

⑤④ Procédé de fabrication d'un article injecté en utilisant un polyester recyclé.

②② Date de dépôt : 29.01.20.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *L'OREAL Société anonyme* — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 30.07.21 Bulletin 21/30.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.05.23 Bulletin 23/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : HERVET Jean-Marie, DE
SANDERVAL INES et FARNAULT Olivier.

⑦③ Titulaire(s) : L'OREAL Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : Cabinet NONY.



Description

Titre de l'invention : Procédé de fabrication d'un article injecté en utilisant un polyester recyclé

Domaine technique

[0001] La présente invention concerne la fabrication d'articles injectés ainsi que des produits finis et semi-finis, notamment des flacons aérosols, c'est-à-dire des flacons pressurisés destinés à recevoir une composition et un gaz propulseur, notamment un gaz propulseur liquéfié.

Technique antérieure

[0002] Il a été proposé de réaliser des flacons aérosols en matière thermoplastique. Pour ce faire, on réalise une préforme par moulage par injection d'un matériau polymère thermoplastique, par exemple du PET, avec un col destiné à la fixation d'une tête de distribution. Pour améliorer la résistance mécanique du col, la matière plastique subit au niveau de celui-ci un traitement thermique de cristallisation. Ensuite, la préforme est amenée à un poste de soufflage pour donner au corps du flacon sa forme définitive. La cristallisation permet, en renforçant la résistance mécanique, d'alléger le flacon.

[0003] Un flacon aérosol plastique doit être conforme à la réglementation. Les tests sur un flacon aérosol plastique comportant un gaz liquéfié sont généralement plus difficiles à satisfaire que ceux portant sur les flacons aérosol plastique comportant un gaz comprimé.

[0004] Les tests permettent de valider que le flacon pressurisé plastique peut résister à une pression de service généralement de quelques bars, en raison de la présence d'un gaz, notamment liquéfié, sous pression à l'intérieur. Cette résistance doit être vérifiée à température relativement élevée, afin de garantir la sécurité à l'usage. Par ailleurs, comme le flacon peut être rempli sous vide, cela impose une résistance à l'effondrement lorsque la dépression est maximale avant que ne commence le remplissage. Le flacon doit encore être résistant aux chocs, notamment à des chutes à différentes températures.

[0005] Dans le cadre de la réduction de l'impact en matière d'écologie, on cherche à introduire un matériau polymère recyclé dans le matériau constitutif du flacon.

[0006] Cependant, de nombreux essais réalisés ont montré que tous les polymères thermoplastiques recyclés ne convenaient pas et, en particulier, ne passaient pas avec succès les tests réglementaires.

[0007] Il existe ainsi un besoin pour bénéficier d'un procédé de fabrication d'un article injecté, notamment une préforme de flacon aérosol, contenant un polymère recyclé dans le matériau constitutif de l'article injecté, notamment destiné à la fabrication d'un

produit fini ou semi-fini tel qu'un flacon aérosol, tout en maintenant des résultats positifs aux tests du produit fini ou semi-fini.

Résumé de l'invention

[0008] Procédé de fabrication d'un article injecté

[0009] La présente invention vise à résoudre tout ou partie de ce besoin et elle y parvient grâce à un procédé de fabrication d'un article injecté, de préférence une préforme de flacon aérosol, en polyester, notamment en polyéthylène téréphtalate, ledit article, notamment ladite préforme, comportant de préférence un corps tubulaire formé à une extrémité, le procédé comportant les étapes suivantes :

- [0010] a. fourniture d'au moins un matériau polymère comportant un polyester, notamment un polyéthylène téréphtalate, recyclé en une proportion massique d'au moins 10% par rapport à la masse totale dudit au moins un matériau polymère et un complément éventuel comprenant du polyester, notamment du polyéthylène téréphtalate, vierge pour former les 100% massique dudit au moins un matériau polymère,
- b. réalisation de l'article injecté par injection, dans un moule, dudit au moins un matériau polymère.

[0011] Grâce à l'invention et au choix du polyester, en particulier de polyéthylène téréphtalate (PET), on bénéficie d'un procédé permettant de fabriquer un article injecté, tel qu'une préforme de flacon aérosol, qui intègre au moins 10% d'un matériau recyclé.

[0012] Par « polyester vierge » ou « matériau polymère vierge », on entend un polyester non recyclé ou matériau polymère non recyclé.

[0013] De préférence, il y a un matériau polymère recyclé comportant un polyester, notamment un polyéthylène téréphtalate, et éventuellement un matériau polymère vierge comportant un polyester, notamment un polyéthylène téréphtalate.

[0014] Ledit au moins un matériau polymère est de préférence choisi pour être cristallisable, avantageusement faiblement cristallisable.

[0015] La faible cristallisabilité du ou des matériaux polymère constitutifs de l'article peut permettre de mieux maîtriser géographiquement et dimensionnellement la cristallisation d'une partie seulement de l'article injecté, par exemple d'un col de la préforme de flacon.

[0016] Ainsi, le ou les matériaux polymère choisis sont avantageusement cristallisables, mais peu cristallisables de préférence.

[0017] Le procédé peut comporter l'étape consistant à cristalliser une partie de l'article injecté, notamment un col.

[0018] Après cette étape, le taux de cristallinité massique, qui mesure la proportion de

matière se trouvant dans l'état cristallin, peut être supérieur à 20% dans la partie cristallisée de l'article injecté, par exemple compris entre 20% et 80%, notamment entre 25% et 50%. Il peut y avoir une zone intermédiaire de l'article injecté avec un taux de cristallinité massique par exemple compris entre 8% et 20% à proximité immédiate de la partie cristallisée et enfin une zone non ou peu cristallisée avec un taux de cristallinité massique inférieur à 8% par exemple.

