

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 juin 2011 (30.06.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/077056 A1

(51) Classification internationale des brevets :
C08J 7/16 (2006.01) *A61M 15/00* (2006.01)
A47K 5/12 (2006.01) *B05D 5/08* (2006.01)
A61M 11/00 (2006.01) *C09D 5/00* (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/052889

(22) Date de dépôt international :
22 décembre 2010 (22.12.2010)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0959496 23 décembre 2009 (23.12.2009) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
VALOIS SAS [FR/FR]; BP G, Le Prieuré, F-27110 Le
Neubourg (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BRUNA,
Pascal [FR/FR]; 15 avenue des Canadiens, F-76300
Sotteville Les Rouen (FR). LAURENT, Matthieu
[FR/FR]; 24 boulevard de Jardy, Bâtiment A, F-92420
Vaucresson (FR). NEKELSON, Fabien [FR/FR]; 2 place
des Dryades, F-78180 Montigny Le Bretonneux (FR).
ROUSSEL, Sébastien [FR/FR]; 20 Ter rue des Carrières,
F-91450 Soisy Sur Seine (FR).

(74) Mandataire : CAPRI; 33 rue de Naples, F-75008 Paris
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM,
AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,
CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU,
LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h))

(54) Title : METHOD FOR TREATING THE SURFACE OF A DEVICE FOR DISPENSING A FLUID PRODUCT

(54) Titre : PROCEDE DE TRAITEMENT DE SURFACE D'UN DISPOSITIF DE DISTRIBUTION DE PRODUIT FLUIDE

(57) Abstract : The invention relates to a method for treating the surface of a device for dispensing a fluid product, characterised in that said method comprises a chemical grafting step in order to form a thin film on at least one supporting surface of at least one part of said device, which is in contact with the fluid product during the actuation of said device, the thin film having anti-adherence properties for the fluid product.

(57) Abrégé : Procédé de traitement de surface d'un dispositif de distribution de produit fluide, caractérisé en ce que ledit procédé comprenant une étape de former par greffage chimique un film mince sur au moins une surface de support d'au moins une partie dudit dispositif qui est en contact avec le produit fluide lors de l'actionnement dudit dispositif, ledit film mince ayant des propriétés anti-collage pour ledit produit fluide.



WO 2011/077056 A1

Procédé de traitement de surface d'un dispositif de distribution de produit fluide

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

Les dispositifs de distribution de produits fluides sont bien connus. Ils comportent généralement un réservoir, un organe de distribution, tel qu'une pompe ou une valve, et une tête de distribution pourvue d'un orifice de distribution. En variante, les dispositifs de distributions de produit fluide peuvent aussi être des inhalateurs comportant une pluralité de réservoirs contenant chacun une dose individuelle de poudre ou de liquide, et des moyens pour ouvrir et expulser lesdites doses lors d'actionnements successifs. Ainsi, ces dispositifs comportent de nombreuses pièces qui viennent en contact avec le produit fluide lors de l'actionnement. Il y a donc des risques que du produit reste collé ou accroché à une ou plusieurs parties du dispositif avant d'être distribué à l'utilisateur. Il s'en suit une diminution de la dose distribuée par rapport à la dose théorique, ce qui peut créer des problèmes graves, par exemple pour des traitements de crise, tels que l'asthme. Ces problèmes de collage peuvent se poser notamment au niveau du ou des réservoirs, mais aussi au niveau du piston et de la chambre de pompe ou de la soupape et de la chambre de valve. Il en est de même dans les poussoirs ou têtes de distribution.

Les procédés de traitement de surface existants présentent tous des inconvénients. Ainsi, certains procédés ne sont utilisables que sur des surfaces planes. D'autres procédés imposent un choix limité de substrat, par exemple de l'or.

La polymérisation de molécules induite par plasma telle que décrite dans les demandes WO 02/47829 et US 2007/0131226 est complexe et exige le recours à des monomères fluorés ou perfluorés, elle est coûteuse, et la couche de revêtement obtenue est difficile à contrôler et présente des problèmes de vieillissement.

De même, la polymérisation de molécules induite par ultraviolets est également complexe et coûteuse, et ne fonctionne qu'avec des molécules photosensibles. Il en est de même de la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP), qui est aussi complexe et coûteuse. Enfin, les
5 procédés d'électro-greffage sont complexes et nécessitent des surfaces de support conductrices.

La présente invention a pour but de proposer un procédé de traitement de surface qui ne reproduit pas les inconvénients susmentionnés.

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

La présente invention a donc pour objet un procédé de traitement de surface d'un dispositif de distribution de produit fluide, ledit procédé comprenant l'étape de former par greffage chimique un film mince sur au
15 moins une surface de support d'au moins une partie dudit dispositif qui est en contact avec ledit produit fluide lors de l'actionnement dudit dispositif, ledit film mince ayant des propriétés anti-collage pour ledit produit fluide.

Dans un mode de réalisation avantageux, ladite étape de greffage comprend la mise en contact de ladite surface en contact avec le produit
20 fluide avec une solution comprenant au moins un primaire d'adhésion, ledit primaire d'adhésion étant un sel d'aryle clivable et au moins un monomère ou un polymère choisi dans le groupe constitué par les siloxanes à terminaison vinylique ou acrylique.

Avantageusement, ledit film mince est un film polymérique comportant
25 de la silicone.

