(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 428 691**

(51) Int. CI.:

C03C 17/00 (2006.01)
C03C 17/34 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.10.2005 E 05810616 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 1831123**

(54) Título: **Procedimiento de deposición sobre un vidrio sodocálcico que incluye una etapa de fluoración previa**

(30) Prioridad:

11.10.2004 FR 0452337

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
08.11.2013

(73) Titular/es:

SGD S.A. (100.0%)
1 Rue du Général Leclerc Immeuble Le Linéa
92800 Puteaux, FR

(72) Inventor/es:

FOSSE, LUCIEN y
RICOUARD, BERTRAND

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de deposición sobre un vidrio sodocálcico que incluye una etapa de fluoración previa

La invención se refiere a un procedimiento de tratamiento, por ejemplo de tratamiento interno de embalajes de vidrio tales como tarros o frascos utilizados típicamente en perfumería o en cosmético, teniendo dicho tratamiento por finalidad la deposición sensiblemente uniforme de al menos una capa de un material con fines de revestimiento, de decorado o para acondicionar productos químicamente sensibles. De aquí en adelante en la descripción, se empleará para ilustrar la invención indiferentemente los términos de embalaje, de recipiente o de frasco sin que esto pueda darse como restrictivo del ámbito de la invención.

Se conoce que los vidrios sodocálcicos comúnmente utilizados como recipientes u otros productos de vidrio se corroen por un contacto con algunas soluciones líquidas tales como soluciones acuosas contenidas en el recipiente. Así por un contacto con el agua, los iones alcalinos y alcalinotérreos contenidos en el vidrio tales como Na^+, K^+, Ca^{2+} tienden a pasar en solución mientras que los protones de la solución difunden a la inversa en la pared de vidrio. El paso de estos iones en solución puede, en particular, plantear un problema cuando el producto de vidrio se utiliza con fines farmacéuticos, por una parte debido a la presencia de estos cationes, ellos mismos en solución y por otra parte porque el contenido líquido del frasco tiende a alcalinizarse.

De modo a mida la resistencia a la hidrólisis de los recipientes, denominado a menudo atacabilidad por el agua en el ámbito, es así corriente efectuar un tratamiento hidrotérmico a 121°C en una autoclave a 0,2 MPa durante una hora.

En función del volumen del frasco y de la cantidad de ácido necesaria para la neutralización OH^- presentes a continuación en solución, se definen recipientes de uso farmacéutico de distintos tipos. Por ejemplo, para un frasco de capacidad igual a 500 ml, se definen frascos de uso farmacéutico:

- de tipo III cuando el valor límite de ácido para neutralizar el conjunto de los iones OH^- en solución es de 2 ml de HCl N/100 para 100 ml de solución,

- de tipo II cuando este valor límite de ácido es de 0,2 ml de HCl N/100 para 100 ml de solución.

Para mejorar la resistencia a la hidrólisis de los embalajes de vidrio de uso farmacéutico tales como tarros o frascos, se propusieron varios métodos de tratamiento interno por ataque ácido:

- tratamiento de la superficie interna del frasco con H_2O bajo forma vapor y SO_3 gas, siendo los dos gases inyectados sucesivamente en el frasco en caliente (600°C), llevando dicho tratamiento a la extracción de los iones Na^+, K^+, Ca^{2+} etc., por ataque ácido del vidrio para producir en superficie sulfatos de alcalino y de alcalinotérreos eliminados a continuación por lavado acuoso, con aparición finalmente de una capa de superficie desalcalinizada (espesor de aproximadamente 0,2 mm) que forma una capa protectora contra la corrosión.

- tratamiento en caliente con sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$ en forma de polvo y en presencia de vapor de agua, con descomposición en vapor ácido, según el mismo principio de ataque ácido que anteriormente.

Según un método diferente, un compuesto fluorado, preferentemente un gas tal como el 1,1 difluoroetano se utiliza para el tratamiento de la superficie interna del frasco. Se describe tal procedimiento de tratamiento por ejemplo en las patentes de EE.UU. nº 3.314.772 o 3.709.672. Según estas publicaciones, el efecto de protección anticorrosión obtenido después de tratamiento se puede atribuir a un intercambio iónico de los grupos OH^- u O^{2-} por unidad de superficie por iones F^-, siendo este intercambio el origen del impedimento de los intercambios iónicos posteriores entre la pared del frasco y la solución contenida en el recipiente. Se podrá por ejemplo referir a estas publicaciones para elegir los compuestos fluorados u optimizar las condiciones de la etapa de fluoración según la invención.

