

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 865 132**

51 Int. Cl.:

C03C 17/25 (2006.01)

C03C 17/30 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.11.2013 PCT/US2013/071963**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.07.2014 WO14105350**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.11.2013 E 13808353 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2021 EP 2938584**

54 Título: **Recubrimientos para potenciar la resistencia del vidrio**

30 Prioridad:

28.12.2012 US 201213729109

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

15.10.2021

73 Titular/es:

**OWENS-BROCKWAY GLASS CONTAINER INC.
(100.0%)**

**One Michael Owens Way
Perrysburg, OH 43551, US**

72 Inventor/es:

SHARMA, PRAMOD, K.;
CLICK, CAROL, A.;
REMINGTON, MICHAEL, P. y
COOPER, SCOTT

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 865 132 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

Recubrimientos para potenciar la resistencia del vidrio

La presente divulgación se refiere a procedimientos de recubrimiento, incluyendo métodos y materiales para recubrir recipientes de vidrio para potenciar la resistencia de recipientes de vidrio.

5 Antecedentes y sumario de la divulgación

Los recipientes de vidrio pueden recubrirse con una o más composiciones de recubrimiento durante la fabricación para conferir resistencia al rayado, lubricidad y/o decoración a los recipientes de vidrio. Por ejemplo, la patente estadounidense 3.522.075 da a conocer un procedimiento para recubrir un recipiente de vidrio con un recubrimiento de organopolisiloxano. El recipiente de vidrio se imprima o recubre en primer lugar con una capa de óxido de metal tras lo cual sale de una máquina formadora de vidrio, pero antes pasa a través de un túnel de recocido. Tras salir del túnel de recocido, se aplica una composición de recubrimiento a base de resina de organopolisiloxano al recipiente de vidrio sobre la capa de óxido de metal para formar el recubrimiento de organopolisiloxano.

El documento WO 01/64808 A1 se refiere a composiciones de recubrimiento a base de silano que proporcionan recubrimientos duraderos y resistentes a la corrosión sobre superficies de metal y distintas de metal. La composición de recubrimiento incluye normalmente uno o una mezcla de silanos, tales como metiltrimetoxisilano y feniltrimetoxisilano.

Un objeto general, según un aspecto de la presente divulgación, es proporcionar un procedimiento para reforzar un recipiente de vidrio aplicando una composición de recubrimiento de silano aminofuncional a una superficie exterior del recipiente de vidrio, y luego curando la composición de recubrimiento para formar un recubrimiento de siloxano en la superficie exterior del recipiente de vidrio. El recubrimiento de siloxano puede rellenar o "curar" cualquier anomalía o variación comercial en la superficie exterior del recipiente de vidrio, lo que puede mejorar la resistencia mecánica del recipiente de vidrio.

La presente divulgación plasma varios aspectos que pueden implementarse por separado o en combinación entre sí.

La presente invención proporciona un método de formación de un recubrimiento de siloxano (24) sobre un recipiente de vidrio (10) de sosa-cal-sílice que incluye las etapas de:

- (a) aplicar una composición de recubrimiento de silano a una superficie exterior (20) de un recipiente de vidrio, en el que la composición de recubrimiento de silano es una disolución acuosa que consiste esencialmente en un silano aminofuncional y agua;
- (b) curar la composición de recubrimiento de silano para formar un recubrimiento de siloxano en la superficie exterior del recipiente de vidrio; y luego
- (c) calentar el recipiente de vidrio y el recubrimiento de siloxano hasta una temperatura en el intervalo de 500 grados Celsius a 700 grados Celsius para descomponer grupos organofuncionales unidos al recubrimiento de siloxano,

en el que en la etapa (a) se aplica una composición de recubrimiento de silano que incluye el 0,1-35% en peso de un silano aminofuncional, consistiendo el resto esencialmente en agua.

Según otro aspecto de la divulgación, se proporciona un método de formación de un recubrimiento de siloxano sobre un recipiente de vidrio: (a) aplicando una primera composición de recubrimiento de silano a una superficie del recipiente de vidrio; (b) curando la primera composición de recubrimiento de silano para formar una primera capa de siloxano en la superficie del recipiente de vidrio; (c) aplicando una segunda composición de recubrimiento de silano a la superficie del recipiente de vidrio sobre la primera capa de siloxano; y luego (d) curando la segunda composición de recubrimiento de silano para formar una segunda capa de siloxano sobre la primera capa de siloxano en la superficie del recipiente de vidrio. La primera composición de recubrimiento de silano de etapa (a) incluye preferiblemente, y lo más preferiblemente consiste esencialmente en, un silano aminofuncional y agua.

Según aún otro aspecto de la divulgación, se proporciona un método de fabricación de un recipiente de vidrio de sosa-cal-sílice, que incluye las etapas de:

- formar un sustrato de vidrio que define una forma del recipiente de vidrio;
- formar un recubrimiento de extremo caliente en una superficie exterior del sustrato de vidrio;
- recocer el sustrato de vidrio;
- formar un recubrimiento de siloxano sobre el recubrimiento de extremo caliente en la superficie exterior del sustrato de vidrio mediante el método expuesto en la reivindicación 1; y luego
- formar un recubrimiento de extremo frío sobre el recubrimiento de siloxano en la superficie exterior del sustrato de vidrio.

