

349792

P-37.307

File No 14085/3760

OI-285

Memoria descriptiva



12 MAR 1968

para solicitar PATENTE DE INTRODUCCION por 10 años

a nombre de OWENS-ILLINOIS, INC.

entidad / de nacionalidad norteamericana

con domicilio en 405 Madison Avenue, Toledo, Ohio, Estados Unidos de América.

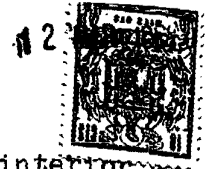
por: "UN METODO DE TRATAR LAS SUPERFICIES INTERIORES DE -
ARTICULOS HUECOS DE VIDRIO PARA REDUCIR SU ALCALINI
DAD SUPERFICIAL" (Clase Internacional CO3c).

N 2 MA



Este invento se refiere a un método mejorado de tratar la superficie de recipientes de vidrio y, más particularmente, al tratamiento de la superficie interna de botellas, jarras o ampollas de vidrio para reducir su reactividad química.

En la fabricación de artículos de vidrio, tales como botellas o ampollas para vacunas, diversas cantidades de álcali, que constituyen una parte sustancial de la composición del vidrio, son llevadas a la superficie del artículo durante su formación. Esto es particularmente cierto en el caso de pequeñas ampollas de vidrio que se fabrican a partir de trozos de tubo de vidrio. Se calienta un trozo de tubo en una máquina conformadora y se le da la forma de una ampolla de dimensiones prescritas cerrando el tubo en un extremo y formando un largo y estrecho vástago en el otro extremo. En estas zonas, que se trabajan de nuevo calentando el vidrio, se llevan cantidades mayores de álcali a la superficie del vidrio o en proximidad inmediata a la superficie descubierta. Las cantidades de álcali, aunque muy pequeñas de acuerdo con las normas ordinarias, son objetables en los recipientes de vidrio en ciertos campos de envasado, tal como en las industrias farmacéuticas o medicinales que utilizan botellas o ampollas de vidrio para vacunas. La alcalinidad puede producir perjudiciales efectos sobre los fármacos u otros preparados farmacéuticos contenidos por reacción con ellos para hacerlos inaceptables. Tienen que evitarse cuidadosamente los cambios nocivos en el agua de soluciones acuosas para inyección, por ejemplo, que tienden a lixiviar los álcalis en almacenaje. Por esta razón, tiene que mantener-



se en un mínimo la alcalinidad de la superficie interior de recipientes de vidrio.

En la técnica anterior era sabido ya reducir la alcalinidad de las superficies interiores de recipientes de vidrio inyectando dióxido de azufre gaseoso a través de la abertura del cuello e inyectando después un reactivo oxidante. Estos métodos se describen en detalle en las patentes norteamericanas números 2.947.117 y 2.947.615, ambas cedidas al cesionario de la presente invención.

La experiencia ha demostrado que los métodos de tratar las superficies interiores de recipientes de vidrio descritos en las patentes antes identificadas dan por resultado la producción de depósitos insolubles de marcas de agua en la superficie tratada del vidrio. Para algunos usos finales, la presencia de estos depósitos insolubles no es satisfactoria, y su presencia ha dado por resultado el rechazo de ampollas tratadas. De acuerdo con los métodos utilizados en la técnica anterior, el dióxido de azufre reacciona con el agente oxidante para formar ácido sulfuroso y/o sulfúrico. El ácido reacciona para lixiviar los constituyentes de la superficie del vidrio durante el recocido del recipiente, realizándose el recocido a temperaturas de más de 600°C. El material extraído resultante se une total o parcialmente por fusión al vidrio a medida que el vidrio se acerca a la máxima temperatura del horno de recocer. Aparece como depósitos insolubles de marcas de agua que no se quitan fácilmente por los procedimientos convencionales de lavado de recipientes utilizados por la industria farmacéutica.

