

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①1 N° de publication : **2 918 436**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **07 56266**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **F 16 J 15/00 (2006.01)**

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 04.07.07.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 09.01.09 Bulletin 09/02.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *VALOIS SAS Société par actions simplifiée* — FR.

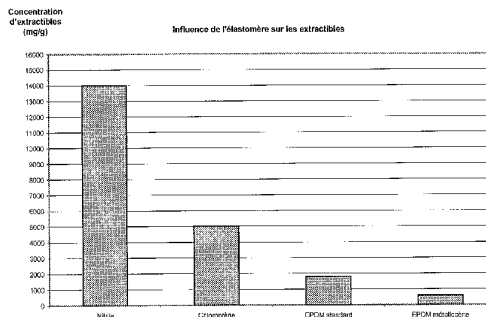
⑦2 Inventeur(s) : LEONE PATRICE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : CAPRI.

⑤4 JOINT DE VALVE OU DE POMPE.

⑤7 Joint de valve ou de pompe destiné à un dispositif de distribution de produit fluide, ledit joint comprenant au moins un élastomère obtenu par catalyse métallocène.



FR 2 918 436 - A1



La présente invention concerne un joint de valve et un dispositif de distribution de produit fluide comportant un tel joint.

Plus particulièrement, les joints de l'invention sont adaptés à être utilisés d'une part dans des dispositifs de distribution de produit fluide sous pression comportant une valve, notamment une valve doseuse, et d'autre part dans les  
5 dispositifs de distribution de produit fluide non pressurisés comportant une pompe.

Les joints utilisés dans le cadre de dispositifs de distribution de produit fluide sous pression, tels que des dispositifs aérosols, doivent satisfaire un certain  
10 nombre de conditions et remplir certaines exigences. Ainsi, ces joints doivent fournir de bonnes propriétés mécaniques, présenter des propriétés de gonflement appropriées au propulseur, fournir un coefficient de frottement adéquat, être étanches au propulseur et assurer une bonne résistance à l'humidité. Ces caractéristiques sont notamment particulièrement importantes pour les joints  
15 dynamiques qui forment l'étanchéité entre la soupape mobile de la valve et la chambre de valve qui contient la dose à expulser.

D'autre part, les joints utilisés dans des dispositifs de distribution de produit fluide non pressurisés, et notamment dans les pompes, doivent également satisfaire plusieurs conditions et remplir un certain nombre  
20 d'exigences. Ainsi, ces joints doivent présenter une bonne résistance à la chaleur, être imperméables aux gaz, et être évidemment non toxiques. Ils doivent aussi présenter une bonne tenue aux solutions, notamment aux solutions eau/éthanol. Ils doivent fournir une bonne résistance à l'humidité, aux agents chimiques, aux solvants, acides, bases et garantir une bonne tenue aux agents de conservation,  
25 tels que les ammoniums quaternaires, ainsi qu'une résistance à l'attaque microbiologique et aux solutions de sels minéraux.

Une mauvaise compatibilité chimique entre le joint et le produit contenu par le distributeur, peut entraîner des migrations entre le joint et le contenu.

Par exemple, vis-à-vis des formulations pharmaceutiques, avec lesquelles  
30 ces joints sont en contact, des extractibles peuvent être mis en évidence, qui sont des migrants potentiels. Parmi ces composés : des résidus d'oligomères, des

solvants résiduels, des agents de vulcanisation, antioxydants, lubrifiants, plastifiants, et autres produits peuvent être retrouvés.

Les fluides en contact avec le joint peuvent notamment avoir plusieurs types d'influences néfastes.

5 Le joint risque de subir une attaque chimique par des fluides en contact. Dans ce cas, il y a dégradation de la matière, le joint pouvant devenir cassant, mou ou parcouru de craquelures. Bien entendu, il y a alors risque de rupture d'étanchéité.

10 Par ailleurs, l'absorption par le joint du fluide en contact peut entraîner un gonflement du joint, ce qui peut avoir plusieurs conséquences, telles qu'une modification des propriétés de la matière du joint, une rigidification, une expulsion du joint par manque de place.

L'extraction d'un composant du joint par le fluide en contact peut aussi entraîner une modification des propriétés de la matière, et une diminution de la section du joint pouvant entraîner des fuites.

15 Les propriétés mécaniques, physico-chimiques tout autant que la compatibilité chimique sont à prendre en considération. La flexibilité du joint, sa résistance à la flexion répétée et sa résistance au frottement ont une influence considérable sur la longévité du joint.

