

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : D06L 1/00, C11D 11/00, D06M 23/10, A61K 9/70, 47/34		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 97/48848 (43) Date de publication internationale: 24 décembre 1997 (24.12.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR97/01093 (22) Date de dépôt international: 17 juin 1997 (17.06.97) (30) Données relatives à la priorité: 96/07720 18 juin 1996 (18.06.96) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): BIOLAND [FR/FR]; 132, route d'Espagne, F-31100 Toulouse (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PODDEVIN, Nicolas [FR/FR]; 7, rue Lafage, F-31300 Toulouse (FR). FAGES, Jacques [FR/FR]; 7, rue de Guillausse, F-81000 Albi (FR). GUIDOIN, Robert [FR/FR]; La Roirie, Le Guedeniau, F- 49150 Bauge (FR). (74) Mandataire: CABINET BARRE LAFORGUE & ASSOCIES; 95, rue des Amidonniers, F-31000 Toulouse (FR).			(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING AND TREATING TEXTILES (54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION ET DE TRAITEMENT DES TEXTILES (57) Abstract The invention concerns a method for treating after its manufacture a textile structure containing at least one polymer of the poly (α-hydroxy -acids) family obtained by at least one step of mechanical assembly of textile fibres. The structure is contacted with a flow of a composition of at least one fluid in supercritical state. The invention also concerns a method for manufacturing a structure and the resulting structure. (57) Abrégé L'invention concerne un procédé de traitement après sa fabrication d'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α-hydroxy-acides) obtenue par au moins une étape mécanique d'assemblage de fibres textiles. On place la structure au contact d'un courant d'une composition d'au moins un fluide à l'état supercritique. L'invention concerne aussi un procédé de fabrication d'une structure et la structure ainsi obtenue.			

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			TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MN	Mongolie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Mauritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MW	Malawi	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	NZ	Nouvelle-Zélande		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PL	Pologne		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	PT	Portugal		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RO	Roumanie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SD	Soudan		
DK	Danemark	LR	Libéria	SE	Suède		
EE	Estonie			SG	Singapour		

PROCEDE DE FABRICATION ET DE TRAITEMENT DES TEXTILES

5 L'invention concerne la fabrication et le traitement d'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides), c'est-à-dire comprenant des fibres textiles incorporant une portion d'au moins un polymère de la famille des
10 poly(α -hydroxy-acides).

Dans toute la présente demande, l'expression "structure textile" couvre non seulement toutes les structures textiles obtenues par assemblage de fils ou filés de fibres (tissu, non-tissé, tresse, tricot,
15 tulle, composite...), à l'état morcelé ou en nappe ou même en bobine, mais également les fils, filés, filaments, cordes, câbles eux-mêmes, aussi désignés ci-après de façon générique par le terme "fils".

Dans l'industrie textile, on assemble
20 mécaniquement des fibres textiles lors d'au moins une étape mécanique d'assemblage telle que la filature (ensemble des opérations d'assemblage des fibres entre elles pour l'obtention d'un fil) ; le tressage, le tricotage et le tissage (assemblage des fils par entrelaçage et/ou
25 entrebouclage...) ; le feutrage, le collage, l'agglomération des fibres et/ou des fils et/ou de plusieurs étoffes entre elles ou à d'autres produits (non tissé, composite...).

Après ces étapes d'assemblage, les pièces
30 dites "tombées de métier" ou écrues, subissent des traitements de finition (désencollage, blanchiment, teinture, impression, apprêts...).

A l'issue de toutes ces étapes, la structure textile obtenue présente les formes et l'aspect
35 désirés, mais incorpore de nombreuses impuretés indésirables et inutiles, emprisonnées dans la structure, et qui n'entrent pas dans la composition des fibres ou de la structure. Parmi ces impuretés, on peut citer : les

impuretés incorporées dans les fibres lors de l'obtention ou de la fabrication des fibres elles-mêmes ; les adjuvants et les impuretés incorporés volontairement (par exemple des adjuvants d'ensimage ou antistatiques) ou non lors desdites
5 étapes d'assemblage ; les contaminants organiques ou les micro-organismes...

Compte-tenu de la grande difficulté qu'il y a à éliminer l'ensemble de ces impuretés incorporées au coeur même de la structure et des fibres, on se résigne
10 dans la plupart des applications à utiliser ces structures textiles ainsi contaminées.

Dans le cas particulier où une purification s'impose, par exemple pour la fabrication de matériaux implantables en structure de fibres textiles (ligaments artificiels, patch, membranes artificielles, prothèses vasculaires...), on procède à une succession d'étapes complexes, multiples, de natures très différentes (adaptées à l'élimination de chaque type d'impuretés), et sophistiquées, de lavage, nettoyage, désensimage,
15 désinfection, élimination des solvants, neutralisation...

