

Brevet N°

84898

du 4 juillet 1983

Titre délivré :

17 AVR. 1985

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

aj. 18m

04.01.1985

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

L'INSTITUT NATIONAL DU VERRE, 10, Boulevard Defontaine, B-6000 CHARLEROI, (1)
Belgique,
représenté par Monsieur A. Zewen, ing.-conseil en propriété industrielle, (2)
agissant en qualité de mandataire

dépose(nt) ce quatre juillet 1983 quatre-vingt-trois (3)
à 15⁰⁰ heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :

1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :
"Procédé pour le traitement de la surface d'objets en verre creux" (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Charleroi le 29 juin 1983

3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;

4. 4 planches de dessin, en deux exemplaires;

5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,

le 4 juillet 1983

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Monsieur François HUBERT (5)

Lumsonry 2ème Avenue 94

B-6284 TARGIENNE (Belgique)

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) / déposée(s) en (7) /
le / (8)

au nom de / (9)

élit(élisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
4, place Winston-Churchill, B.P. 447, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)

Le mandataire

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

4 juillet 1983

à 15⁰⁰ heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. d.

4514/26637 DB/GC

Ajournement à 18 mois

LU 1811

M E M O I R E D E S C R I P T I F

déposé à l'appui d'une demande de

B R E V E T D ' I N V E N T I O N

au nom de

l'INSTITUT NATIONAL DU VERRE

pour:

"Procédé pour le traitement de la surface
d'objets en verre creux"



La présente invention est relative à un procédé pour le traitement de la surface d'objets en verre.

On sait que l'industrie pharmaceutique utilise, pour le conditionnement de nombreux produits pharmaceutiques, des récipients, tels que des bouteilles, pots, flacons, ampoules et tubes, constitués d'un verre dont la qualité doit être telle qu'il présente une compatibilité chimique totale vis-à-vis desdits produits pharmaceutiques et qu'il ne produit pas d'effets physiologiques sur l'utilisateur de ces produits pharmaceutiques.

A cette fin, on a proposé d'utiliser des récipients en verre de composition spéciale, par exemple du type borosilicate ou silico-sodo-alumineux. Ces récipients ont l'inconvénient d'être plus coûteux que ceux en verre du type sodocalcique, à cause de la présence d'oxydes plus réfractaires dans leur composition et à cause de la température plus élevée que requiert par conséquent leur fabrication.

Pour remédier à cet inconvénient, on a proposé de désalcaliniser la surface interne d'objets creux en verre du type sodocalcique en la soumettant, à température élevée, à l'action d'anhydride sulfurique et/ou à l'action de fluor provenant notamment de la décomposition de composés aliphatiques fluorés du type des fréons. Ces procédés connus ont pour effet d'augmenter la durabilité de la surface traitée des objets en verre, en lui conférant une résistance hydrolytique supérieure à une valeur limite fixée par des normes internationales (voir le brevet belge n° 894.781).

Par ailleurs, il est connu par le brevet U.S. n° 3.432.331 d'augmenter la durabilité chimique, notamment la résistance aux solutions acides et basiques, d'objets en verre, tels que des récipients en verre du type sodocalcique, par traitement de leur surface, à haute température (environ 480 à 650° C), à l'aide d'un mélange combustible d'aluminium métallique finement divisé, d'un combustible organique fluide et d'un gaz oxygéné (tel que de l'air), de manière à former sur ladite surface une couche invisible d'alumine. Ce traitement de surface augmente effectivement la durabilité chimique de la surface traitée, déterminée par l'essai ASTM-B-W. Un inconvénient du procédé décrit dans ce brevet américain réside dans le fait que la transformation d'aluminium métallique en alumine se fait avant le contact du métal avec la surface de verre et nécessite de ce fait l'élimination, par soufflage, au moyen d'air comprimé, de l'excès d'aluminium ou d'alumine en poudre mal fixés sur le verre. Un autre inconvénient de ce procédé est de nécessiter un apport calorifique très important d'origine extrinsèque sous forme de combustible fluide. De plus, l'obtention d'une suspension homogène d'aluminium en poudre dans un combustible fluide est malaisée.

On a constaté, à présent, qu'au contact de verre, même du type borosilicate, certains produits biologiques, tels que le sang, de même que certains produits alimentaires contenant des protéines, notamment des produits lactés, comme le yogourth, subissent une altération indésirable.