Avantageusement, ladite silicone est une silicone de grade DM300 ou DM1000

Avantageusement, ledit greffage chimique crée des liaisons covalentes entre les molécules dudit film mince et ladite surface de support.
30 Ceci crée une liaison forte et durable dans le temps.

Avantageusement, ledit greffage chimique est réalisé dans un milieu aqueux. Ceci permet une chimie non polluante ou verte, qui ne présente pas de risques pour l'environnement.

5 Dans un mode de réalisation le sel d'aryle clivable est choisi dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle ammonium, les sels d'aryle phosphonium les sels d'aryle sulfonium, et les sels d'aryle iodonium.

10 Les sels d'aryles clivables sont choisis parmi les composés de formule générale ArN_2^+ , X^- dans laquelle Ar représente le groupe aryle et X^- représente un anion. Le groupe aryle dans un composé organique est un groupe fonctionnel issu d'un noyau aromatique.

15 Dans un mode de réalisation, les anions X^- sont choisis parmi les anions inorganiques tels que les halogénures, comme I^- , Cl^- et Br^- , les halogénoborates tels que le tétrafluoroborate et les anions organiques tels que les alcoolates, les carboxylates, les perchlorates et les sulfonates.

20 Dans un mode de réalisation, les groupes aryles Ar sont choisis parmi les aromatiques ou hétéroaromatiques, éventuellement mono- ou polysubstitués, constitués d'un ou plusieurs cycles aromatiques de 3 à 8 carbones. Les hétéroatomes des composés hétéroaromatiques sont choisis parmi N, O, P et S. Les substituants peuvent contenir des groupes alkyles et un ou plusieurs hétéroatomes tels que N, O, F, Cl, P, Si, Br ou S.

Dans un mode de réalisation, les groupes aryles sont choisis parmi les groupes aryles substitués par des groupements attracteurs tels que NO_2 , COH , CN , CO_2H , les cétones, les esters, les amines et les halogènes.

25 Dans un mode de réalisation, les groupes aryles sont choisis dans le groupe constitué par le phényle et le nitrophényle.

30 Dans un mode de réalisation, le sel d'aryle clivable est choisi dans le groupe constitué par le tétrafluoroborate de phényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-bromophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 4-aminométhylphényldiazonium, le chlorure de 2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-benzoylbenzènediazonium,

le tétrafluoroborate de 4-cyanophényldiazonium, le tétrafluoroborate du 4-carboxyphényldiazonium, le tétrafluoroborate de 4-acétamidophényldiazonium, le tétrafluoroborate de l'acide 4-phénylacétique diazonium, le sulfate de 2-méthyl-4-[(2-méthylphényl)diazényl]benzènediazonium, le chlorure de 9,10-dioxo-9,10-dihydro-1-anthracènediazonium, le tétrafluoroborate de 4-nitronaphtalènediazonium et le tétrafluoroborate de naphtalènediazonium.

Dans un mode de réalisation, le sel d'aryle clivable est choisi dans le groupe constitué par le tétrafluoroborate de 4-nitrophényldiazonium, le chlorure de 4-aminophényldiazonium, le chlorure de 2-méthyl-4-chlorophényldiazonium, le tétrafluoroborate du 4-carboxyphényldiazonium.

Dans un mode de réalisation, la concentration en sel d'aryle clivable est comprise entre $5 \cdot 10^{-3}$ M et 10^{-1} M.

Dans un mode de réalisation, la concentration en sel d'aryle clivable est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ M.

Dans un mode de réalisation, le sel d'aryle clivable est préparé in situ.

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

Avantageusement, ladite étape de greffage chimique est initiée par activation chimique.

Dans un mode de réalisation ladite activation chimique est initiée par la présence d'un réducteur dans la solution.

Dans un mode de réalisation la solution comprend un agent réducteur.

Par agent réducteur, on entend un composé qui lors d'une réaction d'oxydoréduction cède des électrons. Selon la présente invention, l'agent réducteur présente un potentiel d'oxydoréduction dont la différence de potentiel par rapport au potentiel d'oxydoréduction du sel d'aryle clivable est comprise entre 0,3 V et 3 V.

Selon un aspect de l'invention, l'agent réducteur est choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs pouvant se présenter sous forme finement divisée tels que du fer, du zinc, ou du nickel, un sel métallique

pouvant être sous forme de métallocène et un réducteur organique tel que l'acide hypophosphoreux, l'acide ascorbique.

Dans un mode de réalisation, la concentration en agent réducteur est comprise entre 0,005 M et 2 M.

5 Dans un mode de réalisation, la concentration en agent réducteur est de l'ordre de 0,6 M.

Dans un mode de réalisation, ledit film mince a une épaisseur inférieure à 1 micromètre, comprise entre 10 et 2000 angströms.

10 Dans un mode de réalisation, ledit film mince a une épaisseur inférieure à 1 micromètre, comprise entre 10 et 800 angströms.

Dans un mode de réalisation, ledit film mince a une épaisseur comprise entre 400 et 1000 angströms.

15 On entend par siloxane à terminaison vinylique ou acrylique un hydrure saturé de silicium et d'oxygène formé de chaînes droites ou ramifiées, d'atomes de silicium et d'oxygène en alternance comportant des motifs vinyliques ou des motifs acryliques terminaux.