Tous ces traitements consistent à utiliser des produits actifs tels que des détergents, des désinfectants, des solvants puissants et nocifs qui peuvent eux-mêmes rester à l'état de traces dans la structure et
20 sont dangereux pour les manipulateurs. En outre, ces traitements sont longs, coûteux et sont souvent polluants du fait de l'utilisation de ces produits puissants et nocifs.

Malgré tous ces traitements, il n'est pas rare de constater que les structures restent quelque peu contaminées. Par exemple, il a été démontré que des réactions immunitaires négatives peuvent être dues à des contaminations de surface de prothèses vasculaires implantées dans des conditions stériles parfaites.

35 Tel est en particulier le cas des structures à fibres textiles biorésorbables en polymères fragiles qui ne supportent pas les solvants, les détergents ou les désinfectants, ni les traitements thermiques. On

renonce donc jusqu'à maintenant à utiliser ces fibres pour la fabrication de pièces nécessitant une grande pureté.

Or, ces fibres textiles fragiles possèdent parfois, par ailleurs, des propriétés particulières, 5 recherchées pour des applications précises. Tel est le cas en particulier des fibres contenant au moins un poly(α -hydroxy-acide) qui sont biocompatibles et/ou biodégradables, et notamment des fibres d'acide polyglycolique (PGA) qui présentent d'excellentes 10 propriétés de biorésorption.

Néanmoins, il était considéré jusqu'à maintenant que les polymères de la famille des poly(α -hydroxy-acides) ne peuvent pas être soumis à des traitements physico-chimiques intenses, compte tenu de leur 15 grande fragilité. En particulier, il est connu que les polymères de la famille des poly(α -hydroxy-acides) sont solubles dans les fluides à l'état supercritique (cf. par exemple "Formation of bioresorbable polymeric microspheres and microparticles by rapid expansion of supercritical 20 solutions", J. W. Tom and P.G. Debenedetti, Biotechnol. Prog, 1991, 7, 403-411 ; EP-0464163...). En outre, les traitements de purification appliqués à ces matériaux ont pour conséquence de les fragiliser, même si ces traitements restent toujours imparfaits. Le besoin se fait donc sentir 25 pour de nombreuses applications d'un procédé de traitement permettant de purifier complètement les structures textiles à base de polymères de la famille des poly(α -hydroxy-acides), et ne dégradant pas les caractéristiques mécaniques de la structure.

Or, les inventeurs ont déterminé de façon 30 surprenante et en contradiction avec les enseignements antérieurs, qu'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) peut être soumise à un traitement par une composition de fluide(s) à 35 l'état supercritique sans aucun dommage pour la structure. Les inventeurs ont aussi montré que ce traitement permet alors de purifier intégralement en une seule étape une telle structure textile, non seulement en préservant

l'intégrité physico-chimique de la structure mais même, de façon encore plus surprenante, en améliorant ses caractéristiques mécaniques.

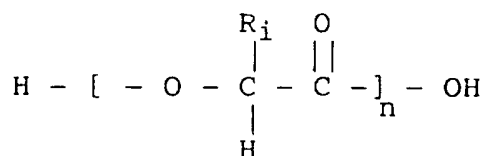
Dans cette mesure, l'invention vise à proposer un procédé de fabrication et un procédé de traitement d'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) permettant d'obtenir une structure textile pure et/ou de caractéristiques mécaniques renforcées.

L'invention vise plus particulièrement à proposer un traitement efficace, simple et peu coûteux pour la purification des structures textiles contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) en assurant l'élimination des différents composés physico-chimiques indésirables et, simultanément, celle des différents contaminants organiques et biochimiques (micro-organismes), tout en préservant l'intégrité physico-chimique de la structure.

Ainsi, l'invention vise à proposer un procédé de traitement de purification totale en une seule étape de structures textiles contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides).

L'invention vise aussi en particulier à proposer un traitement des structures textiles contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) permettant de renforcer la résistance mécanique de ces structures.

La famille des poly(α -hydroxy-acides) comprend les polymères de formule générale :



où R_1 est un hydrogène ou un méthyle. Cette famille comprend non seulement les homopolymères répondant à cette formule, mais aussi les copolymères correspondants et les mélanges de ces homopolymères et copolymères. Parmi ces polymères, on peut citer l'acide polyglycolique (PGA), et

les acides polylactiques L-PLA, D-PLA, DL-PLA, et les copolymères poly(lactide-coglycolite) PLA/GA.

Tous ces polymères présentent des propriétés semblables. En particulier, ils sont biocompatibles et biodégradables. Par exemple, un implant de PGA est biorésorbable en une durée de l'ordre de 1 à 6 mois. En outre, à partir d'une certaine valeur de poids moléculaire qui dépend de chaque polymère ou de chaque composition polymérique, ils peuvent être filés par extrusion et permettent la fabrication de structures textiles.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé qui permette d'obtenir des structures textiles contenant notamment des structures textiles biodégradables ou biorésorbables pouvant rentrer dans la composition des implants (pièces implantables) pour l'homme ou l'animal.

