

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 25.05.16.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 01.12.17 Bulletin 17/48.

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 :

Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : GLASS SURFACE TECHNOLOGY
Société par actions simplifiée — FR.

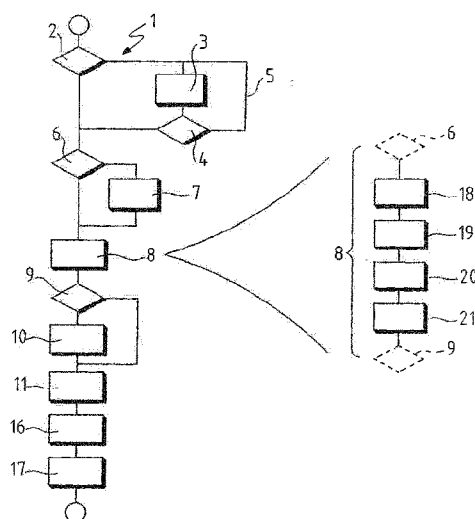
72 Inventeur(s) : WAGNER CHRISTOPHE et MARSAL
ALEXIS.

73 Titulaire(s) : GLASS SURFACE TECHNOLOGY
Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : CABINET BENECH.

54 PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE COUCHE DE REVETEMENT DE LA FACE INTERNE D'UN RECIPIENT ET
RECIPIENT OBTENU AVEC UN TEL PROCÉDE.

57 La présente invention concerne un procédé de fabri-
cation d'une couche hybride organo-minérale (12) de revê-
tement de la face interne (13) d'un récipient, et ledit
récipient, propre à contenir des produits biocompatibles
avec l'homme et/ou l'animal. On forme une solution conte-
nant au moins un solvant, de l'eau, au moins un premier pré-
curseur moléculaire complexant de la famille des
alkoxysilanes, au moins un second précurseur moléculaire
organofonctionnel et/ou du silicone, et un acide catalyseur,
on applique la solution ainsi complexée sur au moins une
partie de la face interne du récipient, la solution étant en
cours d'hydrolyse et condensation, et on sèche la solution
ainsi appliquée à une température déterminée avant éva-
cuation du récipient et stockage.



PROCEDE DE FABRICATION D'UNE COUCHE DE REVETEMENT DE
LA FACE INTERNE D'UN RECIPIENT ET RECIPIENT OBTENU
AVEC UN TEL PROCEDE.

5 La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une couche de revêtement au moins partiel de la face interne d'un récipient.

Elle concerne également un récipient obtenu avec un tel procédé.

10 Par fabrication d'une couche de revêtement de la face interne d'un récipient, on entend la fabrication d'une solution de recouvrement formant, après gélification puis solidification, une couche de matériau protecteur, ainsi que le recouvrement
15 proprement dit c'est-à-dire l'apposition superficielle d'une telle solution sur la surface d'un objet formé d'un autre matériau, pour créer après gélification et durcissement cette couche de protection de façon solidaire et durable (c'est à
20 dire supérieure à plusieurs années). Un tel revêtement modifie alors les propriétés de surface, physiques et/ou chimiques de cet autre matériau (quand il rentre en contact avec un produit).

L'invention trouve une application
25 particulièrement importante bien que non exclusive dans le domaine de la fabrication de flacons en verre ou plastique destinés à recevoir et conserver des produits agroalimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques.

30 L'invention permet ainsi et notamment de minimiser les interactions contenant-contenu, et/ou

environnement-contenu, et ce plus particulièrement pour le stockage nécessitant la conservation de produits de façon neutre pendant un temps assez long (par exemple plusieurs mois, voire années).

5 Classiquement on entend par conservation de façon neutre une conservation par un verre ou un plastique présentant dans le temps un relargage d'ions, par exemple d'ions sodium ou autres ions alcalins et/ou alcalino-terreux pour le verre, mais aussi tout autre
10 types d'ions comme ceux de *l'antimoine*, des phtalates, du styrène ou des bisphénols en particulier pour les plastiques, en très faible quantité dans le liquide ou produit qui est à l'intérieur du récipient.

15 Par très faible quantité on entend un rapport entre masse totale des éléments extractibles et masse du liquide contenue inférieur à 6 ppm.

Le verre sodo-calcique n'est par exemple pas neutre au sens de la pharmacopée.

20 On sait ainsi que lorsqu'un flacon en verre est fabriqué il est nécessairement porté à des températures importantes qui engendrent notamment une migration des alcali (dans le cas d'un verre au silicate) qui remontent à la surface du verre et/ou à
25 sa proximité immédiate, et ce de façon suffisante pour être exposés ultérieurement au contenu du récipient.

De même les contenants plastiques, notamment lorsqu'ils sont chauffés, par exemple au four micro-
30 ondes, relarguent des substances toxiques en elles-

mêmes et/ou de par leur interaction avec le contenu du récipient.

Or, les quantités de ces substances, d'alcali ou autres, bien qu'en général très petites, sont
5 gênantes dans le cas de flacons destinés à contenir des vaccins ou produits cosmétiques dont les principes actifs doivent rester purs, ou dans le domaine alimentaire dont les contenus sont directement ingérés par l'utilisateur.

10 En effet l'alcalinité ou ces autres substances peuvent causer des effets dangereux sur un produit pharmaceutique et/ou cosmétique ou alimentaire, du fait de réactions inacceptables qui pourraient se produire entre la paroi du verre et le produit.

15 On connaît (WO 2010/112792) un procédé de recouvrement d'au moins une fraction d'une face interne d'un récipient par un matériau vitreux élaboré selon le procédé connu de l'homme du métier sous la dénomination générique de Sol-gel (Diminutif
20 de Solution - Gel).

Le matériau vitreux, à base de silice, est obtenu sans fusion, par polymérisation d'au moins un précurseur moléculaire.

Il comprend une étape de synthèse effectuée à
25 partir d'alcoolates de formule $M(OR)_n$, où M est un métal ou le silicium, et R un groupement alkyle C_nH_{2n+1} dissout dans un solvant usuel, puis une étape plus ou moins longue de gélification avec évaporation du solvant jusqu'à solidification complète.

30 On connaît également (FR 2 443 484) un procédé pour empêcher la filtration d'un contaminant par une

surface d'un solide par formation d'une pellicule de revêtement de silicium oxydé à partir d'un composé d'hydroxysilane chauffé.

Il est également connu (EP 2 199 264) des procédés
5 par constitution d'une couche de silicium vitrifiée en surface à une température élevée.

De tels procédés ne permettent pas cependant d'effectuer un revêtement à froid (température ambiante) après fabrication définitive à partir de
10 flacons formés.

On connaît encore (FR 2 886 309) une formulation de Sol-Gel pour revêtement d'une surface métallique comprenant des éléments organométalliques (notamment Zi ; Al ; Ti) et des acides agressifs et/ou polluants
15 comme l'acide chlorhydrique.

De tels procédés Sol-Gel comportent l'introduction de nombreux éléments souvent non désirés, pour certains dangereux et contraires à l'utilisation dans le domaine cosmétique et/ou pharmacologique.

20 Ils sont de plus de mise en œuvre particulièrement complexe et délicate et ils relèvent d'applications/utilisations spécifiques, peu extrapolables à d'autres situations.

Ils ne permettent donc pas de manière répétitive,
25 simple et adaptable, de revêtir de façon satisfaisante une surface intérieure avec une couche barrière Sol-Gel ayant une adhérence suffisante, et ce indépendamment de la forme du récipient.

Ils nécessitent souvent l'introduction d'éléments
30 supplémentaires et/ou présentant des résidus en quantité importante.

La formulation de la solution doit en effet permettre d'obtenir une viscosité permettant l'application aisée de la solution tout en permettant une cinétique de gélification limitant les effets des bavures lors de l'application, tout en permettant une
5 bonne stabilité dans le temps, ne laissant pas de craquelures dans la couche appliquée après cuisson.

De plus, si ces procédés permettent d'augmenter la résistance hydrolytique, du moins dans les premiers
10 temps d'utilisation de récipient, tout gain, même minime est une avancée significative en termes sanitaires.

Or, l'invention permet encore une amélioration en la matière.

15 En outre, la qualité des couches obtenues et l'efficacité de leur fonction de barrière aux relargages et aux phénomènes d'exsudations, se détériorent dans le temps avec des cinétiques trop rapides pour les contraintes de durée de conservation
20 notamment pour les applications en pharmacie ou en cosmétique.

Ces procédés sont également spécifiquement adaptés à un type de matériau constitutif du récipient. Ils sont par exemple particulièrement inappropriés et
25 inefficaces pour des matériaux vitreux spécifiques et le plastique en particulier.

