



ESPAÑA

19 ES	11 21	NUMERO 485.090	10 AI
	22	FECHA DE PRESENTACION 17.10.1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y en el contenido de la Memoria.

PATENTE DE INVENCION

20 PRIORIDADES: 21 NUMERO 78-29646	22 FECHA 18-10-1978	23 PAIS Francia
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL E03C 17/32	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO DE REVESTIMIENTO DE OBJETOS DE VIDRIO O DE CERAMICA"		
71 SOLICITANTE (S) SOCIETE FRANCAISE DUCO y SOCIETE GENERALE POUR L'EMBALLAGE (Dossier No.487/79)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 43 Rue Victor Renelle, 93240 STAINS, Francia y 7 Rue Eugène Flachet, 75849 Paris Cedex 17, Francia		
72 INVENTOR (ES) Henri VANSPEYBROECK y Michel MOSSE		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-73.055)		

jga

POOR
QUALITY

1 La presente invención se refiere al revestimiento de objetos de vidrio o de cerámica, y más especialmente al revestimiento de botellas de vidrio.

5 Tal revestimiento presenta un gran interés práctico. Permite, en efecto, reforzar las características físicas del vidrio y autoriza así una disminución de su espesor.

10 Este revestimiento debe presentar, además, una buena adherencia al vidrio para permitir la reutilización de las botellas después de lavar.

A este efecto, se ha propuesto ya en la Patente Francesa 74/41179 aplicar un apresto de silano, después una capa de una materia filmógena reticulable que contiene un agente de extensión o de tensión tal como el Modaflow
15 [poli(acrilato de etil-hexilo)], y después reticular la capa de materia filmógena.

20 Un procedimiento del mismo tipo ha sido descrito en la Patente Francesa 76/07237. En esta Patente, se ha propuesto utilizar como agentes de extensión, además del Modaflow, diversos derivados y en especial acetatos y resinas de silicona sólidas.

25 Estos revestimientos no han probado ser totalmente satisfactorios. En efecto, dan o bien una cierta opalescencia, o bien una tensión de la capa de materia filmógena muy insuficiente (presencia de "piel de naranja") o aún, dan un aspecto abollonado o sembrado de cráteres.

30 Además, estos revestimientos no han sido aplicados hasta ahora más que sobre botellas sin revestir. Ahora bien, los fabricantes de botellas aplican actualmente, después de su recocido, agentes de tratamiento de su-

1 superficies, destinados a proteger la superficie externa de
 las botellas de las radiaciones en el momento de su mani-
 pulación. Pueden aparecer entonces incompatibilidades en-
 5 tre el agente de tratamiento de la superficie y el revestimiento de materia filmógena.

La presente invención tiende a remediar estos diversos inconvenientes y a proporcionar un revestimiento que presenta un aspecto agradable, en especial una transparencia elevada, y que posee buena adherencia.

10 A este efecto, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de revestimiento de objetos de vidrio o de cerámica, en especial de botellas de vidrio, previamente revestidos con un agente de tratamiento de superficie, del tipo consistente en aplicar sobre los objetos
 15 un apresto de silano, después una capa de una materia filmógena reticulable que comprende un agente de extensión, y después en reticular esta capa de materia filmógena, cuyo procedimiento está caracterizado porque el agente de extensión se escoge entre los ésteres fluoroalcoholados no iónicos, los derivados de ácidos grasos epoxidados, los aceites de silicona y sus mezclas.

20 Se ha descubierto, en efecto, que la utilización de tales agentes de extensión confiere al revestimiento propiedades particularmente notables que no pueden ser obtenidas con los agentes de extensión clásicos utilizados hasta ahora.

Estos agentes de extensión pueden ser utilizados a razón de aproximadamente 0,1 a 5% en peso con respecto al peso de materia filmógena.

30 Como materia filmógena reticulable se pueden

1 utilizar las materias filmógenas utilizadas habitualmente
en este campo y en especial resinas epoxídicas, resinas
epoxídicas-poliéster, resinas de poliuretano y resinas
acrílicas. Estas resinas están constituidas de modo conoci-
5 do, por un polímero reticulable y por un agente de reticu-
lación o de endurecimiento.

Se encontrará una descripción de estas resi-
nas especialmente en las Patentes citadas, así como en la
Patente Francesa 76/23680.