Ainsi, on a constaté que du sang à analyser prélevé dans des tubes ou flacons en verre tant du type sodocalcique que du type borosilicate subit une fibrination au contact du verre. En d'autres termes, il se forme, à la surface du verre avec laquelle le sang est en contact, de la fibrine qui adhère fortement à cette surface, en sorte que l'analyse quantitative du sang, après séparation du caillot et du sérum par centrifugation, est faussée.

Il n'existe aucune corrélation entre la résistance hydrolytique du verre et le phénomène indésirable de fibrination du sang, car un traitement de désalcalinisation de la surface du verre au moyen d'anhydride sulfurique et/ou de fluor ne permet pas d'éviter ce phénomène.

Par ailleurs, on a constaté la disparition complète de l'albumine contenue dans une solution très diluée de celle-ci conservée dans des flacons en verre du type borosilicate. Cette disparition évidemment indésirable ne peut être attribuée qu'à l'adsorption de l'albumine sur la surface du verre et n'est pas en corrélation avec la résistance hydrolytique de la surface du verre.

Enfin, on a constaté que des produits lactés, tels que le yogourth, contenus dans des pots en verre du type sodocalcique subissent parfois une déstabilisation indésirable de leur structure colloïdale. Cette déstabilisation paraît tributaire de phénomènes interfaciaux qui ne sont pas non plus liés uniquement à la résistance hydrolytique de la surface du verre.

La présente invention concerne un procédé permettant d'éviter les problèmes liés à l'altération des produits biologiques, notamment protéiniques tels que sang, albumine et produits lactés contenus dans des récipients en verre, en particulier en verre du type sodocalcique.

Le procédé suivant l'invention se caractérise essentiellement par le fait qu'on traite une surface en verre, en particulier la surface interne de récipients en verre du type sodocalcique, à l'aide d'un fluide chargé d'un composé organo-métallique en phase vapeur ou liquide, de manière à revêtir ladite surface en verre d'une pellicule d'oxyde du métal contenu dans le composé organo-métallique, lequel oxyde a un point isoélectrique différent que celui de la surface du verre.

Suivant une particularité de l'invention le fluide servant à transporter le composé organo-métallique peut être un gaz vecteur, tel que de l'air, de l'azote ou

de l'oxygène, dans lequel le composé organo-métallique est vaporisable à une température inférieure à sa température de pyrolyse ou un liquide, de préférence ininflammable, tel que de l'eau, de la diméthylformamide ou de l'acétylacétone, dans lequel le composé organo-métallique est soluble.

Le composé organo-métallique est, de préférence un composé d'aluminium, de zinc, de zirconium et/ou de silicium.

Dans le cadre de la présente invention, on utilise avantageusement un alcoolate tel qu'un isopropylate, un tert.-butylate ou un acétylacétonate d'aluminium, de zinc ou de zirconium ou encore un composé du type alkyl-métal ou aryl-métal, tel que diméthyl-zinc, dibutyl-zinc et diphényl-zinc, ainsi qu'un sel d'acide organique d'un de ces métaux. On peut également employer un alcoolate mixte d'aluminium et d'un autre métal, tel que le silicium. Comme autres composés organo-métalliques utilisables conformément à l'invention on peut citer les silanes choisis, de préférence, parmi le silane, les alkylsilanes, les alkylalcoxysilanes et les alcoxysilanes éventuellement mono- ou polyhalogènes. Comme exemples de ces derniers composés, on peut citer le silane (SiH_4), le trichlorosilane (HSiCl_3), le tétrachlorure de silicium (SiCl_4), l'hexaméthylidisiloxane $\text{[(CH}_3\text{)}_3\text{-Si-O-Si-(CH}_3\text{)}_3\text{]}$, le méthyltriéthoxysilane $\text{[H}_3\text{C-Si-(OC}_2\text{H}_5\text{)}_3\text{]}$, le tétraméthoxysilane $\text{[(CH}_3\text{O)}_4\text{Si]}$, le tétraéthoxysilane $\text{[(C}_2\text{H}_5\text{O)}_4\text{Si]}$ et l'amyiltrichlorosilane $\text{[CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-Si-Cl}_3\text{]}$.

Dans une forme de réalisation particulière du procédé suivant l'invention, on amène un courant d'air préalablement chauffé à une température au moins égale à la température de vaporisation ou de sublimation du composé organo-métallique en contact avec ce composé et on projette le courant d'air chaud chargé de ce composé organo-métallique en phase vapeur sur la surface en verre à traiter, cette surface étant elle-même à une température supérieure à la température minimale de décomposition pyrolytique du composé organo-métallique.