Breve descripción de los dibujos

La divulgación, junto con objetos, características, ventajas y aspectos adicionales de la misma, se entenderá de la mejor manera a partir de la siguiente descripción, las reivindicaciones adjuntas y los dibujos adjuntos, en los que:

la figura 1 es una elevación lateral de un recipiente de vidrio según una realización a modo de ejemplo de la presente divulgación;

5 la figura 2 es una vista en sección transversal del recipiente de vidrio de la figura 1, tomada a lo largo de la línea 2 de la figura 1;

la figura 3 es una vista en sección transversal ampliada de una porción del recipiente de vidrio, tomada a partir del círculo 3 de la figura 2;

10 la figura 4 ilustra imágenes de microscopio de indentaciones de dureza Vickers en un sustrato de vidrio no recubierto (A) y un sustrato de vidrio recubierto mediante una realización a modo de ejemplo del procedimiento de recubrimiento dado a conocer en el presente documento (B); y

la figura 5 ilustra gráficos Weibull de la probabilidad de fallo acumulada (%) frente a la fuerza aplicada (N) para un sustrato de vidrio no recubierto (marcado como "Referencia") y un sustrato de vidrio recubierto mediante una realización a modo de ejemplo del procedimiento de recubrimiento dado a conocer en el presente documento (marcado como "Muestra 1").

15 **Descripción detallada de realizaciones preferidas**

La figura 1 ilustra una realización a modo de ejemplo de un recipiente de vidrio 10 que puede producirse según una realización a modo de ejemplo de un procedimiento de fabricación dado a conocer en el presente documento a continuación en el presente documento. El recipiente de vidrio 10 incluye una pared de base 12, una pared lateral continua 14 formada integralmente con la pared de base 12 y un cuello 16 que se extiende desde la pared lateral 14. Tal como se muestra en la figura 2, el recipiente de vidrio 10 es hueco y tiene una superficie interior 18 y una superficie exterior 20.

20 El recipiente de vidrio 10 está hecho preferiblemente de un vidrio a base de sílice inorgánica, tal como vidrio de sosa-cal-sílice. Una composición de vidrio de sosa-cal-sílice preferida en el presente documento puede comprender: aproximadamente el 60-75% en peso de SiO₂, aproximadamente el 7-15% en peso de Na₂O, aproximadamente el 6-12% en peso de CaO, aproximadamente el 0,1-3% en peso de Al₂O₃, aproximadamente el 0,1-2% en peso de MgO y aproximadamente el 0,1-2% en peso de K₂O. La composición de vidrio de sosa-cal-sílice puede incluir también otros materiales en cantidades relativamente pequeñas. Por ejemplo, la composición de vidrio puede incluir aproximadamente el 0-1,0% en peso de óxido de hierro (Fe₂O₃), el 0-0,5% en peso de óxido de titanio (TiO₂) y aproximadamente el 0-0,5% en peso de trióxido de azufre (SO₃).

30 La figura 3 es una vista en sección transversal ampliada de una porción del recipiente de vidrio 10, e ilustra que el recipiente de vidrio 10 incluye un sustrato de vidrio 22 que tiene un recubrimiento de siloxano reticulado 24 formado en su superficie exterior 20. El recubrimiento de siloxano 24 se produce aplicando una composición de recubrimiento de silano a la superficie exterior del recipiente de vidrio, y luego curando la composición de recubrimiento. El recubrimiento de siloxano 24 tiene el potencial de aumentar la resistencia del recipiente de vidrio rellenando y/o "curando" anomalías de superficie que pueden estar presentes en la superficie exterior del recipiente de vidrio, e impidiendo la creación adicional de variaciones de superficie. El recubrimiento de siloxano 24 ilustrado en la figura 3 se forma directamente sobre el sustrato de vidrio 22, y es la única capa de recubrimiento formada sobre el sustrato de vidrio 22. Sin embargo, en otras realizaciones, el recubrimiento de siloxano 24 puede formarse sobre el sustrato de vidrio 22 sobre uno o más recubrimientos preexistentes. Por ejemplo, puede formarse un recubrimiento de óxido de metal, por ejemplo, un recubrimiento de óxido de estaño (SnO₂) o un recubrimiento dióxido de titanio (TiO₂), directamente sobre el sustrato de vidrio 22, y el recubrimiento de siloxano 24 puede formarse sobre el sustrato de vidrio que se superpone al recubrimiento de óxido de metal. La formación de un recubrimiento de óxido de metal sobre el sustrato de vidrio 22 antes de la formación del recubrimiento de siloxano 24 puede ayudar a proteger la superficie exterior del recipiente de vidrio 10 del daño durante la manipulación, y también puede ayudar a preparar o imprimir la superficie para la posterior formación del recubrimiento de siloxano 24. Además, pueden formarse uno o más recubrimientos sobre el sustrato de vidrio 22 tras la formación del recubrimiento de siloxano 24. Por ejemplo, puede formarse un recubrimiento orgánico, por ejemplo, un recubrimiento de polietileno, sobre el sustrato de vidrio 22 sobre el recubrimiento de siloxano 24. Un grosor adecuado para el sustrato de vidrio 22 (medido desde la superficie interior 18 hasta la superficie exterior 20, o viceversa) está en el intervalo de 1 mm a 5 mm. Un grosor adecuado para el recubrimiento de siloxano 24 está en el intervalo de 100 nm a 300 nm.

