

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 586**

51 Int. Cl.:

**C03C 17/02** (2006.01)  
**C03C 1/00** (2006.01)  
**A47G 19/22** (2006.01)  
**B05B 7/22** (2006.01)  
**B05D 1/02** (2006.01)  
**B28B 11/00** (2006.01)  
**B28B 21/00** (2006.01)  
**B28B 21/72** (2006.01)  
**C03C 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2010** **E 18170200 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 3395774**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un recipiente de vidrio y recipiente correspondiente**

30 Prioridad:

**03.04.2009 FR 0952201**

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

**02.03.2020**

73 Titular/es:

**VERESCENCE FRANCE (100.0%)**  
**14bis, Terrasse Bellini**  
**92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**WAGNER, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

**VÁZQUEZ FERNÁNDEZ-VILLA, Concepción**

ES 2 745 586 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

Procedimiento de fabricación de un recipiente de vidrio y recipiente correspondiente

### Campo técnico

5 La presente invención hace referencia al campo general de los cuerpos huecos provistos de una superficie de vidrio utilizables en distintos sectores industriales, y, en particular, en el sector del embalaje (recipientes de vidrio, del tipo frascos o tarros, destinados a contener una sustancia líquida o pastosa, como, por ejemplo, una sustancia cosmética o farmacéutica). La invención se refiere igualmente al campo técnico del tratamiento de los recipientes de vidrio, con un fin funcional y/o decorativo, particularmente en los sectores cosmético, farmacéutico y alimentario.

10 La invención se refiere más precisamente a un procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio que delimita una cavidad de acogida para un producto destinado a administrarse a un ser humano o a un animal.

La invención se refiere igualmente a un recipiente que comprende una pared de vidrio que delimita una cavidad de acogida para un producto destinado a administrarse a un ser humano o a un animal.

### Técnica anterior

15 Se conoce el hecho de recurrir a recipientes de vidrio para contener productos líquidos, en particular, en los sectores de las industrias cosmética, farmacéutica o alimentaria. En particular, la utilización de vidrio para la realización de recipientes de perfume líquido es particularmente apreciada, teniendo en cuenta el carácter noble generalmente prestado al vidrio por los consumidores, y las calidades objetivas de transparencia, de robustez y de estabilidad mecánica y química de este material. Por esto, la totalidad o casi totalidad de los perfumes líquidos y, en particular, 20 de los perfumes considerados como de "*alta gama*", están contenidos en frascos de vidrio. Las calidades estéticas de un frasco de perfume se muestran por cierto extremadamente importantes por la atracción comercial global de un perfume. En esta óptica, resulta por lo tanto esencial proponer un frasco de perfume cuya estética sea considerablemente diferente de aquella de los frascos de la competencia, y presenta un carácter particularmente atractivo y provechoso para el perfume contenido en el frasco.

25 Sin embargo, esta tarea ~~es~~ se vuelve difícil por dos razones principales.

La primera de estas razones se debe al hecho de que el vidrio es, debido a su propia naturaleza, un material especialmente difícil de trabajar y decorar en condiciones económicas aceptables, lo que es sin embargo primordial en sectores económicos de "*gran público*" como el sector de la perfumería.

30 La segunda razón es relativa al entorno al que se somete el vidrio que constituye los frascos de perfume y el contexto general de utilización de estos frascos. En particular, el interior de un frasco de perfume está en contacto directo con el perfume mismo, que consiste normalmente en un líquido alcohólico. Esto significa que toda la decoración dispuesta sobre la superficie interior del frasco, con el fin de ser visible por transparencia desde el exterior por el consumidor, debe soportar estar sumergida permanentemente y a largo plazo en una solución alcohólica, sin desintegrarse, desagregarse, descomponerse o disolverse, lo que constituye un verdadero desafío 35 técnico.

Además de los efectos catastróficos en términos de imagen de marca que podría generar un deterioro de una decoración interior de frasco bajo el efecto de su inmersión prolongada en el perfume líquido, un tal deterioro podría igualmente acarear problemas sanitarios en la medida en que la composición del perfume se hallaría modificada y contendría una fase más o menos dispersada de la materia que constituyó anteriormente la decoración de la 40 superficie interior del frasco.

De este modo, si bien es extremadamente interesante, al menos por razones estéticas, decorar la superficie interior de un frasco de vidrio de manera que sea visible por transparencia desde el exterior, una decoración de este tipo resulta extremadamente delicada de realizar en la práctica teniendo en cuenta la agresividad del medio alcohólico ambiente y la dificultad de hacer que se mantenga un revestimiento sobre un sustrato de vidrio.

45 Por otra parte, el documento DE 198 01 861 describe un procedimiento de depósito de una capa llamada sol-gel en el interior de un recipiente semiacabado que presenta una cavidad interna.

### Descripción de la invención

50 Los objetos asignados a la invención en consecuencia tienen como objetivo remediar la problemática expuesta en lo que antecede y proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio, que permite obtener un recipiente que, siendo a la vez particularmente atractivo desde el punto de vista estético, presenta una resistencia hidrolítica excelente y es igualmente particularmente seguro para el usuario.

Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio, que permite obtener un recipiente particularmente estético y resistente al uso, tanto desde el punto de vista mecánico como desde el punto de vista químico, siendo a la vez perfectamente seguro 55 desde el punto de vista sanitario.

Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que

comprende una pared de vidrio, que es apto para ser implementado de manera industrial.

Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio, que permite conferir propiedades específicas a dicho recipiente de manera particularmente estable y segura.

- 5 Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio, que permite obtener un frasco que presenta un aspecto excelente, sin defecto visible.

- 10 Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio, que permite obtener, de manera particularmente rápida y económica, un recipiente con propiedades mejoradas.

Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo procedimiento de fabricación de un recipiente que comprende una pared de vidrio, lo que permite obtener un recipiente capaz de acoger de manera estable y duradera una sustancia fluida, y en particular, una sustancia fluida relativamente agresiva desde el punto de vista químico.

- 15 Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo recipiente que comprende una pared de vidrio, que siendo a la vez particularmente atractivo desde el punto de vista estético, sea igualmente particularmente seguro para el uso por el usuario.

Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo recipiente que comprende una pared de vidrio, que sea particularmente estético y resistente al uso, tanto desde el punto de vista mecánico como desde el punto de vista químico, siendo a la vez perfectamente seguro desde el punto de vista sanitario.

- 20 Otro objeto de la invención tiene como objetivo proponer un nuevo recipiente que comprende una pared de vidrio, que es apto para ser producido de manera industrial.

Los objetos asignados a la invención se alcanzan con la ayuda de un procedimiento según la reivindicación 1.

Los objetos asignados a la invención se alcanzan igualmente con la ayuda de un recipiente según la reivindicación 9.

### **Breve descripción de los dibujos**

- 25 Otros objetos y ventajas de la invención se mostrarán mejor con la lectura de la descripción a continuación, así como con la ayuda de los dibujos adjuntos, aportados de modo meramente ilustrativo y no limitativo, en los que:

- La figura 1 ilustra, según una vista esquemática en perspectiva, un recipiente conforme a la invención, constituido en este caso por un frasco destinado a acoger un perfume corporal líquido, dicho frasco estando cerrado por un tapón.

- 30 - La figura 2 ilustra, según una vista esquemática en sección, el frasco de la figura 1 abierto.

### **Mejor manera de realizar la invención**

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un recipiente 1 que comprende una pared 2 de vidrio que delimita una cavidad 3 de acogida para un producto destinado a administrarse a un ser humano o a un animal.

- 35 El término "*administrado*" debe comprenderse en este caso en un sentido amplio, es decir, que es susceptible de designar una aplicación del producto por cualquier vía y por cualquier medio, dicho producto pudiendo ser aplicado, por ejemplo, sobre la piel, una mucosa o faneras (producto cosmético, farmacéutico, etc.), o ser ingerido (alimento, medicamento, etc.). De manera preferencial, el recipiente 1 se concibe para contener una sustancia líquida o pastosa en su cavidad 3, y, por ejemplo, un líquido alcohólico tal como un perfume corporal. En ese caso, el recipiente 1 está destinado a cerrarse ventajosamente con la ayuda de un órgano de cierre 5, constituido por
- 40 ejemplo por un tapón 5A.

En la variante preferencial ilustrada en las figuras, el recipiente 1 es un frasco destinado a recibir un perfume corporal. En este modo de realización preferente, el procedimiento conforme a la invención consiste por lo tanto en un procedimiento de fabricación de un frasco destinado a contener una sustancia cosmética líquida o pastosa, y preferentemente un líquido alcohólico perfumado constituido mayoritariamente por etanol, y que comprende

45 preferentemente al menos 90 % de etanol. Sin embargo, es totalmente concebible que el proceso de acuerdo con la invención constituya un proceso para fabricar un frasco destinado a recibir una sustancia distinta de una sustancia cosmética y, por ejemplo, una sustancia farmacéutica, como un medicamento. Otras aplicaciones, que no sean cosméticas o farmacéuticas, son posibles. En lo sucesivo, por razones de sencillez de descripción, solo se detallará la fabricación de un frasco de perfume, de modo meramente ilustrativo y no limitativo.

- 50 El procedimiento conforme a la invención comprende en primer lugar una etapa de suministro, o de fabricación por cualquier medio conocido, de un recipiente 1 que comprende una pared 2 de vidrio que delimita una cavidad 3 de acogida para el producto destinado a administrarse. El término "*vidrio*" debe entenderse en este caso en su acepción clásica, y designa por lo tanto un vidrio mineral, y preferentemente un vidrio de sílice. Preferentemente, el vidrio que

constituye la pared 2 es un vidrio blanco, transparente, y, por ejemplo, un vidrio sodocálcico o un vidrio borosilicato. Ventajosamente y por razones que se precisarán a continuación, el vidrio que constituye la pared 2 no es un cristal, ni un vidrio de plomo, es decir, que presenta un contenido en plomo sustancialmente nulo o débil, por ejemplo, inferior a 20 %, y preferentemente inferior a 10 %. Ventajosamente, el recipiente 1 está constituido por una pieza de una sola pieza realizado en vidrio íntegramente. En ese caso, la pared 2 de vidrio está formada por un fondo 2A de vidrio, una pared lateral 2B de vidrio que se eleva a partir y en la periferia de dicho fondo 2A y una garganta 2C que cierra el frasco disponiendo a la vez una abertura 7 de llenado/distribución que permite poner en comunicación la cavidad 3 con el exterior.

