



(11) **EP 1 365 666 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention
de la délivrance du brevet:
21.04.2010 Bulletin 2010/16

(51) Int Cl.:
A41D 19/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **02710078.3**

(86) Numéro de dépôt international:
PCT/FR2002/000009

(22) Date de dépôt: **03.01.2002**

(87) Numéro de publication internationale:
WO 2002/052965 (11.07.2002 Gazette 2002/28)

(54) **GANT A HAUTE PERFORMANCE MECANIQUE, AINSI QU'A HAUTE RESISTANCE AUX PRODUITS CHIMIQUES ET/OU A LA RADIOLYSE, ET SON PROCEDE DE FABRICATION**

HANDSCHUH MIT HOHER MECHANISCHER LEISTUNG UND HOHER FESTIGKEIT GEGENÜBER CHEMISCHEN PRODUKTEN UND/ODER RADIOLYSE SOWIE VERFAHREN FÜR DESSEN HERSTELLUNG

GLOVE HAVING HIGH MECHANICAL PERFORMANCE, WITH HIGH RESISTANCE TO CHEMICAL PRODUCTS AND/OR RADIOLYSIS, AND METHOD FOR MAKING SAME

(84) Etats contractants désignés:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR**

(30) Priorité: **08.01.2001 FR 0100173**

(43) Date de publication de la demande:
03.12.2003 Bulletin 2003/49

(73) Titulaires:
• **HUTCHINSON**
75008 Paris (FR)
• **COMPAGNIE GENERALE DES MATIERES
NUCLEAIRES**
78140 Velizy Villacoublay (FR)

(72) Inventeurs:
• **HERBERT, Pascal**
F-60126 RIVECOURT (FR)
• **POIRIER, Jean-Marc**
F-60000 CHANTILLY (FR)
• **MAIGRE, Didier**
F-84120 PERTUIS (FR)

- **LARMIGNY, Jean-Philippe**
F-07700 SAINT JUST D'ARDECHE (FR)
- **GILLET, Bruno**
F-92290 CHATENAY MALABRY (FR)
- **BLANCHER, Jérôme**
F-84100 ORANGE (FR)
- **PELLUS, Gérard**
F-78160 AUFFARGIS (FR)
- **CHAMBRETTE, Pierre**
F-91370 VERRIERES-LE-BUISSON (FR)
- **ARSLAN, Marc**
F-30200 BAGNOLS-SUR-CEZE (FR)

(74) Mandataire: **Corizzi, Valérie et al**
Cabinet ORES,
36, rue de Saint Pétersbourg
75008 Paris (FR)

(56) Documents cités:
EP-A- 0 716 817 FR-A- 2 777 163
GB-A- 624 795 US-A- 1 769 977
US-A- 4 190 685 US-A- 4 526 828
US-A- 4 742 578 US-A- 4 833 733
US-A- 5 112 900 US-A- 5 259 069

EP 1 365 666 B1

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la publication de la mention de la délivrance du brevet européen au Bulletin européen des brevets, toute personne peut faire opposition à ce brevet auprès de l'Office européen des brevets, conformément au règlement d'exécution. L'opposition n'est réputée formée qu'après le paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

[0001] La présente invention se rapporte à un gant à haute performance mécanique, ainsi qu'à haute résistance aux produits chimiques et/ou à la radiolyse, et à un procédé de fabrication d'un tel gant.

[0002] Pour des applications dans l'industrie nucléaire, différents types de gants ont été décrits.

[0003] En particulier, le Brevet US 5 165 114 au nom de SIEMENS A.G. décrit des gants spécialement adaptés à être montés sur des boîtes à gants contenant du matériel radioactif. Ces gants sont constitués d'une superposition, de la face interne du gant vers la face externe, d'une couche de polyuréthane, d'une couche de caoutchouc (tel qu'un polyéthylène chlorosulfoné ou un copolymère d'éthylène et de propylène), d'une couche constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de polychloroprène (pour la protection contre la radioactivité), puis, à nouveau, d'une couche de caoutchouc et d'une couche de polyuréthane, les couches de caoutchouc empêchant que le polyuréthane ne réagisse avec l'oxyde de plomb. Ces gants, s'ils sont adaptés à la protection contre les rayonnements radioactifs, ne présentent toutefois pas de performances mécaniques satisfaisantes.

[0004] D'autre part, la Demande de Brevet FR 2 777 163 au nom de PIERCAN S.A. décrit des gants comprenant une couche de caoutchouc (par exemple un caoutchouc butyle), destinée à venir au contact de la main; et une couche de polyuréthane. Cette dernière assure la tenue mécanique du gant, alors que la couche de caoutchouc présente sur la face interne du gant prévient l'hydrolyse du polyuréthane lors du contact avec la main de l'utilisateur. De tels gants sont utilisables dans des boîtes à gants, notamment pour la manipulation de produits radioactifs. Ils présentent une résistance à la déchirure de 24 N et une résistance à la perforation de 55 N selon la norme NF EN 388.

[0005] Toutefois, les gants adaptés à la manipulation de produits radioactifs décrits ci-dessus ne présentent pas des performances mécaniques suffisantes. En particulier, leurs résistances à la perforation et à la déchirure ne permettent pas d'assurer une protection optimale de l'utilisateur.

