PCT ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE
Bureau international

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

(51) Classification internationale des brevets 6 :		(11) Numéro de publication internationale:
C08J 3/215, A61L 31/00	A1	WO 99/47589
		(43) Date de publication internationale: 23 septembre 1999 (23.09.99)

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00586

(22) Date de dépôt international: 16 mars 1999 (16.03.99)

(30) Données relatives à la priorité:
98/03234 17 mars 1998 (17.03.98) FR

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

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants *(US seulement)*: CREPEAU, Colette [FR/FR]; 3, rue Camille Saint–Saëns, F–60180 Nogent sur Oise (FR). HOERNER, Pierre [FR/FR]; 10, rue des Alpes, F–68180 Horbourg–Wihr (FR). RIESS, Gérard [FR/FR]; 31, rue du Meunier, F–68200 Mulhouse (FR).

(74) Mandataires: ORES, Béatrice etc.; Cabinet Orès, 6, avenue de Messine, F–75008 Paris (FR).

(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée
Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: STABLE EMULSIONS, PREPARATION METHODS AND APPLICATIONS

(54) Titre: EMULSIONS STABLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS

(57) Abstract

The invention concerns stable emulsions, a method for preparing said emulsions and the elastomer films containing them. Said stable emulsions of at least one chemical substance x in an elastomer solution, to be used for preparing an elastomer film, comprise (1) a phase A containing an elastomer dissolved in an organic apolar or slightly polar solvent a, wherein is dispersed (2) a phase B containing at least said chemical substance x, in solution or dispersed in a polar solvent b, non–miscible with phase A and (3) at least a dispersing agent selected from the group consisting of block or grafted polymers. Said emulsions are characterised in that the dispersed phase B droplets have a diameter ≥10 μm; said emulsion comprises, for stabilising said dispersed phase B, besides at least one dispersing copolymer comprising poly A sequences, compatible with phase A and poly B sequences compatible with phase B, at least a particulate stabiliser selected from the group consisting of solid organic compounds of dimension ranging between 30 nm and 10 μm or solid mineral compounds of dimension ranging between 5 nm and 10 μm, whereof the surface state is organophilic; the mass fraction ϕ_B of the dispersed phase (phase B) in the emulsion ranges between 0.01 and 0.2; the mass fraction of block or grafted copolymers, ϕ_{CD}, expressed relative to dispersed phase B ranges between 0.001 and 0.3, preferably between 0.01 and 0.2 and the mass fraction of particulate stabiliser (SP), ϕ_{SP}, expressed relative to dispersed phase B ranges between 0.001 and 0.5.

(57) Abrégé

Emulsions stables, procédé de préparation desdites émulsions ainsi que films d'élastomère les contenant. Lesdites émulsions stables d'au moins une substance chimique <u>x</u> dans une solution d'élastomère, aptes à être utilisées pour la préparation d'un film d'élastomère, comprennent (1) une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique <u>a</u> apolaire ou peu polaire, dans laquelle est dispersée (2) une phase B comprenant au moins ladite substance chimique <u>x</u>, en solution ou dispersée dans un solvant <u>b</u> polaire, non miscible avec la phase A et (3) au moins un agent dispersant sélectionné dans le groupe constitué par les copolymères à blocs ou greffés, lesquelles émulsions sont caractérisées en ce que les gouttelettes de phase dispersée B ont un diamètre ≥10 μm; en ce que ladite émulsion comprend, pour la stabilisation de ladite phase dispersée B, outre au moins un *copolymère dispersant* comportant des séquences poly A, compatibles avec la phase A et des séquences poly B compatibles avec la phase B, au moins un *stabilisant particulaire* sélectionné dans le groupe constitué par des composés solides organiques de dimension comprise entre 30 nm et 10 μm ou des composés solides minéraux de dimension comprise entre 5 nm et 10 μm, dont l'état de surface est organophile; en ce que la fraction massique ϕ_B de phase dispersée (phase B) dans l'émulsion est comprise entre 0,01 et 0,2; en ce que la fraction massique du copolymère à blocs ou greffé, ϕ_{CD}, exprimée par rapport à la phase dispersée B est comprise entre 0,001 et 0,3, de préférence entre 0,01 et 0,2 et en ce que la fraction massique de *stabilisant particulaire* (SP), ϕ_{SP}, exprimée par rapport à la phase dispersée B est comprise entre 0,001 et 0,5.

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			**PL**	Pologne		
CN	Chine	**KR**	République de Corée	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Roumanie		
CZ	République tchèque	**LC**	Sainte-Lucie	**RU**	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Soudan		
DK	Danemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Suède		
EE	Estonie	**LR**	Libéria	**SG**	Singapour		

EMULSIONS STABLES, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEURS APPLICATIONS

La présente invention est relative à des émulsions stables comportant une phase continue formée d'une solution d'élastomère dans un solvant organique et une phase dispersée, sous la forme de gouttelettes de diamètre égal ou supérieur à 10 µm, lesquelles gouttelettes comprennent une substance chimique active dans un solvant non miscible avec la solution d'élastomère et sont aptes à être transformées en films d'élastomère.

La présente invention est également relative au procédé de préparation desdites émulsions ainsi qu'aux films d'élastomère les contenant : lesdites émulsions peuvent conduire, après évaporation du solvant de l'élastomère, à un film élastique renfermant des gouttelettes stables de liquide, de diamètre égal ou supérieur à 10 µm.

Dans la Demande Internationale WO 95/17453 au nom de la Demanderesse, la réalisation d'un matériau solide biphasique contenant une dispersion de gouttelettes liquides d'une substance chimique active, stabilisées au moyen d'un copolymère à blocs ou greffé comportant au moins des séquences polyB compatibles avec lesdites gouttelettes et des séquences polyA, non-miscibles avec ces gouttelettes, dans un élastomère est décrite. Les gouttelettes ont un diamètre généralement inférieur à 10 µm. Dans ces conditions, le copolymère à blocs ou greffé stabilise effectivement l'émulsion, qui est ainsi répartie de manière homogène dans ledit film.

Cette Demande Internationale WO 95/17453 décrit également le procédé de préparation dudit matériau élastomère ; ce procédé comprend essentiellement deux étapes :

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

- la préparation d'une phase A par dissolution de l'élastomère dans un solvant organique a (phase A : solution d'élastomère dans le solvant organique a)
- la préparation d'une phase B, par mélange d'une substance chimique active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A (phase B : solution ou dispersion de substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A)

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions de 0,1 à 50%, de préférence de 0,1 à 25 %, d'un copolymère à blocs ou greffé comportant au moins des séquences polyA, miscibles avec la phase A, et des séquences polyB, miscibles avec la phase B, telles que définies ci-dessus

- la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée, comme représenté sur la figure 1 et

(2) l'évaporation du solvant organique a, pour l'obtention d'un film d'élastomère renfermant sous forme de dispersion stable, des gouttelettes de solvant b, d'un diamètre généralement inférieur à 10 µm, chargé en substance chimique active.

Poursuivant ses recherches, la Demanderesse s'est intéressée plus particulièrement à améliorer la stabilité des émulsions B dans A lors de l'étape **(1)**, notamment celles présentant des gouttelettes de diamètre au moins égal à 10 µm et de préférence comprise entre 10 et 50 µm.

Les différents matériaux élastomères, habituellement utilisés dans le domaine médical ou paramédical (hygiène, notamment) peuvent être modifiés, de manière à être associés à des substances chimiques actives, ayant un effet de protection, lors de l'utilisation de ce matériaux (gants, doigtiers, préservatifs, bandes et pansements divers). En effet, aussi bien dans les cas d'examen ou d'intervention chirurgicale ou en odontologie, que pour la protection à l'encontre d'agents pathogènes, tels que, par exemple bactéries, virus et spores fongiques, une rupture ou même parfois simplement les pores ou une fissure de la membrane d'élastomère, peut entraîner une contamination du porteur dudit matériau par piqûres de seringues, d'aiguilles à suture, de trocart, d'éclats d'os etc..

Or, si les gouttelettes contenant la substance chimique active, qui pourra être libérée en cas de rupture du matériau protecteur en élastomère, ne libèrent pas suffisamment de substance active, l'effet protecteur ne sera pas suffisant.

Par ailleurs, si l'on augmente le diamètre des gouttelettes, de manière à permettre la libération d'une quantité efficace suffisante de substance active, pour neutraliser rapidement l'agent pathogène, qui peut ainsi être accidentel-

lement introduit chez le porteur, le problème de la stabilité de l'émulsion peut se poser de manière cruciale.

Selon la littérature (*P. BECHER, Emulsion : Theory and Practice, ACS Monogr., 162, 1965*), une émulsion peut être définie comme "un système hétérogène constitué d'au moins un liquide immiscible intimement dispersé dans un autre sous la forme de gouttelettes". Ces systèmes contiennent en général un ou plusieurs agents tensioactifs, tels les copolymères blocs ou greffés décrits dans la Demande Internationale WO 95/17453. Dans ce cas, les particules sont soumises à des forces d'attraction de Van der Waals et à des forces de répulsion électrostatiques ou stériques liées à la présence de copolymère, ainsi qu'aux forces de pesanteur, si les densités des phases en présence sont différentes.

L'équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion est à l'origine de la stabilisation ou de la déstabilisation des émulsions.

Deux mécanismes de déstabilisation principaux doivent être envisagés pour ces systèmes :

- la floculation, qui se traduit par une agglomération des particules sous la forme de grappes, et

- la coalescence, qui est le résultat de l'amincissement du film liquide séparant les particules et se traduit par une fusion des particules pour former une particule unitaire de taille plus élevée.

Les copolymères à blocs ou greffés, tels que décrits dans la Demande Internationale WO 95/17453 sont particulièrement adaptés à la stabilisation des émulsions comprenant des gouttelettes de diamètre inférieur ou égal à 10 µm, en réduisant les phénomènes de coalescence ou/et de floculation.

La Demanderesse a maintenant trouvé que pour stabiliser des gouttelettes d'une phase B (contenant une substance chimique active x et un solvant b) d'un diamètre ≥ 10 µm, dispersées dans une phase organique A (élastomère + solvant a), lesdits copolymères à blocs ou greffés doivent être utilisés en mélange avec d'autres composés de type *stabilisant particulaire*, pour effectivement obtenir une stabilisation de l'émulsion.

La Demanderesse a également trouvé que, lorsque l'émulsion comprend certaines substances chimiques x possédant des propriétés tensioactives, il est possible de réduire la teneur en copolymère à blocs ou greffé, voire de s'en

affranchir. Dans un tel cas, ladite substance chimique, incluse dans la phase B et associée au stabilisant particulaire, permet également d'obtenir une émulsion stable.

