

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

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

2 461 685

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 08219**

-
- (54) Composition pour masquer les dommages dus à l'abrasion sur des articles en verre et procédé pour son application.
- (51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 17/30; C 08 L 83/04.
- (22) Date de dépôt..... 11 avril 1980.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 18 juillet 1979, n° 90330/1979.

-
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 6 du 6-2-1981.

-
- (71) Déposant : Société dite : KIRIN BRER KK et Société dite : SHIN-ETSU KAGAKU KOGYO KK, résidant au Japon.

-
- (72) Invention de : Shuichi Yokokura, Yu Horie, Minoru Takamizawa, Yoshio Inoue, Hiroshi Yoshioka, Akiteru Yoshida et Akira Yokoo.

- (73) Titulaire : *Idem* (71)

- (74) Mandataire : Cabinet Brot,
83, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.
-

La présente invention concerne le masquage des dommages dus à l'abrasion, tels que les marques provoquées par des écorchures, des éraillures, des marques de frottement, des rayures et autres effets de l'abrasion (qui 5 seront désignés ci-après collectivement par "éraflures") sur des articles en verre, en particulier sur des récipients en verre et, plus spécialement, des récipients en verre qui sont consignés ou repris.

Dans certains pays, les récipients en verre que 10 l'on utilise pour la bière, les boissons rafraîchissantes, le lait et des produits similaires sont généralement repris et on les récupère sur les marchés après l'utilisation et on les réutilise. Les récipients en verre tels que des bouteilles, qui doivent être récupérés et réutilisés 15 de façon répétée, viennent en contact mutuel ou, par exemple, avec des articles métalliques, lors du processus de mise en bouteilles ou du transport, ce qui laisse des marques d'éraflures sur les surfaces des récipients en verre. Il en résulte que l'aspect des récipients s'en 20 trouve nettement altéré et que la valeur marchande des boissons en bouteilles en est amoindrie.

En conséquence, on a envisagé de pouvoir déposer un agent masquant sur les parties éraflées des surfaces de récipients en verre, pour masquer ces éraflures. On a 25 proposé certains agents masquants mais, pour autant qu'on le sache, ils ne sont pas pleinement satisfaisants.

La raison en est que, dans le but indiqué ci-dessus, un agent masquant doit simultanément satisfaire à plusieurs exigences, mais les agents masquants connus, à cet égard, 30 ne sont pas satisfaisants.

En général, une pellicule d'enduit ou de revêtement fournie sur les parties éraflées d'un récipient en verre doit satisfaire aux exigences suivantes : (1) la pellicule doit avoir une bonne propriété de masquage des éraflures ; 35 (2) elle doit avoir une bonne résistance à l'eau ; (3) elle ne doit pas coller superficiellement ; (4) les propriétés requises, telles que la dureté et la résistance de la pellicule, doivent se manifester à des températures qui sont

- 2 -

voisines de la température ambiante ; (5) le matériau masquant lui-même ne doit pas être toxique et un solvant, si l'on en utilise un, ne doit pas être toxique ; (6) il doit être possible d'éliminer facilement et complètement les pellicules par lavage dans une solution alcaline, lors de l'étape de lavage des bouteilles ou similaire.

En tout premier lieu, cette pellicule doit évidemment avoir une bonne propriété de masquage des éraflures, mais elle doit avoir aussi une bonne résistance à l'eau.

10 Les récipients en verre, remplis de bière, de boissons rafraîchissantes et produits similaires, sont souvent plongés dans de l'eau glacée contenue dans une vitrine ou en cuve pendant l'été. Donc, la pellicule d'enduit prévue sur un récipient en verre exige d'avoir une résistance élevée à l'eau, de sorte que la pellicule ne puisse être enlevée même lorsque le récipient se trouve plongé dans l'eau pendant plusieurs semaines. De plus, ces récipients en verre sont généralement manipulés à mains nues. Si les surfaces de la pellicule sur les récipients en verre sont 15 collantes, les manipulateurs éprouvent une sensation désagréable, et la surface de la pellicule peut être contaminée par la poussière venant de l'atmosphère. D'autre part, dans le cas où un chauffage est nécessaire pour avoir des pellicules de revêtement durcies ou réticulées, 20 pour parvenir aux propriétés requises pour des pellicules de masques telles que la dureté et la résistance, il y a un risque de détérioration du contenu des récipients par le fait que l'enduit avec l'agent masquant est normalement amené après que les récipients ont été remplis de leur 25 contenu, car les éraflures se produisent parfois lors de l'étape du remplissage. Cette situation est la même que dans le cas où l'on utilise une irradiation avec des rayons lumineux au lieu de la chaleur.

30 Comme ces récipients en verre doivent contenir des produits alimentaires, les matières des pellicules d'enduit ne doivent pas être toxiques, ni odorantes, et un solvant à utiliser, lorsqu'on forme une pellicule d'enduit à partir d'une solution, ne doit pas non plus être toxique (ceci

- 3 -

étant exigé également du point de vue de l'environnement de travail). Par conséquent, on ne doit pas utiliser de solvants organiques autres que des alcools. En d'autres mots, les matières des pellicules elles-mêmes, ou leurs précurseurs, doivent être solubles dans des alcools, en particulier dans l'éthanol.