[0006] Des gants de haute protection contre les risques de coupure ont par ailleurs été décrits dans le Brevet EP 0 716 817 au nom de la société HUTCHINSON. Ces gants comprennent, sur la face du gant destinée à couvrir la paume de la main, un matériau de haute résistance à la coupure (tel qu'un tricot de fibres para-aramides), tandis que la face du gant destinée à couvrir le dos de la main est constituée par un textile élastique de fibres organiques naturelles ou synthétiques (tel qu'un tricot de fibres de coton). Sur tout ou partie de sa surface externe, le gant peut également être enduit d'un élastomère, par trempages successifs du gant dans une dispersion aqueuse dudit élastomère, de façon à imperméabiliser les fibres décrites ci-dessus vis-à-vis de certains agents, tels que les huiles ou les produits aqueux, ainsi qu'à éviter

l'usure précoce ou la détérioration de ces fibres lors de la manipulation d'objets présentant des aspérités.

[0007] Afin de protéger efficacement les mains de l'utilisateur, il serait souhaitable d'utiliser des élastomères qui, outre leur rôle d'imperméabilisation et de protection du textile du milieu extérieur, présentent de bonnes propriétés mécaniques, notamment du point de vue de la résistance à la perforation et à la déchirure. Dans cette optique, il serait plus avantageux d'utiliser des élastomères issus de solutions, qui peuvent présenter de meilleures propriétés mécaniques que lorsqu'ils sont issus de dispersions aqueuses (par exemple dans le cas de certains polyuréthanes). Par ailleurs, certains élastomères ne peuvent être mis en oeuvre que sous forme de solutions et ne sont donc pas disponibles sous forme de dispersions aqueuses, comme c'est le cas par exemple des caoutchoucs butyles.

[0008] Or, le Brevet EP 0 716 817 ne décrit l'enduction d'un textile que par des élastomères sous forme de dispersions aqueuses, par trempages successifs du textile dans ces dispersions aqueuses. Comme cela est connu de l'Homme de l'art, le trempage direct d'un textile dans une solution d'élastomère est en effet à prohiber, puisqu'il impliquerait, eu égard au fort pouvoir pénétrant des solutions d'élastomère, une inclusion complète du textile (sur toute son épaisseur) dans l'élastomère. Ceci résulterait en une perte de la souplesse du textile. Les gants ainsi obtenus seraient d'un port particulièrement inconfortable pour l'utilisateur, leur manque de souplesse les rendant impropres à suivre les mouvements de la main et des doigts.

[0009] De même, le brevet américain n°4,742,578 décrit des gants chirurgicaux constitués d'une couche d'un latex de caoutchouc synthétique sur laquelle est collé un revêtement textile. La fabrication de ces gants se fait en deux étapes :

- 1) trempage d'une forme dans un latex puis séchage et vulcanisation, puis,
- 2) collage des morceaux de textile sur les parties sensibles.

[0010] Le gant ainsi obtenu peut être à nouveau trempé dans un latex. Il peut aussi être retourné. Ces gants présentent une résistance mécanique et une résistance chimique insuffisantes. En outre, la résistance aux rayonnements radioactifs n'est ni mentionnée ni suggérée dans ce document.

[0011] Le document US 1,769,977 décrit un gant constitué d'un support textile et renforcé au niveau de la paume et des doigts par un caoutchouc. Une imperméabilisation du gant par une dispersion de caoutchouc peut être prévue.

[0012] Le document US 4,190,685 décrit un gant de protection contre les contaminants chimiques. Ce gant est fabriqué par un procédé qui comprend les étapes de :

- revêtement d'une forme par un textile,

- trempage dans un latex d'élastomère,
- trempage dans un caoutchouc butyle.

[0013] Le document US 4,526,828 décrit un gant de protection comportant un support textile, une couche de fibres de renforcement et une épaisseur d'un matériau élastomère à base de latex qui enrobe les fibres de renforcement et adhère au support.

[0014] Le document GB-624,795 décrit un gant de protection à haute résistance chimique et mécanique qui est préparé par trempage d'une forme revêtue d'un textile dans une pâte PVC.

[0015] Le document US-5,112,900 décrit la fabrication de gants en élastomère à partir d'une solution d'élastomère. Une forme est trempée dans une solution d'élastomère, retirée et séchée.

[0016] Enfin, le brevet américain n°5,259,069 décrit des gants chirurgicaux constitués d'un gant interne en matériau élastique. Ce gant interne étant recouvert d'un second gant en matériau élastique scellé par endroits au gant interne, des morceaux de textile étant placés entre les deux gants élastiques, ces morceaux de textile étant susceptibles de se déplacer entre les deux gants. Le document enseigne la préparation des gants par trempage d'une forme dans un bain de latex. Ces gants présentent des propriétés de résistance chimique et mécanique insuffisantes et la résistance aux rayonnements radioactifs n'est ni mentionnée ni suggérée dans ce document.

[0017] Au vu des inconvénients des gants décrits dans l'art antérieur, le but de l'invention est de pourvoir à un gant qui présente de hautes performances mécaniques, en particulier en ce qui concerne la résistance à la perforation et à la déchirure, tout en étant adapté à la manipulation de produits radioactifs et/ou de produits chimiques.

[0018] Ces buts sont atteints par l'association d'une couche de textile à haute résistance mécanique avec une ou plusieurs couches d'élastomères sélectionnés pour leur haute résistance chimique et/ou pour leur résistance à la radiolyse. A cet effet, on utilise, de façon surprenante, des élastomères sous forme de solutions dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau, types d'élastomères que l'Homme de l'art ne savait pas, jusqu'à présent, associer à un textile.

