

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 051 691**

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **16 54706**

⑤① Int Cl⁸ : **B 05 D 7/22** (2016.01), A 45 D 34/02, A 61 J 1/14,
B 65 D 85/72, C 03 C 17/30, C 09 D 183/04

①②

BREVET D'INVENTION

B1

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

②② Date de dépôt : 25.05.16.

③③ Priorité :

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

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 18.12.20 Bulletin 20/51.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ 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.

FR 3 051 691 - B1



PROCEDE DE FABRICATION D'UNE COUCHE OU D'UN MOTIF 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 ou d'un motif de revêtement de la face interne d'un récipient.

Elle concerne également un récipient obtenu avec un tel procédé.

10 L'invention trouve une application particulièrement importante bien que non exclusive dans le domaine de la fabrication de flacons en verre destinés à recevoir et conserver des produits pharmaceutiques ou cosmétiques et plus
15 particulièrement dans le domaine de la coloration et/ou de la décoration de flacons pour la parfumerie.

On connaît déjà l'utilisation de flacon de couleur obtenu par coloration du verre dans la masse. On connaît également l'apposition d'une couche de
20 revêtement ou de motif sur la face externe des flacons.

De telles solutions présentent des inconvénients de coût de fabrication notamment, le verre teinté étant plus couteux et/ou plus difficile à façonner.
25 Un revêtement externe est quant à lui également difficile à fabriquer et surtout plus fragile car susceptible d'être abimé ou arraché, par exemple par frottement lors de sa manipulation.

Le domaine de la parfumerie nécessite par ailleurs
30 la conservation de produits contenant une proportion importante de solvant alcoolique, par exemple une

proportion supérieure à 10% en volume, par exemple supérieure à 20%, par exemple supérieure à 60% dans les conditions normales.

Or de tels produits sont combinés avec des dérivés
5 de plantes, des essences concentrées et/ou d'autres produits à Ph élevés, ce qui les rend agressifs et génèrent des risques de contamination accrue à terme du produit conservé par interaction avec les parois du flacon.

10 Le stockage de parfum en flacon de verre nécessite en effet la conservation de produits de façon neutre pendant un temps assez long (par exemple plusieurs mois, voire années).

Classiquement on entend par verre neutre un verre
15 qui effectue dans le temps, un relargage d'ions, par exemple d'ions sodium ou autres ions alcalins et/ou alcalino-terreux en très faible quantité dans le liquide ou produit qui est à l'intérieur du récipient.

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

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

25 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
30 sa proximité immédiate, et ce de façon suffisante

pour être exposés ultérieurement au 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 produits cosmétiques ou des parfums qui vont rentrer en contact directement avec la peau de l'utilisateur.

La présente invention vise à fournir un procédé de
10 fabrication répondant mieux que ceux antérieurement connus aux exigences de la pratique, notamment en ce qu'elle permet de pallier les inconvénients de l'art antérieur, et notamment de minimiser les interactions contenants/contenus tout en autorisant un marquage et
15 une coloration des parois du flacon esthétiques, peu coûteux et peu sujets à détérioration.

Pour ce faire elle part de l'idée de procéder à un marquage interne de la paroi du récipient, par exemple par coloration, celle-ci étant alors protégée
20 des chocs et éraflures extérieures permettant ainsi de satisfaire les hautes exigences esthétiques du domaine.

Mais, ce faisant, on introduit directement dans le flacon des éléments supplémentaires potentiellement
25 nuisibles. En effet, encore faut-il que le revêtement ne soit pas susceptible de se dégrader de façon encore plus gênante que le verre.

Or, la composition particulière du produit contenu, et la nature chimique de celui-ci (composé
30 alcoolique en majorité combiné avec des essences concentrées etc...), rend particulièrement difficile la

bonne tenue de la couche et le respect d'un faible taux de relargage.

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 un procédé connu de l'homme du métier sous la dénomination Sol-gel (Diminutif 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 partir d'alcoolates de formule $M(OR)_n$, où M est un métal par exemple du zirconium, 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 présente des inconvénients.

En effet, il laisse une acidité résiduelle sur le support notamment lors de l'utilisation d'acide acétique, qui peut modifier la perception olfactive des parfums.

De plus, ce procédé ne permet pas d'augmenter la résistance hydrolytique de façon suffisante (poreux), et l'efficacité de sa fonction de barrière aux relargages et aux phénomènes d'exsudations, se détériore dans le temps avec des cinétiques trop rapides pour les contraintes de durée de conservation notamment pour les applications en parfumerie.

Ce type de procédé est également spécifiquement adapté à un type de matériau constitutif du récipient.

Or ceci est particulièrement problématique lorsque
5 l'on souhaite fonctionnaliser la 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, des fonctions
10 médicales notamment antibiotiques, 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
15 capacité barrière.

