



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
24.10.2001 Bulletin 2001/43

(51) Int Cl.7: **C25D 5/56, B44C 1/04**

(21) Numéro de dépôt: **01400609.2**

(22) Date de dépôt: **08.03.2001**

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
 Etats d'extension désignés:
AL LT LV MK RO SI

• **Vayrette, Sophie**
92400 Courbevoie (FR)

(74) Mandataire: **Leray, Noelle**
L'Oreal,
D.P.I.,
6, Rue Bertrand Sincholle
92585 Clichy Cedex (FR)

(30) Priorité: **03.04.2000 FR 0004214**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
 • **Bethune, Alain**
91600 Savigny (FR)

Remarques:

Une requête en rectification des figures a été présentée conformément à la règle 88 CBE. Il est statué sur cette requête au cours de la procédure engagée devant la division d'examen (Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB, A-V, 3.).

(54) **Procédé pour le décor d'un article, et article décoré au moyen du procédé**

(57) La présente demande concerne un procédé pour la réalisation d'un motif de décoration (6) sur un article (1) formé à partir d'un support (2) réalisé en un matériau thermoplastique, ledit procédé consistant à métalliser tout ou partie du support (2) par galvanoplastie, de manière à former un revêtement métallique (10, 11, 12) délimitant ledit motif de décoration (6), la surface thermoplastique correspondant audit motif de décora-

tion (6), ayant fait l'objet d'un traitement préalable de manière à ne pas être métallisable par galvanoplastie, ledit traitement préalable consistant à irradier la surface thermoplastique du support correspondant audit motif de décoration (6) au moyen d'un faisceau laser (5). L'invention concerne également un article décoré avec le procédé selon l'invention.

Figure du dessin à publier avec l'abrégié : Figure 1

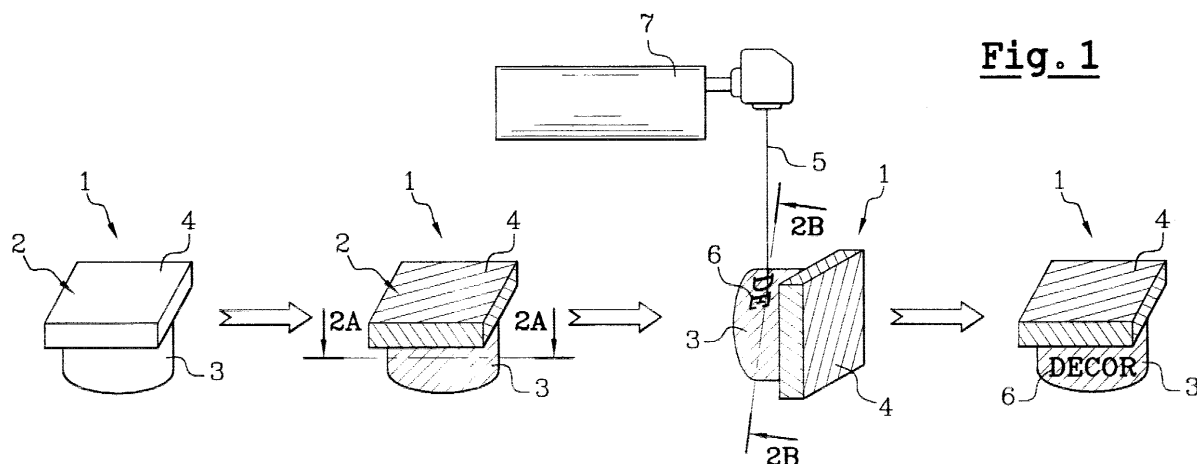


Fig. 1

Description

[0001] La présente invention a trait à un procédé pour réaliser un décor inaltérable sur un article, notamment un bouchon tel qu'utilisé communément pour équiper des récipients de parfums ou d'autres produits cosmétiques. L'invention concerne également un article décoré selon ce procédé. Le décor peut être constitué notamment d'un logo, d'une marque commerciale, d'un dessin, ou de toute autre inscription ou signe distinctif.

[0002] Dans le domaine de la cosmétique, notamment pour le conditionnement des parfums ou des eaux de toilette, sont utilisés des bouchons décorés, par exemple dorés ou chromés sur toute leur surface extérieure, ou seulement sur une partie, de manière à faire apparaître un décor ou un dessin.