20 Dans un mode de réalisation les siloxanes à terminaison vinylique ou acrylique sont choisis dans le groupe constitué par les polyalkylsiloxanes à terminaisons acryliques ou vinyliques tels que le polyméthylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques, le polydiméthylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques comme le polydiméthylsiloxane-acrylate (PDMS-acrylate), les polyarylsiloxanes à terminaisons vinyliques ou acryliques tels que le polyphénylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques comme le polyvinylphénylsiloxane, les polyarylsiloxanes à terminaisons vinyliques ou acryliques tels que le polyméthylphénylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques.

Dans un mode de réalisation une différence de potentiel est appliquée dans ladite solution.

30 On entend par différence de potentiel, la différence de potentiel d'oxydoréduction mesurée entre deux électrodes.

Dans un mode de réalisation, la différence de potentiel est appliquée par un générateur relié à deux électrodes, identiques ou différentes, plongeant dans la solution pendant l'étape de trempage.

5 Dans un mode de réalisation, les électrodes sont choisies parmi l'inox, l'acier, le nickel, le platine, l'or, l'argent, le zinc, le fer, le cuivre, sous forme pure ou sous forme d'alliage.

Dans un mode de réalisation, les électrodes sont en inox.

Dans un mode de réalisation, la différence de potentiel appliquée par un générateur est comprise entre 0,1 V et 2 V.

10 Dans un mode de réalisation, elle est de l'ordre de 0,7 V.

Dans un mode de réalisation, la différence de potentiel est générée par une pile chimique.

15 On entend par pile chimique une pile composée de deux électrodes reliées par un pont ionique. Selon un aspect de la présente invention, les deux électrodes sont judicieusement choisies pour que la différence de potentiel soit comprise entre 0,1 V et 2,5 V.

Dans un mode de réalisation, la pile chimique est créée entre deux électrodes différentes plongeant dans la solution.

20 Dans un mode de réalisation, les électrodes sont choisies parmi le nickel, le zinc, le fer, le cuivre, l'argent sous forme pure ou sous forme d'alliage.

Dans un mode de réalisation, la différence de potentiel générée par la pile chimique est comprise entre 0,1 V et 1,5 V.

25 Dans un mode de réalisation, la différence de potentiel est de l'ordre de 0,7 V.

Dans un mode de réalisation, les électrodes sont isolées chimiquement pour éviter tout contact entre le substrat immergé dans la solution et les électrodes plongées également dans la solution.

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

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

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

Avantageusement, ladite surface de support est en matériau synthétique, comprenant notamment du polyéthylène et/ou du polypropylène.

10 Avantageusement, ladite surface de support est en matériau métallique.

Avantageusement, ledit film mince a une épaisseur inférieure à 1 micromètre, de préférence comprise entre 10 et 800 angströms. Aucune technique de revêtement classique ne permet d'obtenir des couches aussi minces greffées chimiquement.

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

20 En variante, ledit dispositif de distribution comporte une pluralité de réservoirs individuels contenant chacun une dose de produit fluide, des moyens d'ouverture de réservoir, tel qu'une aiguille de perçage, et des moyens de distribution de dose pour distribuer une dose de produit fluide à partir d'un réservoir individuel ouvert à travers un orifice de distribution.

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

30 Dans un mode de réalisation on peut utiliser un procédé similaire à celui décrit dans le document WO 2008/078052, qui décrit un procédé de préparation d'un film organique à la surface d'un support solide dans des conditions non électrochimiques. De manière surprenante, ce type de procédé s'est avéré adapté pour former un film mince anti-collage sur des surfaces mobiles lors de l'actionnement des dispositifs de distribution

susmentionnés. Une telle application de ce procédé de greffage n'avait jamais été envisagée.

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

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

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

Par "solvant protique" on entend un solvant qui comporte au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être libéré sous forme de proton. Le solvant protique peut être choisi dans le groupe constitué par l'eau, l'eau désionisée, l'eau distillée, acidifiées ou non, l'acide acétique, les solvants hydroxylés comme le méthanol et l'éthanol, les glycols liquides de faible poids moléculaire tels que l'éthylèneglycol, et leurs mélanges.

Dans une première variante, le solvant protique n'est constitué que par un solvant protique ou par un mélange de différents solvants protiques.

Dans une autre variante, le solvant protique ou le mélange de solvants protiques peut être utilisé en mélange avec au moins un solvant aprotique, étant entendu que le mélange résultant présente les caractéristiques d'un solvant protique.

L'eau acidifiée est le solvant protique préféré et, plus particulièrement, l'eau distillée acidifiée ou l'eau désionisée acidifiée.

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

Le terme "primaire d'adhésion" correspond à toute molécule organique susceptible, sous certaines conditions, de se chimisorber à la surface du support solide par réaction radicalaire tel qu'un greffage chimique radicalaire. De telles molécules comportent au moins un groupe fonctionnel susceptible de réagir avec un radical et également une fonction réactive vis-à-vis d'un autre radical après chimisorption.

Ces molécules sont ainsi capables de former un film de nature polymérique après greffage d'une première molécule à la surface du support puis réaction avec d'autres molécules présentes dans son environnement.

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

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

Le primaire d'adhésion est avantageusement un sel d'aryle clivable choisi dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle d'ammonium, les sels d'aryle phosphonium les sels d'aryle sulfonium, et les sels d'aryle iodonium.

5 De préférence, le film mince comporte de la silicone, qui peut être de différents grades médicaux, par exemple DM300 ou DM1000. En variante aux liaisons covalentes directes de la silicone sur la surface de support, obtenues en milieu aqueux, on peut aussi utiliser un procédé d'imprégnation d'une couche poreuse préalablement greffée avec de la silicone.

