois, un tel traitement a l'inconvénient de mettre la substance active en contact direct avec l'élastomère, ce qui agit sur ce dernier en détruisant ses propriétés mécaniques et donc, par conséquent, son imperméabilité. En outre, le liquide contenu entre les deux gaines a tendance, lors de frottements, à se rassembler en un seul endroit, laissant également toute une surface du matériau sans substance active (Brevet US 2,586,674).

- pour pallier ces inconvénients, la Demanderesse a introduit dans un matériau élastomère, un liquide microencapsulé, soit entre deux couches en matériau élastomère (Demande EP 306 389), soit dans le matériau élastomère (Demande internationale WO 93/02668). L'utilisation de microcapsules rend le liquide effectivement disponible en tant que tel ; toutefois, les parois des microcapsules peuvent se révéler difficiles à percer et modifient, dans certains cas, les propriétés mécaniques de l'élastomère.

En conséquence, poursuivant ses recherches, la Demanderesse s'est donné pour but la mise au point d'un matériau élastomère qui ne présente pas les inconvénients des matériaux chargés en substance chimique active de l'Art antérieur, notamment :

. en ce que le liquide contenant la substance chimique active est disponible aussi bien en cas de déchirure que par simple frottement, sous forme de fines gouttelettes stabilisées, de manière uniforme dans l'ensemble dudit matériau, le liquide ne se concentrant pas dans certaines zones de ce dernier, et

. en ce que les propriétés mécaniques dudit matériau ne sont pas modifiées.

La présente invention a pour objet un film d'élastomère comprenant une substance chimique active sous forme liquide, lequel film est caractérisé en ce qu'il inclut une dispersion de gouttelettes d'un solvant b non miscible avec l'élastomère chargé en au moins une substance chimique active (solution ou dispersion), laquelle dispersion est stabilisée par un copolymère bloc ou greffé comportant au moins des séquences poly B, miscibles avec lesdites gouttelettes et des séquences poly A, non-miscibles avec ces gouttelettes.

Selon un mode de réalisation avantageux dudit film d'élastomère, ledit solvant b est sélectionné parmi les polyols, de préférence parmi le polypropylène glycol, le polyéthylène glycol et le glycérol.

Selon un autre mode de réalisation avantageux dudit film d'élastomère, le copolymère de stabilisation (bloc ou greffé) est sélectionné parmi les copolymères di-bloc, de type poly A-bloc-poly B, les copolymères tri-bloc de type poly B-bloc-poly A-bloc-poly B (BAB), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly A (ABA), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly C (ABC) ou poly A-bloc-poly C-bloc-poly B (ACB) et les copolymères greffés de type poly A-greffé-poly B, poly B-greffé-poly A, de type poly A-

greffé-poly B et poly C ou de type poly C-greffé-poly A et poly B.

Selon un autre mode de réalisation avantageux dudit film d'élastomère, les proportions de séquences poly A sont comprises entre 10 et 90 % et les proportions de séquences poly B sont comprises entre 90 et 10 % (par rapport à la somme des séquences poly A + séquences poly B) et les proportions de séquences poly C sont comprises entre 0 % et 50 % (par rapport au total de séquences).

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux dudit film d'élastomère, les masses moléculaires des séquences poly A et poly B sont comprises entre 1 000 et 500 000 Daltons.

Conformément à l'invention, **les séquences poly A** sont choisies dans le groupe qui comprend les polydiènes, les polyoléfinés, les polyéthers ou les silicones, tels que le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutène, le polybutadiène hydrogéné ou le polyisoprène hydrogéné, le polystyrène, le polytertio-butylstyrène, le polyoxypropylène, le polydiméthylsiloxane, miscibles avec une solution d'élastomère dans un solvant a apolaire ou peu polaire et non-miscibles avec le solvant b, et **les séquences poly B**, miscibles avec le solvant b sont choisies dans le groupe qui comprend le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacides acryliques, le poly(alcool vinylique) et le poly(vinylpyridine) quaternisé.

Parmi les structures greffées comportant des séquences poly A, poly B et poly C, on peut notamment citer le copolymère Goldschmidt LE 2229[®] qui correspond à une structure greffée où :

- les séquences poly C sont des chaînes acryliques, par exemple,

- les séquences poly A sont des chaînes alkyles, et

- les séquences poly B sont des séquences poly(oxyéthylène).

Dans de tels copolymères, les séquences poly A sont des séquences miscibles avec la solution d'élastomère (solvant a apolaire) ; les séquences poly B sont miscibles avec le solvant b et les séquences poly C peuvent être soit miscibles avec le solvant a ou le solvant b, soit non miscible avec les solvants a et b.

L'élastomère peut être sélectionné, et ce, de manière non limitative, parmi le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, les copolymères SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), NBR (*Nitrile Butadiene Rubber*), SBS (*Styrene Butadiene Styrene*), SIS (*Styrene Isoprene Styrene*) ou SEBS, de masse moléculaire de préférence supérieure à 50 000.

Un tel film d'élastomère, dans lequel le liquide, contenant la ou les substances chimiques actives, est dispersé, de manière uniforme et stable, sous la forme de fines gouttelettes, rend immédiatement disponible et efficace ladite ou lesdites substances actives incluses dans le matériau élastomère, même en cas de frottement (absence de couche intermédiaire ou de parois de microcapsules). En effet, les gouttelettes de liquide, d'un diamètre compris entre 0,1 à 100 µm, sont suffisamment grandes pour fournir du liquide en quantité suffisante au moment opportun.

En variante, le copolymère bloc intervient à la fois en tant qu'agent de stabilisation de l'émulsion et en tant que substance active.

De manière préférée, un tel copolymère bloc est avantageusement du PMDS-POE (activité biocide), à savoir copolymère bloc de polydiméthylsiloxane-polyoxyéthylène.

Le film d'élastomère selon l'invention, qui peut avantageusement servir de revêtement de supports

notamment en élastomère ou de surmoulage d'un joint frottant, présente, en particulier les avantages suivants :

- dans le domaine médical et paramédical : les gants, doigtiers, préservatifs ou pansements revêtus d'un film d'élastomère conforme à l'invention présentent un gain de fiabilité et de sûreté ;

- dans l'industrie : des revêtements en film d'élastomère conforme à l'invention peuvent avantageusement être utilisés dans toutes les industries où il est souhaitable qu'une substance chimique soit libérée par frottement, notamment dans l'industrie automobile où de tels revêtements peuvent constituer un surmoulage d'un joint frottant.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation dudit film d'élastomère, caractérisé en ce qu'il comprend :

(a) la préparation d'une émulsion qui comprend :

- la préparation d'une phase A par dissolution de l'élastomère dans un solvant organique a (phase A : solution d'élastomère dans le solvant organique a) ;

- la préparation d'une phase B, par mélange d'au moins une substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A (phase B : solution ou dispersion de substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A) ;

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,1 à 25 %, d'un copolymère bloc ou greffé comportant au moins des séquences poly A, miscibles avec la phase A (solution d'élastomère dans un solvant organique a) et des séquences poly B, miscibles avec la phase B, telles que définies ci-dessus ;

- la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A

constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée ; et

(b) l'évaporation du solvant organique a, pour l'obtention d'un film d'élastomère renfermant sous forme
5 de dispersion stable, des gouttelettes de solvant b, chargé en substance chimique active.