La présente invention permet de pallier ces
inconconvénients, notamment en ce qu'elle permet de
traiter tous les types de flacons avec la même
formulation, indépendamment des fournisseurs de ceux-
20 ci et ce 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, en ce
qu'elle optimise l'accroche de la couche à la paroi
25 interne du récipient, en ce qu'elle permet de
fonctionnaliser la couche sans le faire au détriment
des résistances hydrolytiques, mécaniques, thermiques
et chimiques de la couche et en ce qu'elle permet de
fonctionner en milieu confiné avec par exemple
30 application par un pulvérisateur.

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

Avec l'invention, le rendu esthétique final de la couche est amélioré en réduisant de manière significative les craquelures et bosselures de la couche et ce de manière durable dans le temps, ce qui
10 est crucial dans le domaine du luxe et de la parfumerie.

La présente invention a donc notamment pour objet de mettre en œuvre ces principes avec les avantages ci-dessus mentionnés.

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

20 - on forme une solution contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire complexant de la famille des alkoxy-silanes, au moins un surfactant, au moins un pigment et/ou colorant et un acide catalyseur,

25 - 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

30 - on sèche la solution ainsi appliquée à une température déterminée de séchage pour former sur ladite face interne une couche opaque, translucide ou

un motif déterminé, avant évacuation et stockage dudit récipient.

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 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 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).

Par couche de matrice minérale on entend une couche ne comportant pas de composés organiques, sauf pour ce qui seraient d'éventuels additifs.

A noter que le surfactant peut être incorporé au pigment et/ou colorant.

Avec l'invention il va donc être possible d'effectuer un marquage interne coloré par une couche protectrice de résistance hydrolytique importante, essentiellement sur du verre, mais sans exclure obligatoirement le 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 pour 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 solution ci-dessus et de travailler à température ambiante.

Avec l'invention le relargage d'ions par le récipient sur les surfaces recouvertes est très réduit. 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 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 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.

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.

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 :

- 5 - le récipient étant en verre, la température déterminée de séchage est comprise entre 140°C et 220°C ;
- on sèche la solution ainsi appliquée en augmentant la température à une vitesse comprise entre 1°C.min⁻¹ et 10°C.min⁻¹ jusqu'à la température
10 déterminée de séchage ;
- on sèche le revêtement par mise du flacon directement à la température de séchage (150°C par exemple) pour figer le revêtement ;
- on préchauffe le récipient à une deuxième
15 température inférieure à la température déterminée de séchage avant application de la solution ;
- la deuxième température est comprise entre 70°C et 90°C ;
- le séchage à une température déterminée de
20 séchage comprend une première étape de pré-séchage à une troisième température inférieure à la température de séchage pendant un temps déterminé, et une seconde étape de séchage à la température déterminée ;
- la troisième température de séchage est comprise
25 entre 30°C et 50°C ;
- le précurseur moléculaire est pris parmi l'orthosilicate de tétraéthyle et le triméthoxyméthylsilane ;
- le solvant comprend du butoxyéthanol et/ou de
30 l'éthanol ;

- on prend le pigment parmi les oxydes métalliques comprenant du cobalt et du titane, les oxydes métalliques comprenant du cuivre et du chrome, les pigments photochromes et/ou on prend le colorant
5 parmi les familles de composés comprenant seul ou en combinaison, le polydiméthylsiloxane, le Pyrisma™, l'Iriodin™, les quinacridone, les Phtalocyanine, les Chinophtalon et/ou les composés formés d'une couche d'aluminium et/ou ses oxydes, les micas, ladite
10 couche étant elle-même enrobée d'une couche d'oxyde de silice.

Les micas sont par exemple les muscovites (silicate hydroxyle d'aluminium) qui permettent des effets métalliques.

15 Le Pyrisma™ et l'Iriodin™ sont des marques déposées de la société Merck. Il s'agit de produits en poudre contenant du Mica, du TiO₂ (rutile) à savoir de 29 à 48 % dans l'Iriodin™ et de 57 à 67 % dans le Pyrisma™ et du SnO₂ (1-25µ) ;

20 - on ajoute à la solution avant application sur la face interne du récipient, des composés pris parmi les familles comprenant des particules de nano-argent colloïdales et/ou les oxydes de titane et/ou les oxydes de cérium et/ou du noir de carbone ;

25 - on forme la solution par mélange du solvant en partie et du ou des précurseurs (pendant par exemple 5 mn et jusqu'à 20 mn), puis on ajoute l'eau acidifiée, puis les pigments (par exemple après 1 mn) et/ou le colorant, on expose le mélange obtenu à une
30 onde mécanique ultrasonore pendant un temps déterminé

(par exemple compris entre 10 mn et 20 mn, par exemple 15 mn

Avantageusement, on ajoute des tensioactifs mélangés avec le reste du solvant à part (0,1 g dans 5 3 ml de solvant en proportion par exemple) dans la solution précédente. Puis on effectue au moins un passage aux ultrasons par exemple pendant 5 mn avant mélange pendant plusieurs heures, par exemple 4 h.

