



NUMERO DE PUBLICATION : 1002426A4

NUMERO DE DEPOT : 8800175

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

Classif. Internat.: C03C C07F

Date de délivrance : 05 Février 1991

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d' invention, notamment l' article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d' invention, notamment l' article 28;

Vu le procès verbal dressé le 12 Février 1988 à 10h30
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : INSTITUT NATIONAL DU VERRE
Boulevard Defontaine 10, B-6000 CHARLEROI(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : VANDENBERGHEN Lucienne, GLAVERBEL S.A., Chaussée de la Hulpe, 166 - B-1170 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE ET COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DE SURFACES EN VERRE.

INVENTEUR(S) : Hubert François, Lumsonry-Deuxième Avenue 267, B-5651 Tarcienne (BE);Lang Lazslo, Rue Boileau 46, F- 75016 Paris (FR)

Priorité(s) 18.02.87 LU LUA 86779

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l' invention, sans garantie du mérite de l' invention ou de l' exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeur(s).

Bruxelles, le 05 Février 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

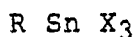
PROCEDE ET COMPOSITIONS POUR LE TRAITEMENT DE SURFACES
EN VERRE

La presente invention est relative à un procédé et à des compositions pour améliorer la résistance mécanique de surfaces en verre, en particulier, les surfaces extérieures d'objets en verre creux, tels que
5 bouteilles, flacons, bocaux et articles analogues.

Elle concerne aussi un procédé et des compositions pour le traitement de verre plat.

10 Il est connu notamment par les brevets US-A-3 414 423 et US-A-3 420 623 de traiter une surface en verre à l'aide d'un composé de titane ou d'un composé d'étain pyrolysable, c'est-à-dire décomposable respectivement en oxyde de titane ou oxyde d'étain sur la
15 surface en verre, dont la température est supérieure à la température de pyrolyse dudit composé de titane ou d'étain.

Il est également connu par le brevet BE-A-
20 833 483 de traiter la surface d'objets en verre à l'aide d'halogénures d'organo-étain de formule :



(I)

25 dans laquelle R désigne un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée pouvant contenir jusqu'à 8 atomes de carbone et X désigne un halogène. Parmi les composés de formule (I), on peut citer les trihalogénures de méthyl-étain, d'éthyl-étain, de propyl-étain, de butyl-

étain, d'hexyl-étain, d'heptyl-étain et d'octyl-étain, en particulier le trichlorure de n-butyl-étain.

Les composés d'étain précités sont le plus souvent appliqués sur les surfaces en verre, en phase vapeur ou en pulvérisation.

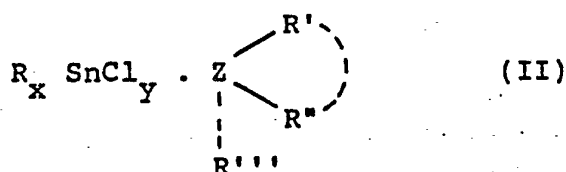
Les composés de titane et les composés d'étain, dont il est question dans les brevets précités présentent divers inconvénients, lorsqu'ils sont utilisés pour le traitement de surfaces en verre se trouvant à une température supérieure à leur température de pyrolyse.

Ainsi, les halogénures de titane et d'étain sont instables et s'hydrolysent aisément en présence de traces d'humidité présentes dans l'air ambiant, en formant des acides très corrosifs et toxiques.

Par ailleurs, les composés organiques de titane, de même que les composés organiques d'étain sont souvent toxiques, de sorte que leur utilisation est difficile, sinon impossible à l'échelle industrielle.

Enfin, de nombreux composés organiques de titane ou d'étain sont instables.

On a constaté à présent qu'il est possible de remédier aux inconvénients précités, en utilisant, pour le traitement de surfaces en verre, en vue d'améliorer leur résistance à l'abrasion, notamment leur résistance au griffage, des complexes contenant de l'étain répondant à la formule:



- 5 dans laquelle x est un nombre entier égal à 0 à 3, y est un nombre entier égal à 1 à 4, étant entendu que $x + y = 4$, Z est de l'oxygène, du soufre, du phosphore ou de l'azote, R est un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée pouvant contenir 1 à 8 atomes de carbone ou un
- 10 radical phényle, R' et R'', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un radical alkyle éventuellement hydroxylé ou phényle ou peuvent former avec Z un cycle pouvant contenir un hétéro-atome, et R''' qui est
- 15 uniquement présent dans le complexe lorsque Z désigne du phosphore ou de l'azote est un radical alkyle éventuellement hydroxylé ou phényle.