Pour ces derniers notamment, l'amplitude des déformations mécaniques du récipient lors par exemple d'une préhension manuelle ou une pression pour
30 expulser un contenu gélifié, imposent une résistance

mécanique et une tenue de la couche accrue mal respectée par les procédés de l'art antérieur.

Ceci est particulièrement problématique lorsque l'on souhaite fonctionnaliser cette couche, c'est-à-dire lui adjoindre des éléments chimiques permettant l'expression d'une fonction particulière telle que : la coloration de la couche, la résistance aux rayonnements électromagnétiques, l'adjonction de fonctions médicales notamment antibactériennes, des effets visuels particuliers, ou tout autre fonction.

Ces éléments sont alors soit relargués, soit n'assurent pas complètement leur fonction et dégradent la tenue de la couche au détriment de sa capacité barrière.

La présente invention vise à fournir un procédé, et un récipient obtenu notamment par un tel procédé, répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'elle permet de traiter tous les types de flacons y compris de matière différente comme le verre ou le plastique, et ce avec la même formulation, indépendamment des fournisseurs de ceux-ci et en engendrant moins de casse ou d'endommagement des récipients que dans l'art antérieur, en ce qu'elle améliore de manière importante les résistances hydrolytiques (jusqu'à 50% d'amélioration par rapport aux procédés de l'art antérieur), mécaniques, thermiques et chimiques de la couche, en ce qu'elle optimise l'accroche de la couche à la paroi interne du récipient, en ce qu'elle permet de fonctionnaliser la couche sans que cela ne soit au détriment de la résistance hydrolytique et en

ce qu'elle permet de fonctionner en milieu confiné avec application par un pulvérisateur.

L'invention permet également d'obtenir des couches figées ou des multicouches d'une épaisseur plus
5 importante et de bonnes cinétiques de réaction sur le plan industriel pour des températures de traitement plus faibles que dans l'art antérieur.

La présente invention a donc notamment pour objet de mettre en œuvre ces principes avec les avantages
10 ci-dessus mentionnés en palliant les inconvénients de l'art antérieur.

Dans ce but, elle propose notamment un procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale de revêtement de la face interne d'un récipient propre à
15 contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, dans lequel

- on forme une solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un premier précurseur moléculaire complexant de la famille des
20 alkoxysilanes, au moins un second précurseur moléculaire organofonctionnel et/ou du silicone, et un acide catalyseur,

- on applique la solution ainsi complexée sur au moins une partie de la face interne du récipient, la
25 solution étant en cours d'hydrolyse et condensation, et

- on sèche la solution ainsi appliquée à une température déterminée avant évacuation du récipient et stockage.

Par couche hybride organo-minérale on entend une couche mettant en œuvre les précurseurs et/ou silicone tels que précisé ci-dessus.

Avec l'invention il est possible d'effectuer un
5 marquage interne coloré par une couche protectrice de résistance hydrolytique importante y compris sur du plastique et avec d'une part une qualité esthétique augmentée (absence de grain, homogénéité de la couche sans bavure, même pour des épaisseurs importantes) et
10 d'autre part une tenue dans le temps optimisée.

En dépit du processus constant de gélification/solidification il est également possible de conserver sur le long terme le gel (solution partiellement gélifiée) produit à partir de la
15 solution ci-dessus et de travailler à température ambiante.

Le relargage d'ions par le récipient est très réduit.

En d'autres termes, la capacité d'un récipient,
20 dont la face interne est sensiblement entièrement recouverte, de résister au relargage d'éléments, est améliorée.

Un tel résultat est obtenu sans traitement ultérieur et dans des conditions de stockage
25 appropriées, les mesures étant effectuées par exemple par le biais des méthodes de détermination prévues par la norme ISO 4802-2, ou par titrage suivant la norme ISO 4802-1.

Classiquement la résistance hydrolytique est
30 mesurée avant traitement, et après traitement, par détermination de la quantité d'oxyde de sodium et

d'autres oxydes alcalins ou alcalino-terreux relargués lors d'un traitement en autoclave à 121°C pendant 60 minutes, les mesures étant par exemple ensuite effectuées de façon connue en elle-même par spectrométrie de flamme.

Dans la présente demande il sera fait indifféremment référence à la résistance hydrolytique et à la capacité de la couche à résister au relargage d'une paroi en verre ou en plastique, les mesures de cette dernière étant effectuées par tout procédé connu en soi de l'homme du métier comme par exemple par spectrométrie de flamme.

Avec l'invention, on constate ainsi que des relargages ultérieurs notamment tels que testés de façon standardisée en autoclave ou autre comme décrit ci-dessus, ne permettent plus de mesurer des taux de relargages significatifs.

Avantageusement et dans le cas de récipient ou flacon en verre, on effectue une préchauffe des flacons à 80-90°, ce qui permet de favoriser l'accroche des couches hybrides de pharmacie par exemple.

Dans des modes de réalisation avantageux, on a par ailleurs et/ou de plus recours à l'une et/ou à l'autre des dispositions suivantes :

- la solution comprend au moins deux premiers précurseurs et/ou au moins deux seconds précurseurs ;
- la solution comprenant au moins un second précurseur et du silicone, elle comprend également un surfactant ;

- dans le cas de récipient ou flacon en verre, la température déterminée de séchage est comprise entre 140°C et 220°C ;

- le solvant comprend du butoxyethanol et/ou de
5 l'éthanol ;

- le premier précurseur est pris parmi l'orthosilicate de tétraéthyle et le triméthoxyméthylsilane ;

- le surfactant est pris parmi les polyéthylènes
10 glycol de masse molaire comprise entre 1000 et 2000 g.mol⁻¹, et le polyéthylène glycol tert-octylphenyl ether (connu sous la dénomination TRITON™ X-100 de la société Thermo Fischer)

- le silicone est du polydimethylsiloxane de
15 viscosité 10 centistokes à 25°C ou du polyphenyl-methylsiloxane de viscosité 20 mPa.s à 25°C ;

- l'acide catalyseur est de l'acide citrique ;

- le second précurseur est pris parmi la famille des silanes dipodaux ;

- le second précurseur est pris parmi
20 l'octadecyltrimethoxysilane, le (1,2-BIS(triethoxysilyl)ethane, le BIS(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine et la famille des fluoroalkyl silanes ;

- la solution comprend pour un volume total de 100
25 unités, un mélange de entre 58 et 77 unités en volume de solvant, ledit volume de solvant comprenant, pour un volume total de solvant de 100 unités, entre 50 et 95 unités en volume de butoxyethanol et entre 5 et 50
30 unités en volume d'éthanol, entre 8 et 28 unités en volume de premier précurseur (alkoxysilanes), entre 4

et 11 unités en volume de second précurseur(organosilanes), entre 0,3 et 2 unités en volume d'acide et entre 3 et 17 unités en volume d'eau ;

5 - la solution comprend pour un volume total de 100 unités, entre 62 et 77 parts de solvant, dont pour un volume total de solvant de 100 unités ou parts 50 à 95 parts de butoxyéthanol et de 5 à 50 parts d'éthanol, entre 6 et 20 parts de premier précurseur
10 alkoxysilanes (par exemple TEOS) entre 8 et 12 parts de précurseurs organosilanes, entre 1 et 14 parts de l'huile de silicone et entre 0,3 et 1 parts d'acide citrique et entre 2 et 4 unités en volume d'eau ;

- on ajoute dans la solution un pigment et/ou
15 additif fonctionnel. Par exemple, mais de façon non limitative, des pigments connus sous les dénominations Iriodin™, ou Pyrisma™, marques déposées de la société MERCK). Il s'agit de produits vendus en poudre comprenant du Mica, du TiO₂ (rutile)
20 (de 29-48 % dans l'Iriodin™ et de 57-67 % dans le Pyrisma™) et du SnO₂ (1-25 microns) ;

- on forme la solution comprenant du surfactant, par :

- une première étape de formation d'un premier
25 mélange de surfactant et de solvant, et on place le premier mélange sous agitation pendant un premier temps déterminé avec ou sans passage de ce premier mélange aux ultrasons,

- une deuxième étape de formation d'un deuxième
30 mélange de solvant et de premier(s) et second(s)

précurseurs, et on place sous agitation le deuxième mélange pendant un deuxième temps déterminé,

- une troisième étape d'introduction en gouttes à gouttes de l'acide dans le deuxième mélange pour
5 former un troisième mélange, et on place sous agitation le troisième mélange pendant un troisième temps déterminé,

puis par mélange du premier mélange et du troisième sous agitation pendant un quatrième temps
10 déterminé.

Les premier, deuxième, troisième temps déterminés sont compris entre 1 min et 30 min, et sont optimisés en fonction des quantités respectives des produits mélangés pour permettre une complexification
15 optimisée. Le quatrième temps avec tous les ingrédients dure au moins 240 min.