Avantageusement la taille des pigments doit être 10 inférieure à 25 microns, et pour le cas du cérium de taille nanométrique pour bloquer les UV sans changer l'aspect du revêtement. Pour les tailles de pigments plus élevées on utilise une vibration sur notre 15 pointe d'application pour permettre d'appliquer ces pigments « lourds » ainsi qu'une préchauffe permettant de fixer instantanément la couche sur la paroi comme ci-après.

- avant application de la solution sur la face interne du récipient on extrait préalablement de 20 ladite face interne les matières extractibles, par traitement en étuve en atmosphère humide contenant des molécules de chlorure de sodium et/ou de gluconate de calcium dissout dans de l'eau dans des proportions n'excédant pas celles permettant une 25 dissolution complète desdites molécules ;

- le surfactant est pris parmi le cetrimonium bromide, les surfactants anioniques, le laurylsulfate de sodium et/ou on ajoute du silicone ;

- le surfactant est pris parmi les polyéthylènes glycol de masse molaire comprise entre 1000 et 2000 30 g.mol⁻¹, le polyéthylène glycol tert-octylphenyl

ether (connu sous la dénomination TRITON X-100 de la société Thermo Fischer) le polydiméthylsiloxane, le polyéthylène glycol, le polyéthylène glycol p-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phényl ether.

5 Le silicone n'est pas réellement un surfactant mais peut effectivement être un additif pour renforcer la couche.

Le revêtement inorganique selon l'invention permet également de se déposer et de protéger une première
10 couche de revêtement de couleur en matière verre appliquée sur la surface interne du verre blanc (par fusion de poudre ou de liquide etc..) et empêcher les pigments de couleur du verre de passer dans le parfum.

15 - l'acide est de l'acide citrique.

L'invention propose également un récipient obtenu par le ou les procédés décrits ci-dessus.

Elle concerne également un récipient dont la face interne est recouverte au moins en partie par une
20 solution gélifiée complexée et séchée contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire complexant de la famille des alkoxy-silanes, au moins un surfactant, au moins un pigment et/ou colorant et un acide catalyseur.

25 Les proportions sont alors avantageusement du type suivant.

Pour 100 ml de mélange de préparation avant les pigments, on introduit de 50 à 64 parts de solvant, dont jusqu'à 50 % d'éthanol et de 50 à 100 % de
30 butoxyéthanol, qu'on mélange avec de 18 à 27 parts de

précurseurs, de 18 à 24 ml d'eau acide dont de 16 à 22 ml d'eau et de 1,9 à 2,6 ml d'acide.

Enfin, pour 100 ml de ce mélange, on ajoute de 2,5 à 32 g de pigments ou charges et de 0 à 2 g de
5 surfactants.

Dans un mode de réalisation avantageux la solution gélifiée forme un motif de décoration en contraste par rapport à la surface interne attenante.

Avantageusement le récipient est un flacon
10 cosmétique ou de parfum en verre.

Dans un autre mode de réalisation le récipient est en matière plastique transparente.

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description qui suit de modes de réalisation décrits
15 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
20 l'invention.

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

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

La figure 1 est un organigramme donnant les étapes principales du procédé de fabrication de la couche
30 inorganique (à part les additifs) barrière et

fonctionnelle selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

Le procédé permet l'accroche importante sur la surface de la face interne et la dispersion des pigments et/ou colorants dans la couche.

Dans le cas de certains pigments la pulvérisation se fait de plus en plus en faisant vibrer l'équipement de pulvérisation, et l'étape de séchage peut inclure un premier traitement de 30 à 50°C qui va permettre d'évaporer les solvants et/ou conservateurs des pigments, par exemple un milieu confiné pour éviter l'ingestion des molécules du solvant par les opérateurs.

Après approvisionnement du flacon en verre, par exemple en verre transparent utilisé traditionnellement pour des flacons de parfum, par exemple de forme parallélépipédique et d'épaisseur moyenne de paroi latérale de 4 mm et de paroi de fond de 10 mm, on effectue la préparation de la solution SOL-GEL selon le mode suivant.

Dans un réservoir de préparation parfaitement propre (rincé avec solvant et séché au préalable), et après détermination des proportions qui vont dépendre du résultat qu'on souhaite obtenir et qui seront encore précisés ci-après, on ajoute un ou plusieurs précurseurs moléculaires de la famille des alcoxysilanes (étape 1) puis un ou plusieurs solvants (étape 2) selon les résultats du test 3 de choix d'éventuel(s) solvant(s) supplémentaire(s), puis l'eau acidulée (étape 4) puis un ou plusieurs pigments et/ou colorants (étape 5) selon les

résultats du test 6 de choix d'éventuels colorants supplémentaires, une étape 7 de brassage par ultrasons, puis un ajout de tensioactif dans solvant (étape 8), puis au moins un brassage par ultrasons (étape 9) selon résultat du test 10 sur le nombre d'agitations, puis le mélange proprement dit (étape 11) par agitateur par exemple pendant 4 h. Un ou plusieurs surfactants selon les résultats du test 7 de choix d'éventuels surfactants supplémentaires peuvent également être ajoutés à l'étape 6.