[0019] L'invention a donc pour objet un gant à haute performance mécanique, ainsi qu'à haute résistance aux produits chimiques et/ou à la radiolyse comprenant :

- une ou plusieurs couches d'élastomères, identiques ou différents,
- cette ou ces couches étant renforcée(s), sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface interne du gant, par un textile à haute résistance mécanique, l'élastomère pénétrant de façon partielle dans l'épaisseur de la couche de textile, ce gant étant caractérisé en ce que cette ou ces couches d'élastomères sont obtenues à partir de solutions desdits

élastomères dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau.

[0020] Au sens de la présente invention, on entend par « gant résistant à la radiolyse » un gant dans lequel on ne détecte, de façon visuelle et après plusieurs mois d'utilisation (au minimum après 3 mois, avantageusement après 12 à 36 mois ou au-delà), aucune dégradation sous l'action de rayonnements radioactifs, à savoir aucune apparition de craquelures dans la structure du gant.

[0021] Par « gant résistant aux produits chimiques », on entend un gant qui permet la manipulation de produits avec lesquels l'utilisateur doit éviter tous contacts, par exemple des produits agressifs pour la peau ou dont le contact est dangereux (préparations virales, agents chimiques corrosifs par exemple).

[0022] On entend par « solution d'élastomère » un élastomère sous forme liquide se présentant en une seule phase continue, par opposition aux dispersions aqueuses d'élastomère (ou latex).

[0023] Par « surface interne du gant », on entend la surface du gant destinée à venir en contact avec la main de l'utilisateur.

[0024] Par « textile à haute résistance mécanique », on entend un textile présentant de bonnes résistances à la perforation et à la déchirure, appréciées selon la norme NF EN 388. En ce qui concerne le niveau de résistance à la coupure, il dépend de la nature du textile choisi, du diamètre des fibres et de la taille des mailles du textile, dans le cas où les fibres du textile sont tricotées.

[0025] Selon la norme NF EN 388, les niveaux de résistance à la perforation, à la coupure et à la déchirure font intervenir des caractéristiques mécaniques distinctes, puisqu'ils correspondent à la résistance à des sollicitations mécaniques de différents types, à savoir, respectivement, la résistance au contact avec un objet pointu, la résistance au contact avec un objet tranchant, et la capacité d'un échantillon présentant une entaille à ne pas se déchirer plus encore à partir de cette entaille.

[0026] Dans le gant conforme à l'invention, ledit textile à haute résistance mécanique consiste en des fibres naturelles ou synthétiques, sélectionnées parmi les fibres de polyéthylène haute ténacité, de polyester haute ténacité, de polyaramide (tel que le KEVLAR®), de polyamide, de viscose et leurs mélanges, tissées ou tricotées.

[0027] Quant aux élastomères, ils peuvent être sélectionnés dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyéthylènes chlorosulfonés (par exemple le produit commercialisé sous la marque HYPALON® par Du Pont De Nemours, France), les polychloroprènes (par exemple le produit commercialisé sous la marque NEOPRENE® par Du Pont De Nemours, France), les caoutchoucs butyles, les polyisoprènes synthétiques ou naturels, les alcools polyvinyliques et leurs mélanges.

[0028] Ces exemples ne sont toutefois pas limitatifs : de façon générale, tout élastomère apte à être mis en solution dans un solvant organique ou dans l'eau et à former un film après évaporation du solvant pourrait être

utilisé.

[0029] Le fait d'utiliser des élastomères sous forme de solutions permet avantageusement de sélectionner des élastomères qui présentent de meilleures propriétés mécaniques que s'ils provenaient de dispersions aqueuses (dans le cas de certains polyuréthanes par exemple), ou d'utiliser des élastomères appartenant à la même famille chimique mais de structures différentes que ceux qui existent sous forme de dispersions aqueuses (par exemple dans le cas des polychloroprènes). Par ailleurs, certains élastomères ne sont pas disponibles sous forme de dispersions aqueuses mais ne peuvent être mis en oeuvre que sous forme de solutions, par exemple dans le cas des caoutchoucs butyles.

[0030] Selon la nature de l'élastomère choisi, le gant conforme à l'invention peut présenter, outre une haute performance mécanique, une haute résistance aux produits chimiques et/ou à la radiolyse. A titre d'exemples, parmi les élastomères cités ci-dessus, l'utilisation des polyuréthanes, des polyéthylènes chlorosulfonés et des polychloroprènes permet d'obtenir un gant résistant à la radiolyse. Les polyéthylènes chlorosulfonés, les alcools polyvinyliques et les polyisoprènes (y compris le caoutchouc naturel) confèrent également au gant conforme à l'invention une excellente résistance chimique aux liquides (eau, huiles, solvants). Si une résistance chimique aux gaz est recherchée, alors l'utilisation des caoutchoucs butyles est recommandée.

[0031] Selon un mode de réalisation avantageux du gant conforme à l'invention, ce dernier comprend:

- une ou plusieurs couches de polyuréthane, obtenues à partir d'une solution dudit polyuréthane dans un ou plusieurs solvants organiques,
- ces couches étant renforcées, sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface interne du gant, par un textile à haute résistance mécanique.

[0032] De préférence, ladite solution de polyuréthane comprend au moins un solvant polaire.

[0033] Un tel gant est résistant à la radiolyse et peut donc être utilisé dans un environnement radioactif.

[0034] Dans les gants conformes à l'invention, l'épaisseur totale des couches d'élastomères est de préférence comprise entre 0,3 et 1 mm.

