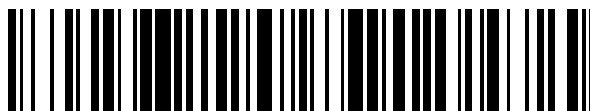


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 391**

51 Int. Cl.:

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/32 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2015 PCT/FR2015/051841**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2016 WO16001600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2015 E 15748280 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3164366**

54 Título: **Recipiente u objeto de envasado hueco en vidrio con revestimiento antivaho externo**

30 Prioridad:

03.07.2014 FR 1456409

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

21.10.2020

73 Titular/es:

**VERALLIA FRANCE (100.0%)
Place des Corolles, Esplanade Nord, Tour Carpe
Diem
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**ARNAUD, ALIX;
FOTI, FABIO y
CHESTIER, MAXIME**

74 Agente/Representante:

CURELL SUÑOL, S.L.P.

ES 2 788 391 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

Recipiente u objeto de envasado hueco en vidrio con revestimiento antivaho externo

- 5 La invención se refiere a los vidrios huecos, tales como botellas, vasos, etc., que presentan la característica novedosa de comprender un revestimiento antivaho, a saber, un revestimiento hidrófilo.

10 Las botellas, vasos y, en general, los recipientes y objetos de envasado huecos en vidrio, que están colocados con su contenido en una cámara refrigerada tal como un refrigerador, tienen tendencia a empañarse, lo cual provoca el inconveniente de no ver ya su contenido.

15 La compañía solicitante ha investigado una solución a este problema, habiéndole llevado esta solución simultáneamente a utilizar dicha formación de vaho para obtener, con una preparación particular del recipiente o del objeto de envasado hueco, un efecto decorativo.

20 Con este fin, la compañía solicitante ha descubierto que se podía recubrir la pared exterior del vidrio hueco con un revestimiento hidrófilo anticondensación del agua (formación de vaho) y que, si se aplicaba este revestimiento sobre una parte solamente de la pared exterior del vidrio hueco formando un motivo en positivo o en negativo, éste aparecería a la salida de la cámara refrigerada (congelador ($T < -10^{\circ}\text{C}$) o refrigerador ($T < +10^{\circ}\text{C}$)) por contraste entre las zonas empañadas y aquellas sin vaho que permanecen transparentes.

25 Por otra parte, la solicitud DE 10 2006 004913 A1 divulga unos vidrios huecos caracterizados por que consisten en un sustrato de vidrio, en particular sodocálcico, que presenta en por lo menos una parte de su pared exterior un revestimiento orgánico a base de alcohol polivinílico (PVA) reticulado con un diácido orgánico y que tiene opcionalmente un agente antiespumante, estando comprendido el espesor del revestimiento entre 1 micra y 100 micras. Los documentos GB1267855 A, EP0908500 A1, EP1193185 A1, WO2012100024 A2 describen unos revestimientos hidrófilos para el vidrio.

30 Por lo tanto, la presente invención tiene por objeto en primer lugar un recipiente u objeto de envasado hueco de vidrio, tal como una botella, vaso, frasco, bote, que está definido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

El revestimiento orgánico hidrófilo es a base de por lo menos un poliuretano (PU) y de por lo menos un polímero higroscópico que es una polivinilpirrolidona.

35 El poliuretano se puede obtener a partir de por lo menos un diisocianato alifático, de manera particularmente preferida, a partir del hexametileno-1,6-diisocianato, de un oligómero de hexametileno-1,6-diisocianato o de un homopolímero de hexametileno-1,6-diisocianato.

40 El poliuretano se obtiene además preferentemente por lo menos con un polialquilenglicol, de manera particularmente preferida el polietilenglicol. La masa molecular media del polietilenglicol está comprendida preferentemente entre 180 g/mol y 630 g/mol, de manera particularmente preferida entre 190 g/mol y 320 g/mol.

45 El poliuretano se puede obtener asimismo por lo menos con un poliéter poliol, de manera particularmente preferida el éter de polipropileno, de manera más particularmente preferida el éter de polipropileno trifuncional. La masa molecular media del éter de polipropileno está comprendida preferentemente entre 200 g/mol y 600 g/mol, de manera particularmente preferida, entre 350 g/mol y 500 g/mol. El poliuretano se puede obtener en particular por lo menos con una mezcla de éter de polipropilenglicol y de polietilenglicol, por ejemplo con una relación másica entre el éter de polipropilenglicol y el polietilenglicol de 2:1 a 1:2.

