

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 536 632

21 N° d'enregistrement national :

82 19893

51 Int Cl³ : A 01 N 57/04; C 08 K 5/52.

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 26 novembre 1982.

30 Priorité

43 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 22 du 1^{er} juin 1984.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

71 Demandeur(s) : Société dite : CHEMMAR ASSOCIATES,
INC. — US.

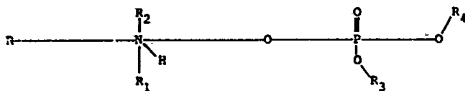
72 Inventeur(s) : Robert H. McIntosh.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) : Novapat-Chereau.

54 Procédé de formation de matières à propriétés d'auto-hygiène, à base de dérivés cationiques de phosphate d'alkyle, et leur utilisation pour l'inhibition de microbes, notamment dans les matières plastiques.

57 La présente invention comprend des procédés pour utiliser certains dérivés cationiques de phosphate d'alkyle ayant la formule :



telles que du chlorure de polyvinyle, des polyoléfines comme le polyéthylène et le polypropylène, l'acétobutyrate de cellulose, le polystyrène, ainsi que diverses résines phénoliques et du polystyrène-butadiène, peuvent utiliser les divers agents d'hygiène indiqués précédemment.

FR 2 536 632 - A1

où R = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;
R₁ = un groupe alkyle ou un groupe alkyle à substitution
hydroxy, ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

R₂ = R₁;

R₃ = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

R₄ = R₃;

comme agents d'hygiène dans les matières plastiques, pour
fournir des propriétés fongicides et bactéricides qui sont effi-
caces à la fois contre les organismes Gram-positifs et les
organismes Gram-négatifs, y compris le *Pseudomonas aerugi-
nosa*; diverses matières plastiques de la présente invention,

1.

La présente invention se rapporte à des procédés d'utilisation de certains dérivés cationiques de phosphate d'alkyle comme agents à propriétés d'auto-hygiène.

Les matières plastiques classiques, telles que
5 du polyéthylène, des polyoléfinés, des chlorures de polyvinyle et d'autres matières thermoplastiques et thermodurcissables, ainsi que d'autres structures chimiques telles que les produits acryliques et les produits époxy, avaient classiquement divers additifs introduits dans leur état
10 liquide pour fournir des propriétés d'hygiène. Par exemple, certaines matières plastiques ont été rendues efficaces contre les microorganismes Gram-positifs alors que d'autres additifs ont été utilisés pour détruire efficacement les organismes Gram-négatifs. Egalement, il a été
15 classique de combiner les bactériostats Gram-négatifs et Gram-positifs afin de produire une matière plastique, que ce soit une feuille, un film ou un article moulé, qui inhibera la croissance à la fois d'organismes Gram-positifs et d'organismes Gram-négatifs. Cependant, divers problèmes se
20 présentent lorsqu'on introduit deux additifs dans une matière plastique dans son état fondu ou liquide car le système à deux composants peut modifier les propriétés physiques de la matière plastique de base et les deux composants doivent être testés pour assurer leur compatibili-

té et leurs propriétés efficaces continues quand ils sont combinés dans une seule matière plastique. La résistance relative et les pourcentages de chacun des composants dans le système double doivent être mesurés et il n'est pas rare de produire un article ou produit industriel plastique qui peut avoir initialement des propriétés inhibitrices efficaces à la fois pour les organismes Gram-positifs et pour les organismes Gram-négatifs et, de ce fait, ultérieurement, l'un ou l'autre des additifs inhibiteurs perdra grandement son efficacité alors que l'autre additif inhibiteur reste efficace. Egalement, puisqu'il est courant de mouler, d'extruder et de soumettre autrement les matières plastiques de base à des températures élevées et à des changements de température durant le formage ou le durcissement, il a été souhaitable de localiser des inhibiteurs qui ne perdent pas leur efficacité quand on les soumet à des températures élevées, comme cela est connu dans les techniques de moulage ou de formage des matières plastiques.