2 MAR



Por consiguiente, un objeto del presente
to es crear un método para reducir la alcalinidad de las
superficies interiores de recipientes de vidrio sin formar
depósitos insolubles en agua.

5 Otro objeto del presente invento es crear un
método económico de reducir la alcalinidad de superfi-
cies internas de recipientes de vidrio por reacción di-
recta entre SO_3 gaseoso y álcalis en dicha superficie.

10 Otro objeto del presente invento es crear un
método de tratar recipientes de vidrio, en el que se in-
troduce anhídrido sulfúrico en dicho recipiente, mientras
se retrasa la entrada de humedad condensada en él.

15 Un objeto adicional del presente invento es -
crear un método para tratar recipientes de vidrio u otros
artículos de vidrio, en el que un anhídrido sulfúrico ga-
seoso reacciona, al calentarlo, directamente con álcalis
de superficie para formar depósitos solubles en agua fá-
cilmente eliminables sin la formación de líquidos.

20 Aunque el presente invento se describirá en re-
lación con el tratamiento de recipientes para reducir su
alcalinidad superficial, su potencial para reducir la al-
calinidad superficial de artículos de vidrio afines, ta-
les como tubos para aire, jeringas hipodérmicas, cartuchos
de jeringas y diversos tipos de objetos de laboratorio, -
25 resultarán fácilmente evidentes a los expertos en esta -
técnica.

30 La naturaleza específica de este invento, así -
como otros objetos y ventajas del mismo, se pondrán de ma-
nifiesto a los expertos en la materia por la siguiente --
descripción detallada tomada en unión de las hojas adjun-



tas de dibujos, en los que:

La figura 1 es una vista esquemática en perspectiva que ilustra una forma de inyectar anhídrido sulfúrico en un recipiente a tratar.

La figura 2 es una vista esquemática en perspectiva que ilustra otro método de introducir anhídrido sulfúrico en contacto con superficies a tratar, particularmente cuando se desea tratar tanto el interior como el exterior de un recipiente.

De acuerdo con el presente invento, se pone en contacto trióxido de azufre (SO_3) con la superficie a tratar, sea como vapor de SO_3 , sea como mezcla de vapor de SO_3 con otros gases o sea como SO_3 líquido que se vaporiza subsiguientemente. El trióxido de azufre puede estar seco (exento de vapor de agua); sin embargo, en la realización preferida se entrega el trióxido de azufre al interior del recipiente por medio de aire ordinario conteniendo humedad. Tal como se utiliza en esta memoria, se considera que el vocablo "humedad" significa vapor de agua, no debiendo interpretarse que incluye vapores de otras sustancias. Se prefiere aire conteniendo humedad debido a que el SO_3 reacciona con la humedad del aire para producir instantáneamente un humo blanco visible que se introduce en el recipiente. La presencia del humo blanco proporciona una rápida comprobación visual para asegurarse de que han sido tratados todos los recipientes. Sin embargo, deberá señalarse que la cantidad de humedad presente en el aire es bastante reducida y no suficiente -- para condensarse, ya que cualquier condensación daría por resultado la formación de gotitas. La formación de gotitas



es indeseable porque reaccionan con SO_3 gaseoso para formar ácido sulfúrico y los depósitos fundidos y/o marcas de agua insolubles antes mencionados. En el presente invento, el SO_3 gaseoso, al ser calentado, reacciona directamente con los álcalis de la superficie del vidrio para producir un empañamiento, consistente primordialmente en sulfatos de álcali, que se elimina fácilmente lavando los recipientes con agua.

