

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

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2017/203180 A1**

(43) Date de la publication internationale  
30 novembre 2017 (30.11.2017)

WIPO | PCT

(51) Classification internationale des brevets :

C23C 18/06 (2006.01) C23C 18/12 (2006.01)  
C03C 17/04 (2006.01) C03C 17/25 (2006.01)  
C09D 183/02 (2006.01)

(74) Mandataire : CABINET BENECH ; 15 rue d'Astorg,  
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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2017/051299

(22) Date de dépôt international :

24 mai 2017 (24.05.2017)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1654706 25 mai 2016 (25.05.2016) FR

(71) Déposant : GLASS SURFACE TECHNOLOGY [—/FR]

; 34, rue Sébastien Mercier, 75015 PARIS (FR).

(72) Inventeurs : WAGNER, Christophe ; 3, place de Mo-

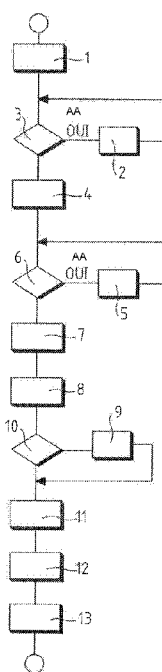
thern, 87320 BUSSIERE-POITEVINE (FR). MARSAL,

Alexis ; 21, avenue Gabriel Peri, 87000 LIMOGES (FR).

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF A LAYER OR A PATTERN FOR COATING THE INNER SURFACE OF A RECEPTACLE, AND RECEPTACLE OBTAINED BY A METHOD OF SAID TYPE

(54) Titre : 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



AA YES

FIG.1

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a neutral barrier layer for coating the inner surface of a receptacle for holding products that are biocompatible for humans and/or animals, and to the receptacle obtained by said method. According to the invention, a solution is formed that contains at least one solvent, water, at least one complexing molecular alkoxy silane precursor, at least one surfactant, at least one pigment and/or coloring agent, and a catalytic acid, the complexed solution, which is undergoing hydrolysis and condensation, is homogeneously applied to at least one portion of the inner surface of the receptacle, the applied solution is dried at a specific drying temperature such that a layer is formed which is opaque, translucent and/or forms a particular pattern, and the receptacle is conveyed away, stored and filled with the product.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une couche neutre et barrière de revêtement de la face interne d'un récipient propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou l'animal, et le récipient obtenu avec le procédé. 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, on applique la solution ainsi complexée de façon homogène sur au moins une partie de la face interne du récipient, la solution étant en cours d'hydrolyse et condensation, et on sèche la solution ainsi appliquée à une température déterminée de séchage pour former sur ladite face interne une couche opaque, translucide et/ou formant un motif déterminé, avant évacuation, stockage dudit récipient et remplissage par le produit.

WO 2017/203180 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, 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))*

**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  
10 un tel procédé.

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  
15 pharmaceutiques ou cosmétiques et plus 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  
20 connaît également l'apposition d'une couche de revêtement ou de motif sur la face externe des flacons.

De telles solutions présentent des inconvénients de coût de fabrication notamment, le verre teinté  
25 étant plus couteux et/ou plus difficile à façonner. 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 la conservation de produits contenant une proportion importante de solvant alcoolique, par exemple une proportion supérieure à 10% en volume, par exemple  
5 supérieure à 20%, par exemple supérieure à 60% dans les conditions normales.

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

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

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

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

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

On sait ainsi que lorsqu'un flacon en verre est fabriqué il est nécessairement porté à des  
30 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 sa proximité immédiate, et ce de façon suffisante pour être exposés ultérieurement au contenu du récipient.

5 Or, les quantités de ces substances, d'alcali ou autres, bien qu'en général très petites, sont 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  
10 l'utilisateur.

La présente invention vise à fournir un procédé de 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  
15 antérieur, et notamment de minimiser les interactions contenants/contenus tout en autorisant un marquage et 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  
20 marquage interne de la paroi du récipient, par exemple par coloration, celle-ci étant alors protégée des chocs et éraflures extérieures permettant ainsi de satisfaire les hautes exigences esthétiques du domaine.

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

30 Or, la composition particulière du produit contenu, et la nature chimique de celui-ci (composé

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.

5 On connaît (WO 2010/112792 ; FR 2 935 594) des procédés 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  
10 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  
15 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  
20 solidification complète.

