

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 515 633

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 18334**

(54) Procédé de désalcalinisation de la surface interne d'objets en verre creux.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). C 03 C 15/00, 21/00.

(22) Date de dépôt 2 novembre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : LU, 4 novembre 1981, n° 83.731.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 6-5-1983.

(71) Déposant : INSTITUT NATIONAL DU VERRE. — BE.

(72) Invention de : François Hubert.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Nony,
29, rue Cambacérès, 75008 Paris.

PROCEDE DE DESALCALINISATION DE LA SURFACE INTERNE
D'OBJETS EN VERRE CREUX

La présente invention est relative à un procédé de désalcalinisation de la surface interne d'objets en verre creux, par exemple du type sodocalcique ou boro-silicate, tels que des tubes, bouteilles, pots, flacons, ampoules et récipients en général.

On sait que les verres commerciaux communément utilisés pour la fabrication d'objets en verre creux, notamment de bouteilles et de flacons, subissent, au contact de l'eau et d'autres liquides, une corrosion qui se manifeste par une extraction de soude pouvant contaminer le contenu de ces récipients.

On sait par ailleurs que les récipients ou flacons en verre destinés à contenir, par exemple, des produits pharmaceutiques doivent présenter une surface intérieure possédant une résistance hydrolytique inférieure à une valeur limite, liée à la capacité du flacon, fixée par une norme, telle que la norme de la Pharmacopée européenne (édition 1974, vol. 2, pages 87 à 93). La résistance hydrolytique de la surface interne de flacons en verre est mesurée, selon cette norme de la Pharmacopée européenne, en titrant, à l'aide d'acide chlorhydrique 0,01 N, un volume déterminé d'eau distillée soumise à un traitement thermique déterminé dans un autoclave dans ledit flacon bouché.

Les valeurs limites selon la norme de la Pharmacopée européenne mesurées en ml de HCl 0,01 N par 100 ml d'eau, pour divers flacons sont les suivantes :

- 30 - flacons d'une capacité de 50 à 100 ml : 0,5 ml
- flacons d'une capacité de 20 à 50 ml : 0,6 ml
- flacons d'une capacité de 10 à 20 ml : 0,8 ml
- flacons d'une capacité de 5 à 10 ml : 1 ml

5 Pour être acceptables, les flacons doivent donc présenter, selon leur capacité, une résistance hydrolytique inférieure aux valeurs maximales indiquées ci-avant, exprimées en ml de HCl 0,01 N pour 100 ml d'eau d'extraction.

10 On connaît un procédé de désalcanisation de la surface interne de bouteilles ou flacons en verre, consistant essentiellement à injecter dans ceux-ci, lorsqu'ils sont encore à une température élevée après leur sortie de la machine de fromage, de l'anhydride sulfurique (SO_3) obtenu par oxydation catalytique d'anhydride sulfureux (SO_2) au moyen d'oxygène.

15 Ce procédé connu présente divers inconvénients. Ainsi, la réaction de désalcanisation à l'aide d'anhydride sulfurique exige, en pratique, le traitement simultané à l'aide de vapeur d'eau sèche jouant le rôle d'activateur de cette réaction. De plus, les modes connus de traitement de flacons en verre à l'aide d'anhydride sulfurique ne permettent pas 20 d'obtenir des flacons dont la surface intérieure présente une résistance hydrolytique inférieure à la valeur maximale fixée par la norme de la Pharmacopée européenne, notamment pour les flacons dont la capacité de rétention de l'anhydride sulfurique est insuffisante 25 pour garantir une neutralisation efficace de la surface traitée, en particulier pour les flacons d'une capacité inférieure à environ 100 ml, notamment les flacons de 5 à 50 ml en verre du type sodocalcique destinés, entre autres, à contenir des produits pharmaceutiques.

30 35 On connaît aussi, notamment par le brevet belge N° 697.122, un procédé pour augmenter la durabilité de surface des verres sodo-calciques, consistant à exposer une telle surface à l'action de fluor à un degré suffisant pour produire un échange important

d'ions de fluor avec des ions d'oxygène et/ou
d'hydroxyle à la surface du verre, mais non suffisant
pour produire une attaque chimique perceptible de cette
surface. Dans ce procédé connu, l'exposition au fluor
5 se fait à une température supérieure à la température
de déformation du verre. Parmi les composés fluorés
utilisés dans ce procédé connu, on peut citer, à titre
d'exemples, des dérivés polyhalogénés du méthane et de
l'éthane contenant du fluor, tels que le difluoro-
10 dichlorométhane ($C Cl_2 F_2$) ou Freon 12, le trifluoro-
méthane (CHF_3) ou Freon 23, le trifluoromonochloro-
méthane ($C Cl F_3$) ou Freon 13 et le 1-difluorochloro-
2-dichloro-éthane ($C Cl_2 - C Cl F_3$) ou Freon 144.