Haciendo ahora referencia a la figura 1, se ilustran esquemáticamente en ella ampollas 10 que tienen una parte de cuerpo cilíndrico 11, un cuello estrangulado 12 y un vástago estrechado 13. La extremidad del vástago 13 tiene una abertura que da acceso al interior de la ampolla. De acuerdo con los métodos bien conocidos en la técnica, la ampolla 10 es formada por una máquina formadora 16 y transportada en posición recostada a intervalos espaciados sobre un transportador 17 a un horno de recocer 18. Está dispuesto un depósito de reserva 20 que contiene una cantidad de trióxido de azufre (SO_3) 21 en forma líquida o como mezcla de líquido y cristales. El depósito 20 está provisto de una tubería de entrada de aire 23 y una tubería de salida de aire 24. La tubería de salida tiene una boquilla 25 situada para entregar el vapor de SO_3 a la abertura del vástago 13 de la ampolla a medida que ésta se mueve por ella. Una válvula 26 está situada en la tubería de salida 24 para controlar el flujo del vapor. Se introduce aire comprimido a una presión de aproximadamente $0,28 \text{ kg/cm}^2$ en el depósito 20 por medio de la tubería de entrada 23. Pueden ser deseables presiones de aire mayores o menores según el tipo de artículo



2

que se esté tratando, nivel de tratamiento requerido y
velocidad de producción. Así, la parte del depósito por
encima del SO_3 líquido 21 está ocupada por una mezcla
de humos de SO_3 y aire. Como quiera que el aire se toma
de la atmósfera, contiene normalmente una pequeña canti-
dad de vapor de agua. El vapor de SO_3 reacciona con el
vapor de agua para formar un humo blanco visible. La vál-
vula 26 es operada por cualquier medio deseado para in-
yectar una cantidad de los humos blancos en las ampollas
a medida que se mueven más allá de la boquilla de la in-
yección 25. Si se desea, puede utilizarse una pluralidad
de tales boquillas de inyección, en puestos sucesivos, -
en lugar de un sólo puesto de inyección, como se muestra.

Una segunda boquilla 27 alineada con la trayec-
toria de las aberturas 14 de la ampolla está conectada a
cualquier medio de alimentación de aire deseado. A medi-
da que la ampolla se mueve más allá de la segunda boqui-
lla 27, se inyecta una ráfaga adicional de aire compri-
do en la ampolla 10 para ayudar a introducir los humos de
 SO_3 procedentes del vástago 13 de la ampolla en el cuerpo
11 de la misma. Esto dá por resultado una distribución -
bastante uniforme de los humos de SO_3 en todo el interior
de la ampolla. Si se desea, puede sustituirse el aire com-
primido en la boquilla 27 por una mezcla de humos de SO_3
y aire, u otro gas comprimido, tal como el utilizado en
la boquilla 25, para dar una mayor concentración de humos
de SO_3 en las ampollas. Las ampollas 10 con los humos de
 SO_3 ocluidos en ellas con transportados luego al horno de
recocer 18 donde son calentadas hasta aproximadamente --
600°C, después de lo cual el vapor de SO_3 reacciona para

2 MAR



neutralizar el álcali de la superficie, produciendo una película consistente primordialmente en sulfato de álcali que es visible como un empañamiento blanco sobre la superficie interior de la ampolla. La temperatura exacta no es crítica y un calentamiento en un amplio margen de temperatura es suficiente para provocar la reacción entre el SO_3 y el álcali de la superficie. De hecho, el vapor de SO_3 reacciona con el álcali de la superficie durante las primeras fases del calentamiento antes de que la temperatura se acerque a $600^{\circ}C$. El empañamiento blanco de sulfatos de álcali es soluble en agua y se elimina completamente cuando se lava la ampolla antes de llenarla y cerrarla. Así, en el presente invento, se trata la superficie interior del recipiente de vidrio haciendo reaccionar el SO_3 gaseoso directamente con los álcalis de la superficie del recipiente. Esto está en contraposición con los métodos de la técnica anterior que necesariamente forman un producto de condensación que contiene ácido sulfuroso y/o sulfúrico, lo que dá por resultado la formación de depósitos de marcas de agua no solubles y objetables.