Les séquences poly A doivent être miscibles avec la phase A (solution d'élastomère dans le solvant a) et non-miscible avec la phase B, alors qu'elles peuvent
10 être miscibles ou non avec l'élastomère ; les séquences poly B sont miscibles uniquement et sélectivement avec la phase B.

Cette règle de miscibilité sélective est nécessaire pour obtenir la stabilité et pour pouvoir
15 ajuster la taille des particules de phase dispersée (phase B) de l'émulsion de départ formée d'une phase hydrophile (ou phase polaire) et d'une phase hydrophobe (ou phase apolaire) qui sert à la préparation du film, par évaporation du solvant organique a.

De manière avantageuse, la solution
20 d'élastomère est réalisée par dissolution d'un élastomère, tel que défini ci-dessus (polybutadiène, polyisoprène, polychloroprène, copolymères SBR, NBR, SBS, SEBS ou SIS) dans un solvant organique apolaire ou peu
25 polaire a choisi notamment parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et alicycliques, par exemple des hydrocarbures paraffiniques, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le xylène, la tétraline, la décaline ou un mélange de ceux-ci.

Egalement de manière avantageuse, la phase B
30 est réalisée par mélange d'une substance active dans un solvant b sélectionné parmi les polyols, de préférence parmi le polypropylène glycol, le polyéthylène glycol et le glycérol ou des mélanges de ceux-ci.

Lorsque la substance chimique active est choisie
35 parmi les complexes moléculaires de la classe des

antiseptiques, elle appartient, de préférence au groupe constitué par les ammoniums quaternaires, en particulier le diméthyl-didécylammonium, des copolymères bloc à activité biocide, tel que le copolymère bloc polydiméthylsiloxane-polyoxyéthylène, les biguanides (sels hydrosolubles de la chlorhexidine tels que par exemple le digluconate de chlorhexidine), le phtaraldéhyde, les dérivés phénoliques (hexachlorophène), les tensioactifs non ioniques comportant une séquence polyoxyéthylène, tel que octoxynol (Triton[®] X100), l'hexamidine, utilisés seuls ou en mélange, notamment mélange diméthyl-didécylammonium-copolymère bloc PMDS-POE ou l'un des mélanges d'antiseptiques, tels que décrits dans la Demande de Brevet EP 0 555 116 (ammonium quaternaire-sel hydrosoluble de chlorhexidine, antiseptique non ionique-hexamidine, ammonium quaternaire-antiseptique non ionique, antiseptique non-ionique-sel hydrosoluble de chlorhexidine).

Selon un autre mode de mise en oeuvre avantageux dudit procédé, ledit copolymère de stabilisation (bloc ou greffé) est sélectionné parmi les copolymères di-bloc, de type poly A-bloc-poly B, les copolymères tri-bloc de type poly B-bloc-poly A-bloc-poly B (BAB), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly A (ABA), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly C (ABC) ou poly A-bloc-poly C-bloc-poly B (ACB) et les copolymères greffés de type poly A-greffé-poly B, poly B-greffé-poly A, de type poly A-greffé-poly B et poly C ou de type poly C-greffé-poly A et poly B.

Selon un autre mode de mise en oeuvre avantageux dudit procédé, les proportions de séquences poly A sont comprises entre 10 et 90 % et les proportions de séquences poly B sont comprises entre 90 et 10 % et les proportions de séquences poly B sont comprises entre 90 et 10 % (par rapport à la somme séquences poly A + séquences poly B) et les proportions de séquences poly C

sont comprises entre 0 % et 50 % (par rapport au total de séquences).

Selon un autre mode de mise en oeuvre avantageux dudit procédé, les masses moléculaires des séquences
5 poly A et poly B sont comprises entre 1 000 et 500 000 Daltons.

Les séquences poly A et poly B sont telles que définies ci-dessus.

La présente invention a également pour objet
10 une émulsion apte à être utilisée pour la préparation d'un film d'élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique a (phase hydrophobe ou apolaire), dans laquelle est dispersée une phase B comprenant au moins une substance chimique active en solution ou dispersée dans un solvant b (phase hydrophile ou polaire) non miscible avec la phase A,

- et un copolymère bloc ou greffé, comportant
20 au moins des séquences poly A, miscibles avec la phase A et des séquences poly B, miscibles avec la phase B.

De telles émulsions de type phase hydrophile-phase hydrophobe, contenant un tel copolymère bloc ou greffé, qui joue le rôle de stabilisant de l'émulsion,
25 sont particulièrement stables.

Les solvants a, b, le copolymère bloc ou greffé et l'élastomère sont tels que définis ci-dessus.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation desdites émulsions stables,
30 caractérisé en ce qu'il comprend :

- la préparation d'une phase A par dissolution de l'élastomère dans un solvant organique a ;

- la préparation d'une phase B par mélange d'au moins une substance active dans un solvant organique
35 b non miscible avec la phase A ;

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,1 à 25 %, d'un copolymère bloc ou greffé, comportant au moins des séquences poly A, miscibles avec la phase A et des séquences poly B, miscibles avec la phase B ;

- la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée.

10 La présente invention a également pour objet les différentes applications du film d'élastomère selon l'invention en tant que revêtement de supports (élastomères, plastiques...).

15 Outre les dispositions qui précèdent, l'invention comprend encore d'autres dispositions, qui ressortiront de la description qui va suivre, qui se réfère à des exemples de mise en oeuvre du procédé objet de la présente invention, avec référence aux dessins annexés, dans lesquels :

20 - la figure 1 représente la structure de l'émulsion et du film conforme à l'invention,

- les figures 2 à 5 illustrent des diagrammes ternaires solvant a/solvant b/substance bioactive.

25 Il doit être bien entendu, toutefois, que ces exemples sont donnés uniquement à titre d'illustration de l'objet de l'invention, dont ils ne constituent en aucune manière une limitation.

