

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

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

3 051 692

21 N° d'enregistrement national : 16 54712

51 Int Cl<sup>8</sup> : B 05 D 7/22 (2017.01), C 08 J 7/04, C 09 D 183/14,  
B 65 D 85/72, A 61 J 1/14

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.

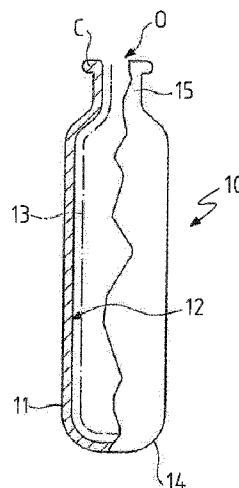
73 Titulaire(s) : GLASS SURFACE TECHNOLOGY  
Société par actions simplifiée.

74 Mandataire(s) : CABINET BENECH.

54 PROCÉDE DE FABRICATION D'UNE COUCHE DE REVÊTEMENT DE LA FACE INTERNE EN MATIÈRE  
PLASTIQUE D'UN RÉCIPIENT ET RÉCIPIENT OBTENU AVEC UN TEL PROCÉDE.

57 La présente invention concerne un procédé de fabri-  
cation d'une couche de revêtement (13, 19) de la face in-  
terne (12, 17) d'un récipient (10, 16) au moins en partie en  
matière plastique propre à contenir des produits biocompa-  
tibles avec l'homme et/ou l'animal, dans lequel on forme une  
solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins  
un précurseur moléculaire organofonctionnel, et un acide  
comme catalyseur, on applique la solution ainsi complexée  
sur au moins une partie de la face interne du récipient, la so-  
lution étant en cours d'hydrolyse et condensation, et on  
sèche la solution ainsi appliquée à une température de sé-  
chage déterminée inférieure à 100°C avant évacuation et  
stockage, avant cuisson.

L'acide est de l'acide nitrique ou de l'acide citrique.



FR 3 051 692 - A1



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

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

Elle concerne également un récipient obtenu avec  
10 un tel procédé.

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  
15 matériau protecteur, ainsi que le recouvrement 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  
20 protection de façon solidaire et durable (c'est à 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).

25 Par matière plastique on entend tout matériau issu de la polymérisation notamment de produit pétrolier et en particulier les flacons en polyéthylène, ou plus généralement tout flacon, pot, tube ou poche souple utilisés de façon biocompatible avec l'homme  
30 ou l'animal.

L'invention trouve une application particulièrement importante bien que non exclusive dans le domaine de la fabrication de flacons en

matière plastique destinés à recevoir et conserver des produits agroalimentaires, pharmaceutiques ou cosmétiques.

Elle permet 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).

Classiquement on entend par support neutre un support qui effectue dans le temps, un relargage d'ions en très faible quantité.

Par très faible quantité on entend notamment des pics de présence après extraction nettement inférieurs à la référence sans traitement, par exemple deux à dix fois inférieurs, en mesurant les extractibles par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GS-MS).

Des études ont en effet montré que certains éléments présents dans le flacon pouvaient migrer dans le contenu en particulier quand l'emballage est soumis à des hautes températures.

Il s'ensuit une contamination pouvant causer des effets dangereux sur un produit pharmaceutique, du fait de réactions inacceptables qui pourraient se produire entre la paroi et le produit.

On connaît déjà des moyens de minimiser la migration entre une surface et un produit par recouvrement d'au moins une fraction de la surface par un matériau vitreux élaboré selon un procédé connu de l'homme du métier sous la dénomination Sol-gel (Diminutif de Solution - Gélification).

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 partir d'alcoolates de formule  $M(OR)_n$ , où M est un métal ou le silicium, et R un groupement organique 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.

Un tel procédé Sol-Gel est néanmoins de mise en œuvre particulièrement complexe et délicate dans un récipient fermé. La formulation de la solution doit de plus 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 bonne stabilité dans le temps, ne laissant pas de craquelures dans la couche appliquée après séchage et/ou cuisson.

Ils nécessitent de plus en général l'utilisation d'acide ou de base de manière à activer, c'est-à-dire préparer l'état de surface de la surface interne destinée à être recouverte.

Ces acides, aux pH envisagés, sont des produits très actifs, voire dangereux pour le manipulateur et pour le récipient.