10 Se ha descubierto además que la calidad del
revestimiento es particularmente buena, estando desprovis-
to en particular de cráteres o de ampollas, si se utiliza
como agente de tratamiento de la superficie el ácido clai-
co o un monoestearato de polioxietileno que tiene, en espe-
15 cial, de 8 a 40 grupos etoxi por molécula.

Igualmente ha sido descubierto que la adhe-
rencia del revestimiento se mejora de modo muy neto si se uti-
liza como silano un silano escogido entre el gammaglicidoxi-
propiltrimetoxisilano, el viniltriacetoxisilano y el gamma-
20 aminopropiltriethoxisilano. Estos silanos pueden ser aplica-
dos de modo clásico en forma de soluciones acuosas (en ge-
neral al 2 ó 3% en peso).

Además, según otra característica de la pre-
sente invención, el silano puede ser aplicado simultánea-
25 mente con el agente de tratamiento de la superficie. Tal
modo de proceder permite evitar un puesto de impregnación
y, por consiguiente, permite simplificar la instalación ne-
cesaria para la puesta en práctica del procedimiento.

La puesta en práctica del procedimiento de la
invención puede ser realizada del siguiente modo:

1 El apresto de silano se aplica en solución
acuosa, o bien en frío sobre botellas que han recibido ya
un agente de tratamiento de la superficie, o bien en frío
5 o a temperatura poco elevada ($<150^{\circ}\text{C}$) sobre botellas no
tratadas en la superficie. En este último caso, el silano
se añade a la solución con el agente de tratamiento de la
superficie.

10 El apresto de silano o la mezcla del agente
de tratamiento de superficie y silano se aplica por cual-
quier medio clásico y ventajosamente por aplicación con
pistola neumática, pudiendo ser los medios de protección
del anillo y del interior de las botellas los que están
descritos en la Patente Francesa 76/23680. Seguidamente
15 las botellas se someten a un tratamiento térmico con obje-
to de eliminar la fase acuosa y alcanzar una temperatura
suficiente para la aplicación de la capa de materia filmó-
gena. Este tratamiento térmico puede ser realizado por
cualquier medio convencional.

20 En especial, se puede realizar este tratamien-
to inmediatamente después del depósito de la capa de sila-
no utilizando radiaciones infrarrojas de longitud de onda
especialmente adaptadas al calentamiento del vidrio, así
como se ha descrito en la Solicitud de Patente Francesa Nº
75/19953. Tal tipo de calentamiento permite obtener rápida-
25 mente y de modo compatible con una producción a cadencia
elevada, la reserva térmica útil a la aplicación y a la re-
ticulación de la capa de materia filmógena. Igualmente se
puede realizar el calentamiento por convección.

30 La capa de materia filmógena se deposita de
preferencia en forma de polvo fino por humedecimiento en
06119

1 baño fluidizado, electrostático o no, o por aplicación
electrostática a pistola. Esta capa superficial se reticu-
la seguidamente por un tratamiento térmico apropiado que
puede ser realizado por medio de cualquier procedimiento
5 clásico: calentamiento por convector de aire caliente, por
I.R., a gas o eléctrico, o por microondas. Los objetos de
vidrio se enfrían seguidamente de modo natural o acelerado,
por medio de aire o de un líquido por pulverización o lame
decimiento.

10 Otras características y ventajas de la inven-
ción aparecerán en el curso de la descripción que sigue,
de ejemplos de realización del procedimiento de la inven-
ción, dados únicamente a título de ilustración.

15 EJEMPLO 1

Se revisten botellas de cerveza del tipo Man-
dy BSH de 34,5 cl de contenido, previamente tratadas en su
superficie con el ácido oleico en fase vapor con una solu-
ción acuosa al 3% en peso de gammaglicidoxipropiltrimetoxi
20 silano, llevándose el pH de la solución al valor 4, por me-
dio de un ácido débil; la cantidad de solución depositada
es de aproximadamente 0,5 ml por botella. Estas botellas
se introducen seguidamente en un horno de calentamiento
por rayos infrarrojos donde son llevadas en aproximadamen-
25 te 2 minutos a una temperatura de la película externa de
210°C aproximadamente. Las botellas precalentadas son re-
vestidas seguidamente (en un espesor de 80 micras aproxima-
damente) con la capa de materia filmógena en polvo prepara-
da mezclando y triturando los constituyentes siguientes:

- 1 - resina epoxídica obtenida a partir de
epiclorhidrina y bisfenol A, P.M. 1400;
índice de epoxi 900; temperatura de fu
sión 95°C 100 partes
- 2-fenil-imidazolina 6,5 "
- 5 - Ester fluoroalcoholado no iónico (co
mercializado bajo el nombre de Fluo-
rad FC 430 por la Sociedad SA de FRAN
CIA) a título de agente de exposición 0,5 "

10 El polvo se prepara mezclando y dispersando
los ingredientes anteriores en una extrusora Komalaxeur
PR 100 de la Sociedad Buss, a 100°C, después de lo cual la
mezcla se enfría y tritura hasta un tamaño de partícula
comprendido entre 5 y 80 micras.

15 Las botellas se introducen seguidamente en
un horno a rayos infrarrojos de corta longitud de onda con
el fin de obtener la reticulación del polvo. La duración
del tratamiento es de 4 minutos a 180°C. Las botellas se
enfrian seguidamente de modo natural.

20 Las botellas así preparadas tienen un aspec-
to transparente, brillante, y conservan su tinte de ori-
gen. Su tacto es liso y duro.

Con vistas a apreciar las cualidades de las
botellas revestidas por el procedimiento de la invención,
se las somete al ensayo de aptitud a la recirculación.

25 Ensayo de aptitud a la recirculación:

Las botellas se sumergen, llenas de agua y
cerradas, en una solución de hidróxido de sodio al 3,5%
durante 60 minutos a 70°C, después se enjuagan con agua
corriente durante algunos minutos, y se colocan, quedando
30 llenas y cerradas, en el simulador de abuso Line Simulator

1 ACR durante 5 minutos, bajo aspersion con agua. Seguidamen
te las botellas se colocan durante 45 minutos sobre una
cinta transportadora lineal sobre la que son inmovilizadas,
desplazándose la cinta transportadora a la velocidad de
5 40 m/min. A continuación se examinan las botellas; no se
nota defecto alguno (separación, despegadura, etc.). El
ensayo anterior se repite 15 veces, y el comportamien-
to del revestimiento plástico queda muy satisfactorio, ya
que no apareció defecto alguno de adhesión ni separación.

10

EJEMPLO 2

Se revisten botellas en las mismas condiciones
que en el ejemplo 1, pero se utiliza viniltriacetoxisila-
no como silano de adherencia. El comportamiento de las bo-
tellas es análogo al que se ha descrito en el ejemplo 1.

15

EJEMPLO 3

Se revisten botellas en las mismas condicio-
nes que en el ejemplo 1, pero se utilizan botellas que han
sufrido, después del recocido, un tratamiento de la super-
ficie con un monoestearato de polioxietileno que posee
aproximadamente 24 grupos etoxi por molécula. Los resulta-
dos son idénticos a los del ejemplo 1.

20

EJEMPLO 4

Se revisten botellas en las mismas condicio-
nes que en el ejemplo 1, pero el agente de tratamiento de
la superficie (idéntico al utilizado en el ejemplo 3) se
deposita simultáneamente con el silano de adherencia
(gammaglicidoxipropil-trimetoxisilano), siendo las concen-
30

1 traciones respectivas en la solución acuosa de 3 y 0,3%
(en peso), y estando comprendido el pH de la solución en-
tre 4 y 5; por otra parte, la solución anterior se deposi-
ta sobre botellas cuya temperatura está comprendida entre
5 70 y 130°C. El comportamiento de las botellas en el ensa-
yo de abuso simultáneo es comparable al descrito en el
ejemplo 1.

EJEMPLO 5

10 Se revisten las botellas operando como en el
ejemplo 1 pero utilizando el agente de exposición indicado
en la tabla I que figura a continuación a la concentración
indicada en esta tabla.