L'invention propose également un récipient obtenu par le procédé décrit ci-dessus.

Elle concerne également un récipient propre à
20 contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, comprenant une surface interne, caractérisé en ce que ladite surface interne est recouverte sur au moins une partie d'une couche Sol-gel de revêtement solidifiée obtenue à partir d'une
25 solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un premier précurseur moléculaire complexant de la famille des alkoxysilanes, au moins un second précurseur moléculaire organofonctionnel et/ou du silicone, et un acide catalyseur, ledit revêtement
30 formant une matrice hybride organo-minérale agencé pour réaliser au moins une barrière chimique.

Avantageusement la couche de revêtement est d'une épaisseur comprise entre 60 et 450 nm (lorsqu'elle ne contient pas de pigment de taille micrométrique).

Egalement avantageusement la solution comprend du
 5 SiO₂, un pigment coloré pris, seul ou en combinaison, parmi les oxydes métalliques comprenant du cobalt et du titane, les oxydes métalliques comprenant du cuivre et du chrome, des pigments photochromes, les familles de composés comprenant les micas (comme le
 10 Pyrisma™ et/ou l'iriodin™), les quinacridone, les Phtalocyanine, les Chinophtalon et les composés formés d'une couche d'aluminium et/ou ses oxydes, des composés comprenant des particules nano-argent colloïdales et/ou les oxydes de titane et/ou les
 15 oxydes de cérium et/ou de l'Argent ou du noir de carbone.

Particulièrement avantageusement le pigment comprend des micas.

Dans un mode de réalisation avantageux le
 20 récipient est en verre.

Egalement avantageusement le récipient est en matière plastique ou en aluminium.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation décrits
 25 ci-après à titre d'exemples non limitatifs et en référence aux figures qui l'accompagnent dans lesquelles :

La figure 1 est un organigramme montrant les étapes d'un procédé de fabrication d'une couche de
 30 revêtement selon un mode de réalisation de l'invention.

La figure 2 est un mode de réalisation d'un récipient selon l'invention.

La figure 3 montre schématiquement en coupe un mode de réalisation d'un dispositif mettant en œuvre
5 le procédé selon un mode de réalisation de l'invention.

La figure 1 montre un organigramme 1 donnant les principales étapes d'un procédé selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement
10 décrit ici.

Le procédé comporte une étape préliminaire (non représentée) d'approvisionnement en au moins un récipient ou flacon à traiter.

Le récipient est formé d'un matériau qui
15 convenablement traité va permettre de contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, c'est-à-dire compatibles avec une ingestion et/ou une application sur le corps humain ou animal (médicaments, produits cosmétiques...).

Plus précisément le procédé comprend tout d'abord
20 ou non (test 2) une étape 3 de passivation de la face interne du récipient d'une façon connue en elle-même. C'est par exemple par remplissage d'un liquide aqueux d'extraction, par exemple en eau de qualité R ou R₁
25 puis vidage de l'eau après un temps déterminé.

Chacun des modes de réalisation de passivation (étape 3) peut être réitéré plusieurs fois (test 4 lien 5) par exemple deux fois.

Cette étape de passivation réduit encore la
30 quantité d'ions risquant d'être relargués par la suite dans le contenu du récipient, notamment lorsque

la couche de revêtement ne recouvre pas l'intégralité ou la plus grande part de la surface interne du récipient.

Elle prépare également avantageusement la face
5 interne pour l'adhésion de la couche de revêtement.

L'étape (facultative) de passivation est ensuite et par exemple (test 6) suivi d'une étape 7 de préparation du support.

Cette étape peut par exemple être une étape de
10 préchauffage entre 80°C et 90°C (pour des flacons en verre ou en plastique).

Après cette étape on procède, si cela n'a pas été préalablement effectué parallèlement ou par ailleurs, par exemple dans un lieu séparé et dans une période
15 de temps avant son application qui peut atteindre plusieurs heures, à une étape 8 de préparation et de formation d'une solution selon l'invention.

L'étape 8 de préparation comprend une étape de mélange des constituants de la couche.

20 Dans un premier mode de réalisation le mélange s'effectue par exemple dans un bac avec agitateur à une température et pendant un temps déterminé, par exemple à une température comprise entre 10°C et 50°C, par exemple comprise entre 15°C et 35°C par
25 exemple 24°C (température ambiante) et mélangé pendant une durée comprise par exemple entre 10 mn et 1 h, par exemple comprise entre 25 mn et 45 mn par exemple 30 mn.

Les constituants du mélange sont ajoutés
30 sensiblement simultanément, les constituants étant donc formés d'au moins un solvant, de l'eau, d'au

moins un premier précurseur moléculaire complexant de la famille des alkoxysilanes, d'au moins un second précurseur moléculaire organofonctionnel et/ou de silicone et d'un acide catalyseur, et ce dans des proportions agencées pour former in fine une solution à l'origine d'une barrière hybride organo-minérale propre à réaliser au moins une barrière chimique, et qui seront détaillées ci-après.

L'étape 8 de mélange est suivie de (et/ou comprend), s'il y a lieu (test 9) un ajout (étape 10) d'au moins un surfactant et/ou d'au moins un pigment.

Suit une étape 11 d'application de la solution complexe 12 ainsi formée (voir figure 2) sur une partie de la face interne 13 de la paroi 14 du récipient 15 à enduire, ladite solution étant en cours d'hydrolyse et de condensation. Puis une étape 16 de séchage de la solution appliquée à une température déterminée dépendant du matériau du récipient est réalisée, avant une étape 17 d'évacuation et stockage.

Dans un mode de réalisation (figure 1A), et par exemple dans le cas où le procédé met en œuvre un surfactant l'étape 8 de mélange comprend une première sous étape 18 de formation d'un premier mélange de surfactant et de solvant (par exemple 0,5 g de surfactant dissous dans 7 à 10 ml de solvants) g du mélange final) pendant un premier temps déterminé, par exemple de quelques minutes avec passages alternés aux ultrasons.

On peut ici également ajouter le silicone après dissolution du surfactant.

Puis on réalise une deuxième sous étape 19 de formation d'un deuxième mélange de solvant et de premier et second précurseur, qu'on place sous agitation pendant un deuxième temps déterminé
5 supérieur à 5 mn, préférentiellement supérieur à 15 mn par exemple 20 mn quand il s'agit d'amine dipodal très réactive.

Cela va permettre d'avoir entre 8 et 28 parts de précurseur alkoxysilane et entre 4 et 25 parts de
10 sources organosilanes.

Une troisième sous-étape 20 d'introduction en goutte à goutte de l'acide, par exemple de l'acide citrique est ensuite réalisée dans le deuxième mélange, pour former un troisième mélange avec mixage
15 pendant un troisième temps déterminé supérieur à 10 mn, par exemple 15 mn.

Puis (étape 21) on mixte le premier mélange avec le troisième mélange pendant un quatrième temps déterminé compris entre 3 et 6 h, par exemple 4 h.

20 Les proportions et temps de mélange, ainsi que les vitesses auxquelles ils sont effectués sont adaptés en fonction des caractéristiques recherchées pour le revêtement, et de façon ajustée à la portée de l'homme du métier pour obtenir la matrice hybride de
25 l'épaisseur souhaitée et le rôle de la barrière chimique recherchée pendant plusieurs mois et au vu des résultats extrapolables détaillés ci-après en référence aux tableaux I à III.

Comme indiqué ci-dessus les mélanges s'effectuent
30 dans un liquide aqueux permettant l'hydrolyse des

précurseurs, et une bonne fluidification permettant une application plus aisée.

La solution d'acide citrique avant introduction dans le mélange est par exemple de concentration 1,04
5 mol/l, (comprise entre 0,5 et 1,6 mol/l). Dans le sol préparé la concentration en acide est de 0,05 à 0,3 mol/l.

La catalyse et le séchage, par exemple à 70°C pour le matériau plastique, et compris entre 140°C et
10 220°C pour le verre, par exemple 180°C, conduisent à obtenir une gélification qui donne une couche solide même sans cuisson complémentaire.

Dans les modes de réalisation plus particulièrement décrits ici, le solvant est du
15 Butoxyethanol ou de l'éthanol, le premier précurseur est de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), le second précurseur est de l'octadecyltrimethoxysilane et/ou de l'amine dipodal, l'acide citrique de concentration entre 3 et 19 parts d'eau acide pour
20 100 parts en valeur de la solution totale, et le silicone du polydimethylsiloxane de viscosité 10 centistokes à 25°C.