Ainsi, l'invention vise en particulier à proposer un procédé de traitement avant implantation de structures textiles -notamment de fils ou de structure tissée et/ou tricotée et/ou tressée et/ou agglomérée (non tissé, composite)...- , contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides), qui garantisse la pureté et la stérilité de ces structures, en préservant leur intégrité physico-chimique et mécanique.

L'invention vise aussi à proposer un procédé de traitement qui n'impose pas de placer les pièces à haute température, et qui donc peut être mis en oeuvre à basse température (notamment à moins de 60° C).

L'invention vise aussi à proposer un procédé de traitement qui soit extrêmement propre, ne produise pas d'effluents polluants ou toxiques, et ne soit pas dangereux pour les manipulateurs.

L'invention vise aussi à proposer un tel procédé qui augmente les possibilités d'utilisation des fibres textiles contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides), notamment pour l'obtention de matériaux ou de pièces biorésorbables implantables dans le corps humain ou animal.

Pour ce faire, l'invention concerne un procédé de traitement après sa fabrication d'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) obtenue par au moins une étape
5 mécanique d'assemblage (filature et/ou tressage et/ou tricotage et/ou tissage et/ou agglomération...) de fibres textiles au moins partiellement formées de fibres contenant une proportion d'au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté
10 pour permettre l'obtention de ladite structure, caractérisé en ce qu'on soumet la structure à au moins une étape -notamment une et une seule étape- de traitement lors de laquelle on la place au contact d'un courant d'une composition d'au moins un fluide à l'état supercritique.

15 Avantageusement et selon l'invention, on choisit ladite composition, et la durée de l'étape de traitement pour éliminer les impuretés emprisonnées dans la structure afin de permettre son implantation ultérieure dans le corps humain ou animal, et pour au moins préserver
20 l'intégrité de la structure.

 Le poids moléculaire des polymères poly(α -hydroxy-acides) entrant dans la composition des fibres permettant l'obtention de la structure est adapté -notamment suffisant- pour permettre l'assemblage
25 -notamment le filage par extrusion à chaud- des fibres. En effet, en particulier, le filage par extrusion à chaud de fibres de ces polymères n'est possible avec une qualité satisfaisante qu'à partir d'une certaine valeur de poids moléculaire qui dépend de la composition chimique exacte
30 des polymères, et du procédé d'assemblage mis en oeuvre.

 Dans le cas du PGA, le poids moléculaire du polymère doit être classiquement supérieur à 30 000, notamment de l'ordre de 120 000, pour un filage par extrusion à chaud de fils destinés au tissage.

35 On rappelle que les fluides à l'état supercritique peuvent être définis comme des gaz placés dans des conditions de température et de pression telles que leurs propriétés sont intermédiaires entre celles des

gaz et celles des liquides. On les nomme encore "gaz denses" ou "liquides expansés". Pour un corps chimique donné, le point précis du diagramme température-pression pour lequel les deux phases liquide et vapeur n'en forment plus qu'une est appelé point critique. Au-delà de cette température critique (T_c) et de cette pression critique (P_c), le fluide est en l'état dit "supercritique".

Différents fluides à l'état supercritique peuvent être utilisés dans le cadre de l'invention. Il est à noter à cet égard que si les fluides supercritiques sont surtout connus pour leur fonction d'extraction des matières organiques à partir des végétaux ou d'organes, (par exemple US-4749522), l'invention a mis en évidence que ces fluides permettent simultanément de laver, de nettoyer, de désensimer et de désinfecter les structures textiles contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) avec une très grande efficacité, tout en ayant, de façon surprenante, une grande neutralité physico-chimique et mécanique vis-à-vis de cette structure et des polymères de la famille des poly(α -hydroxy-acides), et même en renforçant la résistance mécanique de la structure.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit du dioxyde de carbone à l'état supercritique à titre de composition de fluide(s) à l'état supercritique.

Avantageusement et selon l'invention, on place la pièce au contact d'un courant de dioxyde de carbone supercritique pendant une durée comprise entre 1 h et 24h, notamment de l'ordre de 12 h.

L'invention s'étend aussi à un procédé de fabrication d'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides), dans lequel on réalise la structure par au moins une étape mécanique d'assemblage (filature et/ou tressage et/ou tricotage et/ou tissage et/ou agglomération...) de fibres textiles au moins partiellement formées de fibres contenant une proportion au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure, caractérisé

en ce qu'après avoir effectué toutes les étapes d'assemblage permettant d'obtenir la structure, on soumet la structure à au moins une étape -notamment une et une seule étape- de traitement lors de laquelle on la place au contact d'un courant d'une composition d'au moins un fluide à l'état supercritique.

Avantageusement et selon l'invention, on choisit ladite composition et la durée de l'étape de traitement pour éliminer les impuretés emprisonnées dans la structure afin de permettre son implantation ultérieure dans le corps humain ou animal, et pour au moins préserver l'intégrité physique de la structure.

