

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 180**

51 Int. Cl.:

C03C 8/00 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2014 PCT/IB2014/058631**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.08.2014 WO14118708**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2014 E 14714328 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2951132**

54 Título: **Método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco**

30 Prioridad:

29.01.2013 IT MI20130125

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.10.2017

73 Titular/es:

**BORMIOLI LUIGI S.P.A. (100.0%)
Viale Europa, 72/A
43122 Parma, IT**

72 Inventor/es:

BARATTA, SIMONE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 637 180 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

Método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco

La presente invención se refiere a un método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco, tal como, por ejemplo, una botella, un recipiente o un vaso.

- 5 La presente invención se aplica al campo de la producción de artículos de vidrio, en particular de recipientes, que comprenden revestimientos de superficie con fines decorativos o funcionales.

10 En el campo de la producción de bienes de consumo previstos para ser envasados en recipientes de vidrio, tales como por ejemplo, productos cosméticos, productos de perfumes o alimentos, surge la necesidad de tener recipientes caracterizados por un aspecto estético capaz de captar la atención del consumidor. Realmente, el aspecto estético de un recipiente puede tener un impacto considerable en las opciones de compra del consumidor del producto.

Surge una necesidad análoga en la industria de utensilios para la mesa, es decir, la industria de los objetos de vidrio en general para uso doméstico, tal como recipientes para conservar alimentos, recipientes de decantación de vino (llamados, "decantadores"), vasos, objetos decorativos etc.

- 15 En la técnica anterior se conocen diferentes métodos para decorar la superficie interior de un recipiente de vidrio o recipiente hecho de cualquier otro material transparente o traslúcido (p. ej., resina de termoplástico), que sin embargo, pone de manifiesto varios inconvenientes.

20 En el caso de los recipientes para productos de alimentación, cosméticos o perfumes, el revestimiento decorativo aplicado en la cavidad interior del recipiente se pretende que permanezca en contacto con el producto incluso durante periodos de tiempo extremadamente largos. Por lo tanto, debería hacerse usando materiales que tengan características tales como: (i) el revestimiento no libera sustancias que puedan migrar al producto, alterando así su calidad, haciéndolo peligroso para el usuario en el peor de los casos; (ii) el revestimiento permanece inalterado incluso después de contacto largo con sustancias químicamente agresivas, tales como, por ejemplo, compuestos alcohólicos contenidos en perfumes o en bebidas alcohólicas (p. ej., whisky, grapa, etc.); (iii) el revestimiento previene la migración de sustancias que proceden del material que forma el recipiente al producto.

25 Además, en el caso de recipientes de vidrio para productos de alimentación y objetos para la mesa, el revestimiento interior también debería ser capaz de resistir el contacto con productos a alta temperatura (p. ej., bebidas calientes) y repetidos lavados con agentes alcalinos (posiblemente usando instrumentos abrasivos tales como por ejemplo cepillos y esponjas), así como la acción abrasiva que podría ejercerse fregando instrumentos de cocina tales como cubertería, ollas, etc.

Los métodos para la decoración interior de los recipientes de vidrio y, más en general, de cuerpos de vidrio huecos, conocidos en el estado de la técnica, se basan en la aplicación de composiciones de revestimiento en fase líquida o sólida por pulverización.

35 El documento EP 1599295 A1, por ejemplo, describe un método para la decoración interior de botellas hechas de vidrio o material termoplástico, en particular para perfumes, en los que se pulveriza una composición de revestimiento líquida o en polvo en la cavidad de la botella mediante una boquilla de pulverización. La composición de revestimiento se basa en resinas epoxídicas, de poliuretano, acrílicas, polietileno y poliéster. Sin embargo, debido a la composición química de estas resinas, el revestimiento aplicado no tiene la resistencia adecuada frente al contacto prolongado con las sustancias de alcohol típicamente presentes en los perfumes. Además, cuando el revestimiento se aplica por pulverización de la resina en forma de polvo, también surge la necesidad de usar un dispositivo de succión para extraer el exceso de composición pulverizada del recipiente. Esta solución solo permite la aplicación de revestimientos uniformes y continuos sobre la superficie interior entera de la botella, pero impide la aplicación del revestimiento en una parte limitada de la superficie interior o el crear patrones decorativos con matices o patrones en formas irregulares.

45 Además, los revestimientos obtenidos partiendo de composiciones en polvo tienen un grado de adherencia limitado al vidrio. La poca adherencia del revestimiento facilita la formación de interespacios entre este último y las paredes del recipiente, en los que se puede acumular humedad, aumentando así el riesgo de alterar o contaminar el producto contenido en los mismos y un daño estético debido a la interacción del vidrio con el agua que causa que salga sosa. Dichos sucesos pueden requerir la adopción de medidas preventivas, tales como el uso de bolsas de papel especial para contener el producto envasado, que se colocan dentro del recipiente, obtenido usando un material adecuado para garantizar el contacto prolongado y seguro con el mismo (véase por ejemplo, el documento US 2008/0011778) o procedimientos preventivos para hacer la superficie del vidrio inerte.

