(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

PCT

(43) Date de la publication internationale
9 août 2007 (09.08.2007)

(10) Numéro de publication internationale
WO 2007/088265 A2

(51) Classification internationale des brevets :
A41D 19/00 (2006.01) *B29C 41/02* (2006.01)
A41D 31/02 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2007/000163

(22) Date de dépôt international :
29 janvier 2007 (29.01.2007)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06 00947 2 février 2006 (02.02.2006) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **HUTCHINSON** [FR/FR]; 2 rue Balzac, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **CURTET, Jean** [FR/FR]; 40 allée des Hêtres, F-95570 Bouffemont (FR). **PILLARD, Olivier** [FR/FR]; 51 rue du Barriquet, F-60000 Aux Marais (FR). **DAVID, Christine** [FR/FR]; 3 ruelle des Joncs, F-60680 Jonquieres (FR). **PINCHON, Sandrine** [FR/FR]; 78 RN 31, F-60840 Nointel (FR).

(74) Mandataires : **CORIZZI, Valérie** etc.; Cabinet Ores, 36 rue de Saint Petersbourg, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: HIGHLY CHEMICAL-RESISTANT GLOVE

(54) Titre : GANT A HAUTE RESISTANCE CHIMIQUE

(57) Abstract: The invention concerns an article for protecting the user from risks associated with the handling of chemicals, and comprising: (i) at least one inner layer of a material selected among natural and synthetic latexes; (ii) at least one partly hydrolyzed polyvinyl alcohol (PVA) layer, having an hydrolysis rate ranging between 70 and 95%; (iii) at least one self-crosslinking synthetic latex layer.

(57) Abrégé : Article destiné à protéger l'utilisateur des risques associés à la manipulation de produits chimiques et comportant: (i) au moins une couche interne d'un matériau choisi parmi les latex naturels et synthétiques; (ii) au moins une couche d'un alcool polyvinylique (PVA) partiellement hydrolyse, ayant un taux d'hydrolyse compris entre 70 et 95 % ; (iii) au moins une couche d'un latex synthétique autoréticulant.

WO 2007/088265 A2

GANT A HAUTE RESISTANCE CHIMIQUE

La présente invention a pour objet un article de protection destiné à protéger l'utilisateur des risques associés à la manipulation de produits chimiques.

Pour la protection des utilisateurs lors de la manipulation de produits chimiques dangereux, on utilise habituellement des matériaux multicouches qui comprennent au moins une couche d'un matériau imperméable auxdits produits chimiques, c'est-à-dire un matériau barrière. L'efficacité de l'effet barrière d'un matériau est déterminée par sa résistance à la perméation, qui est mesurée par le temps que met un produit chimique donné à traverser le matériau. Les matériaux utilisés pour fabriquer des équipements de protection individuelle doivent en outre présenter une résistance mécanique et une résistance à la perforation suffisantes pour un usage courant, dans un laboratoire ou un atelier par exemple.

En outre, pour permettre à l'utilisateur une manipulation d'objets et d'outils divers, on préfère un vêtement de protection tel qu'un gant qui ait une structure tridimensionnelle, qui soit dépourvu de coutures ou de soudures extérieures et qui soit souple de façon à pouvoir épouser les mouvements de l'utilisateur. Enfin on attend également d'un tel gant qu'il soit résistant à l'eau.

Généralement, un matériau barrière assure une protection contre un nombre limité de produits chimiques. Lorsqu'un utilisateur doit manipuler plusieurs produits appartenant à des familles chimiques distinctes, une solution courante consiste à superposer des gants résistants à chacune de ces familles afin de constituer une protection complémentaire. Cette solution, aboutissant à une superposition peu ergonomique, présente l'inconvénient de gêner la manipulation.

On connaît, par le document WO 02/080713, un gant de protection destiné à la protection contre les produits chimiques, ce gant étant constitué d'une couche d'un latex de caoutchouc et d'une couche d'alcool polyvinylique.