Les réactifs de l'art antérieur utilisables avec de tels procédés sont par ailleurs peu disponibles sur le marché et/ou chers, nécessitent des procédures de sécurité contraignantes et imposent des limitations en terme de température, de temps de traitement et de matériaux utilisables.

De plus les acides utilisés ne sont pas évacuables facilement dans un milieu confiné et ne sont pas éliminés assez efficacement quand on monte en température.

5 Avec un support plastique la couche adhère mal, ne tient pas à la température et est plus fragile en cas d'agression chimique.

La plus grande souplesse du support peut par ailleurs entraîner des déformations lors de  
10 préhensions et/ou de sollicitations externes pouvant entraîner de ce fait un endommagement du revêtement ajouté.

La présente invention vise à fournir un procédé, et un récipient obtenu par un tel procédé, répondant  
15 mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'elle ne demande pas impérativement la mise en oeuvre de produits nocifs pour préparer la paroi interne du flacon ou du  
20 récipient avant traitement, en ce qu'elle ne nécessite dès lors pas de rinçage obligatoire avant et/ou après utilisation et en ce qu'elle permet de traiter tous les types de flacons en matière  
plastique, indépendamment des fournisseurs de ceux-ci et ce en engendrant moins d'endommagement des  
25 récipients que dans l'art antérieur et en ce qu'elle permet une bonne adhérence de la couche appliquée avec le support, ainsi qu'une protection optimisée, le tout en fonctionnant en milieu confiné.

L'invention permet également d'obtenir de bonnes  
30 cinétiques de réaction sur le plan industriel pour des températures de traitement plus faibles que dans l'art antérieur, compatibles avec le support en matière plastique.

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

5 Dans ce but, elle propose notamment un procédé de fabrication d'une couche de revêtement de la face interne d'un récipient au moins en partie en matière plastique propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, dans  
10 lequel

- on forme une solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire organofonctionnel, et un acide catalyseur,
- on applique la solution ainsi complexée sur au  
15 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 de séchage déterminée inférieure à 100°C  
20 avant évacuation et stockage.

Par précurseur moléculaire organofonctionnel on entend un précurseur de formule  $R'-M-(OR)_n$ ,  $R'$  étant la fonction organique restant dans la couche, avec au moins une liaison M-C, à l'inverse des précurseurs  
25 inorganiques de formule  $M(OR)_n$  comme les matériaux à base de silices classiquement utilisés avec le procédé SOL-Gel.

Par récipient au moins en partie en matière plastique, on entend un récipient entièrement en  
30 plastique et/ou en matériau recouvert directement ou indirectement par une couche en matière plastique, la face interne étant la dernière surface exposée à

l'air avant remplissage directement ou indirectement par le produit.

Avec l'invention il est possible de manipuler des acides faibles comme des acides extraits directement du jus de citron, et ce avec une grande facilité d'utilisation et pour des prix faibles en comparaison des autres acides.

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 solution ci-dessus et de travailler à température ambiante.

Avec l'invention, on observe un relargage d'ions par le récipient très réduit après extraction avec un solvant et une identification des pics d'extraits organiques par GC-MS en comparaison avec une référence sans revêtement (GC-MS étant les initiales en langue anglo-saxonne de Gas Chromatography Mass Spectrometry).

En d'autres termes, la capacité d'un récipient, 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 appropriées, les mesures étant effectuées par exemple par extraction avec de l'alcool isopropyl à 40°C pendant 6h suivi d'identification des extraits volatiles par GCMS.

Avec l'invention, on constate ainsi que des relargages ultérieurs tels que testés de façon standardisée par chromatographie en phase gazeuse

(GCMS) pour identifier les produits sont inférieurs à la limite de quantification (< 25 microgrammes/échantillon).

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 température de séchage déterminée est comprise entre 70°C et 95°C. Le séchage est différent d'une cuisson en ce qu'il se fait par montée en température de façon progressive et/ou par soufflage alors que la cuisson se fait de façon « saisie » dans un four de cuisson.