[0035] Les gants selon l'invention, quelle que soit la nature des couches élastomériques, présentent avantageusement une résistance à la perforation d'au moins 150 N et une résistance à la déchirure pantalon d'au moins 75 N, mesurées selon la norme NF EN 388 (soit, selon cette norme, un niveau 4 de résistance à la perforation et à la déchirure pantalon).

[0036] Les gants selon l'invention présentent, en outre, une excellente tenue au vieillissement thermique et sont parfaitement étanches, au sens de la norme NF EN 374-2.

[0037] La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un gant tel que défini ci-des-

sus, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) trempage d'un moule, au moins une fois, dans une ou plusieurs solutions, identiques ou différentes, d'un ou de plusieurs élastomères dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau,
- b) application, sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface de ladite au moins une couche d'élastomère, telle qu'obtenue à l'issue de l'étape précédente, d'une couche de textile à haute résistance mécanique, une étape de séchage de l'ensemble moule/élastomère/textile puis
- c) retrait du gant par retournement.

[0038] Dans ce procédé, les solvants organiques et le textile à haute résistance mécanique sont tels que définis ci-dessus en rapport avec le gant conforme à l'invention.

[0039] En fonction de l'épaisseur finale souhaitée pour les couches d'élastomères, l'étape a) de trempage du moule dans des solutions d'élastomères peut être répétée jusqu'à 20 fois, par exemple de 6 à 20 fois. Auquel cas, chaque couche d'élastomère est séchée, au moins partiellement, avant de tremper à nouveau le moule dans une solution d'élastomère.

[0040] Le procédé comprenant le trempage dans plusieurs solutions d'élastomères peut comprendre, préalablement à l'étape b), une étape a') de séchage de chaque couche d'élastomère obtenue sur ledit moule lors de l'étape a).

[0041] Selon un mode de mise en oeuvre avantageux du procédé conforme à l'invention, ladite couche de textile à haute résistance mécanique appliquée lors de l'étape b) est préalablement imprégnée d'eau comprenant éventuellement un tensioactif non-ionique, ou bien d'au moins un solvant de l'élastomère qui est directement en contact avec ladite couche de textile.

[0042] En variante, le procédé conforme à l'invention peut comprendre, entre les étapes b) et c), une étape b') d'imprégnation de la couche de textile à haute résistance mécanique par au moins un solvant de l'élastomère qui est directement en contact avec ladite couche de textile.

[0043] L'imprégnation du textile par le solvant peut par exemple être effectuée par application à la brosse ou au pinceau, ou bien par pulvérisation du solvant sur la couche de textile. Cette imprégnation peut également être effectuée par immersion dans au moins un solvant dudit élastomère :

- soit de l'ensemble moule / élastomère / textile à haute résistance mécanique, dans le cas où l'imprégnation du textile par un solvant est effectuée entre les étapes b) et c),
- soit du textile seul, dans le cas où l'imprégnation du textile par un solvant est effectuée préalablement à l'étape b).

[0044] Le solvant utilisé pour imprégner le textile per-

met de rendre ce dernier solidaire des couches d'élastomère : il permet en effet de dissoudre partiellement la surface de l'élastomère au contact du textile, aboutissant à une adhésion à l'interface entre l'élastomère et le textile.

[0045] Au vu des différentes caractéristiques du procédé conforme à l'invention, telles que décrites ci-dessus, ce dernier peut donc comprendre la succession d'étapes suivantes :

- a) trempage d'un moule, au moins une fois, dans une ou plusieurs solutions, identiques ou différentes, d'un ou de plusieurs élastomères dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau,
- a') séchage de chaque couche d'élastomère obtenue sur le moule lors de l'étape a),
- b) application, sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface desdites couches d'élastomères, telles qu'obtenues à l'issue de l'étape précédente, d'une couche de textile à haute résistance mécanique, ledit textile pouvant être imbibé d'eau comprenant éventuellement un tensioactif non-ionique,
- b') imprégnation de la couche de textile à haute résistance mécanique par au moins un solvant de l'élastomère qui est directement en contact avec ladite couche de textile,
- c') séchage de l'ensemble moule / élastomère / textile à haute résistance mécanique obtenu à l'issue de l'étape précédente, puis
- c) retrait du gant par retournement.

[0046] Le procédé conforme à l'invention peut également comprendre la succession d'étapes suivantes :

- a) trempage d'un moule, au moins une fois, dans une ou plusieurs solutions, identiques ou différentes, d'un ou de plusieurs élastomères dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau,
- a') séchage de chaque couche d'élastomère obtenue sur le moule lors de l'étape a),
- b) application, sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface desdites couches d'élastomères, telles qu'obtenues à l'issue de l'étape précédente, d'une couche de textile à haute résistance mécanique, ce textile étant imprégné par au moins un solvant de l'élastomère qui est directement en contact avec ladite couche de textile,
- c') séchage de l'ensemble moule / élastomère / textile à haute résistance mécanique obtenu à l'issue de l'étape précédente, puis
- c) retrait du gant par retournement.

[0047] Les élastomères mis en oeuvre dans le procédé conforme à l'invention peuvent être sélectionnés dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyéthylènes chlorosulfonés, les polychloroprènes, les caoutchoucs butyles, les polyisoprènes synthétiques ou naturels, les alcools polyvinyliques et leurs mélanges.

[0048] Le procédé conforme à l'invention permet de renforcer, par un textile, une ou plusieurs couches d'élastomères provenant de solutions desdits élastomères dans un solvant organique ou dans l'eau. Un tel procédé pallie les carences des procédés de fabrication de gants connus jusqu'à présent.