La présente invention a pour objet une émulsion stable d'au moins une substance chimique x dans une solution d'élastomère, apte à être utilisée pour la préparation d'un film d'élastomère, comprenant (1) une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique a apolaire ou peu polaire, dans laquelle est dispersée (2) une phase B comprenant au moins ladite substance chimique x, en solution ou dispersée dans un solvant b polaire, non miscible avec la phase A et (3) au moins un agent dispersant sélectionné dans le groupe constitué par les copolymères à blocs ou greffés, laquelle émulsion est caractérisée :

- en ce que les gouttelettes de phase dispersée B ont un diamètre ≥ 10 µm,
- en ce que ladite émulsion comprend, pour la stabilisation de ladite phase dispersée B, outre au moins un copolymère à blocs ou greffé (également dénommé *copolymère dispersant*) comportant des séquences poly A, compatibles avec la phase A et des séquences poly B compatibles avec la phase B, au moins un *stabilisant particulaire* sélectionné dans le groupe constitué par des composés solides organiques de dimension comprise entre 30 nm et 10 µm ou des composés solides minéraux de dimension comprise entre 5 nm et 10 µm, de géométrie quelconque (sphère, parallélépipède, solide finement divisé...), dont l'état de surface est organophile,
- en ce que la fraction massique ϕ_B de phase dispersée (phase B) dans l'émulsion, exprimée par : $\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{élastomère}}$ est comprise entre 0,01 et 0,2,

avec m_B=masse de phase B (solvant b + substance chimique active x)

m_A= masse de solvant a

$m_{élastomère}$= masse de l'élastomère dissous dans a ;

- en ce que la fraction massique du copolymère à blocs ou greffé, (*copolymère dispersant, CD*), ϕ_{CD}, exprimée par rapport à la phase dispersée B, à savoir :

$$\phi_{CD} = \frac{m_{CD}}{m_{CD} + m_B}$$

est comprise entre 0,001 et 0,3 de préférence entre 0,01 et 0,2,

avec m_B=masse de phase B (solvant b + substance chimique active x)

- m_{CD}=masse de copolymère dispersant ; et

• en ce que la fraction massique de *stabilisant particulaire* (SP), ϕ_{SP}, formé *in situ* ou ajouté en tant qu'adjuvant, exprimée par rapport à la phase dispersée B, à savoir :

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

est comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*

m_B= masse de phase B (solvant b + substance chimique active x).

Pour des raisons de commodité, les proportions des différents constituants de l'émulsion sont exprimées en fractions massiques et non en fractions volumiques.

De façon préférée, ladite fraction massique du copolymère à blocs ou greffé, ϕ_{CD}, est comprise entre 0,001 et 0,2, de préférence entre 0,01 et 0,1.

On entend par *stabilisant particulaire* dont l'état de surface est organophile, un composé solide organique, en particulier de type polymère, ou minéral, finement divisé et dispersable dans la phase continue (phase A) ; l'état de surface peut être modifié par un agent de traitement de surface, pour rendre ledit *stabilisant particulaire* organophile.

Dans de telles émulsions, le copolymère à blocs ou greffé désigné par *copolymère dispersant* sert essentiellement à faciliter la dispersion d'un liquide dans l'autre au moment de la préparation de l'émulsion, par abaissement de la tension interfaciale entre la phase A et B, et seulement partiellement à la stabilisation des gouttelettes puisque cette dernière est apportée pour l'essentiel par le *stabilisant particulaire*.

De manière surprenante, la combinaison d'un *copolymère dispersant* et d'un *stabilisant particulaire* permet de stabiliser une émulsion comportant des gouttelettes de diamètre ≥ 10 µm. En effet, dans un tel cas, le *stabilisant particulaire* à lui seul n'a pas d'effet dispersant et ne permet pas de réaliser l'émulsion ; de même, le *copolymère dispersant* seul ne stabilise pas suffisamment l'émulsion.

Un schéma synoptique représentant une gouttelette d'émulsion stabilisée par un mélange de *copolymère dispersant* et d'un *stabilisant particulaire* est représenté à la figure 2.

Conformément à l'invention, lorsque le *stabilisant particulaire* est de nature organique, il est essentiellement de type polymère, et est sélectionné dans le groupe constitué par des copolymères à blocs ou greffé organophiles, identiques ou différents de ceux utilisés comme *copolymères dispersants*, aptes à former des structures d'un diamètre supérieur à 30 nm et des dérivés de la cellulose comme la microcellulose, l'amidon, ou certains polymères finement divisés ; dans ce cas, ledit *stabilisant particulaire* est :

- soit naturellement organophile (copolymères à blocs ou greffés), du fait de la présence d'une chevelure de séquences polyA, à sa surface ; il peut être alors :

* formé *in situ* dans le solvant a de la phase A ; dans ce cas, il est de préférence identique au *copolymère dispersant* et il est sélectionné parmi les copolymères à blocs capables de former, en plus des micelles "classiques", d'autres structures figées, de taille supérieure à 30 nm, comme par exemple des structures de type "carreaux" (détaillées dans l'exemple 1) ou tout autre agrégat de copolymère de géométrie moins bien définie. Ce sont toutes ces structures associées et figées qui peuvent se comporter tel un *stabilisant particulaire*. De préférence, un tel *stabilisant particulaire* est sélectionné dans le groupe constitué par les copolymères contenant une séquence polyB cristallisable, comme par exemple polyoxyéthylène, poly(éthylène), polyamide ou polyester tel que poly(caprolactone), sachant que la séquence polyA doit être soluble dans la phase A de l'émulsion ou

* ajouté sous la forme de structures associées et figées de taille supérieure à 30 nm, formées par un copolymère à blocs, et préalablement isolées des autres structures de faible taille telles que les micelles. Dans ce cas, le *stabilisant particulaire* peut être éventuellement de nature chimique différente du *copolymère dispersant*, mais est sélectionné parmi les *stabilisants particulaires* tels que définis ci-dessus.

- soit rendu organophile et ajouté en tant qu'adjuvant avant, pendant ou après formation de l'émulsion ; il est sélectionné parmi les dérivés de la cellulose comme la microcellulose, l'amidon, ou certains polymères finement divisés ;

il est rendu organophile par traitement de sa surface par un agent de traitement de surface apte, à le rendre organophile et donc dispersable dans la phase A de l'émulsion, et à lui conférer des propriétés de stabilisation par voie stérique ; la fraction massique de l'agent de traitement de surface, utilisé pour rendre la surface des particules organophile, soit $\phi_{ATS,}$ exprimée par rapport au *stabilisant particulaire*, à savoir :

$$\phi_{ATS} = \frac{m_{ATS}}{m_{SP} + m_{ATS}}$$

est comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{ATS}=masse de l'agent de traitement de surface

m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*.

De façon préférée, ladite fraction massique de l'agent de traitement de surface, $\phi_{ATS,}$ est comprise entre 0,001 et 0,1.

Egalement conformément à l'invention, lorsque le *stabilisant particulaire* est de type minéral, ce dernier est choisi dans le groupe qui comprend les argiles, les silices, le talc, le kaolin ou des dérivés de ces produits et est traité en surface par un agent de traitement de surface, apte à le rendre organophile et donc dispersable dans la phase continue (phase A) de l'émulsion, et à lui conférer des propriétés de stabilisation par voie stérique et est ajouté, tel un adjuvant, à la phase A contenant la solution d'élastomère dans le solvant a et le *copolymère dispersant* ; la fraction massique d'agent de traitement de surface par rapport au *stabilisant particulaire* à l'émulsion est comprise entre 0,001 et 0,5, comme précisé ci-dessus.

De façon préférée, ladite fraction massique de l'agent de traitement de surface, $\phi_{ATS,}$ est comprise entre 0,001 et 0,1.

En variante, le *stabilisant particulaire* minéral peut être choisi parmi les produits "organophiles" disponibles commercialement, comme par exemple certaines silices ou argiles organophiles (Bentone 38, Bentone SD-1 RHEOX INC.,...), et de ce fait ne nécessiter aucun agent de traitement de surface supplémentaire. Ces différentes possibilités sont résumées dans la figure 4.

Selon un mode de réalisation avantageux de ladite émulsion, elle comprend plusieurs *stabilisants particulaires*, comme par exemple la combinaison

d'un *stabilisant particulaire* formé *in situ* lors de la mise en solution du copolymère dispersant avec un second *stabilisant particulaire* sous forme d'adjuvant.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de ladite émulsion, le copolymère à blocs dispersant est sélectionné parmi les copolymères di-bloc, de type polyA-bloc-polyB, les copolymères tribloc de type polyB-bloc-polyA-bloc-polyB (BAB), de type polyA-bloc-polyB-bloc-polyA (ABA), de type polyA-bloc-polyB-bloc-polyC (ABC) ou polyA-bloc-polyC-bloc-polyB (ACB), ou plus généralement parmi les composés multibloc contenant des séquences polyA, polyB et polyC et le copolymère du type greffé dispersant est sélectionné parmi les composés de type polyA-greffé-polyB, polyB-greffé-polyA, de type polyA-greffé-polyB et polyC ou de type polyC-greffé-polyA et polyB.

Les proportions de séquence polyA, exprimées en masse par rapport à la somme des séquences polyA+polyB, sont comprises entre 10 et 90 %, et les proportions de séquences polyB sont comprises entre 90 et 10 %, et les proportions massiques de séquences polyC sont comprises entre 0 et 50 % par rapport à l'ensemble des séquences.

Les masses molaires des séquences poly A, poly B et poly C sont comprises entre 1 000 et 500 000 Daltons.

Conformément à l'invention, les séquences poly A, compatibles avec le solvant apolaire ou peu polaire a, sont sélectionnées dans le groupe constitué par les polydiènes, les polyoléfines, les polyéthers ou les silicones, tels le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutène, le polybutadiène hydrogéné ou le polyisoprène hydrogéné, le poly(4-tertiobutylstyrène), le polyoxypropylène, le polyoxybutylène, le polydiméthylsiloxane, le poly(méthacrylate de 2-ethyle hexyl), le poly(méthacrylate de lauryle) miscibles avec une solution d'élastomère dans un solvant a, les séquences polyB, compatibles avec le solvant b, sont sélectionnées dans le groupe constitué par le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacides acryliques, le poly(alcool vinylique) et le poly(vinylpyridine) quaternisé.

Les séquences polyC peuvent être choisies dans le groupe qui comprend les polymères pouvant être soit compatibles avec le solvant a ou le solvant b, soit non compatibles avec les solvants a et b. La séquence polyC est choisie et ce de manière non limitative dans le groupe formé par les polymères acryliques ou vinyliques tels le poly(méthacrylate de méthyle) ou le polystyrène.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de ladite émulsion, l'agent de traitement de surface, apte à rendre le *stabilisant particulaire* organophile, est sélectionné dans le groupe constitué par des copolymères à blocs ou greffé contenant au moins une séquence polyA', soluble dans le solvant a, et une séquence polyB' capable de s'adsorber ou de s'ancrer à la surface du *stabilisant particulaire*, lesdites séquences poly A' et poly B' étant identiques ou différentes des séquences poly A et poly B et des oligomères fonctionnalisés de type polyA'-F, dans lesquels F est une fonction chimique capable de s'adsorber sur le *stabilisant particulaire*.