- 5 Une autre propriété importante qui est requise pour la pellicule est qu'elle puisse être éliminée ou enlevée facilement lors de l'étape du lavage des bouteilles dans 10 une solution alcaline. En général, on recueille ces récipients en verre et on les soumet ensuite au lavage et à la stérilisation dans une machine à laver les bouteilles avec une solution alcaline, en utilisant, ordinairement, une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à concentration 15 d'environ 2 à 4% environ et en conduisant l'opération pendant 10 à environ 20 minutes à une température de 60 à 80°C, les récipients en verre ainsi lavés étant ensuite réutilisés. Si les pellicules de l'enduit n'ont pas été complètement éliminées par la solution alcaline de la 20 machine à laver les bouteilles, et si certaines parties en subsistent sur les surfaces du verre, l'agent masquant les éraflures est à nouveau déposé sur les surfaces irrégulières qui en résultent, de sorte que l'aspect esthétique des surfaces enduites s'en trouve compromis.
- 25 A cet égard, on a proposé un procédé pour masquer les éraflures, qui consiste à préparer des pellicules robustes (pellicules permanentes) que l'on ne peut éliminer ou enlever avec une solution alcaline sur les surfaces éraflées du verre. Cependant, comme on recueille et l'on 30 réutilise périodiquement les récipients en verre, il est difficile de prévenir des éraflures se produisant sur les pellicules permanentes elles-mêmes. De plus, lorsque l'on lave de façon répétée les récipients avec une solution alcaline, l'aspect des pellicules est susceptible de se 35 détériorer. Ceci veut dire que les pellicules peuvent devenir blanc opaque, par exemple. En outre, il est généralement requis d'avoir une pellicule plus épaisse (50 µ ou plus) pour obtenir ces pellicules permanentes, ce qui entraîne un

- 4 -

problème de prix. A la connaissance des Demandeur·ses,
pour le moment, le procédé d'utilisation des pellicules
permanentes n'est pas praticable.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, on a proposé divers
5 agents masquant les éraflures. En outre, on connaît une
variété de matières d'enduits comprenant des agents évitant
les éraflures et des agents évitant le bris. Tous ces
agents ne satisfont pas complètement aux exigences qui ont
été énumérées précédemment. Par exemple, (1) des agents
10 tensio-actifs ont une médiocre résistance à l'eau. Lorsque
l'on utilise des agents tensio-actifs ayant un HLB de 9 ou
plus, les pellicules d'enduit qui en résultent sont élimi-
nées lorsqu'on les plonge dans l'eau pendant 4 à 5 heures.
En général, les agents tensio-actifs donnent lieu à un
15 collant plus important. (2) Les paraffines liquides ont
une résistance à l'eau très médiocre. Dans le cas de
paraffines solides (dont les points de fusion sont de 42°C
ou supérieurs), les pellicules d'enduit qui en résultent
ont une bonne aptitude à s'éliminer dans une opération de
20 lavage des bouteilles. La matière arrachée, cependant,
flotte comme une écume à la surface de la solution alcaline
dans la machine à laver les bouteilles et se dépose sur
les surfaces de verre, ce qui gêne l'opération de lavage
des bouteilles. (3) Des matières organiques à poids molé-
25 culaire élevé (résines), qui sont appliquées sous la forme
d'émulsions aqueuses, donnent lieu à des pellicules d'en-
duit qui ont une résistance très médiocre à l'eau, à moins
qu'elles aient été traitées par chauffage ou par irradia-
tion avec des rayons lumineux. Lorsqu'elles sont fournies
30 sous la forme de solutions dissoutes dans des solvants
organiques, il existe des problèmes, tels qu'une médiocre
aptitude à l'élimination de la pellicule sèche résultante
avec une solution alcaline dans une machine à laver les
bouteilles et une toxicité du solvant organique utilisé,
35 bien que les pellicules résultantes aient une bonne résis-
tance à l'eau et une absence de collant superficiel. Lors-
que les matières à poids moléculaire élevé sont du type
qui exige un durcissement après le dépôt, il est requis

- 5 -

d'avoir une température de chauffage considérablement élevée.

L'un des buts de la présente invention est de résoudre les problèmes décrits ci-dessus. On est parvenu à ce 5 but en utilisant, à titre d'agent masquant les éraflures, une résine de silicium restreinte et spécifique, qui peut facultativement contenir en outre un agent tensio-actif.

D'une façon plus spécifique, la composition masquant 10 les éraflures pour des récipients en verre, selon la présente invention, comporte les composants ou constituants suivants, A et B, et le constituant facultatif C.

Constituant A : un organo-polysiloxane représenté par la formule de composition moyenne :

$$15 \quad \frac{(C_6H_5)_x \cdot (CH_3)_y \cdot (OR)_z \cdot Si.O_4 - (x + y + z)}{2}$$

dans laquelle R représente un radical alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone, et x, y et z sont des nombres qui répondent aux relations suivantes :

$$20 \quad \begin{aligned} 1 &\leq x + y \leq 2, \\ 1 &< y / x < 10, \\ 0,4 &\leq z \leq 2 ; \end{aligned}$$

Constituant B : un catalyseur de durcissement pour le constituant A ;

25 Constituant C : un agent tensio-actif, dont la quantité peut représenter jusqu'à 15% du poids de l'organopolysiloxane.