50 El poliuretano también se puede obtener por lo menos con 1,4-butanodiol o con polietilenglicol y 1,4-butanodiol. La relación másica entre el polietilenglicol y el 1,4-butanodiol es preferentemente de 1:2 a 2:1.

55 El poliuretano se puede obtener asimismo por lo menos con polietilenglicol, éter de polipropilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

El poliuretano tiene en particular una estructura porosa. La matriz de poliuretano puede así absorber la humedad, en particular con la utilización de un componente poliol hidrófilo, tal como el polietilenglicol.

60 El polímero higroscópico es una polivinilpirrolidona que tiene una masa molecular media en peso comprendida entre $0,8 \times 10^5$ g/mol y $2,2 \times 10^6$ g/mol, preferentemente entre $1,1 \times 10^5$ g/mol y $1,8 \times 10^5$ g/mol. Su masa molecular media en número puede ser de entre 200×10^3 g/mol y 400×10^3 g/mol, de manera particularmente preferida, entre 250×10^3 g/mol y 375×10^3 g/mol.

65 La polivinilpirrolidona es un polímero higroscópico que puede absorber hasta el 40% de su propia masa de agua. La polivinilpirrolidona está embebida preferentemente en la matriz de poliuretano. La polivinilpirrolidona puede

estar ligada de manera covalente o por adsorción al poliuretano.

La ventaja procede en particular de la polivinilpirrolidona higroscópica integrada en la matriz de poliuretano. El revestimiento puede absorber así una gran cantidad de humedad en comparación con poliuretano puro. Además, la humedad puede ser absorbida más rápidamente. La condensación de gotitas de agua sobre el sustrato de vidrio a bajas temperaturas y la congelación de la humedad sobre el sustrato de vidrio se puede impedir por lo tanto durante un período de tiempo más largo que mediante una capa sin polivinilpirrolidona.

La relación en masa PU/polímero(s) higroscópico(s) es de 1/1000 a 1/1.

El revestimiento orgánico hidrófilo a base de PU/polímero(s) higroscópico(s) puede contener además por lo menos un agente de flujo seleccionado de entre los poli(organo)siloxanos, en particular los polidimetilsiloxanos, en particular los polidimetilsiloxanos modificados por poliéster, tales como los polidimetilsiloxanos con funcionalidad hidroxilo, modificados por poliéster; los poliácrilatos; y el dióxido de silicio, en particular el dióxido de silicio en forma de nanopartículas; en particular a razón de 0,1 a 3 partes en masa por 100 partes en masa de PU + polímero(s) higroscópico(s).

Unos agentes de flujo apropiados poli(organo)siloxanos son, por ejemplo, el BYK®-306 y el BYK®-315. Un polidimetilsiloxano con funcionalidad hidroxilo, modificado por poliéster, es, por ejemplo, el BYK®-370. Unos agentes de flujo poliácrilatos son en particular los BYK®-356, BYK®-361N y BYK®-381. Unas nanopartículas de dióxido de silicio son, por ejemplo, las comercializadas con la marca NANOBYK®-3650.

El sustrato de vidrio se puede seleccionar de entre el vidrio, el vidrio de cuarzo, el vidrio borosilicatado, el vidrio sodocálcico y los vidrios orgánicos tales como el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y el policarbonato (PC).

El revestimiento orgánico hidrófilo está ligado al sustrato de vidrio por medio de una capa de promotor de adhesión, que se selecciona en particular de entre los silanos, los silanos en los que el átomo de silicio es sustituido por lo menos por una cadena alquilo que puede contener por lo menos un grupo funcional tal como hidroxilo, carboxilo o amino, y/o por lo menos por un grupo hidroxilo, alcoxi o halogenuro, en particular un silano con funcionalidad amino, tal como el (3-aminopropil)silanotriol; los organofosfonatos, los ácidos organofosfónicos, los organotitanatos, los organozirconatos y/o los organozircoaluminatos.

El revestimiento orgánico hidrófilo puede tener ventajosamente un espesor de capa comprendido entre 0,1 µm y 250 µm, preferentemente entre 1 µm y 100 µm, de manera particularmente preferida entre 3 µm y 50 µm, teniendo la capa eventual de promotor de adhesión un espesor comprendido entre 2 y 100 µm.