Avantageusement les pigments solides sont donc passés aux ultrasons avec le solvant (par exemple du butoxyethanol) et/ou les surfactants lorsqu'ils sont en petite quantité (moins de 1g), mais avant l'ajout du précurseur moléculaire, par exemple de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Cela permet d'améliorer la dispersion des pigments. De même la préparation complète contenant des pigments solides est passée aux ultrasons en alterné avec des étapes de mélange pour favoriser la dispersion sans former une pâte en cas d'utilisation d'ultrasons prolongée.

Rappelons que l'ensemble des différents ajouts s'effectue avec mélange par exemple par agitateur magnétique.

Dans le mode décrit en référence à la figure 1, le catalyseur (acide) est ajouté dans le mélange ainsi obtenu à l'étape 4 ce qui favorise plus particulièrement l'hydrolyse et la condensation de la solution SOL-GEL.

Avantageusement on préchauffe le flacon par exemple parallèlement à la préparation de la solution effectuée aux étapes 1 à 11.

5 Puis on procède à l'application (étape 12) de la solution ainsi complexée sur la face interne en totalité ou selon le motif choisi avant séchage et évacuation (étape 13).

Selon les modes de réalisation de l'invention plus particulièrement décrits, les proportions pour 100%
10 en volume, par exemple pour 100 ml de la solution propre à être appliquée sont, comme on l'a vu et par exemple comprises dans les fourchettes suivantes :

eau : 16 à 22 ml

acide : 1,9 à 2,6 ml

15 solvant(s) : 47 à 70 parts

précurseur(s) : 12 à 30 parts

Auquel s'ajoute en poids pour ces 100 ml
surfactant(s) : 0 à 2 g

pigment(s) ou colorant(s) : 2,5 g à 32 g

20 Les températures de séchage étant comprises entre 140°C et 220°C avec une montée en température par palier (par exemple deux paliers dont le premier par exemple compris compris entre 30°C et 50°C) et/ou progressivement par exemple à une vitesse comprise
25 entre 2°C/mm et 15°C/mm, par exemple 10°C/mm.

Conjointement ou alternativement il est prévu un préchauffage éventuellement du flacon (sans solution) entre 50°C et 100°C par exemple entre 70°C et 90°C, par exemple à 80°C.

30 On a représenté sur la figure 2 un flacon 16 de parfum en perspective, comprenant sur la face interne

17 de sa paroi 18 d'épaisseur e par exemple de quelques nanomètres ou de quelques microns avec les gros pigments, un revêtement 19 de couleur (contrastée) et comprenant de plus un motif de
5 décoration 20 en étoile (pigment), tous les deux apposés successivement avec deux solutions successives différentes selon l'invention.

L'application de la solution se fait
avantageusement par pulvérisation comme cela va être
10 plus particulièrement décrit en référence à la figure 3.

Suivant les pigments, différents surfactants et dispersants sont également ajoutés pour améliorer le dépôt et la dispersion des pigments.

15 De manière générale des pigments de taille inférieure à 10 microns conviennent mieux au mélange et à la dispersion. S'ils sont trop gros ils ont tendance à entraîner les pigments vers le fond du flacon après pulvérisation. Ce phénomène peut être en
20 partie compensé en préchauffant le flacon avant dépôt, ce qui le fige à l'application.

De même, des pigments hydrophobes sont mieux dispersés et tenus par la matrice SOL GEL.

Parmi les pigments utilisés, on retient par
25 exemple :

- Pigments céramiques et minéraux, pigments à effets spéciaux : Ils permettent une bonne résistance chimique et un procédé de pulvérisation non perturbé.

- Colorants à effets spéciaux : En particulier
30 ceux de la société Merck comme le Pyrisma T81-23 et l'Iriodin 111 (< 15 microns) et 6123.

- Colorants organiques de petite taille à fort pouvoir colorant (transparance) : Ces colorants sont choisis car faisant partie de la liste de pigments autorisés en cosmétique, avec un fort pouvoir colorant (important car le film obtenu avec l'invention est fin ($< 50 \mu$), pas de grains ou agglomérats et une bonne permanence de couleur (lumière, résistance chimique). Par contre, dû à leur petite taille, ils sont relativement solubles en milieu aqueux mais résistants en milieu alcoolique (parfum etc...).

- Quinacridone (rose, magenta) : L'objectif ici est de proposer un pigment organique en cosmétique et qui tient avec les parfums/cosmétiques, tout en permettant un revêtement transparent, sans trace de grains (pigments).

- Phtalocyanine de cuivre (bleu, vert) : Il s'agit d'un pigment organique autorisé en cosmétique qui tient avec les parfums/cosmétiques et qui permet de faire un revêtement transparent. Le TritonTM X100 de la société Thermo Fischer ajouté dans eau acidifiée + pigment + ultrason + butoxy + TEOS est un bon exemple de réalisation.