Les inconvénients des additifs de la technique antérieure étant bien présents à l'esprit, c'est un objet de la présente invention de fournir un composé chimique unique qui peut être incorporé dans des matières plastiques, qui fourniront une inhibition efficace de croissance à la fois contre les organismes Gram-positifs et contre les organismes Gram-négatifs comprenant le *Pseudomonas aeruginosa*.

C'est un autre objet de la présente invention de prévoir un agent inhibiteur efficace qui peut être soumis aux températures élevées de la technique de moulage et de formage de matières plastiques sans perdre son efficacité et qui reste efficace pendant une longue période de temps.

C'est encore un autre objet de la présente invention de prévoir un agent d'hygiène qui est relativement peu coûteux et qui n'exige pas de mode opératoire spécial ou de technique de manipulation spéciale.

C'est encore un autre objet de la présente invention de prévoir un agent d'hygiène qui peut être incorporé

en faible pourcentage dans une large gamme de matières plastiques sans affecter défavorablement les propriétés inhérentes de la matière plastique.

5 C'est encore un autre objet de la présente invention de prévoir un agent d'hygiène qui est efficace à la fois contre les organismes Gram-positifs et les organismes Gram-négatifs dans une large gamme de pourcentages.

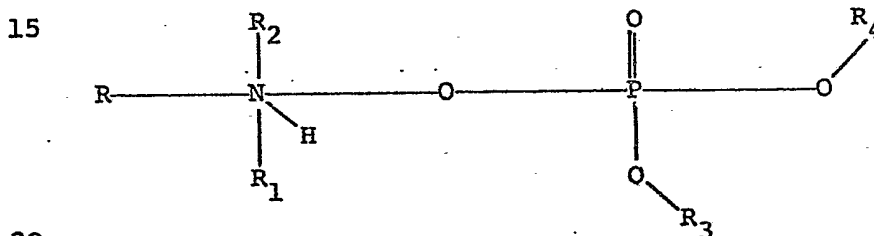
10 C'est aussi un objet de la présente invention de prévoir une matière plastique à propriétés d'auto-hygiène qui peut être moulée, coulée, soufflée, extrudée ou calandrée.

15 C'est encore un autre objet de la présente invention de prévoir un support (ou renforcement) de tapis en matière plastique qui donne des propriétés d'auto-hygiène à la surface supérieure du tapis.

20 On a déterminé que certains dérivés de phosphate d'alkyle peuvent être dispersés dans une matière plastique liquide ou fondue pour fournir des propriétés uniques fongicides et bactéricides à la matière plastique, et les propriétés d'hygiène restent durables après que la matière plastique a été moulée, calandree, conformée ou autrement formée par des procédés connus dans la technique de for-
25 magement des matières plastiques. Les dérivés de phosphate d'alkyle peuvent être mélangés dans des polymères liquides tels que dans des dispersions de chlorure de polyvinyle (PVC) où, après que la fusion et le calandrage ont eu lieu, le film ou le revêtement polyvinylique formé présente les propriétés bactéricides uniques et est efficace à la fois
30 contre les organismes Gram-positifs et les organismes Gram-négatifs comprenant le *Pseudomonas aeruginosa*. D'autres exemples de matières plastiques dans lesquelles les dérivés de phosphate d'alkyle de la présente invention peuvent trouver des utilisations sont le polyéthylène, l'acéto-
35 butyrate de cellulose, les polyoléfines, les polypropylènes, le polystyrène, diverses résines phénoliques et le polystyrène butadiène. Des utilisations peuvent être également trouvées dans les résines époxy, acryliques, les résines de polyacétate de vinyle et d'autres résines et

émulsions polymères. La quantité de dérivés de phosphate d'alkyle qui est incorporée dans le mélange plastique peut être modifiée selon l'utilisation particulière et l'organisme particulier que l'on cherche à inhiber. Cependant, des résultats expérimentaux démontrent que le dérivé de phosphate d'alkyle est généralement suffisamment efficace quand moins de 1 % de l'additif est utilisé, en poids par rapport au poids de la matière plastique. Cependant, des quantités additives allant de un centième de % (0,01 %) à dix % (10 %) ont été essayées et ont produit des résultats efficaces dans des circonstances particulières.