El SO_3 reacciona con la superficie del recipiente para realizar su función proyectada de neutralizar dicha superficie independientemente de que esté presente cualquier vapor de agua en el aire utilizado para llevar el SO_3 al interior de la ampolla. Sin embargo, como se ha hecho notar previamente, es deseable que el aire tenga una pequeña cantidad de vapor de agua, ya que el SO_3 reacciona con él para dar un humo blanco visible que permite a un operador observar visualmente si todas las ampollas que entran en el horno de recocer han sido apropiadamente



dosificadas con el SO_3 gaseoso. La reacción del SO_3 gaseoso con el vapor de agua forma teóricamente H_2SO_4 que responde de los humos blancos visibles. Sin embargo, no tiene lugar condensación alguna durante esta reacción y el H_2SO_4 que se produce está en forma de niebla. Cualquier líquido presente está en forma de gotitas extremadamente diminutas que permanecen dispersas en el aire de modo que no se produce condensación alguna para formar gotas indeseables sobre la superficie del vidrio.

Haciendo ahora referencia a la figura 2, se ilustra en ella otro método para introducir anhídrido sulfúrico en contacto con las superficies interiores y exteriores de recipientes. En esta realización está dispuesta una cámara 30 destinada a alojar una bandeja 31 que lleva una pluralidad de frascos 32 u otros artículos a tratar. La cámara 30 incluye un extremo articulado 30a que puede ser abierto para facilitar la entrada y retirada de la bandeja 31 y los frascos 32. Una tubería 33 de alimentación de fluido está conectada a la cámara 30. La tubería de alimentación 33 tiene un par de ramales 33a y 33b que van, respectivamente, a una bomba de vacío (no mostrada) y a una fuente de vapor de trióxido de azufre. Cada uno de los ramales 33a y 33b tiene una válvula 34a y 34b, respectivamente, para controlar el flujo de fluido a y desde la cámara 30.

En el funcionamiento, se coloca en la cámara 30 una bandeja 31 conteniendo una pluralidad de frascos 32 u otros artículos a tratar. Se acciona entonces la bomba de vacío y se abre la válvula 34a para crear un vacío en la cámara 30 (estando la válvula 34b cerrada durante este in



tervalo), extrayendo así parte del aire de cada recipiente. Se cierra después la válvula 34a y se abre la válvula 34b. El vacío sirve para aspirar trióxido de azufre, (SO_3) a través del ramal 33b y la tubería de alimentación 33 al interior de la cámara 30 y así a contacto con los frascos 32. Si se desea, puede mezclarse el SO_3 con otros gases en diversas proporciones dependiendo de la concentración deseada. Se calienta después la cámara 30 hasta una temperatura elevada (del orden de 300°C) para hacer que reaccione el SO_3 con los álcalis de la superficie.

Puede efectuarse el tratamiento de los recipientes situando los recipientes en una atmósfera que contenga vapor de SO_3 , permitiendo que el vapor entre en los recipientes por difusión y calentándolos después. Si se ponen los recipientes en una atmósfera que contenga vapor de SO_3 a una temperatura elevada y se les deja enfriarse luego, se creará una presión reducida dentro del recipiente que aspirará el vapor de SO_3 al interior de ese recipiente.

Además, puede introducirse el SO_3 en los recipientes en forma líquida (una o dos gotas, por ejemplo) por medio de dispositivos cuentagotas. El SO_3 líquido es vaporizado después por calentamiento moderado y hecho reaccionar subsiguientemente por calentamiento adicional.

Deberá apreciarse que aunque se presta más atención al interior del recipiente, en ciertas circunstancias es deseable tratar tanto la superficie interior como la exterior, por ejemplo, para hacer a las superficies más resistentes a lavados repetidos.



Otros medios de introducir trióxido de azufre en recipientes y otros artículos de vidrio resultarán - fácilmente evidentes a los familiarizados con la producción y tratamiento de artículos de vidrio.