- Chinophtalon Quinophtalone : Par exemple avec la formule butoxy + PEG + pigment + ultrason 3 passages et 7 ml acide + TEOS puis mélange des deux, agitation 3 h.

Avantageusement, la solution selon un mode de réalisation de l'invention prévoit des additifs fonctionnels. Tous se dispersent bien car de petite taille, comme par exemple :

- Colloïdes argent antibactérie
- TiO₂ blanc opacifiant
- CeO₂ pour bloquer les UV
- Noir de carbone.

5 Comme on l'a vu, les cycles de chauffe peuvent être modifiés pour mieux préparer la surface. Les flacons peuvent ainsi être préchauffés pour permettre de mieux figer le SOL GEL sur la surface. De même une extraction préalable peut être mise en œuvre pour
10 augmenter l'accroche et la résistance de la couche.

D'autre part un remplacement du TEOS ou ajout de triméthoxyméthylsilane (TMS) permet une meilleure accroche et une meilleure tenue aux traitements thermiques et est avantageux pour améliorer encore la
15 tenue et l'accroche de la silice de la couche et des pigments, en particulier en cas de frottement mécanique (tube plongeur de pompe de parfum par exemple).

Ici les préparations suivantes se révèlent
20 particulièrement efficaces (l'abréviation Buto est pour le solvant Butoxyethanol) : 14 ml de Buto + 4 ml TEOS + 4 ml d'eau acidifiée (préparation 4 g d'acide citrique dissout dans 20 ml d'eau R1) + 1,2 g de pigment quinacridone + 0,05 g de PEG 1500 dissous
25 dans 3 ml de Butoxyethanol mélangé comme ci-dessus et séché à 200°C pendant 1 h.

De plus, on constate que par l'ajout d'une combinaison de solvant pour maîtriser le durcissement et l'accroche de la couche, on améliore la qualité
30 esthétique du revêtement. En effet, en ajoutant de l'éthanol dans la formule avec pigments (à proportion

43 %) on permet l'évaporation progressive des solvants car la température d'évaporation de l'éthanol est 78°C, celle du butoxy 171°C.

Pendant la montée en température l'éthanol
5 s'évapore en premier, puis le butoxy. Avec les deux solvants, les résultats de tenue et de dépôt sur flacons rectangulaires sont dès lors améliorés dans certains cas.

On note ainsi qu'en effectuant un séchage du
10 revêtement à 150°C directement avec montée en température rapide (flacons placés dans four à 150°C directement), cela permet de figer le revêtement et d'augmenter la quantité de revêtement mise dans le flacon.

15 Enfin, il y a amélioration de l'accroche en cas d'ajout/remplacement du TEOS par du 1,2Bis (triethoxysilyl) éthane, silane dipodal et/ou de silane (octadecyltrimethoxysilane). On observe en effet que ces silanes permettent une meilleure
20 accroche sur les plastiques et les verres.

On a maintenant fait figurer ci-après plusieurs
exemples de réalisation de l'invention qui permettent
d'excellents résultats sur l'aspect obtenu (absence
de craquelures, tenue au vieillissement excellente
25 sans détérioration, ni apparition de zones inhomogènes

Exemple 1 : Flacon noir avec mélange de 2
pigments « liquides » ajoutés à 2 étapes différentes,
contenant également des solvants évaporés avec le
30 palier à basse température

Essai 1 comprenant 5g de pigment noir opaque + 9ml de Butoxyethanol + 4ml TEOS + 4ml acide (4g+20ml) et 6g d'un deuxième pigment ajouté après 17h de mélange.

Dans un bécher, on introduit les 9 ml de Buto et les
5 4 ml de TEOS, on agite pendant 5 mn, puis on introduit l'eau acide, 1 mn après on mélange le pigment noir opaque, on agite pendant 12 h, puis on introduit 6 g du deuxième pigment suivi d'une deuxième agitation.

10 Deux pigments noir sont ainsi prévus dont un ajouté le matin pour laisser disperser le premier pigment et augmenter la teinte par un 2e pigment.

Le séchage se fait avec palier à 35°C (plage de 30 à 50°C) pour évacuer le solvant à bas point ébullition,
15 puis à 150°C pendant 1h.

Exemple 2 : Pigments secs avec ajouts de surfactants

Essai 2 (14 ml Buto + 0,05 PEG + 1,2g Rose quinacridone + 4 ml TEOS + 4 ml acide (4 g+20 ml))

20 Préparation :

Dans un flacon Introduire 11 ml Buto + 4 ml TEOS, mélange 5 mn, puis ajout de 4 ml d'eau acide (4 g + 20 ml) puis 1,2 de quinacridone, laisser agiter 15 mn dont 3 passages aux ultrasons à la suite de ces 15 mn
25 introduire le mélange (3 ml butoxy + 0,05 PEG) puis 2 nouveaux passages aux ultrasons enfin une maturation du sol de 4 h avant dépôt.

Séchage 200°C 5°C/min.