Selon ce document, la couche interne, qui est en contact avec la peau de l'utilisateur, est constituée d'alcool polyvinylique tandis que la couche externe est constituée de caoutchouc. La couche externe en caoutchouc, qui est résistante à l'eau, est très facilement dégradée au contact de certains solvants

organiques. Par conséquent ces gants ne sont pas appropriés pour la manipulation de ces produits chimiques.

On connaît également des articles de protection à structure multicouche à base de polyoléfine et d'EVOH : US 5, 491, 022, US 5, 059, 477, US 4, 855, 178, US 5, 162, 148. Ces articles de protection ont l'inconvénient d'offrir un niveau de protection chimique faible vis-à-vis des amines (méthylamine, éthylamine,..) et de présenter une faible protection mécanique et thermique ainsi qu'une faible élasticité. D'autre part, ces matériaux, lorsqu'ils sont assemblés pour fabriquer un gant, présentent au niveau des soudures des surépaisseurs par rapport au reste du matériau, ce qui n'est pas le cas des articles obtenus par trempé.

La protection chimique présente deux aspects complémentaires :

D'une part on évalue, pour un certain nombre de produits chimiques, la durée pendant laquelle un matériau barrière résiste à la perméation par chacun de ces produits pris individuellement.

D'autre part on considère, pour une durée de résistance souhaitée, à combien de familles de produits chimiques distincts un tel matériau fait barrière.

L'objectif de l'invention était de fournir un matériau faisant barrière au plus grand nombre possible de produits chimiques pour une durée aussi longue que possible. On a également cherché à mettre au point un gant résistant à l'eau.

Par rapport aux articles de l'art antérieur, on a cherché à améliorer la durée pendant laquelle le matériau fait barrière aux produits chimiques et à élargir le spectre des familles de produits qui sont stoppées par ce matériau. En outre on a cherché à obtenir un article, notamment un gant, résistant à l'eau et d'une souplesse satisfaisante. Un tel résultat a été obtenu conformément à la présente invention grâce à la superposition d'une couche de latex naturel ou synthétique, d'une couche d'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé, d'une couche d'un latex synthétique et éventuellement d'une couche de finition à base de silice et d'une dispersion d'un fluoropolymère cationique.

Le document US-5, 438, 709 décrit un gant élastomérique recouvert par une couche d'alcool polyvinylique et d'un agent épaississant. L'alcool polyvinylique employé est d'une qualité totalement hydrolysée. Les gants décrits

dans ce document sont plus particulièrement destinés à être utilisés comme base pour former un bandage orthopédique, en raison de leur caractère glissant en présence d'eau.

Le document JP 56-078930 décrit un gant en textile qui est trempé dans une solution d'alcool polyvinylique puis séché et trempé dans une dispersion d'une résine de chlorure de polyvinyl (PVC), avant d'être démoulé. Ce procédé donne un gant en textile qui est d'un contact agréable et flexible.

L'invention a pour objet un article de protection, de préférence un gant, offrant une protection améliorée contre la pénétration par des produits chimiques, cet article comportant :

(i) au moins une couche interne d'un matériau choisi parmi les latex naturels et synthétiques ;

(ii) au moins une couche d'un alcool polyvinylique (PVA) partiellement hydrolysé, ayant un taux d'hydrolyse compris entre 70 et 95 % ;

(iii) au moins une couche d'un latex synthétique autoréticulant.

Selon une variante avantageuse de l'invention, l'article de protection comporte en outre :

(iv) au moins une couche d'un mélange de silice et d'une résine fluorée cationique.

Par rapport aux matériaux barrières de l'art antérieur, et comme cela sera démontré dans la partie expérimentale, les matériaux de l'invention permettent d'augmenter la durée de traversée dudit matériau par les solvants et de constituer une barrière vis-à-vis d'une gamme élargie de produits chimiques. En outre, ce matériau et les articles obtenus à partir de ce matériau sont d'une élasticité remarquable par rapport aux matériaux multi-couches de l'art antérieur et sont résistants à l'eau.