55 Incluso el documento EP 2135523 A1 describe un método para la decoración interior de botellas de vidrio o plástico, en particular de botellas de perfume, en el que se pulveriza una composición de revestimiento líquida en la cavidad de la botella a través de una boquilla de pulverización. En este caso, el revestimiento aplicado está constituido de un polímero inorgánico con matriz de silicón (es decir, un material similar al vidrio sintético) obtenido

por un procedimiento de sol-gel. Además de tener una función decorativa, dicho revestimiento está en contacto directo con el producto, frente al que tiene la función de una barrera con respecto a la migración de sustancias no deseadas que proceden del recipiente o cualquier capa subyacente del revestimiento. El método descrito en esta solicitud de patente no es fácil de aplicar a nivel industrial y requiere periodos de implementación bastante largos. La formación del revestimiento por un procedimiento de sol-gel requiere de hecho un control preciso de las condiciones del procedimiento, tanto cuando se forma el gel mineral como en la etapa posterior de policondensación. Además, los revestimientos obtenidos usando los polímeros inorgánicos descritos en el documento EP 2135523 A1 son poco resistentes a la abrasión, debido a la presencia de pigmentos dentro de la reticulación del polímero que desestabilizan su estructura.

El documento FR 2889485 A1 describe un método para la decoración interior de botellas hechas de vidrio o material termoplástico, en particular botellas de perfume, en el que una laca líquida o en polvo se pulveriza en la cavidad de la botella por una boquilla de pulverización. Durante o después de la pulverización de la laca, la botella se puede someter a un campo magnético, para obtener así una decoración más uniforme a lo largo de toda la superficie interior del recipiente. Después de la aplicación del revestimiento, el recipiente se somete a un tratamiento térmico para calentar la laca. El revestimiento descrito en este documento se indica que es compatible con el contacto prolongado con productos cosméticos o perfumes. Sin embargo, el documento FR 2889485 A1 no proporciona ninguna información relacionada con la composición química de la laca usada.

Un objeto de la presente invención es superar los inconvenientes indicados en el estado de la técnica.

En particular, un objeto específico de la presente invención es proporcionar un método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco con un revestimiento que tenga una mejor resistencia a la agresión por sustancias químicas, incluso calientes, y una mejor resistencia a la abrasión.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco, que permita obtener una amplia variedad de patrones decorativos.

Un objeto adicional de la presente invención es proporcionar un método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco, que sea fácil de fabricar y aplicar en la producción de artículos de vidrio dirigidos a diferentes campos de uso.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco, que comprende las etapas de:

(a) aplicar mediante un dispositivo de pulverización, en al menos una superficie interior de dicho cuerpo hueco al menos una composición de revestimiento en forma de una dispersión líquida, que comprende al menos una frita de vidrio y al menos un agente dispersante polimérico, estando presente dicho agente en una cantidad tal que dicha composición tiene un índice tixotrópico, como se define en lo sucesivo, menor de 200 segundos; estando dicho cuerpo hueco y dicho dispositivo de pulverización en movimiento uno con respecto al otro, comprendiendo dicho movimiento mantener dicho cuerpo hueco en rotación sobre sí mismo durante la aplicación de dicha composición de revestimiento.

(b) someter dicha superficie interior que comprende dicha composición de revestimiento a un tratamiento térmico, para así obtener una capa de revestimiento vitrificado.

El método según la invención se basa en la aplicación de una composición de revestimiento en forma líquida sobre la superficie interior de un cuerpo de vidrio hueco. La composición de revestimiento comprende al menos una frita de vidrio y al menos un agente dispersante polimérico. Dicha composición, debido al posterior tratamiento térmico, conduce a la formación de una capa de revestimiento de vidrio, posiblemente coloreada, que se adhiere firmemente a la superficie del cuerpo hueco.

El método de revestimiento según la presente invención se aplica a cuerpos de vidrio huecos que tienen al menos una abertura hacia el exterior. Son particularmente preferidos los recipientes hechos enteramente de vidrio o recipientes que comprenden al menos un cuerpo de vidrio hueco.

El método es aplicable a tipos de vidrio comunes, tales como vidrios de sosa y cal y de borosilicato. Son particularmente preferidos los vidrios adecuados para resistir frente a la cocción de alimentos y en contacto con sustancias a alta temperatura con fines de alimentación.

La composición de revestimiento comprende al menos una frita de vidrio y al menos un agente dispersante polimérico.

Una frita de vidrio es un óxido mixto o mezcla de óxidos. La frita se puede preparar sometiendo uno o más ingredientes en polvo a fusión. El producto fundido después se enfría para obtener vidrio. Después el vidrio se muele para obtener la frita de vidrio. La temperatura de fusión varía en función de la composición química de la frita. Típicamente, la temperatura de fusión está comprendida en el intervalo entre aproximadamente 750°C - 1400°C. En general, los elementos usados para preparar la frita están en forma de óxido o carbonato.

De acuerdo con la presente invención, en la composición de revestimiento puede haber presente una o más fritas de vidrio, preferiblemente en una cantidad comprendida en el intervalo de 50-80% en peso con respecto al peso total de la composición de revestimiento, más preferiblemente en el intervalo entre 55-70% en peso.