50 El recipiente de vidrio 10 puede producirse mediante cualquier método adecuado. Por ejemplo, el recipiente de vidrio puede producirse en una instalación de fabricación de vidrio que funciona de manera continua, que incluye normalmente un horno de vidrio que tiene un extremo anterior donde se introducen las materias primas y un extremo posterior a partir del que se distribuye el vidrio fundido. Pueden encontrarse condiciones y procedimientos a modo de ejemplo para la composición y fusión de vidrio para la producción de recipientes en, por ejemplo, The Handbook of Glass Manufacture de Fay V. Tooley (3ª ed., Ashlee Publishing 1984).

55 En una instalación de fabricación de vidrio para recipientes convencional, se canaliza vidrio fundido desde el horno de vidrio a través de uno o más antecrisoles hasta una pluralidad de máquinas formadoras, que cortan "gotas" pesadas de vidrio fundido. Las gotas de vidrio se cargan en máquinas formadoras, conocidas como secciones individuales, donde se

moldean para dar recipientes de vidrio según el diseño de recipiente deseado. Después de eso, los recipientes de vidrio pasan a través de un túnel de recocido donde se recalientan y enfrían lentamente según un perfil de temperatura predeterminado para eliminar puntos de tensión e impedir que los recipientes de vidrio se vuelvan frágiles. En una entrada, extremo caliente o porción anterior del túnel de recocido, la temperatura en el mismo puede ser de entre 750 grados Celsius y 550 grados Celsius. A través del túnel, la temperatura puede disminuir gradualmente hasta una porción posterior, extremo frío o salida del túnel, por ejemplo, hasta una temperatura en el mismo de entre 130 grados Celsius y 65 grados Celsius. Los recipientes de vidrio enfriados pueden entonces inspeccionarse, por ejemplo, para detectar irregularidades de superficie o cualquier otra anomalía o variación comercial no deseada. Tras la inspección, los recipientes de vidrio pueden etiquetarse y envasarse. Las porciones anteriores de un procedimiento de fabricación de vidrio para recipientes (por ejemplo, los procesos de fusión, formación y recocido del vidrio) se denominan normalmente procesos de "extremo caliente", mientras que las porciones posteriores (por ejemplo, los procesos de inspección, etiquetado y envasado de los recipientes de vidrio) se denominan normalmente procesos de "extremo frío".

Pueden aplicarse uno o más recubrimientos a la superficie exterior del recipiente de vidrio 10 después de que se forme el recipiente, pero antes pasa a través de un túnel de recocido. Tales recubrimientos se denominan normalmente "recubrimientos de extremo caliente". Por ejemplo, puede formarse un recubrimiento de extremo caliente de un óxido de metal en la superficie externa del recipiente de vidrio aplicando un compuesto de metal a la superficie del recipiente de vidrio mientras está todavía caliente (por ejemplo, mientras está a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 450 grados Celsius a 600 grados Celsius).

Tal como se comentó anteriormente, el recubrimiento de siloxano 24 se forma en la superficie exterior del recipiente de vidrio 10 aplicando una composición de recubrimiento de silano a la superficie exterior del recipiente de vidrio, y curando la composición de recubrimiento. La composición de recubrimiento de silano de la presente divulgación es una composición de recubrimiento de silano aminofuncional acuosa, e incluye al menos un silano aminofuncional y agua como disolvente. La composición de recubrimiento de silano aminofuncional puede prepararse añadiendo un silano aminofuncional a agua con agitación durante al menos 5 minutos (o hasta que la disolución se vuelve transparente), o adquiriendo una disolución acuosa, que puede adquirirse, y luego diluirse con agua para producir una disolución acuosa que tiene una concentración deseada de silanos aminofuncionales. Un ejemplo de una disolución acuosa que contiene silano aminofuncional disponible comercialmente es Z-6137 comercializada por Dow Corning Corporation, que incluye aproximadamente el 22% en peso de un homopolímero de silano aminofuncional.

La composición de recubrimiento de silano aminofuncional tiene una concentración de silano en el intervalo del 0,1-35% en peso, y la concentración puede depender del grosor deseado del recubrimiento de siloxano 24. En una realización, la composición de recubrimiento de silano puede tener una concentración de silano de aproximadamente el 2% en peso. Por ejemplo, las composiciones de recubrimiento de silano pueden comprender el 0,5-3,0% en peso de silanos. La composición de recubrimiento de silano aminofuncional puede incluir también sílice coloidal en cantidades que oscilan entre aproximadamente el 1-20% en peso de la composición de recubrimiento global. En una realización, la composición de recubrimiento de silano aminofuncional puede incluir menos del 5% en peso de sílice coloidal.

Los silanos aminofuncionales adecuados para su uso en la composición de recubrimiento de silano de la presente divulgación incluyen los que tienen la siguiente fórmula general: $\text{Si}(\text{R})_x(\text{R}')_y(\text{R}'')_z$, donde R es un grupo aminofuncional, R' es un grupo no hidrolizable, R'' es un grupo hidrolizable, x es uno, y es un número entero desde cero hasta dos y z es un número entero desde uno hasta tres. Los ejemplos de grupos aminofuncionales adecuados incluyen: aminoetilo, aminopropilo, aminobutilo, aminoetilaminopropilo y aminoetilaminoisobutilo. Los ejemplos de grupos no hidrolizables adecuados incluyen grupos alquilo, por ejemplo, grupos metilo y/o etilo. Los ejemplos de grupos hidrolizables adecuados incluyen grupos alcoxilo, por ejemplo, grupos metoxilo y/o etoxilo. Algunos ejemplos representativos de silanos aminofuncionales adecuados para su uso en la composición de recubrimiento de silano de la presente divulgación incluyen: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, la composición de la presente divulgación incluye: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutylmetildimetoxisilano, (aminoetilamino)-3-isobutildimetilmetoxisilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano y 3-aminopropildimetiletoxisilano.