10 Dans un mode de réalisation avantageux de l'invention, au moins un second film mince est réalisé par greffage chimique sur la même surface de support, pour donner au moins une autre propriété à cette surface de support. Ainsi, les surfaces en élastomères, et notamment les joints susmentionnés, les surfaces métalliques ou en verre, ou les surfaces
15 synthétiques, par exemple en polyéthylène ou en polypropylène, sont susceptibles d'interagir avec le produit fluide, par exemple en relarguant des extractibles dans ledit produit fluide, ce qui peut avoir un effet néfaste sur celui-ci.

L'invention prévoit avantageusement de former par greffage chimique
20 un second film mince qui empêche les interactions entre la surface élastomère et le produit fluide. Ce second film mince peut être appliqué lors d'une seconde étape de greffage chimique. Dans ce cas, chaque étape de greffage chimique est réalisée dans un bain mono composant. Il est à noter que l'ordre des ces deux étapes successives de greffage chimique peut être
25 quelconque. En variante, les deux films minces peuvent aussi être appliqués lors d'une seule et même étape de greffage chimique, qui est alors réalisée dans un bain multi composants. Eventuellement, d'autres films minces supplémentaires peuvent aussi être réalisés par greffage chimique, par exemple pour limiter les frottements entres des pièces qui se déplacent lors
30 de l'actionnement.

L'invention concerne également l'utilisation d'un procédé de greffage selon l'invention pour former un film mince sur au moins une surface d'au

moins une partie constitutive d'un dispositif de distribution de produit fluide en contact avec ledit produit fluide lors de l'actionnement dudit dispositif, ledit film mince ayant des propriétés anti-collage pour ledit produit fluide.

Les exemples qui suivent ont été réalisés dans une cuve en verre. Sauf précision contraire, ils ont été réalisés dans des conditions normales de température et de pression (environ 22 °C sous environ 1 atm) à l'air ambiant. Sauf mention contraire, les réactifs employés ont été directement obtenus dans le commerce sans purification supplémentaire. Les échantillons ont au préalable subi un nettoyage sous ultrasons à l'eau savonneuse à 40 °C.

Exemple 1 - Greffage d'un film de poly(diméthylsiloxane) sur des pièces d'une pompe pour la lubrifier

Par pompe on entend un dispositif de distribution de produit fluide actionné manuellement, comportant un corps de pompe dans lequel coulisse un ou plusieurs pistons.

Le poly(diméthylsiloxane) à terminaisons vinyliques (1,0 g, 5 g/L) a été versé dans une solution de Brij ® 35 (0,874 g à 4,37 g/L) dans 70 mL d'eau milliQ puis la suspension a été agitée magnétiquement pour former une émulsion.

L'acide 4-aminobenzoïque (1,370 g, 10⁻² mol) a été solubilisé dans une solution d'acide chlorhydrique (4,0 mL dans 120 mL d'eau MQ) et d'acide hypophosphoreux (6,3 mL, 6,0 10⁻² mol). Cette solution a été ajoutée à l'émulsion de PDMS.

A cette émulsion, ont été ajoutés 8 mL d'une solution aqueuse de NaNO₂ (0,667 g, 9,7 10⁻³ mol) puis les échantillons de la pompe.

Après 30 minutes de réaction, les échantillons : un corps en PP, piston haut piston bas et tube en PE ont été retirés puis rincés dans des bains successifs d'eau savonneuse (Renoclean) à 1% sous ultrasons à 40 °C et de bains d'eau.

Après séchage des pièces à l'air comprimé, la présence de PDMS sur les échantillons a été confirmée par analyses IR grâce aux bandes spécifiques du PDMS à 1260, 1110 et 1045 cm^{-1} .

5 **Exemple 2 - Greffage d'un film de poly(diméthylsiloxane) sur des pièces d'une valve pour la lubrifier**

10 Par valve on entend un dispositif de distribution de produit fluide contenant du gaz propulseur, comportant un corps de valve dans lequel coulisse une soupape.

 Le sodium dodécyle benzène sulfonate (1,307 g, 0,015 M) a été solubilisé dans 175 mL d'eau milliQ. Le poly(diméthylsiloxane) à terminaisons vinyliques (2,5 g, 10 g/L) a été ajouté puis le mélange a été mis à agiter magnétiquement pour former une émulsion.

15 L'acide 4-aminobenzoïque (3,462 g, 2,5 10^{-2} mol) a été solubilisé dans une solution d'acide chlorhydrique (9,6 mL dans 20 mL d'eau MQ) et d'acide hypophosphoreux (33 mL, 3,1 10^{-1} mol). Cette solution a été ajoutée à l'émulsion de PDMS.

20 A cette émulsion, ont été ajoutés 10 mL d'une solution de NaNO_2 (1,664 g, 2,37 10^{-2} mol) dans l'eau MQ et les échantillons : joints EPDM ou Nitrile et haut de soupape en POM ainsi qu'une lame d'or témoin.

 Après 15 minutes de réaction, les échantillons ont été retirés puis rincés successivement à l'eau MilliQ, à l'éthanol ainsi qu'à l'hexane.

25 La présence de PDMS sur la lame d'or et les autres échantillons a été confirmée par analyses IR avec les bandes spécifiques du PDMS à 1260, 1110 et 1045 cm^{-1} .