Conformément à la présente invention, selon un autre de ses aspects, on propose aussi un procédé pour masquer 30 les éraflures sur des récipients en verre, qui consiste à enduire de la composition suivante d'organopolysiloxane les parties éraflées des récipients en verre et à faire durcir la composition, la composition comprenant les constituants suivants A et B et le constituant facultatif C :

35 Constituant A : un organo-polysiloxane représenté par la formule de composition moyenne :

$$(C_6H_5)_x \cdot (CH_3)_y \cdot (OR)_z \cdot Si.O_4 - \frac{(x + y + z)}{2}$$

- 6 -

dans laquelle R représente un radical alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et x, y et z sont des nombres qui répondent aux relations suivantes :

$$\begin{aligned} 5 \quad 1 &\leq x + y < 2, \\ &1 < y / x < 10, \\ &0,4 \leq z < 2 ; \end{aligned}$$

Constituant B : un catalyseur de durcissement pour le constituant A ;

10 Constituant C : un agent tensio-actif dont la quantité peut représenter jusqu'à 15% du poids de l'organo-polysiloxane.

Conformément aux étapes d'enduction et du durcissement de l'organo-polysiloxane spécifique, en tant que tel ou en combinaison avec un agent tensio-actif, il est
 15 possible d'utiliser de l'éthanol à titre de solvant (si nécessaire) et de former à la température ambiante une pellicule de revêtement ou enduit ayant les propriétés requises. La pellicule résultante a une propriété excellente de masque pour les éraflures et une bonne résistance à
 20 l'eau et sa surface n'est pas collante, tout en présentant une bonne aptitude à l'élimination, lorsque les récipients ramenés ou rendus sont lavés dans un alcali en machine à laver les bouteilles. L'aptitude à l'élimination de la pellicule est même meilleure, lorsque la composition
 25 comprend le constituant facultatif C, à savoir un agent tensio-actif, que lorsqu'elle n'en contient pas.

Ainsi qu'il a été indiqué précédemment, un agent tensio-actif n'est pas approprié en tant qu'agent de masquage des éraflures lorsqu'on l'utilise par lui-même
 30 sur les points de résistance à l'eau et de collant superficiel. Par conséquent, la réalisation des caractéristiques d'efficacité indiquées ci-dessus par addition d'une petite quantité d'agent tensio-actif dans l'organo-polysiloxane durci est tout à fait inattendue.

35 1. Récipients en verre à traiter

On peut appliquer la présente invention à un récipient en verre quelconque, qui a été récupéré du marché et que l'on peut réutiliser, tel que des bouteilles de bière,

de boissons rafraîchissantes, de lait, etc... "

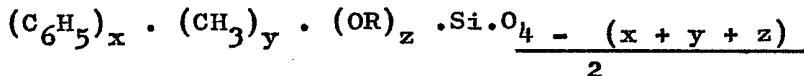
L'expression de "bouteilles ou récipients en verre," telle que présentement utilisée, s'applique qu'ils soient ou non remplis d'un contenu. Comme le procédé selon la 5 présente invention n'exige pas de chauffage ou d'irradiation par des rayons lumineux, l'avantage de la présente invention est encore plus apparent lorsque l'on traite des récipients en verre qui sont remplis de leur contenu.

Tout au long de la présente description, les quantités exprimées en parties et en pourcentages sont pondérales. 10

2. Compositions d'organo-polysiloxane

1) Organo-polysiloxane (Constituant A).

L'organo-polysiloxane que l'on doit utiliser selon la présente invention est représenté par la formule 15 de composition moyenne suivante :



dans laquelle R, dans le radical alcoxy, est un radical alcoyle en C₁ à C₄ tel qu'un radical méthyle, éthyle, 20 n- ou iso-propyle ou n-, iso- ou tert.-butyle. On préfère particulièrement un radical éthyle, du point de vue de la propriété du durcissement et de la toxicité x, y et z sont 25 des nombres qui répondent aux relations suivantes :

$$1 < x + y < 2,$$

$$1 < y / x < 10,$$

$$0,4 < z < 2.$$

La restriction pour x, y et z est importante, du point de vue du masquage des éraflures sur les récipients en verre. Lorsque la somme x + y est inférieure à 1, des craquelures sont susceptibles de se former dans les pellicules durcies résultantes et la composition mélangée avec un catalyseur de durcissement présente une médiocre stabilité au stockage. Lorsque la somme est supérieure à 2, il devient difficile d'obtenir de bonnes pellicules durcies. 30 35 Lorsque le rapport y/x est égal ou inférieur à 1, la pellicule durcie résultante présente une médiocre aptitude à se décomposer dans une solution de lavage alcaline, alors que l'effet de masque devient inférieur lorsque le rapport

- 8 -

est de 10 ou supérieur. Lorsque le rapport y/x , qui est le rapport entre la quantité de radical méthyle et la quantité de radical phényle, est trop important (supérieur à 10), on considère que l'effet de masque est affaibli, 5 peut-être parce que l'indice de réfraction de la pellicule résultante diminue et que la différence entre l'indice de réfraction du verre et celui de la pellicule durcie augmente. Lorsque le nombre z , qui indique la quantité de groupes RO, est inférieur à 0,4, la vitesse du durcissement de la composition est trop faible pour être pratique. 10 Lorsque z est égal ou supérieur à 2, la pellicule durcie résultante est de même susceptible de présenter des craquelures et la composition mélangée avec un agent de durcissement présente une stabilité d'entreposage médiocre.