- la solution contient au moins deux précurseurs moléculaires organofonctionnels ;

- les précurseurs moléculaires organofonctionnels sont pris parmi l'octadecyltriméthoxysilane, la famille des silanes dipodaux et la famille des silanes Aminopropyl ;

Avantageusement, il n'y a aucun précurseur moléculaire alkoxy métallique simple ;

- le récipient est entièrement en matière plastique ;

- le récipient est en verre dont la face interne est recouverte d'une couche plastique ;

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

- la solution comprend également au moins un pigment et/ou un colorant ;

- le pigment est pris parmi les oxydes métalliques comprenant du cobalt et du titane, les oxydes métalliques comprenant du cuivre et du chrome, les pigments photochromes et/ou le colorant est pris parmi les familles de composés comprenant le Pyrisma™

et/ou l'iriodin™ de la société MERCK, les quinacridone, les Phtalocyanine, les Chinophtalon et les composés formés d'une couche d'aluminium et/ou ses oxydes, ladite couche étant elle-même enrobée  
5 d'une couche d'oxyde de silice ;

- pour 100 unités en volume de solution finale les proportions sont de 80 à 98 unités de solvants, dont sur 100 unités de solvants au moins 90 parts d'ethanol, de 1 à 19 unités de précurseurs  
10 organofonctionnels, de 0,02 à 0,15 unités d'acide et de 0,1 à 1 unités avec ou non ajout de 1,5 à 6 grammes de pigments et/ou colorant et/ou additifs fonctionnels pour 100ml de solution finale.

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

Elle concerne également un récipient comprenant une face interne en matière plastique propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, caractérisé en ce que ladite surface  
20 est recouverte sur au moins une partie d'une couche de revêtement solidifiée obtenue à partir d'une solution comprenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire organofonctionnel et un acide catalyseur, ladite couche de revêtement  
25 formant une matrice hybride organo-minérale agencée pour réaliser une barrière physico-chimique.

Avantageusement le revêtement comprend des pigments et/ou colorants.

Dans un mode de réalisation avantageux le  
30 récipient est un tube repliable et/ou fermé à son extrémité (par pincement, scellement, ou repliement) (comme par exemple un tube dentifrice), en matière

plastique ou revêtu d'une couche interne en matière plastique.

Egalement avantageusement le récipient est une poche en matière plastique ou revêtu d'une couche en matière plastique.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation décrits 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 revêtement selon un mode de réalisation de l'invention.

La figure 2 montre en vue partielle éclatée, un récipient selon un mode de réalisation de l'invention.

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

La figure 1 donne l'organigramme des principales étapes du procédé selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

Le procédé comporte une étape préliminaire (non représentée) d'approvisionnement en au moins un récipient ou flacon en matière plastique à traiter, par exemple du PEHD (Polyéthylène haute densité).

Le récipient est formé d'un matériau qui 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...).

Le procédé comprend ensuite ou non (test 1) une étape 2 de passivation de la face interne du récipient.

Rappelons que par passivation on entend une extraction préalable à l'utilisation du flacon, des éléments susceptibles de sortir de la paroi interne du flacon pendant le contact avec un contenu liquide ou pâteux qui y seraient stocké ultérieurement.

L'extraction doit être suffisante pour que les mesures pondérales de ces éléments soient en dessous d'un seuil déterminé fixé par les normes en vigueur.

Chacun des modes de réalisation de passivation (étape 2) peut être réitéré plusieurs fois (test 3 lien 4), par exemple deux fois.

Cette étape de passivation réduit encore la 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 interne pour l'adhésion de la couche de revêtement.

L'étape de passivation peut également être réalisée par un traitement connu de l'homme du métier sous la dénomination plasma-atmosphérique.

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 de temps avant son application qui peut atteindre plusieurs heures, une étape 5 de préparation et

formation de la solution selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

L'étape de préparation comprend une première étape de mélange du ou des précurseur(s) avec au moins un solvant et avec l'eau acidifiée (étape 6). Le mélange s'effectue par exemple dans un bac avec agitateur à une température et pendant un temps déterminés, par exemple à une température comprise entre 10°C et 50°C, par exemple comprise entre 15°C et 35°C par exemple 24°C (température ambiante) et mélangé pendant une durée comprise par exemple entre 10 mn et 1 h, par exemple comprise par exemple entre 25 mn et 45 mn, par exemple 30 mn.

Dans le mode de réalisation préféré plus particulièrement décrit ici l'acide est de l'acide citrique.

C'est également ici qu'on ajoute le pigment, puis le mélange est passé aux ultrasons avec alternance de mélange (étape 7).