En el caso en el que el revestimiento orgánico hidrófilo revista únicamente una parte de la pared exterior del sustrato de vidrio, se puede prever que dicho revestimiento orgánico hidrófilo se aplique sobre dicha pared de manera que forme un motivo negativo o positivo.

La presente invención tiene asimismo por objeto un procedimiento de fabricación de un vidrio hueco tal como se ha definido anteriormente, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:

(a) aplicar una solución que contiene los ingredientes de formación del revestimiento orgánico hidrófilo y por lo menos un disolvente, sobre el sustrato de vidrio por pulverización, remojo o, cuando el revestimiento orgánico hidrófilo es un revestimiento parcial, por pulverización sobre la pared exterior del sustrato de vidrio sobre la cual se ha aplicado una máscara, o por serigrafía;

(b) secar el sustrato de vidrio revestido con dicha solución; y

(c) realizar el endurecimiento de dicho sustrato por vía térmica o por irradiación UV o por haz de electrones,

pudiendo aplicarse una capa de promotor de adhesión sobre el sustrato de vidrio antes de la etapa (a) en particular por inmersión de dicho sustrato de vidrio en una solución de dicho promotor de adhesión y después secado o por flameado silicatado.

En el caso en el que el revestimiento orgánico hidrófilo sea a base de PU + polímero(s) higroscópico(s), preferentemente en la etapa (a), se prepara una solución que contiene el o los compuestos isocianato y polioli destinados a formar el o los poliuretanos por poliadicción, llegado el caso por lo menos un catalizador de formación del o de los poliuretanos, el o los polímeros higroscópicos, llegado el caso el o los agentes de flujo, y por lo menos un disolvente seleccionado en particular de entre la diacetona-alcohol, el terc-butanol, las cetonas y los disolventes no polares tales como el xileno; en la etapa (b), se seca el sustrato de vidrio para eliminar el disolvente en particular a una temperatura comprendida entre 30 y 70°C, preferentemente entre 45°C y 55°C; y en la etapa (c), se lleva a la temperatura de 100-150°C, preferentemente 115°C-130°C, en particular durante un período comprendido entre 20 min y 60 min, en particular entre 30 min y 50 min.

El compuesto isocianato tiene por lo menos dos grupos isocianato. Los grupos isocianato pueden estar libres o bloqueados por unos grupos químicos protectores.

- 5 El compuesto isocianato puede ser alifático, cicloalifático, aromático o heterocíclico. En un modo de realización preferido, el compuesto isocianato comprende un diisocianato alifático, de manera particularmente preferida el hexameten-1,6-diisocianato.

- 10 El compuesto isocianato puede ser utilizado en su forma monomérica. Como variante, se pueden utilizar unos oligómeros o unos homopolímeros basados en el monómero isocianato. Incluso se pueden utilizar unos copolímeros de diferentes compuestos isocianatos o de un compuesto isocianato y, por ejemplo, de un poliol.

El compuesto isocianato puede tener asimismo por lo menos tres grupos isocianato.

- 15 El poliol tiene por lo menos dos grupos hidroxilo.

El poliol puede ser lineal, ramificado o cíclico. El poliol puede comprender, por ejemplo, un poliéter poliol, un poliéster poliol, un poliácido hidroxilado o un policarbonato hidroxilado. Se pueden utilizar asimismo unos copolímeros o combinaciones de diferentes polioles.

- 20 El poliol puede comprender por lo menos un polialquilenglicol, por ejemplo, el polipropilenglicol, de manera particularmente preferida, el polietilenglicol, que es higroscópico. La masa molecular media del polietilenglicol está comprendida preferentemente entre 180 g/mol y 630 g/mol, de manera particularmente preferida entre 190 g/mol y 320 g/mol.

- 25 El poliol puede comprender asimismo por lo menos un éter de polialquilenpoliol, preferentemente el éter de polipropilenpoliol, de manera particularmente preferida un éter de polipropilenpoliol trifuncional. La masa molecular media del éter de polipropilenpoliol está comprendida preferentemente entre 200 g/mol y 600 g/mol, de manera particularmente preferida entre 350 g/mol y 500 g/mol. El poliol puede comprender por lo menos una mezcla de éter de polipropilenglicol y de polietilenglicol, por ejemplo con una relación másica entre éter de polipropilenglicol y polietilenglicol de 2:1 a 1:2.