- [0019] Le taux de cristallinité massique peut être mesuré par la diffraction des rayons X, ou à l'aide de méthodes spectrométriques telles que la spectrophotométrie infra-rouge, ou encore à l'aide d'un calorimètre à balayage différentiel encore appelé DSC (pour Differential Scanning Calorimeter, en anglais) ou par microscopie.
- [0020] La viscosité intrinsèque du polyester, notamment du polyéthylène téréphtalate, recyclé est de préférence supérieure ou égale à 0,8 dl/g. La viscosité intrinsèque du polyester, notamment du polyéthylène téréphtalate, vierge, lorsque présent, est de préférence supérieure ou égale à 0,8 dl/g.
- [0021] La viscosité intrinsèque peut être mesurée selon la norme AFNOR ISO 1628-5 par un couple dans un flux de matière en fusion. La viscosité intrinsèque est une caractéristique mécanique qui permet de mesurer si le matériau polymère résistera aux contraintes réglementaires de température et de pression. La valeur supérieure ou égale à 0,8 dl/g pour la viscosité intrinsèque du polyester vierge et/ou recyclé permet de résister aux contraintes réglementaires, en matière de sécurité et à la pression.
- [0022] Dans un mode de réalisation particulier, le polyester, notamment le polyéthylène téréphtalate, recyclé est obtenu par recyclage mécanique. Dans ce cas, la quantité massique du polyester, notamment du polyéthylène téréphtalate, recyclé dans ledit au moins un matériau polymère est de préférence comprise entre 10% et 90%, la quantité massique du polyester, notamment du polyéthylène téréphtalate, vierge étant notamment d'au moins 10% par rapport à la masse totale dudit au moins un matériau polymère.
- [0023] Dans un autre mode de réalisation, ledit au moins un matériau polymère recyclé est obtenu par recyclage chimique.
- [0024] Dans un autre mode de réalisation, ledit au moins un matériau polymère recyclé est obtenu par recyclage enzymatique.
- [0025] Dans un autre mode de réalisation, ledit au moins un matériau polymère recyclé est obtenu par recyclage par pyrolyse.
- [0026] Dans un autre mode de réalisation, on utilise au moins deux matériaux polymères recyclés obtenus par au moins deux méthodes de recyclage différentes choisies parmi le recyclage mécanique, le recyclage chimique, le recyclage enzymatique et le recyclage par pyrolyse. Cela signifie, dans ce cas, qu'on peut avoir un matériau polymère recyclé qui est obtenu par recyclage mécanique, par exemple, et un autre

matériau polymère recyclé obtenu par recyclage chimique par exemple.

- [0027] Lorsque ledit au moins un matériau polymère recyclé est obtenu par recyclage chimique, enzymatique ou par pyrolyse, la quantité massique du polyester, notamment du polyéthylène téréphtalate, recyclé dans le matériau polymère peut être comprise entre 10% et 100%.
- [0028] Dans ce cas, on peut fabriquer un article injecté avec 100% de polyester, notamment de polyéthylène téréphtalate, recyclé. Alors, ledit au moins un matériau polymère comporte 100% de polyester recyclé. En effet, ces méthodes de recyclage permettent d'avoir une qualité et des propriétés de polyester, notamment de polyéthylène téréphtalate, recyclé qui sont les mêmes que le même polyester, notamment le même polyéthylène téréphtalate, vierge. Lorsque ledit au moins un matériau polymère recyclé est obtenu par recyclage chimique, enzymatique ou par pyrolyse, le matériau polymère recyclé est identique au matériau polymère vierge, car ces méthodes de recyclage permettent de revenir au monomère de base.
- [0029] En variante, la quantité massique de polyester, notamment de polyéthylène téréphtalate, recyclé dans le matériau polymère peut être strictement inférieure à 100%, ledit au moins un matériau polymère consistant en un mélange de polyester, notamment de polyéthylène téréphtalate, recyclé et de polyester, notamment de polyéthylène téréphtalate, vierge.
- [0030] Le polyester recyclé comporte de préférence moins de 20 ppm de particules autres que du polyester. Cela permet d'avoir un polyester de qualité suffisante pour ne pas altérer significativement les propriétés dudit au moins un matériau polymère et permettre d'obtenir un article avec de bonnes propriétés mécaniques. Certains types de recyclages, notamment le recyclage chimique, enzymatique ou pyrolytique, permettent de limiter le nombre de particules autres que du polyester vierge ou recyclé.
- [0031] L'article injecté est de préférence dépourvu d'agent compatibilisant entre le polyester recyclé et le polyester vierge. Avantagusement, il n'y a pas d'autre polyéthylène téréphtalate, polybutylène téréphtalate, thermoplastique polyester que le polyester recyclé et le polyester vierge si présent. En particulier, il n'y a pas d'ajout d'agent compatibilisant, notamment de polymère ou de copolymère permettant de rendre compatibles les polymères entre eux.
- [0032] Le polyester peut être choisi dans le groupe constitué par les polyéthylènes téréphtalate, chargés ou non, les polybutylènes téréphtalate (PBT), chargés ou non, les polynaphtalates d'éthylène (PEN), chargés ou non. Le polyester est avantagusement un polyéthylène téréphtalate (PET). Lorsqu'elle a lieu, l'étape de cristallisation est avantagusement réalisée à l'aide d'un dispositif de chauffage, notamment un dispositif de chauffage comportant une lampe à rayonnement infrarouge.
- [0033] Le dispositif de chauffage est de préférence réglé de manière à appliquer un gradient

de température permettant d'obtenir les taux de cristallinité souhaités. La température de chauffage peut être non homogène. La distance entre le dispositif de chauffage et la préforme peut être réglée à cet effet.