Le mélange s'effectue donc dans un liquide aqueux permettant l'hydrolyse du précurseur, et fluidifie le résultat obtenu permettant une application plus aisée.

La solution préparée in fine est de concentration en acide citrique faible, i.e. moins de 0,01 mol/l.

On applique ensuite (étape 8) la solution ou sol sur le ou les parois en matière plastique du récipient, comme cela sera décrit par exemple et plus précisément en référence au dispositif de la figure 3.

Enfin, une étape de séchage 9 est prévue, la catalyse et le séchage conduisant à obtenir une gélification qui, donne une couche solide.

Dans les modes de réalisation plus particulièrement décrits ici, le solvant est de l'éthanol.

Dans un premier mode de réalisation, le précurseur  
5 moléculaire est du 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane. L'acide utilisé est alors de l'acide Nitrique.

Le Sol-Gel ainsi obtenu est d'une viscosité qui rend son application dans des récipients de formes complexes plus difficile mais permet une meilleure  
10 maîtrise du recouvrement, par exemple d'une viscosité inférieure à 1 Pa.s à température ambiante (environ 24°C).

Dans un deuxième mode de réalisation le précurseur moléculaire est de l'octadecyltriméthoxysilane.

15 Dans un troisième mode de réalisation le précurseur est de (3-Aminopropyl) triéthoxysilane et le catalyseur est de l'acide citrique.

On a reproduit ci-après deux exemples ayant donné d'excellents résultats avec l'invention.

20 Exemple 1 : Couche hybride organosilane sur pilulier en plastique avec pigments.

On mélange pendant 4h (10ml ETOH (éthanol), 0,2g de pigments chinacridone, 2ml d'octadecyltriméthoxysilane (ou octa), 400µl de BTSE  
25 dipodal, et 100µl d'Acide citrique (4g+20ml) ; séchage 80°C progressif par palier de 5°C/mn pendant 1h.

Plus précisément, dans un flacon on introduit 10ml de EtOH, 0,2g de pigments; on effectue ensuite deux  
30 passages aux ultrasons puis on introduit les 2ml d'octadecyl, les 400 µl de précurseur dipodal puis les 100µl d'acide (4g ds 20) ; puis après à nouveau passage aux ultrasons, on laisse sous agitation

pendant 4h puis on applique sur le pilulier et on sèche à 80°C en montant en température à une vitesse de 5°C/m pendant 1h.

Exemple 2 : Dans un flacon de verre, on crée une  
5 couche d'accroche sur le verre formant une couche en matière plastique à partir de poudre à l'intérieur par dépôt du plastique de façon connue en elle-même, par exemple par dépôt de poudre thermoplastique.

Dans un mode de réalisation avantageux, on met  
10 également le revêtement sur le verre pour permettre une meilleure accroche de la couche de plastique à l'intérieur du flacon, en profitant des qualités d'adhérence sur le plastique du sol-gel de l'invention. .

15 D'abord pendant 5h, on mélange (30ml d'EtOH, 600µl de (3-Aminopropyl) triethoxysilane, 60µl d'Acide (4g+20ml) avant séchage à 80°C, 5°C/mn - 1h).

Plus précisément, dans un flacon on introduit 30ml de EtOH, 600µl d'amino, 60µl d'acide (4g d'acide  
20 citrique dissous dans 20ml d'eau) et on laisse sous agitation pendant 4h.

On applique le revêtement sur le flacon et on termine par un séchage à 80°C, en montant de 5°C/mn pendant 1h.

25 Exemple 3

Application d'une couche de revêtement contenant une fonction antibactérienne dans un tube souple ouvert d'un côté et fermé par le futur dispenseur à vis de l'autre.

30 Le mélange est préparé de la façon suivante : dans un flacon on introduit 10ml d'ethanol, 2 ml de précurseur octadecyltriméthoxysilane et 400 microlitres de silane dipodale BTSE.

On agite pendant 5 minutes puis on introduit 100 microlitres d'acide citrique (apportant l'eau et l'acide) puis 1 minute après 0,5g d'agent colloïdal à base d'argent.

5 On mélange pendant 4h après passages aux ultrasons. Le produit est ensuite pulvérisé dans le tube et séché à 80°C pendant 1h. Le tube peut ensuite être rempli et l'extrémité ouverte refermée par soudure plastique.