De tels procédés présentent des inconvénients.

En effet, ils laissent une acidité résiduelle sur le support lors de l'utilisation des acides classiquement choisis comme l'acide acétique ou  
25 l'acide chlorhydrique, qui peut modifier la perception olfactive des parfums.

Mais de plus et surtout ces procédés n'ont pas identifié le problème de la barrière et de ce fait n'ont pas recherché ni ne permettent pas d'augmenter  
30 la résistance hydrolytique de façon suffisante, car générant un revêtement trop poreux et/ou laissant des

zones mal protégées (trous) sur la partie de surface concernée, où le dépôt est réalisé.

En d'autres termes avec de tels procédés, l'efficacité de la 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 procédés est en général également spécifiquement adapté à un type de matériau constitutif du récipient.

Or ceci est particulièrement problématique lorsque 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 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 capacité barrière.

En résumé on observe notamment que ces procédés, utilisant des acides forts tels que l'acide chlorhydrique (HCl), qui sont naturellement privilégiés par l'homme du métier pour la préparation de solutions réactives et l'augmentation de la cinétique de la réaction, d'une part présentent l'inconvénient de laisser passer une quantité résiduelle d'acide perturbatrice à terme de la

qualité et de l'odeur du parfum, et d'autre part n'assurent pas de manière optimale une barrière vis à vis de la paroi du récipient entraînant des relargages dans le produit contenu.

5 La présente invention permet de pallier ces inconvénients, notamment en ce qu'elle permet de traiter tous les types de flacons avec la même formulation, indépendamment des fournisseurs de ceux-ci et ce en engendrant moins de casse ou  
10 d'endommagement des récipients que dans l'art antérieur, en ce qu'elle améliore de manière importante les résistances hydrolytiques en générant un véritable effet barrière et une bonne neutralité, c'est-à-dire une imperméabilité aux produits  
15 extractibles de la paroi du récipient, en ce qu'elle optimise l'accroche de la couche à la paroi interne du récipient, en ce qu'elle permet de fonctionnaliser la couche sans le faire au détriment des résistances hydrolytiques, mécaniques, thermiques et chimiques de  
20 la couche et en ce qu'elle permet de fonctionner en milieu confiné avec par exemple application par un pulvérisateur.

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

Avec l'invention, le rendu esthétique final de la couche est amélioré en réduisant de manière  
30 significative les craquelures et bosselures de la couche et ce de manière durable dans le temps, ce qui

est crucial dans le domaine du luxe et de la parfumerie.

En résumé, l'invention permet l'obtention d'une couche assurant une barrière neutre, imperméable aux rayonnements et aux espèces chimiques et ce dans les deux sens de traversée de la couche.

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

Dans ce but, elle propose notamment un procédé de fabrication d'une couche neutre et barrière 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

- on forme une solution contenant au moins un solvant, 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 de l'acide citrique comme catalyseur,

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

- on sèche la solution ainsi appliquée à une température déterminée de séchage pour former sur ladite face interne ladite couche barrière opaque, translucide et/ou formant un motif déterminé, avant évacuation, stockage éventuel puis remplissage dudit récipient par le produit.

En particulier, il n'y a donc pas de traitement ultérieur nécessaire pour la bonne conservation du produit.

5 Par solvant on entend une substance différente de l'eau, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

10 Par fabrication d'une couche barrière 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  
15 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).

20 Plus précisément on observe un meilleur effet barrière lorsque la résistance hydrolytique lors de mesures successives est en moyenne meilleure qu'avec l'art antérieur d'au moins dix pour cent, avantageusement 30 % voire 50 % et jusqu'à 80% (et donc la capacité de relargage qui lui est  
25 proportionnelle).

Un tel revêtement modifie 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.

Par en cours d'hydrolyse et condensation on entend  
 5 le fait que la réaction chimique globale n'a pas encore atteint son degré d'avancement final ou maximal.

On sait que le taux d'avancement  $\xi_r$  d'une réaction est défini par  $\xi_r = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$  avec  $\xi_r \in [0;1]$  et

10  $\xi$  : degré d'avancement à l'instant donné t  
 $\xi_{\max}$  : degré d'avancement final ou maximal.

On définit par ailleurs l'avancement de la réaction par  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$  avec

15  $dn_i$  : variation du nombre de moles depuis l'instant initial et  
 $\nu_i$ : nombre stœchiométrique de la réaction.

