

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 302**

51 Int. Cl.:

**A45D 34/00** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

**C08G 77/00** (2006.01)

**C23C 18/12** (2006.01)

**C08G 77/26** (2006.01)

**C08G 77/458** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2009 E 09812706 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 2320765**

54 Título: **Recipientes recubiertos por deposición de un sol-gel en su superficie interior**

30 Prioridad:

**10.09.2008 FR 0856087**  
**07.10.2008 US 103261 P**

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

**31.03.2014**

73 Titular/es:

**L'ORÉAL (100.0%)**  
**14, rue Royale**  
**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**JULIEN, JEAN-MARIE y**  
**FONTAINE, MICHEL**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 452 302 T3**

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

Recipientes recubiertos por deposición de un sol-gel en su superficie interior

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a recipientes provistos de un recubrimiento en su superficie interior, en que los recipientes son adecuados especialmente para el envasado de composiciones cosméticas, especialmente de composiciones líquidas o composiciones en forma de gel. Más específicamente, la invención se refiere a recipientes de dicho tipo con un cuerpo transparente y en los que el recubrimiento interior comprende un agente colorante.
- 10 **[0002]** El término “recipiente”, según se usa en este documento, denota cualquier dispositivo adecuado para contener, por ejemplo, una composición líquida. Típicamente, un recipiente dentro del alcance de la presente descripción es un vial, una botella, un frasco, un tubo, una botella redonda o un bote. Más generalmente, puede ser cualquier artículo para el envasado de cosméticos.
- 15 **[0003]** Cuando un recipiente se llena totalmente de un líquido, solo parte de su superficie está en contacto con dicho líquido. Dentro del alcance de la presente invención, la “superficie interior” del recipiente denota la parte de la superficie del recipiente que está en contacto con el líquido cuando el recipiente se llena totalmente. Por el contrario, el resto de la superficie del recipiente, que no está en contacto con el líquido cuando el recipiente se llena totalmente, se denomina “superficie exterior”. Además, el volumen del recipiente que se llena de líquido cuando dicho recipiente está lleno se denomina “cavidad interior” del recipiente.
- 20 **[0004]** En el momento actual se conocen diversos tipos de recipientes que están recubiertos en toda o parte de su superficie, especialmente con fines de decoración estética, etiquetado o protección.
- 25 **[0005]** En su mayoría, estos recubrimientos se aplican a toda o parte de la superficie exterior de los recipientes (típicamente por deposición de pinturas, tintas, polímeros o barnices) y su deposición sobre el recipiente no presenta problemas técnicos específicos.
- 30 **[0006]** Especialmente en el campo del envase de cosméticos, se desea un tipo de recubrimiento diferente, más específico, es decir, un recubrimiento en toda o parte de la superficie interior de los recipientes.
- 35 **[0007]** Los recubrimientos interiores de este tipo resultan especialmente valiosos cuando el cuerpo del recipiente es transparente y revela el recubrimiento interior depositado (por ejemplo, cuando el recipiente está hecho de vidrio o plástico). En particular, los recubrimientos interiores coloreados depositados en la superficie de viales transparentes proporcionan un efecto estético interesante, con un efecto de profundidad del color aplicado al recubrimiento interior que contrasta con el grosor del vial, en que este efecto es generalmente más pronunciado cuando el vial tiene facetas y cuanto más gruesas son sus paredes.
- 40 **[0008]** Se han propuesto recipientes provistos de recubrimientos interiores coloreados del tipo mencionado anteriormente, especialmente para el envasado de perfumes. No obstante, dentro de este contexto, las descripciones solo se refieren a la deposición de recubrimientos interiores que no permiten un contacto directo con la composición cosmética.
- 45 **[0009]** Más precisamente, se ha propuesto colorear la superficie interior de viales de perfume por lacado, típicamente por deposición de barnices o pinturas coloreados. Un problema es que los agentes colorantes presentes en los recubrimientos coloreados depositados por lacado tienden a migrar a las composiciones cosméticas con las que están en contacto, especialmente cuando las composiciones son composiciones alcohólicas como los perfumes. Esto puede conducir, a muy corto plazo, a una coloración inaceptable de la composición cosmética y/o a una pérdida de coloración del recubrimiento interior, lo que también es desventajoso.
- 50 **[0010]** Por lo tanto, con recipientes provistos de recubrimientos interiores coloreados del tipo mencionado anteriormente, la composición cosmética no puede estar contenida como tal en el recipiente. Sin duda alguna, se ha descrito el envasado de una composición cosmética en tales recipientes, pero, en ese caso específico, el recipiente no contiene la composición en sí misma, sino un recipiente flexible, como una bolsa de plástico, que protege la composición. En tal caso, el envasado de la composición cosmética en el recipiente flexible intermedio permite evitar cualquier contacto entre la composición cosmética y el recubrimiento interior.
- [0011]** Schottner y col. (J. of sol-gel Sci. and Tech., 1998, 13(01), 183-187) desvelan un recubrimiento “sol-

gel" que se aplica a la decoración de las superficies exteriores de objetos de cristalería o para evitar la lixiviación de plomo de las superficies interiores de copas o cuencos. La coloración de tal composición se lleva a cabo por disolución de colorantes orgánicos comerciales o por incorporación de pigmentos orgánicos o inorgánicos mediante técnicas de dispersión convencionales en la composición "sol-gel".

