OPIC
Office de la propriété intellectuelle du Canada

CIPO
Canadian Intellectual Property Office

(12) (19) (CA) **Brevet-Patent**

(11) (21) (C) **2,100,912**

(22) 1993/07/20
(43) 1994/01/22
(45) 2001/04/24

(72) Gueret, Jean-Louis H., FR
(73) L'OREAL, FR

(51) Int.Cl.[5] C08L 61/20, C08K 9/00
(30) 1992/07/21 (92 08975) FR

(54) **MATERIAU SYNTHETIQUE POLYMERE AYANT UNE ACTION ANTISEPTIQUE ET/OU ANTIOXYDANTE ET PROCEDE DE FABRICATION DUDIT MATERIAU**

(54) **SYNTHETIC POLYMER MATERIAL WITH ANTISEPTIC AND/OR ANTI-OXIDING ACTION; PROCESS FOR MANUFACTURING SAID MATERIAL**

(57) Matériau synthétique contenant au moins un polymère thermodurci et une charge imprégnée ayant, par contact, une action antiseptique et/ou antioxydante sur un produit fluide, dans lequel la charge est une charge organique imprégnée d'au moins un agent antiseptique hydrosoluble et/ou d'au moins un agent antioxydant hydrosoluble. Les agents antiseptique(s) et/ou antioxydant(s) sont susceptibles d'être relargués lorsque le matériau synthétique est en contact avec un produit fluide et d'empêcher au moins partiellement la dégradation du produit fluide par des microorganismes ou par l'oxygène.

ABREGE

MATERIAU SYNTHETIQUE POLYMERE AYANT UNE ACTION ANTISEPTIQUE ET/OU ANTIOXYDANTE ET PROCEDE DE FABRICATION DUDIT MATERIAU.

Matériau synthétique contenant au moins un polymère thermodurci et une charge imprégnée ayant, par contact, une action antiseptique et/ou antioxydante sur un produit fluide, dans lequel la charge est une charge organique imprégnée d'au moins un agent antiseptique hydrosoluble et/ou d'au moins un agent antioxydant hydrosoluble.

Les agents antiseptique(s) et/ou antioxydant(s) sont susceptibles d'être relargués lorsque le matériau synthétique est en contact avec un produit fluide et d'empêcher au moins partiellement la dégradation du produit fluide par des microorganismes ou par l'oxygène.

MATERIAU SYNTHETIQUE POLYMERE AYANT UNE ACTION ANTISEPTIQUE ET/OU ANTIOXYDANTE ET PROCEDE DE FABRICATION DUDIT MATERIAU.

La présente invention concerne un matériau synthétique polymère ayant une action antiseptique et/ou antioxydante que l'on peut utiliser, notamment, pour fabriquer par moulage des pièces susceptibles de libérer des agents antiseptique(s) et/ou antioxydant(s) et, par conséquent, empêcher la dégradation, par des microorganismes, tels que virus, bactéries, moisissures ou fungi, et/ou par l'oxygène de l'air, des produits fluides avec lesquels lesdites pièces sont en contact.

De tels matériaux trouvent leur utilité dans de nombreux domaines. Le problème à résoudre, selon la présente invention, était de trouver un polymère qui permette de fabriquer par moulage des éléments d'un dispositif de distribution de produit fluide. On sait que dans les dispositifs de distribution par doses successives de produits fluides, notamment cosmétiques, une partie du produit distribué reste dans le canal de distribution alors que la distribution a cessé. Le produit restant dans le canal de distribution est en contact avec l'air et il est susceptible de se dégrader sous l'influence des microorganismes de l'atmosphère et/ou de l'oxygène de l'air. Par conséquent, la dose distribuée suivante peut contenir des produits nocifs et provoquer, par exemple, des irritations lorsqu'elle est appliquée sur la peau. On cherche donc à éviter cette dégradation.