El tratamiento se efectúa, por ejemplo, en caliente (típicamente entre 400 y 700°C) en el frasco recientemente formado con descomposición del gas, eventualmente en presencia de aire, con liberación de flúor naciente que reacciona con el vidrio en superficie. La cantidad de DFE se controla en general, si no se observan en la superficie interior del frasco zonas más o menos degradadas a raíz del ataque fluorhídrico.

Ahora se descubrió que tal tratamiento podía tener otros objetivos y ventajas y podía, en particular, ser útil con fines muy diferentes sobre vidrios distintos de los utilizados con fines farmacéuticos, en particular para embalajes de vidrio más convencionales tales como los vidrios sodocálcicos utilizados en los ámbitos de la perfumería y de la cosmética. Estos vidrios son por ejemplo vidrios transparentes, vidrios coloreados, vidrios ópalos que se presentan bajo diversas formas de frascos o tarros.

En efecto, los experimentos efectuados por la firma solicitante pusieron de manifiesto que la deposición de un revestimiento interno en forma de una o varias capas internas sucesivas en los vidrios sodocálcicos era muy difícilmente realizable sin que aparezca un fenómeno de delaminación o de despegado local de la o de las capas sucesivas. En todos los casos, procesos no controlados y/o defectos puntuales aparecen en el seno de la o de las capas. Una solución posible para resolver este problema consiste en utilizar un vidrio fresco, es decir, depositar las

capas dentro de las horas que siguen la formación del vidrio o almacenar los frascos en condiciones controladas de higrometría antes del tratamiento. Se concibe que esta solución no permite, sin embargo, una flexibilidad suficiente del procedimiento, tomado en su conjunto.

Otra solución posible consiste en utilizar vidrios borosilicatos que incluyen una preparación específica de los frascos antes de la deposición que consiste por ejemplo en lavados sucesivos de la superficie interior del frasco.

Esta solución no es tampoco satisfactoria ya que obliga a cambiar la naturaleza del vidrio e implica un sobrecoste no desdeñable del producto final.

Ahora se descubrió que una etapa previa de tratamiento de la superficie del vidrio por fluoración, es decir, por puesta en contacto con un compuesto fluorado, permite de manera sorprendente preparar la superficie interna de los recipientes y favorecer así la deposición posterior de al menos una capa de uno o varios materiales de revestimiento interno. Sin que esto puede ser vinculado a o interpretado como una teoría cualquiera, es posible que el tratamiento con DFE permita ventajosamente y de manera sorprendente la prevención de la formación de sulfato o de carbonato de alcalino o de alcalinotérreos en la superficie de la pared del frasco que serían a continuación tantos defectos que impiden la formación y la adhesión de la capa de revestimiento sobre dicha pared.

Según la invención y sin que esto esté limitado, el revestimiento interior puede por ejemplo tener por finalidad los efectos de decorado, de coloración, etc.

Ahora se descubrió que el tratamiento preparativo según la invención facilita el empleo, sobre vidrios sodocálcicos, de los procedimientos de revestimiento por el procedimiento PICVD (acrónimo de la expresión inglesa Plasma Impulsa Chemical Vapour Deposition) tal como se describe en las solicitudes de patentes, internacional nº 031014412 o en su equivalente de EE.UU. nº 2004/0247948 o también francesa nº 2773796 o su equivalente de EE.UU. nº 6.200.658. Las capas sucesivas depositadas que traen a un efecto nacarado del frasco son capas finas sucesivas de SiO_x y TiO_y. La patente de EE.UU, nº 6.537.626 describe la deposición de capas SiO_2/TiO_2 sobre frascos de vidrio.

En su forma más general, la presente invención se refiere a un procedimiento de tratamiento de la superficie de un vidrio sodocálcico según la reivindicación 1.

Por ejemplo, dicha superficie es la superficie interna de un frasco o de un tarro. Según la invención, el vidrio puede ser de uso no farmacéutico.

La fluoración se efectúa por descomposición de un compuesto bajo forma gaseosa a la presión y a la temperatura ambiente y contiene flúor, ventajosamente el 1,1 difluoroetano.

La fluoración se efectúa a entre 400°C y la temperatura de deformación del vidrio. En particular, la temperatura de fluoración puede estar comprendida entre 400 y 700°C, preferentemente entre 500 y 650°C.

La fluoración se efectúa en presencia de una cantidad de aire comprendida entre 0% y 99% de aire en volumen, preferentemente entre 70 y 95% de aire y de manera muy preferida entre 85 y 95% de aire.