Conformément à l'invention, les séquences polyA' sont choisies parmi les polymères solubles dans le solvant apolaire ou peu polaire a, comme par exemple dans le groupe qui comprend les polydiènes, les polyoléfines, les polyéthers ou les silicones, tels le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutène, le polybutadiène hydrogéné ou le polyisoprène hydrogéné, le poly(4-tertiobutylstyrène), le polyoxypropylène, le polyoxybutylène, le polydiméthylsiloxane, le poly(méthacrylate de 2-ethyle hexyl), le poly(méthacrylate de lauryle) miscibles avec une solution d'élastomère dans un solvant a, et les séquences poly B' sont choisies parmi les polymères capables de s'adsorber à la surface du *stabilisant particulaire*, et est choisi dans le groupe qui comprend le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacides acryliques, le poly(alcool vinylique) et le poly(vinylpyridine) quaternisé ou non.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'émulsion, les proportions de séquence polyA', exprimées en masse par rapport à la somme des séquences polyA'+polyB', sont comprises entre 10 et 90 %, de préférence entre 20 et 80 % et les proportions de séquences polyB' sont comprises entre 90 et 10 %.

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux de ladite émulsion, les masses molaires des séquences polyA' et polyB' sont comprises entre 150 et 200 000 Daltons.

Selon un autre mode de réalisation avantageux de ladite émulsion, F est sélectionné dans le groupe constitué par les fonctions acides, amines ou alcools et les groupements aptes à réagir chimiquement avec la surface du *stabilisant particulaire*, comme par exemple des groupements époxy, isocyanate ou aziridine.

De telles émulsions d'une substance chimique active x dans une solution d'élastomère, comprennent des gouttelettes qui présentent un diamètre égal ou supérieur à 10 µm et une très bonne stabilité conférée conjointement par ledit copolymère à blocs ou greffé et par ledit *stabilisant particulaire* rendu organophile par un agent de traitement de surface tel que défini ci-dessus.

La stabilité desdites émulsions peut être évaluée par la détection des phénomènes de coalescence et de floculation, ainsi que par le suivi du diamètre des gouttelettes au cours du temps.

L'élastomère, le solvant a, la substance chimique active x et le solvant b sont notamment ceux décrits dans la Demande Internationale WO 95/17453.

Par exemple :

- l'élastomère est sélectionné, et ce de manière non limitative, dans le groupe constitué par le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, les copolymères SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), NBR (*Nitrile Butadiene Rubber*), SBS (*Styrene Butadiene Styrene*), SIS (*Styrene Isoprene Styrene*), SEBS (*Styrene Ethylene-co-Butylene Styrene*) seul ou en mélange avec un ou plusieurs plastifiants ou flexibilisants.

- le solvant a, apolaire ou peu polaire, est choisi notamment parmi les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et alicycliques, par exemple le méthylcyclohexane, le toluène, l'heptane, ou un mélange de ceux-ci.

- la substance chimique active x est sélectionnée parmi les composés capables de provoquer une dénaturation quasi-instantanée des protéines par simple contact, soit par réaction chimique, soit par effet physico-chimique tel qu'une modification de la tension de surface. Cette famille de composés comprend entre autres les biocides, tels que les ammonium quaternaires, de préférence du chlorure de diméthyldidécylammonium, des biguanides, le phtalaldéhyde, des dérivés phénoliques ou benzyliques, le formol, des tensioactifs non-ioniques comportant au moins une séquence polyoxyéthylene, l'hexamidine, des composés iodés de polyvinylpyrrolidone, des tensioactifs non-ioniques à activité virucide, les bichromates et hypochlorites de sodium et de potassium, utilisés seuls ou en mélange.

- le solvant b est non miscible avec le solvant a tel que défini ci-dessus. b est sélectionné, par exemple, parmi les polyols, et de préférence la glycé-

rine, l'éthylène glycol et les polyéthylènes glycols liquides à température ambiante et de masse molaire comprise entre 62 (éthylène glycol) et 750 Daltons (PEG 750) mais peut être tout autre composé non miscible avec le solvant a comme par exemple l'eau, la diméthylsulfoxyde, la formamide ou l'éthanolamine ou les mélanges de tels solvants.

De manière préférée, la fraction massique de substance chimique active x, soit ϕ_x , dans l'émulsion décrite ci-dessus est exprimée par

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

et est comprise entre 0,01 et 0,7, de préférence entre 0,1 et 0,4,

avec m_x= masse de substance chimique active x

m_b= masse de solvant b

m_B= masse de phase dispersée B.

En variante, si la substance chimique active x a des propriétés tensioactives, c'est-à-dire si elle permet d'abaisser la tension interfaciale entre la phase A et la phase B, ce qui est notamment le cas des ammoniums quaternaires, des tensioactifs non-ioniques comportant au moins une séquence polyoxyéthylène et des tensioactifs non-ioniques à activité virucide, cette substance chimique active x peut jouer le rôle d'agent dispersant. Il en résulte que, dans ces conditions, il est possible de réduire la teneur en copolymère à blocs ou greffé dans l'émulsion décrite ci-dessus, voire de s'en affranchir, simplifiant ainsi la formulation de l'émulsion selon l'invention tout en assurant une stabilisation convenable des gouttelettes de diamètre ≥ 10 µm.

La présente invention a donc également pour objet une émulsion stable d'au moins une substance chimique x dans une solution d'élastomère, apte à être utilisée pour la préparation d'un film d'élastomère, comprenant (1) une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique a apolaire ou peu polaire, dans laquelle est dispersée (2) une phase B comprenant au moins ladite substance chimique x, en solution ou dispersée dans un solvant b polaire, non miscible avec la phase A , laquelle émulsion est caractérisée :

- en ce que les gouttelettes de phase dispersée B ont un diamètre ≥ 10 µm,

• en ce que ladite émulsion comprend, pour la stabilisation de ladite phase dispersée B, **(1)** au moins une substance chimique x, cette dernière ayant des propriétés tensioactives et jouant le rôle d'agent dispersant, ladite substance chimique x étant sélectionnée dans le groupe constitué par les ammoniums quaternaires, les tensioactifs non-ioniques comportant au moins une séquence polyoxyéthylène et les tensioactifs non-ioniques à activité virucide, et **(2)** au moins un *stabilisant particulaire* tel que défini précédemment, de préférence formé à partir d'un copolymère à blocs ou greffé,

•en ce que la fraction massique ϕ_B de phase dispersée (phase B) dans l'émulsion, exprimée par : $\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{élastomère}}$

est comprise entre 0,01 et 0,2,

avec m_B=masse de phase B (solvant b + substance chimique active x)

m_A= masse de solvant a

$m_{élastomère}$= masse de l'élastomère dissous dans a ;

• en ce que la fraction massique de la substance chimique active x, soit ϕ_X , exprimée par

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

est comprise entre 0,01 et 0,7, de préférence entre 0,1 et 0,4,

avec m_x= masse de substance chimique active x

m_b= masse de solvant b

m_B= masse de phase dispersée B,

•en ce que la fraction massique de *stabilisant particulaire* (SP), ϕ_{SP}, formé *in situ* ou ajouté en tant qu'adjuvant, exprimée par rapport à la phase dispersée B :

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

est comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*

m_B= masse de phase B.

De façon avantageuse, ledit élastomère, ledit solvant a, ledit solvant b et ledit stabilisant particulaire sont tels que définis précédemment dans le cadre des émulsions comprenant un agent dispersant sélectionné dans le groupe constitué par les copolymères à blocs ou greffés.

De manière surprenante, la combinaison de la substance chimique active x possédant des propriétés tensioactives et du ou des stabilisants particulaires, de préférence lorsque ceux-ci sont des copolymères à blocs ou greffés tels que définis précédemment, permet de stabiliser une émulsion comportant des gouttelettes de diamètre ≥ 10 µm.

La présente invention a également pour objet un procédé de préparation de ladite émulsion stable :

I. Dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté avant la formation de l'émulsion, cette dernière est réalisée comme suit :

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

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

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans les proportions telles que définies ci-dessus d'un copolymère à blocs ou greffé servant essentiellement de *copolymère dispersant* ; toutefois, si ce copolymère est capable de former *in situ*, dans la phase A, en plus d'une organisation classique de type micellaire, d'autres structures associées et figées, d'un diamètre supérieur à 30 nm, pouvant jouer le rôle de *stabilisant particulaire*, ce dernier n'a plus besoin d'être ajouté dans une étape ultérieure ; lorsque ledit copolymère comprend une séquence polyB cristallisable, il est effectivement capable de former *in situ*, dans la phase A, en plus d'une organisation classique de type micellaire, d'autres structures associées et figées pouvant jouer le rôle de *stabilisant particulaire*. Dans le cas contraire, l'addition à la phase A de la fraction massique du *stabilisant particulaire*, telle que définie ci-dessus, s'effectue dans un second temps, sous forme d'adjuvant. Ce composé

solide, organique ou minéral est organophile et donc, si nécessaire, traité préalablement par un agent de traitement de surface, comme précisé ci-dessus, et

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

Dans le cas où la substance chimique active x joue le rôle d'agent dispersant, le procédé de préparation de l'émulsion s'effectue comme suit, dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté avant la formation de l'émulsion :

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

- la préparation d'une phase B, par mélange de la substance chimique active x à caractère tensioactif dans un solvant organique b non miscible avec la phase A (phase B : solution ou dispersion de substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A),

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans les proportions telles que définies ci-dessus, d'un *stabilisant particulaire* organophile ou rendu organophile, de préférence formé à partir d'un copolymère à blocs ou greffé,

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

II. Dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté après la formation de l'émulsion, cette dernière est réalisée comme suit :

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

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

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions telles que définies ci-dessus, d'un copolymère à blocs ou greffé servant essentiellement de *copolymère dispersant* ,

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

- l'ajout, sous agitation, du *stabilisant particulaire* organophile tel que défini précédemment.

Dans le cas où la substance chimique active x joue le rôle d'agent dispersant, le procédé de préparation de l'émulsion s'effectue comme suit, dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté pendant ou après la formation de l'émulsion :

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

- la préparation d'une phase B, par mélange de la substance chimique active x à caractère tensioactif dans un solvant organique b non miscible avec la phase A (phase B : solution ou dispersion de substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A),

- la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée, et l'ajout simultané ou non, sous agitation, du *stabilisant particulaire* organophile ou rendu organophile, de préférence formé à partir d'un copolymère à blocs ou greffé.

En variante, le *stabilisant particulaire* est ajouté pendant la formation de l'émulsion, c'est-à-dire au moment où la phase B est dispersée dans la phase A.

En variante, le *stabilisant particulaire* peut être rendu organophile directement par le copolymère utilisé pour la dispersion de l'émulsion.

Ces différentes alternatives sont résumées à la figure 5.

La présente invention a également pour objet un film d'élastomère, caractérisé en ce qu'il est obtenu par évaporation du solvant a, à partir d'une émulsion telle que définie ci-dessus.

Un tel film d'élastomère, qui peut avantageusement servir de support protecteur, comprend des gouttelettes stables d'un solvant b non miscible avec l'élastomère, chargées en au moins une substance active x, lesquelles goutte-

lettes ont un diamètre ≥ 10 µm, sont uniformément réparties dans l'ensemble du matériau élastomérique.