On a représenté sur le tableau I ci-après les paramètres des différents essais 1 à 20 effectués
25 permettant d'illustrer les excellents résultats de l'invention, en comparaison avec un flacon brut (essai 1 - verre de référence) et un flacon recouvert d'une couche SOL GEL classique (non hybride) (essai 2) telle que réalisé selon le procédé décrit ci-
30 après, avec comme solvant du butoxyethanol, un seul précurseur (TEOS), de l'acide (ici citrique pour

permettre la comparaison bien qu'un tel acide ne soit pas utilisé de façon connue car peu actif dans une réaction SOL GEL, et du polyéthylène glycol (PEG) de masse moléculaire $1\ 500\text{g mol}^{-1}$ (comme solvant additionnel).

On a ensuite fait varier les paramètres suivants :

- ajout d'éthanol comme solvant additionnel et/ou complémentaire (essais 3 à 20) dans diverses proportions en faisant par ailleurs varier les proportions du premier solvant i.e. le butoxyethanol ;

- ajout d'octadecyltrimethoxysilane comme second précurseur (essais 4 à 20) ;

- les proportions d'acide citrique (essais 2 à 20) ;

- le séchage et sa température (essais 2 à 20), celle-ci étant cependant choisie pour l'essentiel des tests à 200°C pendant 1 heure, pour permettre la comparaison ;

- ajout ou non d'un deuxième second précurseur, en l'occurrence un amine dipodal (essais 16 à 20) ;

- ajout de silicone (essais 15, 17 à 20) ;

- mise en œuvre d'une opération préalable de séchage (essai 14).

Les résultats de ces différents tests ou essais (cf tableau III) sont ensuite examinés au vu des critères suivants :

- Critère A : indiquant la tenue en heure avant dégradation du revêtement à 50°C en cas d'attaque de ce dernier par de l'acide citrique concentré tamponné

à pH 8 par ajout de soude (3 %, pH 8) (< 65 signifie inférieur à 65 heures)

- Critère B : La résistance hydrolytique (Rh)

5 - Critère C : La détérioration mécanique (observée visuellement)

- Critère D : le τ d'élément extractible ou autrement dit les quantités totales d'extractibles en microgramme/L (initiales anglo-saxonnes de Inductively Coupled Plasma).

10 - Critère E : Commentaires.

Le récipient utilisé est un flacon rond de 100 ml en verre Type 3 (normalisé).

Les tests ont été effectués selon le protocole suivant :

15 Préparation :

- Dans un bécher dissoudre 0,1 g de PEG 1500, et le silicone s'il y a lieu, dans 2 ml de butoxyethanol (ci-après également désigné en abrégé par « buto » ou « butoxy ») sous agitation pendant de l'ordre de 45
20 mn, le temps en fait de dissoudre le surfactant.

- Dans un flacon introduire 11 ml de butoxy et le TEOS, pour obtenir un second mélange qu'on laisse sous agitation pendant 20 mn.

C'est également à ce stade qu'on va introduire pour
25 les essais concernés les 2 ml (ou 2,5 ml) d'Octadecyl, l'amine dipodal s'il y a lieu et/ou les 400 μ l dipodal BTSE etc... Le dipodal BTSE est un précurseur organofonctionnel de formule 1-2 BIS (TRIETHOXYSILYL) ETHANE.

- Après ces 20 mn d'agitation de la solution ou sol, y introduire la quantité d'eau acidifiée et mélanger pendant 15 min.

- Puis introduire dans le sol, le mélange du
5 béccher de buto + PEG 1500 + le silicone s'il y a lieu.

- Mélanger le tout pendant 4 h.

Pour l'application du sol sur la surface interne du flacon, on prévoit :

10 - L'inclinaison ou non du flacon par rapport à l'axe de la buse qui est ici utilisée pour l'aspersion sur la paroi à revêtir.

- Sa mise en rotation.

- La mise en vibration de la buse pour
15 faciliter le passage et la dispersion du produit.

- Le contrôle du débit du produit et de la pression d'air variables pendant le cycle de dépôt, effectuée de façon à la portée de l'homme du métier pour optimiser l'application au vu des autres
20 paramètres.

En conclusion le tableau I donne les caractéristiques des tests effectués. Le tableau II donne les éléments additionnels complétant les caractéristiques spécifiées dans le tableau I pour
25 les tests 15 à 20, et le tableau III donnent les résultats des tests pour les proportions et mélanges tels que détaillés aux tableaux I et II.

TABLEAU I

ESSAI	Buto. ml	Ethanol ml	TEOS ml	Octadecyl. ml	Acide ml	PEG 1500 g	Séchage °C
1							
2	14		4		4000	0,1	200-1h
3	7	7	4		4000	0,1	150
4	16	1	2	2	1000	0,1	200-1h
5	16,3	1	2	2	750	0,1	200-1h
6	11,5	6	2	2	600	0,1	200-1h
7	16,5	1	2	2	500	0,1	200-1h
8	10,5	7,4	2	2	100	0,1	200-1h
9	16	1	2	2	1000 (50 % acide)	0,1	200-1h
10	16,3	1		2	750	0,1	200-1h
11	16,3	1	2	2	750	0,1	200-3h
12	16,3	1	1,5	2,5	750	0,1	200
13	16,5	1	2	2	500	0,1	200-1h
14	13,5	4	2	2	500	0,1	200-1h
15	16	1	2	2	750		200-1h
16	16	1	2	2	750		200-1h
17	16	1	2	2	750	0,1	200-1h
18	16	1	2	2	750	0,1	200-1h
19	13	1	2	2	750	0,1	200-1h
20	16	1	2	2	750	0,1	200-1h

TABLEAU II

ESSAI	Amine Dipodal	Dipodal BTSE	Silicone	Préchauffage Flacon	Séchage
	microlitres		microlitres	°C	°C
14				80	200 - 1 h
15			400		200 - 1 h
16	200				200 - 1 h
17	200		400		200 - 1 h
18	50		400		200 - 1 h
19	125	400	3000		200 - 1 h
20	200		400		200 - 1 h

5

TABLEAU III

ESSAI	Vieillissement A	RH B	Resistance C	Extractibles D	Commentaires E
1		3,04	MAUVAISE	16	
2		0,7		13,03	amélioration RH mais extractibles encore élevés
3		0,41		24,38	ditto
4	<65	0,08	OK	1,58	Amélioration nette
5	<130	0,07	OK	1,29	Sol plus homogène et stable
6		0,36	-	2,38	Préparation plus claire
7		0,3	-	1,5	Préparation plus claire
8		0,45	-	2,93	Préparation claire
9	<130	0,15	-	1,72	sol blanc homogène
10	<130	0,07	OK	1,29	Sol plus homogène et

ESSAI	Vieillissement A	RH B	Resistance C	Extractibles D	Commentaires E
					stable
11	<65	0,21	-	1,29	Cuisson trop longue
12		0,53	-	3,02	trop d'octadecyl
13		0,3	-	1,5	Sol plus claire,
14	200	0,39	OK	2,03	Préchauffage permet un renfort de la tenue
15	>480	0,45	-		silicone permet une meilleure résistance chimique mais une moins bonne tenue RH
16	<65	0,25	OK	2,78	Aspect graineux revêtement
17	>415	0,37	OK	1,94	
18	<200	0,22	OK		Pas assez d'amine dipodal pour résister au vieillissement
19	>415	0,26	OK		Quantité amine dipodale optimisée pour résistance et aspect
20	>415	0,34	OK		Idem avec aspect meilleur encore

Le tableau III montre que le verre seul (essai ou

test 1) présente des caractéristiques de résistivité Rh et d'extractabilité (testée de façon connue comme précisé ci-avant) mauvaise.

Le verre traité avec un SOL GEL classique (test 2 et 3) présente une meilleure résistivité (Rh plus faible) mais a par contre un taux d'extractabilité très élevé.

De tels résultats ont notamment entraîné un rejet de l'utilisateur des techniques de revêtement SOL GEL dans les domaines où l'absence de contamination est fortement recherchée, même si un séchage à 200°C (test 2) permet d'améliorer les résultats.

Avec les tests 4 à 20 où un second précurseur (l'octadecyltriméthoxysilane) en plus du premier précurseur (TEOS) est prévu et un premier solvant (le butoxyéthanol) et un deuxième solvant (dans un rapport de 1,5 à 16) à savoir l'éthanol, on obtient d'excellents résultats en matière de Rh, et d'extractabilité.

La résistance mécanique est globalement satisfaisante.

On notera cependant que dans les tests 4 à 8, où l'on fait varier la quantité de premier solvant, de meilleurs résultats sont obtenus en augmentant la proportion, toutes choses égales par ailleurs, de butoxyéthanol, ainsi qu'en faisant varier la quantité d'acide.