[0003] Une des techniques utilisées pour la réalisation d'un tel décor ou dessin, consiste à métalliser la pièce plastique, en protégeant, notamment avec un vernis, les parties qui ne doivent pas être métallisées, lequel vernis est ensuite éventuellement éliminé.

[0004] Selon une autre technique de fabrication, la pièce en matière plastique que l'on veut métalliser est obtenue de moulage de deux matériaux plastiques, compatibles l'un avec l'autre, l'un d'entre eux étant métallisable, l'autre ne l'étant pas. Cette technique se heurte cependant à de grosses difficultés pratiques de mise en oeuvre. En outre, elle est coûteuse, notamment en ce qui concerne la construction des moules, et les résultats obtenus ne sont pas entièrement satisfaisants, en ce qu'il est difficile d'obtenir des lignes de démarcation nettes à la jonction des deux matières plastiques. En outre, elle offre peu de marge de manoeuvre dans le choix du décor pouvant être réalisé.

[0005] Selon la demande de brevet FR-A-2 751 265, il est décrit un procédé dans lequel la pièce est formée en un matériau métallisable, tel qu'un ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrene), un PP (Polypropylène), un POM (Polyoxyméthylène), ou un polyester chargé. Sur la pièce est surmoulée une feuille en un matériau non métallisable tel qu'un PVC (Chlorure de polyvinyle) ou du PC (polycarbonate). Ensuite, par galvanoplastie, on dépose un revêtement métallique sur les parties de la pièce non recouvertes; par ladite feuille. Un tel procédé est relativement compliqué et coûteux à mettre en oeuvre. En outre, comme pour la technique décrite précédemment, les possibilités sont limitées quant aux décors pouvant être réalisés.

[0006] Hormis les procédés évoqués ci-avant, il existe de nombreux autres procédés de décor qui diffèrent selon le matériau utilisé. En ce qui concerne les matières plastiques, on peut citer les procédés par sérigraphie, par tampographie, par jet d'encre, par transfert à chaud ou par moulage. Le décor peut également être constitué d'une étiquette collée sur la pièce à décorer.

[0007] Le laser est une forme particulière de marquage piloté de façon numérique. Le marquage au laser est particulièrement avantageux, notamment en raison de

sa propreté, de la recyclabilité de la pièce marquée, de l'inaltérabilité de l'inscription, de la souplesse qu'il offre, en particulier dans le choix du décor et de sa personnalisation, de la résolution qu'il permet, et en raison également de son caractère économique à mettre en oeuvre. En outre, le laser permet de réaliser un décor à distance, c'est à dire sans mise en contact physique de l'objet à décorer avec un organe d'impression.

[0008] Dans la demande de brevet FR-A-2 778 919, il est décrit un procédé de marquage ou de gravure au moyen d'un laser, d'une pièce formée en un polymère chargé de pigments minéraux enrobés d'une couche de chitine ou dérivés de chitine. Un tel procédé présente un certain nombre de limites, notamment quant à la couleur et à l'aspect pouvant être obtenus pour le décor.

[0009] Aussi, est-ce un des objets que de réaliser un procédé de marquage d'un article, notamment d'un bouchon pour un flacon, et qui soit simple et économique à mettre en oeuvre.

[0010] C'est un autre objet de l'invention que de réaliser un procédé qui permette d'appliquer un tel décor, et ce, quelle que soit la géométrie de la pièce à décorer.

[0011] C'est encore un autre objet de l'invention que de réaliser un article, notamment un bouchon de flacon, décoré par le procédé selon l'invention.

[0012] D'autres objets encore apparaîtront dans la description détaillée qui suit.

[0013] Selon l'invention, ces objets sont atteints en réalisant un procédé pour la réalisation d'un motif de décoration sur un article formé à partir d'un support réalisé en un matériau thermoplastique, ledit procédé consistant à métalliser tout ou partie du support par galvanoplastie, de manière à former un revêtement métallique délimitant ledit motif de décoration, la surface thermoplastique correspondant audit motif de décoration, ayant fait l'objet d'un traitement préalable de manière à ne pas être métallisable par galvanoplastie, ledit traitement préalable consistant à irradier la surface thermoplastique du support correspondant audit motif de décoration au moyen d'un faisceau laser.

[0014] La galvanoplastie est une technique de métallisation d'un objet, en utilisant les propriétés de conductivité du matériau formant l'objet. Les matériaux thermoplastiques utilisés sont rendus conducteurs par un procédé en plusieurs étapes au cours desquelles l'objet à galvaniser est trempé dans une succession de bains.

