

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
14 juillet 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/063863 A1**

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C08J 7/02, C08F 6/28, B01D 11/02
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/050753
- (22) Date de dépôt international : 23 décembre 2004 (23.12.2004)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité : 0315294 23 décembre 2003 (23.12.2003) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : VAL-OIS SAS [FR/FR]; B.P. G, Le Prieuré, F-27110 LE NEUBOURG (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : LÉONÉ, Patrice [FR/FR]; 10 rue de Bauque, F-27400 ACQUIGNY (FR). POLLINI, Carole [FR/FR]; 7 rue de Picardie, F-76240 LE MESNIL ESNARD (FR).
- (74) Mandataire : CAPRI; 33 rue de Naples, F-75008 PARIS (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

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

(54) Title: METHOD FOR ELIMINATING POLLUTANTS CONTAINED IN AN ELASTIC PART .

(54) Titre : PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION DES POLLUANTS CONTENUS DANS UNE PIÈCE ÉLASTOMÈRE.

(57) Abstract: A method for eliminating pollutants contained in an elastic part. Said method comprises a stage in which the pollutants are extracted by immersing the part in a solvent, said solvent being ethanol.

(57) Abrégé : Procédé d'élimination de polluants contenus dans une pièces élastomère, ledit procédé comportant une étape d'extraction des polluants par immersion de la pièce dans un solvant, ledit solvant étant de l'éthanol.



WO 2005/063863 A1

## **Procédé d'élimination des polluants contenus dans une pièce élastomère**

5 La présente invention concerne un procédé pour éliminer les polluants  
contenus dans une pièce élastomère. Ce procédé convient à tous types de  
matériaux élastomères mais est appliqué de préférence aux joints d'étanchéité  
prévus dans les pompes.

10 Il est bien connu que la polymérisation des élastomères laisse subsister au  
sein de l'élastomère des monomères et des polymères de faible degré  
généralement toxique. En outre, dans le cas des élastomères, on utilise des agents  
de cuisson, à base de soufre ou de peroxyde, et d'autres additifs qui produisent  
des résidus au sein de l'élastomère. Ces résidus, tout comme les monomères et  
polymères de faible degré susmentionnés, ont un faible poids moléculaire par  
rapport aux polymères constituant l'élastomère.

15 Lorsque des pièces en élastomère sont destinées à entrer en contact avec  
certaines substances pharmaceutiques fragiles, ou qui doivent rester très pures, il  
est connu d'extraire les polluants, notamment ceux de faible poids moléculaire,  
avant de mettre en œuvre les pièces en élastomère, pour éviter que les polluants  
ne se mélangent à la substance pharmaceutique.

20 Ce procédé est utilisé en particulier pour les joints en élastomère destinés  
aux valves aérosols. En effet, les gaz propulseurs HFA associés parfois à de  
l'éthanol, peuvent être de bons solvants. Ils risquent donc de solvater les  
polluants contenus dans les joints élastomères et de les mélanger aux substances  
pharmaceutiques qui sont elles aussi solvatées ou en suspension dans ledit gaz  
25 propulseur.

Jusqu'ici, les produits utilisés pour extraire les polluants avant la mise en  
œuvre des joints étaient des CFC (Fréon 11 notamment), qui donnaient des  
résultats satisfaisants, mais qui ont un effet néfaste sur la couche d'ozone de  
l'atmosphère, de sorte qu'il doivent être abandonnés pour des raisons  
30 environnementales.

La présente invention a pour but de remédier aux inconvénients précités  
par le biais d'une solution de substitution au CFC garantissant une élimination  
satisfaisante des polluants notamment de bas poids moléculaire, contenus dans  
les matériaux élastomères.

La présente invention a aussi pour but de fournir un procédé d'élimination des polluants contenus dans une pièce élastomère qui n'est pas destinée à venir en contact avec un gaz propulseur.

5 La présente invention a aussi pour but de fournir un procédé d'élimination de polluants contenus dans une pièce élastomère qui soit simple, et peu coûteux à mettre en œuvre, et aisément modulable en fonction du matériau à traiter.