- [0034] Le dispositif de chauffage est de préférence agencé de manière à empêcher la cristallisation du corps tubulaire de l'article injecté, notamment de la préforme, qui sera ultérieurement chauffé puis soumis au soufflage.
- [0035] Au moins une barre de refroidissement peut être approchée de la préforme à l'intérieur ou l'extérieur de celle-ci, simultanément au chauffage. Dans une variante ou de manière additionnelle, elle peut être introduite simultanément au chauffage dans la préforme, notamment par l'ouverture du col de la préforme. Une telle barre de refroidissement sert à refroidir la zone qui ne doit pas être cristallisée et également à avoir un gradient entre la zone chauffée où on obtient le maximum de taux de cristallinité et la zone non chauffée où le taux de cristallinité est minimal. Un autre système de refroidissement, différent d'une barre de refroidissement, peut être prévu dans le même but sans sortir du cadre de l'invention.
- [0036] Lorsqu'une étape de cristallisation est prévue, l'article injecté, notamment la préforme injectée, peut être maintenu pendant une durée suffisante dans des conditions de stockage telles qu'il subisse une reprise d'humidité en poids d'au moins 0,4%, mieux d'au moins 0,8 % et encore mieux d'au moins 1%, la reprise étant de préférence inférieure à 3%. La présence d'humidité peut notamment faciliter l'obtention d'un gradient de cristallinité recherché au sein de la partie cristallisée, notamment du col.
- [0037] L'article est de préférence une préforme de flacon aérosol, comportant un corps tubulaire fermé à une extrémité et un col.
- [0038] Dans ce cas et dans le cas où l'étape de cristallisation a lieu, la partie cristallisée est le col de la préforme.
- [0039] Le flacon est avantageusement un flacon aérosol, encore appelé flacon pressurisé. Le flacon peut être tel que décrit dans la demande de brevet FR 3 047 234.
- [0040] Procédé de fabrication d'un flacon
- [0041] L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un procédé de fabrication d'un flacon, notamment aérosol, dans lequel on forme le flacon par soufflage et étirage de la préforme obtenue par le procédé tel que défini plus haut.
- [0042] Préforme
- [0043] L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un article injecté, notamment une préforme, obtenu à l'aide du procédé de fabrication d'un article injecté, notamment d'une préforme, tel que défini plus haut, ledit article, notamment ladite préforme, comportant de préférence un corps tubulaire formé à une extrémité.
- [0044] Flacon
- [0045] L'invention a encore pour objet, selon un autre de ses aspects, un flacon, notamment

aérosol, obtenu à partir d'une préforme obtenue à l'aide du procédé de fabrication d'un article injecté, notamment d'une préforme, tel que défini plus haut. Le flacon est encore obtenu à l'aide du procédé de fabrication d'un flacon tel que défini plus haut.

[0046] Le flacon peut contenir un produit cosmétique ou autre.

[0047] Le flacon peut contenir un gaz liquéfié ou comprimé, avec une surpression comprise entre 1 et 13 bars (10^5 et $13 \cdot 10^5$ Pa) à 20°C.

[0048] Le flacon peut comporter un système de distribution du produit cosmétique contenu dans celui-ci, muni d'un organe d'actionnement sur lequel l'utilisateur peut appuyer pour provoquer la distribution du produit par au moins un orifice de sortie, par exemple sous la forme d'un spray, d'une mousse, d'un gel ou d'une crème. Le système de distribution comporte par exemple un bouton-poussoir et une coupelle, fixée sur le récipient, portant une valve à tige de commande creuse, à commande par enfoncement ou basculement.

[0049] Le flacon peut encore comporter un système de type Bag-on-Valve (BoV), en anglais, ayant une valve aérosol avec un sac soudé. Dans ce cas, la composition est placée à l'intérieur du sac tandis que le propulseur remplit l'espace autour du sac à l'intérieur du flacon. La composition est distribuée par le propulseur en pressant simplement le sac. Lorsque l'organe d'actionnement est enfoncé, la composition est extraite du sac par la pression du propulseur, ce qui crée la distribution notamment sous forme de spray, de crème ou de gel.

[0050] Le flacon comporte avantageusement un récipient comportant un corps obtenu par soufflage et étirage du corps tubulaire de la préforme ainsi qu'un col, qui est celui de la préforme, de préférence cristallisé. Le corps du flacon présente de préférence une portion de forme sensiblement tronconique, mieux tronconique de génératrice rectiligne, s'étendant sur au moins un tiers de la hauteur totale du récipient, voire sur plus de la moitié voire plus des deux tiers du récipient.

[0051] Le flacon comporte de préférence une quantité minimale de matière liée à l'épaisseur du récipient dans certaines zones, pour néanmoins passer avec succès les tests de résistance mécanique. Par exemple, le récipient peut présenter une épaisseur minimale de 0,65 mm, notamment comprise entre 0,65 mm et 1,13 mm dans une zone d'une hauteur d'au moins 6 mm située, en partant de l'extrémité supérieure du col, à une distance comprise entre 10% et 40% de la hauteur totale du récipient. Le récipient a de préférence à une extrémité inférieure du corps, une épaisseur d'au moins 1,1 mm, notamment comprise entre 1,1 mm et 2 mm.