Le test 14 montre l'utilité d'un préchauffage par rapport à l'absence de préchauffage (test 13) sur la tenue.

Les tests 15 et 17 à 20 montrent la sérieuse amélioration qu'entraîne l'ajout de silicone notamment en combinaison avec l'ajout d'un second précurseur (l'amine dipodal) pour une meilleure tenue
5 au vieillissement à l'acide citrique, les tests 18 à 20 (comparés au test 17) démontrant cependant qu'il faut une quantité suffisante de second précurseur (amine dipodal ou silice dipodale), si l'on veut améliorer la résistance au vieillissement.

10 Dans tous ces modes de réalisation le premier précurseur moléculaire est de l'orthosilicate de tétraéthyle connu de l'homme du métier sous la dénomination abrégée TEOS et le catalyseur est de l'acide citrique.

15 Avantageusement on mélange le solvant et le premier précurseur, puis le second précurseur et l'acide citrique, la quantité d'eau de dissolution de l'acide citrique étant suffisante et/ou calculée pour qu'il n'y ait pas d'autres apports en eau.

20 Dans un mode de réalisation on adjoint au mélange des additifs adaptés pour réaliser une fonction.

Les fonctions peuvent être de bloquer les interactions contenu-contenant et environnement-contenu tel que limiter le relarguage, colorer ou
25 ajouter des effets visuels à la couche, bloquer les rayonnements (UV par exemple), capter de l'oxygène, modifier l'activité de ou l'énergie de surface pour influencer sur les facteurs de glissement du produit sur la paroi du récipient, capturer les composés oxygénés
30 et/ou l'oxygène, sécuriser en terme biologique (fonction biocide, antibiotique, ...).

Ces fonctions sont réalisées par adjonction au sol-gel en solution d'éléments pris parmi par exemple dans l'ensemble SiO₂, pigment coloré, oxyde de cérium et/ou Argent.

5 La quantité adjuvée est corrélée à la nature de la fonction recherchée. Par exemple une fonction de blocage peut être réalisée par un ajout de SiO₂ en concentration par exemple comprise entre 3.5g.l⁻¹ et 20g.l⁻¹, par exemple comprise entre 4.5g.l⁻¹ et 18g
10 l⁻¹, et/ou une fonction biocide peut être réalisée par un ajout d'argent en concentration par exemple comprise entre 0.9g.l⁻¹ et 2.5g.l⁻¹, par exemple comprise entre 1.1g.l⁻¹ et 2.2g.l⁻¹.

Après cette étape qui n'est pas obligatoire, le
15 procédé selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici comprend l'étape 11 d'application de la solution en cours de gélification par exemple sur au moins une partie de la surface interne du récipient concerné, par exemple les 3/4
20 et/ou pour un motif déterminé (lettres, nom de produits, logos etc...). L'application forme ainsi une couche de revêtement sur ladite portion de la face interne.

La solution ou gel de revêtement est alors
25 régulièrement apposée sur la surface interne du récipient, de façon à obtenir un dépôt d'une épaisseur régulière, sensiblement identique à l'endroit choisi.

L'étape 11 peut être réalisée de plusieurs
30 manières et un mode de réalisation d'un dispositif d'application de la couche selon l'invention sera

plus particulièrement décrit en référence à la figure 3 de façon nullement limitative.

L'application peut être réalisée immédiatement suite à la formation de la solution, après le début
5 de la gélification ou peut être différée.

Par rapport à une fin de l'étape de préparation de la solution à un instant t_0 , l'application peut débuter par exemple à un instant déterminé t_0+h , h étant une durée en heure.

10 Le gel étant sensiblement à la même température que celle de la formation de la solution, l'homme du métier adaptera la durée et les conditions de stockage, transport et/ou préparation avant application du différé pour obtenir les conditions
15 rhéologiques (viscosité, vitesse d'accouplement, adhérence,...) optimales et/ou souhaitées pour l'application envisagée, en notant que l'évolution de la viscosité suit l'évolution de la durée.

Par exemple, à température ambiante, h est
20 inférieur à 10 h, par exemple inférieur à 6 heures par exemple 3 h.

Si le gel est conservé à une température déterminée inférieure à la température de formation, la cinétique de l'évolution de ses caractéristiques
25 physico-chimiques étant alors réduites, il peut être conservé pour une application ultérieure pendant plusieurs semaines.

Par exemple, la durée de conservation avant utilisation peut être d'une durée déterminée
30 inférieure à 4 jours, par exemple inférieure à 3

jours, par exemple inférieure à 2 jours dans le cas de l'utilisation d'acide citrique.

La température est alors par exemple inférieure à 10°C.

5 Après l'étape d'application, suit l'étape 16 de séchage du gel ainsi appliqué à une température et pendant un temps déterminés.

 Dans un mode de réalisation les récipients comprenant une ouverture sont placés avec celle-ci en
10 bas dans le sens vertical, de sorte à évacuer l'excédent de solution appliquée.

 Les récipients sont séchés dans une étuve, par exemple ventilée, à une température déterminée et pendant un temps déterminé.

15 Si le matériau constitutif du récipient est du verre, la température est comprise par exemple entre 140°C et 220°C, par exemple de 200°C, pour une durée de séchage comprise entre 15 mn et 3 h, par exemple entre 30 mn et 2 h, par exemple 1 h à 200°C.

20 Si le matériau constitutif du récipient est du plastique, la température est comprise par exemple entre 15°C et 90°C, par exemple à 80°C (pendant 1 heure), pour une durée de séchage comprise entre 10 mn et 120 mn, par exemple 60 mn.

25 Le séchage est fonction de la nature du solvant, le temps et la température de séchage devant être adaptés à celui-ci. Notamment la température doit être supérieure à la température d'ébullition du solvant à une pression déterminée.

30 Dans un autre mode de réalisation le séchage s'effectue pendant une durée et à une température ci-

dessus mentionnées mais les récipients sont placés dans un four de type connu.

On peut répéter un nombre $\underline{n}$ déterminé de fois les étapes successives d'application de la solution
5 formant produit de revêtement sur une partie de ladite face interne, d'évacuation de la solution de revêtement en excès et de séchage du produit.

Le nombre $\underline{n}$ est par exemple supérieur ou égal à deux, par exemple supérieur ou égal à trois, c'est-à-
10 dire que l'on répète au moins trois fois les étapes.

Une fois séché, le récipient est ramené à une température ambiante selon une courbe de température déterminée.

La courbe de montée en température du récipient
15 peut être linéaire ou par palier, et suit par exemple une courbe affine par exemple pour sécher le récipient jusqu'à la température maximum de séchage retenue, le coefficient directeur de la courbe de température (de chauffage) étant compris entre 2°C/mn
20 et 5°C/mn.

La descente en température est par contre laissée libre pour être lente et éviter aussi des craquelures sur la couche de revêtement, générer une bonne adhérence et limiter les contraintes de dilatation
25 différentielle de la couche et de la paroi du récipient.

Dans la suite on utilisera les mêmes numéros de référence pour désigner des éléments identiques ou similaires.

30 La figure 3 montre un dispositif 22 de revêtement 12 d'au moins une portion de la surface interne 13

d'un récipient 15, selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

Le récipient 15 est par exemple un flacon cylindrique en verre allongé autour d'un axe Oz. Il
5 comporte à l'une de ses extrémités (extrémité haute), une ouverture en goulot. L'ouverture du goulot comprend un col C de diamètre plus petit que celui du récipient ou flacon.

Le récipient forme ainsi sensiblement une
10 enceinte.

Le dispositif comprend un support S du récipient, comprenant par exemple une mâchoire M de rétention en forme de coupelle ou de U dont les branches L
15 enserrant le culot, c'est à dire le fond du récipient fixé par des vis latérales (non représentées).

Des moyens 23 de mise en rotation du récipient autour de son axe Oz à une vitesse V déterminée sont prévus connus en eux-mêmes. La vitesse V peut être constante ou variable et régulée. Plus précisément
20 les moyens comprennent par exemple une barre rotative d'entraînement du support s'étendant suivant l'axe Oz et un moteur d'entraînement de façon connue en elle-même.

Du côté du goulot du récipient 15 sont montés sur
25 un bâti B, en traits mixtes sur la figure, des moyens 24 d'insertion/extraction (flèche 25) d'un outil ou buse 26 d'aspersion à l'intérieur du récipient.

La buse 26 comprend une tige ou tube 27 longitudinal relié à son extrémité aux moyens 24
30 d'insertion comprenant un actionneur 28 de déplacement longitudinal tel qu'un vérin.

L'action du vérin, solidaire de la buse 26 translate celle-ci d'une position initiale extérieure au récipient 13 à ses positions (par exemple variable en fonction d'une programmation de revêtement 5 déterminée), de fonctionnement interne au récipient selon l'axe Oz.

