

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①① N° de publication : **2 910 950**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **06 55998**

⑤① Int Cl<sup>8</sup> : **F 16 J 15/00 (2006.01), B 65 D 83/14, C 09 K 3/10**

①②

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 28.12.06.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 04.07.08 Bulletin 08/27.

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

⑥① 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 et au moins une charge minérale basique.

**FR 2 910 950 - A1**



La présente invention concerne un joint de valve ou de pompe et un dispositif 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 nombre de conditions et remplir certaines exigences. Ainsi, ces joints doivent  
10 fournir de bonnes propriétés mécaniques, présenter des propriétés de gonflement appropriées au propulseur, fournir un coefficient de frottement adéquat, être étanche au propulseur et assurer une bonne résistance à l'humidité. Ces caractéristiques sont notamment particulièrement importantes pour les joints dynamiques qui forment l'étanchéité entre la soupape mobile de la valve et la  
15 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 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.

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 et au moins une charge minérale basique.

10 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 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

15 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.

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

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

25 Avantageusement, ledit au moins un élastomère comprend un ou plusieurs des composants suivants : nitrile (NBR), nitrile hydrogéné (HNBR), polychloroprène (CR), élastomère polyoléfine, tel que polyoctène éthylène (POE) ou polybutène éthylène (PBE), butyl (IIR), Halobutyl, tel que le chlorobutyl (CIIR) ou le bromobutyl (BIIR), et/ou éthylène acétate de vinyle (EVA).

30 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, de la silice ( $\text{pH} < 7$ ), et/ou de la craie.

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.

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 :

- 10 - la figure 1 représente un graphe illustrant la DRC ; et
- la figure 2 représente un graphe illustrant la dégradation de principe actif.

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 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 alors être utilisé comme joint de col entre la valve et le réservoir et/ou comme joint dynamique dans lequel coulisse la soupape.

25 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 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.

Le joint de valve ou de pompe selon la présente invention comprend au moins un élastomère et une ou plusieurs charges minérales basiques ayant un pH supérieur à 7, dont quelques exemples sont donnés ci-après.

Selon une première variante, le joint comporte en tant que polymère de base essentiellement un élastomère nitrile (NBR) ou nitrile hydrogéné (HNBR). En tant que joint de valve, il s'avère qu'au contact d'un propulseur du type HFC-134a ou HFC-227, avec ou sans alcool (par exemple de l'éthanol), ce type d'élastomère présente d'excellentes propriétés mécaniques, de sorte qu'il est particulièrement bien adapté à être utilisé en tant que joint dynamique. Bien entendu il est également utilisable en tant que joint de col dans un tel dispositif aérosol. Il présente également l'avantage de s'allier facilement avec d'autres matériaux élastomères, tels que par exemple le polychloroprène (CR), le polyoctène éthylène (POE), le butyl (IIR), l'halobutyl (CIIR ou BIIR), l'éthylène propylène ou l'éthylène propylène diène (EPDM). Ceci permet d'optimiser les propriétés des joints, notamment en fonction du type de propulseur (HFC-134 ou HFC-227, avec ou sans alcool) et/ou du principe actif à distribuer.

Une deuxième variante consiste à utiliser le polychloroprène (CR) en tant qu'élastomère de base. Des alliages de polychloroprène avec par exemple du POE et/ou du CIIR ou du BIIR et/ou de l'EP ou de l'EPDM, ou du HNBR, permettant d'obtenir des joints ayant de bonnes propriétés mécaniques.

Selon une troisième variante de réalisation, le joint peut contenir un élastomère polyoléfine tel que le polyoctène éthylène (POE) ou le polybutène éthylène (PBE), qui apportent aux joints des propriétés de faible gonflement en contact avec des propulseurs du type HFC, avec ou sans alcool.

Selon une autre variante, il est également envisageable de réaliser des joints comportant comme composant élastomère de base du butyl (IIR) ou de l'halobutyl (CIIR ou BIIR). Ce type de joint présente une bonne résistance à l'humidité ainsi que de faibles gonflements dans des propulseurs du type HFC.

Il est encore envisageable selon une autre variante de réaliser des joints comprenant comme composant élastomère de base de l'éthylène acétate de vinyle (EVA). Ce type de joint présente également de bonnes propriétés mécaniques et de faibles gonflements en contact avec des propulseurs de type HFC, avec ou sans alcool. Un alliage d'EVA avec notamment un ou plusieurs des matériaux élastomères décrits ci-dessus (CR, POE, IIR, CIIR, BIIR, EP, EPDM) 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 ce type de joints pour améliorer certaines de leurs caractéristiques (propriétés mécaniques, frottement, extractibles...).