10 La présente invention a donc pour objet un procédé d'élimination des polluants contenus dans une pièce élastomère, ledit procédé comportant une étape d'extraction des polluants par immersion de la pièce dans un solvant, ledit solvant étant de l'éthanol.

Avantageusement, ladite étape d'extraction est effectuée dans une colonne d'extraction dans laquelle circule de l'éthanol.

15 Avantageusement, ladite étape d'extraction est effectuée à une température comprise entre 20°C et 75°C, de préférence entre 25°C et 70°C.

Avantageusement, ladite étape d'extraction est conduite sur une durée comprise entre 1 heure et 72 heures, de préférence entre 2 heures et 48 heures.

Avantageusement, lesdits polluants sont des polluants de faible poids moléculaire.

20 Avantageusement, lesdits polluants sont des polluants de haut poids moléculaire.

Avantageusement, ladite pièce élastomère est un joint de pompe.

Avantageusement, l'éthanol est renouvelé en permanence pendant l'étape d'extraction des polluants.

25 Le procédé d'extraction de l'invention consiste à immerger les pièces élastomères dans de l'éthanol pendant un temps et une température donnés. Le but de cette immersion est d'éliminer un maximum de polluants. L'invention permet d'éliminer notamment les polluants de faible poids moléculaire, aussi appelés extractibles, sans affecter les propriétés des pièces élastomères traitées.  
30 Les polluants lourds, à haut poids moléculaire, peuvent aussi être supprimés efficacement par le procédé de l'invention. L'invention prévoit principalement

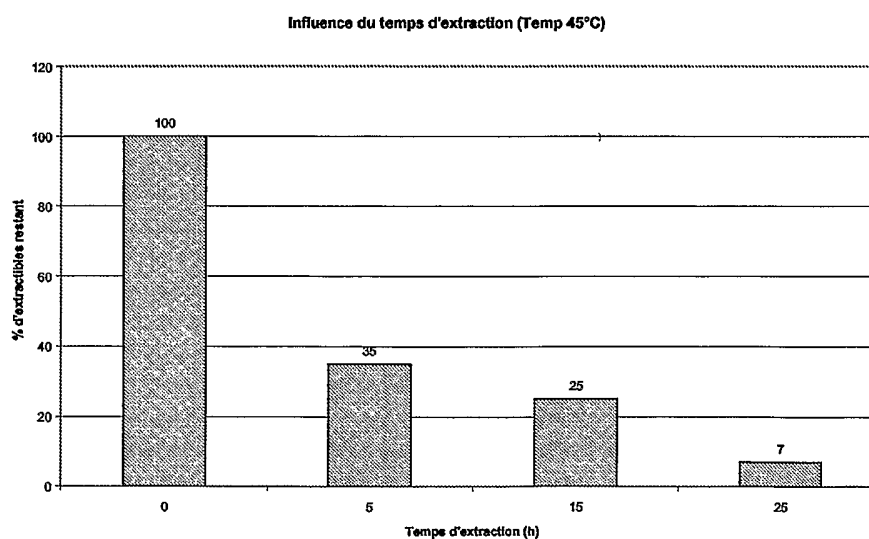
d'appliquer ce traitement à des joints n'entrant pas en contact avec des gaz propulseurs, tel que des joints de pompe. Alors que ce type de traitement a été utilisé dans l'art antérieur pour des joints de valve fonctionnant avec des gaz propulseurs, en particulier des gaz HFA, il n'a jamais été envisagé de l'appliquer à des joints de pompe, ceux-ci n'étant pas considérés comme susceptibles d'altérer les produits fluides avec lesquels ils sont en contact. Or, de manière surprenante, la présente invention permet d'améliorer considérablement les joints de pompe en diminuant l'interaction potentiellement néfaste entre les joints traités et les produits fluides qu'ils contactent. L'invention s'applique notamment à des élastomères, mais aussi à des matériaux non vulcanisés, tel que du caoutchouc non vulcanisé, permettant par la suite de réaliser des joints de pompe.

Un avantage particulier de l'invention est de renouveler en permanence l'éthanol pendant la phase d'extraction, ce qui permet d'améliorer l'extraction et de diminuer les temps de cycle du procédé. Ceci rend le procédé plus efficace et moins coûteux.