Preferentemente y como se evocó anteriormente, la abertura 7 coopera con un órgano de cierre 5, constituido preferentemente por un tapón 5A, para cerrar el frasco. La obtención de un frasco de vidrio de este tipo se conoce perfectamente como tal y puede obtenerse por cualquier procedimiento vidriero clásico.

Tal como se ilustra en las figuras, la pared 2 de vidrio presenta una cara interna 20, situada enfrente de la cavidad 3 de acogida, y una cara externa 21 opuesta. La pared 2 de vidrio forma de esta manera un cuerpo hueco vaciado cuya cara interna 20 delimita directamente la cavidad 3, que forma un volumen interior vacío totalmente cerrado, con la excepción de la abertura 7 hacia el exterior cuya sección es reducida con respecto a la sección media de la cavidad 3, como se ilustra en la figura 2. Una configuración de este tipo es característica de un frasco provisto de una garganta, es decir, un cuello estrecho que permite poner en comunicación el interior del frasco con el exterior.

El procedimiento comprende además una etapa de recubrimiento de al menos una fracción de dicha pared 2 de vidrio, y más precisamente de al menos una fracción de dicha cara interna 20, por un material vítreo 8 elaborado según un procedimiento sol-gel. Los procedimientos sol-gel son bien conocidos como tales. Permiten obtener materiales vítreos, próximos o idénticos al vidrio, y en particular al vidrio de sílice, sin recurrir a una fusión, por simple polimerización de precursores moleculares.

El recurso a un procedimiento sol-gel para revestir la pared 2 de vidrio de un recipiente concebido para contener un producto destinado a ser administrado a un ser humano o a un animal es particularmente interesante, particularmente por la triple razón siguiente:

1) Permite resolver los problemas de afinidad con el vidrio, que vuelven generalmente extremadamente delicado cualquier intento de depositar un revestimiento en la superficie de una pared de vidrio. En efecto, los procedimientos sol-gel permiten obtener materiales vítreos cuya naturaleza es próxima, incluso idéntica, a aquella de la pared 2 de vidrio del recipiente, de tal manera que exista entonces una afinidad fuerte y una compatibilidad total entre el material vítreo de recubrimiento y el sustrato formado por la pared 2 de vidrio. Esta afinidad permite un excelente mantenimiento de un material vítreo 8 de recubrimiento, que conduce de esta manera a la obtención de un recipiente robusto para el uso, cuyo revestimiento no se desagregue con el uso.

2) Un recipiente es por naturaleza hueco, de tal manera que su pared 2, en este caso de vidrio, forma una superficie izquierda compleja difícil de recubrir, particularmente en el caso de un frasco provisto de una garganta que restringe el acceso a la cavidad 3. La implementación de un procedimiento sol-gel permite superar este inconveniente, en la medida en que se basa en la implementación de materiales inicialmente en solución, lo que facilita las operaciones de recubrimiento.

3) Finalmente, el recurso a un procedimiento sol-gel permite beneficiarse muy simplemente, en un entorno industrial, de un gran número de efectos decorativos y/o funcionales variados que permiten volver el frasco particularmente atractivo tanto desde el punto de vista estético como desde el punto de vista funcional. Para este fin, la pared 2 de vidrio es ventajosamente translúcida o transparente, de manera que el material vítreo 8 sea visible desde el exterior.

Como se evocó anteriormente, la fracción de la pared 2 de vidrio recubierta por dicho material vítreo 8 en el momento de la etapa de recubrimiento forma parte de la cara interna 20 de la pared 2. En otras palabras, el material vítreo 8 recubre, preferentemente directamente, al menos la superficie interior del frasco, que delimita directamente la cavidad 3.

La etapa de recubrimiento se lleva a cabo de tal manera que el material vítreo 8 recubre dicha fracción de la cara interna 20 según una masa superficial que no excede sustancialmente 70 g/m<sup>2</sup>, y que está comprendida preferentemente entre sustancialmente 30 y 60 g/m<sup>2</sup>, de manera todavía más preferencial entre sustancialmente 40 y 60 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo, alrededor de 50 g/m<sup>2</sup>.

La implementación de un material vítreo 8 según una masa superficial de este tipo permite obtener un excelente efecto de protección, y en particular de protección hidrolítica, de la pared 2 de vidrio, permitiendo a la vez efectos estéticos considerables, gracias por ejemplo a la inclusión de pigmentos dispersados en el material vítreo 8. El material vítreo 8 puede de esta manera presentar un color opaco, transparente o translúcido. Las escalas de masa superficial indicadas anteriormente permiten además limitar e incluso impedir sustancialmente un fenómeno eventual de agrietamiento de la capa sol-gel que forma el material 8. Ventajosamente, el procedimiento comprende, previamente a la etapa de recubrimiento, una etapa de preparación de un sol sustancialmente homogéneo y líquido por la mezcla de al menos las sustancias siguientes:

- un precursor provisto de grupos alcoxi,
- un disolvente alcohólico para dicho precursor,
- y agua.