20 Les propriétés d'élasticité, telles que la DRC (Déformation Rémanente à la Compression), peuvent influencer la bonne tenue du joint à une application particulière. La DRC est essentiellement une mesure de la capacité du joint à maintenir sa force d'étanchéité et donc à assurer sa fonction. La valeur de la DRC dépend des conditions de fonctionnement et de la durée.

25 La présente invention a donc pour but de fournir des joints de valve ou de pompe qui remplissent de manière optimale les exigences susmentionnées.

La présente invention a pour but de fournir un joint de valve ou de pompe permettant d'améliorer les propriétés élastiques, les propriétés d'étanchéité et la compatibilité du joint avec les principes actifs.

La présente invention a ainsi pour but de fournir des joints capables d'offrir des durées de vie et de fonctionnement accrues, grâce à la combinaison de leurs propriétés d'élasticité, de DRC et de compatibilité chimique.

5 La présente invention a aussi pour but de fournir des joints de valve ou de pompe qui sont simples et peu coûteux à fabriquer.

Il est connu, notamment pour distribuer des produits pharmaceutiques, d'utiliser des dispositifs du type aérosol, dans lesquels le produit est distribué au moyen d'un gaz propulseur. Pour des raisons écologiques, les propulseurs utilisés précédemment, qui étaient généralement à base de CFC, ont été  
10 remplacés par d'autres gaz propulseurs, et notamment des gaz propulseurs du type HFC-134a ou HFC-227. Il s'est avéré que cette modification du gaz propulseur engendrait des contraintes différentes sur les joints, que ce soit au niveau de la performance d'étanchéité dudit joint, ou au niveau des extractibles lorsque ledit joint était en contact avec ces nouveaux gaz propulseurs. Par  
15 conséquent, les matériaux de joint habituellement utilisés dans les valves aérosol en conjonction avec des gaz CFC ne peuvent pas être simplement appliqués aux nouveaux gaz propulseurs.

La présente invention a donc pour but de fournir des matériaux de joint adaptés pour être utilisés avec ces gaz HFC, en garantissant des propriétés  
20 d'étanchéité, de compatibilité et de résistance chimique du joint, à la fois vis-à-vis des gaz propulseurs et des autres principes actifs du fluide en contact avec le joint.

Un autre problème qui peut se poser avec les gaz HFC, lorsqu'ils sont utilisés avec un cosolvant, tel que l'éthanol, est la tendance de l'alcool à se  
25 séparer car il est moins soluble dans la phase liquide des HFC. Ceci expose les joints à une plus grande concentration d'alcool que cela était le cas précédemment avec les gaz CFC.

La présente invention a donc aussi pour but de fournir des joints capables de résister aux fortes concentrations d'alcool.

La présente invention a donc pour objet un joint de valve ou de pompe destiné à un dispositif de distribution de produit fluide, ledit joint comprenant au moins un élastomère obtenu par catalyse métallocène.

Avantageusement, ledit au moins un élastomère obtenu par catalyse métallocène comprend de l'EPDM et/ou de l'EP.

Avantageusement, ledit joint comprend en outre au moins une charge minérale basique.

La présente invention a également pour objet un joint de valve ou de pompe destiné à un dispositif de distribution de produit fluide, ledit joint comprenant au moins un élastomère EP et/ou EPDM et au moins une charge minérale basique.

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde d'oxyde d'aluminium ( $\text{AlOOH}$ ).

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de la terre de diatomée.

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de la wollastonite.

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de la silice à pH basique ( $>7$ ).

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de la craie.

Avantageusement, ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'aluminosilicate de sodium et magnésium.

Avantageusement, le joint comprend en outre au moins une autre charge minérale associée à ladite au moins une charge minérale basique.

Avantageusement, ladite au moins une autre charge minérale associée comprend du kaolin et/ou de la silice ( $\text{pH} < 7$ ).

Avantageusement, ledit joint est un joint statique, tel qu'un joint de col disposé entre une valve ou une pompe et un réservoir, et/ou un joint dynamique, en contact avec un élément mobile, tel qu'une tige de piston de pompe ou une soupape de valve.

5 La présente invention a aussi pour objet un dispositif de distribution de produit fluide, comprenant au moins un joint tel que décrit ci-dessus.

Sur les dessins :

- la figure 1 représente un graphe illustrant l'influence de l'élastomère sur les extractibles,
- 10 - la figure 2 représente un graphe illustrant l'influence du type de charge minérale sur la DRC, et
- les figures 3, 4 et 5 représentent des graphes illustrant l'influence du type de charge minérale sur la dégradation de principes actifs, respectivement A, B et C.