[0049] En effet, aucune méthode qui permette de renforcer, par un textile, une couche d'élastomère provenant d'une solution dudit élastomère dans un solvant organique ou dans l'eau, et ce sans enrober la totalité des fibres du textile (ce qui résulterait en une perte de souplesse du textile), n'est décrite dans l'art antérieur : les méthodes proposées consistent à imbiber un textile, placé sur un moule de forme désirée, d'une solution coagulante, puis à tremper le textile dans une dispersion aqueuse d'élastomère, qui va coaguler à la surface du textile sans pénétrer dans toute son épaisseur, comme décrit par exemple dans le Brevet EP 0 716 817. Une étape d'élimination de la solution coagulante est ensuite nécessaire avant de vulcaniser le gant et de l'extraire du moule.

[0050] D'autres méthodes, qui consistent à fabriquer le gant « à l'envers », c'est-à-dire à former les couches d'élastomères, puis à faire adhérer un textile à leur surface à l'aide d'un adhésif et d'un agent lubrifiant, nécessitent également l'utilisation d'élastomères en dispersions aqueuses, comme décrit dans le Brevet US 4 283 244.

[0051] De façon particulièrement avantageuse, le procédé conforme à l'invention permet donc de réaliser, par la technique du trempage, des gants comprenant des couches d'élastomères provenant de solutions desdits élastomères, renforcées par une couche de textile. La succession originale des étapes selon le procédé conforme à l'invention permet de limiter l'interpénétration entre l'élastomère et le textile lorsque ces deux matériaux sont mis en contact, lors de l'étape b) du procédé. L'élastomère ne pénètre que partiellement dans l'épaisseur de la couche de textile à haute résistance mécanique, prévenant l'enrobage de la totalité des mailles du textile par l'élastomère. Le textile reste donc souple et conserve ses propriétés mécaniques. Ceci permet d'obtenir un gant d'une grande souplesse et d'un port confortable, propriétés indispensables pour que l'utilisateur puisse effectuer des tâches minutieuses tout en conservant des gestes d'une grande précision.

[0052] En particulier, il est à noter que selon l'invention, il est possible de fabriquer des gants sans qu'aucun produit de type adhésif n'intervienne dans la fixation du textile sur l'élastomère. C'est un avantage important dans le cas où le gant est utilisé pour la manipulation de produits radioactifs, car les produits de type adhésifs sont généralement sensibles à la radiolyse. Lorsqu'un gant est constitué d'un textile et d'un élastomère associés par l'intermédiaire d'un adhésif, la dégradation de l'adhésif par radiolyse est susceptible de faire perdre au gant ses propriétés protectrices.

[0053] En outre, les gants selon l'invention permettent d'obtenir une protection de la totalité de la main et sont

dotés d'une souplesse permettant de conserver à la main toute sa dextérité lors de la manipulation d'objets.

[0054] L'invention a également pour objet l'utilisation du gant tel que défini précédemment pour la manipulation de matériaux radioactifs ou de produits chimiques dangereux, tels que des produits chimiques agressifs ou du matériel biologique.

[0055] L'invention a, en outre, pour objet une boîte à gants, c'est-à-dire une enceinte close pour la manipulation de produits nécessitant d'être isolés du milieu extérieur, ou de produits avec lesquels l'utilisateur ou le manipulateur ne doit pas se trouver en contact, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un gant tel que défini précédemment.

[0056] 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 détaillés de fabrication de gants conformes à l'invention. 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 : Fabrication d'un gant conforme à l'invention résistant à la radiolyse.

[0057] Un gant conforme à l'invention comprenant une, couche de polyuréthane renforcée par une couche de textile, à savoir le DYNEEMA® (textile de polyéthylène haute ténacité commercialisé par la société DSM), est obtenu par le procédé décrit ci-dessous.

[0058] On effectue d'abord une étape de trempage d'un moule, de la forme et aux dimensions d'une main, dans une solution de polyuréthane dans un solvant organique, tel que le N,N-diméthylacétamide, la diméthylformamide ou le tétrahydrofurane, ou dans un mélange de plusieurs solvants organiques.

[0059] Tout polyuréthane connu d'un Homme de l'art apte à être mis en solution dans un solvant organique et à former un film après évaporation du solvant pourrait être utilisé. A titre d'exemples, on peut citer un polyuréthane de type polyester ou polyéther, aromatique ou aliphatique. Ces exemples ne sont toutefois pas limitatifs et, outre les caractéristiques de solubilité et les propriétés filmogène décrites ci-dessus, tout polyuréthane présentant un module à 20% d'allongement inférieur à 3 MPa, un module à 100% d'allongement inférieur à 7 MPa, une résistance à la rupture supérieure à 20 MPa et un allongement à la rupture supérieur à 400% pourrait être utilisé.

[0060] Quant au moule, il est, de façon classique, réalisé en céramique ou en métal.

[0061] Le trempage du moule dans la solution de polyuréthane est réitéré 6 à 20 fois, chaque couche de polyuréthane obtenue sur le moule étant partiellement séchée, par exemple dans une étuve à une température comprise entre 20 et 130°C, de préférence de 60°C, pendant un temps compris entre 1 et 300 minutes, de préférence de 60 minutes, avant de tremper à nouveau le

moule dans la solution de polyuréthane. Les températures et durées indiquées ici sont fonction du solvant du polyuréthane et du type de polyuréthane utilisés.