Les dérivés de phosphate d'alkyle de la présente invention peuvent être montrés par la formule générale:



où R = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

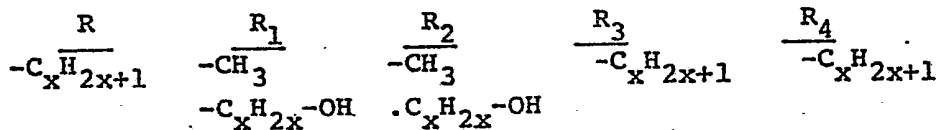
R₁ = un groupe alkyle ou un groupe alkyle à substitution hydroxy ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

R₂ = R₁;

R₃ = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

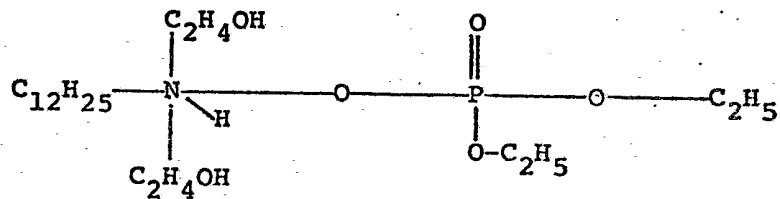
R₄ = R₃.

Des exemples de valeurs de "R" sont présentés dans le tableau ci-dessous :



où x=1-18, où x=1-18 où x=1-18 où x=1-18 où x=1-18

On a trouvé que les dérivés très préférés de phosphate d'alkyle étaient :



5

la quantité préférée étant 0,10 %-1 % en poids, en se basant sur le poids de la matière plastique à laquelle le dérivé est ajouté.

On a trouvé que la présente invention inhibait
 10 efficacement la croissance à la fois d'organismes Gram-positifs et d'organismes Gram-négatifs et on a déterminé qu'elle était efficace contre le *Sarcina lutea*, le *Staphylococcus aureus*, le *Staphylococcus albus*, le *Pseudomonas aeruginosa*, l'*Escherichia coli*, le *Klebsiella*, le *Candida*
 15 *albicans*, le *Salmonella choleraesuis*, l'*Enterobacter aerogenes*, l'*Escherichia communior*, le *Streptococcus pyogenes*, le *Bacillus megaterium*, l'*Aspergillus niger* et d'autres organismes.

Quand on mélange l'additif choisi dans une matière
 20 re plastique, une quantité appropriée de l'agent ou de l'additif d'hygiène est choisie. Par exemple, si 453 kg de boulettes de résine de polyéthylène doivent être inhibés, 453 g d'additifs peuvent être choisis et ajoutés à une machine de mélange avec basculage, contenant les boulet-
 25 tes de polyéthylène. Durant le mélange avec basculage, l'exemple de réalisation préféré de l'additif comme présenté ci-dessus forme un revêtement huileux sur les boulettes de matière plastique et par suite adhère aux boulettes. Après mélange pendant approximativement 15 minutes, l'ad-
 30 ditif est combiné de manière homogène avec les boulettes de polyéthylène plastique et, comme tel, les boulettes revêtues peuvent être emmagasinées ou transportées et il n'y a pas de séparation entre l'additif et les boulettes. De nouveau, il y a un avantage distinct par rapport aux
 35 systèmes de la technique antérieure où deux ou davantage d'additifs sont utilisés pour inhiber à la fois les microorganismes Gram-positifs et les microorganismes Gram-négatifs puisque la difficulté de mélange et de séparation

s'est révélée être un sérieux inconvénient des procédés de la technique antérieure.

Des polymères liquides, ou des mélanges de polymères, peuvent être aussi utilisés avec la présente invention, bien que les boulettes ou les perles de matière plastique soient la forme préférée de matière plastique pour l'utilisation dans la présente invention.

Après que les boulettes de polyéthylène ont été suffisamment mélangées avec l'additif choisi, les boulettes peuvent être alors introduites dans une trémie d'une extrudeuse classique de masse fondue où les boulettes sont alors fondues et l'additif d'hygiène est distribué de manière homogène dans toute la masse fondue par l'action de l'extrudeuse. La masse résultante de matière plastique peut être formée suivant les conformations souhaitables, les films ou les articles souhaitables comme cela est classiquement connu. Des feuilles ou des articles ainsi formés contiennent une dispersion uniforme de l'additif et ont une texture lisse, uniforme.