La composición de recubrimiento de silano aminofuncional se prepara preferiblemente usando agua como disolvente ya que los silanos aminofuncionales dados a conocer en el presente documento son altamente solubles y particularmente estables en agua. Por consiguiente, la composición de recubrimiento de silano aminofuncional de la presente divulgación puede prepararse sin la adición de un tensioactivo no iónico y por tanto puede estar en forma de una disolución, más que una emulsión. Cuando se añaden silanos a agua, cualquier grupo hidrolizable unido a los mismos se hidroliza, formando de ese modo grupos silanol reactivos. Algunos de estos grupos silanol pueden condensarse con otros grupos silanol en disolución para formar siloxanos. Por tanto, la composición de recubrimiento de silano aminofuncional de la presente divulgación puede incluir una mezcla de silanos, silanoles y/o siloxanos en cualquier momento dado.

La composición de recubrimiento de silano aminofuncional se prepara preferiblemente sin adición de ningún disolvente orgánico, es decir, sin adición de ningún compuesto orgánico volátil (COV). La composición de recubrimiento, sin embargo, puede contener pequeñas cantidades de metanol y/o etanol, que pueden producirse como subproducto de reacciones de hidrólisis que se producen dentro de la disolución acuosa. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de silano aminofuncional contiene preferiblemente menos del 2% en peso de COV. La composición de recubrimiento de silano se

5 prepara también preferiblemente sin la adición de ningún polímero, copolímero o compuesto polimerizable que no contiene al menos un enlace de silicio-oxígeno (-Si-O-) o al menos un átomo de silicio que soporta uno o más grupos funcionales. Unos cuantos compuestos polimerizables que no contienen silicio y por tanto se excluyen preferiblemente de la composición de recubrimiento de silano incluye monómeros, polímeros y copolímeros que tienen grupos funcionales carboxilo o hidroxilo (por ejemplo, glicoles tales como etilenglicol), grupos funcionales alqueno (por ejemplo, poliolefinas tales como polietileno y polipropileno), grupos funcionales acrílico (por ejemplo, acrilatos y metacrilatos), grupos funcionales epóxido (por ejemplo, resinas epoxídicas) o grupos funcionales amina.

10 La composición de recubrimiento de silano aminofuncional puede aplicarse al recipiente de vidrio en cualquier ubicación adecuada en un proceso de fabricación de vidrio para recipientes. Sin embargo, la composición de recubrimiento de silano se aplica preferiblemente al recipiente de vidrio mientras que el recipiente está a una temperatura por debajo de 150 grados Celsius para ayudar a garantizar un recubrimiento uniforme de la composición de recubrimiento sobre el recipiente de vidrio. Por ejemplo, la composición de recubrimiento de silano puede aplicarse adecuadamente al recipiente de vidrio mientras que el recipiente está a una temperatura de entre 25 grados Celsius y 150 grados Celsius. Puede usarse cualquier técnica adecuada para aplicar la composición de recubrimiento de silano al recipiente de vidrio, incluyendo pulverización, cepillado, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por centrifugación y recubrimiento en cortina. En una realización, la composición de recubrimiento de silano se aplica al recipiente de vidrio inmediatamente después de que salga del túnel de recocido. Después de que el recipiente de vidrio salga del túnel de recocido, puede tener una temperatura de entre 130 grados Celsius y 65 grados Celsius, que puede ser suficiente para curar la composición de recubrimiento de silano sin tratamiento térmico adicional. En otra realización, la composición de recubrimiento de silano puede aplicarse al recipiente de vidrio a una temperatura inferior, que puede ser insuficiente para curar la composición de recubrimiento. En esta realización, el recipiente de vidrio puede calentarse hasta una temperatura de aproximadamente 200 grados, de aproximadamente 10 a 20 minutos para curar la composición de recubrimiento de silano y formar un recubrimiento de siloxano reticulado en la superficie exterior del recipiente de vidrio.

25 Después de que la composición de recubrimiento de silano aminofuncional se cure a una temperatura por debajo de 300 grados Celsius, incluirá grupos aminofuncionales. Por consiguiente, después de que la composición de recubrimiento de silano aminofuncional se cure, puede denominarse recubrimiento de siloxano aminofuncional. Para eliminar los grupos aminofuncionales, el recipiente de vidrio y el recubrimiento de siloxano aminofuncional pueden calentarse hasta una temperatura de aproximadamente 600 grados Celsius durante aproximadamente 5 minutos. El recipiente de vidrio y la capa de siloxano se calientan hasta una temperatura en el intervalo de 500 grados Celsius a 700 grados Celsius durante de 1 a 10 minutos para descomponer los grupos aminofuncionales unidos al recubrimiento de siloxano, y formar un recubrimiento de siloxano que está libre de grupos aminofuncionales. Después de eso, la temperatura del recipiente de vidrio puede reducirse gradualmente, por ejemplo, haciendo pasar el recipiente de vidrio a través de un túnel de recocido.

