

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication : **2 954 329**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

21 N° d'enregistrement national : **09 59502**

51 Int Cl⁸ : **C 08 J 5/12** (2006.01), C 08 J 7/12, C 09 K 3/16,
F 16 J 15/16, A 61 M 11/00, 15/00

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 23.12.09.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.06.11 Bulletin 11/25.

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 sim-
plifiée — FR.

72 Inventeur(s) : BRUNA PASCAL et LE GOGUELIN
MARIE.

73 Titulaire(s) : VALOIS SAS Société par actions simpli-
fiée.

74 Mandataire(s) : CAPRI.

54 PROCÉDE DE TRAITEMENT DE SURFACE ELASTOMERE D'UN DISPOSITIF DE DISTRIBUTION DE PRODUIT
FLUIDE.

57 Procédé de traitement de surface élastomère d'un dis-
positif de distribution de produit fluide, ledit procédé com-
prenant l'étape de former par greffage chimique un film
mince sur au moins une surface de support d'au moins une
surface élastomère dudit dispositif de distribution, ledit film
mince évitant le collage des surfaces élastomères lors des
phases de fabrication et/ou d'assemblage.

FR 2 954 329 - A1



La présente invention concerne un procédé de traitement de surface élastomère pour des dispositifs de distribution de produits fluides.

Les dispositifs de distribution de produits fluides sont bien connus. Ils comportent généralement un réservoir, un organe de distribution, tel qu'une pompe ou une valve, et une tête de distribution pourvue d'un orifice de distribution. Les pièces en élastomère, tels que les joints, présentent certains inconvénients, en particulier lors des phases de fabrication et d'assemblage. Ainsi, pour éviter des collages susceptibles de bloquer la chaîne de fabrication et/ou d'assemblage, les joints doivent être talqués, lavés et séchés. Ces processus compliquent la fabrication et l'assemblage des dispositifs de distribution concernés. Des problèmes similaires peuvent se poser avec d'autres pièces en élastomère, par exemple les pistons de pompe.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de traitement de surface élastomère, notamment de joint, qui évite les inconvénients susmentionnés.

En particulier, la présente invention a pour but de fournir un procédé de traitement de surface élastomère qui soit efficace, durable, non polluant et simple à réaliser.

La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement de surfaces élastomères d'un dispositif de distribution de produit fluide, ledit procédé comprenant l'étape de former par greffage chimique un film mince sur au moins une surface de support d'au moins une surface élastomère dudit dispositif de distribution, ledit film mince évitant le collage des surfaces élastomères lors des phases de fabrication et/ou d'assemblage.

Avantageusement, ledit film mince comprend des agents hydrophobes avec des propriétés antistatiques.

Avantageusement, ledit greffage chimique crée des liaisons covalentes entre les molécules dudit film mince et ladite surface de support.

Avantageusement, ledit greffage chimique est réalisé dans un milieu aqueux.

Avantageusement, ladite étape de greffage chimique est initiée par activation chimique d'un sel de diazonium pour former une couche d'ancrage pour ledit film mince.

5 Avantageusement, ledit film mince a une épaisseur inférieure à 1 micromètre, de préférence comprise entre 10 et 800 angströms.

Avantageusement, le procédé comprend en outre l'étape de former par greffage chimique un second film mince sur ladite surface de support, ledit second film mince empêchant les interactions entre ladite surface de support et ledit produit fluide.

10 Selon une première variante, lesdits deux films minces sont déposés sur ladite surface de support lors de deux étapes de greffage chimiques successives réalisées chacune dans un bain mono composant.

15 Selon une seconde variante, lesdits deux films minces sont déposés sur ladite surface de support simultanément lors d'une même étape de greffage chimique dans un bain multi composants.

Avantageusement, ledit dispositif de distribution comporte un réservoir contenant le produit fluide, un organe de distribution, tel qu'une pompe ou une valve, fixé sur ledit réservoir, et une tête de distribution pourvue d'un orifice de distribution, pour actionner ledit organe de distribution.

20 Avantageusement, ladite surface élastomère est un joint de col et/ou un joint de soupape d'un organe de distribution, tel qu'une pompe ou une valve.