Exemple 3 : Protection d'une sous-couche posée sur
30 la surface du verre à l'intérieur, non compatible avec les produits contenus.

Essai 3 Durée 4 h (14 ml Buto 4ml Acide (4g+20ml) + 4ml TEOS^o+ 0,1 g PEG 150 , séchage 150°C 5°C/mn - 1h. Dans un bécher dissoudre 0,1g de PEG 1500 dans 5ml de butoxyethanol sous agitation pendant 45 min. Dans un
5 flacon introduire 9ml de butoxy, 4 ml d'acide (4 g ds 20) et enfin 4 ml de TEOS laisser sous agitation pendant 45 min. Après les 45 min d'agitation du sol y introduire les 5 ml de buto+ PEG 1500. séchage 150°C 5°C/mn - 1h.

10 Exemple 4 : Couche protection UV avec Cerium nanométrique.

Essai 4 Durée 5 h (14 ml Buto + 0,1g PEG + 0,55 g Cerium et 4 ml TEOS, 4 ml acide (4 g + 20 ml) et séchage 150°C, 5°C/m - 1h.

15 Dans un flacon introduire 7 ml buto + 4 ml TEOS agiter 5 mn introduire 4 ml d'acide dans le milieu réactif (4 g + 20 ml) En parallèle dans un bécher introduire 1,1 g PEG dans 7 ml de buto, après dissolution introduire les 0,55g de cériumLorsque le
20 milieu réactif (Butoxy, TEOS et eau acidifiée) a été agité pendant 15 mn, introduire le mélange de surfactant (PEG)et additifs dans le milieu réactif puis 2 nouveaux passages aux ultrasons sont prévus avant mélange pendant 4h.

25 Exemple 5 : Mélange avec TEOS et TMS et pigments lourds

Essai 5 (14 ml Buto + 0,2 g PEG + 200 µl Triton + 3,3 g Iriodin + 2 ml TEOS + 2 ml TMS 4 ml acide (4 g + 20 ml) séchage 150°C.

30 Dans un flacon introduire : 7 ml Buto + 2 ml TEOS + 2 ml TMS agiter 5 mn, introduire 4 ml d'acide dans le

milieu réactif (4 g + 20 ml) puis les pigments sont introduits, agiter 15 mn dont 3 passages aux ultrasons. En parallèle dans un bécher introduire 0,1 g PEG dans 7 ml de Buto puis mélange des deux.

5 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 3.

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

Plus précisément la figure 3 montre un dispositif 22 de revêtement 19 d'au moins une portion de la surface interne 17 d'un récipient 16, selon le mode
15 de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici.

Le récipient 16 est par exemple un flacon parallélépipédique en verre allongé avec un goulot ou col C cylindrique autour d'un axe Oz. Il comporte
20 donc à l'une de ses extrémités (extrémité haute), une ouverture 10 en goulot. L'ouverture du goulot comprend un col C de diamètre plus petit que celui du récipient au flacon.

Le récipient forme ainsi sensiblement une
25 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
30 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 réglée. Plus précisément
5 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 16 sont montés sur
10 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
15 d'insertion comprenant un actionneur 23 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 une position de fonctionnement
20 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 interne du récipient.

25 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.

La buse engendre une vaporisation 30 selon un angle solide α de dispersion déterminé dépendant de
30

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 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 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.

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.

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.

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 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.

5 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
10 dispositif, à savoir à ceux de la mâchoire de rétention du récipient, c'est à dire du moteur 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
15 circulation/alimentation en liquide (pompe, vanne, buse) et des moyens 37 de chauffe (résistances électriques).

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

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
25 particulièrement décrits. Elle en embrasse au contraire toutes les variantes et notamment celles où le dispositif mettant en œuvre le procédé est différent.

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

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

10 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
15 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,
20 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.

25 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
30 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 résistante hydrolitiquement et de protection de
5 matrice minérale (19) de revêtement de la face interne (17) d'un récipient (16) propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, dans lequel
- on forme (1, 2, 4, 5, 6) une solution contenant au
10 moins un solvant différent de l'eau, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire complexant de la famille des alcoxysilanes, au moins un surfactant, au moins un pigment et/ou colorant et un acide catalyseur,
15 - on applique (12) 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 (13) la solution ainsi appliquée à une
20 température déterminée de séchage pour former sur ladite face interne ladite couche de matrice minérale opaque, translucide ou un motif déterminé, avant évacuation et stockage dudit récipient.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le récipient étant en verre, la
25 température déterminée de séchage est comprise entre 140°C et 220°C.

3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on
30 sèche la solution ainsi appliquée en augmentant la température à une vitesse comprise entre 1°C.min⁻¹ et

10°C.min⁻¹ jusqu'à la température déterminée de séchage.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on
5 préchauffe le récipient à une deuxième température inférieure à la température déterminée de séchage avant application de la solution.