35 En una realización, el recubrimiento de siloxano es un recubrimiento de "monocapa" y se forma aplicando o depositando una única capa de la composición de recubrimiento de silano aminofuncional a la superficie exterior del recipiente de vidrio, y luego curando toda la composición de recubrimiento sustancialmente al mismo tiempo. En esta realización, el recubrimiento de siloxano puede considerarse "monolítico" y puede tener una composición generalmente constante a través de su grosor.

40 En otra realización, el recubrimiento de siloxano es un recubrimiento "multicapa" y se forma aplicando dos o más capas de la misma composición de recubrimiento de silano o una diferente al recipiente de vidrio, y luego curando cada una de las capas por separado una de otra y en sucesión. Por ejemplo, el recubrimiento de siloxano puede formarse aplicando una única capa de una composición de recubrimiento de silano aminofuncional a la superficie exterior del recipiente de vidrio, en sucesión. Por ejemplo, el recubrimiento de siloxano puede formarse aplicando una única capa de una composición de recubrimiento de silano aminofuncional a la superficie exterior del recipiente de vidrio, curando la composición de recubrimiento de silano aminofuncional para formar una capa de siloxano aminofuncional, enfriando el recipiente de vidrio hasta una temperatura por debajo de 150 grados Celsius, aplicando una única capa de una composición de recubrimiento de silano organofuncional a la superficie exterior del recipiente de vidrio sobre la capa de siloxano aminofuncional y luego curando la composición de recubrimiento de silano organofuncional para formar una capa de siloxano organofuncional sobre la capa de siloxano aminofuncional. La composición de recubrimiento de silano organofuncional puede aplicarse al recipiente de vidrio y curarse en la superficie exterior del recipiente de vidrio usando los mismos métodos o similares que los descritos anteriormente con respecto a la composición de recubrimiento de silano aminofuncional. En esta realización, el recubrimiento de siloxano incluye dos capas, una capa de siloxano aminofuncional y una capa de siloxano organofuncional. Tras la formación, este recubrimiento de siloxano multicapa puede calentarse adicionalmente hasta una temperatura en el intervalo de 500 grados Celsius a 700 grados Celsius durante de 1 a 10 minutos para descomponer cualquier grupo organofuncional (incluyendo grupos aminofuncionales) unidos a la capa de siloxano aminofuncional y la capa de siloxano organofuncional del recubrimiento de siloxano, y formar de ese modo un recubrimiento de siloxano multicapa que está libre de grupos organofuncionales.

60 Los ejemplos de silanos organofuncionales adecuados que pueden usarse para formar una o más capas de siloxano diferenciadas sobre la capa de siloxano aminofuncional incluyen silanos aminofuncionales (tales como los silanos aminofuncionales enumerados anteriormente), así como silanos epoxifuncionales, silanos acrilatofuncionales, silanos metacrilatofuncionales, silanos carboxilatofuncionales, silanos fosfonatofuncionales, silanos sulfonatofuncionales, silanos isocianatofuncionales, silanos mercaptofuncionales, silanos alilfuncionales y/o silanos vinilfuncionales. Algunos ejemplos representativos de silanos organofuncionales adecuados incluyen: (3-acriloxipropil)trimetoxisilano, 3-

metacriloxipropiltrimetoxisilano, carboxietilsilanotriol, ácido 3-(trihidroxisilil)-1-propanosulfónico, (3-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)triethoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropilmetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, aliltrimetoxisilano, viniltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano.

5 Pueden formarse uno o más recubrimientos adicionales sobre el recipiente de vidrio sobre el recubrimiento de siloxano 24. Estos recubrimientos adicionales se forman adecuadamente sobre el recipiente de vidrio 10 después de que salga del túnel de recocido. Por consiguiente, estos recubrimientos pueden denominarse "recubrimientos de extremo frío". En una realización, puede formarse un recubrimiento de polietileno sobre el recipiente de vidrio sobre el recubrimiento de siloxano 24 aplicando una emulsión de polietileno acuosa al recipiente de vidrio mientras está a una temperatura adecuada.

10 Después de que el recubrimiento de siloxano 24 y cualquier otro recubrimiento deseado se haya formado sobre el recipiente de vidrio, el recipiente puede inspeccionarse. Por ejemplo, el recipiente de vidrio puede inspeccionarse manual o automáticamente para detectar irregularidades de superficie, propiedades de recubrimiento, y/o similares. Tras la inspección, el recipiente de vidrio puede etiquetarse y/o envasarse de una manera adecuada.

15 El proceso de fabricación dado a conocer en el presente documento puede incluir o no todas las etapas dadas a conocer, que pueden realizarse o no según la secuencia expuesta anteriormente. Es decir, el proceso de fabricación y recubrimiento dado a conocer en el presente documento puede abarcar cualquier secuencia, solapamiento o procesamiento en paralelo de tales etapas.