L'invention concerne donc un procédé de traitement de surfaces en verre à l'aide d'au moins un

20 complexe de formule (II), ainsi que des compositions de traitement de surfaces en verre contenant au moins un tel complexe.

Dans une forme de réalisation particulière de

25 l'invention, on utilise un complexe de formule (II), dans laquelle $x = 1$, $y = 3$, Z est de l'oxygène, R est un radical n-butyle et R' et R'' sont des radicaux alkyle, éventuellement hydroxylés.

30 Le complexe de formule (II) est avantageusement un complexe dans lequel $x = 1$, $y = 3$, R est un radical n-butyle, Z est de l'oxygène, R' et R'' sont des radicaux alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone éventuellement hydroxylés, R' pouvant par exemple être un

35 radical méthyle ou éthyle et R'' un radical hydroxyéthyle.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, on utilise un complexe de formule (II) dans laquelle $x = 1$, $y = 3$, Z est de l'oxygène, R est un radical n-butyle et

5



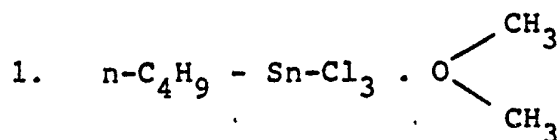
(III)

est un reste de tétrahydrofurane, de dioxane ou de morpholine.

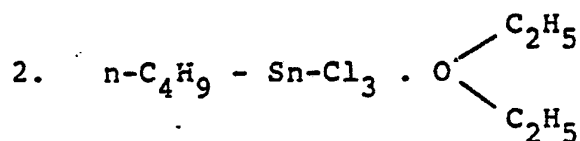
10

Comme exemples de complexes utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut citer ceux qui répondent aux formules chimiques suivantes :

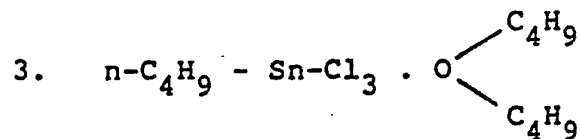
15



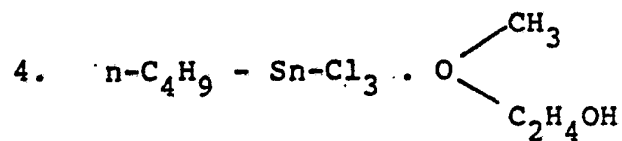
20



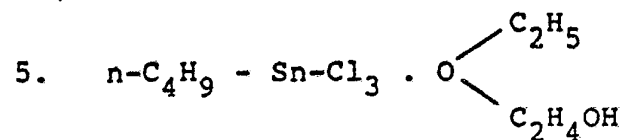
25



30

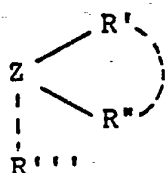


35



6. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{O} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{OH} \end{array}$
- 5 7. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{O} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{OH} \end{array}$
- 10 8. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{O} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_3\text{H}_6\text{OH} \end{array}$
- 15 9. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{O}$
- 20 10. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array} \text{NH}$
- 25 11. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$
- 30 12. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{S} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$
- 35 13. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{P} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}'' \\ \text{R}''' \end{array}$
14. $n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{Sn-Cl}_3 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R}'' \\ \text{R}''' \end{array}$

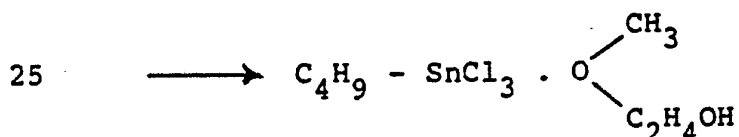
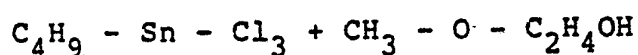
Les complexes utilisés dans le cadre de la présente invention se préparent aisément par réaction d'un halogénure d'étain ou d'organo-étain, par exemple du tétrachlorure d'étain, du diméthylchloro-étain, du di-n-butyl-dichloro-étain, du monobutyltrichloro-étain ou du monooctyltrichloro-étain avec un complexe de formule