Avantageusement, ledit produit fluide est un produit fluide pharmaceutique destiné à être pulvérisé de manière nasale ou orale.

25 Plus particulièrement, la présente invention prévoit d'utiliser un procédé similaire à celui décrit dans le document WO 2008/078052, qui décrit un procédé de préparation d'un film organique à la surface d'un support solide dans des conditions non électrochimiques. De manière surprenante, ce type de procédé s'est avéré adapté pour former un film
30 mince sur des surfaces élastomères, notamment des joints de dispositifs de distribution de produit fluide. Une telle application de ce procédé de greffage n'avait jamais été envisagée. Elle évite les opérations de talcage

habituellement nécessaires lors de la fabrication et l'assemblage des dispositifs de distribution de produits fluides.

De manière synthétique, le procédé a pour but de préparer un film mince sur une surface de support en élastomère. Ce procédé comprend principalement une mise en contact de ladite surface de support avec une solution liquide. Celle-ci comprend au moins un solvant et au moins un primaire d'adhésion permettant la formation d'entités radicalaires à partir du primaire d'adhésion.

Le "film mince" peut être tout film polymérique, notamment de nature organique, par exemple issu de plusieurs unités d'espèces chimiques organiques, et lié de manière covalente à la surface de support sur lequel est effectué le procédé. Il s'agit particulièrement d'un film lié de manière covalente à la surface de support et comprenant au moins une couche d'unités structurales de nature similaires. Selon l'épaisseur du film, sa cohésion est assurée par les liaisons covalentes qui se développent entre les différentes unités. De préférence, le film mince comprend des agents hydrophobes ayant des propriétés antistatiques.

Le solvant employé dans le cadre du procédé peut être de nature protique ou aprotique. Il est préférable que le primaire soit soluble dans ledit solvant.

Par "solvant protique" on entend un solvant qui comporte au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être libéré sous forme de proton. Le solvant protique peut être choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'eau désionisée, l'eau distillée, acidifiées ou non, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaire tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges. Dans une première variante, le solvant protique n'est constitué que par un solvant protique ou par un mélange de différents solvants protiques. Dans une autre variante, le solvant protique ou le mélange de solvants protiques peut être utilisé en mélange avec au moins un solvant aprotique, étant entendu que le mélange

résultant présente les caractéristiques d'un solvant protique. L'eau acidifiée est le solvant protique préféré et, plus particulièrement, l'eau distillée acidifiée ou l'eau désionisée acidifiée.

5 Par "solvant aprotique" on entend un solvant qui n'est pas considéré comme protique. De tels solvants ne sont pas susceptibles de libérer un proton ou d'en accepter un dans des conditions non extrêmes. Le solvant aprotique est avantageusement choisi parmi la diméthylformamide (DMF), l'acétone et le diméthyl sulfoxyde (DMSO).

10 Le terme "primaire d'adhésion" correspond à toute molécule organique susceptible, sous certaines conditions, de se chimisorber à la surface de support par réaction radicalaire tel qu'un greffage chimique radicalaire. De telles molécules comportent au moins un groupe fonctionnel susceptible de réagir avec un radical et également une fonction réactive vis-à-vis d'un autre radical après chimisorption. Ces molécules sont ainsi capables de former un
15 film de nature polymérique après greffage d'une première molécule à la surface de support puis réaction avec d'autres molécules présentes dans son environnement.

Le terme "greffage chimique radicalaire" se réfère notamment à l'utilisation d'entités moléculaires possédant un électron non apparié pour
20 former des liaisons de type liaison covalente avec une surface élastomère, lesdites entités moléculaires étant générées indépendamment de la surface sur laquelle elles sont destinées à être greffées. Ainsi, la réaction radicalaire conduit à la formation de liaisons covalentes entre la surface élastomère concernée et le dérivé du primaire d'adhésion greffé puis entre un dérivé
25 greffé et des molécules présentes dans son environnement.