En l'espèce, le taux d'avancement doit être à une valeur inférieure à 1 permettant la micro pulvérisation.

20 De façon alternative, par en cours d'hydrolyse et condensation, on entend également que la solution en cours de gélification est à l'instant t, d'une viscosité permettant une application homogène, par exemple une viscosité dynamique à 20C° comprise entre  
 25 1 et 150, par exemple entre 3 et 80, et en particulier inférieure à 50 mPa.s, par exemple inférieure à 20 mPa.s, par exemple inférieure à 10 mPa.s.

L'avancement de la réaction et la viscosité sont en effet liés.

La densité de la couche ainsi que la possibilité pour celle-ci d'être formée d'une seule surface fermée (2 dimensions) sans trous, i.e. de genre 0 en topologie, accroît encore la résistance au relargage de la surface interne du flacon.

A noter que le surfactant peut être initialement incorporé au pigment et/ou colorant, mais que tant le surfactant que le colorant (ou le pigment) sont incorporés au sol gel, c'est-à-dire dans la masse de ce dernier, et non simplement présents et/ou liés à la surface de celui-ci.

Enfin la dernière étape de séchage à une température déterminée se fait avantageusement immédiatement après l'application de la solution.

Par immédiatement on entend tout de suite ou dans les quelques minutes qui suivent (< à 60 mn).

C'est cette étape de séchage qui forme définitivement la couche barrière dure selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement décrit ici, et qui sera utilisée telle quelle, après stockage éventuel, pour être rempli par le parfumeur.

Aucune autre étape de procédé tel que chauffage ou traitement chimique n'est donc nécessaire pour le fonctionnement prévu du revêtement en contact avec le produit après cette étape de séchage avant le remplissage.

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  
5 épaisseurs importantes) et pour une tenue (c'est à dire un accrochage à la paroi du récipient) optimisée dans le temps.

En dépit du processus constant de gélification/solidification il est également possible  
10 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  
15 récipient sur les surfaces recouvertes est considérablement 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 (meilleur effet  
20 barrière).

Un tel résultat est obtenu sans traitement ultérieur et dans des conditions de stockage appropriées, les mesures étant effectuées par exemple  
25 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  
30 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.

5 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 donc plus de mesurer des taux de relargages significatifs.

10 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 :

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

15 - on sèche la solution ainsi appliquée en augmentant la température à une vitesse comprise entre 1°C.min<sup>-1</sup> et 10°C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température déterminée de séchage ;

20 - 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 température inférieure à la température déterminée de séchage avant application de la solution ;

25 - la deuxième température est comprise entre 70°C et 90°C ;

30 - le séchage à une température déterminée de séchage comprend une première étape de pré-séchage à une troisième température inférieure à la température de séchage pendant un temps déterminé, suivie,

avantageusement immédiatement, par une seconde étape de séchage à la température déterminée.

Cette étape de pré-séchage, par exemple à 25°C pendant une heure, permet d'évacuer de façon certaine  
5 la totalité des solvants à basse température (< 30°C). Ceci permet d'éviter dans certains cas, la mise en ébullition brusque desdits solvants par exemple contenus dans le sol gel et/ou les pigments, ce qui risquerait alors d'endommager la couche barrière.

10 - la troisième température de séchage est comprise entre 20°C et 50°C ;

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

15 - le solvant comprend du butoxyéthanol et/ou de 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  
20 pigments photochromes et/ou on prend le colorant parmi les familles de composés comprenant seul ou en combinaison, 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 couche étant  
25 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.

30 Le Pyrisma™ et l'Iriodin™ sont des marques déposées de la société Merck. Il s'agit de produits

en poudre contenant du Mica, du TiO<sub>2</sub> (rutile) à savoir de 29 à 48 % dans l'Iriodin™ et de 57 à 67 % dans le Pyrisma™ et du SnO<sub>2</sub> (1-25µ) ;

5 - 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 et/ou du polydiméthylsiloxane ;

10 - 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  
15 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  
20 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  
25 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  
pointe d'application pour permettre d'appliquer ces  
30 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  
5 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  
10 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  
15 g.mol<sup>-1</sup>, le polyéthylène glycol tert-octylphenyl ether (connu sous la dénomination TRITON X-100 de la société Thermo Fischer), le polyéthylène glycol, le polyéthylène glycol p-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-  
20 phenyl ether.