10 Avec l'invention le solvant est plutôt de l'éthanol, car il s'évapore à un point d'ébullition plus bas. De même, un des cas intéressants que l'on peut mettre en œuvre avec l'invention est l'utilisation de la couche avec (3-aminopropyl)  
15 triethoxysilane sur verre pour servir de sous couche d'accroche de poudrage thermoplastique à l'intérieur du flacon en verre (verre lui-même non compatible avec le parfum dans ce cas), et ce grâce à la fonction amine.

20 Ce revêtement permet de ne pas traiter la couche de verre de façon polluante grâce à ce poudrage thermoplastique.

Avec l'invention, il est possible d'accrocher un revêtement même en présence de parfums ou autre  
25 produit alcooliques, ce qui est une énorme performance en soit, révélée par un test de vieillissement en présence de parfums à 50°C pendant au moins 8 semaines sans dégradation de la couche et du produit.

30 Dans le cas de la sous-couche, elle permet l'accroche du produit thermoplastique 1) à T 0 lors du dépôt 2) après vieillissement à 40°C pendant 8 semaines en enceinte climatique (vide)

La figure 2 montre un flacon 10 en matière plastique destiné à recevoir un produit biocompatible avec l'homme, par exemple de forme cylindrique, partiellement en coupe.

5 Il comprend une paroi 11 munie d'une face interne 12 susceptible d'être recouverte par le revêtement 13 (en trait mixte) selon l'invention. Par exemple sur toute la hauteur de ses parois du fond ou culot 14 du récipient, au goulot 15, formant ouverture O.

10 L'ouverture O du goulot 15 comprend un col C de diamètre plus petit que celui du flacon 10.

On va maintenant décrire de façon non limitative un mode de réalisation d'un dispositif permettant de mettre en œuvre l'invention en référence à la figure  
15 3.

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

Plus précisément la figure 3 montre un dispositif  
20 22 de revêtement 19 d'au moins une portion de la surface interne 17 d'un récipient 16, ici par exemple formant une fiole ou flacon cylindrique en matière plastique allongé avec un col C cylindrique, autour d'un axe Oz. Il comporte donc à l'une de ses  
25 extrémités (extrémité haute), une ouverture O en goulot, l'ouverture du goulot comprenant le col C de diamètre plus petit que celui du récipient ou flacon 16.

Le récipient forme ainsi sensiblement une  
30 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

enserrent 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  
5 constante ou variable et réglée. Plus précisément 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-  
10 même.

Du côté du goulot du récipient 16, sont montés sur 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 28 aux moyens 24 d'insertion comprenant un actionneur 23 de déplacement longitudinal tel qu'un vérin.

L'action du vérin, solidaire de la buse 26  
20 translate celle-ci d'une position initiale extérieure au récipient 13 à une position 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  
25 (gel en formation) de revêtement sur la surface interne du récipient.

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

Le tube est relié, à son extrémité opposée à un système 31 de distribution d'une solution liquide de revêtement à asperger comprenant des moyens 32

d'alimentation en solution 33 liquide ou sensiblement liquide pour permettre l'aspersion, à un débit D déterminé.

Le système 31 comprend ainsi un réservoir 34 de  
5 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 œuvre dans le dispositif.

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

Le gel de revêtement est le matériau liquide durcissable de revêtement obtenu par le procédé SOL-GEL ci-dessus décrit.

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

20 Plus précisément l'échauffement de la surface interne s'effectue par exemple par radiation directe 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  
25 avec une moufle de chauffage (non représentée).

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

30 Le dispositif comprend également un ordinateur ou automate 39 de commande numérique comprenant le 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  
5 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  
10 électriques).

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.

15 Comme il va de soi et comme il résulte également 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  
20 le dispositif mettant en œuvre le procédé est différent.

L'application peut ainsi et par exemple se faire par lettrage ou tampon.

Le principe ici est d'utiliser un tampon en forme  
25 de lettre ou de motif en caoutchouc (suffisamment petit pour être introduit dans le col du flacon) nappé/trempé de SOL GEL puis introduit au bout d'une tige (robotisée/articulée dans un second temps) dans le flacon avant d'être appliqué sur la surface du  
30 verre. Le tampon est ensuite ressorti du flacon. Le SOL GEL est ensuite séché normalement comme décrit ci-avant.