5

**[0012]** El documento US 2003/178296 describe un dispositivo de tratamiento de sustancias peligrosas hecho de un recipiente de vidrio de cuarzo y una película de óxido de titanio formada en su superficie interior por un procedimiento "sol-gel" convencional. A esta película se une una proteína CD4, que sirve como agente de tratamiento.

10

**[0013]** El documento US 6623977 desvela un material "sol-gel dopado con metales" para uso como sensor para análisis por espectroscopía Raman amplificada en superficie para la detección de vestigios de sustancias químicas. Este material se aplica externamente sobre varillas o fibras ópticas o internamente en recipientes para muestras como viales. Un material tal se obtiene por incorporación de partículas metálicas dentro de una matriz sol-gel funcionalizada por especies orgánicas o complejos metálicos por medio de enlaces covalentes.

15

**[0014]** La presente invención tiene como objetivo proporcionar un nuevo tipo de recipiente recubierto en su superficie interior por una capa de recubrimiento que puede colorearse y que además es adecuada para el envasado directo de una composición cosmética sin tener que impedir el contacto entre la composición cosmética y la capa de recubrimiento.

20

**[0015]** Para este fin, de acuerdo con un primer aspecto, un objeto de la invención es un recipiente que tiene en toda o parte de su superficie interior un recubrimiento a base de un óxido mineral obtenido por deposición de un sol-gel, con un cuerpo transparente y caracterizado porque dicho recubrimiento presente en la superficie interior de dicho recipiente transparente es un recubrimiento que está coloreado o tiene un aspecto visual diferente del cuerpo del recipiente y es visible a través del cuerpo del recipiente y caracterizado porque dicho recubrimiento coloreado está funcionalizado por un agente colorante fijado a la superficie del recubrimiento por medio de un enlace covalente.

25

**[0016]** El término "procedimiento sol-gel" ha de entenderse en este documento en su sentido amplio y denota un procedimiento de tipo conocido en el que se hidroliza un medio que comprende al menos un precursor alcóxido mineral (en la mayoría de los casos un alcóxido de la fórmula  $M(OR)_n$ , en la que M denota silicio o un metal como Al o Ti; n denota la valencia del elemento; y los n grupos -OR son grupos orgánicos idénticos o diferentes, por ejemplo, grupos alcoxi). Al hidrolizarse, el precursor de tipo alcóxido usado en un procedimiento sol-gel se convierte en una especie hidroxilada (típicamente de la fórmula  $M(OH)_n$ , en la que M y n tienen los significados indicados anteriormente), que se condensa para formar partículas de óxido mineral por un proceso comparable a una polimerización del precursor mineral. Típicamente, estas reacciones de hidrólisis y condensación producen primeramente un sol (una suspensión de partículas de óxido) que se concentra gradualmente, de modo que las partículas que lo forman ocupan cada vez una fracción mayor del volumen, con lo que se obtiene un gel; de aquí la expresión genérica "sol-gel" que se da a los procedimientos de este tipo.

30

**[0017]** Un recubrimiento obtenido por un procedimiento sol-gel, del tipo que se aplica a la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la presente invención, se obtiene por deposición de un gel según se obtiene por el procedimiento descrito anteriormente en este documento y secado del gel a continuación. La deposición del gel sobre la superficie en la que ha de llevarse a cabo el recubrimiento puede obtenerse preparando el gel en las condiciones mencionadas anteriormente y aplicándolo después a la superficie o aplicando a la superficie que ha de tratarse una composición que comprende el precursor mineral en estado solo parcialmente hidrolizado (por ejemplo, en estado de sol) y permitiendo después que se produzca la gelificación del medio solo en el depósito así obtenido (este segundo modo de operación permite la deposición de un recubrimiento de un espesor más controlado, especialmente en forma de películas delgadas). Con el fin de reforzar el depósito obtenido después de secar el disolvente, puede ser interesante someter el depósito seco obtenido después de la evaporación del disolvente a un tratamiento térmico, en una etapa denominada de "recocido". Ha de señalarse que los recubrimientos (depósitos) producidos por la técnica sol-gel no requieren el uso de altas temperaturas (las reacciones de hidrólisis y condensación que producen el gel pueden llevarse a cabo típicamente a temperatura ambiente y la etapa de recocido opcional generalmente no requiere temperaturas por encima de 200 °C y puede llevarse a cabo típicamente a temperaturas de 70 a 200 °C, por ejemplo, de 80 a 180 °C).

45

50

**[0018]** Para más detalles con respecto a los procedimientos sol-gel y a la producción de recubrimientos mediante dicha técnica, puede hacerse referencia especialmente a los documentos descritos a continuación:

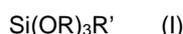
55

- Observatoire Français des Techniques Avancées, Matériaux Hybrides, 1996.
- G. Schottner, J. Kron, K. J. Deichmann, VERRE, 2000, 6, 5.
- P. G. Parejo, M. Zayat, D. Levy, J. Mater. Chem., 2006, 16, 2165-2169.
- 5 - M. Zayat, D. Levy, J. Mater. Chem., 2003, 13, 727-730.
- R. Pardo, M. Zayat, D. Levy, J. Mater. Chem., 2005, 15, 703-708.
- K. Wojtach, K. Cholewa-Kowalska, M. Laczka, Z. Olejniczak, Optical Materials, 2005, 27, 1495-1500.
- J. Kron, G. Schottner, K. J. Deichmann, Thin Solid Films, 2001, 392, 236-242.
- K. H. Haas, S. Amberg-Schwab, K. Rose, Thin Solid Films, 1999, 351, 198-203.
- 10 - K. Wojtach, M. Laczka, K. Cholewa-Kowalska, Z. Olejniczak, J. Sokolowska, J. Non-Cryst. Sol., 2007, 353, 2099-2103.
- J. L. Almaral-Sanchez, E. Rubio, J. A. Calderon-Guillen, A. Mendoza-Galvan, J. F. Pérez-Robles, R. Ramirez-Bon, Azojomo, 2006, 2.
- Y. Castro, A. Duran, R. Moreno, B. Ferrari, Advanced Materials, 2002, 14, n°7.
- 15 - H. M. Shang, Y. Wang, S. J. Limmer, T. P. Chou, K. Takahashi, G. Z. Cao, Thin Solid Films, 2005, 472, 37-43.
- G. D. Kim, D. A. Lee, J. W. Moon, J. D. Kim, J. A. Park, Appl. Organometal. Chem. 1999, 13, 361-372.
- J. P. Boilot, F. Chaput, T. Gacoin, VERRE, 2000, 6, n°5.
- Z. Chan, L. Ai 'mei, Z. Xiao, F. Miao, H. Juan, Z. Hongbing, Optical Materials, 2007, 29, 1543-1547.
- Tesis de Melle Nathalie Landraud, Nanostructuration optique de films sol-gel photochromiques par microscopie en champ proche, octubre de 2002.

**[0019]** Los recubrimientos depositados en la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la invención pueden prepararse por cualquier procedimiento del estado de la técnica conocido de por sí. Generalmente, se prefiere obtener el recubrimiento depositado mediante hidrólisis ácida de un óxido mineral de la fórmula mencionada anteriormente  $M(OR)_n$ . Sin embargo, alternativamente también es posible obtener el recubrimiento depositado de acuerdo con la invención mediante hidrólisis de un alcóxido mineral en un medio básico.

**[0020]** El recubrimiento sol-gel presente en la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la invención tiene generalmente un espesor desde varios nanómetros hasta varios cientos de micrómetros, en que el espesor es preferentemente de 100 nm a 500  $\mu\text{m}$  y con mayor preferencia de 40  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ .

**[0021]** Ventajosamente, el recubrimiento presente en la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la invención se obtiene por un procedimiento sol-gel con el uso como precursor mineral de al menos un alcóxido de silicio, en que el depósito sol-gel formado comprende una matriz a base de una red de sílice, que es bastante similar a un vidrio de porosidad controlada. De acuerdo con esta realización, el alcóxido de silicio usado tiene ventajosamente la fórmula (I) siguiente:



40 en la que: cada uno de los tres grupos R, que son idénticos o diferentes (preferentemente idénticos), es un grupo alquilo, típicamente un grupo metilo o etilo (en que los tres grupos OR son generalmente idénticos); y

R' es un grupo alcoxi idéntico o diferente de los tres grupos OR mencionados anteriormente; o alternativamente un grupo orgánico diferente.

**[0022]** Los recubrimientos del tipo sol-gel que pueden usarse de acuerdo con la presente invención, en particular aquellos obtenidos a partir de precursores del tipo de alcóxido de silicio, tienen la ventaja de que pueden aplicarse a una gran cantidad de materiales, especialmente a vidrio o metal o, alternativamente, a otros materiales como plásticos.

**[0023]** Otra ventaja de los recubrimientos sol-gel de la invención es que sus propiedades pueden modularse fácilmente en función de la aplicación prevista del recubrimiento.

**[0024]** Con este fin, debe hacerse hincapié en que los recubrimientos producidos por la técnica sol-gel están en forma de matrices de óxido mineral reticulado, en las que puede haber distintas especies atrapadas (partículas, polímeros, moléculas de gran tamaño), que pueden usarse para modificar las propiedades fisicoquímicas del recubrimiento. Con el fin de atrapar estas especies dentro del recubrimiento, simplemente debe introducirse la especie en el medio que forma el sol, con lo que la especie queda atrapada finalmente en el gel y después en la matriz sólida que se obtiene después de secarse el gel.

**[0025]** De acuerdo con la técnica sol-gel, es posible obtener, de manera muy sencilla, recubrimientos funcionalizados por grupos funcionales específicos que están unidos al recubrimiento, ventajosamente por enlace covalente. Una funcionalización tal del recubrimiento puede obtenerse especialmente haciendo uso, como  
5 materiales de partida, de precursores minerales que contienen los grupos funcionales deseados (por ejemplo, mediante el uso de precursores de la fórmula (I) mencionada anteriormente, en la que R' es un grupo funcional del tipo deseado).

**[0026]** Estas diversas posibilidades, junto con el hecho de que la deposición de un recubrimiento por la  
10 técnica sol-gel puede llevarse a cabo a temperaturas muy bajas, permite una gran modularidad de los recipientes recubiertos de acuerdo con la invención. Por consiguiente, la invención permite el acceso a una amplia gama de recipientes adecuados para numerosas aplicaciones.

**[0027]** En un recipiente de acuerdo con la invención, el recubrimiento presente en la superficie interior está  
15 funcionalizado por grupos funcionales unidos covalentemente a dicho recubrimiento. Posiblemente, el recubrimiento comprende también especies macromoleculares (partículas orgánicas o inorgánicas o polímeros) atrapadas dentro de su estructura a base de óxido mineral.