15 Nota: el aceite de soja epoxidado (Ecepox BP 1) tiene las
características siguientes:

- proporción de oxígeno oxiranos: 3,8% en peso
- índice de yodo : 2,6% (g de yodo absorbi-
do por 100 g de
producto).
- 20 - acidez : 0,61 (mg de KOH/g)
- índice de refracción a 20°C : 1,473
- densidad a 22°C : 0,996

25

30

06119

TABLA I

Naturaleza química	Ref. comercial	Fabricante	Concentración, % en peso/Resina epoxídica.	Resultados obtenidos: aspecto del revestimiento	
				Transparencia	Tensión de la película
Ester fluoroalcoholado no iónico	Fluorad FC 430 6 FC 431	3M FRANCIA	0,2	Excelente	Buena
Aceite de silicona (metilfenilpolisiloxa no)	Rhodorsil 640 V 100	INDUSTRIAS RHONE POULENC	0,2	Ligera opalescencia	Bastante buena
Resina de silicona sólida	BYCK 300	BYCK MALLINGKRODT	0,5	Muy buena	Mediocre
Foli(acrilato de etil-hexilo)	Modaflow	MONSANTO	0,5	Opalescencia	Buena
Butiral polivinílico	B 30 H	HOECHST	1	Opalescencia	Buena
Aceite de soja epoxidado	Ecepox BP 1	PCUE	3	Excelente	Muy buena
Ester fluoroalcoholado Aceite de soja epoxidado Aceite de silicona	Fluorad FC 430 Ecepox BP 1 640 V 100		0,2 3 0,1	Muy buena	Buena

1 Se pone de manifiesto de la lectura de esta
 tabla que la utilización de los agentes de extensión según
 la invención, de revestimientos que presentan un mejor as-
 pecto que los obtenidos con los agentes utilizados según
 5 la técnica anterior (Modaflow, acetales, resina de silico-
 na sólida).

EJEMPLO 6

10 Se revisten botellas operando como en el ejem-
 plo 4 utilizando una solución acuosa al 1% de monoesteara-
 to de polioxietilenglicol que contiene aproximadamente 24
 grupos etoxi por molécula, mezclando con 2% de gamaaglici-
 doxipropiltrimetoxisilano y una resina epoxídica-poliéster
 en polvo que tiene la composición siguiente:

- 15 - Resina de poliéster saturado en polvo
 (66 partes de ácido tereftálico, 34
 partes de neopentilglicol) 50 partes en
 peso
- Indice de ácido 50, índice de hidroxí-
 lo 10
- 20 - Resina epoxídica que resulta de la con-
 densación de la epiclorhidrina con el
 bisfenol A, peso molecular 1400 50 partes en
 peso

25 A estas dos resinas se añaden uno o dos agen-
 tes de extensión cuya composición y dosis se indican en la
 Tabla II que figura seguidamente.

Los productos anteriores se mezclan y disper-
 san en una extrusora de tipo Komalaxeur PR 46 de la casa
 Buss, a una temperatura del orden de 100°C. La mezcla se
 30 enfría seguidamente y después se reduce a polvo hasta una

1 granulometría comprendida entre 5 y 80 micras.

Este polvo se aplica por vía electrostática sobre botellas precalentadas.

5 Los resultados obtenidos se indican en la Tabla II.

EJEMPLO 7

10 Se opera como en el ejemplo 6, pero utilizando un polvo de poliuretano que tiene la siguiente composición:

- | | | |
|----|--|--------------------|
| 15 | - Isocianato enmascarado (isoforona diisocianato + dietilenglicol + caprolactama) | 25 partes en peso |
| 20 | - Resina de poliéster saturada en polvo (31 partes de ácido tereftálico + 60 partes de 1,1-isopropilideno-bis-(fenileno)-dietanol + 9 partes de neopentilglicol) | 75 partes en peso |
| | Indice de ácido 1,6 | |
| | Indice de hidroxilo 62 | |
| | - Isocarboxilato de estaño (acelerador) | 0,2 partes en peso |

25 A estos diferentes elementos se añaden uno o más agentes de extensión cuya composición y dosis se indican en la Tabla III que figura seguidamente.

30 Los productos anteriores se mezclan y dispersan en una extrusora de tipo Konalaxeur FR 246 de la casa Buss, a una temperatura del orden de 100°C.

1

Seguidamente se enfría la mezcla, y después se reduce hasta una granulometría comprendida entre 5 y 20 micras. Este polvo se aplica por vía electrostática sobre botellas precalentadas.

5

Los resultados obtenidos se indican en la tabla III.