Conformément à l'invention, l'association d'au moins un copolymère à blocs ou greffé et d'au moins un stabilisant particulaire permet d'obtenir la stabilité de l'émulsion aussi bien en présence du solvant a qu'au cours de l'évaporation dudit solvant a, c'est-à-dire lors de la formation du film, qui, lui, est stable et présente des caractéristiques mécaniques optimales.

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

(a) la préparation d'une émulsion telle que définie ci-dessus et

(b) l'évaporation du solvant organique a, pour l'obtention d'un film d'élastomère renfermant sous forme de dispersion stable, des gouttelettes de solvant b, chargées en substance chimique active x, d'un diamètre ≥ 10 µm.

La présente invention a également pour objet les différentes applications du film d'élastomère selon l'invention, plus particulièrement dans le domaine médical et paramédical : gants, doigtiers, préservatifs ou pansements comportant un film d'élastomère conforme à l'invention.

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

- la figure 1 est une représentation schématique de l'émulsion dans l'étape (1) telle que décrite dans la Demande Internationale PCT WO 95/17453;

- la figure 2 est une représentation schématique de l'émulsion selon l'invention, le *stabilisant particulaire* étant organique ou minéral et de géométrie parralélépipédique, le copolymère dispersant étant un copolymère dibloc polyA-polyB ;

- la figure 3 est une représentation schématique de l'émulsion selon l'invention, dans laquelle la substance chimique x joue le rôle d'agent dispersant ;

- la figure 4 représente les différentes options de *stabilisant particulaire* (SP) : solide organique ou minéral finement divisé ;

- la figure 5 illustre un diagramme des différentes alternatives de préparation des émulsions selon l'invention ;

- la figure 6 représente une structure schématique en " carreaux " d'un copolymère contenant une séquence polyB cristalline insoluble dans le solvant a, et une séquence polyA soluble dans a ;

- la figure 7 représente la stabilisation d'une émulsion par un *stabilisant particulaire* organique (structure associée de type carreau formée par un copolymère PBut-POE), et par un copolymère dispersant de nature chimique identique à celle du *stabilisant particulaire*.

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

Exemple 1 : Evaluation de la stabilité et du diamètre des émulsions obtenues selon l'invention.

La stabilité et le diamètre des émulsions sont évalués dans les conditions précisées ci-après et ce, compte tenu des paramètres suivants.

Une émulsion telle que définie dans la présente invention est soumise à plusieurs forces que sont :

- les forces d'attraction entre les gouttelettes, qui peuvent engendrer de la floculation et/ou de la coalescence ;

- les forces de répulsion entre les gouttelettes, par la présence du copolymère adsorbé à leur surface et par la présence du *stabilisant particulaire* organophile qui réduit les collisions entre les gouttelettes.

C'est la présence des forces de répulsion qui permet de ralentir voire d'éviter les phénomènes de coalescence et/ou de floculation.

Par définition, une émulsion sera considérée comme stable lorsqu'elle ne coalesce ni ne flocule.

La stabilité des émulsions est évaluée au moyen de deux techniques complémentaires :

- par suivi direct des phénomènes de floculation et/ou de coalescence à l'aide d'un dispositif fonctionnant par diffusion et rétrodiffusion de la lumière (appareil commercialisé par la société FORMULACTION sous le nom TURBISCAN MA 1000). L'apparition de phénomènes de déstabilisation est détectée par une modification du signal transmis ou rétrodiffusé par l'émulsion.

- par suivi du diamètre moyen au cours du temps : si l'émulsion est parfaitement stable, le diamètre est constant au cours du temps. Inversement, il augmente sous l'effet de la floculation ou de la coalescence des gouttelettes.

Pour ce faire, le diamètre de l'émulsion est mesuré par la technique de photosédimentation sur une partie aliquote de l'émulsion, sur un appareil du type SHIMADZU SA-CP3.

Cette technique permet d'avoir accès à la distribution en taille de l'émulsion. Dans cette étude, le diamètre de l'émulsion sera exprimé par le diamètre modal des particules, qui correspond au maximum de la courbe de distribution.

Exemple 2 : Émulsion préparée en présence d'un copolymère dibloc polybutadiène-polyoxyéthylène, noté PBut-POE (copolymère dispersant) et d'un *stabilisant particulaire* organique formé in situ à partir de ce copolymère dibloc : Comparaison avec les caractéristiques de l'émulsion obtenue en absence de *stabilisant particulaire*.

Dans cet exemple, le *stabilisant particulaire* correspond à une structure figée formée in situ par une fraction du *copolymère dispersant* en solution dans le solvant a.

La préparation d'une émulsion stable et de granulométrie élevée conformément à l'invention s'effectue comme suit :

- Préparation de la phase continue (phase A) :

On dissout, sous agitation, du SEBS (copolymère tribloc polystyrène-poly(éthylène/co/butylène)-polystyrène) de synthèse de masse molaire de 85 000 Daltons et contenant 29 % en masse de polystyrène, commercialisé par la société SHELL sous le nom KRATON G 1652 de manière à obtenir une solution à 20 % en poids en SEBS.

- Préparation de la phase dispersée (phase B) :

On dissout, sous agitation, du Bardac (chlorure de diméthyldidécylammonium) dans du polyethylène glycol de masse molaire 400 Daltons (PEG 400) de manière à obtenir une solution à 30 % en masse en Bardac.

- Préparation de la solution comportant le *copolymère dispersant* et le *stabilisant particulaire* :

Un copolymère dibloc polybutadiène-polyoxyéthylène, noté PBut-POE, a été synthétisé par polymérisation anionique (M. Gervais et al., *Makromol.*

Chem., 1977, **178**, 1577-1593). Sa teneur massique en POE (déterminée par RMN ^1H) est de 60 %, sa masse molaire totale de 10 000 Daltons.

La mise en solution du copolymère s'effectue selon un protocole couramment décrit dans la littérature (E. K. Lin et al., *Macromolecules*, 1996, **29**, 4432-4441). Dans cet exemple, 10 grammes de ce copolymère sont mis en solution dans 90 grammes de méthylcyclohexane.

Après solubilisation du copolymère, deux types de structures sont formées :

- des micelles, formées d'un "cœur" de POE et d'une "couronne" de PBut. Leur présence a été mise en évidence par spectroscopie à corrélation de photons. Ces structures ont une activité tensioactive et permettent de favoriser ultérieurement la dispersion de la phase B dans A.

- des agrégats rigides de forme parallélépipédique et de dimensions comprises entre 0.5 et 2 µm, formés d'une partie centrale de POE et de "cheveux" de PBut ont été mis en évidence par microscopie optique et par microscopie à force atomique. Ils peuvent être représentés à la figure 6.

La formation de telles structures est expliquée essentiellement par le caractère cristallin de la séquence POE.

Les agrégats représentent 60 % en masse du copolymère initial, et peuvent être au besoin séparés des micelles par centrifugation, puis repris dans du méthylcyclohexane de telle sorte à y former une solution de concentration donnée.

- Formation de l'émulsion de B dans A :

A 100 grammes de la solution de SEBS est rajouté 6 grammes de la solution de copolymère contenant les micelles *(copolymère dispersant)* et les agrégats *(stabilisant particulaire)* dans le méthylcyclohexane (solution à 10 % en masse). Cette solution contient 0.24 gramme de copolymère sous la forme de *copolymère dispersant* (micelles) et 0.36 gramme sous la forme de *stabilisant particulaire* (agrégats). En variante, il est possible d'ajouter séparément les micelles puis le *stabilisant particulaire*, ce dernier ayant été séparé des micelles puis repris dans le méthylcyclohexane.

L'ensemble est homogénéisé avant ajout, sous agitation, de 12 grammes de phase B.

Les fractions massiques de la phase B et de chacun des constituants sont résumées ci-dessous :

ϕ_B=0.102

ϕ_{CD}=0.020

ϕ_{SP}=0.029

ϕ_{ATS}=0

Après 15 minutes d'agitation sous conditions peu cisaillantes et à 25°C, on obtient une émulsion de diamètre modal de 20 µm.

La structure schématique de cette émulsion est représentée à la figure 7.

La stabilité de cette émulsion, c'est à dire l'absence de phénomènes de coalescence et de floculation, a été démontrée à l'aide du TURBISCAN MA 1000.

En variante, le *stabilisant particulaire* peut être ajouté, sous faible agitation, après émulsification de la phase B dans la phase A, le copolymère sous forme de micelle servant de dispersant.

Les caractéristiques de l'émulsion sont inchangées.

En remplaçant le *stabilisant particulaire* par une quantité équivalente de copolymère sous forme de micelles, l'émulsion formée a un diamètre modal de 7 µm et n'est pas stable, comme indiqué par l'étude au TURBISCAN MA1000 (diminution du signal de rétrodiffusion au cours du temps).

Exemple 3 : Émulsion préparée en présence d'un copolymère dibloc poly (4-tertiobutyl styrène)-polyoxyéthylène, noté P^{t}BuSt-POE (*copolymère dispersant*) et d'un *stabilisant particulaire* organique formé in situ à partir de ce copolymère dibloc

Dans cet exemple, le copolymère PBut-POE est remplacé par un copolymère dibloc poly(4-tertiobutylstyrène)-polyoxyéthylène noté P^{t}BuSt-POE, contenant 45 % en masse de POE (détermination par RMN ^{1}H), et de masse molaire totale de 7700 Daltons.

Ce copolymère est mis en solution dans le méthylcyclohexane (solution à 10 % en masse, formée à partir de 10 grammes de copolymère dans 90 grammes de solvant a), et y forme un mélange de micelles et d'agrégats, ces

derniers étant de forme parallélépipédique et composés d'une structure centrale de POE cristallisé et de "cheveux" de P^{t}BuSt (voir figure 6). Leur dimension, évaluée par microscopie optique, est comprise entre 1 et 3 µm. Ces agrégats représentent 50% en masse du copolymère initial, et jouent dans ce cas le rôle de *stabilisant particulaire*. Les "cheveux" de P^{t}BuSt permettent la dispersion du *stabilisant particulaire* dans le solvant a, de telle sorte qu'il ne soit pas nécessaire d'utiliser d'agent de traitement de surface.

Le mode de préparation est similaire à celui décrit dans l'exemple 2, à savoir :

- préparation d'une dissolution de SEBS contenant 15 % en masse de SEBS dans du méthylcylohexane

- préparation de la phase B par mélange de Bardac et de PEG400 en proportion massique 3:7

- Formation de l'émulsion de B dans A :

A 100 grammes de solution de SEBS, est rajouté 6 grammes de la solution contenant les micelles et les agrégats (*stabilisant particulaire*) dans le méthylcyclohexane (solution à 10 %).

L'ensemble est homogénéisé avant ajout, sous agitation, de 12 grammes de phase B.

Les fractions massiques de la phase B et de chacun des constituants sont résumées ci-dessous :

ϕ_B=0.102

ϕ_{CD}=0.024

ϕ_{SP}=0.024

ϕ_{ATS}=0

Après 15 minutes d'agitation sous conditions peu cisaillantes et à 25°C on obtient une émulsion stable de diamètre modal de 30 µm. Le suivi de la stabilité de l'émulsion au moyen du Turbiscan MA1000 met en évidence l'absence de phénomènes de floculation ou de coalescence.