15 Le joint selon l'invention peut être utilisé aussi bien dans un dispositif de distribution de produit fluide sous pression que dans un dispositif de distribution de produit fluide non pressurisé. Il peut servir à la fois de joint statique, par exemple un joint de col faisant l'étanchéité entre une pompe ou une valve et un réservoir, et de joint dynamique, en contact d'un élément mobile, par exemple  
20 une tige de piston d'une pompe ou une soupape de valve.

Dans un distributeur sous pression, le dispositif comprend une valve pourvue d'une soupape mobile, ladite valve étant montée sur un réservoir contenant le produit fluide et un propulseur avec ou sans alcool. Le propulseur comprend un gaz de type HFC-134a ou HFC-227. Le joint selon l'invention peut  
25 alors être utilisé comme joint de col entre la valve et le réservoir et/ou comme joint dynamique dans lequel coulisse la soupape.

Dans le deuxième cas, le distributeur (non pressurisé) comprend une pompe montée sur un réservoir contenant du produit fluide. Le joint selon l'invention peut alors être utilisé par exemple entre le corps de pompe et le  
30 réservoir (joint statique) ou contre la tige de piston (joint dynamique).

Les formulations de joints comprennent habituellement un ou plusieurs polymères de base, au(x)quel(s) peuvent être ajoutés notamment des charges minérales ou des charges noir de carbone, des additifs, des agents de vulcanisation, des colorants, des agents de mise en oeuvre ou des plastifiants.

5 Le joint de valve ou de pompe selon la présente invention peut comporter au moins un élastomère à base d'EP ou d'EPDM.

Les EP ou EPDM confèrent au joint un bon niveau de propriétés mécaniques. De plus, comparés à d'autres joints à base de nitrile ou de chloroprène, les joints à base d'EPDM possèdent une meilleure inertie vis-à-vis  
10 des principes actifs et ont des niveaux d'extractibles peu élevés.

L'emploi d'élastomères obtenus par catalyse métallocène dans la composition des joints selon l'invention permet d'améliorer de manière significative le niveau de propreté dans les joints.

Les catalyseurs métallocènes, complexes du zinc et du zirconium, présentent un site actif unique à caractéristiques stériques et électroniques bien  
15 définies, permettant d'amorcer facilement la polymérisation et de conduire à des polymères stéréo-réguliers, gage de propriétés améliorées et reproductibles. La polymérisation par catalyse métallocène offre des avantages essentiels : meilleur rendement de polymérisation, distribution étroite des masses moléculaires,  
20 importantes possibilités de copolymérisation avec répartition homogène du ou des co-monomères utilisés.

Les mesures d'extractibles réalisées dans les joints ont montré que les élastomères de grade métallocène, notamment l'EP ou l'EPDM de grade métallocène, présentaient des quantités d'extractibles nettement inférieures à  
25 celles d'autres matériaux élastomères.

Les mesures d'extractibles consistent à extraire 1g de joint avec un solvant agressif (acétate d'éthyle, dichlorométhane) et à doser par chromatographie gazeuse (GC) et/ou liquide (LC) les extractibles présents dans l'extrait obtenu.

Comme visible sur le graphe de la figure 1, avec les joints à base  
30 d'EPDM, la quantité d'extractibles est très inférieure (1800 mg/g) aux quantités

d'extractibles trouvées avec les joints à base de nitrile (14000 mg/g) ou de chloroprène (5000 mg/g).

Le graphe de la figure 1 montre une quantité d'extractibles encore plus faible (500 mg/g) mesurée dans le cas des joints à base d'EPDM métallocène. Une plus grande propreté est ainsi obtenue avec un EPDM métallocène.

De plus, les joints selon l'invention à base d'élastomère de grade métallocène présentent de très bonnes propriétés de stabilité dimensionnelle, de rigidité et de résistance à la fissuration sous contraintes.

Selon la présente invention, le joint peut contenir un alliage d'élastomère obtenu par catalyse métallocène, tel que l'EP ou l'EPDM métallocène, avec d'autres élastomères (métallocènes ou non), tels que l'éthylène propylène (EP), l'éthylène propylène diène (EPDM), le polyoctène éthylène (POE), le nitrile (NBR), le nitrile hydrogéné (HNBR), le Butyl (IIR), l'halobutyl (CIIR ou BIIR), l'éthylène acétate de vinyle (EVA). Ce type d'alliage permet d'optimiser les propriétés des joints, notamment en fonction du type de propulseur et/ou du principe actif à distribuer.