L'application d'une couche réactive aux UV sur la surface interne puis exposition peut également être le procédé utilisé. On utilise alors une gélatine avec dichromate d'ammonium ou diazidostilbène par exemple comme additif supplémentaire en ajoutant des pigments réactifs dans le SOL GEL.

Les pigments réactifs sont ajoutés directement dans le SOL GEL, un négatif est collé sur la surface extérieure du flacon puis une lumière UV forte est appliquée au travers du négatif pour révéler l'image, l'excédent est lavé avant séchage.

On peut également appliquer la couche réactive comme précédemment, puis on applique le SOL GEL transparent (ou coloré) en surface interne de protection pour le produit contenu.

Un autre mode de réalisation utilise des aiguilles d'impression.

Ici le principe est le suivant :

On introduit une des valves d'impression en forme d'aiguille par le col. Le contrôle de la valve permet de faire des gouttes fines proches de la surface intérieure (type jet d'encre), donc dessiner un motif est possible en contrôlant le déplacement relatif de l'aiguille par rapport à la surface ainsi que l'éjection de la goutte. Ces aiguilles sont à mémoire de forme ; elles peuvent être incurvées pour se rapprocher des surfaces internes.

Il est également possible de réaliser des aiguilles cintrées pouvant éjecter des gouttes dans une direction souhaitée.

Ces valves (LeeCo) ont un diamètre proche de 6 mm pouvant être entièrement introduites dans la plupart des flacons. Une fois introduites, ces valves peuvent

être inclinées (par exemple avec un robot) afin de pouvoir projeter plus précisément dans l'axe des buses.

Avec l'invention, et en utilisant un système de pulvérisation ainsi qu'un programme spécifique adéquat, tout en abaissant suffisamment la pression de l'air de pulvérisation, le système peut ainsi éjecter des gouttelettes de taille plus importante qu'en fonctionnement normal. Cette manipulation permet de réaliser un effet « moucheté » jamais obtenu à ce jour.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche de revêtement (13, 19) de la face interne (12, 17) d'un récipient (10, 16) au moins en partie en matière plastique propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, dans lequel
- on forme (5) une solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire organofonctionnel, et un acide catalyseur,
  - on applique (6) 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 (7) la solution ainsi appliquée à une température de séchage déterminée inférieure à 100°C avant évacuation et stockage.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température de séchage déterminée est comprise entre 70°C et 95°C.
3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution contient au moins deux précurseurs moléculaires organofonctionnels.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le précurseurs moléculaire organofonctionnel est pris parmi l'octadecyltriméthoxysilane, la famille des silanes dipodaux et la famille des silanes Aminopropyl.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le récipient est entièrement en matière plastique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le récipient est en verre dont la face interne est destinée à être recouverte d'une couche de matière plastique.

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

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la solution comprend également au moins un pigment et/ou un colorant.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le pigment est pris parmi les oxydes métalliques comprenant du cobalt et du titane, les oxydes métalliques comprenant du cuivre et du chrome, les pigments photochromes et/ou le colorant est pris parmi les familles de composés comprenant le Pyrisma™ et/ou l'iriodin™ marques déposées de la société MERCK, les quinacridone, les Phtalocyanine, les Chinophtalon et les composés formés d'une couche d'aluminium et/ou ses oxydes, ladite couche étant elle-même enrobée d'une couche d'oxyde de silice.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que pour 100 unités en volume de solution finale les proportions sont de 80 à 98 unités de solvants, dont sur 100 unités de solvants au moins 90 parts d'éthanol, de 1 à 19 unités de précurseurs organofonctionnels, de 0,02 à 0,15 unités d'acide et

de 0,1 à 1 unités avec ou non ajout de 1,5 à 6 grammes de pigments et/ou colorant et/ou additifs fonctionnels pour 100ml de solution finale.

11. Récipient (10, 16) comprenant une surface  
5 interne (12, 17) en matière plastique et propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, caractérisé en ce que ladite surface (12, 17) est recouverte sur au moins une partie d'une couche (13, 19) de revêtement solidifiée obtenue à  
10 partir d'une solution comprenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire organofonctionnel et un acide catalyseur, ladite couche de revêtement formant une matrice hybride organo-minéral agencée pour réaliser une barrière  
15 physico-chimique.