El sol contiene, por ejemplo, al menos un precursor de matriz mineral, como, por ejemplo, un precursor de silicio (por ejemplo, un alcóxido de silicio), que permite obtener una red mineral, como, por ejemplo, una red de sílice. Según la invención el sol contiene al menos un precursor de matriz híbrida (precursor mixto órgano-mineral), como, por ejemplo, un órgano-alcoxisilano, que permita obtener una red órgano-mineral, por ejemplo, una red de sílice en la que quedan fijadas unas funciones orgánicas. Es igualmente factible incluir precursores de metal, como, por ejemplo, un precursor de aluminio. Distintos precursores moleculares pueden mezclarse para obtener el sol, la elección de los precursores siendo realizada particularmente en relación con unas propiedades esperadas del material vítreo 8, su contenido en sustancias funcionales (pigmentos, colorantes, etc.) y la naturaleza de dichas sustancias funcionales. De este modo, la invención tiene como objetivo un material vítreo 8 que comprende particularmente una red mineral y/o una red órgano-mineral (híbrida) y/o una red híbrida mixta (que incorpora un metal, tal como el aluminio).

Ventajosamente, dichas sustancias mezcladas para obtener dicho sol comprenden además una o varias sustancia(s) funcional(es) elegida(s) del grupo siguiente: colorante, agente microbicida, medicamento.

Por ejemplo, en un modo de realización preferente, en el que se pretende decorar un frasco de vidrio, el sol se formará ventajosamente por una solución líquida que incluye:

- un precursor provisto de grupos alcoxi,
- un disolvente alcohólico para dicho precursor,
- un colorante, constituido por ejemplo de pigmentos dispersados en la solución,
- y agua.

Por ejemplo, dicho colorante comprende pigmentos minerales, combinado por ejemplo con precursores de red mineral o híbrida o híbrida mixta, para obtener una red mineral o híbrida o híbrida mixta en la que están comprendidos los pigmentos minerales. Es igualmente factible recurrir a pigmentos o tintes orgánicos combinados con los precursores de red híbrida o híbrida mixta, para obtener una red híbrida o híbrida mixta en la que están comprendidos dichos pigmentos o tintes orgánicos.

En otras aplicaciones, en particular aplicaciones farmacéuticas, el sol comprenderá más bien, en lugar de un colorante, un principio activo del tipo agente microbicida que permite preservar, incluso mejorar, las calidades sanitarias del producto destinado a estar contenido en el frasco.

Ventajosamente, el material vítreo 8 que recubre la cara interna 20 es poroso, es decir, que no procura sustancialmente ningún efecto barrera antimigración que permita impedir la migración intempestiva en el contenido del recipiente 1 de sustancias que están sea contenidas en la pared de vidrio 2 sea presentes (por ejemplo, en forma de una capa de coloración) entre esta última y la capa de material 8. El carácter poroso del material 8 va sin embargo a la par con una ausencia de precipitación salina de las moléculas que constituyen dicho material 8. De este modo, es ventajoso depositar (por un procedimiento sol-gel) directamente sobre el vidrio desnudo de la cara interna 20 un material vítreo 8 que, siendo a la vez poroso, incorpora una dispersión de pigmentos (minerales u orgánicos) capturados de manera estable y permanente en la red molecular del material 8, dichos pigmentos no siendo por lo tanto susceptibles de migrar en el contenido del recipiente 1. En ese caso, es diferente que el vidrio que constituye la pared 2 no sea un vidrio de plomo, ya que el material vítreo 8, debido a su carácter poroso, no constituirá una barrera que impida la migración intempestiva del plomo en el contenido.

Ventajosamente, el procedimiento conforme a la invención comprende, previamente a la etapa de recubrimiento, una etapa de enjuague de la pared 2 de vidrio, realizada, por ejemplo, con la ayuda de agua destilada, con vistas a obtener una limpieza suficiente de la pared 2 de vidrio y permitir de esta manera el buen desarrollo posterior de la etapa de recubrimiento.

El procedimiento puede comprender igualmente, previamente a la etapa de recubrimiento, una etapa de activación de dicha fracción de la pared 2 de vidrio, con el fin de facilitar la adherencia del sol a dicha fracción de la pared 2 de vidrio. Esta etapa de activación puede, por ejemplo, consistir en una activación química con la ayuda de ácido (tipo HCl) o de base (tipo sosa).

Ventajosamente, la etapa de recubrimiento se implementa mientras que la fracción de la pared 2 de vidrio se lleva a una temperatura comprendida entre sustancialmente 18° y 200 °C. Preferentemente, la etapa de recubrimiento se implementa mientras que dicha fracción de la pared 2 de vidrio está a temperatura ambiente (alrededor de 20 °C), lo que permite economizar energía. No obstante, según el procedimiento sol-gel implementado, puede ser interesante calentar el recipiente, y por lo tanto la pared 2 de vidrio, para mejorar las condiciones de implementación del sol-gel,

y en particular el mantenimiento del sol sobre la pared 2 de vidrio.