**[0028]** En este contexto, el recubrimiento presente en la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la  
20 invención es preferentemente una red reticulada híbrida orgánica/inorgánica que comprende especies orgánicas unidas a la estructura a base de óxido mineral.

**[0029]** En este ámbito, de acuerdo con una primera interesante realización de la invención, el recipiente  
recubierto de acuerdo con la invención tiene un cuerpo transparente y el recubrimiento presente en la superficie  
25 interior del recipiente transparente es un recubrimiento que está coloreado o tiene un aspecto visual diferente del cuerpo del recipiente y que es visible a través del cuerpo del recipiente. La expresión "cuerpo del recipiente" se entiende aquí que significa la parte que constituye el recipiente, separada del recubrimiento. De acuerdo con esta realización, ventajosamente, el cuerpo del recipiente está hecho de vidrio.

**[0030]** Los recipientes de acuerdo con la invención muestran un efecto estético interesante, en el que la capa  
30 interior es visible a través del cuerpo del recipiente y le confiere un aspecto coloreado o decolorado en profundidad, siendo un aspecto tal especialmente apreciado y solicitado en particular en el envasado de cosméticos. Dentro del alcance de la invención, a diferencia de las técnicas propuestas hasta ahora para la obtención de un efecto decorativo semejante, la composición cosmética puede ponerse directamente en contacto con el recubrimiento  
35 interior del recipiente.

**[0031]** De acuerdo con la invención, el recubrimiento presente en la superficie interior del recipiente puede  
ser un recubrimiento de tipo translúcido o transparente, adecuado para revelar una composición cosmética  
contenida en el recipiente o, por otra parte, puede ser un recubrimiento opaco que oculta la composición. En este  
40 contexto, los recubrimientos de tipo opaco resultan generalmente interesantes, especialmente en la medida en que confieren al recipiente un aspecto coloreado o decorado en profundidad, particularmente pronunciado. El recubrimiento presente en la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la invención comprende ventajosamente:

45 - al menos un agente colorante unido a la matriz de óxido mineral del recubrimiento y, opcionalmente,

- partículas a base de pigmentos coloreados y/o partículas que modifican las propiedades de absorción, reflexión o refracción de la luz, en que dichas partículas están atrapadas dentro de la estructura a base de óxido mineral del  
recubrimiento.

50

**[0032]** De acuerdo con la invención, el recubrimiento presente en la superficie interior del recipiente  
comprende un agente colorante fijado a la superficie del recubrimiento por medio de un enlace covalente.

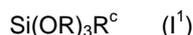
**[0033]** Dentro del alcance de la presente invención, se entiende que la expresión "agente colorante" significa  
55 un compuesto que absorbe y/o emite radiación en el intervalo visible. El término incluye especialmente agentes colorantes convencionales que absorben radiación en el intervalo visible, así como compuestos fluorescentes o fosforescentes que emiten una luz visible al ser excitados.

**[0034]** Un procedimiento interesante para la obtención de acuerdo con la invención de un recubrimiento que

comprende agentes colorantes unidos covalentemente del tipo mencionado anteriormente comprende la preparación del recubrimiento por la técnica sol-gel con el uso de uno o más precursores minerales, incluido un precursor mineral al que dicho agente colorante está unido covalentemente. Especialmente, un recubrimiento que comprende agentes colorantes unidos covalentemente a su superficie puede obtenerse en las siguientes etapas:

5

(A1) un agente colorante que contiene un grupo funcional reactivo  $R^f$  se hace reaccionar con un alcóxido de silicio de la fórmula siguiente (I<sup>1</sup>):



10

en la que:

- cada uno de los grupos R, que pueden ser idénticos o diferentes, es un grupo alquilo, típicamente un grupo metilo o etilo (en que los tres grupos OR son generalmente idénticos); y

15

-  $R^c$  es un grupo funcional complementario del grupo funcional reactivo  $R^f$  contenido en el agente colorante, que reacciona con dicho grupo funcional para formar un enlace covalente entre el agente colorante y el alcóxido de silicio, con lo que se forma un alcóxido de silicio de la fórmula (I) mencionada anteriormente:

20



en la que R tiene el significado indicado anteriormente y en la que  $R^f$  es un grupo que resulta de la reacción del grupo funcional  $R^c$  con el agente colorante que contiene el grupo funcional reactivo  $R^f$ ;

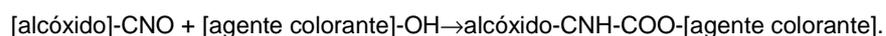
25 y después

(B1) se lleva a cabo la deposición del sol-gel en la superficie interior del recipiente usando como precursor mineral el alcóxido de silicio (I) obtenido en la etapa (A1), preferentemente en asociación con un alcóxido de silicio de la fórmula  $\text{Si}(\text{OR}'')_4$ , en la que cada uno de los grupos  $R''$ , que pueden ser idénticos o diferentes, denota un grupo alquilo, preferentemente alquilo o metilo.