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la deuxième température est
10 comprise entre 70°C et 90°C.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le séchage à une température déterminée de séchage comprend une première étape de pré-séchage à une
15 troisième température inférieure à la température de séchage pendant un temps déterminé, et une seconde étape de séchage à la température déterminée.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la troisième température de
20 séchage est comprise entre 30°C et 50°C.

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

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

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on
30 prend le pigment parmi les oxydes métalliques comprenant du cobalt et du titane, les oxydes

métalliques comprenant du cuivre et du chrome, les pigments photochromes et/ou on prend le colorant parmi les familles de composés comprenant seul ou en combinaison, les quinacridone, les Phtalocyanine, les
5 Chinophtalon et/ou 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.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on
10 ajoute à la solution avant application sur la face interne du récipient, des composés pris parmi les familles comprenant des particules de nano-argent colloïdales et/ou les oxydes de titane et/ou les oxydes de cérium et/ou du noir de carbone et/ou du
15 polydiméthylsiloxane.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on forme la solution par mélange du solvant et du pigment et/ou colorant, on expose le mélange obtenu à
20 une onde mécanique ultrasonore pendant un temps déterminé avant introduction dans le mélange du précurseur moléculaire.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce
25 qu'avant application de la solution sur la face interne du récipient on extrait préalablement de ladite face interne les matières extractibles, par traitement en étuve en atmosphère humide contenant des molécules de chlorure de sodium et/ou de
30 gluconate de calcium dissout dans de l'eau dans des

proportions n'excédant pas celles permettant une dissolution complète desdites molécules.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le
5 surfactant est pris parmi le cetrimonium bromide, les surfactants anioniques, le laurylsulfate de sodium et/ou on ajoute du silicone.

15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le surfactant est pris parmi
10 les polyéthylènes glycol de masse molaire comprise entre 1000 et 2000 g.mol⁻¹, le polyéthylène glycol tert-octylphenyl ether, le polyéthylène glycol, le polyethylene glycol p-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenyl ether et/ou le silicone est du
15 polydiméthylsiloxane.

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

17. Récipient (16) en verre propre à contenir
20 des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal comprenant une surface interne (17), caractérisée en ce que ladite surface interne (17) est recouverte sur au moins une partie d'une couche de matrice minérale (19) de revêtement solidifiée
25 formée par une solution gélifiée complexée et séchée contenant au moins un solvant, de l'eau, au moins un précurseur moléculaire complexant de la famille des alkoxy-silanes, au moins un surfactant, au moins un pigment et/ou colorant et de l'acide utilisé comme
30 catalyseur, ladite couche (19) de revêtement formant

une matrice agencée pour réaliser une barrière physico-chimique.