10

15

20

25

30

TABLA II

Naturaleza química	Ref. comercial	Fabricante	Concentración, % en peso/resina epoxídica-políester	Resultados obtenidos: aspecto del revestimiento	
				transparencia	tensión de la película
Ester fluoroalcoholado no iónico	Fluorad FC 430 6 FC 431	3M FRANCIA	0,2	Excelente "	Buena "
Aceite de silicona (metilfenilpolisiloxa no)	Rhodorsil 640 V 100	INDUSTRIAS RHONE POULENC	0,2	Buena	Bestante buena
Resina de silicona	BYCK 300	BYCK MALLINCKRODT	0,5	Muy buena	Mediocre
Poli(acrilato de etil-nexilo)	Modaflow	MONSANTO	0,5	Opalescencia	Buena
Butiral polivinílico	B 30 H	HOECHST	1	Opalescencia	Buena
Aceite de soja epoxidado	Ecepox BP 1	FCUK	3	Excelente	Muy buena
Ester fluoroalcoholado Aceite de soja epoxida CC Aceite de silicona	Fluorad FC 430 Ecepox BP 1 640 V 100		0,2 3 0,1	Muy buena	Buena

TABLA III

Naturaleza química	Ref. comercial	Fabricante	Concentración, % en peso/resina de poliuretano	Resultados obtenidos: aspecto del revestimiento	
				Transparencia	Tensión de la película
Ester fluoroalcoholado no iónico	Fluorad FC 430 6 FC 431	SA FRANCIA	0,2	Excelente	Buena
aceite de silicona (metilfenilpolisiloxano)	Rhodorsil 640 V 100	INDUSTRIAS RECHE FOULENG	0,2	Buena	Bastante buena
Poli(acrilato de etil-hexilo)	Modaflow	MONSANTO	0,5	Opalescencia	Buena
Butiral polivinílico	B 30 H	HOECHST	1	Opalescencia	Buena
aceite de soja epoxidado	Ecepo BP 1	PCUK	3	Excelente	Buena
Ester fluoroalcoholado Aceite de soja epoxidado Aceite de silicona	Fluorad FC 430 Ecepo BP 1 640 V 100		0,2 3 0,1	Excelente	Muy buena

1

= REIVINDICACIONES. =

5

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

1ª.- Un procedimiento de revestimiento de objetos de vidrio o de cerámica, en especial de botellas de vidrio, previamente revestidos con un agente de tratamiento de la superficie, del tipo consistente en aplicar sobre los objetos un apresto de silano, después una capa de una materia filmógena reticulable que comprende un agente de extensión, y después en reticular esta capa de materia filmógena, cuyo procedimiento está caracterizado porque el agente de extensión se escoge entre los ésteres fluorocohilados no iónicos, los derivados de ácidos grasos epoxidados, los aceites de silicona y sus mezclas.

15

20

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente de tratamiento de la superficie se escoge entre el ácido oleico y los monoésteres de polioxietileno.

25

3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª ó la reivindicación 2ª, caracterizado porque el silano se escoge entre el gammaglicidoxipropiltrimetoxisilano, el viniltriacetoxisilano y el gammaaminopropiltriétoxilisilano.

4ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el silano se aplica simultáneamente con el agente de tratamiento de la superficie.

30

5ª.- Un procedimiento según la reivindicación

1 -12, aplicado en especial a botellas, previamente revesti-
das de un agente de tratamiento de la superficie del tipo
que consiste en aplicar sobre los objetos un apresto de si-
lano, después una capa de una materia filmógena reticula-
5 ble que comprende un agente de extensión, y después en re-
ticular esta capa de materia filmógena, cuyo procedimien-
to está caracterizado porque el agente de extensión se es-
coge entre los ésteres fluoroalcoholados no iónicos, los
derivados de ácidos grasos epoxidados, los aceites de si-
10 licona y sus mezclas, el agente de tratamiento de la super-
ficie se escoge entre el ácido oleico y los monoestearatos
de polioxietileno, y el silano se escoge entre el gammagli-
cidoxipropiltrimetoxisilano, el viniltriacetoxisilano y el
gammaaminopropiltriétoxisilano.

15 64.- Un procedimiento de revestimiento de ob-
jetos de vidrio o de cerámica.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de dieciséis hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13. NOV. 1979

P.A.

25 **Alberto de Elzaburu**
Por Poder, 

30

06119