Exemple 4 : Émulsion préparée en présence d'un copolymère dibloc polybutadiène hydrogéné-polyoxyéthylène, noté HPBut-POE (*copolymère dispersant*) et

d'un *stabilisant particulaire* organique formé in situ à partir de ce copolymère dibloc : Suivi du diamètre de l'émulsion en fonction du temps

Cet exemple est similaire aux exemples 2 et 3 décrits ci-dessus. Le copolymère dispersant est un copolymère dibloc HPBut-POE, contenant 50 % en masse de POE (détermination par RMN ^1H), et de masse molaire totale de 8300 Daltons.

Ce copolymère est mis en solution dans le méthylcyclohexane (solution à 10 % en masse, formée à partir de 10 grammes de copolymère dans 90 grammes de solvant a), et y forme un mélange de micelles et d'agrégats, ces derniers représentant environ 75 % en masse du copolymère initial, et jouent dans ce cas le rôle de *stabilisant particulaire*.

Le mode de préparation est similaire à celui décrit dans l'exemple 2.

- Formation de l'émulsion de B dans A :

A 100 grammes d'une solution de SEBS identique à celle utilisée dans l'exemple précédent, est rajouté 6 grammes de la solution contenant les micelles et les agrégats (*stabilisant particulaire*) dans le méthylcyclohexane (solution à 10 %). L'ensemble est homogénéisé avant ajout, sous agitation, de 12 grammes de phase B.

Les fractions massiques de la phase B et de chacun des constituants sont résumées ci-dessous :

$\phi_B=0.102$

$\phi_{CD}=0.012$

$\phi_{SP}=0.036$

$\phi_{ATS}=0$

Après 15 minutes d'agitation sous conditions peu cisaillantes et à 25°C on obtient une émulsion stable de diamètre modal de 22 µm. Le diamètre de l'émulsion a été mesuré au cours du temps. Pour ce faire, l'émulsion est conservée "en statique" dans un tube bouché hermétiquement, puis agitée lentement avant la mesure, de façon à homogénéiser l'émulsion dans tout le tube, et à prélever un échantillon représentatif.

Le diamètre modal de l'émulsion est représenté en fonction du temps dans le tableau ci-dessous :

durée (heures)	0	2	6	9	24
diamètre modal (µm)	23.5	22.5	22.7	23.0	23.9

Aux incertitudes liées à l'analyse, le diamètre des gouttelettes n'a pas évolué au cours du temps, ce qui démontre que l'émulsion n'a pas coalescé ni floculé.

Exemple 5 : Émulsion préparée en présence d'un copolymère greffé (*copolymère dispersant*) et d'un *stabilisant particulaire* minéral de type silice.

Dans cet exemple, le *copolymère dispersant* est un copolymère greffé de type polyéthersiloxane commercialisé par la société GOLDSCHMIDT A.G. sous le nom TEGOPREN 5840.

Le *stabilisant particulaire* est de la silice commercialisée par la société DEGUSSA. Ce composé peut être organisé soit sous la forme de particules primaires (sphères de diamètre 12 nm, selon DEGUSSA), soit sous la forme d'associats de ces particules, de structure moins définie et de dimension plus élevée. Enfin, cette silice a subi un traitement chimique chez le fournisseur afin de la rendre dispersable en solvant aliphatique.

Par conséquent, ce produit sera utilisé tel quel, sans ajout d'autre agent de traitement de surface.

- Préparation de la phase continue (phase A) :

La phase A est constituée d'une solution de SEBS KRATON G1652 à 15 % dans le méthylcyclohexane.

La phase B est identique à celle utilisée dans les exemples 1 et 2.

- Formation de l'émulsion de B dans A :

A 100 grammes de la solution de SEBS est rajouté 2 grammes de TEGOPREN 5840 puis, sous agitation, 1 gramme de silice (*stabilisant particulaire*).

A cette solution est ensuite ajouté, sous agitation peu cisaillante, 20 grammes de phase B.

Les fractions massiques de la phase B et de chacun des constituants sont résumées ci-dessous :

ϕ_B=0.167

ϕ_{CD}=0.090

ϕ_{SP}=0.047

ϕ_{ATS}=0 (*)

(*) : l'agent de traitement de surface est apporté directement par le fournisseur.

Après 15 minutes d'agitation sous conditions peu cisaillantes, on obtient une émulsion stable de diamètre modal de 15 µm.

De façon avantageuse, la viscosité de l'émulsion à cisaillement faible est augmentée par la présence de silice organophile, ce qui réduit la vitesse de sédimentation de la phase B.

L'analyse des profils de diffusion et de rétrodiffusion de cette émulsion au moyen du Turbiscan MA1000 démontre qu'il n'y a ni coalescence ni floculation.

Exemple 6 : Émulsion préparée en présence d'un copolymère dibloc P^{t}BuSt-POE (*copolymère dispersant*) et d'un *stabilisant particulaire* minéral de type argile.

Dans cet exemple, le *copolymère dispersant* est un copolymère blocs P^{t}BuSt-POE de caractéristiques analogues à celui utilisé dans l'exemple 3.

Après mise en solution dans le méthylcyclohexane (solution à 10 % en masse), des micelles et d'autres structures associées sont formées. Ces dernières sont séparées des micelles par centrifugation et représentent 50 % en masse du copolymère. Les micelles forment une solution à 5 % en masse dans le méthylcyclohexane.

Le *stabilisant particulaire* est une argile organophile de type CLAYTONE AF commercialisée par la société LAPORTE ABSORBANTS. Sa structure est de type lamellaire, ses dimensions étant de l'ordre du micromètre.

Comme dans l'exemple précédent, ce *stabilisant particulaire* est rendu organophile par le fournisseur par traitement chimique (fixation en surface de l'argile d'un ammonium quaternaire portant des fonctions alkyles), et sera donc utilisé tel quel.

- Préparation de la phase continue (phase A) :

La phase A est constituée d'une solution de SEBS KRATON G1652 à 15 % dans le méthylcyclohexane.

La phase B est identique à celle utilisée dans les exemples 1 à 3.

- Formation de l'émulsion de B dans A :

A 100 grammes de la solution de SEBS est rajouté 20 grammes de solution de copolymère sous forme de micelles dans le méthylcyclohexane (5 % en masse) puis, sous agitation, 0.5 gramme de CLAYTONE AF (*stabilisant particulaire*).

20 grammes de phase B sont ensuite introduits sous agitation peu cisaillante.

Les fractions massiques de chacune des phases et des constituants sont résumées ci-dessous :

ϕ_B=0.144

ϕ_{CD}=0.05

ϕ_{SP}=0.024

ϕ_{ATS}=0 (*)

(*) : l'agent de traitement de surface est apporté directement par le fournisseur

Après 15 minutes d'agitation sous conditions peu cisaillantes, on obtient une émulsion stable de diamètre modal de 15 µm.

De façon avantageuse, l'addition d'argile organophile se traduit par un accroissement de la viscosité à très faible cisaillement ou au repos. Tout comme pour l'exemple 5 précédent, l'analyse des profils de diffusion et de rétrodiffusion de cette émulsion au moyen du Turbiscan MA1000 démontre qu'il n'y a ni coalescence ni floculation.

Exemple 7 : Réalisation d'une émulsion à partir d'une solution de copolymère P^{t}BuSt-POE contenant des micelles et des agrégats, et d'un second *stabilisant particulaire* de type argile

Cet exemple est une variante de l'exemple 6 décrit ci-dessus.

Ici, la solution brute de copolymère, c'est à dire la solution contenant les micelles et les agrégats, est introduite telle quelle dans la phase A.

Aussi, deux types de *stabilisant particulaire* sont finalement présents dans la solution : l'argile organophile, et les agrégats formés par le copolymère.

L'émulsion se prépare de façon analogue à celle décrite dans l'exemple 6, c'est-à-dire :

- par ajout à la solution de SEBS de la solution du copolymère contenant les micelles et les agrégats, puis,
- par ajout, sous agitation, de l'argile organophile,
- et enfin par ajout, sous faible cisaillement, de la phase B

Si la quantité de copolymère dispersant (soit ϕ_{CD}) est identique à celle utilisée dans l'exemple précédent, l'émulsion a des caractéristiques (diamètre, stabilité) similaires.

Si la quantité totale de copolymère introduit est identique à celle de l'exemple 6 (dans ce cas une fraction du copolymère sous forme de micelles a été remplacée par des agrégats), l'émulsion qui est formée a un diamètre plus élevé (20-25 µm) tout en étant stable.

Exemple 8 : Emulsion préparée en présence d'une substance chimique active x servant d'agent dispersant et d'un stabilisant particulaire organique constitué par des structures figées d'un copolymère dibloc polybutadiène hydrogéné - poly(oxyéthylène)

Dans cet exemple, le copolymère dispersant, dont le rôle est d'abaisser la tension de surface entre la phase A et la phase B, est remplacé par une substance chimique x possédant à la fois une activité virucide et des caractéristiques tensioactives similaires à celles du copolymère. Cette substance chimique, introduite directement dans la phase B, est du nonyl phénol éthoxylé, commercialisé par la société Union Carbide sous le nom Triton X100.

Le *stabilisant particulaire* est un copolymère bloc HPBut-POE, contenant 50 % en masse de POE, de caractéristiques analogues à celui utilisé dans l'exemple 4. Ce copolymère est mis en solution dans le méthylcyclohexane (solution à 10 % en masse, formée à partir de 10 grammes de copolymère dans 90 grammes de solvant a), et y forme un mélange de micelles et d'agrégats, ces derniers représentant environ 75 % en masse du copolymère initial. Les agrégats sont

séparés des micelles par centrifugation et repris dans du méthylcyclohexane de façon à y former une solution à 5 %

La préparation d'une émulsion stable et de granulométrie élevée conformément à l'invention s'effectue comme suit :

- Préparation de la phase continue (phase A) :

La phase A est constituée d'une solution de SEBS KRATON G1652 à 15 % dans le méthylcyclohexane.

- Préparation de la phase dispersée (phase B) :

On dissout, sous agitation, du Triton X100 dans du polyethylène glycol de masse molaire 400 Daltons (PEG 400) de manière à obtenir une solution à 30 % en masse en Triton X100.

- Formation de l'émulsion de B dans A :

A 100 grammes de la solution de SEBS sont ajoutés 20 grammes de solution de copolymère sous forme d'agrégats dans le méthylcyclohexane (5 % en masse), puis 20 grammes de phase B.

Les fractions massiques de chacune des phases et des constituants sont résumées ci-dessous :

ϕ_B=0.167

ϕ_x=0.30

ϕ_{SP}=0.047

ϕ_{ATS}=0 (absence d'agent de traitement de surface).

Après 15 minutes d'agitation sous conditions peu cisaillantes, on obtient une émulsion stable de diamètre modal de 25 µm.

Cet exemple confirme que, lorsque la substance chimique active x a des propriétés tensioactives similaires à celles du copolymère dispersant, cette dernière permet à elle seule, en combinaison avec le stabilisant particulaire, de favoriser la dispersion de la phase B dans la phase A.

Exemple 9 : Préparation d'un film d'élastomère.