De façon plus détaillée, les articles de l'invention comportent de préférence une couche support constituée d'un textile. Il peut s'agir d'un tissu ou d'un tricot, à base d'une fibre naturelle telle que du coton, de la laine, du lin, de la viscose, ou en fibre synthétique telle que du polyester, du polyamide, du

polyéthylène, en particulier du polyéthylène à haut module et à haute ténacité, de l'aramide ou du para-aramide, ou d'un mélange de plusieurs types de fibres.

De préférence, le support textile est en coton.

La couche de support textile, qui est en contact avec la peau de l'utilisateur, est destinée à la fois à favoriser la résistance mécanique de l'article de l'invention et à offrir un contact agréable à l'utilisateur pendant un usage long.

La couche de latex (i) est choisie pour ses propriétés de barrière aux produits chimiques. Elle est choisie parmi les latex naturels et les latex synthétiques.

Une couche de latex naturel présente l'avantage de conférer une souplesse plus grande aux articles de protection, et, à épaisseur égale, d'être moins coûteuse qu'une couche de latex de synthèse.

Suivant si l'on utilise ou non un support textile, la couche de latex peut constituer la première ou la seconde épaisseur de l'article de protection à partir de la peau de l'utilisateur et en allant vers la face externe de l'article de protection.

Lorsque la couche de latex (i) est choisie parmi les latex synthétiques, elle peut être constituée d'un latex de polychloroprène, mais aussi d'un caoutchouc nitrile ou butyle, d'un chlorure de polyvinyle, d'un fluoroélastomère, d'un polyuréthane, d'un chlorosulfonylpolyéthylène, d'un polyéthylène chloré, d'un éthylène acrylique, d'un polyacrylate ou d'une combinaison de ces matériaux.

Selon une variante, on peut prévoir d'utiliser une couche de latex naturel à laquelle on superpose une couche de latex synthétique.

Suivant si l'on construit l'article de protection à partir d'un support textile et/ou d'une couche de latex naturel ou si l'on choisit au contraire d'utiliser le plus faible nombre de matériaux différents, le latex synthétique peut constituer la couche support ou la seconde ou troisième couche de l'article de protection de l'invention.

Avantageusement, la dernière couche de latex est recouverte d'une couche d'adhésion destinée à favoriser une meilleure adhésion de la couche d'alcool polyvinylique sur le latex.

Cette couche d'adhésion intermédiaire peut être constituée de tout matériau connu de l'homme du métier et susceptible de remplir cette fonction.

Il peut s'agir notamment d'un mélange de latex, identique à celui utilisé en (i) et de PVA utilisé en (ii). De préférence, on choisit un mélange d'un latex acrylique et du PVA utilisé en (ii). La couche d'adhésion améliore la résistance mécanique de l'article de protection, en particulier sa résistance au pelage, et contribue à la souplesse de l'article.

Selon une variante de l'invention, l'application de la couche d'adhésion peut être remplacée par l'application d'un coagulant de l'alcool polyvinylique.

Une couche (ii) d'alcool polyvinylique (PVA) est ensuite prévue, soit directement sur le latex, soit sur la couche intermédiaire d'adhésion, soit sur le coagulant du PVA. Cette couche (ii) est constituée d'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé ayant un taux d'hydrolyse compris entre 70 et 95 %, de préférence entre 85 et 90 %.

La couche (iii) de latex synthétique peut être constituée de n'importe quel latex synthétique comme déjà décrit ci-dessus pour la couche (i). De façon préférentielle la couche (iii) de latex synthétique est choisie parmi les latex acryliques, les latex styrène-butadiène et les latex nitrile de nature autoréticulante.

De préférence, la couche (iii) de latex synthétique comporte également de l'alcool polyvinylique.