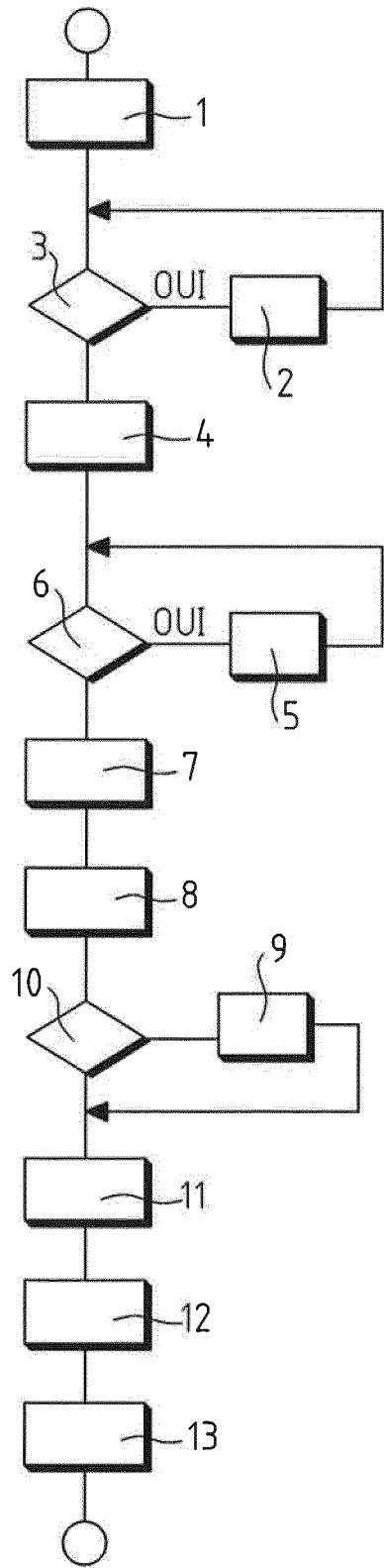


FIG.1

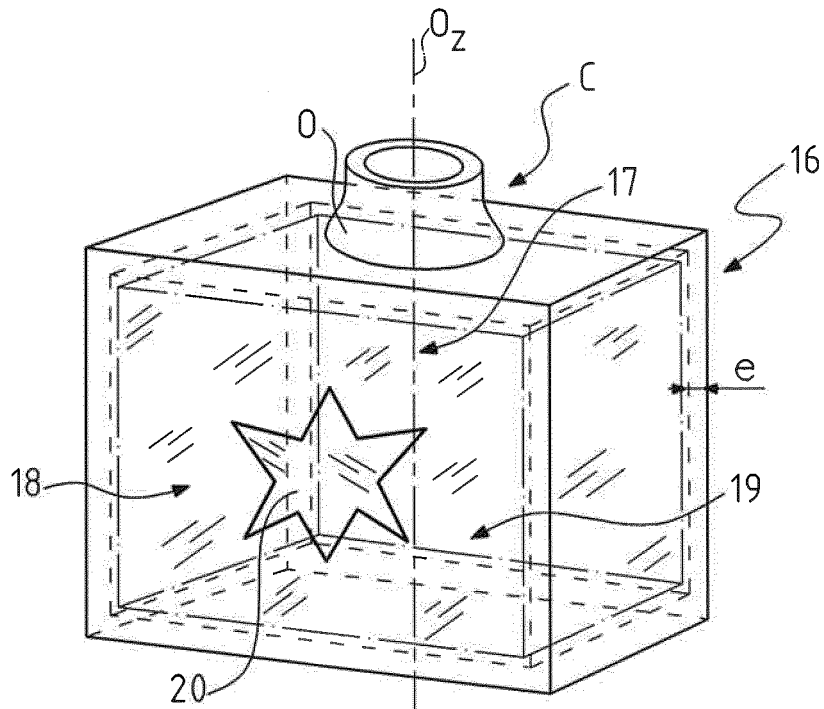


FIG. 2

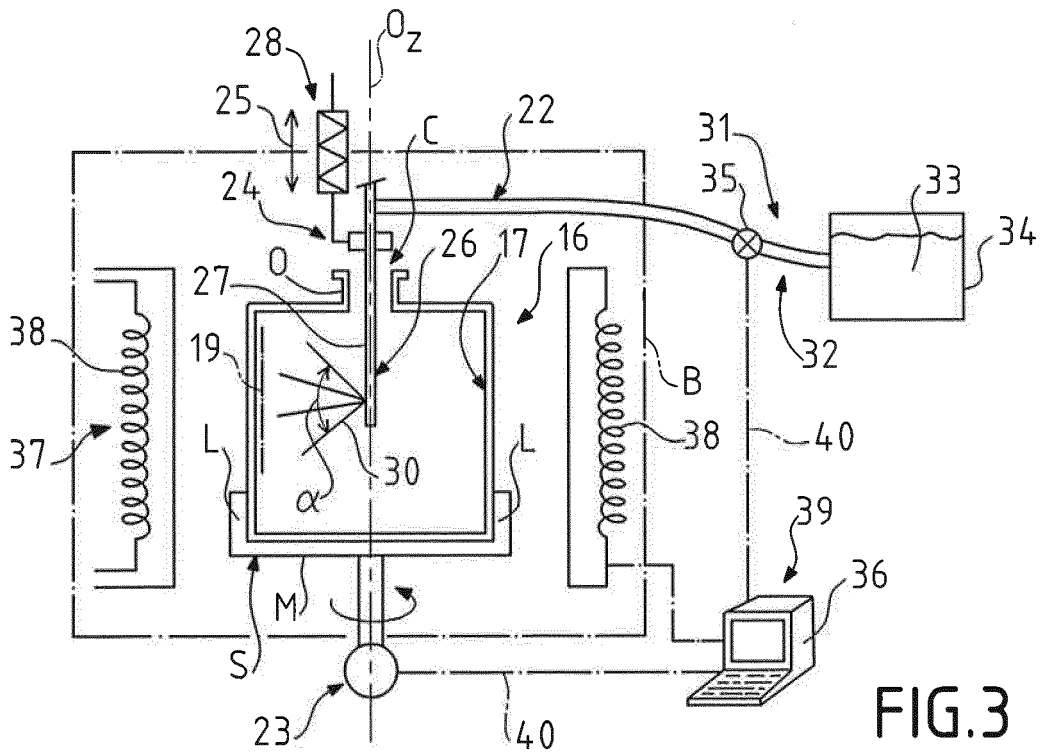


FIG. 3

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

FR 2 935 594 A1 (OREAL [FR]) 12 mars 2010 (2010-03-12)

FR 2 921 931 A1 (SAINT GOBAIN RECH SA [FR]) 10 avril 2009 (2009-04-10)

FR 2 939 615 A1 (COURVAL VERRERIES [FR]) 18 juin 2010 (2010-06-18)

EP 1 052 230 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 15 novembre 2000 (2000-11-15)

**2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN
TECHNOLOGIQUE GENERAL**

US 2014/272155 A1 (KRAMER KIRK [US] ET AL) 18 septembre 2014 (2014-09-18)

FR 2 443 484 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]) 4 juillet 1980 (1980-07-04)

**3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND
DE LA VALIDITE DES PRIORITES**

NEANT