Il est connu de préparer des polymères contenant des ions métalliques, qui confèrent aux polymères une action antiseptique. Il est également connu de préparer des polymères contenant une charge minérale dans laquelle sont introduits, par imprégnation à l'aide de sels hydrosolubles, des ions métalliques. Selon EP-A-0 116 865, on réalise une imprégnation de zéolites par des ions métalliques : mais l'action combinée des zéolites et des ions métalliques a tendance à provoquer une réticulation et un durcissement très rapide des polymères. Il est donc nécessaire de mouler le polymère chargé en zéolites et d'imprégner seulement ensuite les zéolites situés à la surface de la pièce moulée à l'aide d'une solution contenant les ions métalliques. Dans ces conditions, le taux de zéolites imprégnés est faible et, par

conséquent, l'activité antiseptique du polymère est trop faible pour résoudre le problème exposé ci-dessus.

Dans EP-A-O 444 939, on propose de mélanger à un polymère des particules de silice enrobées d'un aluminosilicate de métal ayant une activité antiseptique. Ce procédé évite d'avoir à imprégner un gel de silice et permet d'obtenir des particules ayant une teneur élevée en ions métalliques: mais il est compliqué et coûteux.

Selon la présente invention, on a trouvé que l'on pouvait obtenir un polymère contenant une charge pré-imprégnée d'agent actif sans provoquer trop rapidement la réticulation et le durcissement du polymère chargé dès lors que le polymère est une résine thermodurcissable et que la charge est une charge organique imprégnée d'agent anti-septique et/ou antioxydant.

On a, en outre, constaté que, lorsqu'on réalise au moins une partie des surfaces du canal de distribution d'un dispositif de distribution de produit fluide en un polymère thermodurci selon l'invention contenant une charge organique pré-imprégnée avec au moins un agent antiseptique et/ou au moins un agent antioxydant, on peut éviter totalement la dégradation du produit restant dans ce canal de distribution, dès lors que le dispositif de distribution comporte un système de fermeture sans reprise d'air, et que, même en l'absence de système de fermeture sans reprise d'air, on peut fortement diminuer la dégradation du produit distribué.

La présente invention a donc pour objet un matériau synthétique contenant au moins un polymère thermodurci et une charge particulaire imprégnée, ledit matériau ayant, par contact, une action antiseptique et/ou antioxydante sur un produit fluide, caractérisé par le fait que la charge est une charge organique imprégnée d'au moins un agent antiseptique hydrosoluble et/ou d'au moins un agent antioxydant hydrosoluble.

Le polymère thermodurci est préparé, de préférence, à partir d'une résine aminoplaste. La résine aminoplaste peut être une

résine mélamine-formaldéhyde, mais est, de préférence, une résine urée-formaldéhyde.

L'agent antiseptique est, de préférence, un sel métallique hydrosoluble et, plus particulièrement, un sel hydrosoluble de cuivre, de zinc, ou d'argent, de préférence, un sulfate de cuivre ou de zinc ou le nitrate d'argent. Le sulfate de cuivre est préféré.

L'agent antioxydant est, avantageusement, choisi dans le groupe formé par les acides gentisique, homogentisique, pidolique, ascorbique, citrique et leurs mélanges.

Les agents antiseptique(s) et/ou antioxydant(s) sont, selon l'invention, sous forme imprégnée sur une charge organique à l'état particulaire. La charge est, avantageusement, sous forme de poudre ou de granules de faible dimension ; elle peut également être sous forme de fibres. Dans le cas de poudre ou de granules, la charge a, de préférence, une granulométrie comprise entre 5 μm et 2 mm. Dans le cas des fibres, celles-ci ont, de préférence, une longueur comprise entre 0,1 et 2 mm et un diamètre compris entre 5 μm et 0,5 mm.

La charge organique est avantageusement constituée par au moins un produit naturel à base de polysaccharide(s). La charge organique peut être, en particulier, de la poudre ou de la sciure de bois, de la cellulose, plus particulièrement de coton, de l'amidon, de la gomme de carragénate, des alginates, des xanthanes, des scléroglucanes ou leurs mélanges. La charge est, plus particulièrement, constituée par de la cellulose.

De préférence, le matériau selon l'invention contient 30 à 98 % en poids de résine thermodurcissable et 2 à 70 % en poids de charge(s) organique(s) imprégnée(s). Il contient, de préférence, de 50 % à 70 % en poids de charge(s) organique(s) imprégnée(s).