[0015] Dans une première étape, dite "de satinage", on crée des micro rugosités sur la surface de l'objet de façon à générer des points d'ancrage pour le dépôt métallique. Pour cela, des ponts organiques de sa structure sont cassés lors de cette étape. Dans le cas de matériaux contenant du butadiène, tels que l'ABS, les microsphères de butadiène disposées en surface du matériau sont détruites, laissant ainsi place à des micro-cavités destinées à former de tels points d'ancrage.

[0016] Dans une seconde étape, dite "de catalyse", du palladium colloïdal stable est incorporé dans les micro-cavités.

[0017] Dans une troisième étape, dite "d'accélération", le colloïde protecteur est enlevé de manière à activer le palladium.

[0018] Dans une quatrième étape, on rend l'objet conducteur par une opération, dite de "Nickelage chimique".

[0019] Ensuite, par électrolyse, on dépose une ou plusieurs couches de métal sur la couche de Nickel. Typiquement, on peut déposer une couche de Cuivre, sur laquelle on dépose une couche de Nickel, de Bronze, de Chrome ou d'or. La couche de cuivre a pour fonction de renforcer et de rigidifier le mince dépôt de Nickel.

[0020] Selon l'invention, on a constaté de manière inattendue que l'irradiation préalable par un faisceau laser, de la surface correspondant au motif de décoration, permet d'en annihiler l'aptitude à être métallisée par galvanoplastie. En réalité, il semble qu'une telle irradiation brûle la surface du matériau de sorte que, lors de l'étape de satinage du procédé de galvanoplastie, il ne se crée pas de points d'ancrage, aptes à permettre la formation du dépôt métallique. Ainsi, à la sortie des différents bains de galvanoplastie, la pièce est recouverte d'un dépôt métallique sur toute sa surface à l'exception de la surface correspondant au motif de décoration sur laquelle le métal ne peut s'accrocher.

[0021] Le motif de décoration peut être constitué d'un texte, d'une marque commerciale, d'un logo, d'un dessin, ou de tout autre motif. La surface métallique délimitant le motif de décoration, en combinaison avec la surface non métallique formée par le motif de décoration, et ayant fait l'objet d'un traitement au laser, offre des caractéristiques d'esthétique inégalées jusqu'à présent. Les combinaisons de contrastes et de couleurs pouvant être obtenues sont multiples, simplement en jouant sur le choix du revêtement métallique, sur le choix du matériau formant le support, et notamment sur sa réactivité à l'irradiation laser, ainsi que sur le choix des caractéristiques de l'irradiation.

[0022] Les avantages du procédé selon l'invention sont multiples. Le marquage est rapide (le temps de cycle, en fonction du décor et de la pièce peut être de l'ordre de quelques secondes). La résolution de l'image réalisée est de bonne qualité (de l'ordre de quelques μm). En outre, il est possible de décorer des surfaces de profil non plan, ou d'accès difficile, lesquelles surfaces seraient difficilement accessibles par des techniques conventionnelles de sérigraphie ou d'étiquetage. Le marquage de l'article à décorer s'effectue à distance, sans contact avec ce dernier. Une telle technologie de décor au laser en combinaison avec une galvanoplastie sélective, peut être mise en oeuvre dans des installations industrielles de sortie de pièces, utilisant des équipements tels que des convoyeurs, des bras robotiques, des tables rotatives, ou tout autre moyen communément utilisé dans le milieu industriel.

[0023] Lors de l'irradiation de la pièce par le faisceau laser, l'article à décorer peut être fixe, le faisceau laser étant déplacé selon le décor à réaliser. Alternativement,

le faisceau laser est fixe, l'article est déplacé selon le motif de décoration à réaliser.

[0024] Avantagusement, ledit faisceau laser est produit par un laser de type CO_2 , YAG, ou un laser excimer.

[0025] Le support peut être réalisé en un matériau thermoplastique tel que l'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène), le PP (polypropylène), le POM (polyoxyméthylène), un polyamide, ou un polyester chargés. Tout autre matériau métallisable par galvanoplastie peut être utilisé. Les matériaux peuvent être chargés avec tout type de charges aptes par exemple à modifier leurs propriétés physico-chimiques.