Le silicone, notamment tel que le polydiméthylsiloxane, n'est pas réellement un surfactant mais peut effectivement être un additif pour renforcer la couche.

25 Le revêtement inorganique selon l'invention permet également de se déposer et de protéger une première 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  
30 pigments de couleur du verre de passer dans le parfum.

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 solution gélifiée complexée et séchée contenant au moins un solvant, 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 l'acide citrique comme catalyseur.

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 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 0,01 à 2 g de 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 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 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 perspective, 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.

Les figures 4A et 4B montrent respectivement au microscope la surface d'une couche sol gel sans surfactant, et la surface d'une couche sol gel avec surfactant selon l'invention.

La figure 1 est un organigramme donnant les étapes principales du procédé de fabrication de la couche 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  
5 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.

10 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  
15 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  
20 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  
25 (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  
30 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  
5 du précurseur moléculaire, par exemple de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS). Cela permet d'améliorer la dispersion des pigments et surfactant(s) dans la masse du gel. De même la préparation complète contenant des pigments solides  
10 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  
15 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  
20 solution SOL-GEL.

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

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

La seule étape suivante sera, selon le mode de réalisation de l'invention plus particulièrement  
30 décrit, le remplissage des flacons pour leur conditionnement pour commercialisation.

Autrement dit plus aucun autre traitement chimique ou calorifique n'est ensuite appliqué au flacon avant son remplissage.

Il n'y a donc pas besoin de traitement thermique  
5 pour que le revêtement selon l'invention remplisse son rôle.

Par contre, une mise en température pour rajouter un autre décor qui n'aurait pas été réalisé avant est possible pour le revêtement, s'il ne dépasse pas la  
10 température de tenue du sol gel utilisé dans le procédé.

Selon les modes de réalisation de l'invention plus particulièrement décrits, les proportions pour 100% en volume, par exemple pour 100 ml de la solution  
15 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

solvant(s) : 47 à 70 parts

20 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

Les températures de séchage étant comprises entre  
25 140°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 entre 2°C/mm et 15°C/mm, par exemple 10°C/mm.

30 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.

On a représenté sur la figure 2 un flacon 16 de parfum en perspective, comprenant sur la face interne  
5 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 décoration 20 en étoile (pigment), tous les deux  
10 apposés successivement avec deux solutions successives différentes selon l'invention.

L'application de la solution se fait avantageusement par pulvérisation comme cela va être plus particulièrement décrit en référence à la figure  
15 3.

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

De manière générale des pigments de taille  
20 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 partie compensé en préchauffant le flacon avant  
25 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 exemple :

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

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

10 - Colorants organiques de petite taille à fort pouvoir colorant (transparence) : 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  
15 petite taille, ils sont relativement solubles en milieu aqueux mais résistants en milieu alcoolique (parfum etc..).

20 - 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).

25 - 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 Triton<sup>TM</sup> X100 de la société Thermo Fischer ajouté dans eau acidifiée + pigment + ultrason + butoxy + TEOS est un bon exemple de réalisation.

30 - 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  
5 fonctionnels. Tous se dispersent bien car de petite taille, comme par exemple :

- Colloïdes argent antibactérie
- TiO<sub>2</sub> blanc opacifiant
- CeO<sub>2</sub> pour bloquer les UV
- 10 - Noir de carbone.

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  
15 extraction préalable peut être mise en œuvre pour 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  
20 thermiques et est avantageux pour améliorer encore la 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 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  
25 pigment quinacridone + 0,05 g de PEG 1500 dissous  
30

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  
5 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  
10 l'éthanol est 78°C, celle du butoxyéthanol 171°C.

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

On note ainsi qu'en effectuant un séchage du 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  
20 d'augmenter la quantité de revêtement mise dans le flacon.

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  
25 silane (octadecyltrimethoxysilane). On observe en effet que ces silanes permettent une meilleure accroche sur les plastiques et les verres.

On a maintenant fait figurer ci-après plusieurs exemples de réalisation de l'invention qui permettent  
30 d'excellents résultats sur l'aspect obtenu (absence de craquelures, tenue au vieillissement excellente

sans détérioration, ni apparition de zones inhomogènes) avec ajout de surfactant qui améliorent encore les très bon résultats obtenus avec l'exemple 1 (comprenant des traces de surfactant).