EXEMPLE 1 :

30 a) Préparation d'une émulsion stable conforme à l'invention :

- **Préparation de la phase continue** (phase A) :
On dissout, sous agitation, du polyisoprène (PI) de synthèse de masse moléculaire comprise entre 1 000 000 et 2 000 000 dans du cyclohexane, de manière à
35 obtenir une solution à 7,5 % en polyisoprène.

- **Préparation de la phase dispersée** (phase B) :

On dissout sous agitation, du Bardac® (chlorure de diméthyl-didécyl-ammonium) dans du glycérol, de manière à obtenir une solution à 10,8 % en Bardac®.

- **Addition de copolymère stabilisant :**

Un copolymère tribloc POE-PI-POE (de type BAB), c'est-à-dire poly(oxyéthylène)-bloc-polyisoprène-bloc-poly(oxyéthylène) a été synthétisé par polymérisation anionique. Sa teneur pondérale en PI (déterminée par RMN H^1) est de 50,1 % ; la masse moléculaire moyenne en nombre du PI est de 78 000 (déterminée par GPC) et sa masse moléculaire totale est de 156 000.

Ce copolymère solubilisé dans le cyclohexane est rajouté à la solution de polyisoprène (phase A) à raison de 2 % en masse par rapport au polyisoprène.

- **Préparation de l'émulsion :**

A la phase A, on ajoute sous agitation à température ambiante 22,3 % de phase B (glycérol + Bardac®) par rapport au PI.

On obtient ainsi une émulsion stable dont la taille de la phase dispersée est en moyenne de 3 μ m.

La structure est illustrée par la figure 1a, dans laquelle, (A) représente la phase A continue (élastomère en solution dans le solvant organique a), /// représente la phase B dispersée (glycérol), xxx représente le biocide solubilisé dans ladite phase B et _____ représente le copolymère bloc jouant le rôle de stabilisant de l'émulsion.

b) Préparation d'un film d'élastomère :

On évapore le cyclohexane contenu dans l'émulsion obtenue en a) à température ambiante et sous pression atmosphérique. La structure est illustrée à la figure 1b, dans laquelle la phase B et le biocide sont représentés de la même manière qu'à la figure 1a et (Y) représente le film d'élastomère.

On obtient un élastomère renfermant des gouttelettes dont la taille est en moyenne de 3 μm . Ces gouttelettes renfermant la substance active représentent 22,3 % en masse du matériau total. Elles sont dispersées de manière uniforme dans l'élastomère qui conserve d'excellentes propriétés élastiques.

EXEMPLE 2 :

On opère comme pour l'exemple 1, en utilisant également les mêmes composants.

On augmente cependant la proportion de phase B en la portant de 22,3 % à 42,2 % par rapport au PI.

La teneur en copolymère POE-PI-POE est portée de 2 à 4,15 % par rapport au PI.

Dans ces conditions, on obtient une émulsion stable dont la taille de la phase dispersée est en moyenne de 4 μm . L'élastomère obtenu après évaporation du solvant renferme des gouttelettes de glycérol + Bardac[®] dont la taille est de l'ordre de 4 μm .

EXEMPLE 3 :

On opère comme dans l'exemple 2, en remplaçant le copolymère POE-PI-POE par un copolymère di-bloc PI-POE, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- masse moléculaire moyenne en nombre de la séquence PI : 44 000,

- pourcentage massique en PI du copolymère : 47 %,

- masse moléculaire totale : 94 000.

Ce copolymère, solubilisé dans un mélange cyclohexane-tétrahydrofurane (2:1 en volume), est rajouté à la solution de polyisoprène à raison de 4,3 % en masse par rapport au polyisoprène.

Avec une proportion de phase B de 42,5 % par rapport au PI, on obtient une émulsion stable dont la taille de la phase dispersée est en moyenne de 8 μm .

Le film d'élastomère obtenu après évaporation du solvant, renferme des gouttelettes de glycérol + Bardac[®] dont la taille est de l'ordre de 8 µm.

EXEMPLE 4 :

5 a) On opère comme dans l'exemple 2, en remplaçant le copolymère POE-PI-POE par un copolymère greffé polydiméthylsiloxane-poly(oxyéthylène) ayant une teneur massique en POE de 77,3 % et en PDMS de 22,7 %. Ce copolymère est commercialisé par la société GOLDSCHMIDT
10 (Allemagne) sous la dénomination TEGOPREN 5843[®]. Il est engagé à raison de 5,6 % par rapport au PI.

Comme précédemment, on obtient une émulsion stable qui, après évaporation du cyclohexane, conduit à un matériau renfermant des gouttelettes de glycérol +
15 Bardac[®] dont la taille est de l'ordre de 6 µm.

Du fait de la présence d'un constituant de type silicone, ce matériau présente en plus d'intéressantes propriétés lubrifiantes de surface.

Ce copolymère joue le rôle d'agent stabilisant
20 de l'émulsion. En plus, du fait de sa teneur élevée en POE, il s'agit d'un lubrifiant partiellement soluble dans le solvant b (glycérol + Bardac[®]).

b) On peut obtenir toute une série de films conformes à l'invention, en opérant comme dans a) mais en
25 faisant varier la concentration en TEGOPREN 5843[®] de 5,6 à 40 %, par rapport au PI.

EXEMPLE 5 :

Dans les exemples ci-après, on opère comme à l'exemple 1, en faisant varier les concentrations en substances bioactives et en solvant b, tout en respectant
30 les figures 2 à 5 (diagrammes ternaires), c'est-à-dire, en choisissant des concentrations correspondant au domaine non miscible desdits diagrammes ternaires.

La figure 2 illustre le diagramme ternaire :
35 cyclohexane (solvant a, apolaire)/glycérine (solvant b (polaire))/substance bioactive : Bardac[®].

La figure 3 illustre le diagramme ternaire :
cyclohexane/PEG400/Bardac[®].

La figure 4 illustre le diagramme ternaire :
cyclohexane/glycérine/Bardac[®]+ digluconate de
5 chlorhexidine (avec 95 % de Bardac[®]).

La figure 5 illustre le diagramme ternaire :
glycérine/Bardac[®]/digluconate de chlorhexi-
dine.