[0062] Lors de chaque opération de trempage, le moule est maintenu entre 3 et 30 minutes, de préférence 10 minutes, dans la solution de polyuréthane.

[0063] La couche de polyuréthane ainsi obtenue sur le moule, après un ou plusieurs trempages du moule dans la solution de polyuréthane, est ensuite complètement séchée, par exemple dans une étuve à une température comprise entre 20 et 130°C (de préférence de 80°C) et pendant un temps compris entre 2 et 24 heures (de préférence pendant 5 heures), la température et la durée choisies étant fonction du solvant et du type de polyuréthane utilisés.

[0064] Un textile à haute résistance mécanique, en l'occurrence le DYNEEMA®, est imbibé d'eau, l'eau comprenant éventuellement jusqu'à 50% d'un tensioactif non-ionique, par exemple éthoxylé. Ce textile est appliqué sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface de la couche de polyuréthane telle qu'obtenue ci-dessus, l'application du textile sur le polyuréthane étant facilitée par la présence d'eau dans le textile et, éventuellement, par la présence du tensioactif.

[0065] Il est possible, par exemple, d'appliquer le textile uniquement sur la partie de la couche de polyuréthane correspondant à la main de l'utilisateur, sans recouvrir la partie de la couche de polyuréthane correspondant à l'avant-bras de l'utilisateur. Il est également possible d'appliquer le textile en une pluralité de régions bien définies sur la couche de polyuréthane, par exemple sur la région correspondant à la face interne de la main, au niveau de la paume de la main et le long des régions correspondant aux doigts de l'utilisateur.

[0066] Un solvant dudit polyuréthane est ensuite appliqué au contact de la couche de DYNEEMA®, par exemple par immersion, dans au moins un solvant dudit polyuréthane (tel que le N,N-diméthyl-acétamide, la diméthylformamide ou le tétrahydrofurane), de l'ensemble moule / polyuréthane / textile à haute résistance mécanique.

[0067] Le séchage, à une température comprise entre 20, et 100°C (de préférence de 70°C), de l'ensemble moule / polyuréthane / textile à haute résistance mécanique obtenu ci-dessus permet l'adhésion du textile au polyuréthane, à l'interface entre ces deux matériaux. Le solvant du polyuréthane appliqué au contact de la couche de DYNEEMA® induit en effet une dissolution partielle de la surface de cet élastomère, qui devient ainsi apte à adhérer avec le textile, les couches de textile et de polyuréthane adhérant intimement l'une à l'autre après évaporation totale du solvant.

[0068] Le gant est enfin retiré du moule par simple retournement. On obtient un gant qui résiste à la radiolyse pendant au moins 24 mois.

[0069] Dans l'exemple de fabrication d'un gant résistant à la radiolyse qui vient d'être décrit ci-dessus, il serait également possible de tremper le moule, en premier lieu,

dans une solution d'un élastomère choisi pour ses propriétés de résistance aux produits chimiques, selon le même protocole que celui décrit ci-dessus en rapport avec le polyuréthane, puis de tremper le moule dans une solution de polyuréthane ou d'un autre élastomère résistant à la radiolyse, avant d'appliquer un textile à haute résistance mécanique sur la couche de polyuréthane. On obtiendrait ainsi un gant conforme à l'invention comprenant deux couches d'élastomères différents, le gant étant à la fois résistant à la radiolyse et aux produits chimiques.

Revendications

1. Gant à haute performance mécanique, ainsi qu'à haute résistance aux produits chimiques et/ou à la radiolyse comprenant :

- une ou plusieurs couches d'élastomères, identiques ou différents,
- cette ou ces couches étant renforcée(s), sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface interne du gant, par un textile à haute résistance mécanique choisi parmi des fibres naturelles ou synthétiques, sélectionnées parmi les fibres de polyéthylène haute ténacité, de polyester haute ténacité, de polyaramide, de polyamide, de viscose et leurs mélanges, tissées ou tricotées, l'élastomère pénétrant de façon partielle dans l'épaisseur de la couche de textile à haute résistance mécanique, ce gant étant **caractérisé en ce que** cette ou ces couches d'élastomères sont obtenues à partir de solutions desdits élastomères dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau.

2. Gant selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** lesdits élastomères sont sélectionnés dans le groupe constitué par les polyuréthanes, les polyéthylènes chlorosulfonés, les polychloroprènes, les caoutchoucs butyles, les polyisoprènes synthétiques ou naturels, les alcools polyvinyliques et leurs mélanges.

3. Gant selon la revendication 2, **caractérisé en ce que** l'élastomère est sélectionné parmi les polyuréthanes.

4. Gant selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 précédentes, **caractérisé en ce que** l'épaisseur totale de la ou des couche(s) d'élastomère(s) est comprise entre 0,3 et 1 mm.

5. Gant selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une résistance à la perforation d'au moins 150 N.

6. Gant selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 précédentes, **caractérisé en ce qu'il** présente une résistance à la déchirure pantalon d'au moins 75 N.

7. Gant selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 **caractérisé en ce qu'il** est résistant aux rayonnements radioactifs pendant une durée d'au moins 3 mois dans un test de détection visuelle.