Durant le chauffage dans l'extrudeuse de masse fondue comme mentionné ci-dessus, la température peut atteindre 250°C bien que l'intervalle préférable soit de 150°C à 250°C, bien que, même aux températures supérieures, aucune perte d'efficacité de l'agent d'hygiène ne soit présentée.

Il est souvent souhaitable d'utiliser des filières classiques en relation avec les extrudeuses de masse fondue pour former des fibres thermoplastiques. La présente invention est adaptée à l'utilisation avec cette formation de fibres, et les fils et les filés qui peuvent être produits contenant l'additif inhibiteur empêchent la croissance à la fois d'organismes Gram-positifs et d'organismes Gram-négatifs sur les filés, les fils et les tissus fabriqués à partir de ces fils et de ces filés.

Un exemple de l'utilisation de la présente invention sera décrit comme suit :

Un dixième (0,1) de partie à une partie cinq dixièmes (1,5) de l'exemple de réalisation préféré (dérivé

préféré de phosphate d'alkyle) est ajouté à 100 parties de boulettes de polyéthylène de l'agent d'hygiène comme montré ci-dessus. Les boulettes sont revêtues par l'additif huileux en faisant basculer le mélange pendant 20 minutes. Les boulettes ainsi traitées sont alors fondues dans un tube à essais en immergeant le tube à essais dans un bain d'huile à 200°C pendant 20 minutes. Le tube à essais est alors retiré du bain d'huile et on le laisse refroidir jusqu'à la température ambiante et, là-dessus, la masse fondue se solidifie. La masse refroidie est alors retirée du tube à essais et sciée en disques d'approximativement 10 mm d'épaisseur. Aucune dégradation ou aucune caractéristique anormale des disques de polyéthylène n'est notée. Les disques sont placés dans des boîtes de Pétri à inoculation appropriée, contenant de l'agar-agar nutritif. On laisse l'agar-agar, ainsi inoculé avec divers organismes, soumis à une période d'incubation de 24 heures à 37°C, les disques étant présents pour inhiber la croissance des bactéries et des champignons autour du disque, et, là dessus, une zone d'inhibition est créée. Les résultats sont comme suit :

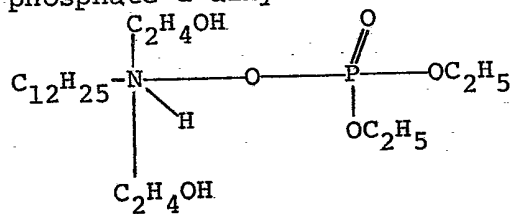
TABLEAU A

Organisme	Zone d'inhibition en mm
Staph-aureus	10
Pseudomonas Aeruginosa	4
E. Coli	6
Klebsiella	8
Candida albicans	10
Salmonella chloreasius	7
Aspergillus niger	10
Trichophyton mentagrophytes	15

On a trouvé particulièrement efficace la formation d'un tapis à propriétés d'auto-hygiène par l'addition des additifs d'hygiène dans le support de tapis durant la formation. Certains tapis utilisent une émulsion de chlorure de polyvinyle dans la formation du support alors que d'autres fabricants de tapis désirent revêtir le tapis formé avec une matière résineuse telle que du styrène-buta-

diène ou autres compositions polymères. Dans l'un ou l'autre cas, le dérivé de phosphate d'alkyle hygiénique peut être incorporé dans le support durant la formation, et, comme tel, fournir un agent d'hygiène pour le support de tapis et la surface supérieure de tapis par suite de l'action capillaire ou de l'attraction par les filés de la surface du tapis. Cette action capillaire ou cette attraction réduit fortement les bactéries Gram-positives et Gram-négatives, y compris le *Pseudomonas aeruginosa*, qui viennent en contact avec la surface supérieure ou inférieure du tapis. En conséquence, si on tisse un tapis de nylon auquel on applique ensuite un support styrénique par pulvérisation, ou d'autres procédés, qui contient l'additif constitué de phosphate d'alkyle, les filés ou les fils de nylon de la surface supérieure du tapis, par action capillaire, amènent l'additif, qui a été mélangé dans le styrène-butadiène, à migrer vers les parties supérieures de la surface de tapis et à former ainsi un tapis à efficacité hygiénique contre une large gamme de bactéries et de champignons courants. Comme mentionné préalablement, diverses résines sont utilisées pour former un support de tapis et comprennent des résines de chlorure de polyvinyle, du styrène-butadiène, des polyoléfinés et d'autres produits.