15 Ce procédé connu de traitement de surfaces en
verre par un composé fluoré ne donne pas davantage
satisfaction que le procédé de traitement à l'anhydride
sulfurique dans le cas de flacons de faible capacité,
notamment d'une capacité inférieure à environ 50 ml,
étant donné qu'il ne permet pas une attaque suffisante
20 pour abaisser la résistance hydrolytique de ces sur-
faces à une valeur inférieure à la valeur maximale
fixée par la norme de la Pharmacopée européenne.

25 Or, on a découvert à présent qu'en attaquant la
surface intérieure d'objets creux en verre à l'aide de
composés fluorés et à l'aide d'anhydride sulfurique,
il s'est révélé possible d'obtenir, de manière inattendue,
par un effet de synergie des deux traitements, des sur-
faces désalcalinisées dont la résistance hydrolytique
se situe largement en deçà des valeurs maximales de la
30 norme de la Pharmacopée européenne.

La présente invention concerne donc un procédé de
désalcalinisation de la surface intérieure d'objets
creux en verre, qui est essentiellement caractérisé en
ce que l'on attaque cette surface à l'aide d'un mélange

d'air ou d'oxygène et d'un composé fluoré et à l'aide d'anhydride sulfurique, dans des conditions de température et de débit d'air, de composé fluoré et d'anhydride sulfurique, telles que la résistance hydrolytique de ladite surface interne attaquée et désalcalinisée soit inférieure à la valeur limite de la norme de la pharmacopée européenne, telle que définie plus haut, pour les objets en verre considérés.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé suivant l'invention, on injecte d'abord un mélange d'air ou d'oxygène et d'un composé fluoré, puis de l'anhydride sulfurique dans les objets creux en verre, tels que des flacons en verre, à une température élevée dans une installation de fabrication de ces flacons, par exemple pendant que ceux-ci sont en mouvement sur un transporteur reliant la machine de formage des flacons à un four ou une arche de recuit de ces flacons.

Suivant une particularité de l'invention, on réchauffe les flacons jusqu'à une température comprise entre la température de ramollissement dilatométrique du verre et une température inférieure d'environ 50°C à cette température de ramollissement dilatométrique, cette température étant comprise entre environ 560 et 600°C et, de préférence, proche de 600°C, pour du verre du type sodo-calcique, avant d'y injecter successivement un composé fluoré mélangé à de l'air ou de l'oxygène, puis de l'anhydride sulfurique, sans apport extérieur de vapeur d'eau.

On a constaté que la décomposition pyrolytique du composé fluoré en présence d'air ou d'oxygène donne naissance à plusieurs composés secondaires dont la nature dépend du composé fluoré utilisé et qui attaquent le verre en synergie avec l'anhydride sulfurique.

5 Comme composé fluorés, on peut utiliser, dans le cadre de la présente invention, les dérivés fluorés du méthane et de l'éthane, tels que, par exemple, le difluoro-éthane ($\text{CH}_3\text{-CHF}_2$) ou composé 152 A, ou le trifluorométhane (CHF_3) ou Freon 23.

10 La synergie est apportée par la formation d'une flamme *in situ* qui provoque un réchauffement bénéfique de la peau du verre et par la formation de vapeur d'eau provenant de la décomposition pyrolytique du composé et de sa réaction avec le verre, vapeur d'eau qui active la réaction subséquente de l'anhydride sulfurique.

15 Selon encore une particularité de l'invention, le mélange d'air et de composé fluoré, tel que le difluoroéthane, contient un excès d'air ou d'oxygène. Le rapport volumétrique du composé fluoré à l'air est, de préférence, supérieur à environ 1 volume de composé fluoré pour 30 volumes d'air. Ce rapport peut, par exemple, atteindre 0,4.

20 Le traitement de la surface intérieure d'objets en verre creux par le procédé suivant l'invention se fait avantageusement au moyen d'injecteurs ou gicleurs fonctionnant de manière discontinue chaque fois qu'un objet à traiter passe en regard de ces injecteurs.