5 Preferiblemente, la frita es del tipo silicato o borosilicato. Preferiblemente, la frita comprende uno o más de los siguientes elementos en forma iónica: Si, Na, P, Ca, K, Ti, Zn, Ba, Bi, Pb y B.

Más preferiblemente, la frita comprende al menos Si, Zn, B, Ca y Ba.

Preferiblemente, la frita no contiene metales pesados (p. ej., plomo).

10 La concentración de elementos diferentes del oxígeno en la frita puede variar en intervalos grandes. Un ejemplo preferido de la frita tiene la composición química indicada a continuación, donde la concentración de los elementos se expresa en términos del correspondiente óxido y los porcentajes indicados son porcentajes en peso con respecto al peso total de la frita:

SiO ₂	30-45%,
Na ₂ O	1-4%,
P ₂ O ₅	0-1%,
15 CaO	2-6%,
K ₂ O	2-6%,
TiO ₂	4-9%,
ZnO	8-18%,
BaO	0-2%,
20 Bi ₂ O ₃	2-6%,
B ₂ O ₃	10-20%.

La concentración de cada uno de los óxidos mencionados se debe considerar independientemente variable de la concentración de los otros óxidos presentes en la frita.

25 La frita puede ser coloreada. Para este fin, se pueden añadir uno o más pigmentos durante la preparación de la frita. El coloreado también se puede obtener añadiendo un compuesto precursor del pigmento a la mezcla de compuestos sometida a fusión. Debido al tratamiento de fusión, el precursor se transforma en un pigmento capaz de colorear la frita. Los pigmentos añadidos a la frita producen revestimientos vítreos coloreados traslúcidos.

30 Con el fin de obtener un revestimiento de vidrio coloreado, también se pueden añadir uno o más pigmentos en la composición de revestimiento por separado de la frita. En este caso, el revestimiento coloreado aplicado al vidrio hueco es opaco.

35 Típicamente, el pigmento se añade a la composición de revestimiento en una cantidad tal para que tenga una concentración comprendida en el intervalo entre 1-35% en peso, preferiblemente 5-20% en peso, con respecto al peso total de la composición de revestimiento aplicada. El tamaño de grano del pigmento preferiblemente está comprendido en el intervalo entre 1-50 micrómetros, más preferiblemente en el intervalo entre 5-25 micrómetros, incluso más preferiblemente en el intervalo entre 2-8 micrómetros. Los pigmentos con el tamaño de grano menor serán preferidos en cuanto que tienen una mayor capacidad de coloreado cuando se usan en concentraciones bajas y, durante la vitrificación conducen a revestimientos con resistencia química y mecánica mucho mayor que los revestimientos de la técnica anterior.

40 La composición de revestimiento según la presente invención puede comprender uno o más agentes dispersantes poliméricos.

El agente dispersante polimérico realiza principalmente la tarea de llevar la frita y posiblemente el pigmento (y otros aditivos posiblemente presentes) a la superficie del vidrio que se va a revestir, garantizando así su dispersión óptima en el mismo.

45 Además, el agente dispersante polimérico confiere a la composición de revestimiento la fluidez requerida durante la aplicación junto con la capacidad de coagular rápidamente una vez se ha aplicado sobre el vidrio.

El agente dispersante polimérico se puede seleccionar de entre diferentes tipos de resinas.

En una primera realización, dicho agente es una resina termoplástica policarboxílica, es decir, una resina obtenida partiendo de monómeros que contienen los grupos carboxílicos.

50 Las resinas particularmente preferidas son resinas de poliéster, resinas acrílicas, resinas de amida y resinas vinílicas, del tipo usado en general para producir composiciones de barnizado y revestimientos.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderado de las resinas mencionadas está en el intervalo entre 20000 - 100000 g/mol, preferiblemente 25000 - 45000 g/mol.

Preferiblemente, el índice de polidispersidad es mayor que 1.

Un ejemplo de una resina que se puede usar para los fines de la presente invención es la resina disponible en el mercado con el nombre comercial de HYDROL® 77/131, producida por la empresa CHIMICOLOR INDUSTRIA CHIMICAS.r.l.

- 5 En una realización preferida adicional, el al menos un agente dispersante polimérico se selecciona de entre las resinas de celulosa, más preferiblemente de entre éteres de celulosa, ésteres de celulosa y mezclas de los mismos.

10 Los éteres y ésteres de celulosa son derivados de la celulosa obtenidos por sustitución parcial o total de los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo de la celulosa respectivamente por grupos alquilo o acilo (ésteres orgánicos).

Los ésteres del tipo inorgánico se pueden obtener por sustitución de los átomos de hidrógeno mencionados por grupos nitro (-NO₂; nitrocelulosa) y grupos azufre (-SO₃H; sulfato de celulosa).

En el caso de los éteres de celulosa, los grupos alquilo preferidos son: metilo, etilo y propilo.

15 Los grupos alquilo también incluyen los grupos hidroxialquilo (por ejemplo, hidroximetilo, hidroxietilo, hidroximetiletilo, hidroxipropilmetilo) y carboxialquilo.

En el caso de los ésteres de celulosa, los grupos acilo preferidos son acetilo, propionilo, butirilo.