L'alcool polyvinylique utilisé dans la couche (iii) a un taux d'hydrolyse quelconque. De préférence, il a un taux d'hydrolyse compris entre 70 et 95%. Avantageusement l'alcool polyvinylique de la couche (iii) est le même que celui de la couche (ii).

La proportion de latex et d'alcool polyvinylique dans le mélange de la couche (iii) est comprise entre 3 et 10%, de préférence 4 à 8% d'alcool polyvinylique, en poids de matière active par rapport au poids de latex synthétique.

Lorsqu'elle est présente, la couche (iv) externe est avantageusement constituée d'un mélange de silice en dispersion aqueuse et d'une résine fluorée cationique. De préférence la silice est une silice précipitée ou une silice pyrogénée. De préférence, la silice est une silice pyrogénée de nature colloïdale.

Les couches successives (i) à (iii) décrites ci-dessus constituent la structure minimale des articles de protection de l'invention. Comme cela a déjà été exposé, des couches facultatives peuvent être prévues aux emplacements indiqués, mais d'autres variantes sont possibles autour de cette structure de base. En outre, certaines couches peuvent être présentes en plusieurs épaisseurs.

Par exemple, le latex de la couche (i) ou le PVA de la couche (ii), le latex de la couche (iii) et éventuellement le mélange de la couche (iv) peuvent être appliqués de façon répétée avec une étape de séchage intermédiaire entre deux applications.

De préférence, l'article de protection de l'invention comporte une épaisseur de couche (i) de latex naturel ou synthétique allant de 100 à 400 µm.

De préférence, l'article de protection de l'invention comporte une couche d'alcool polyvinylique (ii) d'épaisseur comprise entre 30 et 200 µm.

Avantageusement, l'article de protection de l'invention comporte une épaisseur de couche (ii) de PVA, à taux d'hydrolyse allant de 70 à 95 %, de 60 à 150 µm et une épaisseur de couche de latex synthétique (iii) d'une épaisseur allant de 10 à 20 µm.

De préférence, l'article de protection de l'invention comporte une couche de mélange (iv) de silice et de résine fluorée d'une épaisseur allant de 1 à 5 µm.

De préférence, l'épaisseur de la couche d'adhésion est comprise entre 5 et 50 µm.

De façon surprenante, la résistance à la pénétration par les solvants des articles de protection de l'invention est supérieure à la somme des résistances de chacun des matériaux constitutifs de ces articles. Le polychloroprène et les PVA partiellement hydrolysés sont connus pour leur résistance à la perméation par des produits chimiques. Toutefois, rien ne laissait prévoir dans l'art antérieur que les matériaux de l'invention, lorsqu'ils sont présents dans un même article de protection et dans l'ordre indiqué ci-dessus, permettent d'obtenir une protection très supérieure à la somme des protections conférées par chacun des matériaux pris individuellement.

En outre, les articles de protection de l'invention ont une bonne résistance à l'eau et sont d'une souplesse satisfaisante.

Un autre objet de l'invention est un procédé de production d'un article de protection destiné à protéger le manipulateur des risques associés à l'utilisation de produits chimiques.

Un tel procédé comporte les étapes suivantes :

a) éventuellement, habillage d'un moule avec une couche de textile ;

b) éventuellement trempage du moule ou de l'ensemble moule/textile issu de l'étape a) dans une solution coagulante ;

c) trempage du moule ou de l'ensemble moule/textile issu de l'étape a) ou de l'étape b) dans une ou plusieurs dispersions aqueuses de latex naturel ou synthétique (i) ;

d) éventuellement trempage du moule revêtu issu de l'étape c) dans de l'eau pour permettre l'élimination de la solution coagulante ;

e) séchage et éventuellement vulcanisation du moule revêtu issu de l'étape c) ou de l'étape d) ;

f) éventuellement trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape c), d) ou e) dans une ou plusieurs couches d'adhésion ;

g) trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape c) ou de l'étape d) ou e) ou f) dans une ou plusieurs solutions aqueuses de PVA partiellement hydrolysé de taux d'hydrolyse comprise entre 70 et 95 %.

h) trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape g) dans une ou plusieurs dispersions aqueuses de latex synthétique autoréticulant, préférentiellement choisi parmi les latex acryliques, les latex styrène-butadiène ou les latex nitrile ;

i) de façon non obligatoire, mais préférentiellement trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape h) dans une ou plusieurs dispersions aqueuses d'une résine fluorée cationique comprenant de la silice ;

et en étape finale :

j) retrait du gant par glissement sur le moule.

Le support textile, ou le moule, est revêtu de latex naturel ou synthétique par une opération de trempe connue de l'homme du métier. Chaque étape de trempe est éventuellement suivie d'un séchage et d'une étape de vulcanisation ou de gélification en étuve.

Lorsque le revêtement comporte une couche d'un latex naturel, l'invention prévoit de tremper le moule éventuellement revêtu dans une solution permettant la coagulation du latex, puis un séchage, puis éventuellement le trempage dans un ou plusieurs bains d'élastomère synthétique, chaque trempe étant suivie d'un séchage jusqu'à la coagulation complète de l'élastomère puis rinçage dans de l'eau ou dans tout solvant permettant l'élimination de la solution de coagulant.

De façon connue, chaque étape de trempage de f) à i) est suivie d'un séchage d'une durée de 5 minutes à environ 1 heure, à une température de 30 à 90° C.

De façon connue de l'homme du métier, il est prévu à l'issue de l'étape h) ou de l'étape i) de sécher l'article puis de le vulcaniser avant de le retirer du moule.

Si la technique du trempage est particulièrement appropriée à la fabrication des équipements de protection tels que les gants, les surbottes, et de façon plus générale, tous les articles ayant une structure tridimensionnelle, on peut également prévoir, selon une variante de l'invention, de fabriquer un article de protection selon l'invention en utilisant d'autres technologies connues de l'homme du métier telles que l'enduction, dès lors que l'on reconstitue la succession des couches de matériaux décrits ci-dessus dans l'ordre indiqué.

L'invention a encore pour objet les articles de protection décrits ci-dessus et caractérisés en ce qu'ils sont sous la forme d'un gant, d'une surbotte, d'une combinaison, d'une cagoule, d'une bâche, d'un pantalon, d'une veste.

Les solutions aqueuses d'alcool polyvinylique étant généralement très diluées, on effectue de préférence plusieurs trempages successifs dans l'étape g).

EXEMPLE :

1. Fabrication d'un gant :

a- On habille une forme à l'aide d'un textile coton.

b- La forme habillée est trempée pendant 10 secondes dans une solution coagulante.

c- La forme habillée est trempée pendant 120 secondes dans un bain de latex naturel.

d- La forme est ensuite trempée pendant 20 secondes dans un bain de latex polychloroprène. Cette opération est répétée de façon à former une deuxième couche de latex polychloroprène.

e- La forme est ensuite trempée dans de l'eau pour permettre l'élimination de la solution coagulante.

f- Après séchage et vulcanisation des couches précédentes, la forme est trempée pendant 5 secondes dans un bain constitué de :

- 88% en poids de latex acrylique (CRAYMUL commercialisé par la société CRAYVALLEY)
- 4% en poids de TiO_2
- 8% en poids de PVA (MOWIOL 18-88 commercialisé par la société SEPPIC)

Les pourcentages sont donnés en poids de matière sèche dans la composition. La composition est sous forme de dispersion aqueuse à 30 % d'extrait sec.

g- Après séchage pendant 15 minutes à 75° C, la forme est trempée pendant 5 secondes dans un bain constitué de :

- 60% de PVA (MOWIOL 18-88 commercialisé par la société SEPPIC)
- 30% de glycérine
- 10% de silice (AEROSIL A200 commercialisé par la société BRENNTAG)

Les pourcentages sont donnés en poids de matière sèche dans la composition. La composition est sous forme de dispersion aqueuse à 12 % d'extrait sec.