20 La presente divulgación puede proporcionar uno o más avances en la técnica. Por ejemplo, el recubrimiento de siloxano dado a conocer en el presente documento puede usarse para mejorar la resistencia de un recipiente de vidrio mediante un mejor curado de las anomalías de superficie de los recipientes de vidrio. Además, los silanos aminofuncionales dados a conocer en el presente documento se seleccionaron para su uso porque se ha encontrado que son particularmente estables en agua a lo largo del tiempo. Por tanto, las composiciones de recubrimiento de silano aminofuncional dadas a conocer en el presente documento pueden prepararse y usarse para formar más recubrimientos de siloxanos más constantes sobre recipientes de vidrio a lo largo de un periodo de varios días o semanas.

25 Ejemplo

Varios sustratos de vidrio de sosa-cal-sílice de 2" x 2" que tenían grosores de 3,2 mm se lavaron con jabón y agua, se limpiaron con alcohol isopropílico y luego se secaron. Después de eso, se formó una indentación en cada uno de los sustratos de vidrio usando un instrumento de dureza Vickers a 200 gf durante 30 segundos. Algunos de estos sustratos de vidrio se recubrieron entonces usando composiciones de recubrimiento de silano a modo de ejemplo, y algunos no.

30 Se realizó el recubrimiento de los sustratos de vidrio en este ejemplo mediante el siguiente procedimiento. Se preparó una composición de recubrimiento de silano a modo de ejemplo, según una realización de la presente divulgación, que comprendía el 1,3% en peso de N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano y el 98,7% en peso de agua. Entonces se aplicó la composición de recubrimiento a los sustratos de vidrio usando una recubridora por centrifugación durante 18 segundos con 500 rpm como velocidad de rampa. Después de eso, los sustratos de vidrio recubiertos se calentaron sobre una placa caliente que tenía una temperatura de 200°C durante 20 minutos para curar la composición de recubrimiento. La figura 4 ilustra imágenes de microscopio de indentaciones de dureza Vickers en un sustrato de vidrio no recubierto (A) y un sustrato de vidrio recubierto mediante el procedimiento anterior (B). Tal como se muestra, el procedimiento de recubrimiento dado a conocer en el presente documento puede usarse para mejorar el aspecto visual de un sustrato de vidrio rellenando o curando defectos de superficie en el mismo.

40 Se evaluó la resistencia de cada sustrato de vidrio realizando pruebas de anillo sobre anillo usando una máquina de prueba universal electromecánica AGS-X-5kN de Shimadzu. En la figura 5 se ilustran gráficos de Weibull de la probabilidad de fallo acumulada (%) frente a la fuerza aplicada (N) para un sustrato de vidrio no recubierto y un sustrato de vidrio recubierto mediante el procedimiento anterior. Los resultados para el sustrato de vidrio no recubierto se muestran usando marcadores de datos con forma de círculo y los resultados para el sustrato de vidrio recubierto se muestran usando marcadores de datos de forma cuadrada. Tal como se muestra en la figura 5, el procedimiento de recubrimiento dado a conocer en el presente documento puede usarse para aumentar la fuerza requerida para romper un sustrato de vidrio.

REIVINDICACIONES

1. Método de formación de un recubrimiento de siloxano (24) sobre un recipiente de vidrio de sosa-cal-sílice (10) que incluye las etapas de:
- 5 (a) aplicar una composición de recubrimiento de silano a una superficie exterior (20) de un recipiente de vidrio, en el que la composición de recubrimiento de silano es una disolución acuosa que consiste esencialmente en un silano aminofuncional y agua;
- (b) curar la composición de recubrimiento de silano para formar un recubrimiento de siloxano en la superficie exterior del recipiente de vidrio; y luego
- 10 (c) calentar el recipiente de vidrio y el recubrimiento de siloxano hasta una temperatura en el intervalo de 500 grados Celsius a 700 grados Celsius para descomponer grupos organofuncionales unidos al recubrimiento de siloxano,
- en el que en la etapa (a) se aplica una composición de recubrimiento de silano que incluye el 0,1-35% en peso de un silano aminofuncional, consistiendo el resto esencialmente en agua.
2. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la etapa (c) incluye calentar el recipiente de vidrio y el recubrimiento de siloxano hasta una temperatura en el intervalo de 500 grados Celsius a 700 grados Celsius durante de 1 a 10 minutos.
- 15 3. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la etapa (b) se realiza a una temperatura por debajo de 300 grados Celsius.
4. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la etapa (a) incluye aplicar la composición de recubrimiento de silano a la superficie exterior del recipiente de vidrio mientras que el recipiente de vidrio está a una temperatura en el intervalo de 25 grados Celsius a 150 grados Celsius.
- 20 5. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la etapa (b) incluye calentar el recipiente de vidrio y la composición de recubrimiento de silano hasta una temperatura en el intervalo de 150 grados Celsius a 250 grados Celsius durante de 10 a 20 minutos.
6. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la etapa (a) incluye aplicar la composición de recubrimiento de silano a la superficie exterior del recipiente de vidrio mientras que el recipiente de vidrio está a una temperatura en el intervalo de 65 grados Celsius a 130 grados Celsius, y la etapa (b) no requiere calentamiento adicional del recipiente de vidrio o la composición de recubrimiento de silano.
- 25 7. Método expuesto en la reivindicación 1, que comprende además:
- (d) aplicar una segunda composición de recubrimiento de silano a la superficie exterior del recipiente de vidrio sobre el recubrimiento de siloxano; y luego
- 30 (e) curar la segunda composición de recubrimiento de silano para formar un segundo recubrimiento de siloxano sobre el recubrimiento de siloxano en la superficie exterior del recipiente de vidrio,
- en el que las etapas (d) y (e) se realizan después de la etapa (b) y antes de la etapa (c).
8. Método expuesto en la reivindicación 7, en el que la etapa (e) se realiza a una temperatura por debajo de 300 grados Celsius.
- 35 9. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que el silano aminofuncional constituye el 0,5-3,0% en peso de la composición de recubrimiento de silano.
10. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la composición de recubrimiento de silano consiste esencialmente en el 2,0% en peso de un silano aminofuncional y aproximadamente el 98% en peso de agua.
- 40 11. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la composición de recubrimiento de silano incluye el 1-20% en peso de sílice coloidal.
12. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que la composición de recubrimiento de silano se prepara sin adición de un disolvente orgánico y contiene menos del 2% en peso de compuestos orgánicos volátiles.
13. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que el silano aminofuncional de la etapa (a) tiene un grupo aminofuncional seleccionado del grupo que consiste en: aminoetilo, aminopropilo, aminobutilo, aminoetilaminopropilo y aminoetilaminoisobutilo.
- 45 14. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que el silano aminofuncional de la etapa (a) se selecciona del grupo que consiste en: N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminoisobutilmetildemetoxisilano, (aminoetilamino)-3-