Preferiblemente, los éteres y ésteres orgánicos de celulosa usados para la presente invención contienen grupos alquilo y acilo que tienen entre 1 y 4 átomos de carbono (C₁-C₄).

Los éteres de celulosa también pueden contener diferentes grupos alquilo.

20 Los éteres y ésteres de celulosa también pueden ser éteres mixtos, es decir, polímeros que contienen grupos alquilo y acilo en diferentes proporciones.

Preferiblemente, el peso molecular medio ponderado de los éteres y ésteres de celulosa que se pueden usar para la presente invención, está en el intervalo entre 70000 - 500000 (g/mol).

Preferiblemente, el índice de polidispersidad es mayor que 1.

25 Preferiblemente, el agente dispersante polimérico es sustancialmente soluble en el fluido vehículo de la composición de revestimiento.

30 La solubilidad de los éteres y ésteres de celulosa en agua o en un disolvente orgánico depende al menos parcialmente del grado de sustitución, es decir, del número medio de grupos sustituyentes unidos a cada anillo glucosídico (si los tres átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo disponibles están intercambiados, el grado de sustitución es equivalente a 3; si el número de átomos de hidrógeno sustituidos en cada anillo glucosídico es en promedio equivalente a 2, el grado de sustitución es equivalente a 2; etc.).

Preferiblemente, los éteres y ésteres de celulosa tienen un grado de sustitución en el intervalo entre 0,5 - 2,2, más preferiblemente en el intervalo entre 1 - 2.

35 Los éteres y ésteres de celulosa se pueden preparar de acuerdo con métodos de síntesis conocidos en el estado de la técnica y están disponibles en el mercado.

La fracción sólida de la composición de revestimiento está dispersa en un fluido vehículo líquido. El fluido vehículo líquido preferiblemente es agua. Sin embargo, también se pueden usar los disolventes orgánicos, posiblemente en mezcla, típicamente usados en la industria de pinturas.

40 La composición de revestimiento también puede comprender aditivos comunes usados para preparar pinturas y esmaltes, tales como tensioactivos, estabilizantes de dispersión, promotores de unión, modificadores de la reología, modificadores tixotrópicos, densificadores, diluyentes, etc.

45 La composición de revestimiento se prepara mezclando los componentes en las relaciones en peso deseadas en agua o cualquier otro fluido vehículo líquido hasta obtener una dispersión homogénea. Típicamente, la frita se añade a una dispersión líquida de la resina junto con los posibles pigmentos y otros aditivos. En general, la mezcla se lleva a cabo a temperatura ambiente.

50 Dado que, después de aplicación, la composición de revestimiento se somete a un tratamiento térmico a una temperatura comprendida en el intervalo entre 450-800°C (tratamiento de vitrificación), es importante que el grado de dilatación y contracción al que se somete durante las etapas de calentamiento y enfriamiento sea comparable con las del vidrio sobre el que se aplica. Por lo tanto, esto de hecho también evita tensiones entre las superficies de los dos materiales que pueden conducir a la aparición de defectos en el revestimiento. Para este fin, el revestimiento