De manière générale, l'émulsion de départ pré-
10 sente l'une des compositions selon le Tableau ci-après :

Phase continue A (SEBS ou PI+solvant <u>a</u>)	Phase disper- sée (biocides+ solvant <u>b</u>)	Copolymère
15 20 5 % à 20 % dans un mélange cyclohexane+ xylène par exemple : - solvant <u>a</u> comprenant cyclohexane (506 par- ties en poids) et xylène (131 parties en poids) - élastomère SEBS ou PI 100 parties en poids	30 à 70 % de la quantité d'élastomère (SEBS ou PI)	1,5 à 20 %/ phase continue A

La composition de la phase dispersée varie de
25 10 parties de biocides + 90 parties de solvant b (PEG ou
glycérol) à 50 parties de biocides + 50 parties de sol-
vant b (PEG), avec par exemple, pour ce qui concerne les
biocides :

30 . 90 % de Bardac[®] 2270 E à 70 % de principe actif,
+ 10 % de digluconate de chlorhexidine ou

. 80 % de Bardac[®] 2270 E à 70 % de principe actif,
+ 20 % de digluconate de chlorhexidine ou

. 75 % de Bardac[®] tel que défini ci-dessus,
+ 25 % de digluconate de chlorhexidine,

35 en respectant le diagramme ternaire selon la figure 5.

EXEMPLE 6 : Préparation de gants, doigtsiers ou préservatifs revêtus d'un film d'élastomère conforme à l'invention.

En tant que revêtement de matériau élastomère, le film d'élastomère conforme à l'invention est rapporté sur une couche de matériau élastomère préalablement façonnée à la forme voulue par les techniques usuelles de fabrication, comme suit :

On dépose sur une forme en céramique, en verre ou en matériau analogue définissant le gant, le doigtier ou le préservatif à fabriquer, une couche d'élastomère, conformément à la Demande EP 306 389.

La forme revêtue de ladite première couche est alors soumise à un premier traitement de pré-vulcanisation, puis en ce qu'après immersion dans une émulsion stabilisée conforme à l'invention, on vulcanise l'ensemble qui est ensuite retiré de la forme.

Ainsi que cela ressort de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes de mise en oeuvre, de réalisation et d'application qui viennent d'être décrits de façon plus explicite ; elle en embrasse au contraire toutes les variantes qui peuvent venir à l'esprit du technicien en la matière, sans s'écarter du cadre, ni de la portée de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1°) Film d'élastomère comprenant une substance chimique active sous forme liquide, lequel film est caractérisé en ce qu'il inclut une dispersion de goutte-
5 lettres d'un solvant b, chargé en au moins une substance chimique active, laquelle dispersion est stabilisée par un copolymère bloc ou greffé, comportant au moins des séquences poly B, miscibles avec lesdites gouttelettes et des séquences poly A, non-miscibles avec ces goutte-
10 lettres.

2°) Film d'élastomère selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit solvant b est sélectionné parmi les polyols, de préférence parmi le polypropylène glycol, le polyéthylène glycol et le glycérol.

15 3°) Film d'élastomère selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que le copolymère bloc ou greffé de stabilisation est sélectionné parmi les copolymères di-bloc, de type poly A-bloc-poly B, les copolymères tri-bloc de type poly B-bloc-poly A-bloc-poly B (BAB), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly A (ABA), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly C (ABC) ou poly A-bloc-poly C-bloc-poly B (ACB) et les copolymères greffés de type poly A-greffé-poly B, poly B-greffé-poly A, de type poly A-greffé-poly B et poly C ou de type poly
20 C-greffé-poly A et poly B.

4°) Film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les proportions de séquences poly A sont comprises entre 10 et 90 % et les proportions de séquences poly B sont
30 comprises entre 90 et 10 %, par rapport à la somme des séquences poly A + poly B et les proportions de séquences poly C sont comprises entre 0 % et 50 %, par rapport au total de séquences.

5°) Film d'élastomère selon l'une quelconque
35 des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les

masses moléculaires des séquences poly A et poly B sont comprises entre 1 000 et 500 000 Daltons.

6°) Film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que **les séquences poly A** sont choisies dans le groupe qui comprend les polydiènes, les polyoléfines, les polyéthers ou les silicones, tels que le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutène, le polybutadiène hydrogéné ou le polyisoprène hydrogéné, le polystyrène, le polytertiobutylstyrène, le polyoxypropylène, le polydiméthylsiloxane, miscibles avec une solution d'élastomère dans un solvant a apolaire ou peu polaire et non-miscibles avec le solvant b, et **les séquences poly B**, miscibles avec le solvant b sont choisies dans le groupe qui comprend le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacides acryliques, le poly(alcool vinylique) et le poly(vinylpyridine) quaternisé.

7°) Film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il peut être sélectionné parmi le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, les copolymères SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), NBR (*Nitrile Butadiene Rubber*), SBS (*Styrene Butadiene Styrene*) ou SIS (*Styrene Isoprene Styrene*) ou SEBS, de masse moléculaire de préférence supérieure à 50 000.

8°) Film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la substance chimique active est choisie parmi les biocides.

9°) Film d'élastomère selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit biocide est un ammonium quaternaire, de préférence du diméthyl)didécylammonium, des copolymères bloc à activité biocide, tel que le copolymère bloc polydiméthylsiloxane-polyoxyéthylène, les biguanides, le phtaraldéhyde, les dérivés phénoliques, les tensioactifs non ioniques comportant une séquence

polyoxyéthylène ou l'hexamidine, utilisés seuls ou en mélange.

10°) Film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la substance chimique active est choisie parmi les anticorrosifs et les lubrifiants solubles dans le solvant b.

11°) Procédé de préparation d'un film d'élastomère, caractérisé en ce qu'il comprend :

(a) la préparation d'une émulsion qui comprend :

- la préparation d'une phase A par dissolution de l'élastomère dans un solvant organique a ;

- la préparation d'une phase B, par mélange d'au moins une substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A ;

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,1 à 25 %, d'un copolymère bloc ou greffé, comportant au moins des séquences poly A, miscibles avec la phase A et des séquences poly B, miscibles avec la phase B ;

- la dispersion de la phase B dans la phase A, pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée ; et

(b) l'évaporation du solvant organique a, pour l'obtention d'un film d'élastomère renfermant sous forme de dispersion stable, des gouttelettes de solvant b, chargé en substance chimique active.

12°) Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que le solvant organique apolaire ou peu polaire a est choisi parmi les hydrocarbures aromatiques, aliphatiques et alicycliques, par exemple des hydrocarbures paraffiniques, le cyclohexane, le benzène, le toluène, le xylène, la tétraline, la décaline ou un mélange de ceux-ci.

13') Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, caractérisé en ce que le solvant b est sélectionné parmi les polyols, de préférence parmi le polypropylène glycol, le polyéthylène glycol et le glycérol ou des mélanges de ceux-ci.

14') Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 à 13, caractérisé en ce que le copolymère de stabilisation (bloc ou greffé) est sélectionné parmi les copolymères di-bloc, de type poly A-bloc-poly B, les copolymères tri-bloc de type poly B-bloc-poly A-bloc-poly B (BAB) ou de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly A (ABA), de type poly A-bloc-poly B-bloc-poly C (ABC) ou poly A-bloc-poly C-bloc-poly B (ACB) et les copolymères greffés de type poly A-greffé-poly B, poly B-greffé-poly A, de type poly A-greffé-poly B et poly C ou de type poly C-greffé-poly A et poly B.

15') Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que les proportions de séquences poly A sont comprises entre 10 et 90 % et les proportions de séquences poly B sont comprises entre 90 et 10 %, par rapport à la somme de séquences poly A + poly B et les proportions de séquences poly C sont comprises entre 0 % et 50 % par rapport au total de séquences.

16') Procédé selon la revendication 14 ou la revendication 15, caractérisé en ce que les masses moléculaires des séquences poly A et poly B sont comprises entre 1 000 et 500 000 Daltons.

17') Émulsion apte à être utilisée pour la préparation d'un film d'élastomère, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique a (phase hydrophobe ou apolaire) tel que défini à la revendication 12, dans laquelle est dispersée une phase B comprenant au moins une substance chimique active en solution ou dispersée dans un solvant b (phase hydrophile ou polaire) non mis-

cible avec la phase A, tel que défini à la revendication 13,

- et un copolymère bloc ou greffé tel que défini aux revendications 14, 15 ou 16, comportant au moins des séquences poly A, miscibles avec la phase A et des séquences poly B, miscibles avec la phase B.

18') Procédé de préparation desdites émulsions stables selon la revendication 17, caractérisé en ce qu'il comprend :

10 - la préparation d'une phase A par dissolution de l'élastomère dans un solvant organique a ;

- la préparation d'une phase B par mélange d'au moins une substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A ;

15 - l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,1 à 25 %, d'un copolymère bloc ou greffé, comportant au moins des séquences poly A, miscibles avec la phase A et des séquences poly B, miscibles avec la phase B ; et

20 - la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée.

19') Application du film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 10 en tant que revêtement de supports.

20') Gant, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

30 21') Doigtier, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

22') Préservatif, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

35

23°) Joint frottant, caractérisé en ce qu'il est revêtu d'un film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 ou 10.

24°) Pansement, caractérisé en ce qu'il est
5 revêtu d'un film d'élastomère selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