- 30 El poliol puede comprender también por lo menos 1,4-butanodiol. En un modo de realización preferido, el poliol comprende por lo menos un polialquilenglicol (preferentemente polietilenglicol) y 1,4-butanodiol. La relación másica entre polialquilenglicol y 1,4-butanodiol es de 1:2 a 2:1.

- 35 El poliol puede comprender asimismo por lo menos 1,4-butanodiol y éter de polipropilenglicol o por lo menos 1,4-butanodiol, polietilenglicol y éter de polipropilenglicol. El poliol puede contener por lo menos polietilenglicol, éter de polipropilenglicol y/o 1,4-butanodiol.

- 40 El compuesto de isocianato puede contener así por lo menos hexameten-1,6-diisocianato, un oligómero de hexameten-1,6-diisocianato o un homopolímero de hexameten-1,6-diisocianato; el compuesto de poliol puede contener por lo menos polietilenglicol, éter de polipropilenglicol y/o 1,4-butanodiol; y la solución puede contener un catalizador, preferentemente dilaurato de dibutilestano.

- 45 En particular, la solución puede contener entre 0,001% en peso y 0,1% en peso del catalizador. El catalizador aumenta la velocidad de reacción del poliol y del compuesto isocianato. Preferentemente, unos compuestos organometálicos del bismuto o del estaño, tales como un carboxilato de estaño o un carboxilato de bismuto, de manera particularmente preferida, el dilaurato de dibutilestano, se utilizan como catalizadores. Unas aminas, por ejemplo, la trietilendiamina, o unas azinas, por ejemplo, el 1,4-diaza(2,2,2)biciclooctano, se pueden utilizar asimismo como catalizadores.

- 50 La presente invención se refiere asimismo a la utilización de un vidrio hueco tal como se ha definido anteriormente para hacer aparecer un motivo cuando se retira dicho vidrio hueco de una zona de almacenamiento fría.

- 55 El ejemplo siguiente ilustra la presente invención sin limitar por ello su alcance. En este ejemplo, se han utilizado las abreviaturas siguientes:

- 60 DAA: diacetona alcohol
DBTL: dilaurato de dibutilestano
PEG: polietilenglicol
PVP: polivinilpirrolidona

Se ha preparado la formulación siguiente para una capa antivaho orgánica:

Ingrediente	Partes en peso
Isocianato comercializado por la compañía "Bayer" con la marca "DESMODUR N3200"	20,440
PEG	11,185
PVP	3,579
DBTL	0,099
Polidimetilsiloxano comercializado por la compañía "BYK" con la marca "BYK®-370"	0,138
DAA	64,649

- 5 Se aplicaron sobre unas botellas de tipo Ovation (vidrio claro transparente) y Champenoise (vidrio verde) unas películas adhesivas despegables recortadas para formar dos tipos de motivo: negativo y positivo.

Se pulverizó sobre estas botellas una solución de silano con funcionalidad amino, y después se sumergieron las botellas en la solución antivaho preparada previamente.

- 10 Se secaron las botellas a 50°C durante 15 minutos (fase de secado con evaporación del disolvente), y después se calentaron las botellas a 120°C durante 40 minutos (reticulación del isocianato con el poliol en presencia del catalizador). Se dejaron enfriar a temperatura ambiente y después se retiraron las películas de enmascaramiento para dejar al descubierto las partes no revestidas.
- 15 A continuación, se colocaron las botellas en el refrigerador a 0°C durante 1 hora. Se retiraron las botellas una vez enfriadas. Aparecía entonces el motivo decorativo buscado por la formación de vaho únicamente en las partes no revestidas de las botellas, por contraste con las zonas revestidas transparentes.