Brève description des dessins

[0052] L'invention pourra être mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, d'exemples de mise en œuvre non limitatifs de celle-ci, et à l'examen du dessin

annexé, sur lequel :

- [0053] [fig.1] la [fig.1] représente schématiquement un exemple de flacon aérosol selon l'invention,
- [0054] [fig.2] la [fig.2] représente isolément et schématiquement la préforme,
- [0055] [fig.3] la [fig.3] représente isolément le corps du flacon après soufflage de la préforme,
- [0056] [fig.4] la [fig.4] est un schéma en blocs d'un procédé de fabrication selon l'invention,
- [0057] [fig.5] la [fig.5] est une vue schématique en coupe partielle de la préforme,
- [0058] [fig.6] la [fig.6] est une photographie d'un exemple de flacon selon l'invention obtenu à l'aide du procédé de fabrication selon l'invention,
- [0059] [fig.7] la [fig.7] est une photographie du flacon de la [fig.6] après test à 75 °C, et
- [0060] [fig.8] la [fig.8] est une photographie du flacon de la [fig.6] après test en pression, et
- [0061] [fig.9] la [fig.9] est un schéma illustrant un exemple de test de pression.

Description détaillée

- [0062] Dans la suite de la description, les éléments identiques ou de fonctions identiques portent le même signe de référence. À des fins de concision de la présente description, ils ne sont pas décrits en regard de chacune des figures, seules les différences entre les modes de réalisation étant décrites.
- [0063] On a représenté à la [fig.1] un exemple de flacon aérosol 1 réalisé en mettant en œuvre le procédé selon l'invention.
- [0064] Ce flacon aérosol 1 comporte un corps 2 en matière thermoplastique, représenté isolément sur la [fig.3], comportant un col 3 sur lequel est monté une tête de distribution 5 comportant un bouton-poussoir 4 équipé d'une buse de distribution 6 et sur lequel l'utilisateur peut appuyer pour commander la distribution du contenu du flacon.
- [0065] La tête de distribution 5 comporte une coupelle portant une valve, qui peut être fixée sur le col 3 par encliquetage, sertissage ou tout autre moyen, et comporter un tube plongeur (non apparent) s'étendant jusqu'au fond du flacon.
- [0066] Dans l'exemple considéré, le flacon contient une composition à distribuer, par exemple une composition cosmétique, et un gaz propulseur liquéfié, par exemple du butane.
- [0067] Le corps est réalisé dans cet exemple à partir d'un mélange de polyester recyclé, dans cet exemple de PET recyclé, obtenu par recyclage mécanique, et de polyester vierge, dans cet exemple de PET vierge en proportions massiques respectives 10%/90%.. On ne sort pas du cadre de l'invention si le polyester, notamment le PET recyclé est obtenu par recyclage chimique, enzymatique ou par pyrolyse. On n'ajoute aucun agent compatibilisant dans cet exemple.
- [0068] Les PET recyclé et vierge utilisés dans cet exemple ont la particularité d'avoir un

taux de viscosité intrinsèque supérieure à 0,80 dl/g. Leur température de fusion est comprise notamment entre 240 °C et 320°C. Leur cristallisabilité est relativement faible. Leur taux de cristallinité est dans cet exemple supérieur à 30%.

- [0069] Le PET recyclé comporte des particules autres que du polyéthylène téréphtalate en une quantité au plus égale à 20 ppm.
- [0070] Le col 3 est au moins partiellement cristallisé, tandis que le reste du corps 2 est sous forme amorphe. S'agissant de PET, le caractère amorphe induit une transparence de la matière, tandis que la cristallisation lui donne une opacité blanchâtre. La cristallisation du col 3 permet d'améliorer les caractéristiques mécaniques de celui-ci.
- [0071] Le procédé, selon l'invention, de fabrication d'un article injecté, dans l'exemple illustré d'une préforme de flacon aérosol, puis du corps 2 du flacon aérosol va maintenant être décrit en référence à la [fig.4] notamment.
- [0072] Tout d'abord, à l'étape 10, et conformément à l'invention, deux trémies distinctes amènent le PET, l'une amenant le PET recyclé et l'autre le PET vierge, pour former un mélange de polymères PET recyclé et vierge indiqués plus haut, dans les proportions indiquées plus haut.
- [0073] Dans une étape 13, une préforme 11, telle que représentée de façon schématique à la [fig.2], est réalisée par moulage par injection des PET recyclé et vierge.
- [0074] Cette préforme 11 comporte déjà le col 3 avec sa forme définitive, et un corps tubulaire 14 fermé à une extrémité 16. Le col 3 peut comporter une collerette 22 à sa base, utile pour le soufflage, permettant de former une butée reposant sur le moule de soufflage et utile également pour le convoyage de la préforme 11 ou du corps 2 du flacon, durant le préchauffage de la préforme et/ou le soufflage et/ou après le soufflage durant la phase de refroidissement. Le col 3 présente en partie supérieure un bourrelet annulaire 24, servant à l'accrochage du système de distribution.
- [0075] La préforme 11 peut subir une étape 15 de reprise d'humidité dans des conditions choisies pour que cette reprise d'humidité soit d'au moins 0,4% en poids.
- [0076] Ainsi, le poids de la préforme après reprise d'humidité est supérieur d'un facteur d'au moins 1,04 à celui de la préforme avant reprise d'humidité.
- [0077] Pour obtenir la reprise d'humidité recherchée, on peut stocker un grand nombre de préformes 11 dans un grand sac dans un entrepôt climatisé ayant une température et une humidité contrôlées de telle sorte que la température soit comprise entre 15 et 25°C et l'humidité relative soit d'au moins 30% HR, mieux d'au moins 60% HR, encore mieux d'au moins 80% HR. La durée de stockage est choisie en fonction des conditions de stockage de manière à conduire à la reprise d'humidité recherchée. Elle est par exemple d'au moins 7 jours, mieux d'au moins 15 jours. La reprise d'humidité peut encore s'effectuer en profitant de l'humidité naturelle de l'air plutôt qu'en utilisant une installation de conditionnement d'air.