15 Incidemment, on peut transformer partiellement les radicaux RO en radicaux hydroxyle au cours de la préparation. Il n'y a pas de problème, cependant, lorsque la quantité de composé résultant présentant des radicaux hydroxyle est de l'ordre de 1% de l'organo-polysiloxane.

20 Les organo-polysiloxanes de ce genre peuvent s'obtenir facilement par des procédés classiques ou appropriés. Des exemples de tels procédés en sont : (1) un procédé comportant l'hydrolyse partielle d'un représentant choisi parmi les méthyl-trialcoxy-silanes, les diméthyl-dialcoxy-silanes, 25 les triméthyl-alcoxy-silanes, les tétraalcoxy-silanes, les phényl-trialcoxy-silanes, les diphenyl-dialcoxy-silanes, les méthyl-phényl-dialcoxy-silanes, les diméthyl-phényl-alcoxy-silanes, les méthyl-diphényl-alcoxy-silanes et leurs mélanges ; (2) un procédé consistant à effectuer une 30 alcoxylation-hydrolyse partielle par réaction de l'eau, d'un alcool et de chlorosilanes correspondant aux alcooxy-silanes indiqués ci-dessus; et (3) un procédé comprenant une déchloration - condensation alcoylique des alcooxy-silanes indiqués ci-dessus, leur hydrolysat partiel, des polysilicates ou leurs mélanges avec les chlorosilanes correspondant aux alcooxy-silanes ou leurs (co)-hydrolysats.

35 La viscosité de l'organo-polysiloxane à utiliser selon la présente invention est de l'ordre de 10 à 10 000

centistokes à 25°C.

2) Catalyseur de durcissement (Constituant B)

Les catalyseurs qui sont connus pour être des catalyseurs de condensation et de durcissement pour les 5 organo-polysiloxanes peuvent être utilisés en général dans la présente invention.

De façon plus spécifique, des exemples de tels catalyseurs de durcissement sont (1) des amines organiques telles que la triéthanolamine, (2) des sels métalliques 10 d'acides carboxyliques tels que l'octanoate d'étain, (3) des composés organiques de l'étain tels que le dilaurate de dibutyl-étain et le dioctanoate de dibutyl-étain; (4) des titanes tels que le titanate de tétrabutyle et le titanate de tétrapropyle, (5) des composés organiques de l'aluminium 15 tels que le sel d'aluminium d'acétyl-acétone et (6) des complexes du trifluorure de bore tels que le complexe du trifluorure de bore et de triéthylamine. Du point de vue de la sécurité et de l'hygiène, on préfère le dilaurate de dibutyl-étain et le titanate de tétrabutyle.

20 Une quantité appropriée pour l'utilisation de catalyseur est de l'ordre de 0,5 à 10 parties, de préférence de 0,1 à 5 parties, pour 100 parties d'organo-polysiloxane.

3) Agent tensio-actif (Constituant C).

Les agents tensio-actifs que l'on peut utiliser 25 conformément à la présente invention, pour faciliter la décomposition de pellicules durcies de l'organo-polysiloxane précédemment indiqué, dans une solution alcaline de lavage, ne sont pas spécialement limités, à la condition que les agents tensio-actifs soient solubles dans l'organo-30 polysiloxane et un solvant (si on en utilise un) et aussi qu'ils n'aient pas d'effet défavorable sur les propriétés de durcissement de l'organo-polysiloxane.

Des exemples spécifiques d'agents tensio-actifs de ce genre sont : (1) des agents tensio-actifs anioniques 35 tels que des sels d'acide gras (en général des sels hydro-solubles d'acides monocarboxyliques ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone), des sels du type ester sulfate d'alcools supérieurs (en général des sels hydroso-

-10-

lubles du type ester sulfate de monoalcools ayant environ 8 à environ 18 atomes de carbone), des sels du type ester phosphate d'alcools supérieurs (en général des sels hydro-solubles du type ester phosphate de monoalcools ayant environ 6 à environ 14 atomes de carbone) et des sels du type ester sulfonate d'aldoxylamides d'acides gras (en général, des sels du type ester sulfonate d'amides d'acide monocarboxylique ayant environ 11 à environ 18 atomes de carbone) ; (2) des agents tensio-actifs cationiques tels que des amines grasses (en général des sels inorganiques d'amines primaires à tertiaires ayant un ou des radicaux alcoyle avec environ 6 à environ 12 atomes de carbone) et des sels d'ammonium quaternaire (en général des produits quaternisés d'amines tertiaires ayant des radicaux alcoyle avec environ 12 à environ 18 atomes de carbone) ; (3) des agents tensio-actifs non ioniques tels que des alcoyl-éthers de polyoxyéthylène (en général, des monoalcools ayant environ 6 à environ 16 atomes de carbone auxquels on a ajouté environ 2 à environ 8 moles d'oxyde d'éthylène), des polyoxyéthylène-phényl- ou alkylphényl-éthers (en général, des monoalkylphénols ayant environ 7 à environ 10 atomes de carbone, auxquels on a ajouté environ 4 à environ 15 moles d'oxyde d'éthylène), des esters d'acides gras et de polyoxyéthylène (en général, des acides monocarboxyliques ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone, auxquels on a ajouté environ 8 à environ 12 moles d'oxyde d'éthylène), des esters d'acide gras et de propylène-glycol (en général, des monoesters d'acides monocarboxyliques ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone), des esters d'acide gras et de glycérine (en général, des mono-ou des diesters d'acides monocarboxyliques ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone), des esters d'acides gras et de sorbitan (en général des mono-ou des diesters d'acides monocarboxyliques ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone), des esters d'acide gras et de polyoxyéthylène-sorbitan (en général, des esters d'acides monocarboxyliques ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone, dans lesquels on ajoute environ 6 à environ 20 moles d'oxyde d'éthylène) et des esters d'acide