REIVINDICACIONES

1. Recipiente u objeto de envasado hueco en vidrio, tal como una botella, vaso, frasco, bote, cuyo sustrato de vidrio de dicho recipiente u objeto de envasado presenta en por lo menos una parte de su pared exterior un revestimiento orgánico hidrófilo anticondensación del agua, aplicado de manera que forme un motivo negativo o positivo, caracterizado por que:
 - el revestimiento orgánico hidrófilo es a base de por lo menos un poliuretano (PU) y de por lo menos un polímero higroscópico que es una polivinilpirrolidona que presenta una masa molecular media en peso comprendida entre $0,8 \times 10^5$ g/mol y $2,2 \times 10^6$ g/mol, preferentemente entre $1,1 \times 10^5$ g/mol y $1,8 \times 10^5$ g/mol,
 - la relación en masa PU/polímero(s) higroscópico(s) es de 1/1000 a 1/1.
2. Recipiente u objeto de envasado según la reivindicación 1, caracterizado por que el revestimiento orgánico hidrófilo contiene además por lo menos un agente de flujo seleccionado en particular de entre los poli(organo)siloxanos, en particular los polidimetilsiloxanos, en particular los polidimetilsiloxanos modificados por poliéster, tales como los polidimetilsiloxanos con funcionalidad hidroxilo, modificados por poliéster; los poliácridatos; y el dióxido de silicio, en particular el dióxido de silicio en forma de nanopartículas; en particular a razón de 0,1 a 3 partes en masa por 100 partes en masa de PU + polímero(s) higroscópico(s).
3. Recipiente u objeto de envasado según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado por que el sustrato de vidrio se selecciona de entre vidrio, vidrio de cuarzo, vidrio de borosilicato, vidrio sodocálcico y vidrios orgánicos tales como el poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y el policarbonato (PC).
4. Recipiente u objeto de envasado según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el revestimiento orgánico hidrófilo está ligado al sustrato de vidrio por medio de una capa de promotor de adhesión, el cual se selecciona en particular de entre los silanos, los silanos en los que el átomo de silicio está sustituido por lo menos por una cadena alquilo que puede contener por lo menos un grupo funcional tal como hidroxilo, carboxilo o amino, y/o por lo menos por un grupo hidroxilo, alcoxi o halogenuro, en particular un silano con funcionalidad amino, tal como el (3-aminopropil)silanotriol; los organofosfonatos, los ácidos organofosfónicos, los organotitanatos, los organozirconatos y/o los organozirconoaluminatos.
5. Recipiente u objeto de envasado según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el revestimiento orgánico hidrófilo presenta un espesor de capa comprendido entre $0,1 \mu\text{m}$ y $250 \mu\text{m}$, preferentemente entre $1 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$, de manera particularmente preferida entre $3 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$, teniendo la capa eventual de promotor de adhesión un espesor comprendido entre $2 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$.
6. Procedimiento de fabricación de un contenedor u objeto de envasado tal como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que comprende las etapas siguientes:
 - (a) aplicar una solución que contiene los ingredientes de formación del revestimiento orgánico hidrófilo y por lo menos un disolvente, sobre el sustrato de vidrio por pulverización, remojo o, cuando el revestimiento orgánico hidrófilo es un revestimiento parcial, por pulverización sobre la pared exterior del sustrato de vidrio sobre la cual se ha aplicado una máscara, o por serigrafía;
 - (b) secar el sustrato de vidrio revestido con dicha solución; y
 - (c) realizar el endurecimiento de dicho sustrato por vía térmica o por irradiación UV o por haz de electrones,
 pudiendo aplicarse una capa de promotor de adhesión sobre el sustrato de vidrio antes de la etapa (a), en particular por inmersión de dicho sustrato de vidrio en una solución de dicho promotor de adhesión y después secado o por flameado silicatado.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 para la formación de un sustrato de vidrio tal como el definido en una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que en la etapa (a), se prepara una solución que contiene el o los compuestos de isocianato y poliol destinados a formar el o los poliuretanos por poliadición, llegado el caso por lo menos un catalizador de formación del o de los poliuretanos, el o los polímeros higroscópicos, llegado el caso, el o los agentes de flujo, y por lo menos un disolvente seleccionado en particular de entre la diacetona-alcohol, el terc-butanol, las cetonas y los disolventes no polares tales como el xileno; en la etapa (b), se seca el sustrato de vidrio para eliminar el disolvente en particular a una temperatura comprendida entre 30°C y 70°C , preferentemente entre 45°C y 55°C ; y en la etapa (c), se lleva la temperatura a $100\text{--}150^\circ\text{C}$, preferentemente $115^\circ\text{C}\text{--}130^\circ\text{C}$.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que el compuesto de isocianato contiene por lo menos hexametilén-1,6-diisocianato, un oligómero de hexametilén-1,6-diisocianato o un homopolímero de hexametilén-1,6-diisocianato; el compuesto poliol contiene por lo menos polietilenglicol, éter de polipropilenglicol

y/o 1,4-butanodiol; y la solución contiene un catalizador, preferentemente el dilaurato de dibutilestaño.

9. Utilización de un recipiente u objeto de envasado tal como el definido en la reivindicación 1 para hacer aparecer el motivo cuando se retira dicho vidrio hueco de una zona de almacenamiento fría.