- [0078] Ensuite, la préforme 11 subit un traitement thermique 17 de cristallisation du col 3, en exposant le col 3 de la préforme 11 à un moyen de chauffage par rayonnement infrarouge par exemple. Des exemples de dispositifs de chauffage pouvant être utilisés pour effectuer ce traitement thermique sont décrits plus loin.
- [0079] L'étape de cristallisation est de préférence mise en œuvre de manière à obtenir, dans le col 3, une première zone 30 et une deuxième zone 31, intermédiaire entre la première zone 30 et le corps tubulaire 14, comme illustré sur la [fig.5], avec un taux de cristallinité inférieur à celui de la première zone, cette deuxième zone s'étendant axialement sur une hauteur d'au moins 0,5 mm, et de manière à ce que le matériau polymère du corps tubulaire 14 reste dans un état amorphe.
- [0080] La première zone 20 se trouve entre l'extrémité supérieure 18 du col 3 et une extrémité inférieure à la limite avec l'extrémité supérieure de la deuxième zone 31. Cette limite entre première zone 30 et deuxième zone 31 est matérialisée, de manière virtuelle sur la [fig.5], par une ligne L1 consistant en une surface limite entre ces deux zones 30 et 31. La deuxième zone 31 est délimitée supérieurement par cette ligne L1 et inférieurement par la ligne L2, virtuelle, consistant en une surface limite entre la deuxième zone 31 et le corps tubulaire 14. La deuxième zone 21, même si elle appartient au col 3 de la préforme 11, constitue une zone intermédiaire entre le col 3 et le corps tubulaire 14. Les surfaces limites L1 et L2 ne sont pas perpendiculaires à l'axe longitudinal X de la préforme 11 mais forment une surface conique présentant un angle de demi-conicité égal à environ 60° avec l'axe X, comme visible. Les deux surfaces limites présentent dans cet exemple le même angle, mais il pourrait en être autrement sans sortir du cadre de l'invention.
- [0081] La deuxième zone 31 a un taux de cristallinité massique inférieur à celui de la première zone 30, de préférence non uniforme à l'intérieur de la deuxième zone 31. Le taux de cristallinité massique du corps tubulaire 14 est proche de zéro, le matériau polymère étant dans un état amorphe.
- [0082] La première zone 30 du col présente une couleur blanche, le corps tubulaire 14 restant quant à lui sensiblement transparent, tandis que la deuxième zone 31 du col 3, intermédiaire, apparaît d'aspect laiteux, dans les tons beige-gris, éventuellement non homogène d'aspect visuel. Le pourcentage de transmission de la lumière est plus élevé dans la zone du corps tubulaire 14 que dans celle de la deuxième zone 31, elle-même ayant un pourcentage de transmission de la lumière plus élevé que dans la première zone 30, notamment à la longueur d'onde de 973 cm⁻¹. Cela est lié au fait que plus le taux de cristallinité est élevé, plus le pourcentage de transmission de la lumière est faible.
- [0083] La deuxième zone 31 forme ainsi non seulement une zone intermédiaire entre la première zone 30 et le corps tubulaire 14 mais également une zone de transition en

termes de taux de cristallinité puisque celui-ci est maximal dans la première zone 30 et minimal dans le corps tubulaire 14. La présence de cette zone de transition permet d'améliorer les propriétés mécaniques, notamment la résistance mécanique du flacon. Le flacon issu de la préforme 11 peut ainsi être résistant à la température de 75°C.

- [0084] Le taux de cristallinité dans la deuxième zone 31 est de préférence non uniforme, variant au sein de celle-ci, de manière linéaire ou non, radialement et/ou axialement.
- [0085] Dans l'exemple illustré, le taux de cristallinité dans la deuxième zone 31 est, axialement, sensiblement linéairement décroissant depuis la ligne L_1 vers la ligne L_2 . De même, dans l'exemple illustré, le taux de cristallinité dans la deuxième zone 21 est, radialement, sensiblement linéairement décroissant depuis la surface extérieure 27 vers la surface intérieure 26.
- [0086] La collerette 22 peut être formée sur la circonférence du col 3 dans la partie inférieure de la première zone 30, notamment à l'extrémité inférieure de la première zone 30, pouvant dans ce cas définir la frontière avec la deuxième zone 31.
- [0087] Le taux de cristallinité massique du col 3 dans la première zone 30 est de préférence compris entre 20% et 80%, notamment entre 25% et 50%, de préférence entre 25% et 40%, le taux de cristallinité massique du col dans la première zone 30 étant de préférence sensiblement homogène axialement et radialement. Le taux de cristallinité peut être sensiblement uniforme sur toute la hauteur de la première zone, laquelle peut être comprise entre 7 et 11 mm, étant par exemple égale à 9 mm.
- [0088] Le taux de cristallinité massique dans la deuxième zone 31 du col 30 est par exemple compris entre 8% et 20%. Le taux de cristallinité présente de préférence comme indiqué ci-dessus un gradient axial au sein de la deuxième zone, le taux de cristallinité étant de préférence décroissant depuis une première extrémité de la deuxième zone au contact avec la première zone vers une deuxième extrémité de la deuxième zone au contact du corps tubulaire. Dans ce cas, le taux de cristallinité peut varier de manière linéaire en fonction de la position sur l'axe longitudinal dans la deuxième zone, depuis la première extrémité jusqu'à la deuxième extrémité. En variante, le taux de cristallinité varie de manière non linéaire axialement. Cette deuxième zone forme un dégradé de cristallisation d'une hauteur de 2 mm environ, dans cet exemple.
- [0089] Le taux de cristallinité peut présenter un gradient radial au sein de la deuxième zone, le taux de cristallinité étant de préférence décroissant depuis une surface extérieure 27 de la préforme vers une surface intérieure 26 de la préforme. Dans ce cas, le taux de cristallinité peut varier de manière sensiblement linéaire dans la deuxième zone dans le sens radial entre la surface intérieure de la préforme et la surface extérieure de la préforme. En variante, le taux de cristallinité varie de manière non linéaire radialement.
- [0090] C'est la diffusion de la chaleur dans le matériau qui régit cette variation du taux de