Il permet ainsi une descente progressive continue ou par palier de l'outil d'application de la solution (gel en formation) de revêtement sur la surface 10 interne du récipient.

Une succession de points ou de lignes avec des temps et des vitesses ajustées pour épouser la forme du flacon peuvent être employés en complément et/ou substitution des mouvements de rotation.

15 La buse engendre une vaporisation 30 selon un angle solide α de dispersion déterminé dépendant de la pression et de la vitesse d'éjection commandée de façon connue en elle-même.

Le tube est relié, à son extrémité opposée à un 20 système 31 de distribution de la solution liquide de revêtement selon l'invention, à asperger, comprenant des moyens 32 d'alimentation de la solution 33 liquide ou sensiblement liquide pour permettre l'aspersion, à un débit D déterminé.

25 Le système 31 comprend ainsi un réservoir 34 de stockage dudit liquide et des moyens 35 de circulation du liquide (pompe doseuse) agencés pour réguler le débit D du liquide via un calculateur 36 et commande également les autres actionneurs mis en 30 œuvre dans le dispositif.

Le réservoir comprend dans son fond un moyen mélangeur par exemple un agitateur (non représenté).

Le gel de revêtement est donc le matériau liquide durcissable de revêtement hybride obtenu par le
5 procédé selon l'invention et notamment selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ci-dessus.

Le dispositif comprend également des moyens 37 de chauffe du récipient 13 connus en eux-mêmes
10 permettant l'élévation de la température d'une partie de la surface interne du récipient jusqu'à un seuil de température déterminé pour séchage.

Plus précisément l'échauffement de la surface interne s'effectue par exemple par radiation directe
15 à partir de résistances chauffantes 38 disposées à l'extérieur du récipient ou par diffusion autour de la paroi du récipient disposée en contact par exemple avec une moufle de chauffage (non représentée).

Dans un mode de réalisation le récipient et la
20 résistance sont sensiblement confinés dans une même enceinte de sorte à former un four pour un échauffement homogène du récipient.

Le dispositif comprend également un ordinateur ou automate 39 de commande numérique comprenant le
25 calculateur 36.

Ceux-ci sont connectés via un bus 40 de données et de façon connue en elle-même, aux actionneurs du dispositif, à savoir à ceux de la mâchoire de rétention du récipient, c'est à dire du moteur
30 d'actionnement en rotation, à ceux des moyens 24 d'insertion de la buse 26 dans le récipient (vérin),

l'agitateur, ainsi qu'à ceux des moyens 35 de circulation/alimentation en liquide (pompe, vanne, buse) et des moyens 37 de chauffe (résistances électriques).

5 Le calculateur 36 est agencé pour calculer à partir des différentes consignes imposées, une loi de commande de chacun des actionneurs de façon connue en elle-même.

Comme il va de soi et comme il résulte également
10 de ce qui précède, la présente invention n'est pas limitée aux modes de réalisation plus particulièrement décrits. Elle en embrasse au contraire toutes les variantes et notamment celles où le dispositif mettant en œuvre le procédé est
15 différent.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche hybride
organo-minérale (12) de revêtement de la face interne
5 (13) d'un récipient (15) propre à contenir des
produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal,
dans lequel
- on forme une solution contenant au moins un
solvant, de l'eau, au moins un premier précurseur
10 moléculaire complexant de la famille des
alkoxysilanes, au moins un second précurseur
moléculaire organofonctionnel et/ou du silicone, et
un acide catalyseur,
- on applique la solution ainsi complexée sur au
15 moins une partie de la face interne (12) du
récipient, la solution étant en cours d'hydrolyse et
condensation, et
- on sèche la solution ainsi appliquée à une
température déterminée avant évacuation du récipient
20 et stockage.

2. Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que la solution comprend au moins
deux premiers précurseurs et/ou au moins deux seconds
précurseurs.

25 3. Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que la
solution comprenant au moins un second précurseur et
du silicone, elle comprend également un surfactant.

4. Procédé selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes, caractérisé en ce que la

température déterminée de séchage est comprise entre 140°C et 220°C.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant comprend du butoxyehtanol et/ou de l'éthanol.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le premier précurseur est pris parmi l'orthosilicate de tétraéthyle et le triméthoxyméthylsilane.

10 7. Procédé selon la revendication 3 ou l'une quelconque des revendications précédentes dépendantes de la revendication 3, caractérisé en ce que le surfactant est pris parmi les polyéthylènes glycol de masse molaire comprise entre 1000 et 2000 g.mol⁻¹, le
15 polyéthylène glycol tert-octylphemylather (TRITON™ X-100) et le polydiméthylsiloxane.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'acide catalyseur est de l'acide citrique.

20 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le second précurseur est pris parmi la famille des silanes dipodaux.

10. Procédé selon l'une quelconque des
25 revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le second précurseur est pris parmi l'octadecyltrimethoxysilane, le (1,2-BIS(triethoxysilyl)ethane, le BIS(3-(trimethoxysilyl)propyl)amine et la famille des
30 fluoroalkyl silanes.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution comprend pour un volume total de 100 unités, un mélange de entre 58 et 77 unités en volume de solvant, ledit volume de solvant comprenant, pour un volume total de solvant de 100 unités, entre 50 et 95 unités en volume de butoxyethanol et entre 5 et 50 unités en volume d'éthanol, entre 8 et 28 unités en volume de premier précurseur, entre 4 et 11 unités en volume de second précurseur, entre 0,3 et 2 unités en volume d'acide et entre 3 et 17 unités en volume d'eau.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que la solution comprend pour un volume total de 100 unités, entre 62 et 77 parts de solvant, dont pour un volume total de solvant de 100 unités ou parts 50 à 95 parts de butoxyéthanol et de 5 à 50 parts d'éthanol, entre 6 et 20 parts de premier précurseur alkoxysilanes (par exemple TEOS) entre 8 et 12 parts de précurseur organosilanes, entre 1 et 14 parts de l'huile de silicone et entre 0,3 et 1 part d'acide et entre 2 et 4 parts d'eau.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 11 et 12, caractérisé en ce que on ajoute dans la solution un pigment et/ou additif fonctionnel.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on forme la solution par

- une première étape de formation d'un premier mélange de surfactant et de solvant, et on place le premier mélange sous agitation pendant un premier temps déterminé,