On évapore sous pression atmosphérique à température ambiante le solvant a à partir d'une émulsion telle définie aux exemples 2 à 8 ; on obtient ainsi un film d'élastomère renfermant sous forme de dispersion stable, des gouttelettes de solvant b, chargé en substance chimique active x, d'un diamètre $\geq$ 10 µm.

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

REVENDICATIONS

1°) Émulsion stable d'au moins une substance chimique x dans une solution d'élastomère, apte à être utilisée pour la préparation d'un film d'élastomère, comprenant (1) une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique a apolaire ou peu polaire, dans laquelle est dispersée (2) une phase B comprenant au moins ladite substance chimique x, en solution ou dispersée dans un solvant b polaire, non miscible avec la phase A et (3) au moins un agent dispersant sélectionné dans le groupe constitué par les copolymères à blocs ou greffés, laquelle émulsion est caractérisée :

- en ce que les gouttelettes de phase dispersée B ont un diamètre ≥ 10 µm,
- en ce que ladite émulsion comprend, pour la stabilisation de ladite phase dispersée B, outre au moins un *copolymère dispersant* comportant des séquences poly A, compatibles avec la phase A et des séquences poly B compatibles avec la phase B, au moins un *stabilisant particulaire* sélectionné dans le groupe constitué par des composés solides organiques de dimension comprise entre 30 nm et 10 µm ou des composés solides minéraux de dimension comprise entre 5 nm et 10 µm, dont l'état de surface est organophile,
- en ce que la fraction massique ϕ_B de phase dispersée (phase B) dans l'émulsion, exprimée par : $\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{élastomère}}$ est comprise entre 0,01 et 0,2,

avec m_B=masse de phase B (solvant b + substance chimique active x)

m_A= masse de solvant a

$m_{élastomère}$= masse de l'élastomère dissous dans a ;

- en ce que la fraction massique du copolymère à blocs ou greffé, ϕ_{CD}, exprimée par rapport à la phase dispersée B :

$$\phi_{CD} = \frac{m_{CD}}{m_{CD} + m_B}$$

est comprise entre 0,001 et 0,3, de préférence entre 0,01 et 0,2,

avec m_B=masse de phase B

- m_{CD}=masse de copolymère dispersant ; et

• en ce que la fraction massique de *stabilisant particulaire* (SP), ϕ_{SP}, formé *in situ* ou ajouté en tant qu'adjuvant, exprimée par rapport à la phase dispersée B :

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

est comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*

m_B= masse de phase B.

2°) Emulsion selon la revendication 1, caractérisée en ce que ladite fraction massique du copolymère à blocs ou greffé, ϕ_{CD}, est comprise entre 0,001 et 0,2, de préférence entre 0,01 et 0,1.

3°) Émulsion selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que lorsque ledit *stabilisant particulaire* est de nature organique, il est sélectionné dans le groupe constitué par des copolymères à blocs ou greffé organophiles, identiques ou différents de ceux utilisés comme *copolymères dispersants*, aptes à former des structures d'un diamètre supérieur à 30 nm et des dérivés de la cellulose comme la microcellulose, l'amidon, ou certains polymères finement divisés, comportant à leur surface, un agent de traitement de surface apte à rendre ledit *stabilisant particulaire* organophile, la fraction massique de l'agent de traitement de surface, utilisé pour rendre la surface des particules organophile, soit ϕ_{ATS}, exprimée par rapport au *stabilisant particulaire* :

$$\phi_{ATS} = \frac{m_{ATS}}{m_{SP} + m_{ATS}}$$

étant comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{ATS}=masse de l'agent de traitement de surface

m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*.

4°) Emulsion selon la revendication 3, caractérisée en ce que ladite fraction massique de l'agent de traitement de surface, ϕ_{ATS}, est comprise entre 0,001 et 0,1.

5°) Émulsion selon la revendication 3 ou la revendication 4, caractérisée en ce que lesdits copolymères à blocs ou greffé organophiles sont sélectionnés dans le groupe constitué par les copolymères contenant une séquence polyB cristallisable, comme par exemple polyoxyéthylène, poly(éthylène), polyamide ou polyester tel que poly(caprolactone) et des séquences poly A solubles dans la phase A de l'émulsion.

6°) Émulsion selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisée en ce que lorsque le *stabilisant particulaire* est de type minéral, ce dernier est choisi dans le groupe qui comprend les argiles, les silices, le talc, le kaolin ou des dérivés de ces produits et comportant à leur surface, un agent de traitement de surface apte à rendre ledit *stabilisant particulaire* organophile, la fraction massique de l'agent de traitement de surface, utilisé pour rendre la surface des particules organophile, soit ϕ_{ATS}, exprimée par rapport au *stabilisant particulaire* :

$$\phi_{ATS} = \frac{m_{ATS}}{m_{SP} + m_{ATS}}$$

est comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{ATS}=masse de l'agent de traitement de surface

m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*.

7°) Emulsion selon la revendication 6, caractérisée en ce que ladite fraction massique de l'agent de traitement de surface, ϕ_{ATS}, est comprise entre 0,001 et 0,1.

8°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, caractérisée en ce que l'agent de traitement de surface est sélectionné dans le groupe constitué par des copolymères à blocs ou greffé contenant au moins une séquence polyA', soluble dans le solvant a, et une séquence polyB' capable de s'adsorber ou de s'ancrer à la surface du *stabilisant particulaire*, lesdites séquences poly A' et poly B' étant identiques ou différentes des séquences poly A et poly B et des oligomères fonctionnalisés de type polyA'-F, dans lesquels F est une fonction chimique capable de s'adsorber sur le *stabilisant particulaire*.

9°) Émulsion selon la revendication 8, caractérisée en ce que les séquences polyA' sont choisies parmi les polymères solubles dans le solvant apolaire ou peu polaire a, comme par exemple dans le groupe qui comprend les

polydiènes, les polyoléfines, les polyéthers ou les silicones, tels le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutène, le polybutadiène hydrogéné ou le polyisoprène hydrogéné, le poly(4-tertiobutylstyrène), le polyoxypropylène, le polyoxybutylène, le polydiméthylsiloxane, le poly(méthacrylate de 2-ethyle hexyl), le poly(méthacrylate de lauryle) miscibles avec une solution d'élastomère dans un solvant a, et les séquences poly B' sont choisies parmi les polymères capables de s'adsorber à la surface du *stabilisant particulaire*, et est choisi dans le groupe qui comprend le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacides acryliques, le poly(alcool vinylique) et le poly(vinylpyridine) quaternisé ou non.

10°) Émulsion selon la revendication 9, caractérisée en ce que les proportions de séquence polyA', exprimées en masse par rapport à la somme des séquences polyA'+polyB', sont comprises entre 10 et 90 %, de préférence entre 20 et 80 % et les proportions de séquences polyB' sont comprises entre 90 et 10 %.

11°) Émulsion selon la revendication 9 ou la revendication 10, caractérisée en ce que les masses molaires des séquences polyA' et polyB' sont comprises entre 150 et 200 000 Daltons.

12°) Émulsion selon la revendication 8, caractérisée en ce que F est sélectionné dans le groupe constitué par les fonctions acides, amines ou alcool et les groupements apte à réagir chimiquement avec la surface du *stabilisant particulaire*, comme par exemple par des groupements époxy, isocyanate ou aziridine.

13°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le copolymère à bloc dispersant est sélectionné parmi les copolymères di-bloc, de type polyA-bloc-polyB, les copolymères tribloc de type polyB-bloc-polyA-bloc-polyB (BAB), de type polyA-bloc-polyB-bloc-polyA (ABA), de type polyA-bloc-polyB-bloc-polyC (ABC) ou polyA-bloc-polyC-bloc-polyB (ACB), ou plus généralement parmi les composés multiblocs contenant des séquences polyA, polyB et polyC et le copolymère du type greffé dispersant est sélectionné parmi les composés de type polyA-greffé-polyB, polyB-greffé-polyA, de type polyA-greffé-polyB et polyC ou de type polyC-greffé-polyA et polyB.

14°) Émulsion selon la revendication 13, caractérisée en ce que les proportions de séquence polyA, exprimées en masse par rapport à la somme des séquences polyA+polyB, sont comprises entre 10 et 90 %, et les proportions de

séquences polyB sont comprises entre 90 et 10 %, et les proportions massiques de séquences polyC sont comprises entre 0 et 50 % par rapport à l'ensemble des séquences.

15°) Émulsion selon la revendication 13 ou la revendication 14, caractérisée en ce que les masses molaires des séquences poly A, poly B et poly C sont comprises entre 1 000 et 500 000 Daltons.

16°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que les séquences poly A, compatibles avec le solvant a, sont sélectionnées dans le groupe constitué par les polydiènes, les polyoléfines, les polyéthers ou les silicones, tels le polyisoprène, le polybutadiène, le polyisobutène, le polybutadiène hydrogéné ou le polyisoprène hydrogéné, le poly(4-tertiobutylstyrène), le polyoxypropylène, le polyoxybutylène, le polydiméthylsiloxane, le poly(méthacrylate de 2-ethyle hexyl), le poly(méthacrylate de lauryle) miscibles avec une solution d'élastomère dans un solvant a, les séquences polyB, compatibles avec le solvant b, sont sélectionnées dans le groupe constitué par le polyoxyéthylène, la polyvinylpyrrolidone, les polyacides acryliques, le poly(alcool vinylique) et le poly(vinylpyridine) quaternisé et les séquences polyC, compatibles soit avec le solvant a, soit avec le solvant b, soit non compatible avec les solvants a et b, sont sélectionnées dans le groupe constitué par les polymères acryliques ou vinyliques tels le poly(méthacrylate de méthyle) ou le polystyrène.

17°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que l'élastomère est sélectionné dans le groupe constitué par le polybutadiène, le polyisoprène, le polychloroprène, les copolymères SBR (*Styrene Butadiene Rubber*), NBR (*Nitrile Butadiene Rubber*), SBS (*Styrene Butadiene Styrene*), SIS (*Styrene Isoprene Styrene*), SEBS (*Styrene Ethylene-co-Butylene Styrene*) seul ou en mélange avec un ou plusieurs plastifiants ou flexibilisants.

18°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que le solvant a est choisi notamment parmi les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et alicycliques, par exemple le méthylcyclohexane, le toluène, l'heptane, ou un mélange de ceux-ci.

19°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce que la substance chimique active x est sélectionnée parmi les composés capables de provoquer une dénaturation quasi-instantanée des protéines

par simple contact, soit par réaction chimique, soit par effet physico-chimique tel qu'une modification de la tension de surface

20°) Émulsion selon la revendication 19, caractérisée en ce que ladite substance chimique active x est choisie parmi les biocides.

21°) Émulsion selon la revendication 19 ou la revendication 20, caractérisée en ce que ledit biocide est sélectionné parmi les ammonium quaternaires, de préférence du chlorure de diméthyldidécylammonium, des biguanides, le phtalaldéhyde, des dérivés phénoliques ou benzyliques, le formol, des tensioactifs non-ioniques comportant au moins une séquence polyoxyéthylene, l'hexamidine, des composés iodés de polyvinylpyrrolidone, des tensioactifs non-ioniques à activité virucide, les bichromates et hypochlorites de sodium et de potassium, utilisés seuls ou en mélange.