cristallinité dans l'épaisseur en partant du taux de cristallinité le plus élevé à l'extérieur. L'éventuelle présence d'eau provenant de la reprise d'humidité, si celle-ci a lieu, au sein de la matière plastique du col 11 lors de l'étape 17, améliore la conductivité thermique du col 3 et l'obtention de la cristallisation souhaitée, d'une façon reproductible.

- [0091] Le refroidissement de la préforme après le chauffage peut s'effectuer par convection naturelle, c'est-à-dire relativement lentement, de manière à finaliser la cristallisation.
- [0092] La durée du refroidissement est par exemple supérieure à 30s, notamment comprise entre 30s et 10min. Le refroidissement est alors lent, à température ambiante.
- [0093] Une fois le traitement thermique de cristallisation effectué, la préforme est amenée à un poste d'étirement soufflage pour former lors d'une étape 19 d'étirement soufflage le corps 2 avec sa forme définitive, telle que représentée à la [fig.3]. Le corps 2 présente par exemple, comme illustré, une forme évasée vers le bas jusqu'à une base arrondie 7, pourvue d'un creux 9 sur sa face inférieure 8. Le cas échéant, une étape préalable de chauffage de la préforme est réalisée avant le soufflage.
- [0094] Enfin, le corps du flacon peut être équipé de la tête de distribution 5 et rempli dans une étape 21.

Exemples

- [0095] On a représenté sur la [fig.6] sous forme de photographie un exemple de corps 2 d'un flacon aérosol selon l'invention, obtenu selon le procédé de l'invention. Le volume du flacon est de 140 ml dans cet exemple.
- [0096] Ce flacon comporte un PET recyclé et un PET vierge dans des proportions massiques respectives de 25%/75%.
- [0097] Ces PET recyclé et vierge ont tous deux un taux de viscosité intrinsèque supérieur à 0,80 dl/g. Leur température de fusion est comprise entre 240 °C et 320°C. Leur taux de cristallinité est relativement faible, mais non nul. Il peut y avoir des cristallites détectables en diffraction X par exemple.
- [0098] Le PET recyclé a un taux de particules autres que du polyéthylène téréphtalate inférieur à 20ppm.
- [0099] Après avoir réalisé le flacon comme indiqué ci-dessus, on a fait subir au corps 2 du flacon illustré sur la [fig.6] un test en température. Le résultat est montré par la photographie de la [fig.7]. Le corps est équipé de la valve. Il s'agit de mettre le flacon à une température de 75°C et de vérifier que la valve ne s'éjecte pas et que c'est bien le corps du flacon qui se déforme. C'est bien le cas ici.
- [0100] Après avoir réalisé le flacon comme indiqué ci-dessus, on a fait également subir un test au flacon en pression, dont le schéma est illustré sur la [fig.9]. Le résultat est montré par la photographie de la [fig.8]. Ce test consiste à faire monter la pression

jusqu'à une pression d'épreuve $P1$ que l'on applique pendant une durée $\Delta t1=25s$ (voir le palier sur le schéma de la [fig.9]) et à vérifier que la déformation est conforme, ce qui est bien le cas ici. On définit également, comme visible sur le schéma de la [fig.9], une pression d'éclatement minimum requise $P2$ et on peut mesurer la pression réelle d'éclatement $P3$. Il n'y a aucune déformation visible et permanente pendant la durée $\Delta t2$ qui est supérieure à la durée $\Delta t1$ et il n'y a pas d'éclatement pendant la durée $\Delta t3$ qui est supérieure à la durée $\Delta t2$.

- [0101] Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux exemples qui viennent d'être donnés.
- [0102] La préforme et donc le flacon peut ne comporter qu'un polyester recyclé et pas de polyester vierge, notamment en cas de recyclage chimique, enzymatique ou par pyrolyse. En effet, dans ce cas, la qualité du polyester recyclé est suffisante pour permettre de ne pas avoir de polyester vierge dans le matériau polymère.
- [0103] La cristallisation peut présenter d'autres formes que celle décrite plus haut, par exemple avec une cristallisation inhomogène autour de l'axe longitudinal du col.
- [0104] Le polyester peut être différent d'un polyéthylène téréphtalate. Le polyester peut notamment être choisi dans le groupe constitué par les polyéthylènes téréphtalate, chargés ou non, les polybutylènes téréphtalate (PBT), chargés ou non et les polynaphtalates d'éthylène (PEN), chargés ou non.