Pour déterminer l'effet inhibiteur du dérivé préparé de phosphate d'alkyle :



de la présente invention dans un spécimen de tapis sur des organismes expérimentaux convenables on a utilisé un procédé ASTM applicable (désignation : G22-67T), qui impliquait les étapes importantes suivantes :

1) La dimension de spécimen de 100 filés de tapis en nylon fondus sur un support de chlorure de polyvinyle a été choisie pour mesurer 5,1 cm x 5,1 cm.

2) Les organismes expérimentaux ont été ensemencés à des concentrations connues (nombre de cellules/ml) dans des milieux nutritifs d'agar-agar-sel convenables pour leur croissance. Chaque spécimen de tapis a été pris en sandwich entre les couches de ces milieux d'agar-agar inoculés, dans des boîtes de Pétri - une pour chaque organisme. Au total, on a utilisé 50-55 ml d'agar-agar pour chaque boîte de Pétri.

3) Les spécimens ont été soumis à l'incubation à 35-37°C pendant 12 jours. Le degré d'inhibition sur la croissance des organismes a été mesuré par l'absence de croissance des bactéries.

4) Des observations pour les effets visibles et physiques dans le spécimen ont été faites.

15 Résultats :

(a) Inhibition de microbes

20	Nom d'organismes utilisés	Concentration de milieux nutritifs ensemencés constitués de sel-agar-agar/ml	% du nombre total d'organismes détruits de l'inoculat (moyenne prise à partir de deux essais)
	<u>Staphylococcus aureus</u>	18,5 x 10 ³	100 %
	<u>Escherichia coli</u>	10,2 x 10 ³	99 %
25	<u>Bacillus megaterium</u>	13,6 x 10 ³	99 %
	<u>Pseudomonas aeruginosa</u>	16,3 x 10 ³	99 %
30	<u>A. niger</u>		Pas de croissance

(b) Changements physiques dans les morceaux de tapis - Aucune dégradation microbienne du spécimen de tapis n'a été observée. Il n'y avait pas de décoloration lors du lavage et du séchage du spécimen à la fin de la période d'incubation de 12 jours.

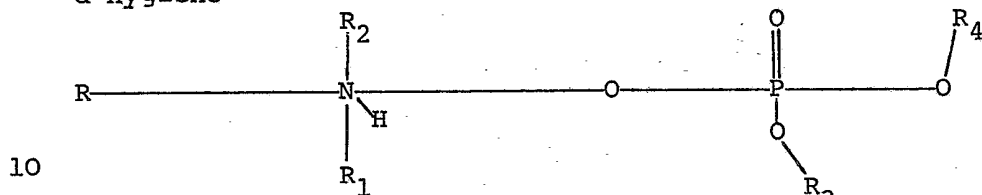
35 L'appréciation de certaines des valeurs de mesures indiquées ci-dessus doit tenir compte du fait qu'elles proviennent de la conversion d'unités anglo-saxonnes en

unités métriques.