Sur la charge, sont fixés par imprégnation, de préférence, de 0,01 à 50 % en poids d'agent(s) antiseptique(s) et/ou antioxydant(s), la quantité totale d'agent(s) fixée étant comprise, de préférence, entre 2 et 20 % en poids (les pourcentages étant pris par rapport au poids de la charge).

La présente invention a également pour objet la préparation d'un matériau synthétique polymère tel que ci-dessus défini, caractérisé par le fait que l'on mélange au moins une résine thermodurcissable

aminoplaste avec au moins une charge organique à l'état particulaire, ladite charge étant imprégnée d'au moins un agent antiseptique et/ou d'au moins un agent antioxydant, et que l'on fait, au moins partiellement, réticuler le mélange.

Selon le procédé de la présente invention, on imprègne la charge organique en l'immergeant dans une solution aqueuse de sel(s) hydrosoluble(s) d'un métal antiseptique et (ou d'agents) antioxydant(s) et en la séchant ensuite.

On thermodurcit le mélange dans un moule en compression par élévation de température de façon à obtenir une pièce moulée.

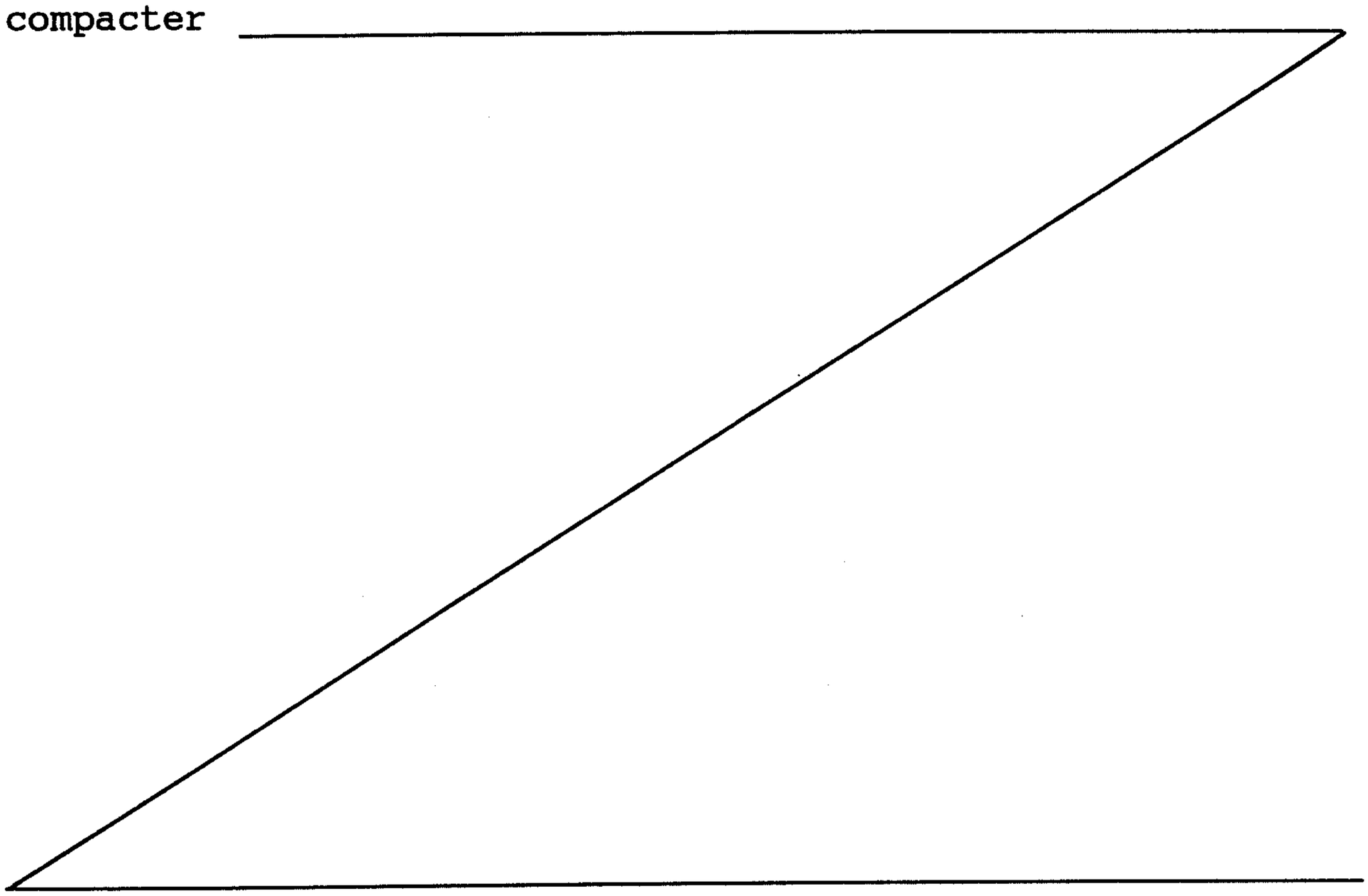
La pièce moulée est ensuite soumise à une légère abrasion sur au moins une partie de sa surface. Le moule est remplit avec un mélange et comprimé à froid puis thermodurcit par élévation de température.