Revendications

- [Revendication 1] Procédé de fabrication d'un article injecté, de préférence une préforme (11) de flacon (1) aérosol, en polyester, ledit article, notamment ladite préforme (11), comportant de préférence un corps tubulaire (14) fermé à une extrémité (16), le procédé comportant les étapes suivantes :
- a. fourniture d'au moins un matériau polymère comportant un polyester recyclé en une proportion massique d'au moins 10% par rapport à la masse totale dudit au moins un matériau polymère, la viscosité intrinsèque du polyester recyclé étant supérieure ou égale à 0,8 dl/g, et un complément comprenant du polyester vierge pour former les 100% massique dudit au moins un matériau polymère, la quantité massique de polyester recyclé dans le matériau polymère étant strictement inférieure à 100%, le matériau polymère consistant en un mélange de polyester recyclé et de polyester vierge,
 - a. réalisation de l'article injecté par injection, dans un moule, dudit au moins un matériau polymère.
- [Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, le matériau polymère étant choisi pour être faiblement cristallisable, le procédé comportant l'étape consistant à cristalliser une partie de l'article injecté.
- [Revendication 3] Procédé selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la viscosité intrinsèque du polyester vierge est supérieure ou égale à 0,8 dl/g.
- [Revendication 4] Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polyester recyclé est obtenu par recyclage mécanique, par recyclage chimique, enzymatique ou par pyrolyse.
- [Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel la quantité massique du polyester recyclé dans le matériau polymère est comprise entre 10% et 90%, la quantité massique du polyester vierge étant d'au moins 10% par rapport à la masse totale du matériau polymère.
- [Revendication 6] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'article injecté est dépourvu d'agent compatibilisant entre le polyester recyclé et le polyester vierge.
- [Revendication 7] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyester recyclé comporte moins de 20 ppm de particules

autres que du polyester.

[Revendication 8] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le polyester est un polyéthylène téréphtalate.

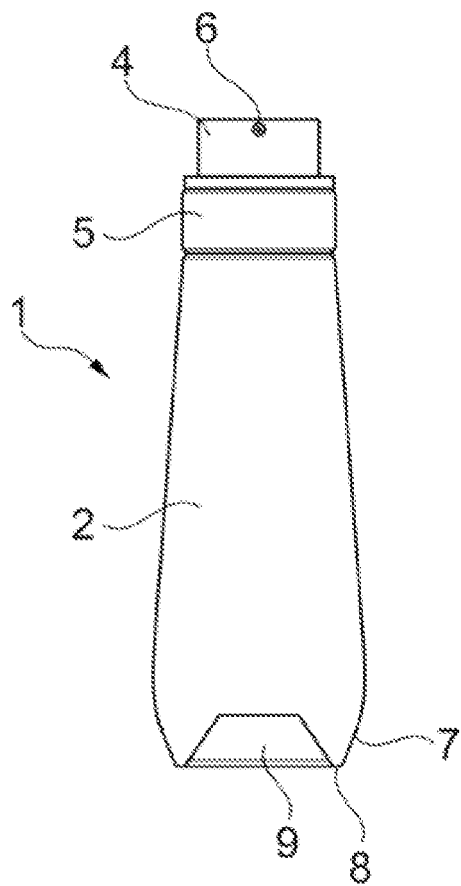
[Revendication 9] Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'article injecté est une préforme (11) de flacon (1) aérosol comportant un corps tubulaire (14) fermé à une extrémité (16) et un col (3).

[Revendication 10] Procédé selon les revendications 2 et 9, dans lequel la partie cristallisée est le col (3) de la préforme (11).

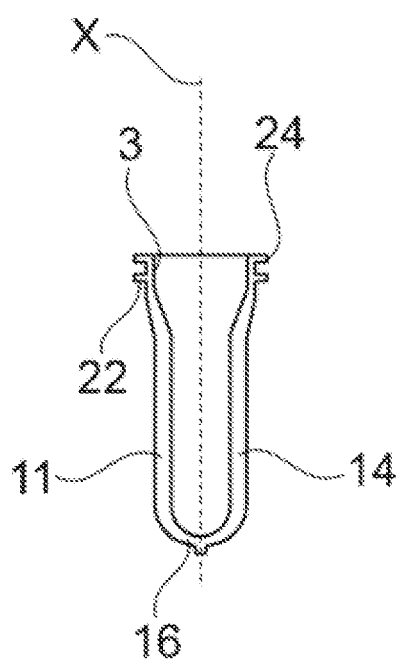
[Revendication 11] Procédé de fabrication d'un flacon (1) aérosol, dans lequel on forme le flacon (1) par soufflage et étirage de la préforme (11) obtenue par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

[Revendication 12] Flacon aérosol, obtenu à partir d'une préforme obtenue à l'aide du procédé de fabrication d'un article injecté, notamment d'une préforme, selon l'une quelconque des revendications 1 à 10.

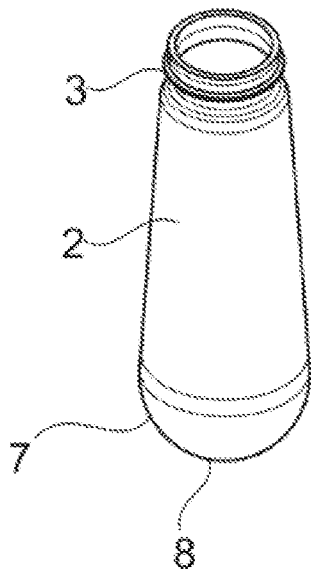
[Fig. 1]