[0026] Le revêtement métallique délimitant le motif de décoration est formé de préférence d'une superposition d'au moins deux couches de métaux ou alliages choisis notamment parmi le chrome, le nickel, le bronze, l'argent, l'or, le zinc, ou le cuivre. A titre d'exemple préférentiel, on utilise une superposition d'une couche de Nickel, de cuivre, et de chrome.

[0027] Selon un mode de réalisation particulier, le matériau métallisable par galvanoplastie est chargé d'un ou plusieurs pigments ou colorants de manière à améliorer la réactivité au faisceau laser du matériau formant le support. Une telle caractéristique permet d'utiliser pour la réalisation du support, des matériaux non réactifs ou faiblement réactifs à l'irradiation laser, ce qui permet de modifier la couleur et/ou l'aspect du matériau soumis à une telle irradiation. On ajoute ainsi à la multiplicité des couleurs et contrastes pouvant être obtenus selon l'invention.

[0028] Ainsi, le matériau peut être chargé au moyen de pigments, notamment minéraux, enrobés éventuellement d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine. A titre d'exemples, les pigments sont choisis parmi oxydes métalliques, notamment de zinc (ZnO), les nanotitanes, les oxydes de titane (TiO_2), les oxydes d'antimoine (Sb_2O_3), les mica titanes, les carbonates de calcium (CaCO_3).

[0029] Selon un autre aspect de l'invention, on réalise également un article décoré par le procédé tel que décrit précédemment. De préférence, ledit article est un article de conditionnement, notamment un boîtier, un flacon ou un pot, ou un accessoire associé à un tel article de conditionnement, notamment un bouchon.

[0030] De préférence encore, ledit article forme un bouchon pour un récipient destiné notamment au conditionnement d'un produit cosmétique, ledit bouchon étant formé d'une jupe latérale, notamment cylindrique, dont une extrémité est fermée par une paroi transversale, ledit motif de décoration étant formé sur la paroi transversale et/ou sur la jupe latérale.

[0031] L'invention consiste, mises à part les dispositions exposées ci-dessus, en un certain nombre d'autres dispositions qui seront explicitées ci-après, à propos d'exemples de réalisation non limitatifs, décrits en référence aux figures, parmi lesquelles :

- la figure 1 représente de manière schématique les

principales étapes d'un mode de réalisation du procédé selon l'invention, et

- la figure 2 représente une section transversale d'un article décoré avec le procédé conforme à celui décrit en référence à la figure 1.

[0032] Dans la description qui suit, l'article à décorer 1 est un bouchon destiné à équiper un flacon. Ce bouchon 1 est formé à partir d'un support 2, obtenu de moulage d'un matériau thermoplastique galvanisable tel que l'ABS. Le support 2 comporte une jupe latérale cylindrique 3 de section circulaire, destinée à venir en engagement avec le col du flacon. Une extrémité de la jupe latérale 3 est fermée par une paroi transversale 4 de section carrée, supérieure à la section de la jupe latérale cylindrique 3.

[0033] La surface du support 2 correspondant au motif de décoration à réaliser 6 est irradiée au moyen d'un faisceau 5 généré par un laser 7. Selon un mode de réalisation spécifique, le laser 7 est un laser Nd : YAG. La longueur d'onde du faisceau laser 5 est de 1064 nm. Sa puissance est de 9 W. La surface à décorer est à une distance d'environ 200 mm du laser, et la distance focale est de 160 mm.

[0034] A ce moment, le décor est plus ou moins visible sur la surface du support. Sa couleur et son contraste varient en fonction de la réactivité du matériau formant le support à l'irradiation laser. La réactivité du matériau au faisceau laser peut être améliorée par l'ajout dans le matériau formant le support, de pigments ou charges tels que mentionnés précédemment.

[0035] Le support 2 ainsi marqué, est ensuite amené à passer dans une série de bains de manière à, par galvanoplastie, recouvrir sa surface non irradiée d'un revêtement constitué d'une pluralité de couches métalliques, de manière à donner au bouchon 1, ainsi qu'au décor 6, leur apparence finale.

[0036] Comme il apparaît dans la vue en coupe transversale du bouchon 1, représentée à la figure 2, le revêtement métallique est formé d'une superposition d'une couche de Nickel 10, d'une couche de Cuivre 11, et d'une couche de Chrome 12. L'épaisseur des trois couches de métal ainsi déposées Ni/Cu/Cr, peut aller de 10 µm à 30 µm. La surface du support 2 correspondant au motif de décoration 6 est quant à elle, exempte de tout dépôt métallique. Selon le mode de réalisation qui vient d'être décrit, la surface correspondant au motif de décoration 6 est à la fois mâte et relativement sombre. Le revêtement métallique qui l'encadre est couleur argent, réalisant ainsi un contraste suffisant.