- 11 -

gras et de saccharose (en général, des mono-ou des diesters ayant environ 12 à environ 18 atomes de carbone) ; et (4) des agents tensio-actifs amphotères ou zwitterioniques tels que des oxydes d'amine ou des oxydes de phosphine.

5 Parmi ces agents tensio-actifs, les agents tensio-actifs non ioniques sont particulièrement appropriés à l'application dans la présente invention. Du point de vue de la sécurité et de l'hygiène, on préfère des esters d'acide gras et de propylène glycol, des esters d'acide 10 gras et de glycérine, des esters d'acide gras et de sorbitan et des esters d'acide gras et de saccharose (spécifiquement comme décrit ci-dessus). On peut les utiliser en combinaison, si on le désire.

La quantité d'agent tensio-actif à utiliser va jusqu'à 15 parties, de préférence de 0,05 à 15 parties et, en particulier, de 0,1 à 10 parties pour 100 parties d'organo-polysiloxane. Lorsque la quantité de l'agent tensio-actif est inférieure à 0,05 partie, l'efficacité et l'utilité de la présente invention n'apparaît pas pleinement, 20 c'est-à-dire que l'aptitude à la décomposition de la pellicule durcie résultante par la solution de lavage alcaline peut ne pas être suffisamment renforcée. Lorsque la quantité de l'agent tensio-actif est supérieure à 15 parties, la transparence et/ou la résistance à l'eau de 25 la pellicule durcie s'altèrent et la propriété de durcissement se détériore aussi.

4) Type de composition

Chacune des compositions d'organo-polysiloxane à utiliser selon la présente invention comporte les constituants indiqués ci-dessus. D'une façon plus spécifique, 30 les compositions peuvent comprendre essentiellement ces constituants et elles peuvent aussi contenir, en plus, une variété de constituants ou composants auxiliaires tels que, par exemple, des milieux de dispersion, des agents stabilisants, des agents thixotropes, des agents colorants, des charges, des polymères compatibles.

Lorsqu'on utilise des solvants organiques pour préparer des solutions ou des dispersions, on préfère

-12-

l'éthanol, du point de vue de la sécurité et de l'hygiène.
Si les circonstances le permettent, néanmoins, on peut utiliser d'autres alcools, et en particulier des alcools inférieurs tels que le méthanol, le propanol et le butanol,
5 ou d'autres solvants organiques présentant les aptitudes solvantes désirées.

3. Revêtement des récipients en verre.

Le revêtement des récipients en verre avec les compositions d'organo-polysiloxane de ce genre peut s'effectuer 10 par un procédé quelconque classique approprié, tel que, par exemple, le procédé au trempé, le procédé par pulvérisation, le procédé à la brosse, le procédé par écoulement lent ou le procédé de couchage par transfert.

On apporte en général la composition sur les parties 15 éraflées, mais la région de l'enduit n'est pas restreinte uniquement aux parties éraflées.

Après le revêtement, les récipients en verre enduits sont laissés à reposer à la température ambiante pendant une durée de l'ordre de 0,5 à 5 heures, après quoi des 20 pellicules durcies, ne présentant pas d'adhérence superficielle, se sont formées sur les récipients en verre. Il est cependant permis de chauffer les récipients enduits, de façon, par exemple, à abréger le délai du durcissement et à éliminer les solvants utilisés, à la condition que la 25 température n'altère pas le contenu des récipients (par exemple à environ 50°C).

L'épaisseur des pellicules durcies peut être choisie de façon appropriée. L'efficacité et l'utilité de la présente invention apparaissent mieux lorsque les pellicules durcies sont relativement minces. Ainsi, l'épaisseur appropriée des pellicules d'enduit est en général de 0,5 à 10 µm, de préférence de 1 à 3 µm. La propriété de masquage des éraflures devient insuffisante si les pellicules sont plus minces que 0,1 µm. Si les pellicules sont plus épaisses que 35 10 µm, l'aptitude à l'élimination de la pellicule avec une solution alcaline par lavage des bouteilles devient insuffisante.

4. Expériences

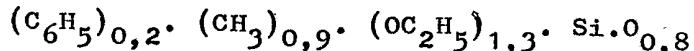
EXEMPLE DE REFERENCE 1

Préparation d'organo-polysiloxane contenant un radical alcoxy.