isobutildimetilmtoxosilano, (3-trimetoxisililpropil)dietilentriamina, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropilmetildietoxisilano y 3-aminopropildimetiletoxosilano.

15. Método expuesto en la reivindicación 1, en el que el recubrimiento de siloxano formado en dicha etapa (b) tiene un grosor en el intervalo de 100 nm a 300 nm.

5 16. Método expuesto en la reivindicación 1, que comprende además:

(d) aplicar una segunda composición de recubrimiento de silano a la superficie exterior del recipiente de vidrio sobre el recubrimiento de siloxano; y luego

(e) curar la segunda composición de recubrimiento de silano para formar un segundo recubrimiento de siloxano sobre el recubrimiento de siloxano en la superficie del recipiente de vidrio,

10 en el que las etapas (d) y (e) se realizan después de la etapa (b) y antes de la etapa (c).

17. Método expuesto en la reivindicación 16, en el que la segunda composición de recubrimiento de silano de la etapa (d) incluye un silano organofuncional seleccionado del grupo que consiste en: un silano aminofuncional, un silano epoxifuncional, un silano acrilatofuncional, un silano metacrilatofuncional, un silano carboxilatofuncional, un silano fosfonatofuncional, un silano sulfonatofuncional, un silano isocianatofuncional, un silano mercaptofuncional, un silano alilfuncional y un silano vinilfuncional.

15

18. Método de fabricación de un recipiente de vidrio de sosa-cal-silice, que incluye las etapas de:

formar un sustrato de vidrio que define una forma del recipiente de vidrio;

formar un recubrimiento de extremo caliente en una superficie exterior del sustrato de vidrio;

recocer el sustrato de vidrio;

20

formar un recubrimiento de siloxano sobre el recubrimiento de extremo caliente en la superficie exterior del sustrato de vidrio mediante el método expuesto en la reivindicación 1; y luego

formar un recubrimiento de extremo frío sobre el recubrimiento de siloxano en la superficie exterior del sustrato de vidrio.