Ventajosamente, la etapa de recubrimiento comprende una operación de depósito, preferentemente sobre el vidrio desnudo, de una capa del sol sobre dicha fracción de la pared 2 de vidrio, mientras que dicho sol se encuentra en el estado sustancialmente líquido. En otras palabras, la pared 2, y más precisamente la cara interna 20, está lacada con el sol. Ventajosamente, la operación de depósito consiste en depositar la capa de sol directamente sobre la fracción de la cara interna 20, es decir sobre el vidrio desnudo que forma la cara interna 20.

Este depósito del sol en estado líquido permite recubrir de manera particularmente simple y homogénea, teniendo en cuenta la fluidez del sol, la fracción (y preferentemente sustancialmente la totalidad) de la pared 2 de vidrio, incluso cuando dicha pared 2 presenta una forma compleja y/o está situada en el interior del recipiente 1. De este modo, el procedimiento está en este caso particularmente adaptado para revestir el interior del recipiente, es decir, la cara interna 20 de la pared 2 de vidrio, como se ilustra en la figura 2. Por supuesto, la invención no está en absoluto limitada a un recubrimiento de la cara interna 20, es totalmente factible que la cara externa 21 esté igualmente revestida, o que solo dicha cara externa 21 esté revestida.

Ventajosamente, la operación de depósito de la capa de sol se lleva a cabo de tal manera que se deposite dicha capa de dicho sol sobre dicha fracción de la cara interna 20 según una masa superficial que no excede sustancialmente 100 g/m<sup>2</sup>. La implementación de una masa superficial de este tipo permite optimizar el comportamiento del sol en etapas posteriores de gelificación y de secado que se describirán a continuación, y evitar especialmente cualquier agrietamiento del revestimiento. Preferentemente, la operación de depósito se lleva a cabo de manera que se deposite dicha capa de dicho sol según una masa superficial que está comprendida preferentemente entre sustancialmente 50 y 100 g/m<sup>2</sup>, y de manera aún más preferente entre sustancialmente 70 y 90 g/m<sup>2</sup>, lo que permite obtener una excelente estabilidad en el momento de la operación de secado que se describirá a continuación. En un modo de realización particularmente preferido, la operación de depósito se lleva a cabo de manera que se deposite dicha capa de dicho sol según una masa superficial de aproximadamente 85 g/m<sup>2</sup>. Una masa superficial de este tipo permite, en particular, cuando se implementa sobre la cara interna 20 de un frasco de perfume íntegramente de vidrio de capacidad sustancialmente igual a 130 ml, obtener al término del procedimiento un revestimiento extremadamente homogéneo y exento de defectos (grietas).

Ventajosamente, dicha operación de depósito del sol sobre la fracción de la pared 2 de vidrio comprende una vaporización de dicho sol sobre dicha fracción de la cara interna 20. En otras palabras, el sol está en ese caso pulverizado sobre la pared 2 de vidrio, y más precisamente sobre la cara interna 20, en forma de finas gotitas (pulverización). Una tal vaporización puede por ejemplo efectuarse con la ayuda de una boquilla de proyección introducida en la cavidad de acogida 3 del recipiente 1 (por ejemplo, por la abertura 7), un movimiento de rotación y de traslación relativo del recipiente 1 y de la boquilla estando implementado para que la solución de sol se pulverice uniformemente y de manera homogénea sobre toda la superficie interior (cara interna 20) del recipiente 1 por tratar. Una puesta en contacto de la pared 2 de vidrio con el sol por vaporización de este último es particularmente interesante ya que permite un tratamiento industrializado rápido, con una cantidad de sol bien inferior a aquella que se requeriría para la implementación de cualquier otro procedimiento de puesta en contacto. Es sin embargo factible, de modo alternativo, que dicha operación de depósito no implemente una vaporización del sol sino un llenado de la cavidad 3 por el sol, la cavidad 3 estando a continuación vaciada de manera que no quede más que una película de sol sobre la pared 2 de vidrio. Otros procedimientos clásicos de depósito pueden ser implementados igualmente, siendo preferida no obstante la pulverización por las razones evocadas anteriormente.

En el caso preferencial en el que la operación de depósito comprende una vaporización del sol, como se evocó anteriormente, el mantenimiento del sol sobre la pared 2 de vidrio depende principalmente de los parámetros siguientes:

- temperatura de la pared 2 de vidrio, que está por ejemplo comprendida entre 18 y 200 °C, y está preferentemente a temperatura ambiente,
- velocidad de rotación relativa de la boquilla de vaporización y del frasco,
- presión de vaporización,
- orientación del chorro producido por la boquilla,
- y caudal de vaporización de la boquilla.

Jugando con estos parámetros, es posible de esta manera obtener un depósito de sol homogéneo, que se mantenga bien sobre la pared 2 de vidrio y que sea susceptible de conducir posteriormente a un material vítreo 8 que se presenta en forma de una capa de revestimiento robusto y exenta de defectos.