On charge un réacteur muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, avec 1 602 g de méthyl-triéthoxy-silane (9 moles) et 272 g de diphenyl-diéthoxy-silane (1 mole). On chauffe le mélange à 80°C et on y ajoute goutte à goutte, en agitant, 144 g d'une solution aqueuse contenant 0,1% en poids d'acide sulfurique. On continue d'agiter pendant 3 heures supplémentaires à 180°C, alors qu'un distillat (éthanol et silane produit n'ayant pas réagi) est évacué par une colonne de distillation.

Ainsi, dans un cas réel, on obtient un organo-polysiloxane qui contient un radical alcoxy avec un rendement de 1 198 g, qui a une viscosité de 128 centistokes (à 25°C), une teneur en radicaux éthoxy de 30,2% et un indice de réfraction de 1,442.

Le produit résultant est un organo-polysiloxane représenté par la formule de composition moyenne suivante :



$$x + y = 1,1 ; y/x = 4,5 ; z = 1,3.$$

Exemples A1 à A6 et B1 à B11 et Exemples comparatifs A1 à A4 et B1 à B4.

On passe les compositions contenant les constituants présentés aux Tableaux A1 et B1 à l'aide d'une brosse sur les surfaces de parties de bouteilles de bière qui ont été blanchies par des éraflures, l'enduit étant régularisé pour fournir des pellicules de revêtement d'environ 3 µm d'épaisseur. On laisse reposer les bouteilles enduites pendant 3 jours (dans les exemples A1 à A6 et dans les exemples comparatifs A1 à A4) ou pendant 4 jours (dans les exemples B1 à B11 et dans les exemples comparatifs B1 à B4), à la température ambiante, pour durcir les pellicules d'enduit. On mesure les propriétés des pellicules résultantes et l'on obtient les résultats présentés aux Tableaux A1 et B1.

- 14 -

Exemples comparatifs A5 à A12.

On passe divers agents masquant les éraflures sur les surfaces de bouteilles de bière qui ont été blanchies par des éraflures. On mesure les propriétés des pellicules résultantes et l'on obtient les résultats présentés au Tableau A2.

On mesure de la façon suivante les propriétés des pellicules de revêtement :

- (1) Aspect et propriété de masquage des éraflures :
10 On les observe à l'oeil nu.

(2) Résistance à l'eau :

On immerge l'échantillon enduit dans l'eau à 25°C et l'on détermine la durée de l'immersion jusqu'à ce qu'une partie de la pellicule déposée soit enlevée. On juge 15 l'échantillon comme étant "bon", lorsque la durée de l'immersion est d'une semaine ou plus, et l'on juge qu'il est "médiocre", lorsque la durée de l'immersion est plus brève qu'une semaine.

(3) Adhérence:
20 On mesure celle-ci à l'aide de l'essai de pellicules d'une bande de Cellophane (marque déposée) adhésive sensible à la pression sur une coupure en croix. On exprime l'adhérence par le nombre de coupures en croix sur 100 coupures en croix qui ne sont pas pelliculées par la bande 25 de Cellophane sensible à la pression pressée sur les coupures en croix.

(4) Aptitude à l'élimination dans une machine à laver les bouteilles.

Dans les exemples A1 à A6 et dans les exemples comparatifs A1 à A12, on plonge les bouteilles enduites dans 30 une solution aqueuse contenant 3,5% d'hydroxyde de sodium à 70°C pendant 10 minutes et l'on observe l'aspect ou l'aptitude à l'élimination des pellicules appliquées sur les bouteilles. Dans les exemples B1 à B11 et dans les 35 exemples comparatifs B1 à B4, on plonge les bouteilles enduites dans une solution aqueuse contenant 3,0% d'hydroxyde de sodium à 65°C et l'on mesure la durée d'immersion requise pour l'élimination complète des pellicules appliquées sur les bouteilles.

- 15 -

(5) Collant superficiel :

On dépose la composition de masquage des éraflures sur une zone mesurant 10 mm (direction verticale) x 40 mm (direction circonférentielle) d'une bouteille de bière de 5 633 cm^3 de capacité, la zone à enduire étant disposée autour du corps de la bouteille avec un centre à 140 mm de son fond. On laisse reposer les bouteilles enduites pendant 3 jours à la température ambiante (dans l'exemple A1 à A6 et les exemples comparatifs A1 à A12) ou pendant 10 4 jours (dans les exemples B1 à B11 et les exemples comparatifs B1 à B4). On amène ensuite la surface enduite de chaque bouteille à effectuer une rotation sur de la poudre de carborundum dont la granulométrie est de 0,42. La quantité de carborundum qui adhère alors sur la bouteille est 15 mesurée et l'on calcule cette quantité par cm^2 de surface enduite. Le collant d'une surface de verre non enduite est de $0,3 \text{ mg/cm}^2$. Dans cet essai, on juge que la surface n'a "pas de collant" lorsque la quantité qui adhère est de 3 mg/cm^2 ou moins.