30 **Exemple 3 : Greffage chimique électrocatalysé d'un film polymère en PDMS-acrylique sur un substrat polyéthylène**

 L'exemple qui suit illustre comment greffer un revêtement lubrifiant (PDMS-acrylique) sur un thermoplastique tel que le polyéthylène (PE).

Un nettoyage des échantillons de PE à l'éthanol, aux ultrasons (puissance de 50%, température de 40°C) pendant 5 minutes est effectué.

La préparation de la solution biphasique s'opère en deux temps. Dans le bécher (1), sont ajoutés, dans l'ordre et sous agitation magnétique (300 rpm), du PDMS-acrylate (1 g/L) ; du Brij® 35 en solution dans l'eau à 8,5% wt (4,37 g/L) et 33 mL d'eau DI. L'émulsification se fait ensuite aux ultrasons à 40°C sous une puissance de 200 W (100 %) pendant 15 minutes.

Dans le bécher (2), sont ajoutés, sous agitation magnétique (300 rpm), le nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate (0.05 mol/L) ; 130 mL d'eau DI et l'acide chlorhydrique (0.23 mol/L).

Le contenu du bécher (2) est versé dans l'émulsion du bécher (1). Les échantillons de PE (x 2), un fil d'acier galvanisé (enroulé sur 10 spires, soit une longueur d'environ 25 à 30 cm) et un fil de Ni (enroulé sur 10 spires, soit une longueur d'environ 25 à 30 cm) sont placés dans le bécher (1). Les deux fils sont connectés entre eux et un ampèremètre est branché en série.

Enfin, une fois le montage prêt, l'acide hypophosphoreux (0.7 mol/L) est ajouté en dernier ce qui marque le début de la réaction. Après 30 minutes de réaction à température ambiante, les échantillons de PE sont retirés et rincés successivement à l'eau, à l'éthanol et enfin à l'isopropanol dans un extracteur de soxhlet pendant 16 heures.

Le soxhlet se compose d'un corps en verre dans lequel est placé l'échantillon, d'un tube siphon et d'un tube d'adduction. Le soxhlet est placé sur un ballon (ici de 500 ml chauffer et agité via un chauffe ballon) contenant le solvant (ici de 300 ml d'isopropanol) et surmonté d'un réfrigérant.

Quand le ballon est chauffé, les vapeurs de solvant passent par le tube adducteur, se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le corps en verre, faisant ainsi macérer l'échantillon dans un solvant pure (chauffé par les vapeurs se trouvant en dessous). Le solvant condensé s'accumule dans l'extracteur jusqu'à atteindre le sommet du tube-siphon, qui provoque alors le retour du liquide dans le ballon, accompagné des substances extraites, et le solvant contenu dans le ballon s'enrichit donc progressivement en composés solubles.

Le solvant continue alors de s'évaporer, alors que les substances extraites restent dans le ballon (leur température d'ébullition doit être nettement supérieure à celle du solvant extracteur).

L'utilisation d'un extracteur de soxhlet permet de confirmer le greffage chimique de PDMS-acrylique à la surface du substrat en PE.

Une analyse par spectroscopie IR est réalisée. Le spectre infrarouge permet de confirmer le greffage de PDMS-acrylique par la présence de la bande caractéristique à 1260 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Si-CH₃.

Exemple 4 : Greffage chimique électrocatalysé d'un film polymère en PDMS-acrylique sur un substrat polyéthylène en présence d'un potentiostat

L'exemple qui suit illustre comment greffer un revêtement lubrifiant (PDMS-acrylique) sur un thermoplastique tel que le polyéthylène (PE) en présence d'un potentiostat.

Un nettoyage des échantillons de PE à l'éthanol, aux ultrasons (puissance de 100 W, température de 40°C) pendant 5 minutes est effectué.

La préparation de la solution biphasique s'opère en deux temps. Dans le bécher (1), sont ajoutés, dans l'ordre et sous agitation magnétique (300 rpm), du PDMS-acrylate (1 g/L) ; du Brij® 35 en solution dans l'eau à 8,5% wt (4,37 g/L) et 33 mL d'eau DI. L'émulsification se fait ensuite aux ultrasons à 40°C sous une puissance de 200 W (100 %) pendant 15 minutes.

Dans le bécher (2), sont ajoutés, sous agitation magnétique (300 rpm), le nitrobenzene diazonium tétrafluoroborate (0.05 mol/L) ; 130 mL d'eau DI et l'acide chlorhydrique (0.23 mol/L).

Le contenu du bécher (2) est versé dans l'émulsion du bécher (1). Les échantillons de PE (x 2), un fil d'acier galvanisé (enroulé sur 10 spires, soit une longueur d'environ 25 à 30 cm) et un fil de Ni (enroulé sur 10 spires, soit une longueur d'environ 25 à 30 cm) sont placés dans le bécher (1). Les deux fils sont reliés à un potentiostat et un ampèremètre est branché en série. Le

potentiostat impose une différence de potentiel constante de 0.5 V et l'intensité du courant est mesurée au cours du temps via l'ampèremètre.

Enfin, une fois le montage prêt, l'acide hypophosphoreux (0.7 mol/L) est ajouté en dernier ce qui marque le début de la réaction. Après 30 minutes de réaction à température ambiante, les échantillons de PE sont retirés et rincés successivement à l'eau (cascade) puis à l'éthanol (cascade) et enfin à l'isopropanol dans un extracteur de soxhlet pendant 16 heures.