Par "dérivé du primaire d'adhésion" on entend une unité chimique résultant du primaire d'adhésion, après que ce dernier a réagi par greffage chimique radicalaire notamment avec la surface élastomère, ou avec un autre radical. Il est clair pour l'homme du métier que la fonction réactive vis-
30 à-vis d'un autre radical après chimisorption du dérivé du primaire d'adhésion est différente de la fonction impliquée dans la liaison covalente notamment avec la surface de support. Le primaire d'adhésion est avantageusement un

sel d'aryle clivable choisi dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle d'ammonium, les sels d'aryle phosphonium et les sels d'aryle sulfonium.

5 La surface élastomère est de préférence un joint de col ou un joint de soupape d'un dispositif de distribution de produit fluide pharmaceutique. Ce joint peut être en tout matériau élastomère approprié, tel que l'EPDM, le chloroprène, le nitrile, le HNBR, etc.

10 En variante aux liaisons covalentes directes des molécules hydrophobes sur la surface de support, obtenues en milieu aqueux, on peut aussi utiliser un procédé d'imprégnation d'une couche poreuse préalablement greffée avec des molécules hydrophobes.

15 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, au moins un second film mince est réalisé par greffage chimique sur la même surface de support, pour donner au moins une autre propriété à cette surface de support. Ainsi, les surfaces élastomères, et notamment les joints susmentionnés sont susceptibles d'interagir avec le produit fluide, par exemple en relarguant des extractibles dans ledit produit fluide, ce qui peut avoir un effet néfaste sur celui-ci. L'invention prévoit avantageusement de former par greffage chimique un second film mince qui empêche les interactions entre la surface élastomère et le produit fluide. Ce second film mince peut être appliqué lors d'une seconde étape de greffage chimique. Dans ce cas, chaque étape de greffage chimique est réalisée dans un bain mono composant. Il est à noter que l'ordre des ces deux étapes successives de greffage chimique peut être quelconque. En variante, les deux films minces peuvent aussi être appliqués lors d'une seule et même étape de greffage chimique, qui est alors réalisée dans un bain multi composants. On peut aussi envisager la formation d'un troisième film mince par greffage chimique ayant des propriétés anti-frottements, notamment pour faciliter les déplacements des pistons et soupapes dans les joints.

30 Diverses modifications sont également possibles pour un homme du métier sans sortir du cadre de la présente invention tel que défini par les revendications annexées.

Revendications

1.- Procédé de traitement de surface élastomère d'un dispositif de distribution de produit fluide, caractérisé en ce que ledit procédé comprend l'étape de former par greffage chimique un film mince sur au moins une surface de support d'au moins une surface élastomère dudit dispositif de distribution, ledit film mince évitant le collage des surfaces élastomères lors des phases de fabrication et/ou d'assemblage.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel ledit film mince comprend des agents hydrophobes avec des propriétés antistatiques.

3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ledit greffage chimique crée des liaisons covalentes entre les molécules dudit film mince et ladite surface de support.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit greffage chimique est réalisé dans un milieu aqueux.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite étape de greffage chimique est initiée par activation chimique d'un sel de diazonium pour former une couche d'ancrage pour ledit film mince.

6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit film mince a une épaisseur inférieure à 1 micromètre, de préférence comprise entre 10 et 800 angströms.

7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé comprend en outre l'étape de former par greffage chimique un second film mince sur ladite surface de

support, ledit second film mince empêchant les interactions entre ladite surface de support et ledit produit fluide.

5 8.- Procédé selon la revendication 7, dans lequel lesdits deux films minces sont déposés sur ladite surface de support lors de deux étapes de greffage chimiques successives réalisées chacune dans un bain mono composant.

10 9.- Procédé selon la revendication 7, dans lequel lesdits deux films minces sont déposés sur ladite surface de support simultanément lors d'une même étape de greffage chimique dans un bain multi composants.

15 10.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit dispositif de distribution comporte un réservoir contenant le produit fluide, un organe de distribution, tel qu'une pompe ou une valve, fixé sur ledit réservoir, et une tête de distribution pourvue d'un orifice de distribution, pour actionner ledit organe de distribution.

20 11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite surface élastomère est un joint de col et/ou un joint de soupape d'un organe de distribution, tel qu'une pompe ou une valve.

25 12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit produit fluide est un produit fluide pharmaceutique destiné à être pulvérisé de manière nasale ou orale.