- preferiblemente tiene un coeficiente de dilatación térmica lineal comprendido en el intervalo entre $50-90 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, preferiblemente $60-80 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, incluso más preferiblemente $65-75 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, correspondiendo dicho intervalo al intervalo de dilatación térmica lineal del vidrio usado más habitualmente para la producción de recipientes para el envasado de alimentos, productos cosméticos, etc. El coeficiente de dilatación térmica lineal se mide en la fracción sinterizada sólida de la composición de revestimiento de acuerdo con la norma ISO 7991:1987.
- El coeficiente de dilatación térmica del revestimiento se puede variar, por ejemplo, modificando la concentración de los componentes usados para preparar la frita o las concentraciones de la frita y los posibles pigmentos en la composición de revestimiento.
- Como se describe mejor en lo sucesivo, la composición de revestimiento se puede aplicar en forma de una dispersión líquida a través de boquillas de pulverización introducidas en el cuerpo de vidrio hueco. La técnica de pulverización, combinada con el uso de una composición de revestimiento en forma líquida, permite aplicar un revestimiento uniforme en solo una parte de la superficie interior del cuerpo de vidrio hueco.
- Para una aplicación eficaz y precisa por pulverización, la viscosidad de la composición aplica está comprendida preferiblemente en el intervalo entre 1-50 Pa.s, preferiblemente 2-40 Pa.s, preferiblemente 5-30 Pa.s, más preferiblemente 8-20 Pa.s. Para los fines de la presente invención, la viscosidad de la composición de revestimiento se considerará medida a 20°C de acuerdo con la norma DIN 53013.
- La densidad de la composición de revestimiento típicamente varía en el intervalo entre 1,5-2,5 kg/dm³.
- La tensión superficial de la composición de revestimiento preferiblemente varía en el intervalo entre 10-100 mN/m.
- Además, desde un punto de vista reológico es importante que la composición de revestimiento tenga un comportamiento tixotrópico de modo que sea fácilmente pulverizada, y simultáneamente, sea rápidamente coagulada una vez aplicada sobre la superficie que se va a revestir. En particular, con el fin de evitar la aparición de imperfecciones en el revestimiento (p. ej., goteo), la composición de revestimiento debe tener una viscosidad tal que sea distribuida rápidamente sobre la superficie de aplicación cuando, por ejemplo, el cuerpo hueco que se va a revestir se mantiene rotando sobre sí mismo. Al mismo tiempo, tras la terminación de las fuerzas mecánicas que operan sobre la composición de revestimiento que derivan de la presión de pulverización y la rotación del cuerpo de vidrio, la composición de revestimiento debe poder recuperar la viscosidad inicial (antes de la aplicación) que coagula rápidamente.
- El comportamiento tixotrópico de una composición de revestimiento se puede evaluar midiendo la tendencia de su valor de la viscosidad a lo largo del tiempo. Un índice de referencia del comportamiento tixotrópico de una composición de revestimiento, por ejemplo, viene dado por el periodo de tiempo requerido para que la viscosidad de una composición de revestimiento, que se ha sometido a agitación en condiciones previamente establecidas, vuelva a tener la viscosidad inicial tras terminar la agitación.
- Preferiblemente, la composición de revestimiento según la presente invención, si se somete a agitación a temperatura ambiente (20°C) en un mezclador mecánico (velocidad de rotación de aproximadamente 300 rpm; muestra de 1 litro) durante 2 minutos, usa un periodo de tiempo menor que o equivalente a 60 segundos para recuperar al menos 50% de la viscosidad perdida debido a la tensión de cizalladura impartida por el mezclamiento, es decir, para volver a un valor de viscosidad equivalente a al menos 50% el valor calculado en la composición de revestimiento en ausencia de agitación (en las mismas condiciones de medición). Para el propósito de la presente invención, este índice se indica como el "índice tixotrópico" de la composición de revestimiento.
- Típicamente, el índice tixotrópico de la composición de revestimiento es menor que o igual a 200 segundos, preferiblemente menor que o igual a 100 segundos, más preferiblemente menor que o igual a 60 segundos. Preferiblemente, el índice tixotrópico es mayor que o igual a 10 segundos, más preferiblemente mayor que o igual a 30 segundos.
- Además, la composición de revestimiento tiene una viscosidad mayor que 10 Pa.s, medida con un viscosímetro Brookfield a 20°C y a una velocidad de rotación de 10 rpm, y una viscosidad menor que 5 Pa.s, medida usando el mismo instrumento, a la misma temperatura y a una velocidad de rotación de 100 rpm.
- La viscosidad de la composición de revestimiento que se va a aplicar y su comportamiento tixotrópico se pueden seleccionar en función de las características químicas del vidrio que se va a revestir y la forma geométrica del cuerpo hueco.
- Afecta al comportamiento tixotrópico la cantidad de agente dispersante polimérico presente en la composición, además de la cantidad de sólidos.
- El agente dispersante polimérico está presente en la composición de revestimiento en una cantidad comprendida en el intervalo de 1-20% en peso con respecto al peso en conjunto de la composición de revestimiento, preferiblemente 5-15% en peso.