L'opération g- est répétée une seconde fois.

h- Après séchage pendant 30 minutes à 75° C, la forme est trempée pendant 5 secondes dans un bain constitué de :

- 90% en poids de latex acrylique (CRAYMUL)
- 1,5% en poids de TiO_2
- 7% en poids de PVA (MOWIOL 20-98 commercialisé par la société SEPPIC)
- 1,5% en poids d'un catalyseur acide (chlorure de diammonium).

Les pourcentages sont donnés en poids de matière sèche dans la composition. La composition est sous forme de dispersion aqueuse à 28% d'extrait sec.

i- Après séchage pendant 30 minutes à 85°C, la forme est trempée pendant 2 secondes dans un bain constitué de :

- 71% en poids d'eau
- 20% en poids de silice colloïdale (BINDZIL commercialisé par la société EKA CHEMICALS)
- 9% en poids d'une dispersion aqueuse de polymère fluoré cationique (OLEOPHOBOL commercialisé par la société CIBA).

Les pourcentages sont donnés en poids de matière sèche dans la composition. La composition est sous forme de dispersion aqueuse à 18% d'extrait sec.

Le gant est réticulé par chauffage à 120°C pendant 30 minutes et il est démoulé.

Le gant obtenu a les caractéristiques suivantes mesurées en bas de paume :

- épaisseur de la couche de latex naturel (c-) : 300 µm
- épaisseur de la couche de polychloroprène (d-) : 260 µm
- épaisseur de la couche d'adhésion acrylique (f-) : 10 µm

- épaisseur de la couche de PVA (g-) (88 % de taux d'hydrolyse) : 130 µm
- épaisseur de la couche d'acrylique (h-) : 20 µm
- épaisseur de la couche de finition (i-) : 2 µm.

2. Variante dans la fabrication d'un gant :

On répète le procédé de l'exemple 1 en supprimant l'étape (i-) et en utilisant à l'étape (h-) une dispersion constituée de :

- 97% en poids d'un latex styrène-butadiène (SYNTHOMER commercialisé par la société SYNTHOMER LtD.)
- 1,5% en poids de TiO_2
- 1,5% en poids d'un catalyseur acide (phosphate de diammonium).

Les pourcentages sont donnés en poids de matière active dans la composition. La composition est sous forme de dispersion aqueuse à 40% d'extrait sec.

3. Variante dans la fabrication d'un gant :

On répète le procédé de l'exemple 1 en supprimant l'étape (i-) et en utilisant à l'étape (h-) une dispersion constituée de :

- 97% en poids d'un latex nitrile (PERBUNAN commercialisée par la société POLYMER LATEX)
- 1,5% en poids de TiO_2
- 1,5% en poids d'une résine mélanine (PROX commercialisée par la société SYNTHRON).

Les pourcentages sont donnés en poids de matière active dans la composition. La composition est sous forme de dispersion aqueuse à 45% d'extrait sec.

4. Perméation par une gamme élargie de solvants :

Un autre gant (C1) est préparé à titre comparatif, en reproduisant les étapes a, b, c, d et e de l'exemple 1 et en réticulant le gant obtenu pendant 3 heures à 130° C.

	Gant exemple 1	Gant C1
Epaisseur totale (mm)	1,4	1,24
Epaisseur PVA (mm)	0,136	/

Des tests de perméation suivant la norme EN 374-3 sont faits comparativement sur le gant de l'exemple 1 et sur le gant C1. Les résultats sont exposés dans le tableau 1. Ils sont exprimés sous forme de temps de passage pour chaque solvant en minutes selon la norme EN 374-3.