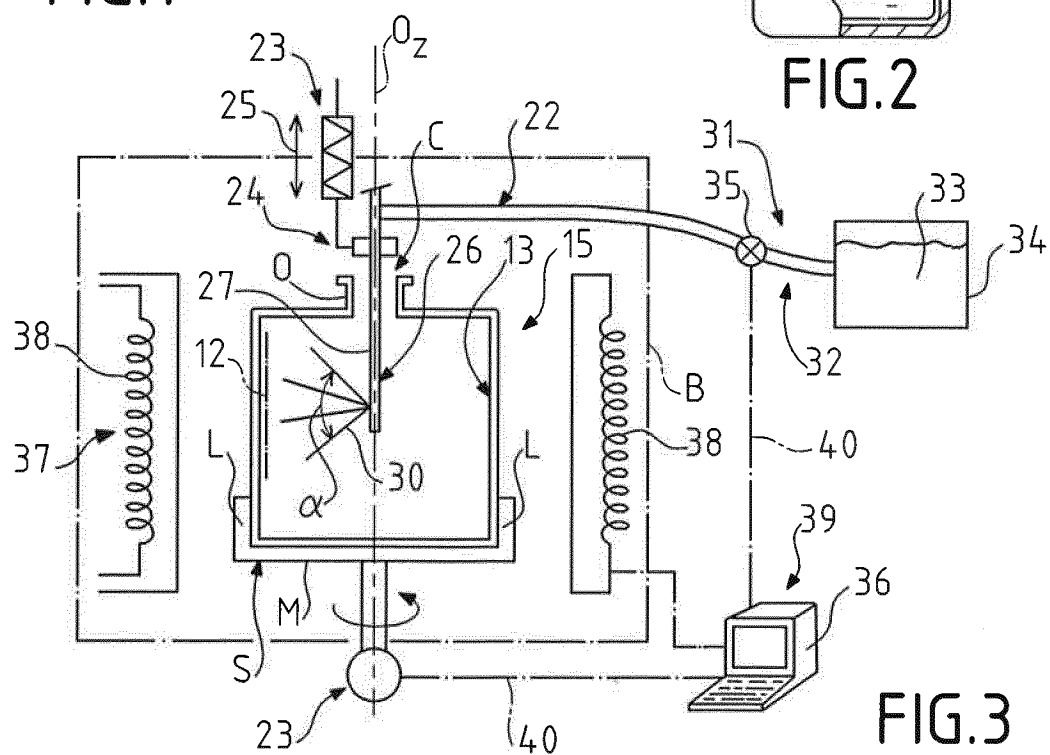
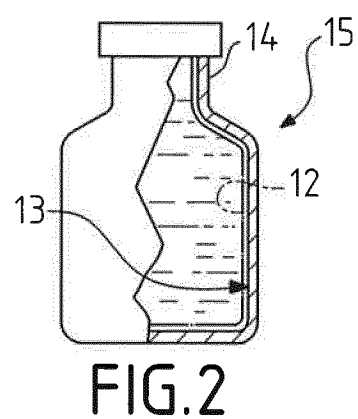
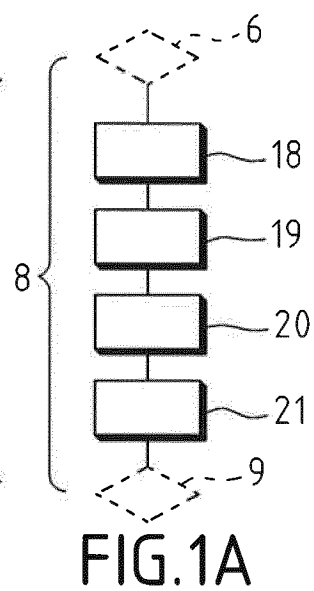
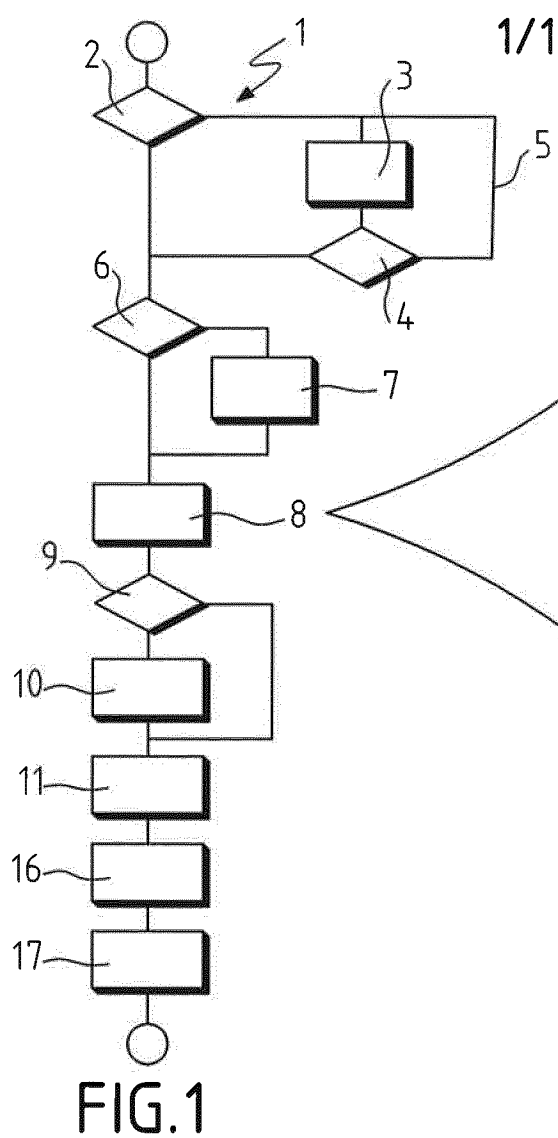
5 - une deuxième étape de formation d'un deuxième mélange de solvant et de premier et second précurseurs, et on place sous agitation le deuxième mélange pendant un deuxième temps déterminé,

 - une troisième étape d'introduction en gouttes
10 à gouttes de l'acide dans le deuxième mélange pour former un troisième mélange, et on place sous agitation le troisième mélange pendant un troisième temps déterminé,

 - on forme la solution par mélange du premier
15 mélange et du troisième sous agitation pendant un quatrième temps déterminé.

15. Récipient (15) propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, comprenant une surface interne (13), caractérisé en
20 ce que ladite surface interne est recouverte sur au moins une partie d'une couche (12) Sol-gel de revêtement solidifiée obtenue à partir d'une solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un premier précurseur moléculaire complexant de la
25 famille des alkoxysilanes, au moins un second précurseur moléculaire organofonctionnel et/ou du silicone, et un acide catalyseur, ledit revêtement formant une matrice hybride organo-minérale agencée pour réaliser au moins une barrière chimique.

16. Récipient (15) selon la revendication 15, caractérisé en ce que la couche de revêtement est d'une épaisseur comprise entre 60 et 450 mn.





RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE PARTIEL

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

N° d'enregistrement
national

FA 826347
FR 1654704

voir FEUILLE(S) SUPPLÉMENTAIRE(S)

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendications concernées	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 935 594 A1 (OREAL [FR]) 12 mars 2010 (2010-03-12)	1,2,4-6, 9,15,16	B05D7/22 C09D183/04
Y	* exemples 2-4 * * page 5, ligne 5 - ligne 9 *	8	C03C17/30 C08J7/04

X	US 2001/032568 A1 (SCHUTT JOHN B [US]) 25 octobre 2001 (2001-10-25)	1,2,5,6, 9,15	
Y	* exemple 2 *	8	

X	JP H05 132065 A (NICHIDEN RIKI GLASS HANBAI KK) 28 mai 1993 (1993-05-28)	1,6,9, 10,15	
	* alinéa [0024] - alinéa [0028] *		

Y,D	FR 2 443 484 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]) 4 juillet 1980 (1980-07-04)	8	
	* page 2, ligne 23 - ligne 27 *		
	* page 5, ligne 32 - page 6, ligne 19 *		

A,D	WO 2010/112792 A1 (SGD S A [FR]; WAGNER CHRISTOPHE [FR]) 7 octobre 2010 (2010-10-07)	1,2,4-6, 8-10,15, 16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
	* le document en entier *		B05D C09D C03C B65D C23C

Date d'achèvement de la recherche		Examineur
20 février 2017		Le Hervet, Morgan

CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention
X : particulièrement pertinent à lui seul	Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie	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.
A : arrière-plan technologique	O : divulgation non-écrite	D : cité dans la demande
P : document intercalaire		L : cité pour d'autres raisons
		& : membre de la même famille, document correspondant

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 826347
 FR 1654704

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 2, 4-6, 8-10, 15, 16(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale.
 Récipient comprenant une surface interne recouverte d'un revêtement formant une matrice hybride organo-minérale.

1.1. revendications: 2(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que la solution comprend au moins deux premiers précurseurs et/ou au moins deux seconds précurseurs.

1.2. revendications: 4(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que la température déterminée de séchage est comprises entre 140°C et 220°C.

1.3. revendications: 5(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le solvant comprend de l'éthanol et/ou du butoxyéthanol.

1.4. revendications: 6(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le premier précurseur est pris parmi l'orthosilicate de tétraéthyle et le triméthoxyméthylsilane.

1.5. revendications: 8(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que l'acide catalyseur est de l'acide citrique.

1.6. revendications: 9(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le second précurseur est pris parmi la famille des silanes dipodaux.

1.7. revendications: 10(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le second précurseur est pris parmi l'octadécyltriméthoxysilane, le (1,2-BIS(triéthoxysilyl)éthane, le BIS (3-(triméthoxysilyl)propyl)amine et la famille des fluoroalkyl silanes.

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 826347
 FR 1654704

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1.8. revendications: 16(complètement); 15(en partie)

Récipient caractérisé en ce que la couche de revêtement est d'une épaisseur comprise entre 60 et 450 mn.

2. revendications: 3, 7(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que la solution comprend un second précurseur, du silicone et un surfactant.

3. revendications: 11-13(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé par l'utilisation d'un mélange d'éthanol et de butoxyéthanol pour solvant.

4. revendications: 14(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale caractérisé en ce que la solution est formée par quatre étapes successives de mélange et d'agitation.

Prière de noter que toutes les inventions mentionnées sous point 1, qui ne sont pas nécessairement liées par un concept inventif commun, ont pu être recherchées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle.

La première invention a été recherchée.

Il est fait référence aux documents suivants :

D1: FR 2 935 594 A1 (OREAL [FR]) 12 mars 2010 (2010-03-12)
 D2: US 2001/032568 A1 (SCHUTT JOHN B [US]) 25 octobre 2001 (2001-10-25)
 D3: JP H05 132065 A (NICHIDEN RIKI GLASS HANBAI KK) 28 mai 1993 (1993-05-28)

Le document D1 décrit dans l'exemple 2 un procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale de revêtement de la face interne d'un flacon, dans lequel

- on forme une solution contenant de l'éthanol, de l'eau, de l'orthosilicate de tétraéthyle, du phényltriéthoxysilane, du 3-(glycidoxypropyl)triéthoxysilane et de l'acide chlorhydrique,
- on applique la solution ainsi complexée sur au moins une partie de la face interne du flacon, et
- on sèche la solution ainsi appliquée avant de la traiter thermiquement à 160°C pendant 2 heures.