La présente invention n'est pas limitée aux
exemples de réalisation qui viennent d'être décrits, elle
est au contraire susceptible de modifications et de va-
5 riantes qui apparaîtront à l'homme de l'art.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour former une matière à propriétés d'auto-hygiène, caractérisé en ce qu'il consiste à choisir une matière à laquelle on doit donner des propriétés d'auto-hygiène, à déterminer une quantité efficace du composé



où R = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

R₁ = un groupe alkyle ou un groupe alkyle à substitution hydroxy, ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

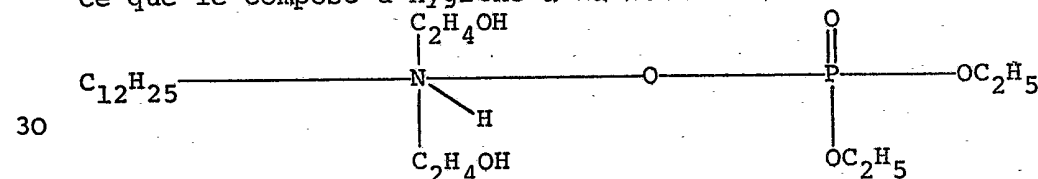
R₂ = R₁;

15 R₃ = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

R₄ = R₃;

pour l'inhibition de microbes constitués d'organismes Gram-positifs et Gram-négatifs, à ajouter au moins une quantité efficace de ce composé d'hygiène à la matière choisie et à mélanger le composé de manière homogène dans toute la matière pour former ainsi une matière à propriétés d'auto-hygiène ayant des propriétés efficaces d'inhibition de croissance des organismes.

25 2 - Procédé de formation d'une matière à propriétés d'auto-hygiène selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composé d'hygiène a la formule :



3 - Procédé de formation d'une matière à propriétés d'auto-hygiène selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'addition du composé d'hygiène comprend l'addition de 0,1-10 % en poids du composé d'hygiène.

4 - Procédé de formation d'un article à propriétés d'auto-hygiène moulé, soufflé, coulé, extrudé ou calan-

dré, caractérisé en ce qu'on utilise le procédé de la revendication 1 ou de la revendication 2.

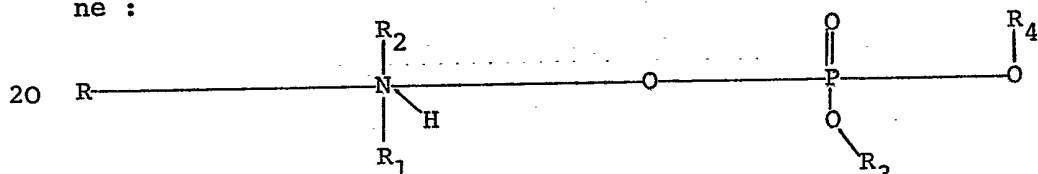
5 - Procédé de formation d'un tapis à propriétés d'auto-hygiène, caractérisé en ce qu'on utilise le procédé de la revendication 1.

6 - Procédé de formation d'une fibre textile à propriétés d'auto-hygiène, caractérisé en ce qu'on utilise le procédé de la revendication 1.

7 - Procédé de formation d'une matière thermoplastique à propriétés d'auto-hygiène, caractérisé en ce qu'on utilise le procédé de la revendication 1.

8 - Procédé de formation d'une matière plastique thermodurcissable à propriétés d'auto-hygiène, caractérisé en ce qu'on utilise le procédé de la revendication 1.

9 - Procédé pour fournir l'inhibition de microbes à une matière choisie, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter une quantité efficace du composé d'hygiène :



où R = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone

R_1 = un groupe alkyle ou un groupe alkyle à substitution hydroxy ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

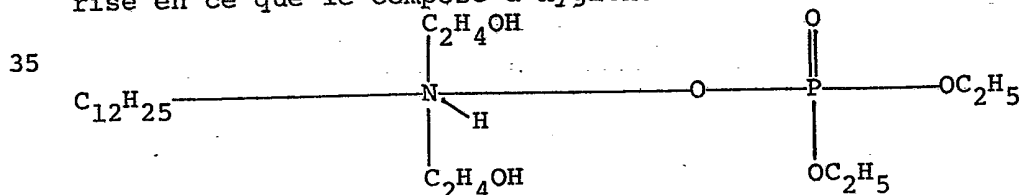
$\text{R}_2 = \text{R}_1$;

R_3 = un groupe alkyle ayant jusqu'à 18 atomes de carbone;

$\text{R}_4 = \text{R}_3$;

à cette matière et à répandre le composé dans toute la matière.

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le composé d'hygiène à la formule :



11 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que la matière choisie est thermoplastique.

12 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que la matière choisie est thermodurcissable.