(IV)

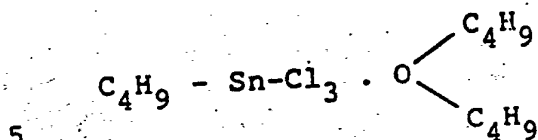
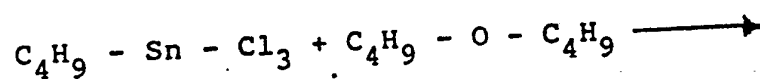
dans laquelle Z, R', R'' et R''' ont les significations indiquées plus haut.

Ainsi, le complexe 4 de formule susindiquée peut être obtenu en mettant en présence des quantités équimolaires de monobutyltrichloro-étain et d'éther monométhyle d'éthylène glycol selon la réaction suivante :

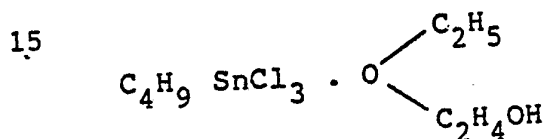
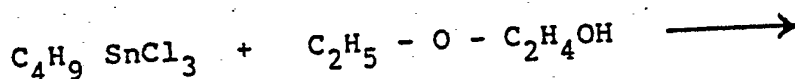


Cette réaction se produit spontanément avec un fort dégagement de chaleur.

De la même manière, le complexe 3 s'obtient par réaction de monobutyltrichloro-étain avec de l'éther dibutyle, selon la réaction suivante :



10 De même, en faisant réagir des quantités équimolaires de monobutyltrichloro-étain avec de l'éther monoéthylique d'éthylène glycol, on obtient spontanément le complexe 5 désiré par la réaction suivante :



20 De manière identique, on peut obtenir les complexes 9 et 10 en faisant réagir une mole de monobutyltrichloro-étain avec respectivement une mole de dioxane ou de morpholine.

25 Les complexes utilisés conformément à la présente invention peuvent également se préparer en mettant les produits de départ en solution dans un solvant tel que du benzène, du toluène, du xylène, du diméthyléther ou du dibutyléther. Lorsque le solvant utilisé est un de ces éthers, une partie de cet éther
30 sert d'agent complexant.

Lorsque la réaction s'effectue en l'absence d'un solvant, elle est en général quasiment instantanée. En présence d'un solvant, la réaction peut avoir une
35 durée atteignant 30 minutes environ.

TABLER I

Produit	Teneur en étain & poids	Densité kg/l	Temps nécessaires pour évaporer 10 g à 150°C (minut's)	Température d'évaporation max. (°C)	Comportement en phase aqueuse				
					2 % H ₂ O	10 % H ₂ O	30 % H ₂ O	50 % H ₂ O	
Complexe 3	28,79	1,25	11	163	1	2	2	2	
Complexe 5	31,89	1,5	8	175	1	1	1	1	
Complexe 9	32,06	1,55	15	183	1	3	3	3	
MBTCl	42,1	1,70	11	190	4/2	4/2	4/1	4/1	

1 : produit miscible à l'eau
2 : séparation de phases
3 : produit instable
4 : formation d'hydrates instables

Les complexes utilisés dans le cadre de la présente invention ont été soumis à un essai de laboratoire dans une installation schématisée dans le dessin ci-annexé.

5 Dans cette installation, de l'air a été amené dans un évaporateur en verre 2 à un débit de 30 litres par minute, après avoir été chauffé à 200 °C dans des réchauffeurs 3. Dans l'évaporateur 2, on a
10 placé 10 g de produit tester. L'évaporateur était muni d'un thermomètre 4 marquant une température de 130°C. De l'évaporateur 2, les produits à tester ont été envoyés sur un flacon 5 non traité préchauffé à 590°C. Le temps de contact des vapeurs de chaque produit avec
15 le flacon 5 a été de 5 secondes.

En aval du flacon 5, les vapeurs des produits ont été aspirées dans une hotte 6.

20 Les conditions thermiques restant constantes ainsi que le débit d'air et la surface d'évaporation, on admet que le débit de vapeur des produits est fonction uniquement de leur nature.