La eficacia del tratamiento utilizando trióxido de azufre puede verse por los resultados anotados más abajo.

	Valoración antes del tratamiento.	Valoración después del tratamiento	Mejoras
10 Ampollas de 5 ml	0,26	0,05	0,20
Ampollas de 10 ml	0,18	0,08	0,10
Frascos de 10 ml	0,56	0,25	0,31

La valoración representa un volumen de hidróxido sódico 0,02 normal en 100 milímetros de la solución de extracto de agua. Los recipientes fueron lavados, llenados con agua destilada doble y tratados en autoclave durante 30 minutos a 121°C.

Todas las ampollas tratadas con trióxido de azufre fueron examinadas cuidadosamente en cuanto a la presencia de marcas de agua de depósitos insolubles y se vió que todas ellas estaban completamente libres de tales depósitos.

En otra serie de ensayos, se determinaron las cantidades de trióxido de azufre introducidas en una ampolla.

<u>Primer ensayo</u>		<u>Segundo ensayo</u>		<u>Tercer ensayo</u>	
Tamaño de la ampolla	Cantidad de SO ₃	Tamaño de la ampolla	Cantidad de SO ₃	Tamaño de la ampolla	Cantidad de SO ₃
1 ml	9,56 mg	1 ml	4,90 mg	1 ml	0,45 mg

5	15,94	5	11,21	5	0,49
10	29,83	10	24,76	10	0,29



5 Se vió que todas las ampollas en este ensayo -
 habían sido adecuadamente tratadas y que todas estaban -
 libres de depósitos insolubles. Estos ensayos muestran -
 que menos de 0,3 miligramos de trióxido de azufre pueden
 producir una reducción satisfactoria de la alcalinidad
 de las ampollas. Sin embargo, es evidente que pueden in-
 10 troducirse en las ampollas cantidades mucho mayores de -
 trióxido de azufre.

De lo que antecede, puede verse que el presen-
 te invento proporciona un nuevo y original método para -
 15 tratar recipientes de vidrio con el fin de reducir la al-
 calinidad de los mismos, el cual método es extremadamente
 económico y eficaz para tratar recipientes de modo que -
 queden completamente libres de depósitos o marcas de agua
 no solubles.

Resultarán fácilmente evidentes numerosas modi-
 ficaciones del invento, a las que puede recurrirse dentro
 20 del espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas.

25 - N O T A -

30 Los puntos de invención propia, no nueva, pero



no establecida, practicada ni divulgada en España, que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Introducción por DIEZ años, son los siguientes:

5 1.- Un método de tratar las superficies interiores de artículos huecos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial sin desarrollar objetables residuos superficiales insolubles en agua, que comprende las operaciones de introducir anhídrido sulfúrico gaseoso en el interior de dichos artículos de vidrio, y someter dichos artículos a una temperatura elevada para hacer que reaccione dicho anhídrido sulfúrico con los óxidos metálicos alcalinos de dichas superficies interiores.

10 2.- Un método según la reivindicación 1, que incluye las operaciones de formar sulfatos y sulfitos de metales alcalinos sobre dichas superficies interiores y lavarlos de las mismas después de someterlas a una temperatura elevada.

15 3.- Un método según la reivindicación 1, en el que dichos artículos son sometidos a una temperatura elevada durante una operación de recocido.

20 4.- Un método según la reivindicación 1, en el que dichos artículos están compuestos de ampollas de cuello estrecho y relativamente pequeñas, y dicho anhídrido sulfúrico gaseoso es inyectado en cada una de dichas ampollas durante su desplazamiento continuo en posición recostada.