22°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée en ce que la fraction massique de substance chimique active x, soit ϕ_X , est exprimée par

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

et est comprise entre 0,01 et 0,7, de préférence entre 0,1 et 0,4,

avec m_x= masse de substance chimique active x

m_b= masse de solvant b

m_B= masse de phase dispersée B.

23°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée en ce que le solvant b est non miscible avec le solvant a et est sélectionné parmi les polyols, et de préférence la glycérine, l'éthylène glycol et les polyéthylènes glycols liquides à température ambiante et de masse molaire comprise entre 62 (éthylène glycol) et 750 Daltons (PEG 750) et tout autre composé non miscible avec le solvant a comme par exemple l'eau, la diméthylsulfoxyde, la formamide ou l'éthanolamine ou les mélanges de tels solvants.

24°) Émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée en ce qu'elle comprend plusieurs *stabilisants particulaires*.

25°) Émulsion stable d'au moins une substance chimique x dans une solution d'élastomère, apte à être utilisée pour la préparation d'un film

d'élastomère, comprenant (1) une phase A comprenant un élastomère dissous dans un solvant organique a apolaire ou peu polaire, dans laquelle est dispersée (2) une phase B comprenant au moins ladite substance chimique x, en solution ou dispersée dans un solvant b polaire, non miscible avec la phase A , laquelle émulsion est caractérisée :

- en ce que les gouttelettes de phase dispersée B ont un diamètre ≥ 10 µm,
- en ce que ladite émulsion comprend, pour la stabilisation de ladite phase dispersée B, **(1)** au moins une substance chimique x, cette dernière ayant des propriétés tensioactives et jouant le rôle d'agent dispersant, ladite substance chimique x étant sélectionnée dans le groupe constitué par les ammoniums quaternaires, les tensioactifs non-ioniques comportant au moins une séquence polyoxyéthylène et les tensioactifs non-ioniques à activité virucide, et **(2)** au moins un *stabilisant particulaire* tel que défini dans la revendication 1, de préférence formé à partir d'un copolymère à blocs ou greffé,
- en ce que la fraction massique ϕ_B de phase dispersée (phase B) dans l'émulsion, exprimée par : $\phi_B = \frac{m_B}{m_B + m_A + m_{élastomère}}$ est comprise entre 0,01 et 0,2,

avec m_B=masse de phase B (solvant b + substance chimique active x)

m_A= masse de solvant a

$m_{élastomère}$= masse de l'élastomère dissous dans a ;

- en ce que la fraction massique de la substance chimique active x, soit ϕ_x , exprimée par

$$\phi_x = \frac{m_x}{m_x + m_b} = \frac{m_x}{m_B}$$

est comprise entre 0,01 et 0,7, de préférence entre 0,1 et 0,4,

avec m_x= masse de substance chimique active x

m_b= masse de solvant b

m_B= masse de phase dispersée B,

•en ce que la fraction massique de *stabilisant particulaire* (SP), ϕ_{SP}, formé *in situ* ou ajouté en tant qu'adjuvant, exprimée par rapport à la phase dispersée B :

$$\phi_{SP} = \frac{m_{SP}}{m_{SP} + m_B}$$

est comprise entre 0,001 et 0,5,

avec m_{SP}= masse de *stabilisant particulaire*

m_B= masse de phase B.

26°) Emulsion selon la revendication 25, caractérisée en ce que ledit élastomère, ledit solvant a, ledit solvant b et ledit stabilisant particulaire sont tels que définis dans les revendications 3 à 12, 17, 18, 23 et 24.

27°) Procédé de préparation d'une émulsion stable selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté avant la formation de l'émulsion :

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

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

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans les proportions telles que définies ci-dessus, d'un copolymère à blocs ou greffé servant essentiellement de *copolymère dispersant* et d'un *stabilisant particulaire* organophile ou rendu organophile,

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

28°) Procédé de préparation d'une émulsion stable selon la revendication 25 ou la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté avant la formation de l'émulsion :

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

- la préparation d'une phase B, par mélange d'une substance chimique active x, telle que définie dans la revendication 25, dans un solvant organique b non miscible avec la phase A (phase B : solution ou dispersion de substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A),

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans les proportions telles que définies ci-dessus, d'un *stabilisant particulaire* organophile ou rendu organophile, de préférence formé à partir d'un copolymère à blocs ou greffé,

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

29°) Procédé de préparation d'une émulsion stable selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'il comprend dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté pendant ou après la formation de l'émulsion :

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

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

- l'addition à la phase A ou à la phase B, dans des proportions telles que définies ci-dessus d'un copolymère à blocs ou greffé servant essentiellement de *copolymère dispersant*,

- la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée, et l'ajout simultané ou non, sous agitation, du *stabilisant particulaire* organophile ou rendu organophile.

30°) Procédé de préparation d'une émulsion stable selon la revendication 25 ou la revendication 26, caractérisé en ce qu'il comprend dans le cas où le *stabilisant particulaire* est ajouté pendant ou après la formation de l'émulsion :

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

- la préparation d'une phase B, par mélange d'une substance chimique active x, telle que définie dans la revendication 25, dans un solvant organique b non miscible avec la phase A (phase B : solution ou dispersion de substance active dans un solvant organique b non miscible avec la phase A),

- la dispersion de la phase B dans la phase A pour l'obtention d'une émulsion dans laquelle la phase A constitue la phase continue et la phase B, la phase dispersée, et l'ajout simultané ou non, sous agitation, du *stabilisant particulaire* organophile ou rendu organophile, de préférence formé à partir d'un copolymère à blocs ou greffé.

31°) Film d'élastomère, caractérisé en ce qu'il est obtenu par évaporation du solvant a d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

32°) Procédé de préparation du film d'élastomère selon la revendication 31, caractérisé en ce qu'il comprend :

(a) la préparation d'une émulsion selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, et

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

33°) Application du film d'élastomère selon la revendication 31 en tant que revêtement de supports.

34°) Gant, caractérisé en ce qu'il est comporte un film d'élastomère selon la revendication 31.

35°) Doigtier, caractérisé en ce qu'il comporte un film d'élastomère selon la revendication 31.

36°) Préservatif, caractérisé en ce qu'il comporte un film d'élastomère selon la revendication 31.

37°) Pansement, caractérisé en ce qu'il comporte un film d'élastomère selon la revendication 31.