Pour éviter que le courant d'air contienne des

particules solides du composé organo-métallique, on forme des agglomérats de particules solides frittées de ce composé par fusion d'une masse de particules du composé organo-métallique se présentant initialement sous forme d'une poudre très finement divisée.

L'installation pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'invention comprend essentiellement, en série, un réchauffeur d'air, un dispositif pour charger l'air chauffé en vapeur du composé organo-métallique et des moyens pour projeter des jets d'air chargé de vapeur du composé organo-métallique sur la surface en verre à traiter.

D'autres particularités et détails du procédé suivant l'invention ressortiront des exemples suivants, ainsi que de la description des dessins annexés au présent mémoire.

EXEMPLE 1

Un courant d'air préalablement filtré et porté à une température de 270-280° C a été amené en contact, à un débit de 1 m³/heure, avec des morceaux d'acétylacétonate d'aluminium pesant plusieurs grammes placés dans un récipient chauffé par un bain d'huile de silicone à une température d'environ 130° C. Dans ces conditions, le courant d'air s'est chargé de 150 grammes/24 heures d'acétylacétonate d'aluminium en phase vapeur.

Le courant d'air chargé de vapeur d'acétylacétonate d'aluminium a été injecté pendant quelques secondes dans des pots préchauffés à 550° C en verre du type sodocalcique de composition suivante :

SiO ₂	: 73,65 %
Al ₂ O ₃	: 1,40 %
Na ₂ O	: 12,98 %
K ₂ O	: 0,47 %
CaO	: 10,69 %
MgO	: 0,60 %

Fe_2O_3	: 0,03 %
BaO	: 0,02 %
ZnO	: 0,02 %

Les pots traités avaient un diamètre extérieur de 60 mm, une hauteur de 90 mm et un diamètre d'ouverture de 50 mm.

La surface interne des pots en verre a été soumise à une analyse qualitative par spectrométrie infra-rouge par multiréflexion interne. La figure 4 des dessins ci-annexés compare les spectres du verre témoin (spectre 1) à ceux du verre traité (spectre 2) et d'une poudre d'alumine (spectre 3). Cette figure démontre clairement la présence d'alumine superficielle, dont le spectre estompe complètement celui du verre de base.

La surface interne des pots en verre traités a été aussi soumise à une analyse quantitative par microsonde aux rayons X qui a donné les résultats suivants :

	Na_2O	Al_2O_3
témoin	12,2 %	1,4 %
pots traités	12,8 %	2,4 %

EXEMPLE 2

On a opéré comme dans l'exemple 1, si ce n'est qu'on a utilisé un courant d'air chauffé à 270-280° C à un débit de 1,4 m³/heure, cet air se chargeant de 720 grammes de vapeur d'acétylacétonate d'aluminium par 24 heures.

On a fait varier la durée de contact entre la surface interne des pots en verre et l'air chargé de vapeur d'acétylacétonate d'aluminium.

Les résultats obtenus sont repris dans le tableau suivant :

TABLEAU I

Temps de contact		Al ₂ O ₃ Moyenne
1) 1 à 2 sec.	pots traités	2
2) 3 à 4 sec.	pots traités	2,6
3) 6 à 7 sec.	pots traités	4,6
Témoin	-	1,4

EXEMPLES 3 ET 4

Des essais à grande échelle ont été effectués dans une installation schématisée sur les dessins ci-annexés, dans lesquels :

- la figure 1 est une vue en élévation schématique d'une installation suivant l'invention;
- la figure 2 est une vue de détail de l'évaporateur contenu dans l'installation, et
- la figure 3 est une vue de détail du dispositif utilisé pour projeter des jets d'air chargé du composé organo-métallique en phase vapeur dans des pots en verre du type sodocalcique sortant d'une machine de formage de ces pots.

A la figure 1, un courant d'air entrant dans l'installation en 2, est filtré dans des filtres 3, détendu dans un détendeur 4 et amené dans des réchauffeurs 5, puis dans un évaporateur 6 où il se charge de vapeur du composé organo-métallique et enfin dans une rampe d'injection 7.

L'air dont la pression est mesurée par un manomètre 8 et dont le débit est réglé par un débitmètre 9 est porté dans les réchauffeurs 5 à une température de 260 à 290° C. Les réchauffeurs 5 sont équipés de résistances chauffantes d'une puissance totale de 2 kilowatts. La température de l'air dans les réchauffeurs 5 est commandée par un régulateur 10 associé à une sonde 11 placée à la sortie des réchauffeurs 5.