30

**[0035]** De acuerdo con la invención, el grupo funcional  $R^f$  contenido en el agente colorante puede ser típicamente un grupo funcional hidroxilo -OH y entonces el grupo funcional  $R^c$  contenido en el alcóxido de silicio (I<sup>1</sup>) es preferentemente un grupo funcional isocianato -C=N=O, en que estos dos grupos funcionales reaccionan para formar un enlace covalente carbamato entre el alcóxido de silicio y el agente colorante, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:

35



40

**[0036]** Un alcóxido de silicio con un grupo funcional isocianato muy adecuado en este contexto es 3-isocianatopropiltrióxido de silicio, de la fórmula  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{-Si}(\text{CH}_3)\text{-NCO}$ , también conocido por el acrónimo ICPT EOS. Numerosos agentes colorantes contienen grupos funcionales -OH y pueden usarse junto con ICPT EOS u otros alcóxidos de silicio que contienen un grupo funcional isocianato, entre los que pueden mencionarse, por ejemplo, los agentes colorantes siguientes: el agente colorante rojo 1, especialmente en la forma DR1 (rojo disperso 1) o alternativamente los agentes colorantes violeta disolvente 13, azul disolvente 90 o amarillo disolvente 82, así como purpurina, antrapurpurina o alizarina.

45

**[0037]** Más generalmente, los grupos funcionales  $R^f$  y  $R^c$  contenidos respectivamente en el agente colorante y en el alcóxido de silicio (I<sup>1</sup>) usados en la etapa (A1) pueden seleccionarse entre cualquier par de grupos funcionales adecuados para formar un enlace covalente. En este contexto, y sin implicar ninguna limitación, los grupos funcionales  $R^f$  y  $R^c$  pueden seleccionarse especialmente como sigue:

50

$R^f = \text{-OH}$  y  $R^c = \text{-C=N=O}$ ; o  
 $R^f = \text{-NH}_2$  y  $R^c = \text{-COOH}$ .

55

**[0038]** En la etapa (B1), el recubrimiento obtenido por la técnica gel-sol se produce preferentemente usando como precursor mineral una mezcla del alcóxido de silicio de la fórmula (I), según se obtiene en la etapa (A1), y un alcóxido de silicio de la fórmula mencionada anteriormente  $\text{Si}(\text{OR}'')_4$ , preferentemente en una relación molar alcóxido (I)/ $\text{Si}(\text{OR}'')_4$  del 10 % al 50 %, ventajosamente del 25 % al 35 %. En la etapa (B1), se usa preferentemente TEOS

(tetraetoxisilano de la fórmula  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) como alcóxido de la fórmula  $\text{Si}(\text{OR}^n)_4$ .

**[0039]** De acuerdo con una variante de la invención, el recubrimiento presente en la superficie interior del recipiente comprende además partículas que modifican las propiedades de absorción, reflexión y refracción de la luz, en que dichas partículas están atrapadas dentro de la estructura a base de óxido mineral del recubrimiento. Cuando se aplican, estas partículas, que son isotrópicas o anisotrópicas, tienen típicamente tamaños en el intervalo de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , con mayor preferencia de 20 a 400  $\mu\text{m}$ .

**[0040]** Las partículas presentes en el recubrimiento de acuerdo con esta variante pueden comprender especialmente:

- partículas de pigmentos coloreados; y/o
- partículas de nácar (que pueden conferir un efecto brillante al recubrimiento interior); y/o
- partículas metálicas (que pueden conferir un efecto brillante metálico al recubrimiento interior).

**[0041]** Los recubrimientos que comprenden partículas del tipo mencionado anteriormente se obtienen típicamente mediante preparación del recubrimiento por la técnica sol-gel mencionada anteriormente e introducción en el medio para la formación del gel a partir del precursor mineral de las partículas que han de incorporarse finalmente en el recubrimiento interior depositado sobre la superficie interior del recipiente de acuerdo con la invención.

**[0042]** El recipiente recubierto de acuerdo con la invención tiene un cuerpo transparente y el recubrimiento presente en la superficie interior del recipiente transparente puede comprender un compuesto que absorba la radiación en el intervalo ultravioleta (es decir, un filtro ultravioleta, también denominado filtro anti-UV), unido covalentemente a dicho recubrimiento. De acuerdo con esta realización, el cuerpo del recipiente está hecho ventajosamente de vidrio. La presencia de un filtro anti-UV en el recubrimiento hace posible proteger la composición cosmética contenida en el recipiente, cuyas propiedades podrían, de otro modo, verse afectadas por la exposición del recipiente a la radiación en el intervalo ultravioleta, por ejemplo, por exposición del recipiente a la luz del sol. Por consiguiente, los recipientes de acuerdo con esta realización hacen posible proporcionar un efecto protector a las composiciones que contienen.

**[0043]** Los filtros anti-UV pueden seleccionarse, por ejemplo, de las benzofenonas o, alternativamente, de los benzotriazoles.

**[0044]** Los recubrimientos que comprenden filtros anti-UV del tipo mencionado anteriormente unidos covalentemente a dicho recubrimiento pueden prepararse especialmente mediante el uso de la técnica sol-gel y el empleo de uno o más precursores minerales, incluido un precursor mineral al que se une covalentemente un compuesto que absorbe en el intervalo ultravioleta.