Les charges minérales sont généralement utilisées dans les joints pour améliorer certaines de leurs caractéristiques (propriétés mécaniques, frottement, compatibilité...).

Les matériaux de joints selon l'invention peuvent comporter une ou plusieurs charges minérales basiques ayant un pH supérieur à 7 en association avec au moins un élastomère, tel que ceux décrits ci-dessus.

Alors que des silices à pH acide sont généralement employées dans les applications de valves doseuses, le joint selon l'invention comporte au moins une charge minérale basique, avantageusement choisie dans le groupe constitué de l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), l'hydroxyde d'oxyde d'aluminium ( $\text{AlOOH}$ ), l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ), la terre de diatomée, la wollastonite, la silice à pH basique ( $>7$ ), la craie, de l'aluminosilicate de sodium et magnésium.

Les charges minérales basiques employées dans les joints selon la présente invention peuvent en outre être associées à une ou plusieurs autres charges minérales, telles que le kaolin et/ou la silice à pH acide.

5 L'utilisation d'une ou plusieurs charges minérales basiques dans les matériaux de joint selon l'invention permet d'améliorer les propriétés d'élasticité telles que la DRC et/ou la compatibilité avec le principe actif.

La DRC (déformation rémanente à la compression) appelée également « Compression Set », s'exprime en pourcentage et permet de déterminer la rémanence ou capacité du caoutchouc à retrouver ses dimensions initiales après  
10 avoir subi une déformation.

Le test de DRC consiste à écraser un plot de caoutchouc (diamètre 6 mm, épaisseur 6 mm) de 25% de sa hauteur initiale. Cette contrainte est maintenue pendant 22 heures à 40°C. Après suppression de la contrainte, le plot de caoutchouc est laissé 30 minutes au repos. Puis on mesure de nouveau sa  
15 hauteur.

La DRC est calculée de la façon suivante :

$$DRC(\%) = \frac{Hi - Hf}{Hi - Hc}$$

Hi : hauteur initiale

Hf : hauteur finale

20 Hc : hauteur comprimée

Plus la valeur (pourcentage de DRC) est faible, plus le matériau est considéré comme élastique.

Comme visible sur le graphe de la figure 2, représentant l'influence du type de charge minérale sur la DRC, les joints qui comportent de la silice à pH  
25 basique associée à du kaolin ou de la silice à pH basique associée à de la terre de diatomée ont une DRC inférieure (respectivement égale à 9% et 6%) à la DRC du joint comprenant de la silice à pH acide associée à du kaolin (15%) ou de la silice à pH acide associée à du dihydroxyde de magnésium (14%).

Ainsi les joints selon l'invention, comportant le type de charges minérales  
30 basiques évoquées ci-dessus, présentent, en comparaison avec les joints

comportant des silices à pH acide, une valeur de DRC inférieure, et donc une élasticité supérieure.

En outre, des tests, tels que le test de dégradation du principe actif, ont démontré que l'utilisation de charges minérales basiques dans les joints selon la présente invention apporte une meilleure compatibilité de ces joints vis-à-vis des principes actifs.

Le test de dégradation du principe actif consiste à introduire cinq pastilles de caoutchouc dans un bidon, puis à y ajouter une formulation avec un principe actif en solution. Ces bidons pressurisés sont placés en étuve pour vieillissement accéléré. La quantité d'actif restante dans chaque bidon est quantifiée par HPLC à chaque point de stabilité (T0, T=2 semaines et T=5 semaines pour l'actif étudié). Plus la quantité d'actif restante est importante, plus le matériau testé est compatible avec l'actif.

Les résultats de test représentés sur les graphiques des figures 3, 4 et 5, pour trois principes actifs A, B et C différents, montrent que pour les joints comportant des charges minérales basiques, telles que la silice à pH basique, le kaolin (surtout s'il est calciné), la craie, le trihydrate d'aluminium, le dihydroxyde de magnésium, la wollastonite ou la terre de diatomée (surtout si elle est calcinée), la quantité de principe actif restante est plus importante (entre 27% et 87%), que dans le cas des joints utilisant de la silice acide (entre 2 et 15%). Les joints selon la présente invention, qui utilisent au moins une charge minérale basique, sont donc plus compatibles avec le principe actif, que les joints utilisant uniquement une charge minérale acide.

La facilité de fabrication et le coût modéré sont également des aspects avantageux des joints de la présente invention.

Bien que des exemples d'élastomères et de charges minérales basiques entrant dans la composition des joints selon la présente invention aient été décrits ci-dessus en référence aux diverses variantes possibles de formulation des joints, la présente invention n'est pas limitée à ces exemples, et la portée du brevet est définie par les revendications annexées.