- De acuerdo con el método de la presente invención, después de la aplicación de la composición de revestimiento, la superficie cubierta por esta última se somete a un tratamiento térmico de vitrificación. El tratamiento térmico preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo entre 450-800°C, más preferiblemente 500-700°C. La temperatura de tratamiento se selecciona principalmente como una función de la composición química del revestimiento usado.
- 5 Durante el tratamiento de vitrificación la fritada se funde, adhiriéndose a la superficie del cuerpo de vidrio hueco formando la capa de revestimiento de vidrio. Al mismo tiempo, el agente dispersante polimérico se descompone térmicamente.
- 10 Dado que una evaporación demasiado rápida del disolvente podría conducir a defectos en el revestimiento (o incluso a la rotura del vidrio), es preferible someter el cuerpo de vidrio revestido a un calentamiento progresivo para alcanzar la temperatura deseada para el tratamiento de vitrificación. Preferiblemente, el tratamiento de vitrificación está precedido de una etapa de secado de la composición de revestimiento aplicada, que comprende el calentamiento del cuerpo de vidrio revestido a una temperatura comprendida en el intervalo entre 150-250°C. En esta etapa, también se facilita el movimiento hacia fuera de residuos volátiles de la carbonización de la resina orgánica.
- 15 La duración del secado y tratamiento térmico de vitrificación se selecciona en función de la composición química de la composición de revestimiento y la cantidad aplicada de la misma. Típicamente, la duración del tratamiento de secado preferiblemente es de aproximadamente 15-30 minutos; la duración del tratamiento de vitrificación preferiblemente es de aproximadamente 40 minutos.
- 20 En una primera realización de la presente invención, el revestimiento de vidrio se puede aplicar directamente sobre la superficie interior del cuerpo de vidrio hueco.
- En una segunda realización, el revestimiento se puede aplicar sobre uno o más revestimientos intermedios posibles (decorativo o funcional) aplicados previamente sobre la superficie interior del cuerpo de vidrio hueco.
- 25 Los revestimientos intermedios pueden ser revestimientos vítreos obtenidos usando composiciones de revestimiento de acuerdo con la presente invención o revestimientos obtenidos usando materiales convencionales (en este último caso, aplicable tanto en estado líquido como en estado sólido). El revestimiento de vidrio más externo, es decir, el que puede ponerse en contacto con el producto garantiza realmente que no hay migración sustancial hacia el producto de sustancias no deseadas procedentes de las capas intermedias, independientemente de la composición química de estas últimas.
- 30 Además, con el fin de obtener efectos estéticos particulares, se puede aplicar, uno sobre otro, dos o más revestimientos de vidrio de acuerdo con la presente invención que tienen diferente composición química (por ejemplo, revestimientos de diferente color). En este caso, después de la aplicación de cada revestimiento, se puede llevar a cabo un tratamiento de vitrificación térmico para formar el correspondiente revestimiento vítreo.
- 35 Alternativamente, las dos o más capas de composición de revestimiento se pueden aplicar sucesivamente, sin realizar tratamientos de vitrificación intermedios (aplicación de "húmedo sobre húmedo") y llevar a cabo un solo tratamiento de vitrificación térmico final.
- Además, la composición química particular del revestimiento de la presente invención es compatible con la aplicación de revestimientos adicionales, por ejemplo, por la técnica de serigrafía usada habitualmente en la decoración de los artículos de vidrio.
- 40 En particular, si se requiere una resistencia mecánica particularmente alta del cuerpo de vidrio hueco o en el caso de revestimientos aplicados sobre un vidrio con composición química escasamente estable (es decir, con tendencia a la migración a la superficie de metales), el vidrio revestido se puede someter a procedimientos de templado químico.
- La aplicación de la composición de revestimiento sobre la superficie interior de un cuerpo de vidrio hueco se puede llevar a cabo usando las técnicas conocidas en la materia tanto de forma manual como en forma automática.
- 45 La composición de revestimiento se aplica preferiblemente usando técnicas de pulverización. Para dicho fin, se pueden usar dispositivos de pulverización usados convencionalmente en la industria de pinturas (p. ej., dispositivos del tipo "mezcla con aire" o "sin aire"). Los dispositivos de pulverización se proporcionan con boquillas en el extremo con dimensiones tales que se puedan introducir en el cuerpo de vidrio hueco y dirigir hacia la superficie que se pretende revestir.
- 50 En relación con esto, debe observarse que la pulverización de la composición de revestimiento, aunque produce un chorro de gotas diminutas en el cuerpo de vidrio hueco, no requiere necesariamente la distribución no controlada de la composición en todo el volumen disponible. El ajuste de forma adecuada de la cantidad dispensada de composición, su viscosidad y la presión de dispensación, permiten realmente obtener una pulverización direccional, es decir, una pulverización capaz de implicar sustancialmente solo una porción limitada de la superficie interior del cuerpo hueco.

Además, si el dispositivo de pulverización y el cuerpo de vidrio hueco estén en movimiento uno con respecto a otro durante la pulverización de la composición de revestimiento, se pueden obtener efectos decorativos de matices o con forma geométrica irregular. Además, el aprovechar el movimiento mutuo del dispositivo de pulverización y el cuerpo de vidrio hueco permite aplicar un revestimiento uniforme y continuo sustancialmente sobre toda la superficie interior del cuerpo hueco. En particular, el mantener el cuerpo de vidrio hueco en rotación sobre sí mismo durante la aplicación (el llamado revestimiento por rotación), permite obtener una distribución muy homogénea y localizada de las gotas de la composición de revestimiento pulverizada.

La aplicación de la composición de revestimiento se puede llevar a cabo a temperatura ambiente, es decir, sin precalentamiento de la composición de revestimiento o la superficie de vidrio que se va a revestir.

Con el fin de hacer que la composición de revestimiento se adhiera más al vidrio, se puede precalentar la composición o la superficie de vidrio que se va a revestir. El calentamiento de la superficie que se va a revestir se puede llevar a cabo poniendo el cuerpo de vidrio hueco en un horno o por flameado directo de la superficie.

El método según la presente invención se puede obtener fácilmente a nivel industrial, usando dispositivos y equipamiento usados convencionalmente en la industria de producción de recipientes de vidrio.

Además, el método de acuerdo con la presente invención se puede integrar en una línea para la producción continua de cuerpos de vidrio huecos (p. ej., recipientes). En este caso, la aplicación de la composición de revestimiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, por aplicación en caliente, es decir, después de la etapa de formación de los cuerpos de vidrio huecos, mientras que el tratamiento de vitrificación puede coincidir con el tratamiento de recocido.

El revestimiento de vidrio que se puede obtener mediante el método de acuerdo con la presente invención puede tener dos fines. En presencia de pigmentos, el revestimiento aparece como una capa decorativa, que se puede observar desde el exterior (función decorativa), del cuerpo de vidrio hueco. El efecto obtenido es similar al del vidrio doble.

Tanto en presencia como en ausencia de pigmentos, el revestimiento de vidrio aplicado sirve como una barrera con respecto a la migración de sustancias no deseadas, que proceden del vidrio que forma el cuerpo hueco, hacia el producto contenido en el mismo o con respecto a las sustancias que proceden de posibles capas de revestimiento intermedio situadas entre el cuerpo de vidrio hueco y la capa de revestimiento de vidrio.