5 Exemple 1 : Flacon noir avec mélange de 2 pigments « liquides » (comprenant des traces de surfactant i.e. compris entre 0,02 g et 0,2 g PEG) ajoutés à 2 étapes différentes, contenant également des solvants évaporés avec le palier à basse  
10 température.

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

15 Dans un bécher, on introduit les 9 ml de Buto et les 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  
20 deuxième agitation.

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  
25 50°C) pour évacuer le solvant à bas point ébullition, puis à 150°C pendant 1h.

Exemple 2 : Pigments secs avec ajouts de surfactants

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

NOTA : Buto = Butoxyethanol

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 g de quinacridone, laisser agiter 15  
5 mn dont 3 passages aux ultrasons à la suite de ces 15 mn 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.

10 Une alternative au séchage progressif est de réaliser un premier palier d'une heure à 35°C avant de sécher pendant 1 heure à 150°C.

Lors d'un tel exemple, on obtient par exemple (extraction en autoclave à 121°C pendant 1 heure) un  
15 effet barrière exceptionnel avec une résistance hydrolytique de 1,4, à comparer à la résistance hydrolytique de 5,7 du verre nu sans revêtement.

De même on va obtenir une couche sol gel parfaitement neutre i.e. mesure des éléments  
20 chimiques par ICP après un mois en contact avec de l'Eau de Cologne à 45°C, suivants  $T_i$ ,  $S_n$ ,  $P_b$ ,  $C_d$ ,  $S_i$ ,  $C_a$ ,  $A_l$ ,  $K$ ,  $F_e$ ,  $C_r$  inférieur à 2 ppm.

Des résultats identiques sont obtenus pour une même formation et composition avec 3 g de pigment.

25 Dans ce cas, les composés organiques mesurés dans l'Eau de Cologne par GCMS sont identiques à ceux obtenus en contact direct avec le verre nu sans revêtement, c'est-à-dire sans modifications (ni de surfactant PEG, ni de Pigment).

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

Essai 3 Durée 4 h (14 ml Buto 4ml Acide (4 g+20 ml) +  
5 4 ml TEOS°+ 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 flacon introduire 9ml de butoxy, 4 ml d'acide (4 g ds 20) et enfin 4 ml de TEOS laisser sous agitation  
10 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.

Exemple 4 : Couche protection UV avec Cerium nanométrique.

15 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.

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  
20 introduire 1,1 g PEG dans 7 ml de buto, après dissolution introduire les 0,55g de cérium. Lorsque le milieu réactif (Butoxy, TEOS et eau acidifiée) a été agité pendant 15 mn, introduire le mélange de  
25 surfactant (PEG)et additifs dans le milieu réactif puis 2 nouveaux passages aux ultrasons sont prévus avant mélange pendant 4h.

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.

Dans un flacon introduire : 7 ml Buto + 2 ml TEOS + 2  
5 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.

10 Pour apprécier l'extrême efficacité du surfactant on a fait figurer au microscope le revêtement interne d'un flacon avec surfactant et sans surfactant.

L'observation au microscope d'un flacon (cf. figure 4) préparé comme suit : 14 ml Butoxyéthanol/4  
15 ml acide citrique et 4 ml EOS et préparé comme décrit à l'exemple 2 (quand applicable), mais sans surfactant (pas de PEG), fait apparaitre des cloques.

L'ajout de 0,1 g de PEG 1500 (dissous dans 5 ml de butoxy avec agitation pendant 45 mn) ajouté dans le  
20 mélange ci-dessus préparé, permet de supprimer les cloques sur la surface comme sur la photo de la figure 4B.

La résistance hydrolytique obtenue pour les flacons est quant à elle excellente (voir ci-dessus  
25 i.e. RH = 1,4), ce qui traduit un très bon effet barrière.

Avec 0,02 g de PEG 1500 (5 fois moins), les résultats sont moins bons, mais toujours acceptables.

A noter que l'ajout d'un surfactant signifie  
30 l'introduction de composés organiques de petite

taille, volatils et qu'on risque de retrouver dans le parfum.

Or l'expérience montre comme on l'a vu ci-avant qu'il n'en est rien.

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.

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 de réalisation de  
15 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 donc à l'une de ses extrémités (extrémité haute), une  
20 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 enceinte.