25 Le tableau II suivant rend compte des résultats de ces essais.

TABLEAU II

	Produit	MBTC1	Complexe 3	Complexe 5	Complexe 9
5	Temps d'évapo- ration pour 10 g de produit en minutes	11	11	8	15
10	CTU* au point de contact avec le flacon	150	145	160	130
15	Vitesse d'éva- poration du produit V en g/min	0,9	0,9	1,25	0,66
20	Facteur de rendement CTU*/V	167	161	128	197
25	% Sn	42,1	28,8	31,9	32
30	facteur de ren- dement corrigé $\frac{CTU*}{V \times \% Sn}$	397	559	401	616
	CTU*/% Sn	357	503	502	406

(*)CTU = épaisseur de la couche d'oxyde d'étain exprimée en Coating thickness Units mesurée à l'aide de l'appareil Hot End Coating Meter d'American Glass Research, Butler, Pennsylvania, U.S.A.

5

Le principe de la mesure est basé sur l'emploi d'une source lumineuse dans une tête d'essai qui envoie un faisceau oblique sur la surface en verre à tester. Selon la densité de la surface en verre, une
10 partie de la lumière est réfléchiée sur cette surface et elle peut être enregistrée par une diode lumineuse qui est également située dans la tête d'essai. Le contact entre la tête d'essai et la surface en verre est assuré par un liquide ayant le même indice de réfraction
15 optique que l'échantillon en verre. Des échantillons d'oxyde stannique, dont la densité de surface d'épaisseur de couche est connue, servent à calibrer l'équipement. Etant donné que le procédé de mesure ne permet qu'une détermination indirecte de l'épaisseur de
20 la couche d'oxyde stannique (par réflexion de lumière) et qu'un calibrage exact de l'équipement dépend de divers autres facteurs, on ne peut obtenir que des valeurs de mesure relatives (CTU).

25

Le tableau II montre que le rendement obtenu avec les complexes suivant l'invention est, de manière inattendue, supérieur à celui obtenu avec le monobutyl trichloro étain (MBTCl), en dépit de la teneur moindre en étain des complexes. Par ailleurs, le tableau II
30 montre aussi que, malgré une teneur moindre en étain que celle du MBTCl, les complexes suivant l'invention forment une couche quasiment aussi épaisse d'oxyde stannique sur la surface en verre.

De plus, alors que pour employer du
35 monobutyl trichloro-étain, il est souhaitable d'em-

ployer une atmosphère d'air sec, si l'on veut éviter la formation d'hydrates de ce composé, les complexes suivant la présente invention peuvent être employés dans une atmosphère d'air dont la teneur en humidité n'est pas contrôlée, étant donné que ces complexes sont insensibles à l'humidité dans des limites beaucoup plus larges.

On a constaté également qu'à l'inverse du monobutyltrichloro-étain, les complexes suivant l'invention sont largement moins corrosifs vis-à-vis de l'appareillage utilisé et de la peau des utilisateurs.

Ainsi les complexes 3 et 5 sont deux fois moins corrosifs que le monobutyltrichloro-étain, tandis que le complexe 9 est 1,4 fois moins corrosif que le monobutyltrichloro-étain.

Comme on l'a indiqué plus haut, les complexes de formule II peuvent être utilisés industriellement en phase vapeur ou en solution aqueuse, cette dernière étant pulvérisée sur les surfaces en verre à traiter. Les solutions aqueuses peuvent contenir environ 15 à 50 % en poids, de préférence de 30 à 40 % en poids d'au moins un complexe de formule II.

Des essais industriels ont révélé les consommations suivantes des complexes :

30

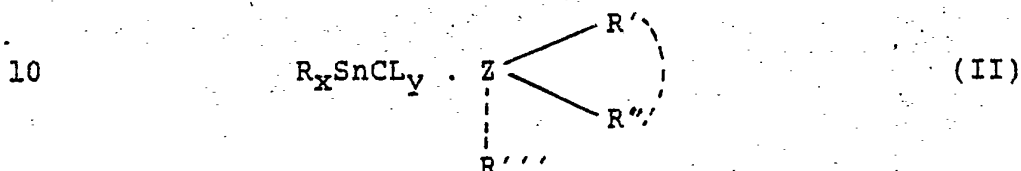
- en phase vapeur : 1 à 3 kg/24 heures pour le traitement de 100 à 300 flacons par minute ;

- en phase liquide (solution aqueuse pulvérisée) : 2,5 à 10 kg/heure pour le traitement de 100 à 300 flacons par minute.