Produits	Etat	Gant exemple 1	Gant C1
Acétone	Liquide	293 min	14 min
Dichlorométhane	Liquide	>480 min	5 min
Toluène	Liquide	>480 min	10 min
Acétate d'éthyle	Liquide	>480 min	19 min
n-heptane	Liquide	>480 min	20 min
hexane	Liquide	>480min	20 min
Tétrahydrofurane	Liquide	>480 min	< 5 min
Méthanol	Liquide	138 min	26 min
Diéthylamine	Liquide	73 min	< 5 min
Hydroxyde de sodium 40 %	Liquide	>480 min	> 480 min
Acide sulfurique 96 %	Liquide	>480 min	72 min
Acétonitrile	Liquide	>480 min	47 min
Disulfure de carbone	Liquide	>480 min	< 5 min
Ammoniac	Gazeux	> 480 min	> 480 min
Chlore	Gazeux	>480 min	> 480 min
Chlorure d'hydrogène	Gazeux	>480 min	> 480 min

Tableau 1 : Evaluation de la polyvalence de la protection.

5- Résistance à l'eau :

MODE OPERATOIRE

- Découper à l'aide de l'emporte pièce trois pastilles dans la paume de 66 mm de diamètre dans trois gants.
- Peser les trois pastilles sèches (PS).
- Les pastilles sont ensuite fixées dans chacune des cellules d'absorption, la face externe étant placée vers le côté contenant l'eau déminéralisée.
- Remplir la cellule d'eau déminéralisée.
- Retourner et mettre en étuve à 23°C pendant 10 minutes.
- Vider les cellules et en extraire les pastilles.
- Tamponner les pastilles avec le papier Joseph.
- Peser les différentes pastilles humides (PH).
- Visualiser le film après contact (observation).

EXPRESSION DES RESULTATS

- Calculer le gonflement selon la formule :

$$G\,\% = \frac{PH - PS}{PS} \times 100$$

- Calculer la moyenne et l'écart-type de chaque série d'essais.

La présente méthode permet de déterminer le gonflement à l'eau de l'extérieur d'un gant. Le principe s'appuie sur la capacité d'un film à gonfler en contact avec de l'eau.

Le gant de l'invention (exemple 1) a un gonflement massique évalué par son indice de variation de 8,7 % en poids au bout de 90 minutes sans dégradation visuelle.

On peut illustrer la bonne résistance à l'eau du gant de l'invention par l'essai ci-dessous.

Gonflement à l'eau puis séchage jusqu'à équilibre et test de perméation selon la norme EN 374-3 à la diéthylamine.

Temps de passage

Au bout d'1 heure :	61 minutes
Au bout de 2 heures :	51 minutes
Au bout de 4 heures :	47 minutes

5- Résistance mécanique du gant de l'exemple 1 :

Le gant multicouche de l'exemple 1 présente des résistances au pelage entre les couches (ii) et (i) d'une valeur minimale de 4,5 N/cm selon la norme ISO 36. De plus ce gant présente des propriétés mécaniques suivantes selon la norme EN 374-3.

Abrasion : niveau 3

Coupure : niveau 1

Déchirement : niveau 4

Perforation : niveau 1.

REVENDICATIONS

1. Article de protection comportant :

(i) au moins une couche interne d'un matériau choisi parmi les latex naturels et synthétiques ;

(ii) au moins une couche d'un alcool polyvinylique (PVA) partiellement hydrolysé, ayant un taux d'hydrolyse compris entre 70 et 95 % ;

(iii) au moins une couche d'un latex synthétique autoréticulant.

2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comporte en outre :

(iv) au moins une couche d'un mélange de silice et d'une résine fluorée cationique.

3. Article selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comporte en outre une couche support constituée d'un textile en fibre naturelle ou synthétique.

4. Article selon la revendication 3, caractérisé en ce que la couche support est en coton.

5. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une couche (i) à base d'un latex naturel, qui constitue la première ou la seconde épaisseur de l'article de protection.