[0037] L'esthétique des décors obtenus par la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention est tout à fait compatible avec les besoins du marché des produits dits "de luxe", tels que les parfums, ou autres produits cosmétiques du même genre.

[0038] Dans la description détaillée qui précède, il a été fait référence à des modes de réalisation préférés de l'invention. Il est évident que des variantes peuvent

y être apportées sans s'écarter de l'esprit de l'invention telle que revendiquée ci-après.

5 Revendications

1. Procédé pour la réalisation d'un motif de décoration (6) sur un article (1) formé à partir d'un support (2) réalisé en un matériau thermoplastique, ledit procédé consistant à métalliser tout ou partie du support (2) par galvanoplastie, de manière à former un revêtement métallique (10, 11, 12) délimitant au moins en partie ledit motif de décoration (6), la surface thermoplastique correspondant audit motif de décoration (6), ayant fait l'objet d'un traitement préalable de manière à ne pas être métallisable par galvanoplastie, ledit traitement préalable consistant à irradier la surface thermoplastique du support correspondant audit motif de décoration (6) au moyen d'un faisceau laser (5).
2. Procédé selon la revendication 1 **caractérisé en ce que** ledit faisceau laser (5) est produit par un laser de type CO₂, YAG, ou un laser excimer.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 **caractérisé en ce que** ledit support (2) est réalisé en un matériau thermoplastique tel que l'ABS (Acrylonitrile Butadiène Styrène), le PP (polypropylène), le POM (polyoxyméthylène), le polyamide ou un polyester chargés.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 **caractérisé en ce que** le revêtement métallique (10, 11, 12) est formé d'une superposition d'au moins deux couches (10, 11, 12) de métaux ou alliages choisis notamment parmi le chrome, le nickel, l'argent, l'or, le zinc, le bronze, ou le cuivre.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 **caractérisé en ce que** le matériau métallisable par galvanoplastie est chargé d'un ou plusieurs pigments de manière à améliorer la réactivité au faisceau laser (5) du matériau formant le support (2).
6. Procédé selon la revendication 5 **caractérisé en ce que** ledit matériau est chargé au moyen de pigments, notamment minéraux, enrobés éventuellement d'une couche de chitine ou de dérivés de chitine.
7. Procédé selon la revendication 6 **caractérisé en ce que** lesdits pigments sont choisis parmi oxydes métalliques, notamment de zinc (ZnO), les nanotitanes, les oxydes de titane (TiO₂), les oxydes d'antimoine (Sb₂O₃), les mica titanés.

8. Article (1) décoré par le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.
9. Article (1) selon la revendication 8 **caractérisé en ce qu'il** est formé d'un article de conditionnement, notamment un boîtier, un flacon ou un pot, ou d'un accessoire associé à un tel article de conditionnement, notamment un bouchon (1). 5
10. Article (1) selon la revendication 9 **caractérisé en ce qu'il** forme un bouchon (1) pour un récipient destiné notamment au conditionnement d'un produit cosmétique, ledit bouchon étant formé d'une jupe latérale (3), notamment cylindrique, dont une extrémité est fermée par une paroi transversale (4), ledit motif de décoration (6) étant formé sur la paroi transversale (4) et/ou sur la jupe latérale (3). 10 15