Avantageusement et selon l'invention, on réalise la structure par assemblage de fils obtenus par extrusion de fibres contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides).

Selon l'invention, la structure textile contient au moins une proportion sensible -notamment plus de 1 %- de poly(α -hydroxy-acides). Autrement dit, la structure textile comprend des fibres contenant une proportion sensible d'au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure.

L'invention est applicable quelle que soit la proportion en polymère(s) de la famille des poly(α -hydroxy-acides), notamment de fibres de ce(s) polymère(s), contenue dans la structure textile. Néanmoins, avantageusement et selon l'invention, on réalise la structure avec des fils obtenus par extrusion de fibres de poly(α -hydroxy-acide(s)) -notamment de PGA-, c'est-à-dire que la structure est formée à 100 % de fibres comprenant 100 % de poly(α -hydroxy-acide(s)) -notamment de PGA-.

Avantageusement dans un procédé de fabrication selon l'invention, on réalise le conditionnement final de la structure après ladite étape de traitement.

Avantageusement et selon l'invention, on soumet la structure à une et une seule étape de traitement

après toutes les étapes d'assemblage permettant d'obtenir la structure. De préférence, avantageusement et selon l'invention, on soumet la pièce au procédé de traitement immédiatement après avoir effectué toutes les étapes
5 d'assemblage et de finition pour l'obtention de ladite structure, et sur le même site. Ainsi, avantageusement et selon l'invention, on effectue ladite étape de traitement immédiatement après la fabrication de la pièce.

L'invention s'étend aussi à une structure
10 textile biorésorbable contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) obtenue par au moins une étape mécanique d'assemblage (filature et/ou tressage et/ou tricotage et/ou tissage et/ou agglomération...) de fibres textiles au moins partiellement formées de fibres contenant
15 une proportion d'au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure, et ayant été obtenue par un procédé selon l'invention. Avantageusement et selon l'invention, la structure est
20 formée d'un assemblage de fils obtenus par extrusion de fibres contenant -notamment constituées par- au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure, notamment un assemblage tissé et/ou
25 tricoté et/ou tressé et/ou aggloméré de fils. Avantageusement et selon l'invention, la structure est formée d'une pièce tissée biorésorbable de fils de PGA. Une structure textile selon l'invention est à la fois exempte d'impuretés et de caractéristiques physico-chimiques et
30 mécaniques inaltérées, voire même renforcées. Une telle structure n'avait pas encore pu être obtenue dans l'art antérieur.

En particulier, l'invention concerne ainsi une pièce stérile et pure comprenant une structure textile
35 de fibres contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides), selon l'invention qui est suffisamment pure pour pouvoir être implantable chez l'homme ou l'animal, y compris sur des sites d'implantation

particulièrement sensibles. Les caractéristiques mécaniques et physico-chimiques de la pièce sont semblables ou même améliorées par rapport à celles d'une pièce impure non traitée conformément à l'invention.

5 L'invention s'étend aussi à l'application d'un procédé de traitement selon l'invention pour le traitement avant leur implantation dans le corps humain ou animal, d'implants à structure textile selon l'invention, notamment d'implants en forme de fils ou d'implants à
10 structure tissée et/ou tricotée et/ou tressée et/ou agglomérée, contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) biorésorbables.

L'invention s'étend aussi à l'application d'un procédé de fabrication selon l'invention pour la
15 fabrication d'implants à structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides).

L'invention concerne aussi un procédé de traitement, un procédé de fabrication, une structure, et une pièce ou un implant, caractérisés en combinaison, par
20 tout ou partie des caractéristiques ci-dessus ou ci-après mentionnées.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront des exemples suivants.

EXEMPLE 1 :

25 On fabrique une pièce de structure textile tissée selon une armure satin avec des fils formés de fibres d'acide polyglycolique (PGA 100) selon un duitage de 25 fils/cm et avec un nombre de 85 fils/cm. Il est à noter que ces fibres d'acide polyglycolique sont des fibres
30 biorésorbables et qu'elles sont particulièrement sensibles et fragiles aux traitements de purification traditionnels.

On soumet un fragment de cette pièce à un traitement selon l'invention en la plaçant au contact d'un courant de dioxyde de carbone supercritique sous une
35 pression de $2,8 \cdot 10^7$ Pa pendant 15 heures à 35° C avec un débit moyen de 54,6 kg/h de CO₂ supercritique. On constate à l'examen visuel et au toucher que la pièce n'est pas altérée du point de vue de son aspect, de sa souplesse et

de sa résistance.

Une analyse de contamination est ensuite effectuée sur le fragment de pièce ainsi traité. On constate l'absence totale de micro-organismes aérobies et
5 mésophiles, et de levure et moisissures.