La durée totale d'agitation de la solution étant relativement courte (de

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 826347
 FR 1654704

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

l'ordre de 15 à 30 minutes), on considère que ladite solution est en cours d'hydrolyse et condensation lorsqu'elle est appliquée.

Le document D2 décrit un procédé de dépôt d'un revêtement sur la face interne d'un récipient pouvant contenir une boisson ou des denrées alimentaires, ledit procédé comprenant l'étape d'application d'une solution contenant de l'acide borique, de l'eau, de l'isopropanol, du phényltriméthoxysilane, du méthyltriméthoxysilane et du butoxyde de titane (cf. D2, exemple 2).

La solution est maintenue au repos pendant trois heures avant application mais, même après trois heures, on peut considérer que ladite solution est en cours d'hydrolyse et condensation lorsqu'elle est appliquée.

Le document D3 divulgue un procédé de dépôt d'un revêtement sur la face interne d'une bouteille en verre dans lequel (cf. D3, alinéas [0024]-[0028]):

- on forme une solution comprenant de l'eau, de l'éthanol, du TEOS, un perfluoroalkyl silane et de l'acide chlorhydrique,
- on applique la solution sur la face interne de la bouteille, la solution étant implicitement en cours d'hydrolyse et de condensation,
- on sèche la solution à 100°C pendant une durée de 1 heure à un jour, puis on cuit le revêtement à 360°C pendant 20 minutes.

L'objet des revendications indépendantes 1 et 15 est par conséquent déjà connu des documents D1 à D3. L'exigence d'unité de l'invention n'est donc plus observée, dans la mesure où il n'existe entre les objets des groupes suivants de revendications dépendantes aucun lien technique portant sur une ou plusieurs caractéristiques techniques particulières identiques ou correspondantes :

1.1.

revendications: 2(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que la solution comprend au moins deux premiers précurseurs et/ou au moins deux seconds précurseurs.

1.2.

revendications: 4(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que la température déterminée de séchage est comprises entre 140°C et 220°C.

1.3.

revendications: 5(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le solvant comprend de l'éthanol et/ou du butoxyéthanol.

1.4.

revendications: 6(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le premier précurseur est pris parmi

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 826347
 FR 1654704

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

l'orthosilicate de tétraéthyle et le triméthoxyméthylsilane.

1.5.

revendications: 8(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que l'acide catalyseur est de l'acide citrique.

1.6.

revendications: 9(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le second précurseur est pris parmi la famille des silanes dipodaux.

1.7.

revendications: 10(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que le second précurseur est pris parmi l'octadécyltriméthoxysilane, le (1,2-BIS(triéthoxysilyl)éthane, le BIS (3-(triméthoxysilyl)propyl)amine et la famille des fluoroalkyl silanes.

1.8.

revendication: 16(complètement); 15(en partie)

Récipient caractérisé en ce que la couche de revêtement est d'une épaisseur comprise entre 60 et 450 mn.

2.

revendications: 3, 7(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé en ce que la solution comprend un second précurseur, du silicone et un surfactant.

3.

revendications: 11-13(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale, caractérisé par l'utilisation d'un mélange d'éthanol et de butoxyéthanol pour solvant.

4.

revendications: 14(complètement); 1(en partie)

Procédé de fabrication d'une couche hybride organo-minérale caractérisé en ce que la solution est formée par quatre étapes successives de mélange et d'agitation.

Les différents objets 1.1 à 4 diffèrent (éventuellement) du document D1 selon les caractéristiques particulières définies ci-après.

Les objets 1.1., 1.2., 1.3, 1.4 et 1.8 ne présentent pas de caractéristique particulière vis-à-vis de D1.

La caractéristique technique suivante de l'objet 1.5. apporte une

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 826347
 FR 1654704

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

contribution par rapport à l'état de la technique et peut être considérée comme une caractéristique technique particulière : l'acide catalyseur est de l'acide citrique. Le problème résolu par cette caractéristique technique particulière peut donc être interprété comme étant de fournir un acide catalyseur alternatif.

La caractéristique technique suivante des objets 1.6. et 1.7. apporte une contribution par rapport à l'état de la technique et peut être considérée comme une caractéristique technique particulière : le second précurseur est pris parmi la famille des silanes dipodaux, l'octadécyltriméthoxysilane, le (1,2-BIS(triéthoxysilyl)éthane, le BIS (3-(triméthoxysilyl)propyl)amine et la famille des fluoroalkyl silanes. Le problème résolu par cette caractéristique technique particulière peut donc être interprété comme étant de fournir un second précurseur alternatif.

La caractéristique technique suivante de l'objet 2 apporte une contribution par rapport à l'état de la technique et peut être considérée comme une caractéristique technique particulière : la solution comprend un second précurseur, du silicone et un surfactant. Le problème résolu par cette caractéristique technique particulière peut donc être interprété comme étant d'obtenir une résistance au vieillissement satisfaisante (cf. la demande, page 26, lignes 1 à 9).

La caractéristique technique suivante de l'objet 3 apporte une contribution par rapport à l'état de la technique et peut être considérée comme une caractéristique technique particulière : la solution comprend un mélange d'éthanol et de butoxyéthanol pour solvant. Le problème résolu par cette caractéristique technique particulière peut donc être interprété comme étant d'obtenir des résultats de Rh et d'extractabilité satisfaisants (cf. la demande, page 25, lignes 13 à 19).

La caractéristique technique suivante de l'objet 4 apporte une contribution par rapport à l'état de la technique et peut être considérée comme une caractéristique technique particulière : la solution est formée par quatre étapes successives de mélange et d'agitation. Le problème résolu par cette caractéristique technique particulière peut donc être interprété comme étant d'assurer la dissolution du surfactant et d'obtenir une bonne fluidification permettant une application aisée (cf. la demande, page 16, lignes 21-29; page 17, ligne 29 - page 18, ligne 2).

Il apparaît que les caractéristiques techniques particulières des objets 1.1. à 1.8., 2, 3 et 4 apportent des effets techniques particuliers qui ne sont ni équivalents ni correspondants.

Par conséquent, ni le problème objectif qui sous-tend les objets des inventions revendiquées, ni leurs solutions définies par les caractéristiques techniques particulières ne permettent d'établir un lien entre lesdites inventions qui implique un seul concept inventif général.

En conclusion, les groupes d'inventions ne sont pas liés entre eux par

ABSENCE D'UNITÉ D'INVENTION
FEUILLE SUPPLÉMENTAIRE B

Numéro de la demande

FA 826347
FR 1654704

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

des caractéristiques techniques particulières communes ou correspondantes et ils définissent quatre inventions différentes qui ne sont pas liées par un seul concept inventif général.

La présente demande ne satisfait donc pas aux exigences d'unité de l'invention.

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1654704 FA 826347**

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 **20-02-2017**

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 2935594	A1	12-03-2010	CN 102209479 A	05-10-2011
			EP 2320765 A1	18-05-2011
			ES 2452302 T3	31-03-2014
			FR 2935594 A1	12-03-2010
			RU 2011113822 A	20-10-2012
			US 2011180510 A1	28-07-2011
			WO 2010029073 A1	18-03-2010

US 2001032568	A1	25-10-2001	AU 5167901 A	12-09-2001
			BR 0108763 A	03-12-2002
			CA 2401572 A1	07-09-2001
			CN 1425049 A	18-06-2003
			EP 1268696 A1	02-01-2003
			IL 151390 A	03-06-2007
			JP 2003531924 A	28-10-2003
			KR 20030011778 A	11-02-2003
			MX PA02008385 A	30-07-2004
			NO 20024084 A	28-10-2002
			NZ 520879 A	27-08-2004
			US 2001032568 A1	25-10-2001
			WO 0164804 A1	07-09-2001
			YU 64902 A	16-01-2006

JP H05132065	A	28-05-1993	AUCUN	

FR 2443484	A1	04-07-1980	DE 2949141 A1	19-06-1980
			FR 2443484 A1	04-07-1980
			GB 2043040 A	01-10-1980
			US 4385086 A	24-05-1983

WO 2010112792	A1	07-10-2010	EP 2414300 A1	08-02-2012
			FR 2944007 A1	08-10-2010
			JP 5909177 B2	26-04-2016
			JP 2012522715 A	27-09-2012
			US 2011100858 A1	05-05-2011
			WO 2010112792 A1	07-10-2010