25 Les injecteurs du mélange d'air ou d'oxygène et de composé fluoré sont disposés directement en amont des injecteurs d'anhydride sulfurique au-dessus du transporteur amenant les flacons de la machine de formage au four ou à l'arche de recuit, le fonctionnement des injecteurs étant avantageusement commandé par des électro-vannes dont l'actionnement est assuré par des moyens de détection, tels que des cellules photoélectriques, du passage sous les injecteurs de flacons sur ledit transporteur.

Dans le procédé suivant l'invention, l'anhydride sulfureux peut être avantageusement préparé dans un four de catalyse de l'oxydation d'anhydride sulfureux en anhydride sulfureux contenant un catalyseur d'oxydation connu, ce four étant chauffé et étant alimenté en anhydride sulfureux et en oxygène à un débit qui est fonction de la cadence de production et du volume des flacons, ce débit pouvant être d'environ 150 litres par minute, de manière à produire de l'anhydride sulfureux à une pression d'environ 1 kg/cm².

Le procédé suivant l'invention est illustré par les essais suivants qui ont été effectués à l'échelle industrielle.

Des flacons en verre du type sodo-calcique, convenant notamment pour contenir des pénicillines, présentant les particularités suivantes :

- capacité : 10 ml
- poids : 16 g
- hauteur : 46,8 mm
- diamètre de la partie cylindrique : 23 mm
- diamètre de l'ouverture : 12,65 mm
- composition du verre (éléments principaux)
 SiO_2 : 73,65 %; Al_2O_3 : 1,40 %; Na_2O : 12,99 % ;
 K_2O : 0,46 %; CaO : 10,69 % et MgO : 0,60 %

ont été traités sur un transporteur reliant une machine de formage à un four de recuit. Les flacons ont été débités par la machine de formage à une cadence de 332 flacons par minute et transportés par le convoyeur à une vitesse de 36 cm/seconde. Deux injecteurs ou gicleurs d'un mélange d'air et de difluoroéthane suivis de deux injecteurs ou gicleurs de SO_3 étaient disposés à une distance d'environ 20 cm l'un de l'autre au-dessus du transporteur sans fin servant à amener les flacons de la machine de formage au four de recuit.

La distance entre les extrémités libres des injecteurs et l'extrémité ouverte du goulot des flacons était d'environ 6 à 7 mm. En amont des injecteurs, les flacons ont été amenés à passer dans un four de réchauffage à brûleurs radiants en matière céramique du type "Pyronics" (fabriqués par la société Pyronics Inc., Cleveland, U.S.A.) alimentés par un mélange de gaz combustible naturel et d'air, le four étant équipé de deux brûleurs latéraux et de deux brûleurs supérieurs alimentés en gaz à une pression d'environ 200 grammes.

Dans une première série d'essais A, des flacons ont été soumis, après réchauffage jusqu'à une température d'environ 595°C, uniquement à des injections (2 injecteurs) à l'aide d'un mélange d'air et de difluoroéthane (composé 152 A).

Dans une seconde série d'essais B, des flacons ont été soumis à des injections (2 injecteurs) d'anhydride sulfurique (SO_3) obtenu par oxydation catalytique d'anhydride sulfureux au moyen d'oxygène en présence d'oxyde de vanadium, sans utilisation de vapeur d'eau.

Dans une troisième série d'essais C, des flacons ont été soumis à des injections de SO_3 et de vapeur d'eau sèche à une pression de 4 kg/cm² environ et à un débit de 4 kg par heure.

Dans une quatrième série d'essais D, des flacons ont été soumis, après réchauffage préalable jusqu'à une température d'environ 595°C, à des injections de SO_3 et de vapeur d'eau.

Dans une cinquième série d'essais E₁, E₂, E₃, E₄ et E₅ par le procédé suivant l'invention, des flacons préalablement chauffés à environ 595°C, ont été soumis d'abord à une injection de difluorométhane (composé 152 A), puis à une injection de SO_3 , sans apport externe de vapeur d'eau.

Le tableau suivant indique la moyenne des résistances hydrolytiques mesurées (exprimées en ml de HCl 0,01 N / 100 ml d'eau) selon la norme européenne précitée. La valeur maximale de la résistance hydrolytique pour les flacons de 10 ml est de 1 ml de HCl 0,01 N / 100 ml d'eau.

Dans tous les essais, chaque flacon a été soumis soit à une double injection du composé 152 A, soit à une double injection de SO₃, soit successivement à une seule injection du composé 152 A et à une seule injection de SO₃, chaque injection ayant une durée de 30 millisecondes correspondant au temps de passage de l'ouverture du flacon sous l'injecteur.