Ventajosamente, el procedimiento conforme a la invención comprende una etapa de gelificación del sol depositado sobre dicha fracción de la pared 2 de vidrio. Una etapa de gelificación de este tipo es clásica en un procedimiento sol-gel. Preferentemente, esta gelificación se efectúa por la implementación de las reacciones siguientes:

- hidrólisis del precursor (que está preferentemente provisto de grupos alcoxi y comprende preferentemente silicio) en presencia de agua que contiene el sol, lo que conduce a la formación de grupos silanol,
- y condensación de dichos grupos silanol (polimerización),

5 dicha etapa de gelificación conduce a la obtención de una capa de gel que recubre dicha fracción de la cara interna 20 de la pared 2 de vidrio.

10 Ventajosamente, dichas sustancias mezcladas para obtener el sol comprenden además un catalizador de hidrólisis, y preferentemente un catalizador de hidrólisis ácido tal como el ácido acético. La presencia de un catalizador de hidrólisis de este tipo permite facilitar y acelerar la reacción de hidrólisis del precursor, permitiendo a la vez obtener un número mayor de redes lineales que se entrecruzan para la formación de la capa de gel en la superficie de la fracción de la pared 2 de vidrio.

El recurso a un catalizador de hidrólisis ácido no es por supuesto obligatorio, y es por ejemplo totalmente factible recurrir a un catalizador de hidrólisis básico.

15 En este modo de realización preferencial, la etapa de gelificación del sol se efectúa por lo tanto espontáneamente, por reacción progresiva de las sustancias que constituyen dicho sol, y más precisamente por la hidrólisis catalizada del precursor. El sol forma por lo tanto una sustancia inestable que evoluciona espontáneamente hacia un gel. De manera preferente, la composición del sol se elegirá para que este último quede líquido durante una duración suficiente para permitir su aplicación industrial. Por ejemplo, el sol podrá ventajosamente ser concebido para quedar en estado líquido durante varias horas una vez que se elabora.

20 Por ejemplo, el precursor contenido por el sol-gel puede ser un metal o un metaloide con radicales reactivos (normalmente una mezcla de alcoxisilanos) como TEOS o MTEOS. Preferentemente, el precursor comprende al menos un compuesto organometálico, preferentemente un alcoholato.

25 Ventajosamente, el procedimiento comprende una etapa de secado de la capa de gel obtenida al término de la etapa de gelificación y que recubre dicha fracción de la pared 2 de vidrio, por calentamiento de dicha capa de gel en condiciones que permiten la extracción de sustancialmente la totalidad del disolvente (que es preferentemente un disolvente alcohólico) fuera del gel, transformándose entonces este último en dicho material vítreo 8, el cual es preferentemente un vidrio de sílice, o al menos un vidrio a base de sílice, es decir, un material vítreo o pseudo-vítreo que presenta características similares o sustancialmente idénticas a aquellas de un vidrio obtenido por un procedimiento vítreo clásico de fusión.

30 Ventajosamente, la etapa de secado se efectúa en un horno provisto de un sistema de renovación de atmósfera, por ejemplo, una ventilación, que permite renovar permanentemente el aire en el recinto de cocción y evacuar el disolvente fuera del gel por calentamiento.

La implementación de esta operación de extracción positiva del disolvente fuera del gel es ventajosa, ya que permite evitar cualquier contaminación del producto destinado a estar contenido en la cavidad 3 por el disolvente.

35 Ventajosamente, la etapa de secado comprende un ciclo de calentamiento del recipiente 1 a una temperatura comprendida entre sustancialmente 60 y 300 °C. El calentamiento se lleva a cabo de manera que se evite cualquier grieta del material vítreo 8 procedente del gel. Para este fin, es importante ajustar el tiempo del secado en función de la temperatura de cocción. Por ejemplo, la implementación de un secado a 120 °C ventilado durante aproximadamente doce horas de una capa de gel procedente de un sol depositado sobre una masa superficial de aproximadamente 85 g/m<sup>2</sup> permite obtener buenos resultados. Ventajosamente, dicho material vítreo 8 recubre, al término de la etapa de secado, dicha fracción de la pared 2 de vidrio según una masa superficial que no excede sustancialmente 70 g/m<sup>2</sup>, y que está comprendida preferentemente entre sustancialmente 30 y 60 g/m<sup>2</sup>, de manera todavía más preferencial entre sustancialmente 40 y 60 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo, alrededor de 50 g/m<sup>2</sup>.

45 La implementación de un material vítreo 8 según una masa superficial de este tipo permite obtener un excelente efecto de protección, y en particular de protección hidrolítica, de la pared 2 de vidrio, permitiendo a la vez efectos estéticos considerables, gracias por ejemplo a la inclusión de pigmentos dispersados en el material vítreo 8. El material vítreo 8 puede de esta manera presentar un color opaco, transparente o translúcido.

Ventajosamente, la etapa de secado permite igualmente operar una cocción de la capa de gel, con el fin de endurecer esta última y el material vítreo 8 que de ella deriva.

50 La invención se refiere igualmente como tal a un recipiente 1 susceptible de ser obtenido por el procedimiento conforme a la invención descrito en lo que antecede, y preferentemente directamente obtenido por el procedimiento en cuestión. Como se explicó anteriormente, el recipiente 1 comprende una pared 2 de vidrio que delimita una cavidad de acogida 3 para un producto destinado a administrarse a un ser humano o a un animal.