TABLEAU A 1

* Parties en poids pour 100 parties en poids de l'organo-poly siloxane

TABLEAU A2

:	: Agent de mas- : Conditionné: Propriété: Résis- : Aptitude à :		: Collant : l'élimina- : Aspect :	
:	: quage des éra- : ment du dur- : de mas- : tion par		: (mg/cm ²) : un alcali :	: Adhési- :
:	: flures : cissement : quage des : l'eau : : vité :			
:	: : : éraflures:			
:	: organopolysilo- : : : :			
:	: xane contenant : températu- : : : :			
Ex.	: un radical al- : re ambiante : bonne : bonne : 0,3 : bonne : bon : 100 :			
A1	: coxy : x 3 jours			
:	: Ex. : monocaprylate : température : : : :			
:	: comp. : de glycéryle : ambiante x : bonne : médiocre : 7,5 : bonne : : :			
A5	: 3 jours			
:	: monostéarate de température : : : :			
:	: polyoxyéthylè- : ambiante x : bonne : médiocre : 8,5 : bonne : : :			
" 6	: nesorbitannes : 3 jours			
:	: polyéthoxylate : température : : : :			
:	: d'alcoyle : ambiante x : bonne : médiocre : 6,0 : bonne : : :			
" 7	: 3 jours			
:	: émulsion de 40% : température : : : :			
:	: paraffine solide et 60% paraf. : ambiante x : bonne : médiocre : 3,6 : bonne : : :			
" 8	: fine liquide : 3 jours			
:	: émulsion d'acé- : température : assez : : : :			
:	: tate de polyvinyle : ambiante x : bonne : médiocre : 5,0 : bonne : : :			
" 9	: nyle : 3 jours			
:	: émulsion de co- : température : assez : : : :			
:	: polymère acé- : ambiante x : bonne : médiocre : 6,2 : bonne : : :			
" 10	: tate de vinyle : 3 jours			
:	: Solvant du type : 100°Cx30 mn : bonne : bonne : 0,3 : médiocre : bon : 100 :			
:	: époxyde * : (DER 331) : : : : :			
" 11				

TABLEAU A2 (suite)

	Agent de masquage des éraflures :	Conditionnement du durcissemement :	Propriété de masquage :	Résistance à l'eau :	Collant (mg/cm ²) :	Adhérence à l'élimination par un alcali :	Aspect :	Adhésivité :
	Copolymère d'éthylène acétylate de vinyle et d'alcool vinylique * :	assez bonne :	bonne** :	2,7	imédiocre :	bon :	100 :	
"12	200°Cx10mn :	bonne :	:	:	:	:	100 :	

* Résine Thermodurcissable

** On utilise un premier enduit en apprêt à base d'aminosilane

TABLEAU B1

TABLEAU B1 (Suite A)

TABLEAU B1 (Suite B)

TABLEAU B1 (Suite B)									
Organopoly- siloxane		cataly- seur de durciss- ement	Agent tensio- actif	Solvant	Propriétés des pellicules couchées				
R	x+y/x: Z	Type: quan+type	Mar-	Quan-type: Quan-	Pro-	résis-: adhé-: apti-	: col-	: plant:	
		: tité:	: que	: tité :	: pect:	: tude à :			
		* :	: de	* :	: prié-:	: sivi-:			
			: fabrit+	:	: transté de:	: té	: il'élis-		
			: que	:	: mas- : l'eau	: é	: mina-		
			: fa-	:	: ren : usage:		: tion :		
			: bri-	:	: ce : ides :		: par un :		
			: cant	:	: éra- :		: alcali :		
				:	: flu- :		: (min.) :		
7:C ₂ H ₅ :1,1:4,5:1,3:tita*	1,0:mono-	Span-:	5,0 :étha+	200 :bon	:res :				
		:nate:	:lau- :20/	:nol :					
		:ide :	:rate :Kao	:					
		:té- :	:de :Atlas:	:					
		:tra-:	:sor- :	:					
		:bu- :	:bi- :	:					
		:tyle:	:tanne:	:					
8:C ₂ H ₅ :1,1:4,5:1,3:tita*	1,0:mono-	Span-:10,0	:étha+	200 :bon	:bonne:bonne				
		:nate:	:lau- :20/	:nol :					
		:de :	:rate :Kao	:					
		:té- :	:de :Atlas:	:					
		:tra-:	:sor- :	:					
		:bu- :	:bi- :	:					
		:tyle:	:tanne:	:					
9:C ₂ H ₅ :1,6:3,0:1,5:tita*	0,5:étha-	Nissan	0,5 :étha+	200 :bon	:bonne:bonne				
		:nate:	:d'al-No-	:nol :					
		:de :	:coyl-:union	:					
		:té- :	:phé- :NS-	:					
		:tra-:	:nyle :210/	:					
		:pro-:	:et de:Nip-	:					
		:pyle:	:poly-:pon	:					
			:éthy-:Yushi:	:					
			:lène :	:					
			:gly- :	:					
			:col :	:					

TABLEAU B1 (Suite C)