30

* * *



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 731025
FR 0959502

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	US 2007/131226 A1 (WARBY RICHARD J [GB]) 14 juin 2007 (2007-06-14)	1-3, 10-12	C08J5/12 C08J7/12
Y	* alinéas [0005], [0009], [0025] - [0026]; revendications *	5	C09K3/16 F16J15/16 A61M11/00 A61M15/00
X	WO 02/47829 A1 (ASTRAZENECA AB [SE]; BREWIS DEREK [GB]; BURNS STEVE [GB]; COLTHORPE PA) 20 juin 2002 (2002-06-20)	1-3,6, 10,11	
Y	* page 3, alinéa 3; revendications * * page 4, alinéa 2 * * page 5, alinéa 2 * * page 9, alinéas 1,2 * * page 11, alinéa 5 * * page 14, alinéa 2 * * page 17, alinéa 3 * * page 18, alinéa 2 - page 19, alinéa 1 * * page 19, alinéa 2 *	5	
X	WO 03/066512 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]; RUSSELL LEE JOY [AU]; HOOBIN PAMELA MAR) 14 août 2003 (2003-08-14)	1-4	
Y	* page 1, ligne 10 - page 3, ligne 17 * * page 20, ligne 6-24; revendications; exemples *	5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C08J A47K A61M B05D B65D C09D
X	WO 01/17575 A1 (STS BIOPOLYMERS INC [US]) 15 mars 2001 (2001-03-15)	1-4,10, 11	
Y	* page 6, ligne 9-22 * * page 7, ligne 20 - page 9, ligne 8 * * page 19, ligne 6 - page 20, ligne 19; revendications; exemples *	5	
	----- -/--		
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 juillet 2010		Frison, Céline	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement national

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

FA 731025
FR 0959502

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		
Y	MEVELLEC V ET AL: "GRAFTING POLYMERS ON SURFACES: A NEW POWERFUL AND VERSATILE DIAZONIUM SALT-BASED ONE-STEP PROCESS IN AQUEOUS MEDIA" CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US LNKD-DOI:10.1021/CM071371I, vol. 19, no. 25, 11 décembre 2007 (2007-12-11), pages 6323-6330, XP002562057 ISSN: 0897-4756 [extrait le 2007-11-08] * Introduction, partie 3.3 * -----	5	
A	K. KATO & AL: "Polymer Surface with Graft Chains" PROG. POLYM. SCIENCE, vol. 28, 2003, pages 209-259, XP002591907 * le document en entier * -----	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		14 juillet 2010	Frison, Céline
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			

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0959502 FA 731025**

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 **14-07-2010**
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
US 2007131226 A1	14-06-2007	AUCUN	

WO 0247829 A1	20-06-2002	AT 391563 T	15-04-2008
		AU 2125402 A	24-06-2002
		DE 60133578 T2	30-04-2009
		EP 1343596 A1	17-09-2003
		ES 2302713 T3	01-08-2008
		JP 2004515354 T	27-05-2004
		US 2006083879 A1	20-04-2006
		US 2004071906 A1	15-04-2004

WO 03066512 A1	14-08-2003	AUCUN	

WO 0117575 A1	15-03-2001	AU 6520600 A	10-04-2001
		EP 1214107 A1	19-06-2002
		JP 2003510378 T	18-03-2003
		US 2002133072 A1	19-09-2002
		US 6358557 B1	19-03-2002

US 6001894 A	14-12-1999	AT 201031 T	15-05-2001
		CA 2234538 A1	14-10-1998
		DK 872512 T3	27-08-2001
		EP 0872512 A2	21-10-1998
		JP 10298320 A	10-11-1998

US 2005118239 A1	02-06-2005	AUCUN	

US 4980231 A	25-12-1990	AT 170129 T	15-09-1998
		AU 3194389 A	06-09-1989
		CA 1326413 C	25-01-1994
		DE 68928798 D1	01-10-1998
		EP 0372020 A1	13-06-1990
		JP 2503889 T	15-11-1990
		JP 2809315 B2	08-10-1998
		WO 8907521 A1	24-08-1989