25 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 enserrant le culot, c'est à dire le fond du récipient fixé par des vis latérales (non représentées).

30 Des moyens 23 de mise en rotation du récipient autour de son axe Oz à une vitesse V déterminée sont

prévus connus en eux-mêmes. La vitesse  $V$  peut être constante ou variable et régulée. Plus précisément 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 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 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 (gel en formation) de revêtement sur la surface interne du récipient.

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

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 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  
5 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  
10 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).

15 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  
20 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  
25 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  
30 résistance sont sensiblement confinés dans une même

enceinte de sorte à former un four pour un échauffement homogène du récipient.

Le dispositif comprend également un ordinateur ou automate 39 de commande numérique comprenant le  
5 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  
10 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  
15 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.

20 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  
25 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  
30 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 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.

5 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  
10 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  
15 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  
20 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 :

25 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  
30 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  
5 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  
10 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  
15 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.

20 L'invention ne se limite pas aux modes de réalisation plus particulièrement décrits.

Elle en couvre toutes les variantes et notamment celles où plusieurs précurseurs, par exemple deux ou trois, différents ou non du TEOS, sont utilisées dans  
25 la réaction.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une couche  
5 neutre et barrière de 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, 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 citrique comme catalyseur,  
15 - on applique (12) la solution ainsi complexée de façon uniforme 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 barrière opaque, translucide et/ou formant un motif déterminé, avant évacuation, stockage éventuel, et remplissage dudit récipient par le produit.
- 25 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le récipient étant en verre, la température déterminée de séchage est comprise entre 140°C et 220°C.
- 30 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on

sèche la solution ainsi appliquée en augmentant la température à une vitesse comprise entre  $3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la température déterminée de séchage.

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

10           5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la deuxième température est comprise entre  $70^{\circ}\text{C}$  et  $90^{\circ}\text{C}$ .

15           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 troisième température inférieure à la température de séchage pendant un temps déterminé, et une seconde étape de séchage à la température déterminée.

20           7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la troisième température de séchage est comprise entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $50^{\circ}\text{C}$ .

25           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.

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

30           10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'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 Pyrisma™, l'iriodin™, les quinacridone, les Phtalocyanine, les Chinophtalon et/ou les composés formés d'une couche d'aluminium et/ou ses oxydes, ladite couche étant elle-même  
10 enrobée d'une couche d'oxyde de silice.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution avant application sur la face interne du récipient, des composés pris parmi les  
15 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 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 une onde mécanique ultrasonore pendant un temps déterminé avant introduction dans le mélange du  
25 précurseur moléculaire.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'avant application de la solution sur la face interne du récipient on extrait préalablement de  
30 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 dissolution complète desdites molécules.

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

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

          16. Récipient (16) en verre propre à contenir des produits biocompatibles avec l'homme et/ou  
20 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 obtenue par le procédé selon l'une quelconque des  
25 revendications précédentes, ladite couche (19) de revêtement formant une matrice agencée pour réaliser une barrière physico-chimique.