Además, siendo de tipo vítreo, el revestimiento de acuerdo con la presente invención no libera sustancialmente sustancias hacia los productos con los que se puede poner y permanecer en contacto incluso durante periodos de tiempo largos. Debido a las características químicas, el revestimiento aplicado usando el método de la presente invención es particularmente resistente a la abrasión que puede derivar del frotado usando utensilios de cocina.

El revestimiento de la presente invención también es capaz de resistir el choque de calor que puede derivar por ejemplo del contacto con líquidos calientes (p. ej., bebidas calientes). Además, es resistente al lavado usando agentes alcalinos, tanto manual (posiblemente, incluso usando instrumentos abrasivos tales como cepillos o esponjas) y en máquinas de lavar (lavavajillas).

En una realización preferida, el método según la presente invención se puede usar para el revestimiento interior de recipientes previstos para recibir contenido líquido o sólido, tal como alimentos, productos farmacéuticos o cosméticos, en particular líquidos que contienen compuestos de alcohol, tales como perfumes corporales y bebidas alcohólicas.

La siguiente realización se proporciona solamente a modo de ilustración de la presente invención y por lo tanto no debe considerarse limitante del campo de protección definido por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de revestimiento según la presente invención que tenía la siguiente composición química (los porcentajes en peso son respecto al peso total de la composición de revestimiento):

	- frita de vidrio (borosilicato)	65%
45	- pigmento (CuO)	15%
	- resina policarboxílica	10%
	- agua	10%.

Los componentes mencionados se mezclaron a temperatura ambiente hasta obtener una composición de revestimiento homogénea con una viscosidad de aproximadamente 6 Pa·s (DIN 53013) que corresponde a aproximadamente 120 segundos con la copa DIN4 de acuerdo con la norma UNI EN ISO 2431. El coeficiente de dilatación térmica lineal de la composición de revestimiento es equivalente a $72 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (norma ISO 7991:1987).

El índice tixotrópico de la composición de revestimiento era equivalente a 44 segundos.

La composición se aplicó sobre la superficie interior de un conjunto de 30 botellas (con volumen equivalente a 50 o 100 ml) hechas de sosa y cal tanto en el fondo como en las paredes laterales, a través una boquilla de pulverización.

5 Las botellas revestidas se sometieron a tratamiento térmico a la temperatura de aproximadamente 600°C durante 40 min.

Con fines de comparación, los revestimientos obtenidos por el método de la presente invención se compararon con otras botellas o recipientes de vidrio que tenían un revestimiento interior aplicado usando el método de acuerdo con la técnica anterior, como se indica en la tabla 1.

10 Las botellas revestidas con el método de acuerdo con la presente invención y los artículos de comparación se sometieron a una prueba para evaluar la resistencia mecánica y al calor del revestimiento, así como la idoneidad para el contacto con alimentos y para el contacto prolongado con sustancias potencialmente agresivas. Los resultados del ensayo se indican en la tabla 1.

Composición de revestimiento	Resistencia mecánica ISO 2409	Migración total DM 21/03/1973 (Ensayo de autoclave a 121°C, 1 bar)	Resistencia química inmersión G1 (24 h, temp. ambiente)	Resistencia a lavado en lavavajillas EN 12875-2	Choque térmico UNI EN 1183 ($\Delta T = 50^\circ C$)
Vidrio flint (no revestido)	Resistencia alta; clasificación: 0	Transfiere = 1,85 mg/dm ²	Resistencia a la abrasión por aguja: >100 veces	1500 ciclos de lavado: aparición de marcas de daño estético visibles	Rotura = 0%
Basada en resinas orgánicas (líquida)	Resistencia insuficiente; clasificación: 3-4	Desprendimiento total del revestimiento del vidrio	Sin alteración estética. Resistencia a la abrasión por aguja = 0 veces	1-5 ciclos de lavado: pérdida total de la adherencia del revestimiento	Rotura = 0%
Basada en resinas orgánicas (polvo)	Resistencia insuficiente; clasificación: 3-4	Desprendimiento total del revestimiento del vidrio	Sin alteración estética. Resistencia a la abrasión por aguja = 0 veces	5-10 ciclos de lavado: pérdida de la adherencia del revestimiento con decoloración parcial	Rotura = 0%
sol-gel	Resistencia buena; clasificación: 0-1	Desprendimiento total del revestimiento del vidrio	Sin alteración estética. Resistencia a la abrasión por aguja = 20-50 veces	5-10 ciclos de lavado: pérdida de la adherencia del revestimiento con decoloración parcial	Rotura = 10%
Esmalte en polvo	Resistencia alta; clasificación: 0	Sin daño estético; transfiere 20,0-50,0 mg/dm ² . Causado por vitrificación incompleta	Sin alteración estética. Resistencia a la abrasión por aguja = 70-80 veces	100 ciclos de lavado: rotura debido a las tensiones térmicas y mecánicas. Decoloración de la superficie	Rotura = 100%
Vidrio doble o manual (vidrio sobre vidrio)	Resistencia alta; clasificación: 0	Sin daño estético; transfiere = 8-10 mg/dm ² .	Resistencia a la abrasión por aguja > 100 veces	100 ciclos de lavado; aparición de defectos, tales como marcas muy visibles	Rotura = 0%
Presente invención	Resistencia alta; clasificación: 0	Sin daño estético; transfiere = 0,5-5,0 mg/dm ² (variabilidad debido a la concentración de pigmentos)	Sin alteración estética después de inmersión. Resistencia a la abrasión por aguja >100 veces	500 ciclos de lavado: desaparición inicial de la capa más externa del revestimiento	Rotura = 0%