Selon la présente invention, on peut imprégner la charge en l'immergeant dans une solution aqueuse, ayant avantageusement une concentration en agent(s) antiseptique(s) et/ou antioxydant(s) voisine de la saturation, puis en la séchant, notamment pendant 24 heures à température ambiante.

La charge peut être imprégnée soit avant son mélange avec la résine thermodurcissable, soit après son mélange avec la résine thermodurcissable, la charge étant alors imprégnée avant la réticulation de la résine thermodurcissable. Il faut noter que la charge organique contenue dans le polymère ne peut plus être imprégnée après réticulation du polymère. Lorsque la charge a été mélangée à la résine thermodurcissable, le matériau obtenu doit être sous forme particulaire pour pouvoir être utilisé ultérieurement. Le matériau synthétique polymère selon l'invention peut être utilisé sous forme de granules ou de billes que l'on met en contact avec le produit à traiter; les granules ou les billes sont réticulés par tout procédé connu de réticulation des résines thermodurcissables. Mais il est,

de préférence, moulé, le moulage pouvant être effectué par tout procédé connu pour les résines thermodurcissables.

Selon les conditions du procédé de moulage choisi, on peut obtenir des pièces en résine thermodurcissable présentant des caractéristiques de relargage contrôlées. Le moulage peut, par exemple, être effectué dans un moule en compression, avec chauffage simultané, par exemple à 130 à 150°C, pendant 3 à 4 minutes, éventuellement en présence d'un catalyseur: on obtient ainsi une pièce relativement dense présentant un faible pouvoir de relargage d'agent anti-septique et/ou d'agent antioxydant. Si l'on souhaite augmenter le taux de relargage, on peut procéder à une légère abrasion sur au moins une partie de la surface de la pièce moulée qui doit être en contact avec le produit fluide à distribuer. Une autre méthode pour augmenter le taux de relargage d'agent antiseptique et/ou d'agent antioxydant consiste à introduire la résine imprégnée dans un moule et à compacter



A

à froid ; ensuite, sans effectuer de compression, on chauffe, par exemple, pendant 5 ou 10 minutes à 130 à 150°C : on obtient une pièce légère ressemblant à une pièce frittée et présentant un pouvoir de relargage élevé.

Comme indiqué ci-dessus, le mélange de résine thermodurcissable et de charge(s) imprégnée(s) peut être moulé. En effet, on a contasté qu'en présence de charge(s) organique(s) imprégnée(s), la résine thermodurcissable ne réticule pas immédiatement. Par exemple, en présence d'une charge organique imprégnée de sels de cuivre, de zinc ou d'argent, il faut attendre 8 mois à température ambiante pour que 70% en poids de la résine thermodurcissable soient réticulés et que le matériau ne puisse plus être utilisé pour le moulage ; il peut cependant encore être utilisé tel quel, sous forme de granules ou de billes.

L'exemple donné ci-après, à titre illustratif et non limitatif, permettra de mieux comprendre l'invention.