## Revendications

1.- Joint de valve ou de pompe destiné à un dispositif de distribution de produit fluide, caractérisé en ce que ledit joint comprend au moins un élastomère obtenu par catalyse métallocène.

5

2.- Joint selon la revendication 1, dans lequel ledit au moins un élastomère obtenu par catalyse métallocène comprend de l'EPDM et/ou de l'EP.

10

3.- Joint selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit joint comprend en outre au moins une charge minérale basique.

4.- Joint selon la revendication 3, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

15

5.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 4, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde d'oxyde d'aluminium ( $\text{AlOOH}$ ).

20

6.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

25

7.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 6, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de la terre de diatomée.

8.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 7, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de la wollastonite.

30

9.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 8, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de la silice à pH basique ( $>7$ ).

5            10.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de la craie.

10           11.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 9, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'aluminosilicate de sodium et magnésium.

15           12.- Joint selon l'une quelconque des revendications 3 à 10, dans lequel le joint comprend en outre au moins une autre charge minérale associée à ladite au moins une charge minérale basique.

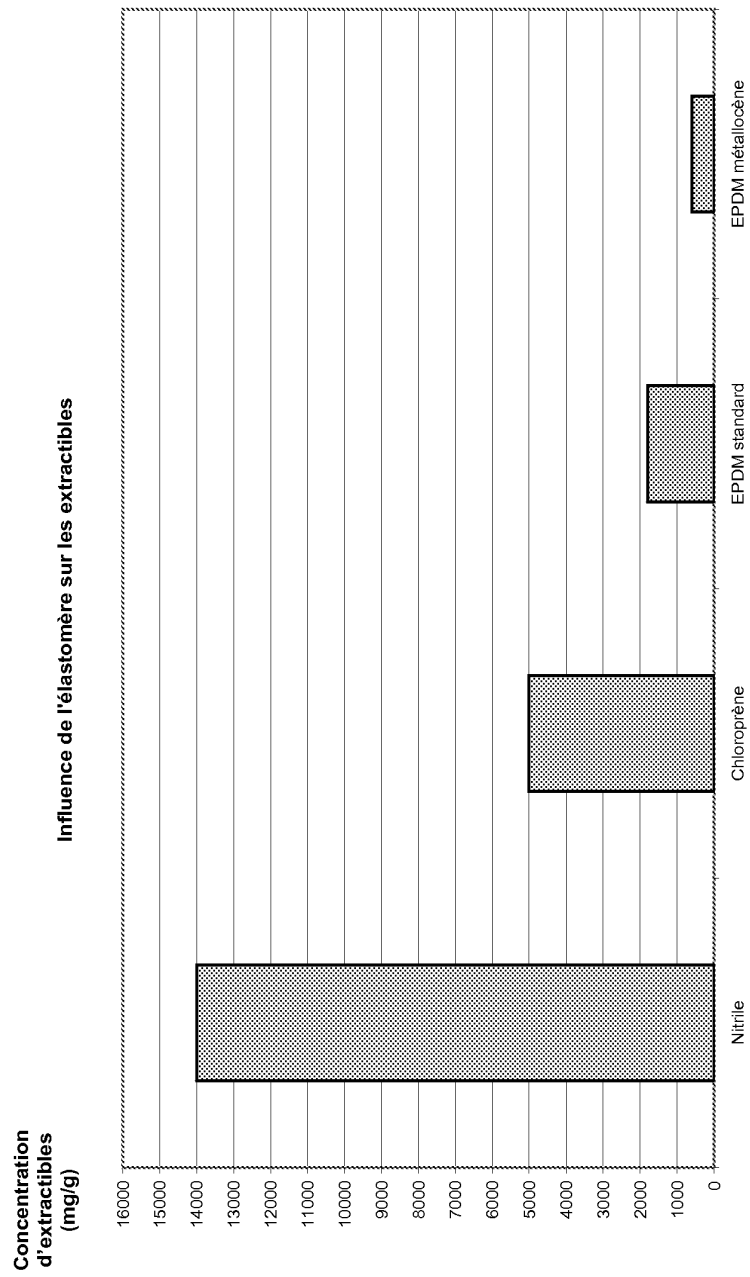
15           13.- Joint selon la revendication 12, dans lequel ladite au moins une autre charge minérale associée comprend du kaolin et/ou de la silice ( $\text{pH} < 7$ ).