1/3

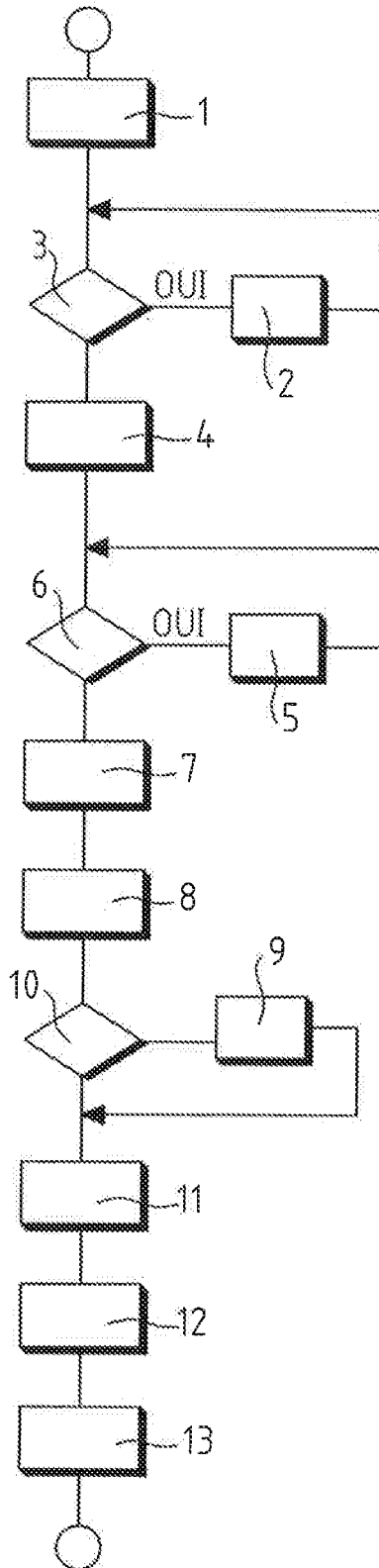


FIG.1



3/3

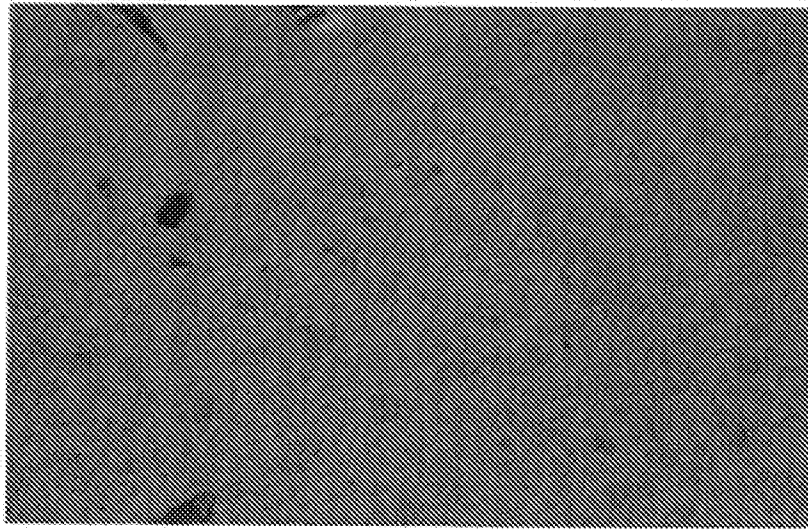


FIG 4A

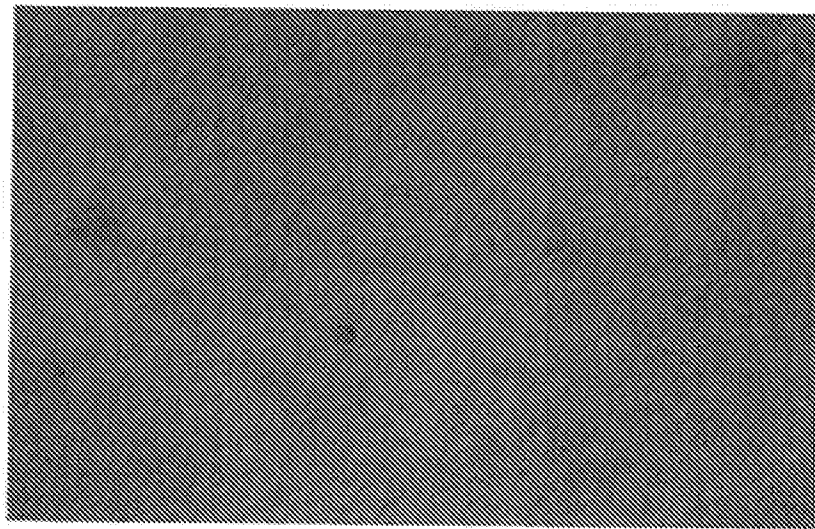


FIG 4B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2017/051299

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. C23C18/06 C03C17/04 C09D183/02 C23C18/12 C03C17/25  
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)  
C23C C03C 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 practicable, 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.
A	FR 2 935 594 A1 (OREAL [FR]) 12 March 2010 (2010-03-12) page 2, line 28 - page 14, line 2 examples 1-4 -----	1-16
A	FR 2 921 931 A1 (SAINT GOBAIN RECH SA [FR]) 10 April 2009 (2009-04-10) page 1, line 2 - page 4, line 20 examples 1,2 -----	1-16
A	FR 2 939 615 A1 (COURVAL VERRERIES [FR]) 18 June 2010 (2010-06-18) page 2, line 22 - page 7, line 22 -----	1-16
A	EP 1 052 230 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 15 November 2000 (2000-11-15) paragraphs [0017], [0021], [0037] - [0041], [0046] -----	1-16
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.  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 application or patent 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  29 August 2017	Date of mailing of the international search report  18/09/2017
---	--