L'utilisation d'un extracteur de soxhlet permet de confirmer le greffage chimique de PDMS-acrylique à la surface du substrat en PE.

Une analyse par spectroscopie IR est réalisée. Le spectre IR permet de confirmer le greffage de PDMS-acrylique par la présence de la bande caractéristique à 1260 cm^{-1} correspondant à la vibration de la liaison Si-CH₃.

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

Revendications

1.- Procédé de traitement de surface d'un dispositif de distribution de produit fluide, caractérisé en ce que ledit procédé comprenant une étape de former par greffage chimique un film mince sur au moins une surface de support d'au moins une partie dudit dispositif qui est en contact avec le produit fluide lors de l'actionnement dudit dispositif, ledit film mince ayant des propriétés anti-collage pour ledit produit fluide.

2.- Procédé selon la revendication 1, dans lequel ladite étape de greffage comprend la mise en contact de ladite surface en contact avec le produit fluide avec une solution comprenant au moins un primaire d'adhésion, ledit primaire d'adhésion étant un sel d'aryle clivable et au moins un monomère ou un polymère choisi dans le groupe constitué par les siloxanes à terminaison vinylique ou acrylique.

3.- Procédé selon la revendication 2, dans lequel les siloxanes à terminaison vinylique ou acrylique sont choisis dans le groupe constitué par les polyalkylsiloxanes à terminaisons acryliques ou vinyliques tels que le polyméthylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques, le polydiméthylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques comme le polydiméthylsiloxane-acrylate (PDMS-acrylate), les polyarylsiloxanes à terminaisons vinyliques ou acryliques tels que le polyphénylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques comme le polyvinylphénylsiloxane, les polyarylalkylsiloxanes à terminaisons vinyliques ou acryliques tels que le polyméthylphénylsiloxane à terminaisons vinyliques ou acryliques.

4.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le sel d'aryle clivable est choisi dans le groupe constitué par les sels d'aryle diazonium, les sels d'aryle ammonium, les sels d'aryle phosphonium les sels d'aryle sulfonium et les sels d'aryle iodonium.

5.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite étape de greffage chimique est initiée par activation chimique.

5

6.- Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que ladite activation chimique est initiée par la présence d'un réducteur dans la solution.

10

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'agent réducteur est choisi dans le groupe constitué par les métaux réducteurs pouvant se présenter sous forme finement divisée tels que du fer, du zinc, ou du nickel, un sel métallique pouvant être sous forme de métallocène et un réducteur organique tel que l'acide hypophosphoreux, l'acide ascorbique.

15

8.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'une différence de potentiel est appliquée dans ladite solution.

20

9.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la différence de potentiel est appliquée par un générateur relié à deux électrodes, identiques ou différentes, plongeant dans la solution.

25

10.- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la différence de potentiel est générée par une pile chimique.

30

11.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé comprend en outre l'étape de former par greffage chimique un second film mince sur ladite surface de support, ledit second film mince empêchant les interactions entre ladite surface de support et ledit produit fluide.

12.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite surface de support est en matériau synthétique, comprenant notamment du polyéthylène et/ou du polypropylène.

5 13.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel ladite surface de support est un élastomère, du verre ou un métal.

14.- Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit film mince a une épaisseur inférieure à 1 micromètre, de
10 préférence comprise entre 10 et 2000 angströms.

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

16.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel ledit dispositif de distribution comporte une pluralité de réservoirs
20 individuels contenant chacun une dose de produit fluide, des moyens d'ouverture de réservoir, tel qu'une aiguille de perçage, et des moyens de distribution de dose pour distribuer une dose de produit fluide à partir d'un réservoir individuel ouvert à travers un orifice de distribution.

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

18.- Utilisation d'un procédé de greffage selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes pour former un film mince sur au moins une surface d'au moins une partie constitutive d'un dispositif de distribution de produit fluide en contact avec ledit produit fluide lors de l'actionnement dudit

dispositif, ledit film mince ayant des propriétés anti-collage pour ledit produit fluide.

* * *

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/052889

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|---|--|--|
| INV. | C08J7/16 B65D83/14 | A47K5/12 C09D5/00 |
| | A61M11/00 | A61M15/00 |
| | | B05D5/08 |
| ADD. | | |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | |
| C08J A47K A61M B05D B65D C09D | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | |
| EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | US 2007/131226 A1 (WARBY RICHARD J [GB]) 14 June 2007 (2007-06-14) paragraphs [0005], [0009], [0025] - [0028]; claims | 1,12-18 |
| X | WO 02/47829 A1 (ASTRAZENECA AB [SE]; BREWIS DEREK [GB]; BURNS STEVE [GB]; COLTHORPE PA) 20 June 2002 (2002-06-20) page 3, paragraph 3; claims page 4, paragraph 6 page 5, paragraph 2 page 9, paragraphs 1,2 page 11, paragraph 5 page 14, paragraph 2 page 17, paragraph 3 page 18, paragraph 2 - page 19, paragraph 1 page 19, paragraph 2 ----- -/- | 1,12-18 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search | | Date of mailing of the international search report |
| 26 April 2011 | | 04/05/2011 |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Frison, Céline |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/052889