Un contrôle de stérilité effectué sur le fragment de pièce démontre qu'il est stérile après le traitement.

Des essais mécaniques de résistance à la
10 rupture en traction sont effectués sur le fragment de pièce traité selon l'invention, sur un fragment témoin non traité de la même pièce, et sur un fragment de la même pièce stérilisé aux rayons γ et non traité au CO_2 supercritique.

Les résultats sont les suivants :

15 . fragment témoin non traité :
732N - 727,5N - 730N, soit une valeur moyenne de 729,8N,
. fragment stérilisé aux rayons γ :
617,5N - 614N - 625N, soit une valeur moyenne de 618,8N,
. fragment traité selon l'invention :
20 762N - 732,5N - 735N, soit une valeur moyenne de 743,1N.

Ainsi, contrairement à la stérilisation aux rayons γ qui diminue de plus de 15 % la résistance de la structure textile, le traitement selon l'invention augmente cette résistance d'environ 2 %. Ce phénomène ne trouve pas
25 d'explication claire alors que le PGA en masse (brut non divisé) est normalement soluble dans le dioxyde de carbone supercritique, et que l'on s'attendait donc à ce que la résistance mécanique soit au contraire considérablement dégradée.

30 EXEMPLE 2 :

On fabrique deux fragments de pièce de tissu d'armure satin comme indiqué dans l'exemple 1. Le premier est utilisé brut à la sortie du métier, tandis que le second est soumis au traitement au CO_2 supercritique de
35 l'exemple 1.

On analyse ces deux fragments ainsi qu'un fil brut de PGA servant à fabriquer la pièce tissée, par microscopie électronique à balayage, par spectroscopie

Infra-rouge, ESCA, DSC.

. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'examen de la surface du fil brut de PGA montre la présence de quelques impuretés et de quelques défauts induits lors de la fabrication et/ou lors de la manipulation. Sur la surface de la pièce avant le traitement selon l'invention, on observe la présence d'impuretés en forme de billes à la surface des fils de la pièce, mais, en général, on observe une couche qui recouvre la surface des fils. Sur la pièce après le traitement selon l'invention, on observe quelques impuretés sans toutefois retrouver la couche d'impuretés recouvrant la surface de la pièce avant le traitement selon l'invention. La couche d'impuretés introduite lors du tissage est donc lavée lors du traitement selon l'invention par le dioxyde de carbone supercritique.

. Analyse XPS (ESCA) :

Les analyses XPS ont été effectuées uniquement sur les fragments de pièce, le diamètre et la texture du fil brut rendant l'analyse impossible. Des analyses de survol et de haute résolution ont été effectuées sur les deux fragments. Le tableau 1 suivant donne la composition atomique de la surface de ces fragments.

TABLEAU 1
Composition atomique

		POURCENTAGE ATOMIQUE (%)						
		C	O	N	Si	Na	Cl	S
Fragment avant traitement		75,5	23,5	--	0,9	--	0,1	--
Fragment après traitement		69,5	29,7	0,2	--	0,3	0,1	0,2

Ces résultats montrent que le traitement de l'invention entraîne une modification de la composition atomique de surface. En effet, il se produit une variation de la proportion de C et O ainsi que la disparition de Si au profit de N, de Na et de S. De plus, les deux fragments

ont une composition de surface qui est éloignée de la composition théorique du PGA (50 % de C et 50 % de O). Ceci montre que la composition chimique de la surface des fragments avant traitement n'est pas formée de PGA pur et que cette composition chimique change suite au traitement selon l'invention.

Les analyses à haute résolution du carbone (C1s) révèlent aussi que la surface de la pièce est modifiée par le traitement selon l'invention. En effet, le tableau 2 suivant montre que le pourcentage des liaisons C-C et C-O a diminué au profit des liaisons C=O après le traitement.

TABLEAU 2
Pourcentage des liaisons chimiques du carbone

	TYPE DE LIAISON (%)		
	C-C	C-O	C=O
Fragment avant traitement	51,5	41,9	6,7
Fragment après traitement	47,5	38,2	14,32

. Analyse FTIR :

Les spectres infrarouges des deux fragments et du fil brut sont pratiquement identiques sauf pour ce qui est des bandes caractéristiques des groupes CH₂ et CH₃ (entre 2800 et 3100 cm⁻¹). On remarque que la structure des bandes des trois échantillons est différente, et que le fragment avant le traitement a une structure différente de celle des deux autres échantillons. En effet, deux pics importants apparaissent à 2850 cm⁻¹ et 2920 cm⁻¹ après le tissage et puis disparaissent après le traitement selon l'invention. Le spectre du fragment après le traitement est peu différent de celui du fil brut.

. Analyse DSC :

Le tableau 3 suivant résume les résultats obtenus à partir des thermogrammes.