**[0045]** Especialmente, un recubrimiento que comprende filtros anti-UV unidos covalentemente a su superficie puede obtenerse en las siguientes etapas:

(A2) un compuesto que absorbe radiación en el intervalo ultravioleta y que contiene un grupo funcional reactivo  $\text{R}^f$  se hace reaccionar con un alcóxido de silicio de la fórmula siguiente (I<sup>2</sup>):



en la que:

cada uno de los grupos R, que pueden ser idénticos o diferentes, es un grupo alquilo, típicamente un grupo metilo o etilo (en que los tres grupos OR son generalmente idénticos); y

$\text{R}^c$  es un grupo funcional complementario del grupo funcional reactivo  $\text{R}^f$  contenido en el compuesto que absorbe radiación en el intervalo ultravioleta que reacciona con dicho grupo funcional para formar un enlace covalente entre el compuesto que absorbe en el intervalo ultravioleta y el alcóxido de silicio, con lo que se forma un alcóxido de silicio de la fórmula (I) mencionada anteriormente:



en la que R tiene el significado indicado anteriormente y en la R' es un grupo que resulta de la reacción del grupo funcional R<sup>c</sup> con el compuesto que absorbe en el intervalo ultravioleta y contiene el grupo funcional reactivo R<sup>r</sup>;

y después

5

(B2) se lleva a cabo el recubrimiento sol-gel en la superficie interior del recipiente usando como precursor mineral el alcóxido de silicio (I) obtenido en la etapa (A2), preferentemente en asociación con un alcóxido de silicio de la fórmula Si(OR<sup>r</sup>)<sub>4</sub>, en la que cada uno de los grupos R<sup>r</sup>, que pueden ser idénticos o diferentes, denota un grupo alquilo, preferentemente alquilo o metilo.

10

**[0046]** Las etapas (A2) y (B2) se llevan a cabo preferentemente en las condiciones preferidas definidas para las etapas (A1) y (B1), empleadas dentro del alcance de la presente invención. En particular, el grupo funcional R<sup>r</sup> contenido en el compuesto que absorbe en el intervalo ultravioleta puede ser típicamente un grupo funcional hidroxilo -OH y entonces el grupo funcional R<sup>c</sup> contenido en el alcóxido de silicio (I<sup>1</sup>) es preferentemente un grupo funcional isocianato -C=N=O, en que estos dos grupos funcionales reaccionan para formar un enlace covalente carbamato entre el alcóxido de silicio y el compuesto que absorbe en el intervalo ultravioleta.

15

**[0047]** También en este caso, un alcóxido de silicio con una función isocianato muy adecuado en este contexto es 3-isocianatopropiltrióxido de silicio, de la fórmula (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>-Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NCO (ICPTEOS, mencionado anteriormente en este documento).

20

**[0048]** Además, en la etapa (B2), el recubrimiento obtenido por la técnica sol-gel se forma preferentemente usando, como precursor mineral, una mezcla del alcóxido de silicio de la fórmula (I), según se obtiene en la etapa (A2) y un alcóxido de silicio de la fórmula Si(OR<sup>r</sup>)<sub>4</sub>, en que dicho alcóxido adicional es preferentemente TEOS (tetraetóxido de silicio, de la fórmula Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>).

25

**[0049]** Independientemente de la naturaleza del recubrimiento interior presente en la superficie interior de un recipiente de acuerdo con la invención, el recubrimiento puede producirse por cualquier procedimiento conocido de por sí para la producción de un recubrimiento de este tipo. Para recipientes con una boca ancha (por ejemplo, un frasco de cuello ancho), pueden usarse generalmente la mayoría de las técnicas conocidas, especialmente técnicas de recubrimiento por pulverización. Más generalmente, también es posible usar los procedimientos conocidos de recubrimiento por centrifugación o, alternativamente, procedimientos de recubrimiento por inmersión, recubrimiento por flujo y recubrimiento capilar.

30

**[0050]** Para recipientes con un cuello estrecho o, más generalmente, para recipientes con superficies socavadas (es decir, recipientes que no pueden moldearse en una sola pieza, como botellas o viales), han de emplearse técnicas más específicas. El recubrimiento interior para tales recipientes puede producirse típicamente mediante una técnica de recubrimiento por centrifugación. En este contexto, preferentemente, el material gelificado obtenido a partir del precursor mineral (o un medio más fluido obtenido por una hidrólisis solo parcial del precursor mineral) se deposita en el recipiente, el cual se somete a un movimiento circular con respecto a uno de sus ejes, de modo que la composición introducida se deposita en la superficie interior de dicho recipiente. Otra técnica que puede usarse es el recubrimiento por pulverización, en el que se introduce en el recipiente una boquilla de inyección, a través de la cual se proyecta el material gelificado obtenido a partir del precursor mineral (o un medio más fluido obtenido por una hidrólisis solo parcial del precursor mineral) sobre la superficie interior del recipiente. Tales técnicas de recubrimiento por centrifugación y recubrimiento por pulverización son muy adecuadas para la producción de un recubrimiento interior en cualquier tipo en el recipiente, independientemente de su forma.

35

40

45

**[0051]** Según se ha resaltado anteriormente en la presente descripción, los recipientes de acuerdo con la presente invención son especialmente adecuados para el envasado de composiciones cosméticas y permiten el contacto directo entre el recubrimiento interior y la composición cosmética. De acuerdo con otro aspecto, este uso particular de los recipientes de la invención constituye otro objeto particular de la presente invención.

50

**[0052]** En este contexto, el recipiente de acuerdo con la invención es preferentemente un vial o una botella, preferentemente hechos de vidrio. Cuando se usa el término vidrio en la presente invención, preferentemente se refiere a un vidrio dihizocálcico, sodocálcico o de borosilicato, preferentemente a un vidrio del tipo III, especialmente del tipo usado convencionalmente para viales de perfume. Alternativamente, pueden usarse vidrios de monosilicato.