1/5

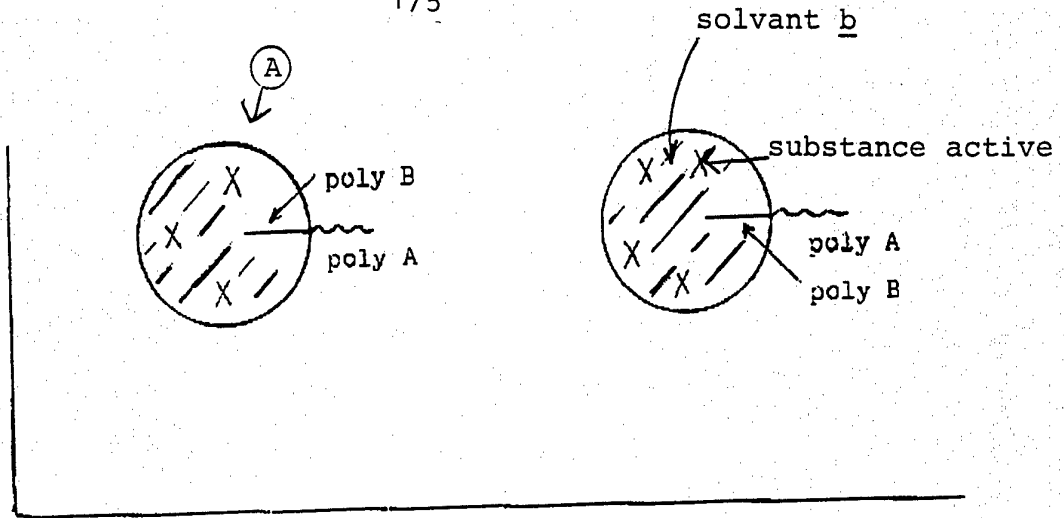


Figure 1a

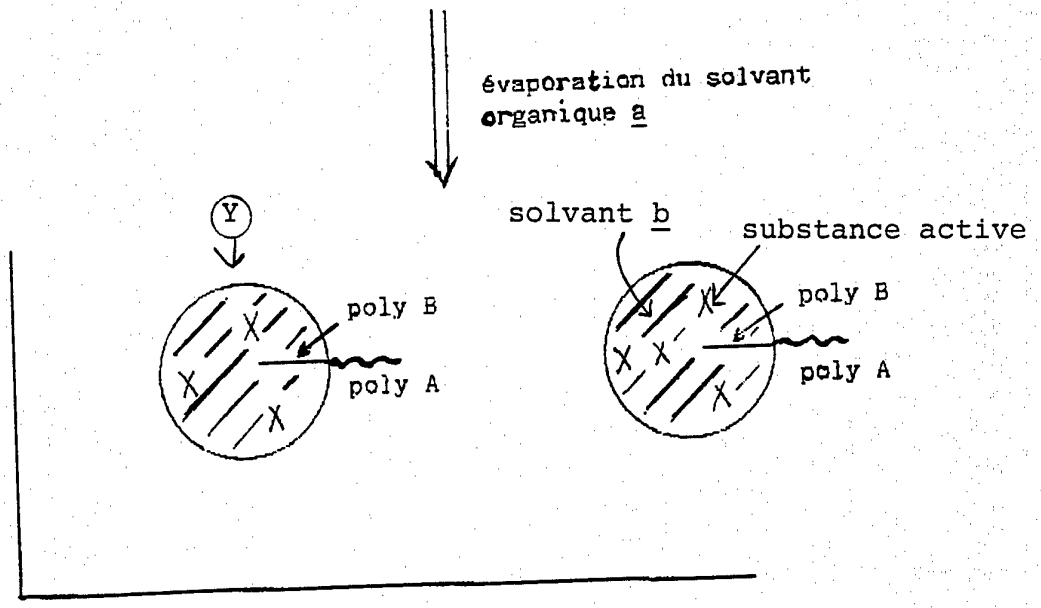


Figure 1b

FIGURE 1