Le courant d'air chaud est amené des réchauffeurs 5 par une conduite 12 dans l'évaporateur 6 montré en détail

à la figure 2. Cet évaporateur comprend une enveloppe cylindrique 13 fermée à sa partie supérieure par un flasque 14 fixé à demeure à cette enveloppe 13, ce flasque étant traversé, d'une part, par une partie 12' de la conduite 12 qui s'étend à l'intérieur de l'enveloppe cylindrique 13 et par une sonde thermométrique 24. A son extrémité inférieure, l'enveloppe 13 est munie d'un rebord 15 muni d'un joint 16 résistant à la chaleur (klingerit) sur lequel est fixé, de manière amovible, un flasque inférieur 17 présentant des trous périphériques 18 livrant passage à des tiges filetées 19 fixées au rebord 15, des écrous 20 servant à serrer le flasque inférieur 17 contre le joint 16. Dans le fond de l'évaporateur est monté un godet en acier inoxydable 21 contenant une charge du composé organo-métallique tel que de l'acétylacétonate d'aluminium en morceaux de 3 à 4 grammes.

L'enveloppe 21 peut être munie d'un collier chauffant électrique 22 de 1,5 kilowatts utilisé principalement lors de la mise en marche de l'installation. Ce collier chauffant 22 est relié à un régulateur de température 23 auquel est également connectée la sonde thermométrique 24 montée dans l'évaporateur 6.

L'air chargé de vapeur du composé organo-métallique est amené par une conduite 25, par exemple en teflon recouvert d'acier tressé, à un dispositif d'injection comprenant la rampe 7.

Ce dispositif d'injection montré en détail à la figure 3 comprend la rampe 7 montée en dessous d'une hotte 26 munie d'un conduit d'aspiration 27. La rampe 7 comprend une série de raccords en T 28 montés en série sur un tuyau 29, l'ajutage inférieur vertical des raccords 28 étant muni à son extrémité libre d'un gicleur 30.

La rampe 7 est munie à chaque extrémité d'une bague 31 à laquelle est fixée une tige filetée 32 passant dans une aile horizontale d'une cornière 33 dont l'autre aile

est fixée à la hotte 26. Un écrou 34 vissé sur l'extrémité libre des tiges filetées 32 permet de régler la hauteur de la rampe 7 par rapport à un transporteur 35 venant d'une machine (non montrée) de formage de flacons 36 en verre, dont la surface intérieure doit être traitée par le procédé suivant l'invention.

Des essais ont été effectués avec l'installation décrite ci-avant montée à la sortie d'une machine de formage de pots en verre du type sodocalcique ayant la composition indiquée dans l'exemple 1. Cette machine de formage formait des pots d'un diamètre extérieur de 60 mm, d'une hauteur de 90 mm et d'un diamètre d'ouverture d'environ 50 mm à une cadence de 210 pots par minute. La vitesse du transporteur 35 sur lequel les pots 36 étaient amenés à se déplacer sous la rampe d'injection était de 20 mètres par minute. La température des pots était voisine de 525 à 575° C.

Dans un premier essai (exemple 3), un courant d'air d'un débit de 5 m³/heure a été porté dans les réchauffeurs 5 à une température de 260° C et a été chargé d'acétylacétonate d'aluminium dans l'évaporateur 6 contenant initialement une charge d'environ 400 grammes de ce composé d'aluminium. La température au sein de la charge d'acétylacétonate d'aluminium a été portée initialement à 100° C au moyen du collier chauffant 22, après quoi le chauffage de cette charge a été interrompu.

En régime, la température au sein de la charge du composé organo-métallique était de 120° C.

Dans ces conditions, 2,16 kilogrammes d'acétylacétonate d'aluminium ont été absorbés en phase vapeur par le courant d'air chaud par 24 heures.

Dans un second essai (exemple 4), on a procédé comme dans l'essai décrit ci-dessus (exemple 3), si ce n'est que le courant d'air a été porté à une température de 280 à 290° C dans le réchauffeur et qu'en régime la température de la charge d'acétylacétonate d'aluminium était d'environ 180° C.

Dans ces conditions, la consommation du composé organo-métallique a été de 3,8 kg/24 heures.

Les surfaces intérieures des pots traités dans les essais susdécrits ont été photographiées à l'aide d'un microscope à balayage à des agrandissements de 1.000 et 10.000. Ces photographies ont montré que les surfaces intérieures des pots étaient revêtues d'une mince pellicule relativement lisse d'alumine, cette pellicule étant invisible à l'oeil nu.