15 Los ensayos muestran el alto rendimiento del revestimiento obtenido de acuerdo con la presente invención. En particular, los resultados experimentales muestran cómo, además de ser fácil de obtener, este revestimiento es adecuado para usar para la decoración y/o para revestimiento protector de cuerpos de vidrio huecos previstos para usar en diferentes campos.

Ejemplo 2

Se preparó una segunda composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención que tenía la siguiente composición química (los porcentajes en peso son con respecto al peso total de la composición de revestimiento):

	- frita de vidrio (borosilicato)	65%
5	- pigmento (TiO ₂)	15%
	- éster de celulosa	10%
	- agua	10%.

10 Los componentes mencionados se mezclaron a temperatura ambiente hasta obtener una composición de revestimiento homogénea con una viscosidad de aproximadamente 14 Pa·s (DIN 53013) El índice tixotrópico de la composición de revestimiento era de 36 segundos.

La segunda composición de revestimiento se aplicó en un conjunto de botellas de vidrio de acuerdo con la descripción del ejemplo 1, obteniendo revestimientos finales que tienen el mismo rendimiento en términos de resistencia mecánica y al calor, así como idoneidad para el contacto con alimentos y el contacto prolongado con sustancias potencialmente agresivas de las botellas revestidas del ejemplo 1.

15

REIVINDICACIONES

1. Método para revestir el interior de un cuerpo de vidrio hueco que comprende las etapas de:
 - 5 (a) aplicar mediante un dispositivo de pulverización, en al menos una superficie interior de dicho cuerpo hueco al menos una composición de revestimiento en forma de una dispersión líquida, que comprende al menos una frita de vidrio y al menos un agente dispersante polimérico, estando presente dicho agente en una cantidad tal que dicha composición tiene un índice tixotrópico menor de 200 segundos; estando dicho cuerpo hueco y dicho dispositivo de pulverización en movimiento uno con respecto al otro, comprendiendo dicho movimiento mantener dicho cuerpo hueco en rotación sobre sí mismo durante la aplicación de dicha composición de revestimiento,
 - 10 (b) someter dicha superficie interior que comprende dicha composición de revestimiento a un tratamiento térmico, para así obtener una capa de revestimiento vitrificado.
2. Método según la reivindicación precedente, en donde dicho al menos un agente dispersante es una resina termoplástica policarboxílica.
3. Método según la reivindicación 1, en donde dicho al menos un agente dispersante se selecciona de entre:
 - 15 una resina de poliéster, una resina acrílica, una resina amídica y una resina vinílica.
4. Método según la reivindicación 1, en donde dicho al menos un agente dispersante es una resina de celulosa, preferiblemente seleccionada de entre: éter de celulosa, éster de celulosa y mezclas de los mismos.
5. Método según la reivindicación precedente, en donde dicho éter o éster de celulosa tiene un grado de sustitución en el intervalo entre 0,5 - 2,2, preferiblemente en el intervalo entre 1 - 2.
- 20 6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho índice tixotrópico es menor que o igual a 100 segundos, preferiblemente menor que o igual a 60 segundos.
7. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho índice tixotrópico es mayor o igual a 10 segundos, preferiblemente mayor o igual a 30 segundos.
8. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha frita comprende al
 - 25 menos un pigmento.
9. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición de revestimiento comprende al menos un pigmento disperso en la fase líquida de dicha dispersión.
10. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición de revestimiento tiene un coeficiente de expansión térmica lineal (medido en la fracción sólida) en el intervalo de $50 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, preferiblemente $60 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, incluso más preferiblemente $65 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- 30 11. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha composición de revestimiento tiene una viscosidad en el intervalo de 1-50 Pa.s, preferiblemente 5-30 Pa.s, más preferiblemente 8-20 Pa.s.
12. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha frita está presente en la
 - 35 composición en una cantidad comprendida en el intervalo de 50-80% en peso con respecto al peso de la composición de revestimiento, preferiblemente 55-70% en peso.
13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha resina policarboxílica está presente en la composición en una cantidad comprendida en el intervalo de 1-20% en peso con respecto al peso de la fase líquida de dicha dispersión, preferiblemente 5-15% en peso.
- 40 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicha dispersión líquida es una dispersión acuosa.
15. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde dicho tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 450-800°C, preferiblemente 500-700°C.
- 45 16. Método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende un tratamiento de deshidratación preliminar llevado a cabo a una temperatura en el intervalo de 150-250°C.