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  Le Hervet, Morgan
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/FR2017/051299

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2014/272155 A1 (KRAMER KIRK [US] ET AL) 18 September 2014 (2014-09-18) paragraphs [0022] - [0032], [0040] -----	1,16
A	FR 2 443 484 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]) 4 July 1980 (1980-07-04) page 5, line 32 - page 9, line 23 example 3 -----	1-16
A	US 2013/035400 A1 (NGUYEN PHU QUI [DE] ET AL) 7 February 2013 (2013-02-07) paragraphs [0032], [0063], [0064], [0074], [0075], [0109] - [0112], [0119], [0122], [0125] - [0128] -----	1,16

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2017/051299

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
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	NONE	
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
EP 1052230	A1	15-11-2000	EP 1052230 A1	15-11-2000
			JP 2000303025 A	31-10-2000
US 2014272155	A1	18-09-2014	CA 2906317 A1	16-10-2014
			CN 105121702 A	02-12-2015
			EP 3004419 A2	13-04-2016
			JP 2016515154 A	26-05-2016
			US 2014272155 A1	18-09-2014
			WO 2014167416 A2	16-10-2014
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
US 2013035400	A1	07-02-2013	CN 102844384 A	26-12-2012
			DE 102010007147 A1	11-08-2011
			EP 2510060 A1	17-10-2012
			JP 5512830 B2	04-06-2014
			JP 2013518948 A	23-05-2013
			US 2013035400 A1	07-02-2013
			WO 2011095341 A1	11-08-2011

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051299

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C23C18/06 C03C17/04 C09D183/02 C23C18/12 C03C17/25 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) C23C C03C 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
A	FR 2 935 594 A1 (OREAL [FR]) 12 mars 2010 (2010-03-12) page 2, ligne 28 - page 14, ligne 2 exemples 1-4 -----	1-16
A	FR 2 921 931 A1 (SAINT GOBAIN RECH SA [FR]) 10 avril 2009 (2009-04-10) page 1, ligne 2 - page 4, ligne 20 exemples 1,2 -----	1-16
A	FR 2 939 615 A1 (COURVAL VERRERIES [FR]) 18 juin 2010 (2010-06-18) page 2, ligne 22 - page 7, ligne 22 -----	1-16
A	EP 1 052 230 A1 (TOYO INK MFG CO [JP]) 15 novembre 2000 (2000-11-15) alinéas [0017], [0021], [0037] - [0041], [0046] -----	1-16
-/--		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "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) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"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 "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 "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 "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  29 août 2017		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  18/09/2017
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  Le Hervet, Morgan

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2014/272155 A1 (KRAMER KIRK [US] ET AL) 18 septembre 2014 (2014-09-18) alinéas [0022] - [0032], [0040] -----	1,16
A	FR 2 443 484 A1 (TOKYO OHKA KOGYO CO LTD [JP]) 4 juillet 1980 (1980-07-04) page 5, ligne 32 - page 9, ligne 23 exemple 3 -----	1-16
A	US 2013/035400 A1 (NGUYEN PHU QUI [DE] ET AL) 7 février 2013 (2013-02-07) alinéas [0032], [0063], [0064], [0074], [0075], [0109] - [0112], [0119], [0122], [0125] - [0128] -----	1,16

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2017/051299

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
-----				
EP 1052230	A1	15-11-2000	EP 1052230 A1	15-11-2000
			JP 2000303025 A	31-10-2000
-----				
US 2014272155	A1	18-09-2014	CA 2906317 A1	16-10-2014
			CN 105121702 A	02-12-2015
			EP 3004419 A2	13-04-2016
			JP 2016515154 A	26-05-2016
			US 2014272155 A1	18-09-2014
			WO 2014167416 A2	16-10-2014
-----				
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
-----				
US 2013035400	A1	07-02-2013	CN 102844384 A	26-12-2012
			DE 102010007147 A1	11-08-2011
			EP 2510060 A1	17-10-2012
			JP 5512830 B2	04-06-2014
			JP 2013518948 A	23-05-2013
			US 2013035400 A1	07-02-2013
			WO 2011095341 A1	11-08-2011
-----				