8. Procédé de fabrication d'un gant défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7 précédentes, **caractérisé en ce qu'il** comprend les étapes suivantes :

- a) trempage d'un moule, au moins une fois, dans une ou plusieurs solutions, identiques ou différentes, d'un ou de plusieurs élastomères dans un ou plusieurs solvants organiques ou dans l'eau,

- b) application, sur une ou plusieurs parties ou sur la totalité de la surface de ladite au moins une couche d'élastomère, telle qu'obtenue à l'issue de l'étape précédente, d'une couche de textile à haute résistance mécanique choisie parmi : des fibres naturelles ou synthétiques, sélectionnées parmi les fibres de polyéthylène haute ténacité, de polyester haute ténacité, de polyaramide, de polyamide, de viscose et leurs mélanges, tissées ou tricotées, une étape de séchage de l'ensemble moule / élastomère / textile

- c) retrait du gant par retournement.

9. Procédé selon la revendication 8 comprenant le trempage dans plusieurs solutions d'élastomères, **caractérisé en ce qu'il** comprend, préalablement à l'étape b), une étape a') de séchage de chaque couche d'élastomère obtenue sur ledit moule lors de l'étape a).

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, **caractérisé en ce que** ladite couche de textile à haute résistance mécanique appliquée lors de l'étape b) est préalablement imprégnée d'eau comprenant éventuellement un tensioactif non-ionique, ou bien d'au moins un solvant de l'élastomère qui est directement en contact avec ladite couche de textile.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, **caractérisé en ce qu'il** comprend, entre les étapes b) et c), une étape b') d'imprégnation de la couche de textile à haute résistance mécanique par au moins un solvant de l'élastomère qui est directement en contact avec ladite couche de textile.

12. Utilisation d'un gant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comportant une ou plusieurs cou-

ches d'élastomères sélectionnés parmi : les polyuréthanes, les polyéthylènes chlorosulfonés, les polychloroprènes pour protéger la main d'un individu lors de la manipulation de matériaux radioactifs.

13. Utilisation du gant selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 comportant une ou plusieurs couches d'élastomères choisis parmi : les polyéthylènes chlorosulfonés, les alcools polyvinyliques, les polyisoprènes, les caoutchoucs butyles, pour protéger la main d'un individu lors de la manipulation de produits chimiques ou de matériel biologique.

14. Boîte à gants, **caractérisée en ce qu'**elle comprend au moins un gant tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.

Claims

1. Glove having high mechanical performance, and also high resistance to chemical products and/or to radiolysis, comprising:

- one or more layers of elastomers, which are identical or different,
- that or those layers being reinforced, over one or more portions or all of the internal surface of the glove, by a textile of high mechanical strength chosen from natural or synthetic fibres, selected from fibres of high-tenacity polyethylene, high-tenacity polyester, polyaramide, polyamide, viscose and mixtures thereof, which are woven or knitted, the elastomer penetrating partially into the thickness of the layer of textile of high mechanical strength, the glove being **characterised in that** that or those layers of elastomers are obtained from solutions of the elastomers in one or more organic solvents or in water.

2. Glove according to claim 1, **characterised in that** the elastomers are selected from the group composed of polyurethanes, chlorosulphonated polyethylenes, polychloroprenes, butyl rubbers, synthetic or natural polyisoprenes, polyvinyl alcohols and mixtures thereof.

3. Glove according to claim 2, **characterised in that** the elastomer is selected from polyurethanes.

4. Glove according to any one of the preceding claims 1 to 3, **characterised in that** the total thickness of the layer(s) of elastomer(s) is from 0.3 to 1 mm.

5. Glove according to any one of the preceding claims 1 to 4, **characterised in that** it has a perforation strength of at least 150 N.

6. Glove according to any one of the preceding claims 1 to 5, **characterised in that** it has a trouser tear strength of at least 75 N.

7. Glove according to any one of claims 1 to 6, **characterised in that** it is resistant to radioactive radiation for a period of at least 3 months in a visual detection test.

8. Method for the manufacture of a glove defined in any one of the preceding claims 1 to 7, **characterised in that** it comprises the following steps:

- a) dipping a mould, at least once, in one or more identical or different solutions of one or more elastomers in one or more organic solvents or in water,
- b) applying, to one or more portions or all of the surface of the at least one layer of elastomer, as obtained at the end of the preceding step, a layer of textile of high mechanical strength chosen from: natural or synthetic fibres, selected from fibres of high-tenacity polyethylene, high-tenacity polyester, polyaramide, polyamide, viscose and mixtures thereof, which are woven or knitted,
- a step of drying the mould/elastomer/textile assembly
- c) withdrawing the glove by turning it inside out.

9. Method according to claim 8, comprising dipping in several solutions of elastomers, **characterised in that** it comprises, prior to step b), a step a') of drying each layer of elastomer obtained on the mould during step a).

10. Method according to either claim 8 or claim 9, **characterised in that** the layer of textile of high mechanical strength applied during step b) is impregnated beforehand with water optionally comprising a non-ionic surfactant, or with at least one solvent of the elastomer which is in direct contact with the layer of textile.

11. Method according to any one of claims 8 to 10, **characterised in that** it comprises, between steps b) and c), a step b') of impregnating the layer of textile of high mechanical strength with at least one solvent of the elastomer which is in direct contact with the layer of textile.

12. Use of a glove according to any one of claims 1 to 7 comprising one or more layers of elastomers selected from: polyurethanes, chlorosulphonated polyethylenes, and polychloroprenes for protecting the hand of an individual during the manipulation of radioactive materials.