55

**[0053]** Los recipientes de la invención son especialmente adecuados para el envasado de composiciones cosméticas en forma de líquidos (perfumes, aceites, lociones, etc.), pero también son adecuados para el envasado

de otros tipos de formulaciones cosméticas, incluidos especialmente geles, cremas o, alternativamente, composiciones en forma de polvo. Los recipientes de la invención se usan en particular para el envasado de composiciones cosméticas a base de agua o de alcohol y se emplean ventajosamente para contener perfumes o, alternativamente, leches, cremas, geles, pastas y, más generalmente, cualquier otro producto cosmético.

5

**[0054]** Diversos aspectos y ventajas de la invención se describen en más detalle en los ejemplos ilustrativos descritos a continuación, en los que se han producido recubrimientos sol-gel en la superficie interior de viales hechos de vidrio sodocálcico y de borosilicato.

## 10 EJEMPLO 1

### Deposición de una película sol-gel preparada a partir de TEOS

**[0055]** En un primer ejemplo, se depositó un recubrimiento sol-gel en la superficie interior de un vial, en que el recubrimiento sol-gel se obtuvo por hidrólisis de tetraetoxisilano, TEOS.

**[0056]** Se introdujeron 2 ml de TEOS en un vaso de precipitados y después 0,5 ml de etanol y la mezcla se agitó durante un minuto. A la mezcla así obtenida se le añadió gota a gota y con agitación una disolución de ácido clorhídrico obtenida mediante la adición de una gota de HCl al 35 % a 0,5 ml de agua destilada.

20

**[0057]** Una vez finalizada la adición del ácido, la mezcla se siguió agitando durante 24 horas.

**[0058]** De este modo se obtuvo un gel de sílice.

**[0059]** Este gel se usó para cubrir la superficie interior de un vial que se había limpiado previamente en un baño de etanol y lavado después con agua. Con este fin, el gel se depositó en la superficie interior del vial por recubrimiento por centrifugación; a continuación, la película resultante se secó entonces durante cinco minutos y después durante dos horas a 160 °C. Ha de señalarse que la deposición puede llevarse a cabo también por técnicas de recubrimiento por pulverización o, alternativamente, mediante recubrimiento por centrifugación, por inmersión, por flujo o capilar.

30

## EJEMPLO 2

### Deposición de una película sol-gel obtenida a partir de una mezcla de precursores TEOS+PhTES+GPTES

35

**[0060]** En el ejemplo, se produjo un gel a partir de tres silanos diferentes, a saber, TEOS como se usó en el ejemplo 1, PhTES (feniltrietoxisilano) y GPTES (3-(glicidilpropil)trietoxisilano).

**[0061]** El gel se preparó en las condiciones siguientes:

40

0,2 ml de TEOS, 0,34 ml de GPTES y 0,5 ml de PhTES se introdujeron en un vaso de precipitados y después se añadieron 5,25 ml de etanol a la mezcla así formada.

**[0062]** Una disolución de HCl obtenida por la adición de una gota de HCl al 35 % a 0,2 ml de agua destilada se añadió después gota a gota a la mezcla a temperatura ambiente (25 °C) y con agitación. Una vez finalizada la adición, la mezcla se siguió agitando durante cinco minutos. A continuación se añadió una gota de una disolución de amonio al 20 % y un pigmento Microlith (pigmento comercializado por CIBA) y se continuó la agitación durante otros 10 minutos.

45

**[0063]** El gel resultante se usó para cubrir la superficie interior de un vial que se había limpiado previamente en un baño de etanol y lavado después con agua. Con este fin, el gel se depositó en la superficie interior del vial por recubrimiento por centrifugación y la película resultante se secó después durante dos días y se trató térmicamente a 160 °C durante dos horas.

50

## 55 EJEMPLO 3

### Deposición de una película sol-gel que comprende un agente colorante

**[0064]** En este ejemplo, se produjo un recubrimiento que comprendía un agente colorante (agente colorante

rojo DR1, "rojo disperso 1") en la superficie interior de un vial de vidrio.

**[0065]** Con este fin se llevó a cabo el protocolo siguiente.

5 **[0066]** En una máquina para la preparación de comprimidos con cuello ancho y una capacidad de 100 ml se hicieron reaccionar 1,24 ml de ICPTEOS durante 24 horas a 70 °C con 145 mg de DR1 en 21,1 ml de piridina, en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y con agitación.

10 **[0067]** La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y a continuación se añadieron 3,8 ml de TEOS (tetraetoxisilano, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) y 25,3 ml de etanol, con agitación.

**[0068]** La mezcla así producida se siguió agitando durante 10 minutos.

15 **[0069]** A continuación se añadió gota a gota a la mezcla una disolución de HCl obtenida por mezcla de 11 µl de una disolución de HCl al 35 % (11 M) con 1,5 ml de agua destilada, a temperatura ambiente (25 °C) y con agitación continua. Una vez finalizada la adición se continuó la agitación durante 45 minutos, con lo que se obtuvo un gel que incluía el agente colorante DR1 unido covalentemente a la sílice sintetizada. El gel resultante se usó para cubrir la superficie interior de un vial que se había limpiado previamente en un baño de etanol y lavado después con agua. Con este fin, el gel se depositó en la superficie interior del vial por recubrimiento por centrifugación y la  
20 película resultante se secó después durante dos horas a 80 °C.