Le procédé suivant l'invention peut être
avantageusement mis en oeuvre en phase vapeur dans une
installation telle que celle décrite dans le brevet
belge BE 852.904, sans qu'il soit cependant nécessaire
5 de déshydrater l'air servant de gaz porteur.

REVENDICATIONS

1. Procédé pour le traitement de surfaces en verre par traitement de ces surfaces à l'aide d'une composition pyrolysable contenant de l'étain, caractérisé en ce qu'on utilise une composition liquide ou dissoute dans un solvant, qui contient au moins un complexe de formule



dans laquelle x est un nombre entier égal à 0 à 3, y est un nombre entier égal à 1 à 4, étant entendu que
 15 $x + y = 4$, Z est de l'oxygène, du soufre, du phosphore ou de l'azote, R est un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée pouvant contenir 1 à 8 atomes de carbone ou un radical phényle, R' et R'', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un radical alkyle
 20 éventuellement hydroxylé ou phényle ou peuvent former avec Z un cycle pouvant contenir un hétéro-atome, et R''' qui est uniquement présent dans le complexe lorsque Z désigne du phosphore ou de l'azote est un radical alkyle éventuellement hydroxylé ou phényle.

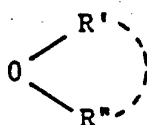
25

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un complexe de formule (II), dans laquelle $x = 1$, $y = 3$, Z est de l'oxygène, R est un radical n-butyle et R' et R'' sont des radicaux
 30 alkyle, éventuellement hydroxylés.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise un complexe de formule (II) dans laquelle R' est un radical méthyle ou éthyle
 35 et R'' est un radical hydroxyéthyle.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise un complexe de formule (II) dans laquelle R' et R" sont des radicaux alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone.

5. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on utilise un complexe de formule (II) dans laquelle



(III)

désigne un reste de tétrahydrofurane, de dioxane ou de morpholine.

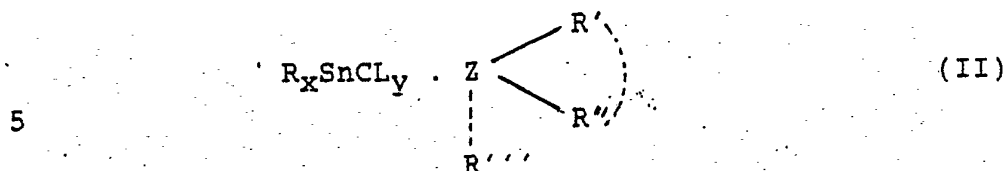
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un complexe de formule (II) dans laquelle x est égal à 1, y est égal à 3, Z est du soufre, R est un radical n-butyle, R' et R" désignent des radicaux hydroxy-éthyle.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise le complexe en phase vapeur.

8. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on utilise le complexe sous forme d'une solution aqueuse contenant 15 à 50 % en poids de complexe.

9. Composition pyrolysable destinée à être pulvérisée sur des surfaces en verre se trouvant à des températures supérieures à la température de pyrolyse, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un complexe

liquide ou dissous dans un solvant, répondant à la formule



dans laquelle x est un nombre entier égal à 0 à 3, y est un nombre entier égal à 1 à 4, étant entendu que $x + y = 4$, Z est de l'oxygène, du soufre, du phosphore ou de l'azote, R est un radical alkyle à chaîne droite ou ramifiée pouvant contenir 1 à 8 atomes de carbone ou un radical phényle, R' et R'', qui peuvent être identiques ou différents, désignent un radical alkyle éventuellement hydrosylé ou phényle, ou peuvent former avec Z un cycle pouvant contenir un hétéro-atome, et R''' qui est uniquement présent dans le complexe lorsque Z désigne du phosphore ou de l'azote est un radical alkyle éventuellement hydroxylé ou phényle.

20 10. Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient un complexe de formule (II), dans laquelle $x = 1$, $y = 3$, Z est de l'oxygène, R est un radical n-butyle et R' et R'' sont des radicaux alkyle, éventuellement hydroxylé ou
25 phényle.