Les pots traités dans les conditions de l'exemple 4 ont été remplis de yogourth. Aucune déstabilisation de la structure colloïdale par séparation de sérum du yogourth n'a été constatée.

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, notamment en ce qui concerne l'installation schématisée aux figures 1 à 3 des dessins ci-annexés, sans sortir du cadre de l'invention.

Ainsi, bien que le procédé suivant l'invention ait été décrit plus haut dans son application au traitement d'objets en verre creux, il est évident que l'invention peut être mise en oeuvre pour le traitement de verre plat en feuilles ou de tubes en verre étiré.



REVENDEICATIONS

1. Procédé pour inhiber l'altération de produits contenant des protéines ou autres substances biologiques au contact d'une surface en verre, caractérisé en ce qu'on traite cette surface à l'aide d'un fluide chargé d'un composé organo-métallique en phase vapeur ou liquide, de manière à revêtir ladite surface d'une pellicule d'oxyde du métal contenu dans le composé organo-métallique, cet oxyde ayant un point iso-électrique différent de celui de la surface du verre.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide susdit est un gaz vecteur dans lequel le composé organo-métallique est vaporisable à une température inférieure à sa température de pyrolyse.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce que le gaz vecteur est de l'air, de l'azote ou de l'oxygène.

4. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le fluide est un liquide, de préférence inflammable, dans lequel le composé organo-métallique est soluble.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le liquide est de l'eau, de la diméthylformamide ou de l'acétylacétone.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé organo-métallique est un composé d'aluminium, de zinc, de zirconium et/ou de silicium.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le composé organo-métallique est choisi parmi les alcoolates et les acétylacétonates des métaux susdits, ainsi que les composés du type alkyl-métal ou aryl-métal et les sels d'acides organiques de ces métaux.

8. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organo-métallique est choisi parmi l'acétylacétonate d'aluminium, les alcoolates d'aluminium et les alcoolates mixtes d'aluminium et d'un autre métal, tel que le silicium.

9. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organo-métallique est choisi parmi l'acétylacétonate de zinc et les composés du type alkyl-zinc.

10. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organo-métallique est choisi parmi les alcoolates de zirconium.

11. Procédé suivant la revendication 7, caractérisé en ce que le composé organo-métallique est un silane choisi, de préférence, parmi le silane, les alkylsilanes, les alkylalcoxysilanes et les alcoxysilanes éventuellement mono- ou polyhalogénés.

12. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce qu'on traite la surface en verre à l'aide d'un courant d'air chargé d'un composé organique d'aluminium en phase vapeur, de manière à revêtir ladite surface d'une pellicule d'alumine.

13. Procédé suivant la revendication 12, caractérisé en ce que le composé organique d'aluminium est de l'acétylacétonate d'aluminium.

14. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on amène de l'air chauffé à une température au moins égale à la température de vaporisation ou de sublimation du composé organo-métallique en contact avec ce composé et on projette le courant d'air chargé de ce composé organo-métallique en phase vapeur sur une surface en verre.

15. Procédé suivant la revendication 14, caractérisé en ce que la surface en verre avec laquelle le courant d'air chargé du composé organo-métallique en phase vapeur est

amené en contact est à une température supérieure à la température minimale de décomposition pyrolytique du composé organo-métallique.

16. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface en verre traitée est la surface intérieure d'un récipient en verre.

17. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la surface en verre est traitée par le courant d'air chargé du composé organo-métallique en phase vapeur pendant quelques dixièmes de seconde à quelques secondes.

18. Procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on traite des récipients à la sortie d'une machine de formage de ceux-ci.