12. Récipient selon la revendication 11, caractérisé en ce que le revêtement comprend des pigments et/ou colorants.

13. Récipient selon l'une quelconque des  
20 revendications 10 et 11, caractérisé en ce qu'il est formé d'un tube repliable et/ou fermé à son extrémité et/ou par une poche en matière plastique ou revêtu d'une couche interne en matière plastique.

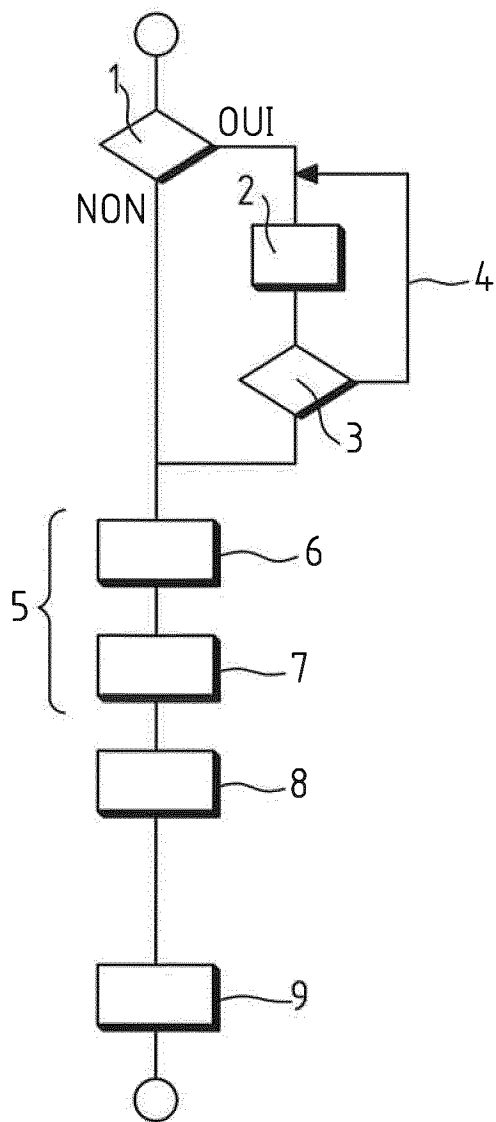


FIG.1

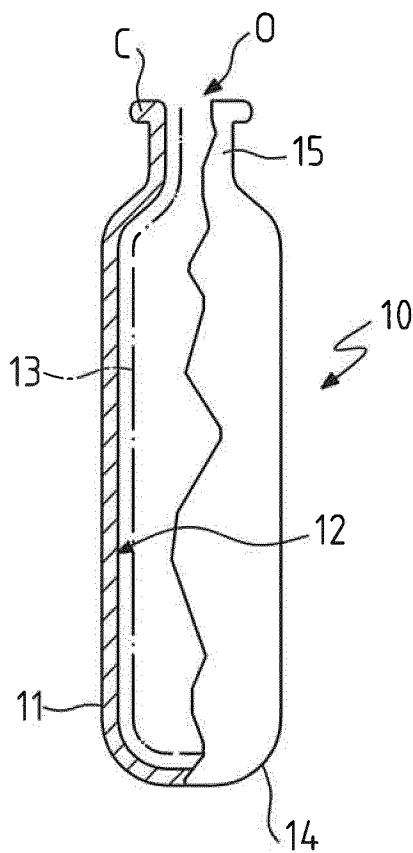


FIG.2

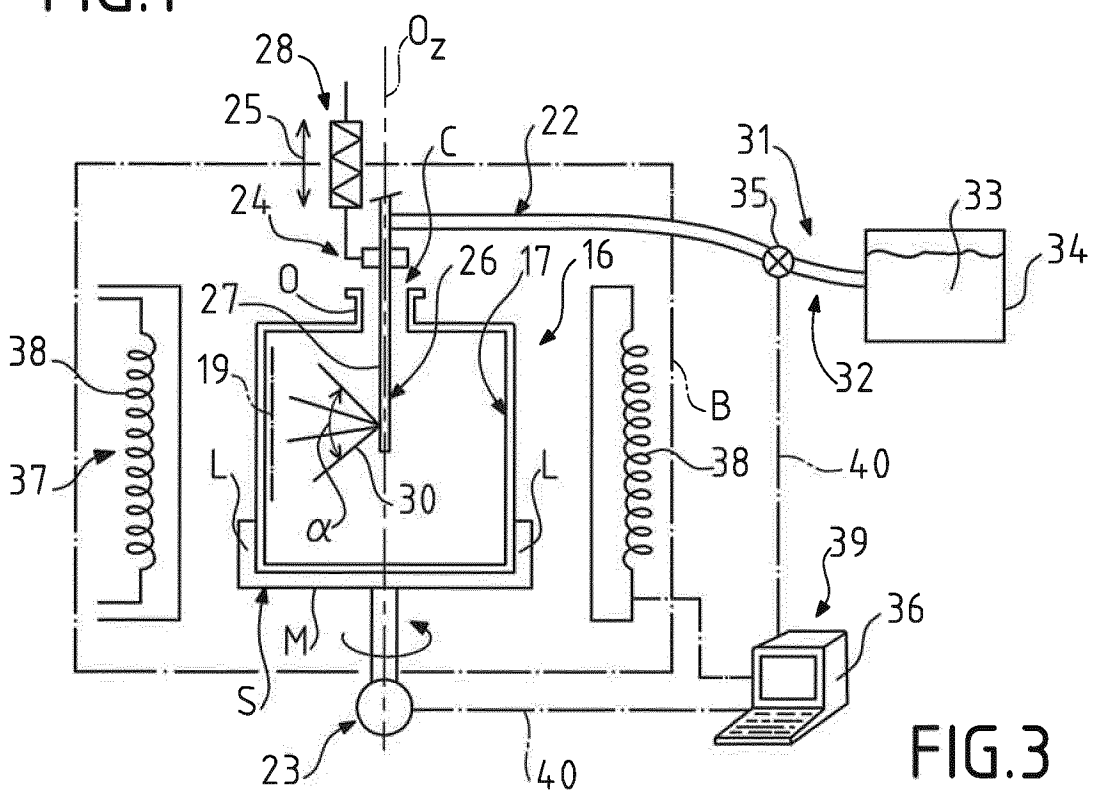


FIG.3



## RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

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

FA 826348  
FR 1654712

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 935 594 A1 (OREAL [FR]) 12 mars 2010 (2010-03-12)	1-13	B05D7/22 C08J7/04
Y	* page 2, ligne 28 - page 13, ligne 14 * * exemples 2-4 *	4,7	C09D183/14
X	FR 2 921 931 A1 (SAINT GOBAIN RECH SA [FR]) 10 avril 2009 (2009-04-10) * page 1, ligne 1 - page 4, ligne 20; exemples 2,3 *	1,3-12	
X	FR 2 939 615 A1 (COURVAL VERRERIES [FR]) 18 juin 2010 (2010-06-18) * page 2, ligne 22 - page 7, ligne 22 *	11,12	
X	DE 10 2013 017217 A1 (HSM TECHCONSULT GMBH [DE]; NANOEN AR GE DANISMANLIK MÜHENDISLIK LTD [T] 23 avril 2015 (2015-04-23) * alinéas [0010], [0011], [0017], [0035] *	11,12	