11. Composition suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient un complexe de formule (II) dans laquelle R' est un radical méthyle ou
30 éthyle et R'' est un radical hydroxyéthyle.

12. Composition suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient un complexe de formule (II) dans laquelle R' et R'' sont des radicaux
35 alkyle contenant 1 à 8 atomes de carbone.

13. Composition suivant la revendication 10, caractérisée en ce qu'elle contient un complexe de formule (II) dans laquelle :

5

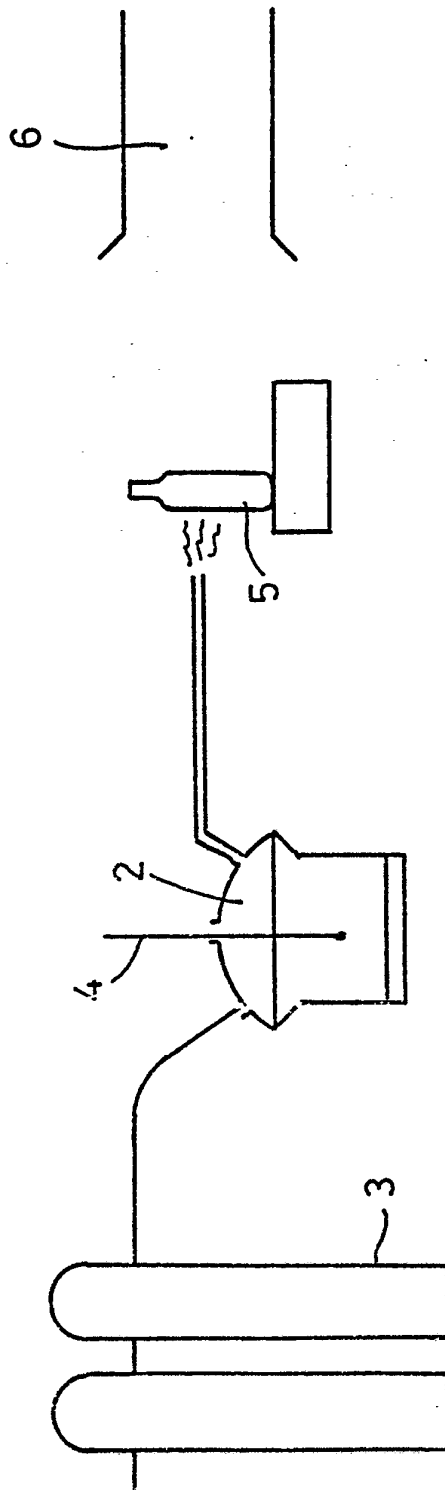


(III)

10 désigne un reste de tétrahydrofurane, de dioxane ou de morpholine.

14. Composition suivant la revendication 9, caractérisée en ce qu'elle contient un complexe de formule (II) dans laquelle x est égal à 1, y est égal à 3, Z est du soufre, R est un radical n-butyle, R' et R'' désignent des radicaux hydroxy-éthyle.

15





Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE

établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BE 8800175
BO 805

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
X	EP-A-0 132 024 (M&T CHEMICALS) * Revendications; page 8, tableau 1 * ---	1,3-9, 13-14	C 03 C 17/245 C 07 F 7/22
A	US-A-3 661 911 (H. MEYER) * Revendications * ---	1	
A	DE-A-2 032 412 (OLIN CORP.) * Revendications * ---	1	
A	EP-A-0 105 843 (CIBA-GEIGY AG) * Revendications * -----	1	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 03 C C 07 F C 23 C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
24-11-1989		BOUTRUCHE J.P.E.	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BE 8800175
B0 805

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 12/12/89

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A- 0132024	23-01-85	US-A- 4530857 AU-B- 561996 AU-A- 2800284 CA-A- 1223271 DE-A- 3466525 JP-A- 60036354	23-07-85 21-05-87 15-11-84 23-06-87 05-11-87 25-02-85
US-A- 3661911	09-05-72	Aucun	
DE-A- 2032412	05-01-72	Aucun	
EP-A- 0105843	18-04-84	JP-A- 59088497 US-A- 4554367	22-05-84 19-11-85