6. Article selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'épaisseur de latex naturel est comprise entre 100 et 400 µm.

7. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une couche (i) de latex synthétique choisie parmi un latex de polychloroprène, un caoutchouc nitrile, un caoutchouc butyle, un chlorure de polyvinyle, un fluoroélastomère, un polyuréthane, un chlorosulfonylpolyéthylène, un polyéthylène chloré, un éthylène acrylique, un polyacrylate ou une combinaison de ces matériaux.

8. Article selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche (i) de latex synthétique est comprise entre 100 et 400 µm.

9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche de latex (i) est recouverte d'une couche d'adhésion.

10. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que la couche d'adhésion comporte un mélange d'un latex acrylique et d'un alcool polyvinylique (ii).

11. Article selon la revendications 9 ou la revendication 10, caractérisé en ce que l'épaisseur de la couche d'adhésion est comprise entre 5 et 50 µm.

12. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche (ii) d'alcool polyvinylique est constituée d'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé ayant un taux d'hydrolyse compris entre 85 et 90 %.

13. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la couche (iii) de latex synthétique est choisie parmi les latex acryliques, les latex styrène butadiène et les latex nitrile de nature autoréticulante.

14. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que la couche (iii) de latex synthétique comporte de l'alcool polyvinylique.

15. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une épaisseur de couche de latex synthétique (iii) comprise entre 10 et 20 µm.

16. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une épaisseur d'alcool polyvinylique (ii), à taux d'hydrolyse allant de 70 à 95 %, de 60 à 150 µm.

17. Article selon l'une quelconque des revendications 2 à 16 précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte une couche (iv) de mélange de silice et d'une résine fluorée cationique ayant une épaisseur comprise entre 1 et 5 µm.

18. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est sous la forme d'un gant, d'une surbotte, d'une combinaison, d'une cagoule, d'une bâche, d'un pantalon, d'une veste.

19. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il résiste plus de 30 minutes à la perméation par chacun des solvants suivants : Acétone, Dichlorométhane, Toluène, Acétate d'éthyle, n-heptane, n-hexane, Tétrahydrofurane, Méthanol, Diéthylamine, Hydroxyde de sodium 40 %, Acide sulfurique 96 %, Acétonitrile, Disulfure de carbone, Ammoniac, Chlore, Chlorure d'hydrogène, dans les conditions de test de la norme EN374-3.

20. Procédé de production d'un article de protection selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

a) éventuellement, habillage d'un moule avec une couche de textile ;

b) éventuellement trempage du moule ou de l'ensemble moule/textile issu de l'étape a) dans une solution coagulante ;

c) trempage du moule ou de l'ensemble moule/textile issu de l'étape a) ou de l'étape b) dans une ou plusieurs dispersions aqueuses de latex naturel ou synthétique (i) ;

d) éventuellement trempage du moule revêtu issu de l'étape c) dans de l'eau pour permettre l'élimination de la solution coagulante ;

e) séchage et éventuellement vulcanisation du moule revêtu issu de l'étape c) ou de l'étape d) ;

f) éventuellement trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape c), d) ou e) dans une ou plusieurs couches d'adhésion ;

g) trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape c) ou de l'étape d) ou e) ou f) dans une ou plusieurs solutions aqueuses de PVA partiellement ou totalement hydrolysé de taux d'hydrolyse comprise entre 70 et 95 %.

h) trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape g) dans une ou plusieurs dispersions aqueuses de latex synthétique autoréticulant ;

i) éventuellement trempage du moule revêtu obtenu à l'issue de l'étape h) dans une ou plusieurs dispersions aqueuses de résine fluorée cationique comprenant de la silice ;

et dans une étape finale :

j) retrait du gant par glissement sur le moule.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé en ce que chaque étape de trempage de f) à i) est suivie d'un séchage.