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|---|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | WO 03/066512 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]; RUSSELL LEE JOY [AU]; HOOBIN PAMELA MAR) 14 August 2003 (2003-08-14) page 1, line 10 - page 3, line 17 page 20, lines 6-24; claims; examples ----- | 1 |
| X | WO 01/17575 A1 (STS BIOPOLYMERS INC [US]) 15 March 2001 (2001-03-15) page 6, lines 9-22; claims page 7, line 20 - page 9, line 8; claims; examples page 19, line 6 - page 20, line 19 ----- | 1,12,13, 18 |
| X | US 6 001 894 A (OTTERSBAACH PETER [DE] ET AL) 14 December 1999 (1999-12-14) column 1, lines 20-30; claims; examples column 3, line 45 - column 4, line 42 column 9, lines 15-30 ----- | 1,12,13, 18 |
| X | US 2005/118239 A1 (SABESAN SUBRAMANIAM [US]) 2 June 2005 (2005-06-02) paragraphs [0011] - [0013], [0038], [0042] - [0045], [0055]; claims ----- | 1,12,13, 18 |
| X | US 4 980 231 A (BAKER JOHN H [US] ET AL) 25 December 1990 (1990-12-25) columns 1-2 column 3, line 65 - column 4, line 16; claims ----- | 1,12,13, 18 |
| A | VIEL, P.: "Covalent grafting onto self-adhesive surface based on aryldiazonium salt seed layers", J. MATER. CHEM., vol. 18, 5 November 2008 (2008-11-05), pages 5913-5920, XP002591657, DOI: 10.1039/b811299a Introduction ----- | 1-18 |
| A | MEVELLEC V ET AL: "GRAFTING POLYMERS ON SURFACES: A NEW POWERFUL AND VERSATILE DIAZONIUM SALT-BASED ONE-STEP PROCESS IN AQUEOUS MEDIA", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US LNKD-DOI:10.1021/CM071371I, vol. 19, no. 25, 11 December 2007 (2007-12-11), pages 6323-6330, XP002562057, ISSN: 0897-4756 [retrieved on 2007-11-08] Introduction, partie 3.3 ----- | 1-18 |
| | -/-- | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2010/052889

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X,P | WO 2010/112610 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; DENIAU GUY [FR]; NEKELSON FABIEN []) 7 October 2010 (2010-10-07) page 1, lines 5-20 page 6, lines 16-28 page 11, line 5 - page 12, line 19 page 14, line 28 - page 17, line 25 page 24, line 28 - page 26, line 30 page 27, line 5 - page 33, line 7 ----- | 2-18 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/052889

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2007131226 A1 | 14-06-2007 | US 2011010939 A1 | 20-01-2011 |
| WO 0247829 A1 | 20-06-2002 | AT 391563 T | 15-04-2008 |
| | | AU 2125402 A | 24-06-2002 |
| | | DE 60133578 T2 | 30-04-2009 |
| | | EP 1343596 A1 | 17-09-2003 |
| | | ES 2302713 T3 | 01-08-2008 |
| | | JP 2004515354 T | 27-05-2004 |
| | | US 2006083879 A1 | 20-04-2006 |
| | | US 2004071906 A1 | 15-04-2004 |
| WO 03066512 A1 | 14-08-2003 | NONE | |
| WO 0117575 A1 | 15-03-2001 | AU 6520600 A | 10-04-2001 |
| | | EP 1214107 A1 | 19-06-2002 |
| | | JP 2003510378 T | 18-03-2003 |
| | | US 2002133072 A1 | 19-09-2002 |
| | | US 6358557 B1 | 19-03-2002 |
| US 6001894 A | 14-12-1999 | AT 201031 T | 15-05-2001 |
| | | CA 2234538 A1 | 14-10-1998 |
| | | DK 872512 T3 | 27-08-2001 |
| | | EP 0872512 A2 | 21-10-1998 |
| | | JP 10298320 A | 10-11-1998 |
| US 2005118239 A1 | 02-06-2005 | NONE | |
| US 4980231 A | 25-12-1990 | AT 170129 T | 15-09-1998 |
| | | AU 3194389 A | 06-09-1989 |
| | | CA 1326413 C | 25-01-1994 |
| | | DE 68928798 D1 | 01-10-1998 |
| | | EP 0372020 A1 | 13-06-1990 |
| | | JP 2503889 T | 15-11-1990 |
| | | JP 2809315 B2 | 08-10-1998 |
| | | WO 8907521 A1 | 24-08-1989 |
| WO 2010112610 A2 | 07-10-2010 | FR 2943930 A1 | 08-10-2010 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052889

| A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08J7/16 A47K5/12 A61M11/00 A61M15/00 B05D5/08 B65D83/14 C09D5/00 ADD. | | |
|--|---|---|
| Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB | | |
| B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J A47K A61M B05D B65D C09D | | |
| Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche | | |
| Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | US 2007/131226 A1 (WARBY RICHARD J [GB]) 14 juin 2007 (2007-06-14) alinéas [0005], [0009], [0025] - [0028]; revendications | 1,12-18 |
| X | WO 02/47829 A1 (ASTRAZENECA AB [SE]; BREWIS DEREK [GB]; BURNS STEVE [GB]; COLTHORPE PA) 20 juin 2002 (2002-06-20) page 3, alinéa 3; revendications page 4, alinéa 6 page 5, alinéa 2 page 9, alinéas 1,2 page 11, alinéa 5 page 14, alinéa 2 page 17, alinéa 3 page 18, alinéa 2 - page 19, alinéa 1 page 19, alinéa 2 ----- -/- | 1,12-18 |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents </div> <div> <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div> </div> | | |
| * Catégories spéciales de documents cités: | | |
| <div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div> | | |
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center;">26 avril 2011</div> | | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center;">04/05/2011</div> |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center;">Frison, Céline</div> |