Les matériaux de joints selon l'invention comportent une ou plusieurs charges minérales basiques 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, l'aluminosilicate de sodium et magnésium, la silice à pH basique ( $>7$ ).

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, la silice à pH acide, et/ou la craie.

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 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 hauteur.

La DRC est calculée de la façon suivante :

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

Hi : hauteur initiale

Hf : hauteur finale

Hc : hauteur comprimée

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

Comme visible sur le graphique de la figure 1, représentant l'influence du type de charge minérale sur la DRC, les joints qui comportent de la silice à pH basique associée à de l'hydroxyde d'aluminium ou de la silice à pH basique associée à de l'hydroxyde de magnésium ont une DRC inférieure (respectivement égale à 12% et 10%) à la DRC du joint comprenant de la silice à pH acide associée à du kaolin (17%).

Ainsi les joints selon l'invention, comportant le type de charges minérales 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, et d'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.

5 Les résultats de test représentés sur le graphique de la figure 2 montrent que pour les joints comportant des charges minérales basiques, telles que la silice à pH basique ou l'hydroxyde d'aluminium, la quantité de principe actif restante est plus importante (respectivement 38% et 81%), que dans le cas des joints utilisant de la silice acide (4%). Les joints selon la présente invention, qui  
10 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.

15 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 et au moins une charge minérale basique.

5           2.- Joint selon la revendication 1, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ).

10           3.- Joint selon la revendication 1 ou 2, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde d'oxyde d'aluminium ( $\text{AlOOH}$ ).

15           4.- Joint selon la revendication 1, 2, ou 3, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'hydroxyde de magnésium ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ).

20           5.- Joint selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de la terre de diatomée.

25           6.- Joint selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de la wollastonite.

30           7.- Joint selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite au moins une charge minérale basique comprend de l'aluminosilicate de sodium et magnésium.

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

9.- Joint selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un élastomère comprend un ou plusieurs des composants suivants : nitrile (NBR), nitrile hydrogéné (HNBR), polychloroprène (CR), élastomère polyoléfine, tel que polyoctène éthylène (POE) ou polybutène éthylène (PBE), butyl (IIR), Halobutyl, tel que le chlorobutyl (CIIR) ou le bromobutyl (BIIR), et/ou éthylène acétate de vinyle (EVA).

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

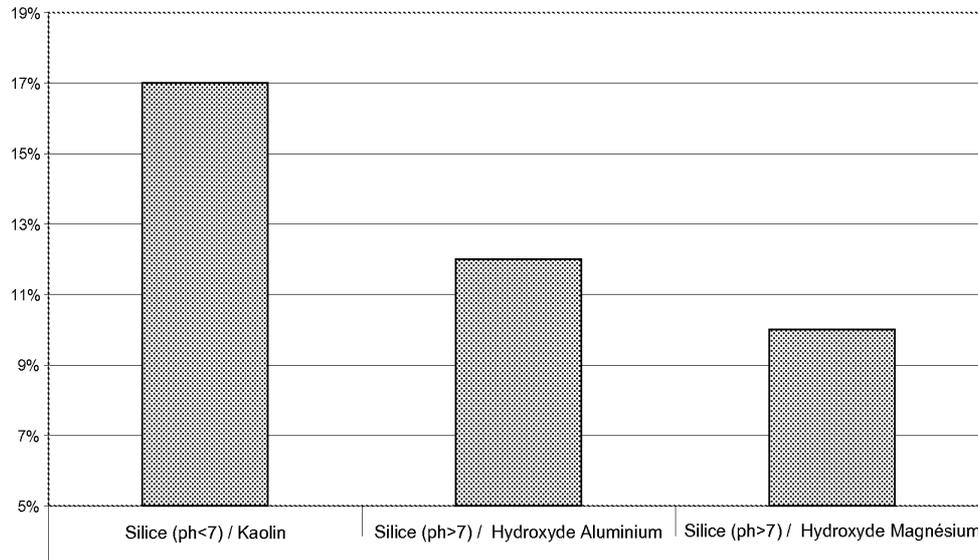
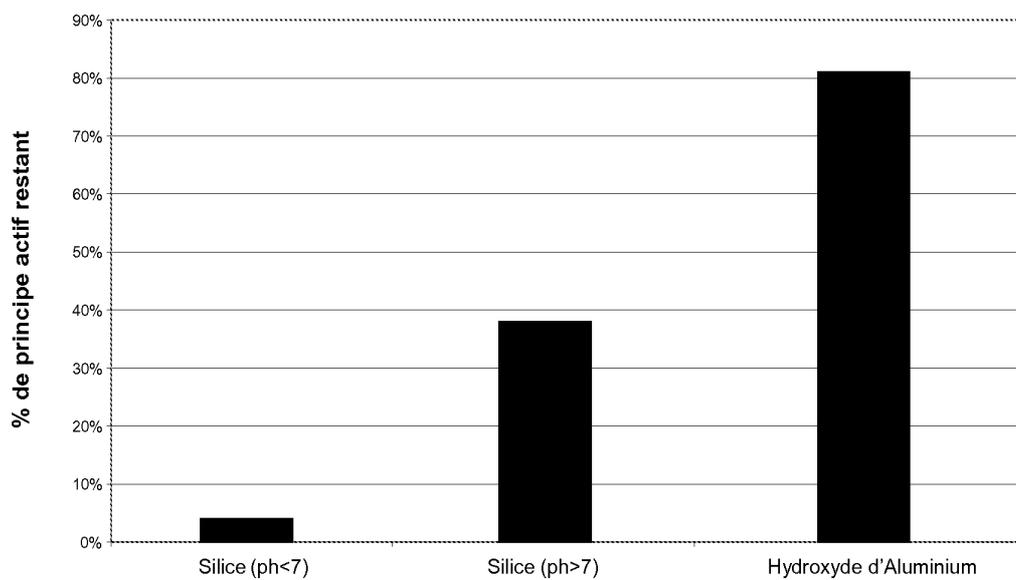
11.- Joint selon la revendication 10, dans lequel ladite au moins une autre charge minérale associée comprend du kaolin, de la silice (pH<7), et/ou de la craie.