Y	US 2003/157344 A1 (SHOUP ROBERT [US] ET AL) 21 août 2003 (2003-08-21) * alinéa [0030] - alinéa [0033] * * alinéa [0043] * * alinéa [0056] * * exemple 11 *	4,7	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)  C23C C09D B65D C03C
A	FR 2 443 484 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]) 4 juillet 1980 (1980-07-04) * page 5, ligne 32 - page 7, ligne 4 *	1-13	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
9 février 2017		Le Hervet, Morgan	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1654712 FA 826348**

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 09-02-2017

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
-----				
FR 2921931	A1	10-04-2009	AUCUN	
-----				
FR 2939615	A1	18-06-2010	BR PI0905637 A2	11-01-2011
			EP 2135523 A1	23-12-2009
			EP 2818075 A1	31-12-2014
			ES 2523031 T3	20-11-2014
			FR 2939615 A1	18-06-2010
			PT 2135523 E	06-11-2014
			US 2009311452 A1	17-12-2009
			US 2013118947 A1	16-05-2013
-----				
DE 102013017217	A1	23-04-2015	AUCUN	
-----				
US 2003157344	A1	21-08-2003	AU 2003304282 A1	21-01-2005
			US 2003157344 A1	21-08-2003
			WO 2005002851 A1	13-01-2005
-----				
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
-----				