20           14.- Joint selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit joint est un joint statique, tel qu'un joint de col disposé entre une valve ou une pompe et un réservoir, et/ou un joint dynamique, en contact avec un élément mobile, tel qu'une tige de piston de pompe ou une soupape de valve.

25           15.- Dispositif de distribution de produit fluide, comprenant au moins un joint selon l'une quelconque des revendications précédentes.

\* \* \*

1/5

**Fig. 1**

2/5

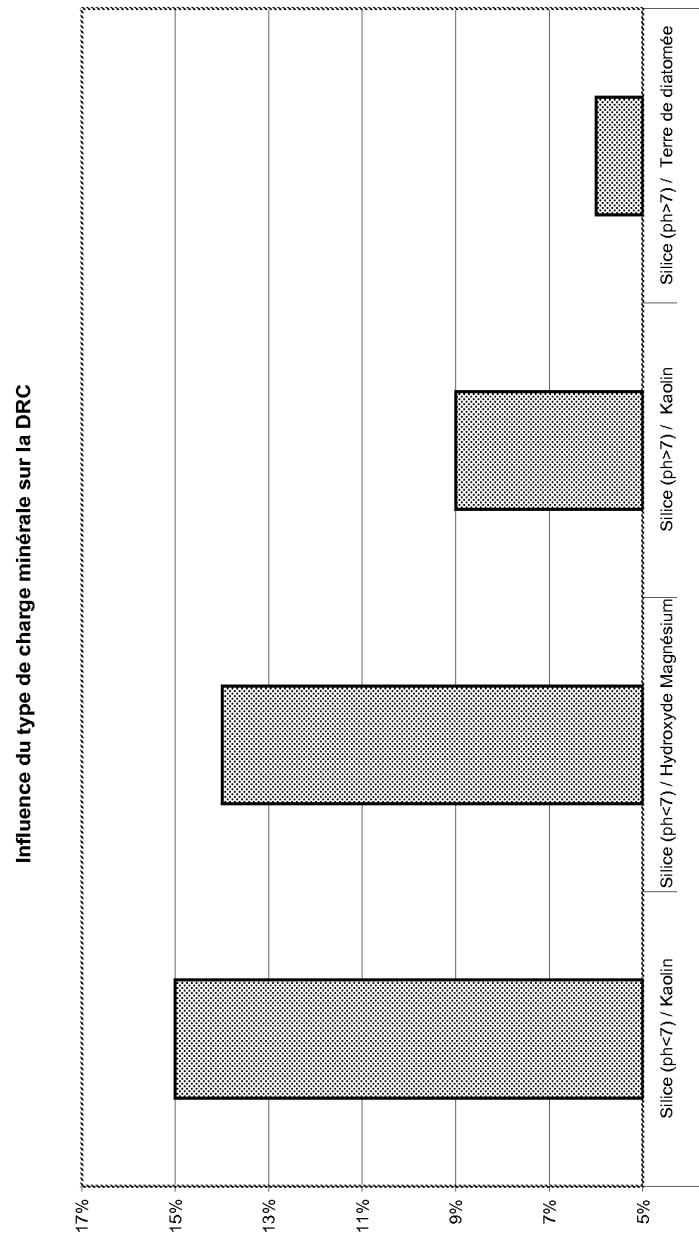


Fig. 2

3/5

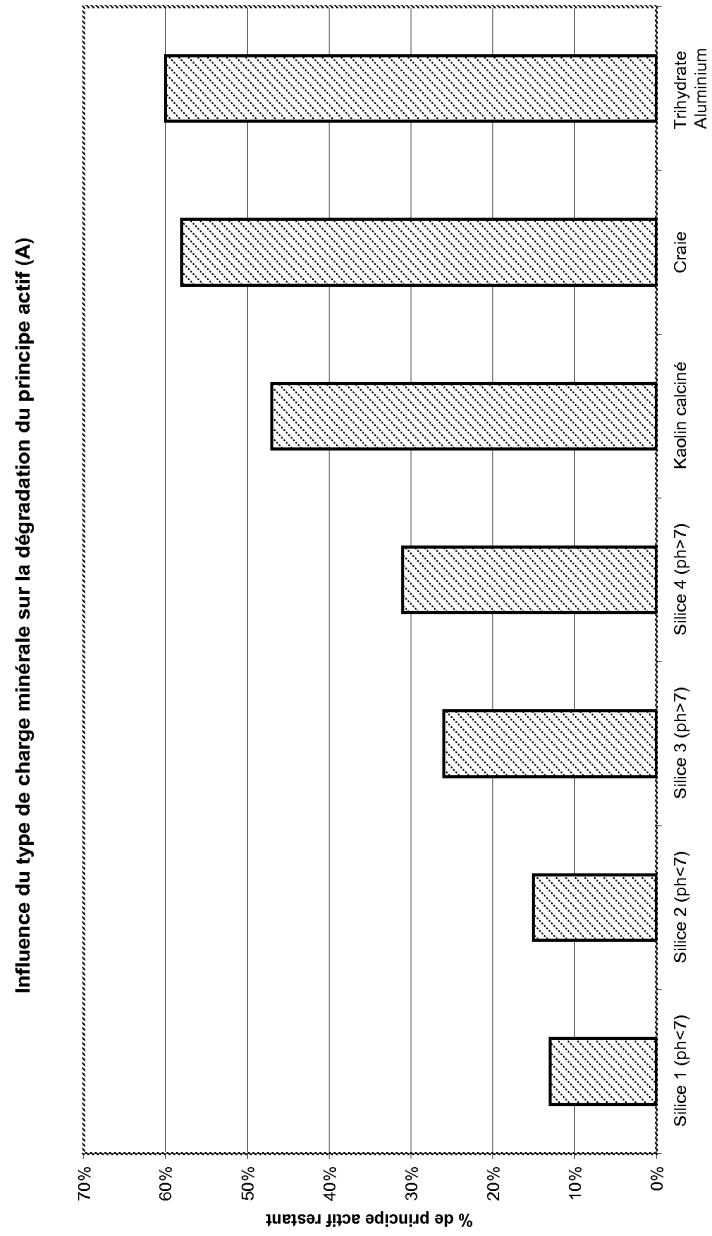


Fig.3

4/5

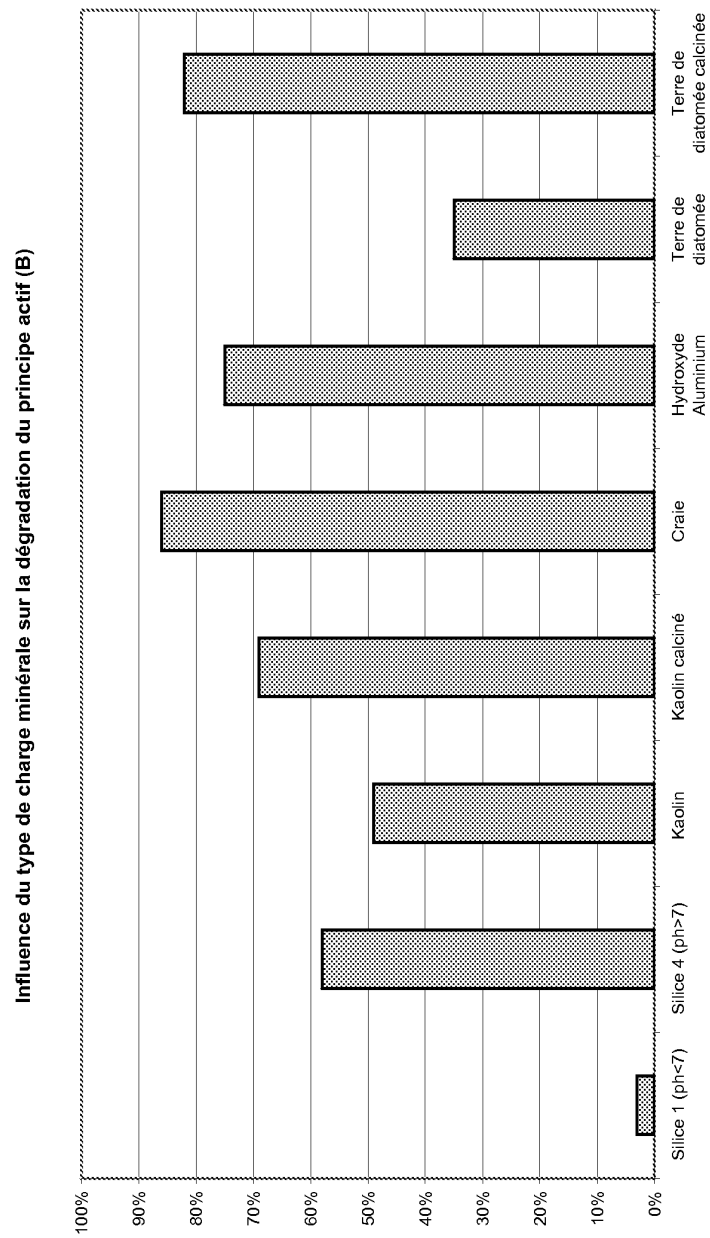


Fig. 4

5/5

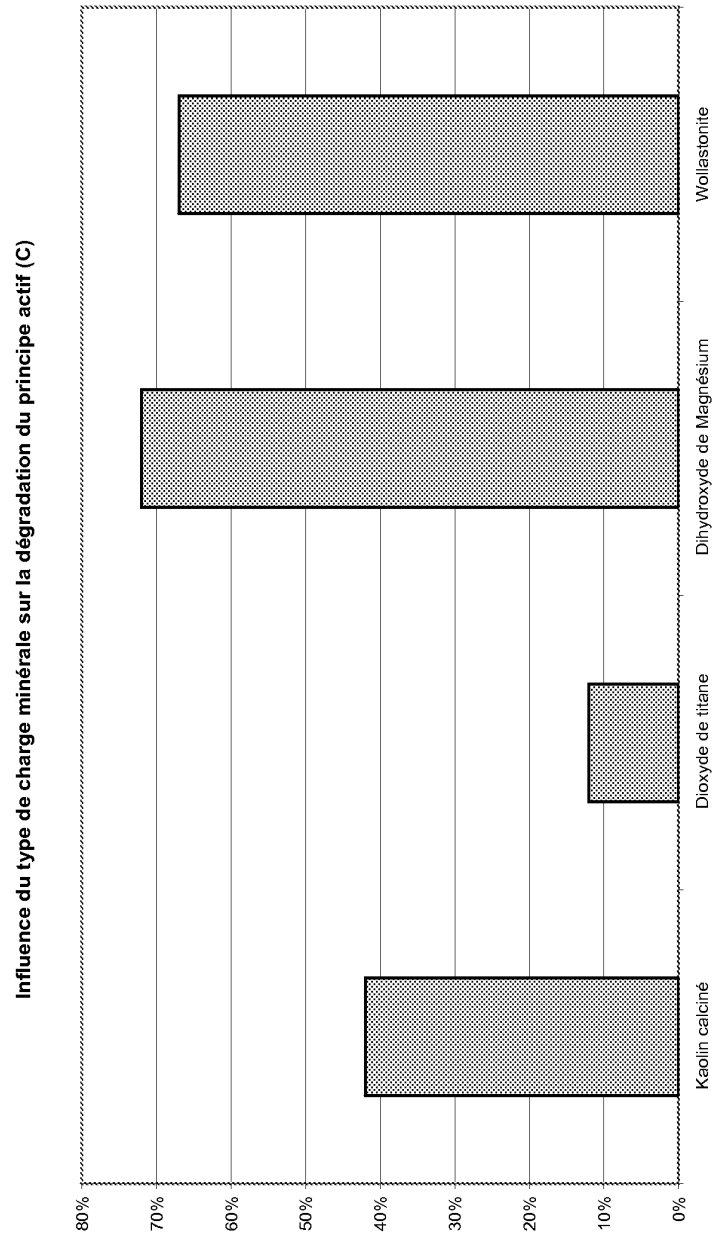