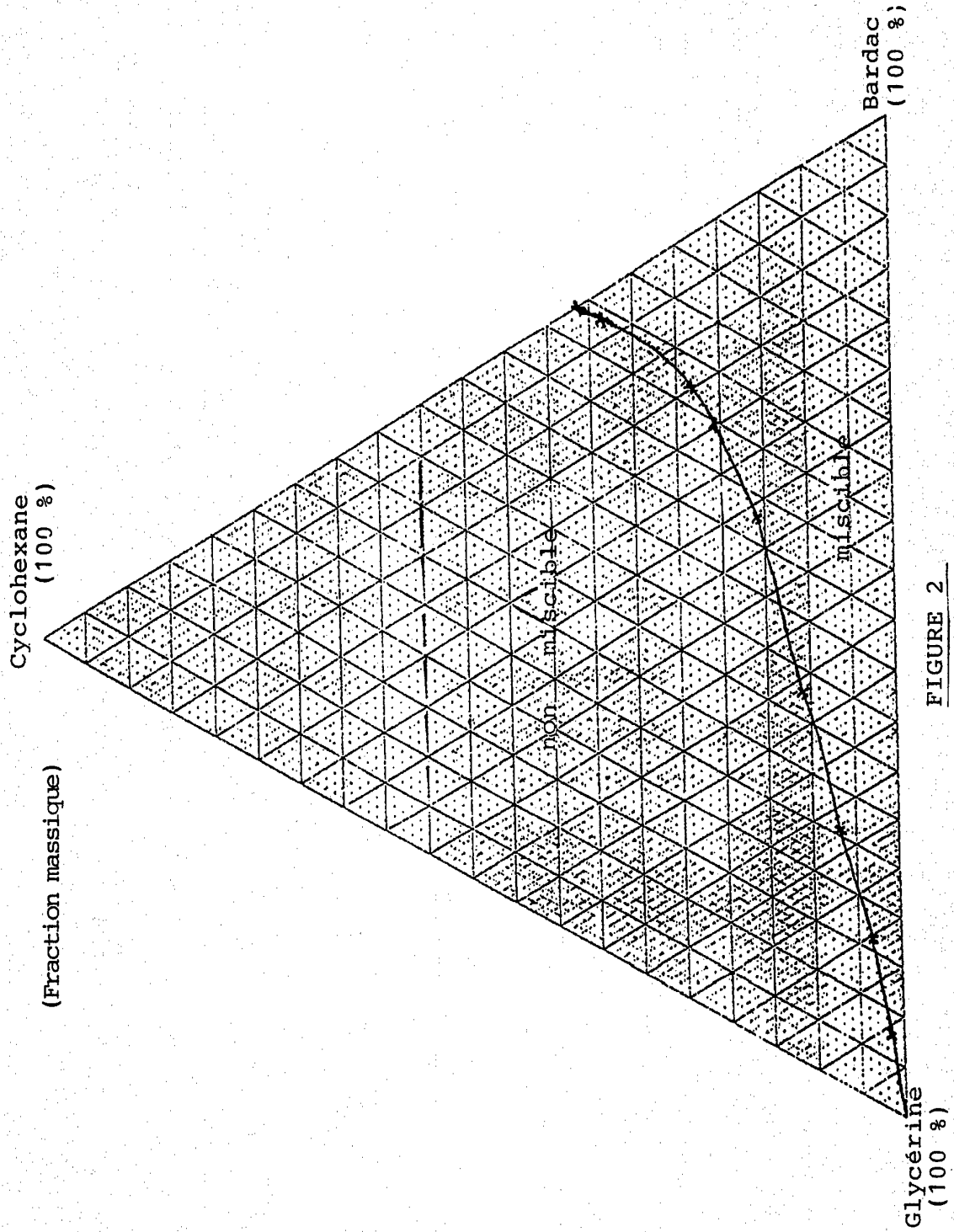


FIGURE 2

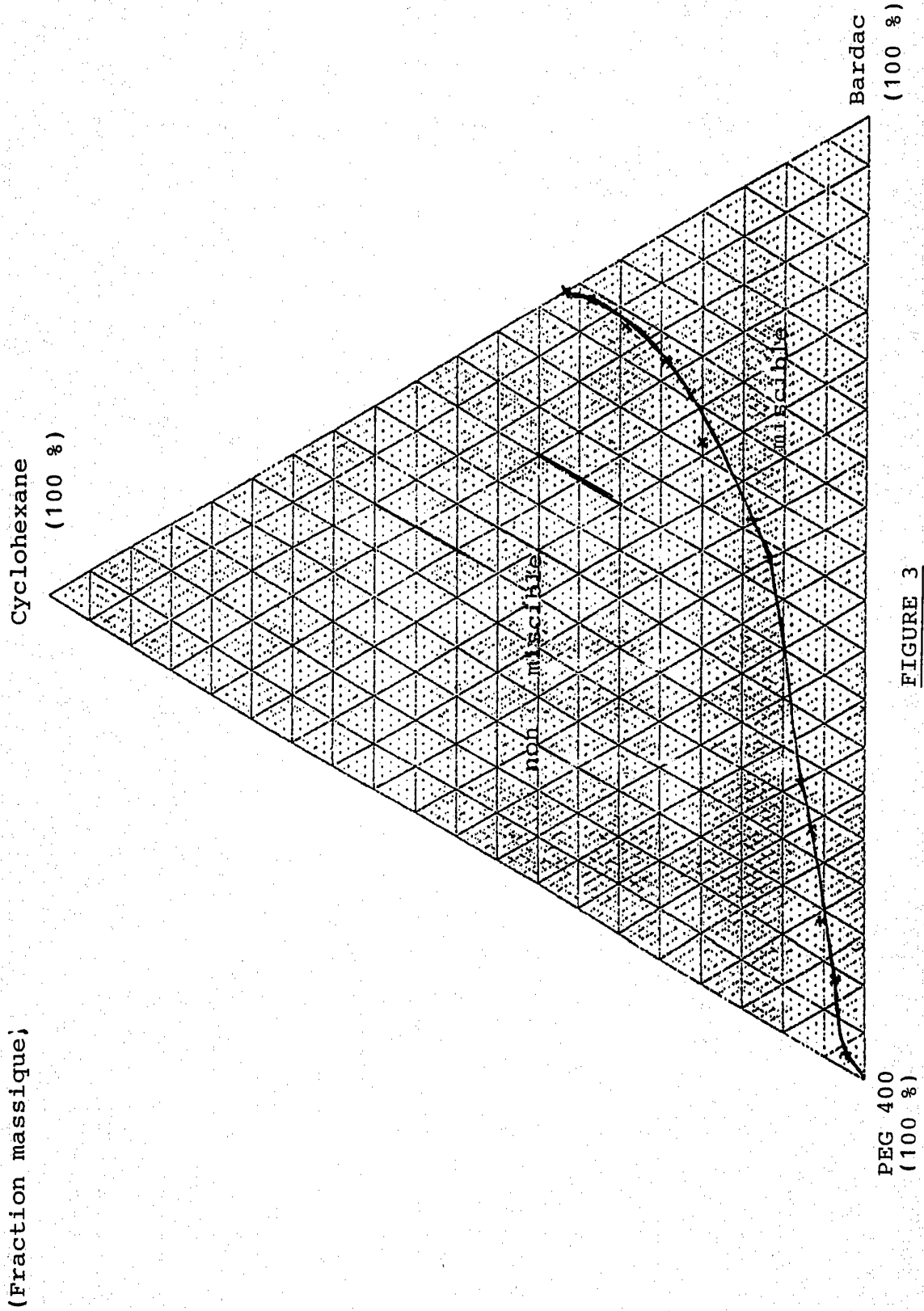
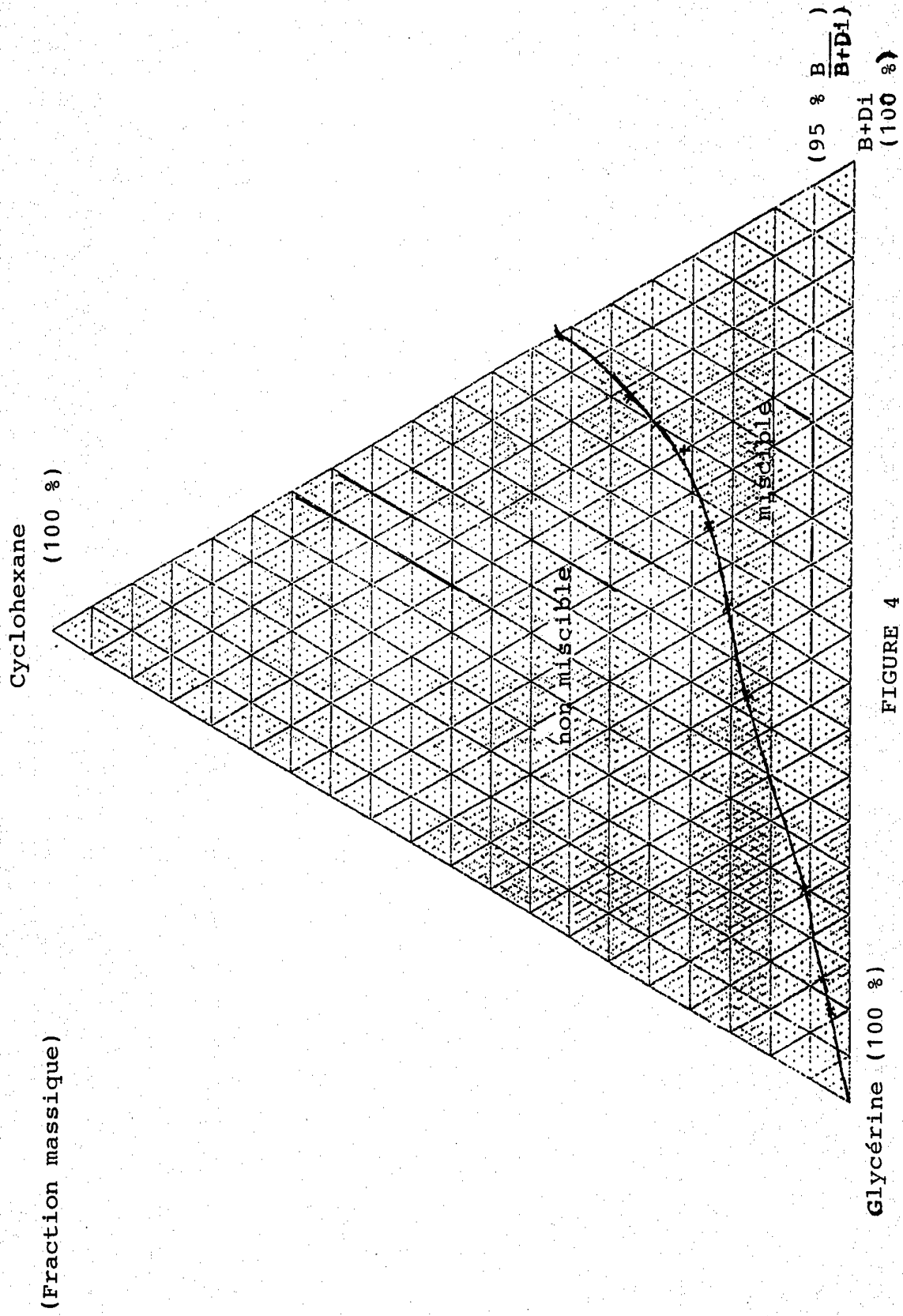