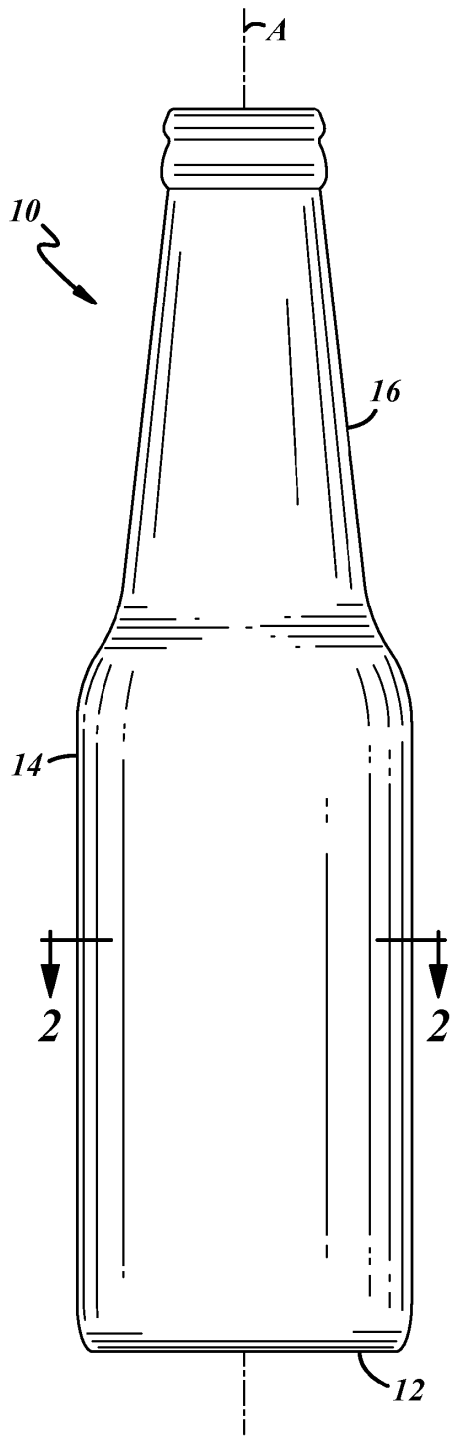


FIG. 1

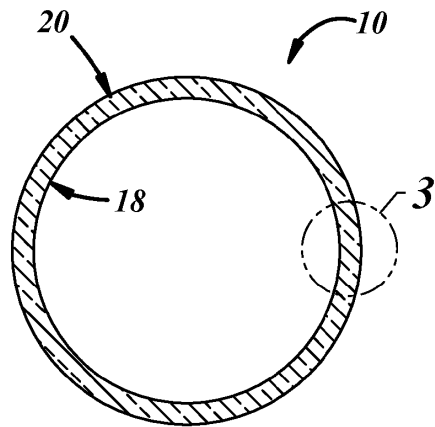


FIG. 2

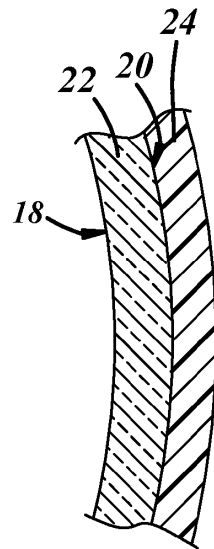


FIG. 3

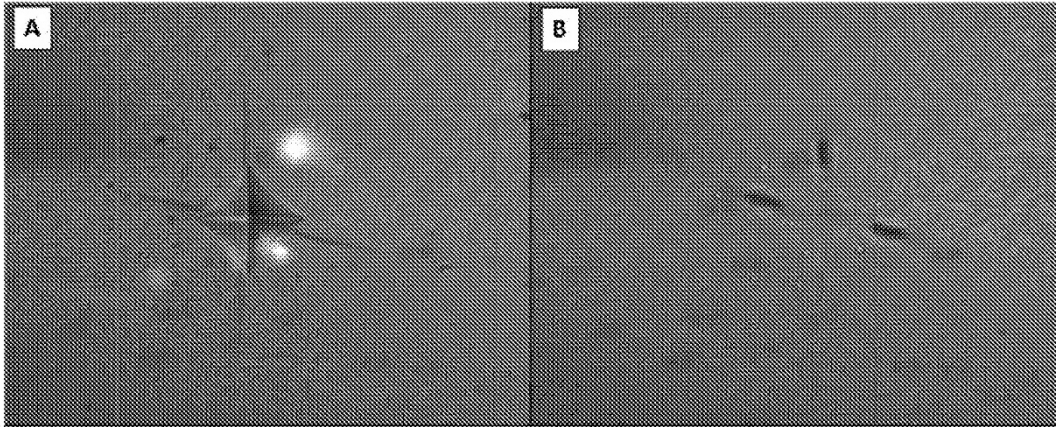


FIG. 4

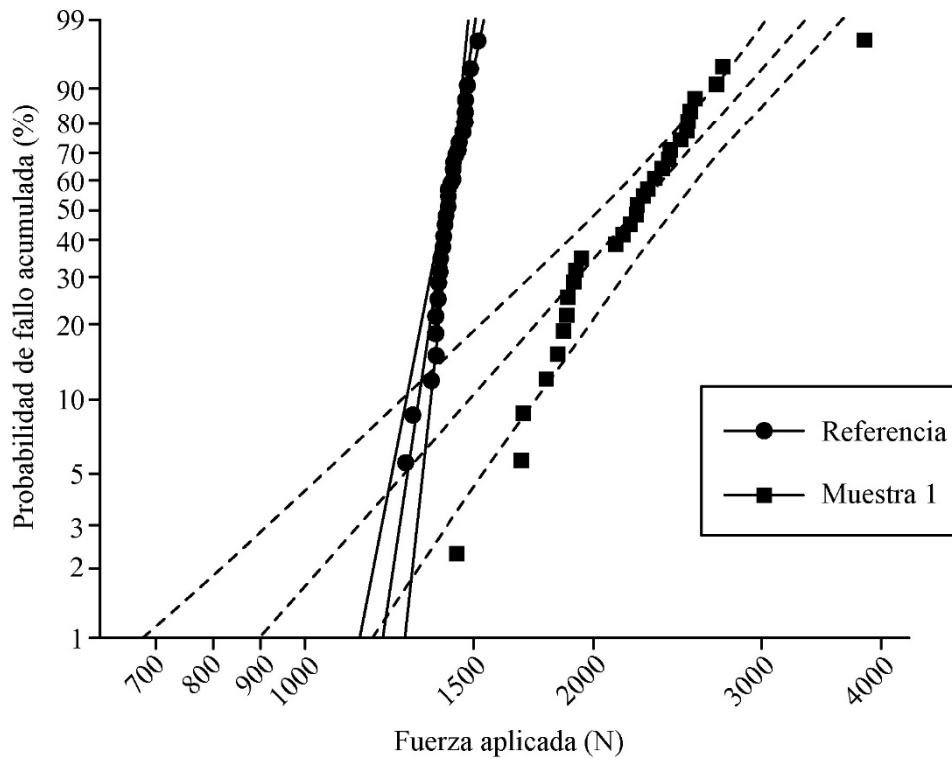


FIG. 5