La etapa de deposición se emplea por deposición gaseosa bajo radiación plasma PICVD (acrónimo de la expresión inglesa Plasma Impulse Chemical Vapour Deposition) para la deposición de capas finas sucesivas SiO_x y TiO_y.

La invención se refiere también a un producto de vidrio obtenido por el empleo de dicho procedimiento.

Dicho producto de vidrio puede ser según la invención de vidrio transparente, de vidrio coloreado o de vidrio ópalo en forma de un frasco o de un tarro.

Finalmente, la invención se refiere a la utilización del producto de vidrio obtenido según el anterior procedimiento en los ámbitos del embalaje para la perfumería o la cosmética.

La invención se comprenderá mejor por la lectura de los ejemplos no limitativos 1 y 2 que siguen, dados únicamente con carácter ilustrativo.

Ejemplo 1 (comparativo):

Se forma un frasco en vidrio sodocálcico de 50 ml de composición (en peso) 72% SiO_2; 13,5% LiO_2, 10,5% CaO y 2,4% Al_2O_3.

El frasco de vidrio se almacena a continuación una semana en deposición. Se somete a continuación a un tratamiento PICVD tal como se describe en la solicitud de patente internacional nº WO 03/014415 o su equivalente de EE.UU. nº 2004/0247948. Este tratamiento permite la deposición de capas sucesivas de SiO_x y TiOx. El dispositivo utilizado es similar al descrito en la figura 1 de esta publicación. Las condiciones experimentales para la deposición de las capas sucesivas SiO_x y TiO_y son idénticas a las descritas en el ejemplo 9 de esta solicitud, pero se aplican en variante para la deposición sobre el frasco de vidrio anteriormente descrito, según los principios de

empleo descritos en relación con la figura 1.

Una observación visual inmediatamente después del tratamiento pone de manifiesto que la parte interna del frasco presenta zonas sin irisación es decir, al nivel de las cuales todo o parte de las capas sucesivas se despegan de la superficie del vidrio.

El frasco se llena a continuación con agua en ebullición durante 10 minutos. Después del enfriamiento, se observa que el frasco presenta zonas sin irisación a nivel de las cuales las capas se despegan de la superficie del vidrio. Se observa también visualmente que lentejuelas del material depositado en capa están presentes en el volumen de agua en el interior de los frascos.

Ejemplo 2 (según la invención)

Se retoman las etapas del ejemplo 1 con las mismas condiciones pero con la diferencia de que la superficie interna del frasco del ejemplo 1 se somete, antes de la deposición de las capas sucesivas de SiO_x y TiO, a una etapa suplementaria de fluoración en presencia de 1,1 difluoroetano y de aire, a una temperatura de 620°C. Se emplea la etapa de fluoración sobre las paredes internas del frasco, antes de la deposición de las capas de revestimiento.

La mezcla está constituida por un volumen de 1,1 difluoretano para 15 volúmenes de aire, siendo el caudal total de los gases de 450 litros por hora.

Después de la deposición, se observa que las capas están esta vez bien repartidas linealmente, sin defectos ni despegado de la superficie del vidrio y que el frasco presenta un aspecto irisado homogéneo.

El aspecto del frasco no se modifica después del ensayo con el agua en ebullición descrito anteriormente y no se observa después de éste lentejuelas del material depositado en capa en el volumen de agua presente en el interior de los frascos.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de tratamiento de la superficie de un vidrio sodocálcico caracterizado porque comprende al menos:

- una etapa de fluoración de dicha superficie, efectuada por descomposición de un compuesto bajo forma gaseosa a la presión y a la temperatura ambiente y que contiene flúor, a entre 400°C y la temperatura de deformación del vidrio y en presencia de una cantidad de aire comprendida entre 0% y 99% de aire en volumen,

- una etapa de deposición gaseosa bajo radiación plasma PICVD de capas finas sucesivas SiO_x y TiO_y, con uso de revestimiento, de decorado.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el que dicha superficie es la superficie interna de un frasco o de un tarro.

3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 en el que el vidrio es de uso no farmacéutico.

4.- Procedimiento según la reivindicación 4 en el que dicho compuesto gaseoso es el 1,1 difluoroetano.

5.- Producto de vidrio obtenido por el empleo del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

6.- Producto de vidrio según la reivindicación 5, de vidrio transparente, de vidrio coloreado o de vidrio ópalo tal como un frasco o un tarro.

7.- Utilización del producto de vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones 5 ó 6 en los ámbitos del embalaje para la perfumería o la cosmética.