#### **EJEMPLO 4**

##### **Deposición de una película sol-gel que comprende un absorbente de UV (benzofenona)**

25

**[0070]** En este ejemplo, se produjo un recubrimiento que comprendía un filtro anti-UV en la superficie interior de un vial de vidrio de acuerdo con el protocolo siguiente.

30 **[0071]** En una máquina para la preparación de comprimidos con cuello ancho y una capacidad de 100 ml se hicieron reaccionar 1,24 ml de ICPTEOS (3-isocianatopropiltrióxosilano, de la fórmula (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si-(CH)<sub>3</sub>-NCO) durante 24 horas a 70 °C con 0,4 g de 2-hidroxi-4-m etoxibenzofenona en 21,1 ml de piridina, en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> y con agitación.

35 **[0072]** La mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y a continuación se añadieron 3,8 ml de TEOS (tetraetoxisilano, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) y 25,3 ml de etanol, con agitación.

**[0073]** La mezcla así producida se siguió agitando durante 10 minutos.

40 **[0074]** A continuación se añadió gota a gota a la mezcla una disolución de HCl obtenida por mezcla de 11 µl de una disolución de HCl al 35 % (11 M) con 1,5 ml de agua destilada, a temperatura ambiente (25 °C) y con agitación continua. Una vez finalizada la adición se continuó la agitación durante 45 minutos, con lo que se obtuvo un gel que incluía benzofenona unida covalentemente a la sílice sintetizada.

45 **[0075]** El gel resultante se usó para cubrir la superficie interior de un vial que se había limpiado previamente en un baño de etanol y lavado después con agua. Con este fin, el gel se depositó en la superficie interior del vial por recubrimiento por centrifugación y la película resultante se secó después durante dos horas a 80 °C.

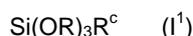
## REIVINDICACIONES

1. Recipiente que tiene en toda o parte de su superficie interior un recubrimiento a base de un óxido mineral obtenido por deposición de un sol-gel, con un cuerpo transparente y **caracterizado porque** dicho recubrimiento presente en la superficie interior de dicho recipiente transparente es un recubrimiento que está coloreado o tiene un aspecto visual diferente del cuerpo del recipiente y es visible a través del cuerpo del recipiente y **caracterizado porque** dicho recubrimiento coloreado está funcionalizado por un agente colorante fijado a la superficie del recubrimiento por medio de un enlace covalente.

10 2. Recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en que el recubrimiento presente en la superficie interior del recipiente se obtiene llevando a cabo las etapas siguientes:

(A1) un agente colorante que contiene un grupo funcional reactivo  $R^f$  se hace reaccionar con un alcóxido de silicio de la fórmula siguiente (I<sup>1</sup>):

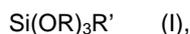
15



en la que:

20 cada uno de los grupos R, que pueden ser idénticos o diferentes, es un grupo alquilo; y  $R^c$  es un grupo funcional complementario del grupo funcional reactivo  $R^f$  que contiene el agente colorante, que reacciona con dicho grupo funcional para formar un enlace covalente entre el agente colorante y el alcóxido de silicio, con lo que se forma un alcóxido de silicio de la fórmula (I) mencionada anteriormente:

25



en la que R tiene el significado indicado anteriormente y en la que  $R'$  es un grupo que resulta de la reacción del grupo funcional  $R^c$  con el agente colorante que contiene el grupo funcional reactivo  $R^f$ ;

30 y después

(B1) se lleva a cabo la deposición del sol-gel en la superficie interior del recipiente usando como precursor mineral el alcóxido de silicio (I) obtenido en la etapa (A1), preferentemente en asociación con un alcóxido de silicio de la fórmula  $\text{Si}(\text{OR}'')_4$ , en la que cada uno de los grupos  $R''$ , que pueden ser idénticos o diferentes, denota un grupo alquilo, preferentemente alquilo o metilo.

35

3. Recipiente de acuerdo con la reivindicación 2, en que el grupo funcional  $R^f$  contenido en el agente colorante es un grupo funcional hidroxilo -OH y en que el grupo funcional  $R^c$  contenido en el alcóxido de silicio (I<sup>1</sup>) es un grupo funcional isocianato -C=N=O, en que el alcóxido de silicio (I<sup>1</sup>) es preferentemente 3-isocianatopropiltrióxidosilano, de la fórmula  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NCO}$ .

40

4. Recipiente de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3, en que, en la etapa (B1), el recubrimiento obtenido por la técnica sol-gel se produce usando, como precursor mineral, una mezcla del alcóxido de silicio de la fórmula (I), según se obtiene en la etapa (A1), con tetraetoxisilano de la fórmula  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

45

5. Recipiente de acuerdo con la reivindicación 1, en que el recubrimiento presente en la superficie interior del recipiente comprende partículas que modifican las propiedades de absorción, reflexión o refracción de la luz, en que las partículas están atrapadas dentro de la estructura de óxido mineral del recubrimiento.

50 6. Recipiente de acuerdo con la reivindicación 5, en que las partículas presentes en el recubrimiento comprenden:

- partículas de pigmentos coloreados,
- partículas de nácar y/o

55

- partículas metálicas.

7. Recipiente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que el cuerpo del recipiente está hecho de vidrio.

8. Recipiente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el recipiente es un vial o una botella.
9. Uso de un recipiente de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 para el envasado de una composición cosmética.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, en que la composición cosmética es una composición en forma líquida, una composición a base de agua, una composición alcohólica o una composición acuosa-alcohólica.