TABLEAU 3
Résultats du DSC

	Temps de fusion ± 1 (°C)	Pic #1 ± 1 (°C)	Pic #2 ± 1 (°C)	ΔH de fusion ± 4 (J/g)
Fil de PGA	214	218	226	74
Fragment avant traitement	215	218	225	82
Fragment après traitement	216	219	226	77

Il est à noter que les variations de valeur
5 obtenues pour l'enthalpie de fusion ne sont pas
significatives, compte tenu des incertitudes de mesure. En
conséquence, ces résultats confirment que la structure
interne du fil et des fragments de pièce tissée n'est pas
modifiée par le traitement de l'invention.

10 On constate donc d'après toutes ces
analyses que :

. le traitement ne modifie pas la structure
intrinsèque du second fragment et des fibres de PGA,

15 . les deux fragments renfermaient des contaminants
de type hydrocarbures qui disparaissent dans le second
fragment après le traitement selon l'invention,

. la qualité du nettoyage des fibres après le
traitement selon l'invention est satisfaisante,

20 . le traitement induit une modification de la
composition chimique de la surface des fils, probablement
responsable d'une augmentation de la résistance mécanique.

EXEMPLE 3

On analyse la viscosité d'un fragment de
pièce tissée et traitée selon l'invention comme décrit à
25 l'exemple 1, en la comparant à la viscosité d'un fil brut
de PGA 100, et à celle d'un fragment de la même pièce
tissée de PGA 100 non traité au dioxyde de carbone
supercritique.

30 La viscosité est un indicateur de la
dégradation de la structure textile de la pièce tissée.

Plus la viscosité est élevée, plus la masse moléculaire du polymère est élevée et moins la structure textile de la pièce tissée est dégradée.

L'analyse de la viscosité donne les
5 résultats suivants :

Fil brut de PGA : 1,09 dl/g

Fragment avant traitement : 1,16 dl/g

Fragment après traitement selon l'invention : 1,13 dl/g

Ces résultats montrent que l'étape de
10 tissage ne réduit en rien la viscosité du matériau, mais qu'il en est de même pour le traitement selon l'invention.

EXEMPLE 4

Des fils de PGA 100 (acide polyglycolique
100 %) ont été traités par un courant de CO₂ supercritique
15 pendant au moins 12 heures à une température de 35° C sous une pression de $2,7 \cdot 10^7$ à $2,8 \cdot 10^7$ Pa.

Plusieurs types d'échantillons ont été
traités : de simples fils de PGA brut de filage séparés les
uns des autres, et des fils de PGA compactés pour former
20 une structure non-tissée.

A l'issue de ce traitement au fluide
supercritique, tous les échantillons ont été comparés aux
mêmes échantillons avant leur traitement au fluide
supercritique. Aucune différence d'aspect, de résistance ou
25 de souplesse n'a été constatée à l'examen visuel et au toucher.

L'invention permettant simultanément de
purifier et de renforcer les caractéristiques mécaniques
des structures textiles contenant au moins un polymère de
30 la famille des poly(α -hydroxy-acides) trouve des applications avantageuses dans toutes les situations où l'on recherche l'une et/ou l'autre de ces propriétés. En particulier, les pièces tissées de PGA traitées selon l'invention sont pures et biorésorbables et peuvent entrer
35 dans la composition d'implants ou constituer des implants pour l'homme ou l'animal (ligaments artificiels, patch, membranes artificielles, prothèses vasculaires, cardiaques ou osseuses, ...).

REVENDICATIONS

1/ - Procédé de traitement après sa fabrication d'une structure textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) obtenue
5 par au moins une étape mécanique d'assemblage (filature et/ou tressage et/ou tricotage et/ou tissage et/ou agglomération...) de fibres textiles au moins partiellement formées de fibres contenant une proportion d'au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le
10 poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure, caractérisé en ce qu'on soumet la structure à au moins une étape de traitement lors de laquelle on la place au contact d'un courant d'une composition d'au moins un fluide à l'état supercritique.

15 2/ - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on choisit ladite composition, et la durée de l'étape de traitement pour éliminer les impuretés emprisonnées dans la structure afin de permettre son implantation ultérieure dans le corps humain ou animal, et
20 pour au moins préserver l'intégrité de la structure.

3/ - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise du dioxyde de carbone à l'état supercritique à titre de composition.

4/ - Procédé selon la revendication 3,
25 caractérisé en ce qu'on place la structure au contact d'un courant de dioxyde de carbone supercritique pendant une durée comprise entre 1 h et 24 h, notamment de l'ordre de 12 h.

5/ - Procédé de fabrication d'une structure
30 textile contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides), dans lequel on réalise la structure par au moins une étape mécanique d'assemblage (filature et/ou tressage et/ou tricotage et/ou tissage et/ou agglomération...) de fibres textiles au moins partiellement
35 formées de fibres contenant une proportion au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure, caractérisé en ce qu'après avoir effectué

toutes les étapes d'assemblage permettant d'obtenir la structure, on soumet la structure à au moins une étape de traitement lors de laquelle on la place au contact d'un courant d'une composition d'au moins un fluide à l'état
5 supercritique.