Fig. 5

**RAPPORT DE RECHERCHE  
 PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
 national

établi sur la base des dernières revendications  
 déposées avant le commencement de la recherche

FA 697154  
 FR 0756266

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	GB 2 406 096 A (BESPAK PLC [GB]) 23 mars 2005 (2005-03-23)  * page 2, ligne 18 - page 4, ligne 13 * * revendications; exemples * -----	1-6, 9-11,14, 15	F16J15/00
A	FR 2 855 829 A (VALOIS SAS [FR]) 10 décembre 2004 (2004-12-10) * le document en entier * -----	1-3, 12-15	
A	FR 2 787 424 A (VALOIS SA [FR]) 23 juin 2000 (2000-06-23) * le document en entier * -----	1,3,14, 15	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K B65D
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		11 février 2008	Puetz, Christine
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0756266 FA 697154**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 11-02-2008

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
GB 2406096	A	23-03-2005	AUCUN
FR 2855829	A	10-12-2004	CN 1813039 A 02-08-2006 EP 1639057 A2 29-03-2006 WO 2005003251 A2 13-01-2005 JP 2006527272 T 30-11-2006 US 2006273117 A1 07-12-2006
FR 2787424	A	23-06-2000	CN 1333805 A 30-01-2002 DE 69919214 D1 09-09-2004 DE 69919214 T2 08-09-2005 EP 1141164 A1 10-10-2001 WO 0037582 A1 29-06-2000 JP 2002533525 T 08-10-2002 US 6780929 B1 24-08-2004