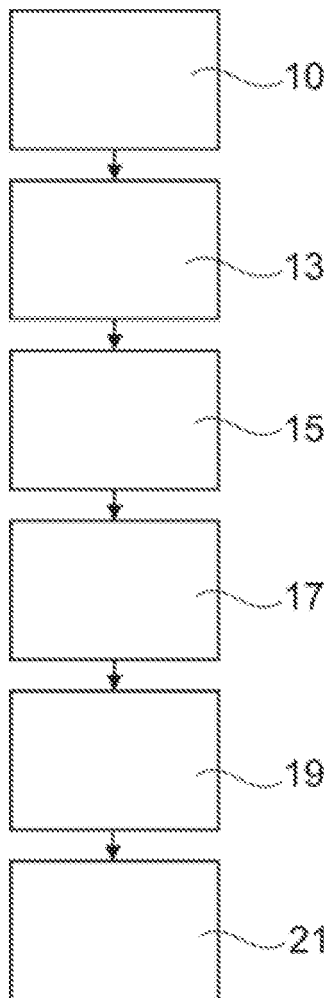
[Fig. 2]



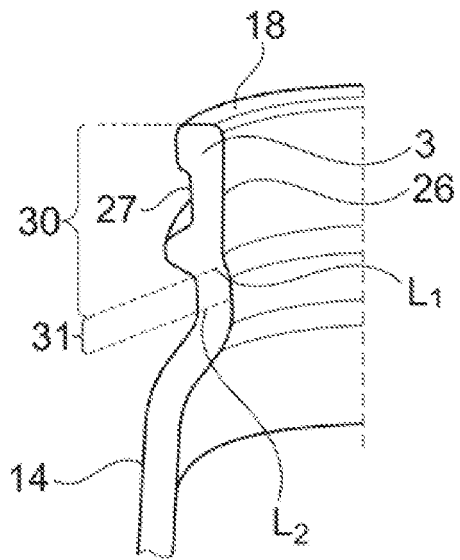
[Fig. 3]



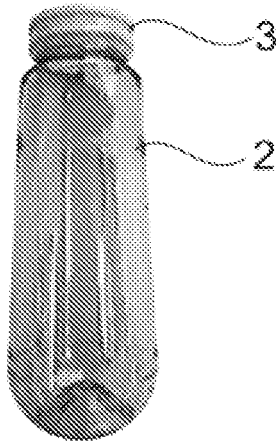
[Fig. 4]



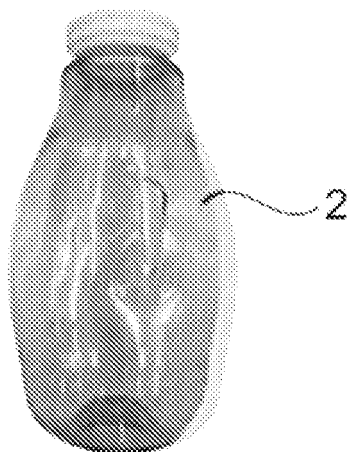
[Fig. 5]



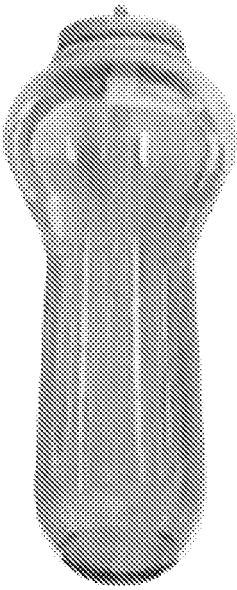
[Fig. 6]



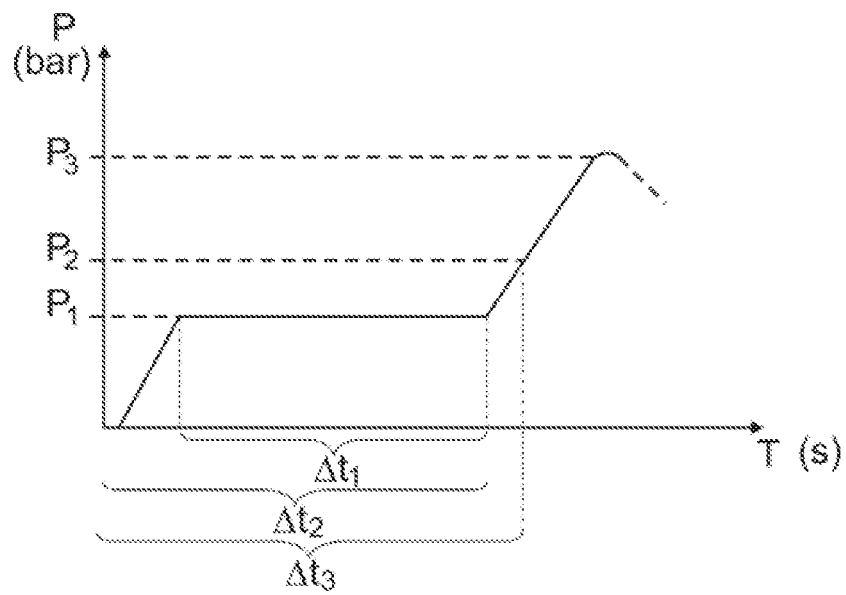
[Fig. 7]



[Fig. 8]



[Fig. 9]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

EP 2 763 908 A2 (PROCTER & GAMBLE [US])
13 août 2014 (2014-08-13)

WO 02/20246 A1 (ADVANCED PLASTICS
TECHNOLOGIES [GB]; LEE ROBERT A [GB] ET
AL.) 14 mars 2002 (2002-03-14)

JP 2005 193575 A (RICOH KK)
21 juillet 2005 (2005-07-21)

EP 1 547 768 A1 (PEPSICO INC [US])
29 juin 2005 (2005-06-29)

US 2019/225355 A1 (SIEGL ROBERT [AT])
25 juillet 2019 (2019-07-25)

US 2012/211458 A1 (PATEL TAPAN Y [US] ET
AL) 23 août 2012 (2012-08-23)

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

NEANT

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

NEANT