6/ - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on choisit ladite composition et la durée de l'étape de traitement pour éliminer les impuretés emprisonnées dans la structure afin de permettre son
10 implantation ultérieure dans le corps humain ou animal, et pour au moins préserver l'intégrité physique de la structure.

7/ - Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'on réalise la structure par
15 assemblage de fils obtenus par extrusion de fibres contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides).

8/ - Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'on réalise la structure avec
20 des fils obtenus par extrusion de fibres de PGA.

9/ - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce qu'on réalise le conditionnement final de la structure après ladite étape de traitement.

10/ - Procédé selon l'une des
25 revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'on soumet la structure à une et une seule étape de purification après toutes les étapes d'assemblage permettant d'obtenir la structure.

11/ - Procédé selon l'une des
30 revendications 5 à 10, caractérisé en ce qu'on soumet la structure à l'étape de traitement immédiatement après avoir effectué toutes les étapes d'assemblage et de finition pour l'obtention de la structure.

12/ - Procédé selon l'une des
35 revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'on effectue ladite étape de traitement immédiatement après la fabrication de la pièce.

13/ - Procédé selon l'une des

revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'on utilise du dioxyde de carbone à l'état supercritique à titre de composition de fluide(s) à l'état supercritique.

14/ - Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'on place la structure au contact d'un courant de dioxyde de carbone supercritique pendant une durée comprise entre 1 h et 24 h, notamment de l'ordre de 12 h.

15/ - Structure textile biorésorbable contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) obtenue par au moins une étape mécanique d'assemblage (filature et/ou tressage et/ou tricotage et/ou tissage et/ou agglomération...) de fibres textiles au moins partiellement formées de fibres contenant une proportion d'au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides) dont le poids moléculaire est adapté pour permettre l'obtention de ladite structure, et ayant été obtenue par un procédé selon l'une des revendications 1 à 14.

16/ - Structure selon la revendication 15, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un assemblage de fils obtenus par extrusion de fibres contenant au moins un polymère de la famille des poly(α -hydroxy-acides).

17/ - Structure selon l'une des revendications 15 et 16, caractérisée en ce qu'elle est formée avec des fils obtenus par extrusion de fibres de PGA.

18/ - Structure selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'elle est formée d'une pièce tissée biorésorbable de fils de PGA.

19/ - Pièce comprenant une structure textile selon l'une des revendications 15 à 18 suffisamment pure pour pouvoir être implantable chez l'homme ou l'animal.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern al Application No
PCT/FR 97/01093

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 D06L1/00 C11D11/00 D06M23/10 A61K9/70 A61K47/34

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 D06L C11D D06M 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.
A	DE 40 04 111 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST E.V.) 23 August 1990 see the whole document ---	1,3
A	DE 39 04 514 A (ÖFFENTLICHE PRÜFSTELLE UND TEXTILINSTITUT FÜR VERTRAGSFORSCHUNG E.V.) 23 August 1990 see the whole document ---	1,3
A	EP 0 530 949 B (THE CLOROX CO.) 6 September 1995 see claims ---	1,3
A	EP 0 518 653 B (THE CLOROX CO.) 6 September 1995 see claims --- -/--	1,3

☒ 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

19 September 1997

Date of mailing of the international search report

29. 09. 97

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

Serbetsoglou, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 97/01093

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 012 194 A (MAFFEI RAYMOND L.) 15 March 1977 see claim 1 ---	1,3
A	DE 42 38 620 A (AMANN & SÖHNE GMBH. & CO.) 19 May 1994 see claims ---	1,3
A	DE 43 33 221 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST E.V.) 6 April 1995 see claims ---	1,3
A	DE 43 36 941 A (WFK-INSTITUT FÜR ANGEWANDTE FORSCHUNG GMBH.) 4 May 1995 see claims ---	1,3
A	EP 0 679 753 A (HUGHES AIRCRAFT CO.) 2 November 1995 see claims ---	1,3
A	EP 0 464 163 B (PHARMACIA S.P.A.) 5 April 1995 cited in the application see the whole document ---	1,3,5, 15-19
A	DE 43 14 869 A (BOEHRINGER INGELHEIM KG.) 10 November 1994 see the whole document -----	1,3,5, 15-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4004111 A	23-08-90	NONE	
DE 3904514 A	23-08-90	NONE	
EP 0530949 B	10-03-93	US 5431843 A AT 127546 T AU 662004 B AU 2107292 A CA 2070759 A DE 69204606 D DE 69204606 T EP 0530949 A ES 2078660 T JP 5239494 A US 5486212 A	11-07-95 15-09-95 17-08-95 11-03-93 05-03-93 12-10-95 01-02-96 10-03-93 16-12-95 17-09-93 23-01-96
EP 0518653 B	16-12-92	US 5279615 A AT 127547 T AU 661314 B AU 1815792 A CA 2070760 A DE 69204567 D DE 69204567 T EP 0518653 A ES 2078659 T JP 5202388 A	18-01-94 15-09-95 20-07-95 17-12-92 15-12-92 12-10-95 01-02-96 16-12-92 16-12-95 10-08-93
US 4012194 A	15-03-77	NONE	
DE 4238620 A	19-05-94	NONE	
DE 4333221 A	06-04-95	NONE	
DE 4336941 A	04-05-95	NONE	
EP 0679753 A	02-11-95	US 5467492 A CN 1119684 A JP 8052297 A	21-11-95 03-04-96 27-02-96
EP 0464163 B	08-01-92	DE 69018456 D	11-05-95