25 5.- Un método de tratar las superficies interiores de recipientes huecos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial sin crear objetables depósitos superficiales insolubles en agua sobre las mismas, comprendien-



2

do dicho método las operaciones de transportar continuamente dichos recipientes de vidrio en posición recostada y transversalmente dispuesta a través de un puesto de tratamiento, inyectar un pequeño volumen de anhídrido sulfúrico gaseoso en el interior de cada recipiente de vidrio en dicho puesto de tratamiento, calentar cada uno de dichos recipientes de vidrio hasta una temperatura elevada para recocerlo y para hacer que reaccione dicho anhídrido sulfúrico con los óxidos de metal alcalino de dichas superficies interiores, y lavar los productos de reacción solubles en agua de las superficies interiores de dichos recipientes al tiempo que se les enfría.

6.- Un método según la reivindicación 5, que incluye la operación de inyectar desde aproximadamente 0,3 a 30,0 miligramos de SO_3 en cada uno de dichos recipientes de vidrio u otros artículos de vidrio inmediatamente antes de su calentamiento.

7.- Un método según la reivindicación 5, que incluye la operación de lavar con agua los productos de reacción de las superficies interiores de dichos recipientes al tiempo que se les enfría.

8.- Un método según la reivindicación 5, que incluye la operación de calentar dichos recipientes de vidrio en un horno de recocer hasta aproximadamente $600^{\circ}C$ y enfriarlos a una velocidad controlada para recocer los recipientes y formar sulfatos y sulfitos alcalinos solubles en agua sobre dichas superficies interiores.

9.- Un método de tratar las superficies interiores de artículos huecos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial sin desarrollar objetables residuos super-



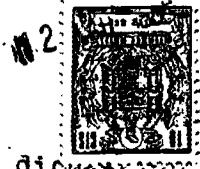
ficiales insolubles en agua, que comprende las operaciones de introducir anhídrido sulfúrico gaseoso en los interiores de dichos recipientes de vidrio, al tiempo que se impide la entrada de humedad condensable, y someter dichos recipientes a una temperatura elevada para que reaccione dicho anhídrido sulfúrico con el óxido de metal alcalino de dichas superficies interiores.

10.- Un método según la reivindicación 9, en el que se introduce humedad no condensable en dichos artículos con dicho anhídrido sulfúrico gaseoso.

11.- Un método de tratar artículos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial, que comprende las operaciones de poner en contacto la superficie a tratar con anhídrido sulfúrico gaseoso y someter dichos artículos a una temperatura elevada para que reaccione dicho anhídrido sulfúrico con el óxido de metal alcalino de dicha superficie.

12.- Un método de tratar artículos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial, que comprende las operaciones de poner en contacto la superficie a tratar con anhídrido sulfúrico gaseoso, al tiempo que se impide el contacto de humedad condensable con dichos artículos, y someter dichos artículos a una temperatura elevada para que reaccione dicho anhídrido sulfúrico con los óxidos de metal alcalino de dicha superficie.

13.- Un método de tratar las superficies interiores de artículos huecos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial, que comprende introducir SO₃ líquido en el interior de dichos artículos y calentar dicho artículo para vaporizar dicho SO₃ y hacer reaccionar el -



SO vaporizado con los óxidos de metal alcalino de dichas superficies interiores.

14.- Un método de tratar una superficie de vidrio para reducir su alcalinidad, que comprende las operaciones de someter dicha superficie a una atmósfera que contiene anhídrido sulfúrico gaseoso y que está exenta de humedad condensable, y calentarla a una temperatura elevada para que reaccione dicho anhídrido sulfúrico con los óxidos de metal alcalino de dicha superficie.

15.- Un método de tratar las superficies interiores de artículos huecos de vidrio para reducir su alcalinidad superficial.