Al menos una fracción de dicha pared 2 de vidrio está recubierta por un material vítreo, preferentemente un vidrio de sílice, o a base de sílice, elaborado según un procedimiento sol-gel.

Preferentemente, dicha pared 2 de vidrio presenta, como se expuso anteriormente, una cara interna 20, situada enfrente de la cavidad de acogida 3, y una cara externa 21 opuesta, dicha fracción de la pared 2 de vidrio recubierta por dicho material 8 formando parte de la cara interna 20. En otras palabras, el material vítreo 8 obtenido por el procedimiento sol-gel está depositado sobre la pared interna del recipiente 1, lo que permite mejorar la robustez del recipiente 1, y en particular su resistencia hidrolítica, y conferir propiedades funcionales y/o estéticas considerables al recipiente 1. Con este fin y según se expuso en lo que antecede, el material vítreo 8 incorpora ventajosamente en su seno una o varias sustancia(s) funcional(es) elegida(s) del grupo siguiente: colorante (preferentemente pigmentos, minerales u orgánicos), agente microbicida, medicamento.

En un modo de realización preferente, el recipiente 1 constituye un frasco destinado a recibir, como producto por administrar, un líquido alcohólico, preferentemente un perfume corporal. En el caso de una aplicación de este tipo, el recurso a un material vítreo, del tipo vidrio de sílice, obtenido según un procedimiento sol-gel, es particularmente ventajoso ya que permite mejorar la resistencia del frasco de vidrio que contiene el perfume confiriendo a la vez a dicho frasco un aspecto visual particularmente atractivo, por ejemplo, por coloración de la cara interna 20 gracias a los pigmentos, por ejemplo, minerales y/u orgánicos, incorporados y dispersados en el material vítreo 8, el cual puede presentar un aspecto coloreado el cual puede presentar un aspecto coloreado opaco o ser transparente o incluso translúcido. La pared 2 de vidrio es ella misma preferentemente translúcida o transparente, de manera que el material vítreo 8 sea visible desde el exterior del recipiente 1.

Ventajosamente, el recipiente está concebido para que el material vítreo 8 esté en contacto, preferentemente directo, con el producto por administrar.

El recurso a un procedimiento sol-gel permite dicho contacto, que evita tener que revestir el material vítreo 8 de una capa de protección, en la medida en que el procedimiento sol-gel permite obtener un material inorgánico amorfo, estable y no tóxico que puede por lo tanto ser puesto en contacto con una sustancia susceptible de ser aplicada o integrada por un ser vivo.

Como se evocó anteriormente, el material vítreo 8 se presenta ventajosamente en forma de una capa que recubre dicha fracción de la cara interna 20 según una masa superficial que no excede sustancialmente  $70 \text{ g/m}^2$ , y que está comprendida preferentemente entre sustancialmente  $30$  y  $60 \text{ g/m}^2$ , de manera todavía más preferencial entre sustancialmente  $40$  y  $60 \text{ g/m}^2$ , por ejemplo, alrededor de  $50 \text{ g/m}^2$ . La implementación de una masa superficial de este tipo permite un compromiso excelente entre el precio de coste, el aumento de la resistencia, en particular, hidrolítica, del recipiente 1 y la mejora de su aspecto estético, minimizando el riesgo de aparición de grietas de la capa sol-gel.

La invención se refiere por otra parte, según un aspecto complementario susceptible de ser objeto de una protección independiente, a un procedimiento de fabricación de un recipiente 1 (preferentemente un frasco provisto de una garganta) de una sola pieza que comprende una pared 2 de vidrio que delimita una cavidad 3 de acogida para un producto destinado a ser administrado a un ser humano o a un animal, dicha pared 2 de vidrio presentando una cara interna 20 situada enfrente de dicha cavidad 3 de acogida, dicho procedimiento que comprende una etapa de recubrimiento de al menos una fracción de dicha cara interna 20 por un material vítreo elaborado según un procedimiento sol-gel, dicho material vítreo 8 que incluye preferentemente pigmentos de coloración, orgánicos o minerales.

Según otro aspecto susceptible de ser objeto de una protección independiente, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un recipiente 1 (preferentemente un frasco provisto de una garganta) que comprende una pared 2 de vidrio con contenido de plomo bajo o nulo (por ejemplo menos de  $20 \%$ , preferentemente menos de  $10 \%$ ) que delimita una cavidad 3 de acogida para un producto destinado a ser administrado a un ser humano o a un animal, dicha pared 2 de vidrio presentando una cara interna 20 situada enfrente de dicha cavidad 3 de acogida, dicho procedimiento que comprende una etapa de recubrimiento de al menos una fracción de dicha cara interna 20 por un material vítreo elaborado según un procedimiento sol-gel, dicho material vítreo 8 que incluye preferentemente pigmentos de coloración, orgánicos o minerales y/o que presentan un carácter poroso.