20

25

30

35

40

45

50

55

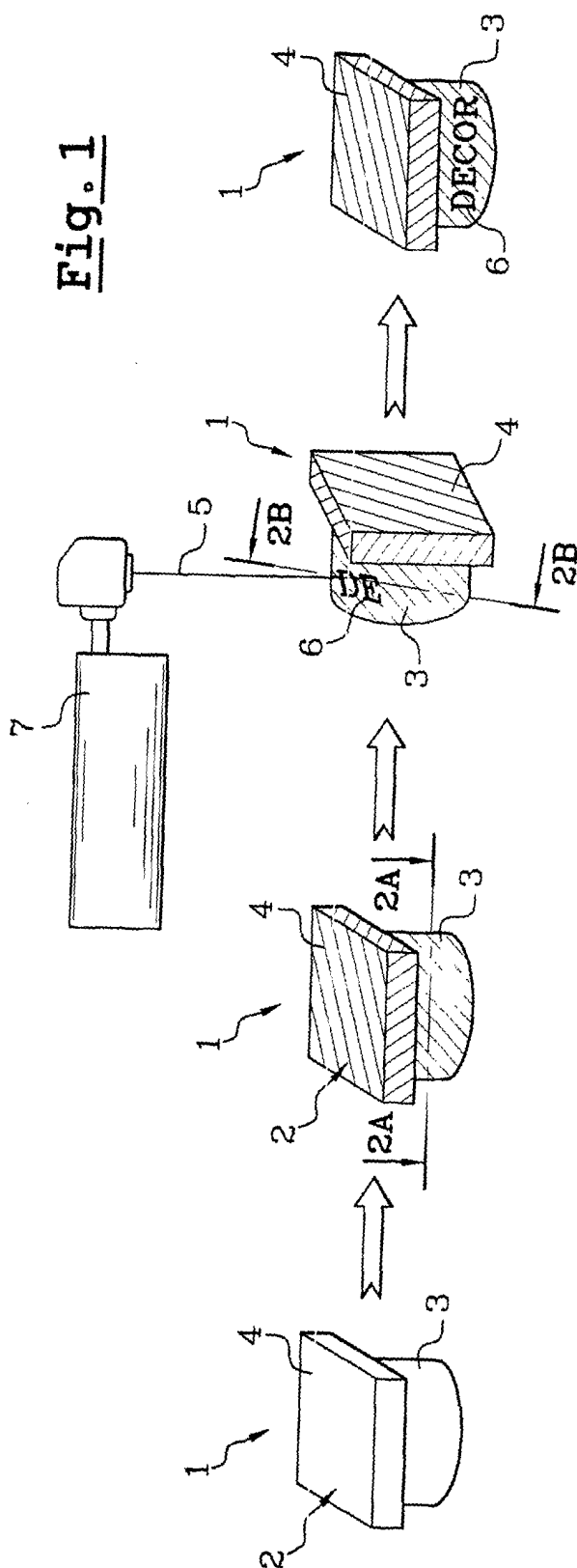


Fig. 2A

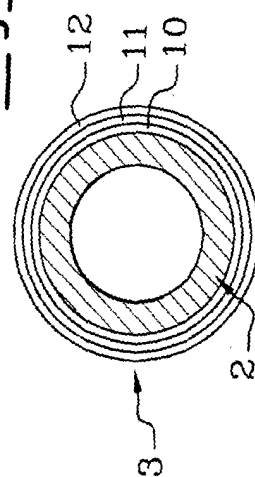
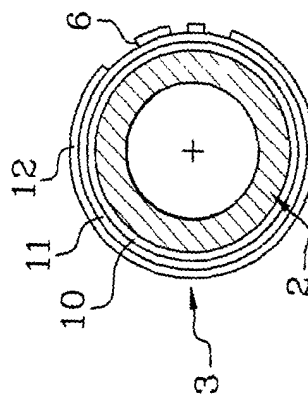


Fig. 2B





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 01 40 0609

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
X	US 4 870 751 A (M.ANTOON) 3 octobre 1989 (1989-10-03) * revendications 1,6-9,11; figures 1-10 *	1	C25D5/56 B44C1/04
A	US 5 593 739 A (J.KICKELHAIN) 14 janvier 1997 (1997-01-14) * revendications 1,4,9-11,15; figures 1-3 *	1	
A	US 4 882 200 A (Y.S.LIU) 21 novembre 1989 (1989-11-21) * revendications 1-3,5-10; figures 1-3 *	1	
A	EP 0 959 101 A (MERCK) 24 novembre 1999 (1999-11-24) * revendications 1-8 *	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			C25D B44C H05K
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
LA HAYE		19 juillet 2001	Vanhecke, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 03 92 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 01 40 0609

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

19-07-2001

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 4870751 A	03-10-1989	AT 56050 T DE 3860511 D EP 0287843 A JP 63283185 A	15-09-1990 04-10-1990 26-10-1988 21-11-1988
US 5593739 A	14-01-1997	EP 0727925 A JP 2852896 B JP 8307038 A	21-08-1996 03-02-1999 22-11-1996
US 4882200 A	21-11-1989	AUCUN	
EP 959101 A	24-11-1999	FR 2778919 A	26-11-1999

EPC FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82