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/01093

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0464163 B		DE 69018456 T	07-12-95
		EP 0464163 A	08-01-92
		WO 9109079 A	27-06-91
		JP 4505775 T	08-10-92

DE 4314869 A	10-11-94	WO 9425242 A	10-11-94
		EP 0700331 A	13-03-96
		FI 955280 A	03-11-95
		JP 9500151 T	07-01-97

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem Internationale No
PCT/FR 97/01093

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 D06L1/00 C11D11/00

D06M23/10

A61K9/70

A61K47/34

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 6 D06L C11D D06M 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 cela est 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
A	DE 40 04 111 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST E.V.) 23 août 1990 voir le document en entier ---	1,3
A	DE 39 04 514 A (ÖFFENTLICHE PRÜFSTELLE UND TEXTILINSTITUT FÜR VERTRAGSFORSCHUNG E.V.) 23 août 1990 voir le document en entier ---	1,3
A	EP 0 530 949 B (THE CLOROX CO.) 6 septembre 1995 voir revendications ---	1,3
A	EP 0 518 653 B (THE CLOROX CO.) 6 septembre 1995 voir revendications ---	1,3
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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

19 septembre 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

29.09.97

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

Serbetsoglou, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi internationale No
PCT/FR 97/01093

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 4 012 194 A (MAFFEI RAYMOND L.) 15 mars 1977 voir revendication 1 ---	1,3
A	DE 42 38 620 A (AMANN & SÖHNE GMBH. & CO.) 19 mai 1994 voir revendications ---	1,3
A	DE 43 33 221 A (DEUTSCHES TEXTILFORSCHUNGSZENTRUM NORD-WEST E.V.) 6 avril 1995 voir revendications ---	1,3
A	DE 43 36 941 A (WFK-INSTITUT FÜR ANGEWANDTE FORSCHUNG GMBH.) 4 mai 1995 voir revendications ---	1,3
A	EP 0 679 753 A (HUGHES AIRCRAFT CO.) 2 novembre 1995 voir revendications ---	1,3
A	EP 0 464 163 B (PHARMACIA S.P.A.) 5 avril 1995 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,3,5, 15-19
A	DE 43 14 869 A (BOEHRINGER INGELHEIM KG.) 10 novembre 1994 voir le document en entier -----	1,3,5, 15-19

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Derr Internationale No

PCT/FR 97/01093

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4004111 A	23-08-90	AUCUN	
DE 3904514 A	23-08-90	AUCUN	
EP 0530949 B	10-03-93	US 5431843 A AT 127546 T AU 662004 B AU 2107292 A CA 2070759 A DE 69204606 D DE 69204606 T EP 0530949 A ES 2078660 T JP 5239494 A US 5486212 A	11-07-95 15-09-95 17-08-95 11-03-93 05-03-93 12-10-95 01-02-96 10-03-93 16-12-95 17-09-93 23-01-96
EP 0518653 B	16-12-92	US 5279615 A AT 127547 T AU 661314 B AU 1815792 A CA 2070760 A DE 69204567 D DE 69204567 T EP 0518653 A ES 2078659 T JP 5202388 A	18-01-94 15-09-95 20-07-95 17-12-92 15-12-92 12-10-95 01-02-96 16-12-92 16-12-95 10-08-93
US 4012194 A	15-03-77	AUCUN	
DE 4238620 A	19-05-94	AUCUN	
DE 4333221 A	06-04-95	AUCUN	
DE 4336941 A	04-05-95	AUCUN	
EP 0679753 A	02-11-95	US 5467492 A CN 1119684 A JP 8052297 A	21-11-95 03-04-96 27-02-96
EP 0464163 B	08-01-92	DE 69018456 D	11-05-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux mbres de familles de brevets

Dema nternationale No

PCT/FR 97/01093

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0464163 B		DE 69018456 T	07-12-95
		EP 0464163 A	08-01-92
		WO 9109079 A	27-06-91
		JP 4505775 T	08-10-92

DE 4314869 A	10-11-94	WO 9425242 A	10-11-94
		EP 0700331 A	13-03-96
		FI 955280 A	03-11-95
		JP 9500151 T	07-01-97