FIGURE 3



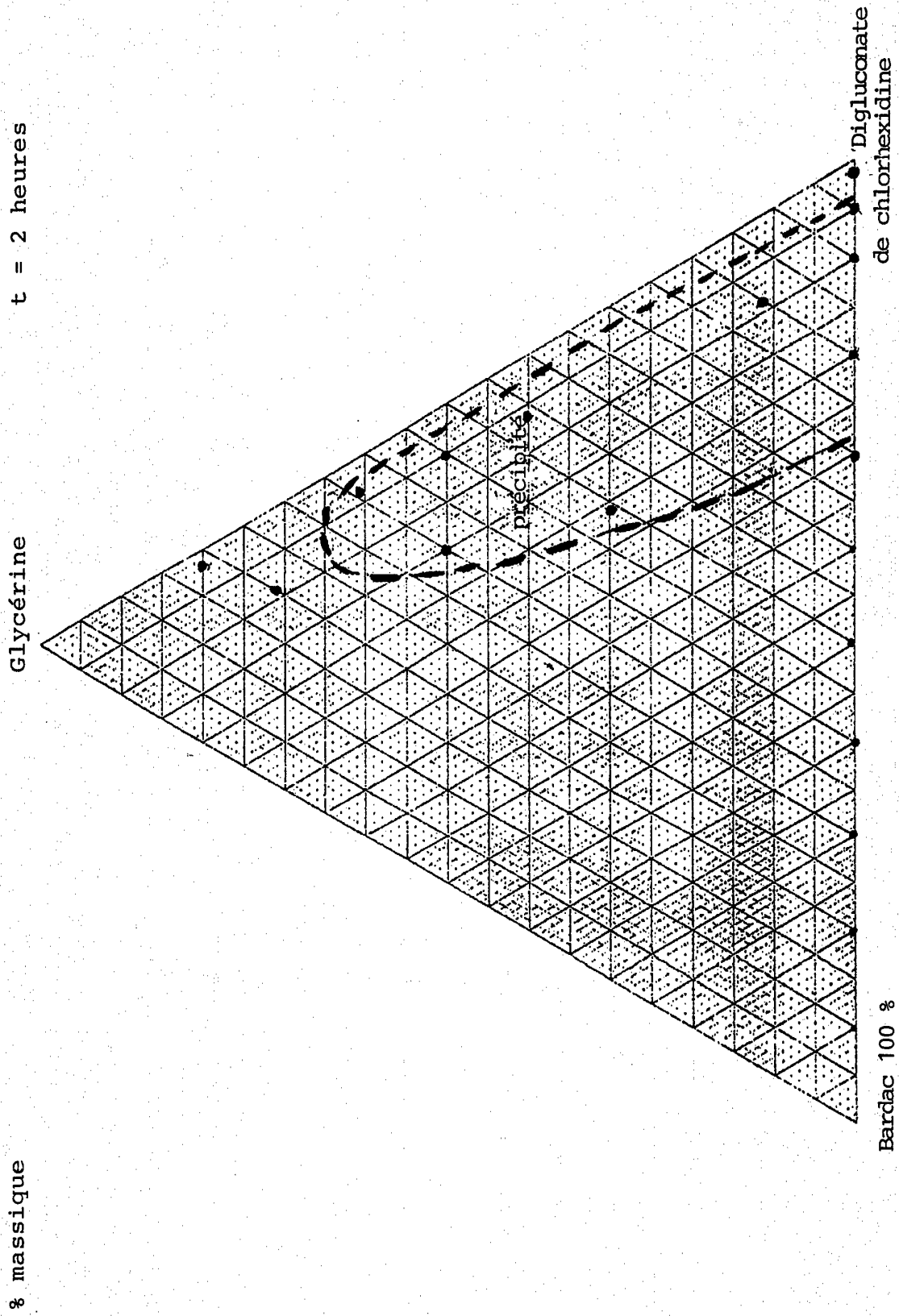


FIGURE 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat: Application No
 PCT/FR 94/01515

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

 IPC 6 C08J5/18 C08K5/00 C08J3/09 C08J3/215 C08L21/00
 A61F6/00 A61B19/04 A01N25/34

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 6 C08J C08K A61F A01N A61L

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.
Y	GB,A,1 179 497 (THE FIRESTONE TIRE & RUBBER COMPANY) 28 January 1970 see page 2, line 5 - line 119 see page 3, line 58 - line 88; claims 1,10,20 ---	1,3,6,7, 11,12, 14,17-19
Y	FR,A,2 600 656 (SOCIÉTÉ NATIONALE DES POUDES ET EXPLOSIFS SOCIÉTÉ ANONYME) 31 December 1987 see page 9, line 1 - line 6; claims 1-4,8,10,14 ---	1,3,6,7, 11,12, 14,17-19
Y	DE,A,14 94 024 (FARBENFABRIKANTEN BAYER AG) 19 June 1969 see page 2, paragraph 4 - page 5, paragraph 2; claims 1,3,4 ---	1,3,6,7, 11,12, 14,17-19
	-/--	

 Further documents are listed in the continuation of box C. 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

29 March 1995

Date of mailing of the international search report

11-04-1995

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

Van Nieuwenhuize, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internat: Application No
 PCT/FR 94/01515

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DATABASE WPI Week 8326, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 83-61887K & JP,A,57 185 326 (KURARAY KK) 15 November 1982 see abstract ---	1,3,6,7, 11,12, 14,17-19
A	DE,A,30 35 851 (NITTO ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 2 April 1981 see page 13, line 9 - line 10 see page 16, paragraph 3; claims 1,2,6,7,10 ---	1-3,6,7, 11-14, 17-19
A	EP,A,0 338 821 (SECTO COMPANY LIMITED) 25 October 1989 see page 3, line 3 - page 4, line 38 see page 4, line 60 - page 5, line 10; claims 1,2,6,7,10 ---	1-10
A	AU,B,459 228 (CONVENIENT SYSTEMS INC.) 5 March 1975 see claim 1 ---	1
A	GB,A,372 776 (DUNLOP RUBBER COMPANY LIMITED) 9 June 1932 see the whole document ---	17,18
A	NL,A,7 308 061 (BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AKTIENGESELLSCHAFT) 27 December 1973 see page 4, line 27 - line 29; claims 1,5,8,10 ---	3-5, 14-16
A	US,A,2 947 282 (DELMONT D. BROWN) 2 August 1960 see claim 1; example 1 ---	1,8,11
A	US,A,4 725 575 (CHARLES R. FRIHART ET AL) 16 February 1988 see claim 1; figure 2 ---	1
A	GB,A,2 263 114 (YAD HYGIENE PRODUCTS LIMITED) 14 July 1993 see page 1, paragraph 2; claim 18 ---	8,9, 19-22
A	EP,A,0 141 628 (UNITAKA LTD.) 15 May 1985 see the whole document -----	8,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internat Application No

PCT/FR 94/01515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB-A-1179497	28-01-70	DE-A- 1694174	26-08-71
		FR-A- 1533104	04-12-68
		US-A- 3533982	13-10-70
FR-A-2600656	31-12-87	NONE	
DE-A-1494024	19-06-69	BE-A- 623754	
		GB-A- 967223	
DE-A-3035851	02-04-81	JP-C- 1387406	14-07-87
		JP-A- 56049744	06-05-81
		JP-B- 61047860	21-10-86
		FR-A, B 2472589	03-07-81
		GB-A, B 2062648	28-05-81
		US-A- 4283318	11-08-81
EP-A-0338821	25-10-89	DE-D- 68916099	21-07-94
		DE-T- 68916099	29-09-94
		ES-T- 2058510	01-11-94
AU-B-459228	05-03-75	AU-A- 2830471	02-11-72
GB-A-372776		FR-A- 730198	06-08-32
NL-A-7308061	27-12-73	BE-A- 800900	14-12-73
		DE-A- 2230227	17-01-74
		FR-A- 2189422	25-01-74
		GB-A- 1425870	18-02-76
US-A-2947282	02-08-60	NONE	
US-A-4725575	16-02-88	NONE	
GB-A-2263114	14-07-93	NONE	
EP-A-0141628	15-05-85	JP-B- 6011813	16-02-94
		JP-A- 60094460	27-05-85
		JP-C- 1645557	28-02-92
		JP-B- 3010342	13-02-91
		JP-A- 60096258	29-05-85

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 94/01515

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0141628		US-A- 4675347	23-06-87