13. Use of the glove according to any one of claims 1 to 7 comprising one or more layers of elastomers selected from: chlorosulphonated polyethylenes, polyvinyl alcohols, polyisoprenes, and butyl rubbers, for protecting the hand of an individual during the manipulation of chemical products or biological material.
14. Glove box, **characterised in that** it comprises at least one glove as defined in any one of claims 1 to 7.

Patentansprüche

1. Handschuh mit hoher mechanischer Festigkeit, hoher Resistenz gegenüber chemischen Produkten und/oder Radiolyse enthaltend:

- eine oder mehrere identische oder verschiedene Elastomerschichten;
- diese Schicht oder Schichten sind auf einem Teil oder auf mehreren Teilen oder auf der Gesamtheit der inneren Oberfläche des Handschuhs mit einem Textil mit hoher mechanischer Festigkeit verstärkt, ausgewählt aus natürlichen oder synthetischen Fasern, ausgewählt aus Polyethylenfasern hoher Festigkeit, Polyesterfasern hoher Festigkeit, Polyaramidfasern, Polyamidfasern, Viskosefasern und ihre Mischungen, gewebt oder gestrickt bzw. gewirkt, wobei das Elastomer teilweise in die Schichtdicke der Textilschicht mit hoher mechanischer Festigkeit eindringt, wobei der Handschuh **dadurch gekennzeichnet ist, dass** diese Elastomerschicht oder diese Elastomerschichten aus Lösungen der Elastomere in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln oder in Wasser erhalten werden.

2. Der Handschuh gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elastomere ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Polyurethanen, chlorsulfonylierten Polyethylenen, Polychloroprenen, Butylkautschuke, synthetischen oder natürlichen Polyisoprenen, Polyvinylalkoholen oder ihre Mischungen.

3. Der Handschuh gemäß Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Elastomer ausgewählt ist aus Polyurethanen.

4. Der Handschuh gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Gesamtdicke der Elastomerschicht oder der Elastomerschichten zwischen 0,3 und 1 mm beträgt.

5. Der Handschuh gemäß irgendeinem der vorherge-

henden Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser eine Festigkeit gegen Durchbohren von mindestens 150 N aufweist.

6. Der Handschuh gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser eine Reißfestigkeit von mindestens 75 N aufweist.

7. Der Handschuh gemäß irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieser gegen radioaktive Strahlung während einer Dauer von mindestens 3 Monaten resistent ist, geprüft anhand visueller Nachweise.

8. Verfahren zur Herstellung eines Handschuhs wie in irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7 definiert, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

- a) mindestens einmaliges Eintauchen einer Form in eine oder mehrere identische oder verschiedene Lösungen von einem oder mehreren Elastomeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln oder in Wasser;
- b) Aufbringen einer Textilschicht mit hoher mechanischer Festigkeit, ausgewählt aus natürlichen oder synthetischen Fasern, ausgewählt aus Polyethylenfasern hoher Festigkeit, Polyesterfasern hoher Festigkeit, Polyaramidfasern, Polyamidfasern, Viskosefasern und ihre Mischungen, gewebt oder gestrickt bzw. gewirkt, auf einen Teil oder auf mehrere Teile oder auf die gesamte Oberfläche der wenigstens einen Elastomerschicht, die durch den vorhergehenden Schritt erhalten wurde;

- einen Schritt des Trocknens des Form/Elastomer/Textil-Aufbaus;

- c) Abnahme des Handschuhs durch Umdrehen.

9. Das Verfahren gemäß Anspruch 8, enthaltend das Eintauchen in mehrere Elastomerlösungen, **dadurch gekennzeichnet, dass** dieses Verfahren vor Schritt b) einen Schritt a') der Trocknung einer jeden auf der Form gemäß Schritt a) erhaltenen Elastomerschicht beinhaltet.

10. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Textilschicht mit hoher mechanischer Festigkeit, die gemäß Schritt b) aufgebracht wurde, zuvor mit Wasser getränkt wurde, das gegebenenfalls eine nichtionische oberflächenaktive Substanz enthält, oder mit mindestens einem Lösungsmittel für das Elastomer, das direkt mit der Textilschicht in Kontakt steht.

11. Das Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Verfahren zwischen den Schritten b) und c) einen Schritt b') der Tränkung der Textilschicht mit hoher mechanischer Festigkeit enthält mit mindestens einem Lösungsmittel für das Elastomer, das direkt mit der Textilschicht in Kontakt steht. 5
12. Verwendung des Handschuhs gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend eine oder mehrere Elastomerschichten ausgewählt aus Polyurethanen, chlorsulfonylierten Polyethylenen, Polychloroprenen zum Schutz der Hand eines Individuums bei der Handhabung von radioaktiven Materialien. 10 15
13. Verwendung des Handschuhs gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend eine oder mehrere Elastomerschichten ausgewählt aus chlorsulfonylierten Polyethylenen, Polyvinylalkoholen, Polyisoprenen, Butylkautschuke zum Schutz der Hand eines Individuums bei der Handhabung von chemischen Produkten oder biologischem Material. 20 25
14. Handschuhschachtel, **dadurch gekennzeichnet, dass** diese mindestens einen wie in irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7 definierten Handschuh enthält. 25 30 35 40 45 50 55

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5165114 A [0003]
- FR 2777163 [0004]
- EP 0716817 A [0006] [0008] [0049]
- US 4742578 A [0009]
- US 1769977 A [0011]
- US 4190685 A [0012]
- US 4526828 A [0013]
- GB 624795 A [0014]
- US 5112900 A [0015]
- US 5259069 A [0016]
- US 4283244 A [0050]