FIG. 1

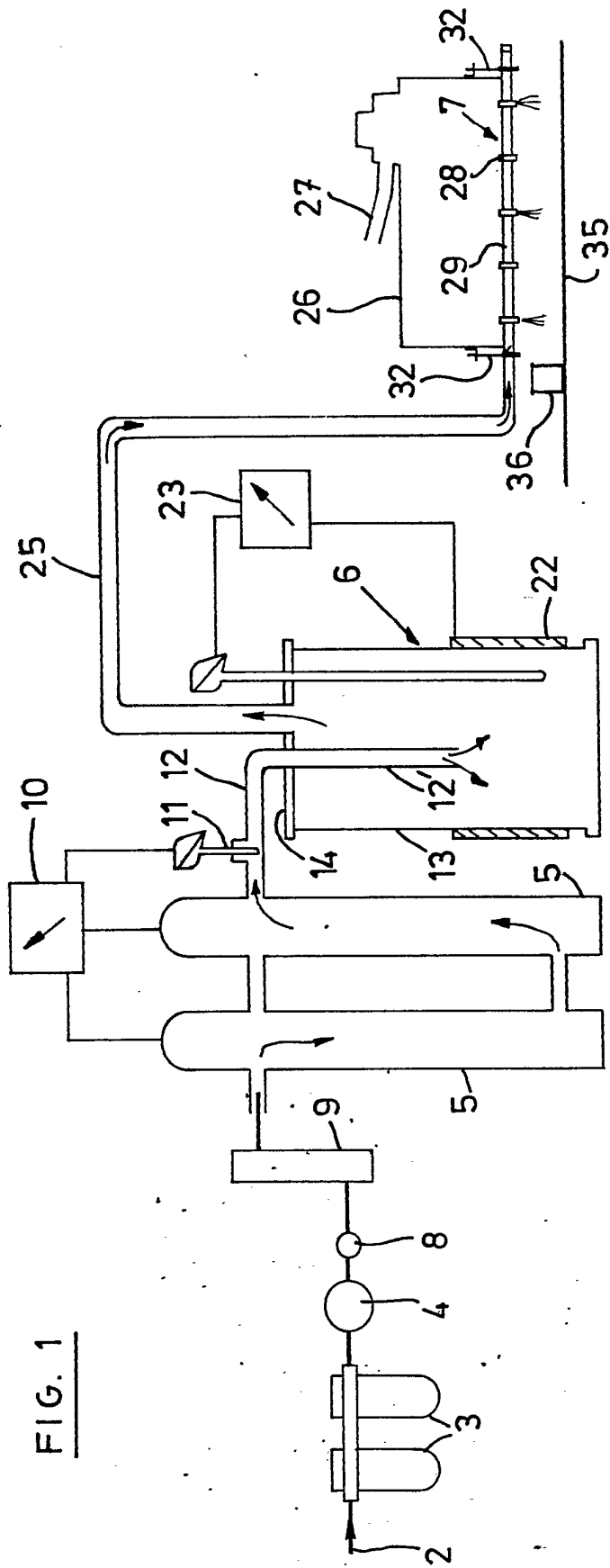


FIG. 2

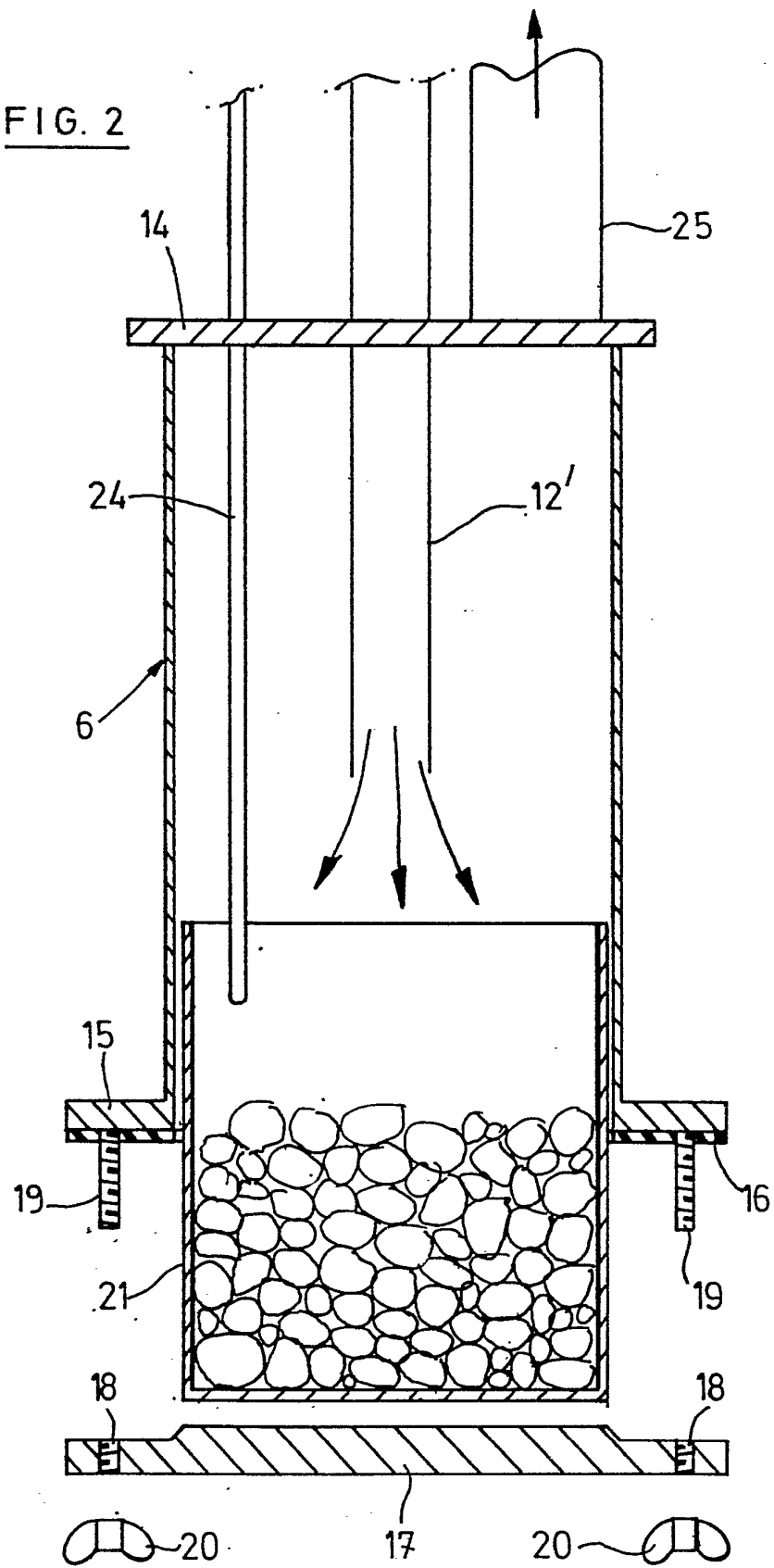


FIG. 3