12.- 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.

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

\* \* \*

1/1

**Influence du type de charge minérale sur la DRC****Fig. 1****Influence du type de charge minérale sur la dégradation du principe actif****Fig. 2**



**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement  
national

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

FA 689123  
FR 0655998

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	FR 2 855 829 A1 (VALOIS SAS [FR]) 10 décembre 2004 (2004-12-10) * le document en entier * -----	1,8, 10-13	F16J15/00 B65D83/14 C09K3/10
X	WO 97/01611 A (BESPAK PLC [GB]; THOMAS JONATHAN [GB]) 16 janvier 1997 (1997-01-16) * le document en entier * -----	1,2,7-9, 12,13	
X	US 2005/241636 A1 (OHBI DALJIT S [GB] ET AL) 3 novembre 2005 (2005-11-03) * revendications 1-3,16,17,23 * -----	1,2,7-9, 12,13	
X	GB 2 410 500 A (BESPAK PLC [GB]) 3 août 2005 (2005-08-03) * revendications 1,3,8,9,15 * -----	1,9,12, 13	
X	US 3 783 091 A (LESLIE V ET AL) 1 janvier 1974 (1974-01-01) * colonne 2, ligne 42-62 * * revendication 1 * -----	1,5,8	
X	FR 2 787 424 A1 (VALOIS SA [FR]) 23 juin 2000 (2000-06-23) * le document en entier * -----	1,9,12, 13	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09K B65D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
1 août 2007		Puetz, Christine	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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 ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0655998 FA 689123**

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 01-08-2007

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
FR 2855829	A1	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
-----				
WO 9701611	A	16-01-1997	AU 709626 B2	02-09-1999
			AU 6236596 A	30-01-1997
			DE 69631051 D1	22-01-2004
			DE 69631051 T2	24-06-2004
			DE 69636018 T2	28-09-2006
			EP 0835295 A1	15-04-1998
			US 6234362 B1	22-05-2001
			US 6092696 A	25-07-2000
-----				
US 2005241636	A1	03-11-2005	AT 350425 T	15-01-2007
			AU 2003214416 A1	29-09-2003
			EP 1485443 A1	15-12-2004
			WO 03078538 A1	25-09-2003
			GB 2386601 A	24-09-2003
-----				
GB 2410500	A	03-08-2005	AUCUN	
-----				
US 3783091	A	01-01-1974	AU 4191172 A	08-11-1973
			DE 2223322 A1	07-12-1972
			FR 2139456 A5	05-01-1973
-----				
FR 2787424	A1	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
-----				