On prend un produit urée-formaldéhyde en poudre vendu par la société "PERSTROP", ledit produit contenant 30 % en poids de résine urée-formaldéhyde et comme charge 70 % en poids de cellulose. On immerge ledit produit à température ambiante dans une solution aqueuse saturée de sulfate de cuivre et de zinc (50:50), comme agent antiseptique, et d'acide citrique, comme agent antioxydant, pendant environ 10 mn, en agitant vigoureusement de façon que la charge pompe la solution aqueuse et s'imprègne de sulfate de cuivre, de sulfate de zinc et d'acide citrique. On sépare ensuite la poudre de la solution et on la sèche dans un courant d'air sec à température ambiante pendant 24 heures. Lorsque la poudre est déshydratée, elle contient 8 % en poids de sulfate de cuivre, de sulfate de zinc et d'acide citrique.

Moins de 8 jours après sa préparation, on introduit la poudre ainsi obtenue dans un moule à froid, on compacte, et sans exercer de compression on chauffe à une température de 135°C pendant 3mn. La pièce moulée obtenue peut être utilisée comme pièce délimitant le canal de distribution dans une tête de distribution de crème cosmétique ; cette crème est conditionnée dans un récipient étanche et la tête de distribution ne comporte aucun système isolant de l'extérieur le canal de distribution. On a constaté qu'après une première

distribution, la crème, qui était restée dans le canal de distribution pendant une semaine, n'a subi aucune dégradation, ni par un quelconque microorganisme ni par l'oxygène de l'air.

REVENDICATIONS

1. Matériau synthétique contenant au moins un polymère thermodurci et une charge particulaire imprégnée, ledit matériau ayant, par contact, une action antiseptique et/ou antioxydante sur un produit fluide, caractérisé par le fait que la charge est une charge organique imprégnée d'au moins un agent antiseptique hydrosoluble et/ou d'au moins un agent antioxydant hydrosoluble.

2. Matériau selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère thermodurci est obtenu à partir d'une résine aminoplaste thermodurcissable.

3. Matériau selon la revendication 2, caractérisé par le fait que la résine aminoplaste thermodurcissable est une résine urée-formaldéhyde.

4. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que au moins un agent antiseptique est un sel hydrosoluble de cuivre, de zinc ou d'argent.

5. Matériau selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le sel hydrosoluble est un sulfate ou un nitrate.

6. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que l'agent antioxydant est choisi dans le groupe constitué par les acides gentisique, homogentisique, pidolique, ascorbique, citrique et leurs mélanges.

7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la charge

organique est constituée par au moins un produit naturel à base de polysaccharide(s).

8. Matériau selon la revendication 7, caractérisé par le fait que la charge organique est choisie dans le groupe formé par la poudre de bois, la sciure de bois, la cellulose, l'amidon, la gomme de carragénate, les alginates, les xanthanes, les scléroglucanes et leurs mélanges.

9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé par le fait que la charge organique est constituée par de la cellulose.

10. Matériau selon l'une quelconque des revendications 2 à 9, caractérisé par le fait qu'il comporte 2 à 70% de charge organique imprégnée et 30 à 98% de résine aminoplaste thermodurcissable.

11. Matériau selon la revendication 10, caractérisé par le fait qu'il comporte 50 à 70% en poids de charge organique imprégnée.

12. Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé par le fait que la charge organique contient de 0,01 à 50% en poids d'agent(s) antiseptique(s) et/ou d'agent(s) antioxydant(s).

13. Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait qu'on mélange au moins une résine aminoplaste thermodurcissable avec au moins une charge organique à l'état particulaire, ladite charge organique étant imprégnée d'au moins un agent antiseptique et/ou d'au moins un agent antioxydant et que l'on fait, au moins partiellement, réticuler le mélange par thermodurcissage.

A

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'on imprègne la charge organique avant son mélange avec la résine aminoplaste.

15. Procédé selon la revendication 13, caractérisé par le fait qu'on imprègne la charge organique après son mélange avec la résine aminoplaste.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé par le fait qu'on imprègne la charge organique en l'immergeant dans une solution aqueuse de sel(s) hydrosoluble(s) d'un métal antiseptique et/ou d'agent(s) antioxydant(s) et en la séchant ensuite.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait qu'on thermodurcit le mélange dans un moule en compression par élévation de température de façon à obtenir une pièce moulée.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que la pièce moulée est soumise à une légère abrasion sur au moins une partie de sa surface.

19. Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, caractérisé par le fait qu'on remplit un moule avec le mélange, on comprime à froid puis on thermodurcit ensuite par élévation de température.

A