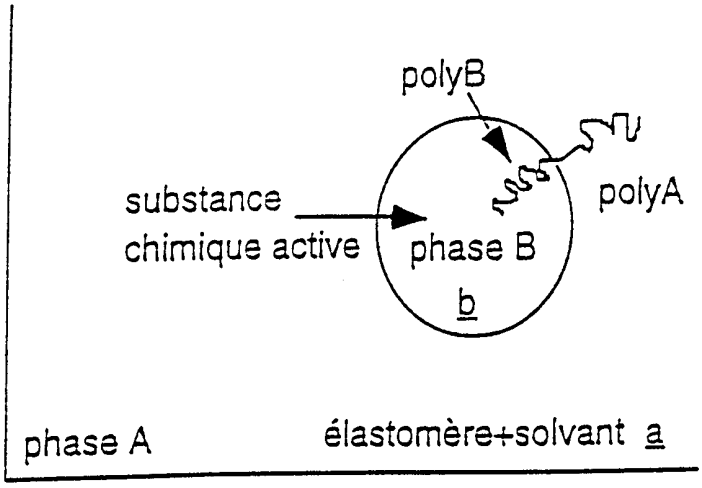


FIGURE 1

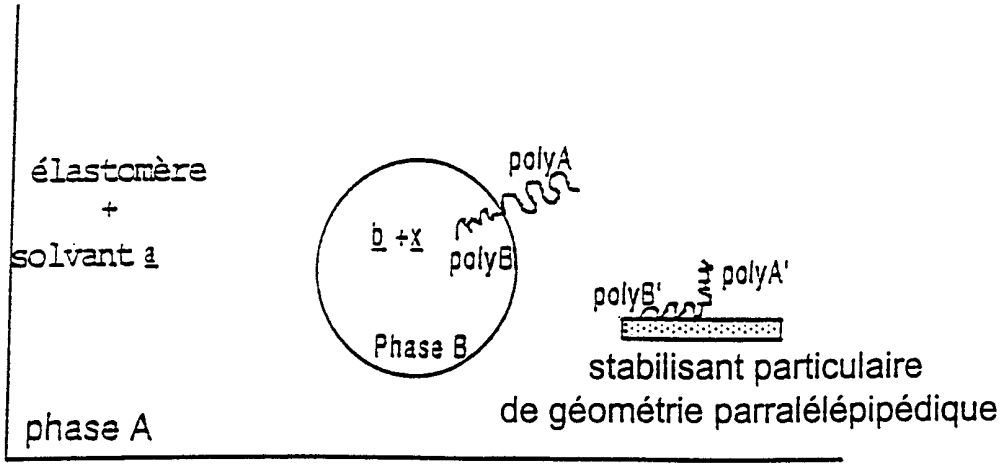


FIGURE 2

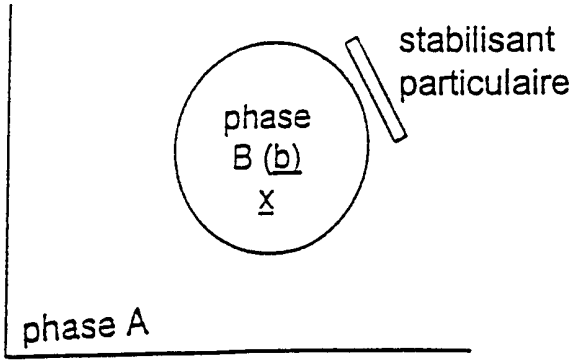


FIGURE 3

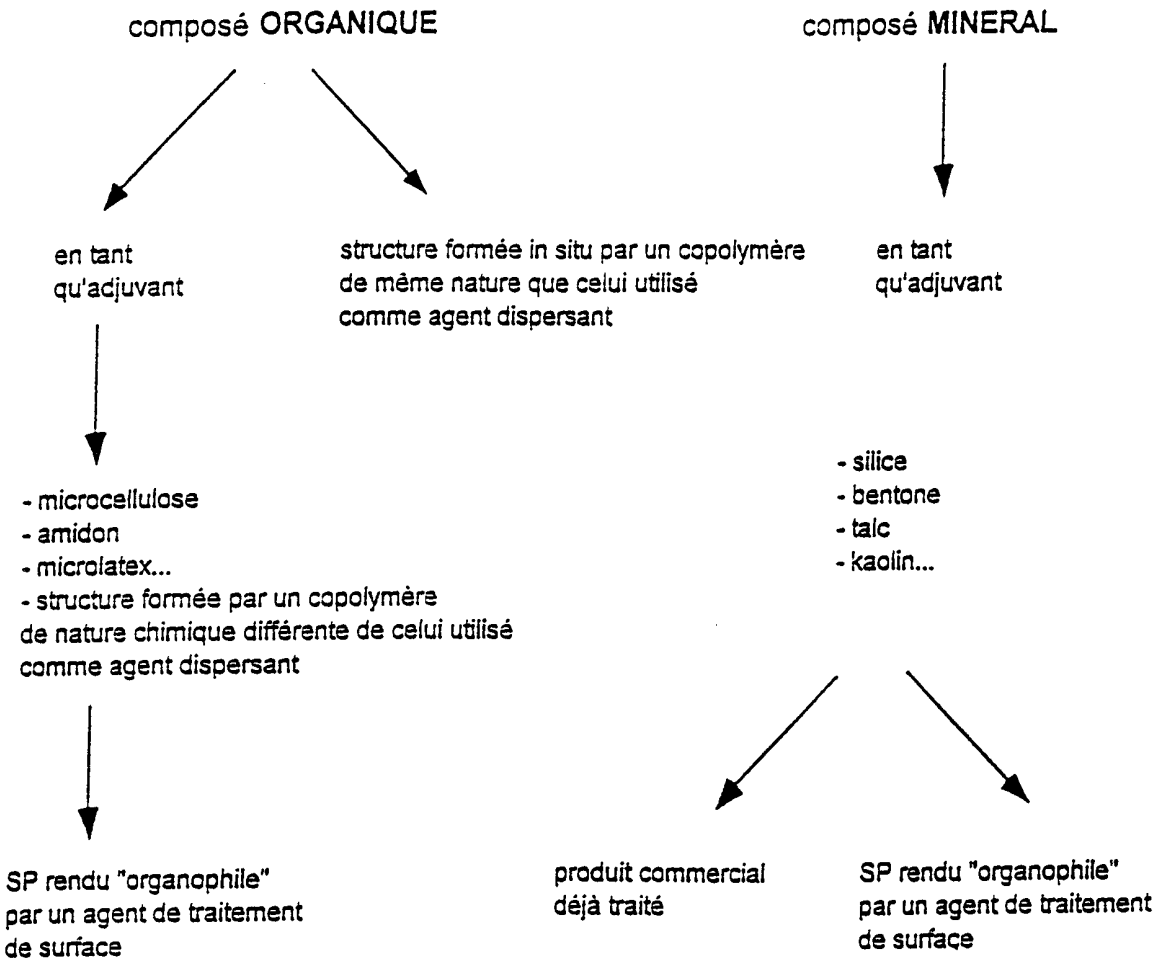

composé ORGANIQUE
composé MINERAL
en tant qu'adjuvant
structure formée in situ par un copolymère de même nature que celui utilisé comme agent dispersant
en tant qu'adjuvant
- microcellulose
- amidon
- microlatex...
- structure formée par un copolymère de nature chimique différente de celui utilisé comme agent dispersant
- silice
- bentone
- talc
- kaolin...
SP rendu "organophile" par un agent de traitement de surface
produit commercial déjà traité
SP rendu "organophile" par un agent de traitement de surface

FIGURE 4

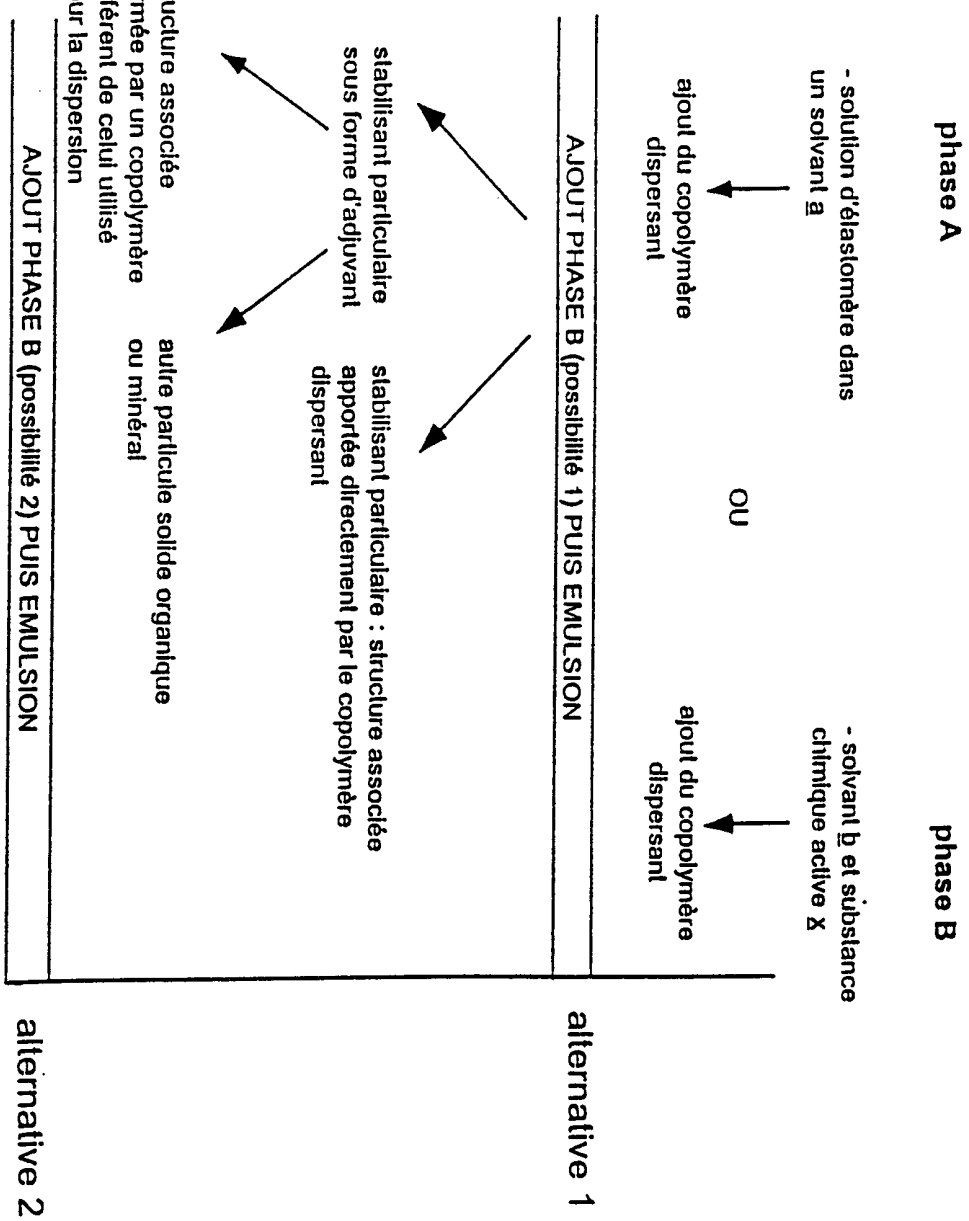

phase A
phase B
- solution d'élastomère dans un solvant a
ajout du copolymère dispersant
OU
- solvant b et substance chimique active X
ajout du copolymère dispersant
AJOUT PHASE B (possibilité 1) PUIS EMULSION
alternative 1
stabilisant particulaire sous forme d'adjuvant
stabilisant particulaire : structure associée apportée directement par le copolymère dispersant
autre particule solide organique ou minéral
structure associée formée par un copolymère différent de celui utilisé pour la dispersion
AJOUT PHASE B (possibilité 2) PUIS EMULSION
alternative 2

FIGURE 5

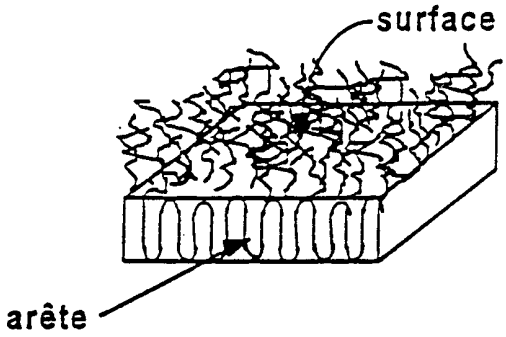


FIGURE 6

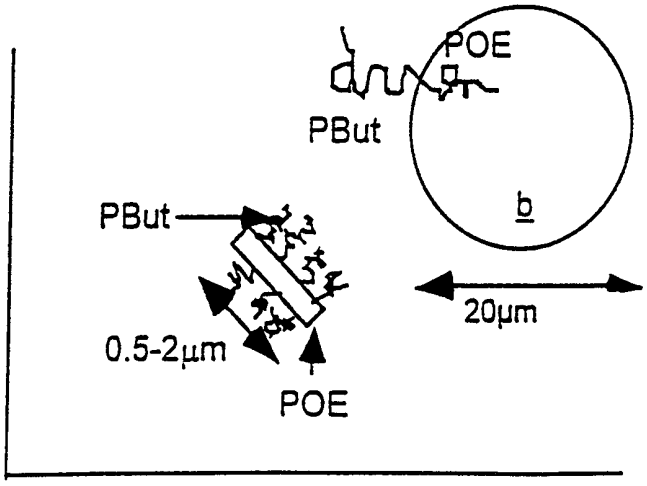


FIGURE 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/FR 99/00586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08J3/215 A61L31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 17453 A (HUTCHINSON) 29 June 1995 cited in the application see claims 1-24	1,27-37
A	EP 0 771 837 A (HUTCHINSON) 7 May 1997 see claims 1,21,28-31	1,27-37
A	E.K.LIN ET AL.: "Semicrystalline Diblock Copolymer Platelets in Dilute Solution" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 12, 1996, pages 4432-4441, XP002104880 cited in the application see paragraph 5, abstract	

☐ 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	Date of mailing of the international search report
4 June 1999	21/06/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Hallemeesch, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/FR 99/00586

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9517453 A	29-06-1995	FR 2714386 A	30-06-1995
		CA 2156267 A	29-06-1995
		EP 0687283 A	20-12-1995
		JP 8507572 T	13-08-1996
		US 5804628 A	08-09-1998
EP 771837 A	07-05-1997	FR 2740777 A	09-05-1997
		JP 9208715 A	12-08-1997
		US 5883155 A	16-03-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 99/00586

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 C08J3/215 A61L31/00

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 C08J A61L

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 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	WO 95 17453 A (HUTCHINSON) 29 juin 1995 cité dans la demande voir revendications 1-24	1,27-37
A	EP 0 771 837 A (HUTCHINSON) 7 mai 1997 voir revendications 1,21,28-31	1,27-37
A	E.K.LIN ET AL.: "Semicrystalline Diblock Copolymer Platelets in Dilute Solution" MACROMOLECULES, vol. 29, no. 12, 1996, pages 4432-4441, XP002104880 cité dans la demande voir paragraph 5, résumé	

☐ 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
4 juin 1999	21/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
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	Hallemeesch, A

1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No
PCT/FR 99/00586

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9517453 A	29-06-1995	FR 2714386 A	30-06-1995
		CA 2156267 A	29-06-1995
		EP 0687283 A	20-12-1995
		JP 8507572 T	13-08-1996
		US 5804628 A	08-09-1998
EP 771837 A	07-05-1997	FR 2740777 A	09-05-1997
		JP 9208715 A	12-08-1997
		US 5883155 A	16-03-1999