Divers résultats expérimentaux sont fournis sur les schémas 1, 2 et 3.

20

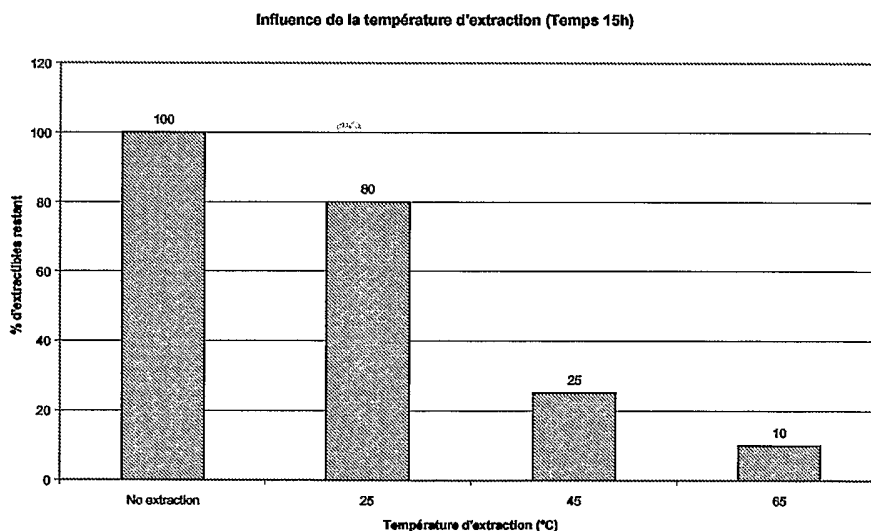
### SCHEMA 1



Le schéma 1 représente le pourcentage d'extractibles restant sur un joint nitrile en fonction de la durée d'extraction.

Le schéma 1 montre qu'une mise en présence d'un joint nitrile avec de l'éthanol, à une température donnée de 45° par exemple, présente un effet extrêmement avantageux sur le niveau d'extraction des polluants contenus dans le joint. Au bout de 5 heures d'immersion dans l'éthanol, une forte diminution de la quantité d'extractibles contenue dans le joint est observée, le pourcentage d'extractibles restant tombant à 35%. Ensuite, les mesures expérimentales révèlent une diminution régulière du pourcentage d'extractibles passant à 25% d'extractibles restant au bout de 15 heures et à 7% d'extractibles restant au bout de 25 heures.

## SCHEMA 2



15

Le schéma 2 représente le pourcentage d'extractibles restant sur un joint nitrile en fonction de la température d'extraction.

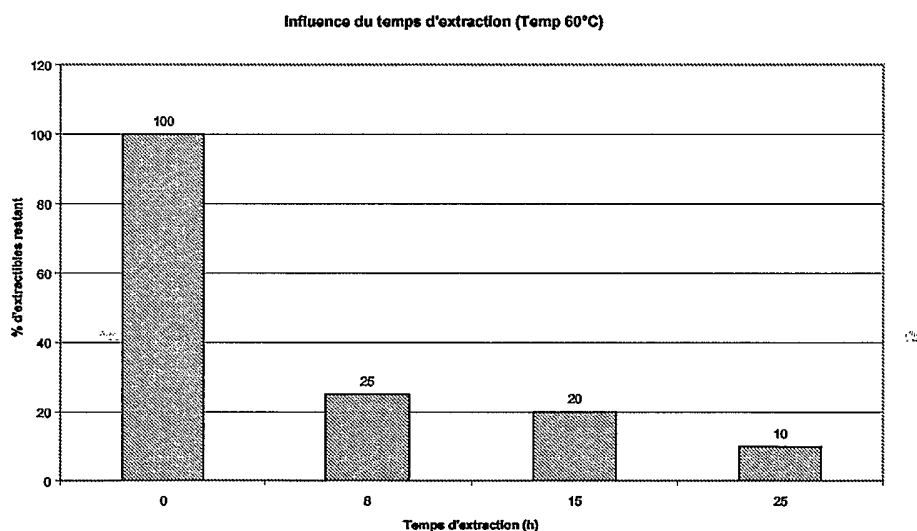
Ce schéma illustre l'influence de la température dans l'étape d'extraction à l'éthanol de polluants contenus dans un joint nitrile. En plaçant le joint nitrile dans l'éthanol pendant 15 heures à différentes températures, il peut être noté que