Según todavía otro aspecto susceptible de ser objeto de una protección independiente, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un recipiente 1 (preferentemente un frasco provisto de una garganta) que comprende una pared 2 de vidrio (preferentemente con contenido de plomo bajo) que delimita una cavidad 3 de acogida para un producto destinado a administrarse a un ser humano o a un animal, dicha pared 2 de vidrio presentando una cara interna 20 situada enfrente de dicha cavidad 3 de acogida y una cara externa 21 opuesta, dicho procedimiento que comprende una etapa de recubrimiento de al menos una fracción de dicha cara interna 20, y no de la cara externa 21, por un material vítreo 8 elaborado según un procedimiento sol-gel, dicho material vítreo 8 que incluye preferentemente pigmentos de coloración, orgánicos o minerales y/o que presentan un carácter poroso y/o que recubren dicha fracción de la cara interna (20) según una masa superficial que no excede sustancialmente  $70 \text{ g/m}^2$ .



**Posibilidad de aplicación industrial**

La invención encuentra su aplicación industrial en la fabricación y la ornamentación de recipientes, de tipo frascos.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un recipiente (1) que comprende una pared (2) de vidrio que delimita una cavidad (3) de acogida para un producto cosmético, por ejemplo un perfume corporal, dicha pared (2) de vidrio que presenta una cara interna (20) situada enfrente de dicha cavidad (3) de acogida, dicho procedimiento estando **caracterizado porque** comprende una etapa de recubrimiento de al menos una fracción de dicha cara interna (20) por un material vítreo elaborado según un procedimiento sol-gel, de tal manera que dicho material vítreo (8) recubre dicha fracción de la cara interna (20) según una masa superficial que no excede 70 g/m<sup>2</sup>, dicho procedimiento comprendiendo, previamente a dicha etapa de recubrimiento, una etapa de provisión o de fabricación de dicho recipiente (1), una etapa de recubrimiento que comprende una operación de depósito, de dicha fracción de dicha cara interna (20), con una capa de un sol que incluye al menos un precursor de matriz híbrida permitiendo obtener una red híbrida órgano-mineral.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 **caracterizado porque** dicho precursor comprende al menos un compuesto organometálico
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2 **caracterizado porque** dicho precursor comprende MTEOS
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 **caracterizado porque** previamente a dicha etapa de recubrimiento, una etapa de preparación de un sol sustancialmente homogéneo y líquido por la mezcla de al menos las sustancias siguientes:
  - dicho precursor,
  - un disolvente para dicho precursor,
  - agua,
  - pigmentos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizado porque** las sustancias mezcladas para obtener dicho sol comprenden un catalizador de hidrólisis, y de preferencia un catalizador de hidrólisis ácido tal como el ácido acético.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5 **caracterizado porque** la operación de depósito se lleva a cabo de tal manera que se deposite dicha capa de dicho sol sobre dicha fracción de la cara interna (20) según una masa superficial que no excede 100 g/m<sup>2</sup>, y que está comprendida de preferencia entre 50 y 100 g/m<sup>2</sup>, de manera todavía más preferencial entre 70 y 90 g/m<sup>2</sup>, por ejemplo, alrededor de 85 g/m<sup>2</sup>.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 **caracterizado porque** dicha operación de depósito comprende una pulverización de dicho sol sobre dicha fracción de la cara interna (20).
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizado porque** dicho recipiente es un frasco.
9. Recipiente (1) que comprende una pared (2) de vidrio que delimita una cavidad (3) de acogida para un producto cosmético, por ejemplo un perfume corporal, dicha pared (2) de vidrio que presenta una cara interna (20) situada enfrente de dicha cavidad (3) de acogida, **caracterizado porque** al menos una fracción de dicha cara interna (20) está recubierta por un material vítreo (8) elaborado según un procedimiento sol-gel, dicho material vítreo (8) que recubre dicha fracción de la cara interna (20) según una masa superficial que no excede 70 g/m<sup>2</sup>, dicho material vítreo (8) que incluye una red híbrida órgano-mineral.
10. Recipiente (1) según la reivindicación 9 **caracterizado porque** dicho material vítreo (8) incluye pigmentos dispersados en su seno.
11. Recipiente (1) según la reivindicación 9 o 10 **caracterizado porque** dicho material vítreo (8) recubre dicha fracción de la cara interna (20) según una masa superficial que está comprendida entre 30 y 60 g/m<sup>2</sup> por ejemplo comprendida entre 40 y 60 g/m<sup>2</sup>.
12. Recipiente (1) según una de las reivindicaciones 9 o 11 **caracterizado porque** dicha red híbrida órgano-mineral es obtenida a partir de un precursor que comprende al menos un compuesto organometálico.
13. Recipiente (1) según una de las reivindicaciones 9 a 12 **caracterizado porque** dicha red híbrida órgano-mineral es obtenida a partir de un precursor que comprende MTEOS.
14. Recipiente (1) según una de las reivindicaciones 9 a 13 **caracterizado porque** dicha pared (2) en vidrio es traslúcida o transparente, de manera que el material vítreo (8) sea visible desde el exterior del recipiente (1).
15. Recipiente (1) según una de las reivindicaciones 9 a 14 **caracterizado porque** constituye un frasco.