TABLEAU

Série d'essais	Matériel	Mélange air + composé 152 A - Débits en litres/h	Air	152 A	SO ₂	débits en litres/heure	O ₂	Résistance hydrolytique (moyenne) selon norme européenne
Témoin	-	-	-	-	-	-	-	6,68 1,46
A	2 injecteurs avec réchauffage préalable	150	17	-	-	-	-	1,67
B	2 injecteurs sans vapeur d'eau et sans réchauffage préalable	-	-	150	150	150	150	1,11
C	2 injecteurs avec vapeur d'eau et sans réchauffage préalable	-	-	150	80	100	100	1,39
D	2 injecteurs après réchauffage et avec vapeur d'eau	-	-	100	100	150	150	0,37
E ₁	2 x 1 injecteur après réchauffage et sans vapeur d'eau	150	15	15	15	150	150	0,37
E ₂	2 x 1 injecteur après réchauffage et sans vapeur d'eau	150	30	30	150	150	150	0,37
E ₃	2 x 1 injecteur après réchauffage et sans vapeur d'eau	150	60	60	150	150	150	0,39
E ₄	2 x 1 injecteur après réchauffage et sans vapeur d'eau	150	8	8	150	150	150	0,35
E ₅	2 x 1 injecteur après réchauffage et sans vapeur d'eau	150	5	5	150	150	150	0,43

Le tableau précédent révèle que l'injection de composé fluoré seul, de même que l'injection d'anhydride sulfurique seul ne permettent pas d'abaisser la résistance hydrolytique jusqu'à une valeur inférieure à la valeur maximale de 1 ml de HCl 0,01 N/100 ml (séries d'essais A, B, C, D), pour des flacons d'une capacité de 10 ml. Par contre, lorsqu'on opère conformément à la présente invention (essais E₁ à E₅), c'est-à-dire en traitant les flacons successivement à l'aide d'un mélange d'air et de composé fluoré et à l'aide de SO₃, on constate une diminution spectaculaire de la valeur de la résistance hydrolytique, même dans le cas où la quantité de composé fluoré est très faible (série d'essais E₄ et E₅). Le tableau précité montre que le procédé suivant l'invention permet de ramener la résistance hydrolytique de la surface traitée des flacons en verre à une valeur de moins de 50 % de la valeur limite maximale de norme de la Pharmacopée européenne pour les objets en verre considérés.

Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux détails décrits plus haut et que de nombreuses modifications peuvent être apportées à ces détails sans sortir du cadre de l'invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de désalcalinisation de la surface intérieure d'objets en verre creux, caractérisé en ce qu'on attaque cette surface à l'aide d'un mélange d'air ou d'oxygène et d'un composé fluoré et à l'aide d'anhydride sulfurique, dans des conditions de température et de débit d'air ou d'oxygène, de composé fluoré et d'anhydride sulfurique telles que la résistance hydrolytique de ladite surface interne attaquée et désalcalinisée soit inférieure à la valeur limite de la norme de la Pharmacopée européenne pour les objets en verre considérés.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on injecte d'abord un mélange d'air ou d'oxygène et d'un composé fluoré, puis de l'anhydride sulfurique dans les flacons en verre.
3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que les injections se font dans des flacons se trouvant dans une installation de fabrication de flacons entre une machine de formage de flacons et un four de recuit de ceux-ci.
4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que les injections se font dans des flacons en verre à une température élevée comprise entre la température de ramollissement dilatométrique du verre et une température inférieure d'environ 50°C à cette température de ramollissement dilatométrique.
5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce qu'on traite des flacons en verre du type sodic calcique portés à une température comprise entre environ 560°C et 600°C.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on injecte le mélange d'air ou d'oxygène et de composé fluoré et l'anhydride sulfurique au moyen d'injecteurs ou gicleurs fonctionnant de manière discontinue chaque fois que l'ouverture d'un flacon se trouve en regard de chaque injecteur.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on utilise un dérivé fluoré du méthane ou de l'éthane comme composé fluoré.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce qu'on utilise du difluoroéthane ($\text{CH}_3\text{-CHF}_2$) comme composé fluoré.

9. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange d'air ou d'oxygène et de composé fluoré contient un excès volumétrique d'air ou d'oxygène.

10. Procédé suivant la revendication 9, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange d'air et de composé fluoré, dans lequel le rapport volumétrique du composé fluoré à l'air est supérieur à environ 1 : 30.