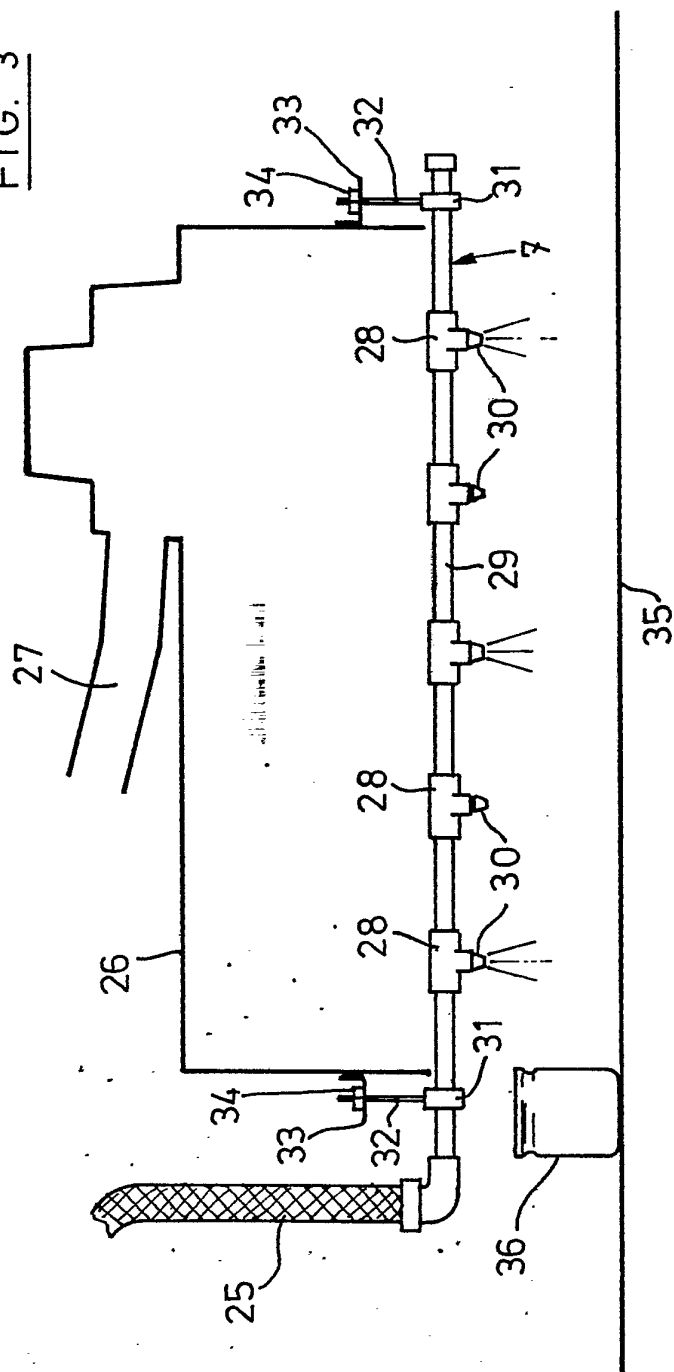
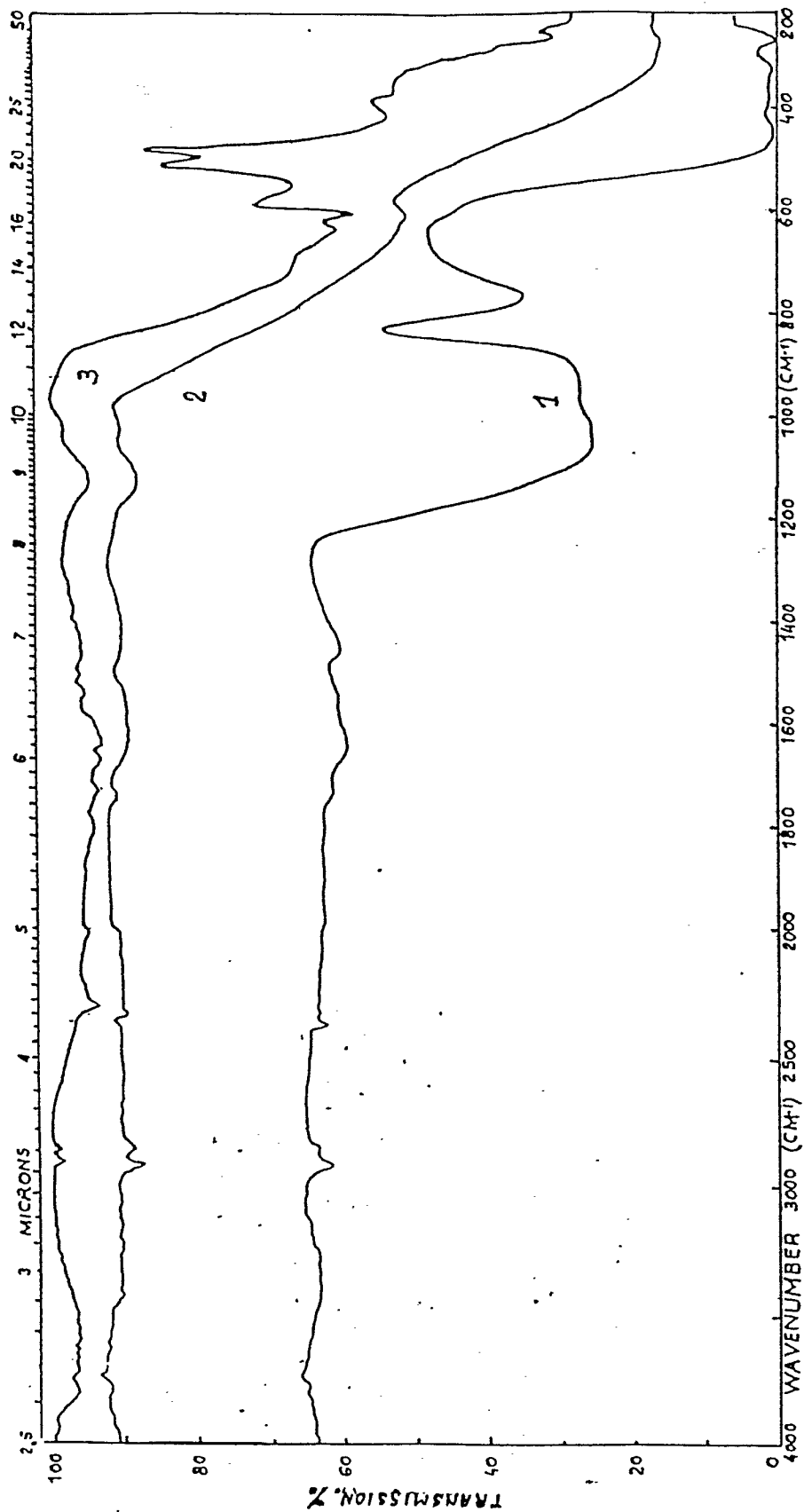


FIG. 4



- 1 Lamelle de verre témoin
- 2 Lamelle de verre traitée à 550°C par des vapeurs d'acétylacétate d'Aluminium.
- 3 Poudre d'Al₂O₃ sur cristal KRS 5