20

le pourcentage d'extractibles restant varie en fonction de la température imposée. Les résultats expérimentaux montrent que plus la température de la réaction d'extraction est élevée, plus le pourcentage d'extractibles restant dans le joint est faible. Ainsi, une immersion du joint dans l'éthanol pendant 15 heures à 25°C engendre une élimination de 20% des extractibles soit un pourcentage d'extractibles restants de 80% alors que le pourcentage d'extractibles restants à 45°C et à 75°C atteint respectivement 25% et 10%.

## SCHEMA 3

10



Le schéma 3 représente le pourcentage d'extractibles restant sur un joint EPDM en fonction de la durée d'extraction.

15 Ce schéma 3 illustre enfin l'influence de la durée d'extraction sur le niveau d'extractibles restants dans un joint EPDM. Ce schéma montre de manière identique au schéma 1 une chute du pourcentage d'extractibles restant lorsque la durée d'immersion dans l'éthanol du joint EPDM augmente. Ainsi, une immersion à 60°C pendant 8 heures se traduit par un pourcentage d'élimination des polluants s'élevant à 75% soit seulement 25% de polluants

20

conservés dans le joint, le pourcentage d'extractibles restant tombant à 20% et à 10% respectivement au bout de 15 heures et de 25 heures.

5 Il est à noter que la durée et la température d'extraction peuvent être établies en prenant en compte différents critères qui sont notamment le niveau d'extractibles restant final souhaité dans le joint et le type de matériau élastomère à traiter. Ainsi, certains matériaux tels que les nitriles sont plus sensibles à l'extraction à l'éthanol et des conditions trop sévères (durée longue, température élevée) sont alors susceptibles d'affecter les propriétés du joint tel que ses propriétés mécaniques.

10 L'invention a été décrite en référence à des exemples particuliers, mais l'homme du métier peut réaliser toutes modifications utiles sans sortir du cadre de la présente invention, tel que défini par les revendications annexées.

### Revendications

- 1.- Procédé d'élimination de polluants contenus dans une pièce élastomère, caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape d'extraction des polluants par immersion de la pièce dans un solvant, ledit solvant étant de l'éthanol.
- 5           2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite étape d'extraction est effectuée dans une colonne d'extraction dans laquelle circule de l'éthanol.
- 3.- Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite étape d'extraction est effectuée à une température comprise entre 20°C et 75°C,  
10 de préférence entre 25°C et 70°C.
- 4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite étape d'extraction est conduite sur une durée comprise entre 1 heure et 72 heures, de préférence entre 2 heures et 48 heures.
- 5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes,  
15 dans lequel lesdits polluants sont des polluants de faible poids moléculaire.
- 6.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel lesdits polluants sont des polluants de haut poids moléculaire.
- 7.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite pièce élastomère est un joint de pompe.
- 20           8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'éthanol est renouvelé en permanence pendant l'étape d'extraction des polluants.

\* \* \*



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050753

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 C08J/02 C08F6/28 B01D11/02

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 7 C08J C08C C08F

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)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2 314 336 A (BESPAK PLC) 24 December 1997 (1997-12-24) claims; examples page 1, line 5 - line 30 page 3, line 24 - line 28	1-8
X	GB 594 871 A (PERCY FREDERICK COMBE SOWTER) 20 November 1947 (1947-11-20) example 1 page 3, line 11 - line 42	1-6
X	DE 42 05 765 A (SP REIFENWERKE GMBH) 26 August 1993 (1993-08-26) abstract; claims; figure 1; examples page 3, line 15 - line 44	1-6, 8
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.       Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

<p>*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>*E* earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>*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)</p> <p>*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>*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</p> <p>*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</p> <p>*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.</p> <p>* &amp; * document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <p style="text-align: center;">26 April 2005</p>	Date of mailing of the international search report  <p style="text-align: center;">04/05/2005</p>
---	---

Name and mailing address of the ISA 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	Authorized officer  <p style="text-align: center;">Mettler, R-M</p>
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050753