	:Organopoly-	:cataly-	:Agent tensio-	:Solvant	:Propriétés des pellicules couchées
	:siloxane	:seur de	:actif		
	:durcis-				
	:segment				
	: R :x+y:y/x: z	:Type:quan*	Type :Mar-	:Quan-	:As- :Pro- :résis- :adhé- :apti-
		:tité:	:que	:tité :	:tance :sivi- :tude à :jant:
		:*	:de	* :	:transf de: à :té :l'éli- : (mgs/
			:fabri*		:pa- :mas- :l'eau :imina- :cm/
			:que /		:ren-:quage: :
			:fa-		:ce :des :
			:bri-		:éra- :
			:cant		:flu- :
			:		:res :
	10C ₂ H ₅ :1,6:3,0:1,55	tita+	0,5;éther:Nissan	5,0	étha+ 200 :bon :bonne :
		:nate:	:d'al-:No-	:nol :	100 : 100 : 2 : 0,9:
		:de :	:coyl-:nion :		
		:té- :	:phé- :NS-		
		:tra-:	:nyle :210/		
		:pro-:	:et de:Nip-		
		:py1e:	:poly-:pon :		
			:éthy-:Yushi:		
			:lène :		
			:gly- :		
			:col :		
	11C ₂ H ₅ :1,6:3,0:1,55	tita+	0,5;éther:Nissan	10,0	étha+ 200 :bon :bonne :
		:nate:	:d'al-:No-	:nol :	100 : 100 : 1 : 1,9:
		:de :	:coyl-:nion :		
		:té- :	:phé- :NS-20:		
		:tra-:	:nyle :Nip- :		
		:pro-:	:et de:pon :		
		:py1e:	:Poly-:Yuxhi:		
			:éthy-:		
			:lène :		
			:gly- :		
			:col :		

EXEMPLE

TABLEAU B1 (Suite D)

TABLEAU B1 (Suite E)

EXEMPLE COMPARATIF		TABLEAU B (suite L)		Propriétés des pellicules couchées	
:Organopoly- :R :w+y/x: z	:cataly- :Type:quant+Type	:Quan- :Ass-	:Pro- :résis-:adhé-:apti-	:col-:	
:siloxane	:seur de :tité:	:que :tité :	:pect:prié-:tance :sivi-	:tude à :lant:	
:	:* :	:de :** :	:* :transf de:	:à :té :	
:	:	:fabrit :	:pa-:mas- :l'eau :	:l'éli- :me/:	
:	:	:que / :	:ren-:quage:	:mina- :cm/	
:	:	:fa- :	:ce :des :	:tion :	
:	:	:bri- :	:éra- :	:par un :	
:	:	:cant :	:flu- :	:alcali :	
:	:	:	:res :	:(min.) :	
:C ₂ H ₅ :1,6;3,01,5x-ti- :0,5	:éther:Nis- :tanat	:20,0 :étha-	:blanc :mé-	:non :	1 :14,7;
:	:d'al-san :te :	:nol :te :	:légè-:bonne:dié-:	:mesu-:	
:	:coyl-No- :de :	:cre- :	:cre :	:ra-:	
:	:phé-:nion :té- :	:ment :	:ble :		
:	:nyle :NS- :tra-:	:opa-:	:		
:	:et d:e:210 :pro-:	:que :	:		
:	:poly-:éthy- :pyle:	:	:		
:	:lène :	:	:		
:	:gly- :col :	:	:		

* Parties en poids pour 100 parties en poids d'organe polysiloxane

** Parties de composant efficace en poids pour 100 parties en poids d'organopolysiloxane.

-25-

REVENDICATIONS

1.- Composition pour masquer les éraflures sur des articles en verre, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- un constituant A qui est un organo-polysiloxane

5 représenté par la formule de composition moyenne

$$(C_6H_5)_x \cdot (CH_3)_y \cdot (OR)_z \cdot Si \cdot O_4 - \frac{(x + y + z)}{2}$$

dans laquelle R représente un radical alcoyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et x, y et z sont des nombres répondant

10 aux relations :

$$1 \leq x + y \leq 2,$$

$$1 \leq y / x \leq 10$$

$$0,4 \leq z \leq 2;$$

- un constituant B, qui est un catalyseur de durcissement pour le constituant A ;

- et un constituant C, facultatif, qui est un agent tensio-actif, la quantité d'agent tensio-actif pouvant représenter jusqu'à 15% du poids de l'organo-polysiloxane.

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle est sous la forme d'une solution alcoolique.

3.- Procédé pour masquer les éraflures sur des articles en verre, caractérisé en ce qu'il consiste à enduire la partie éraflée de l'article en verre avec une composition d'organo-polysiloxane et à faire durcir la 25 composition, cette composition comprenant un constituant A qui est un organo-polysiloxane représenté par la formule de composition moyenne $(C_6H_5)_x \cdot (CH_3)_y \cdot (OR)_z \cdot Si \cdot O_4 - \frac{(x + y + z)}{2}$

dans laquelle R représente un radical alcoyle ayant 1 à 4 30 atomes de carbone et x, y et z sont des nombres répondant aux relations :

$$1 \leq x + y \leq 2,$$

$$1 \leq y / x \leq 10,$$

$$0,4 \leq z \leq 2;$$

35 - un constituant B, qui est un catalyseur de durcissement pour le constituant A ;

- et un constituant C, facultatif, qui est un agent tensio-actif, la quantité d'agent tensio-actif pouvant

- 26 -

représenter jusqu'à 15% du poids de l'organo-polysiloxane.

4.- Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que la composition est sous la forme d'une solution alcoolique.

5. Article en verre qui présente, sur une partie au moins de sa surface, une pellicule d'enduit qui masque les éraflures à sa surface, caractérisé en ce que la pellicule est un produit durci de la composition selon l'une des revendications 1 et 2.