| C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|---|-------------------------------|
| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| X | WO 03/066512 A1 (COMMW SCIENT IND RES ORG [AU]; RUSSELL LEE JOY [AU]; HOOBIN PAMELA MAR) 14 août 2003 (2003-08-14) page 1, ligne 10 - page 3, ligne 17 page 20, ligne 6-24; revendications; exemples ----- | 1 |
| X | WO 01/17575 A1 (STS BIOPOLYMERS INC [US]) 15 mars 2001 (2001-03-15) page 6, ligne 9-22; revendications page 7, ligne 20 - page 9, ligne 8; revendications; exemples page 19, ligne 6 - page 20, ligne 19 ----- | 1,12,13, 18 |
| X | US 6 001 894 A (OTTERSACH PETER [DE] ET AL) 14 décembre 1999 (1999-12-14) colonne 1, ligne 20-30; revendications; exemples colonne 3, ligne 45 - colonne 4, ligne 42 colonne 9, ligne 15-30 ----- | 1,12,13, 18 |
| X | US 2005/118239 A1 (SABESAN SUBRAMANIAM [US]) 2 juin 2005 (2005-06-02) alinéas [0011] - [0013], [0038], [0042] - [0045], [0055]; revendications ----- | 1,12,13, 18 |
| X | US 4 980 231 A (BAKER JOHN H [US] ET AL) 25 décembre 1990 (1990-12-25) colonnes 1-2 colonne 3, ligne 65 - colonne 4, ligne 16; revendications ----- | 1,12,13, 18 |
| A | VIEL, P.: "Covalent grafting onto self-adhesive surface based on aryldiazonium salt seed layers", J. MATER. CHEM., vol. 18, 5 novembre 2008 (2008-11-05), pages 5913-5920, XP002591657, DOI: 10.1039/b811299a Introduction ----- | 1-18 |
| A | MEVELLEC V ET AL: "GRAFTING POLYMERS ON SURFACES: A NEW POWERFUL AND VERSATILE DIAZONIUM SALT-BASED ONE-STEP PROCESS IN AQUEOUS MEDIA", CHEMISTRY OF MATERIALS, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, US LNKD-DOI:10.1021/CM071371I, vol. 19, no. 25, 11 décembre 2007 (2007-12-11), pages 6323-6330, XP002562057, ISSN: 0897-4756 [extrait le 2007-11-08] Introduction, partie 3.3 ----- | 1-18 |
| | ----- -/-- | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052889

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|---|-------------------------------|
| X,P | <p>WO 2010/112610 A2 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; DENIAU GUY [FR]; NEKELSON FABIEN []) 7 octobre 2010 (2010-10-07)</p> <p>page 1, ligne 5-20</p> <p>page 6, ligne 16-28</p> <p>page 11, ligne 5 - page 12, ligne 19</p> <p>page 14, ligne 28 - page 17, ligne 25</p> <p>page 24, ligne 28 - page 26, ligne 30</p> <p>page 27, ligne 5 - page 33, ligne 7</p> <p>-----</p> | 2-18 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/052889

| Document brevet cité au rapport de recherche | | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|----|------------------------|---|------------------------|
| US 2007131226 | A1 | 14-06-2007 | US 2011010939 A1 | 20-01-2011 |
| WO 0247829 | A1 | 20-06-2002 | AT 391563 T | 15-04-2008 |
| | | | AU 2125402 A | 24-06-2002 |
| | | | DE 60133578 T2 | 30-04-2009 |
| | | | EP 1343596 A1 | 17-09-2003 |
| | | | ES 2302713 T3 | 01-08-2008 |
| | | | JP 2004515354 T | 27-05-2004 |
| | | | US 2006083879 A1 | 20-04-2006 |
| | | | US 2004071906 A1 | 15-04-2004 |
| WO 03066512 | A1 | 14-08-2003 | AUCUN | |
| WO 0117575 | A1 | 15-03-2001 | AU 6520600 A | 10-04-2001 |
| | | | EP 1214107 A1 | 19-06-2002 |
| | | | JP 2003510378 T | 18-03-2003 |
| | | | US 2002133072 A1 | 19-09-2002 |
| | | | US 6358557 B1 | 19-03-2002 |
| US 6001894 | A | 14-12-1999 | AT 201031 T | 15-05-2001 |
| | | | CA 2234538 A1 | 14-10-1998 |
| | | | DK 872512 T3 | 27-08-2001 |
| | | | EP 0872512 A2 | 21-10-1998 |
| | | | JP 10298320 A | 10-11-1998 |
| US 2005118239 | A1 | 02-06-2005 | AUCUN | |
| US 4980231 | A | 25-12-1990 | AT 170129 T | 15-09-1998 |
| | | | AU 3194389 A | 06-09-1989 |
| | | | CA 1326413 C | 25-01-1994 |
| | | | DE 68928798 D1 | 01-10-1998 |
| | | | EP 0372020 A1 | 13-06-1990 |
| | | | JP 2503889 T | 15-11-1990 |
| | | | JP 2809315 B2 | 08-10-1998 |
| | | | WO 8907521 A1 | 24-08-1989 |
| WO 2010112610 | A2 | 07-10-2010 | FR 2943930 A1 | 08-10-2010 |