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 197009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A36, AN 1970-14350R XP002288570 & SU 243 948 A (S V LEBEDEV SYNTH RUBBER) 1970 abstract	1-6
X	WO 93/12161 A (SCHERING CORP) 24 June 1993 (1993-06-24) abstract; claims; examples page 5, line 6 - line 9 page 6, line 12 - line 26 page 7, line 5	1-8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members


International Application No

PCT/FR2004/050753

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2314336	A	24-12-1997	AU 3102497 A	07-01-1998
			DE 69702659 D1	31-08-2000
			DE 69702659 T2	23-11-2000
			EP 0906361 A1	07-04-1999
			WO 9748754 A1	24-12-1997
			US 6068789 A	30-05-2000
GB 594871	A	20-11-1947	NONE	
DE 4205765	A	26-08-1993	DE 4205765 A1	26-08-1993
SU 243948	A		NONE	
WO 9312161	A	24-06-1993	AU 3277293 A	19-07-1993
			CA 2125965 A1	24-06-1993
			CZ 9401480 A3	15-12-1994
			EP 0617713 A1	05-10-1994
			FI 942866 A	16-06-1994
			JP 2634952 B2	30-07-1997
			JP 6511278 T	15-12-1994
			KR 156951 B1	01-12-1998
			NO 942302 A	17-06-1994
			NZ 246440 A	26-01-1996
			OA 10026 A	14-10-1996
			SK 74094 A3	10-01-1996
			WO 9312161 A1	24-06-1993
			US 5550211 A	27-08-1996
			US 5861473 A	19-01-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

 PCT/FR2004/050753

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**

CIB 7 C08J7/02 C08F6/28 B01D11/02

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 7 C08J C08C C08F

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)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS**

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	GB 2 314 336 A (BESPAK PLC) 24 décembre 1997 (1997-12-24) revendications; exemples page 1, ligne 5 - ligne 30 page 3, ligne 24 - ligne 28 -----	1-8
X	GB 594 871 A (PERCY FREDERICK COMBE SOWTER) 20 novembre 1947 (1947-11-20) exemple 1 page 3, ligne 11 - ligne 42 -----	1-6
X	DE 42 05 765 A (SP REIFENWERKE GMBH) 26 août 1993 (1993-08-26) abrégé; revendications; figure 1; exemples page 3, ligne 15 - ligne 44 -----	1-6,8
	-/--	

 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

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 avril 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/05/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 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

Fonctionnaire autorisé

Mettler, R-M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/050753

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 197009 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A36, AN 1970-14350R XP002288570 &amp; SU 243 948 A (S V LEBEDEV SYNTH RUBBER) 1970 abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-6
X	<p>WO 93/12161 A (SCHERING CORP) 24 juin 1993 (1993-06-24) abrégé; revendications; exemples page 5, ligne 6 - ligne 9 page 6, ligne 12 - ligne 26 page 7, ligne 5</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-8

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR2004/050753

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
GB 2314336	A	24-12-1997	AU	3102497 A	07-01-1998
			DE	69702659 D1	31-08-2000
			DE	69702659 T2	23-11-2000
			EP	0906361 A1	07-04-1999
			WO	9748754 A1	24-12-1997
			US	6068789 A	30-05-2000
			-----		
GB 594871	A	20-11-1947	AUCUN		
-----					
DE 4205765	A	26-08-1993	DE	4205765 A1	26-08-1993
-----					
SU 243948	A		AUCUN		
-----					
WO 9312161	A	24-06-1993	AU	3277293 A	19-07-1993
			CA	2125965 A1	24-06-1993
			CZ	9401480 A3	15-12-1994
			EP	0617713 A1	05-10-1994
			FI	942866 A	16-06-1994
			JP	2634952 B2	30-07-1997
			JP	6511278 T	15-12-1994
			KR	156951 B1	01-12-1998
			NO	942302 A	17-06-1994
			NZ	246440 A	26-01-1996
			OA	10026 A	14-10-1996
			SK	74094 A3	10-01-1996
			WO	9312161 A1	24-06-1993
			US	5550211 A	27-08-1996
			US	5861473 A	19-01-1999
-----					