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

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 2 MAR 1968

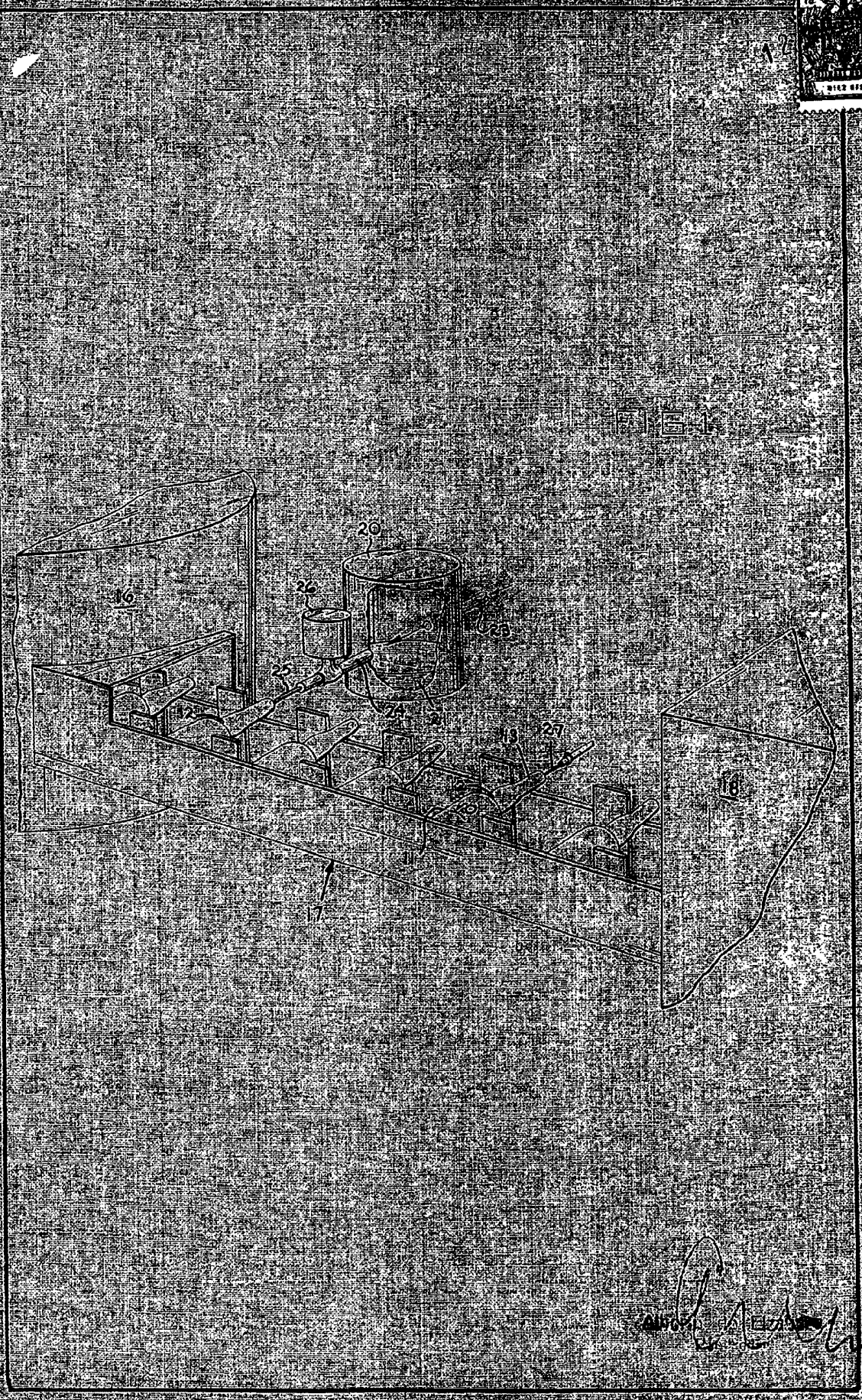
[Handwritten signature]
Asesor de Estudios
P. P. P.

9-3-68/RTA.-

SPAIN

837397

JOHN H. HANCOCK, INC.



John H. Hancock, Inc.

SPAIN

N 3 73 07

OWEN PATENT OFFICE

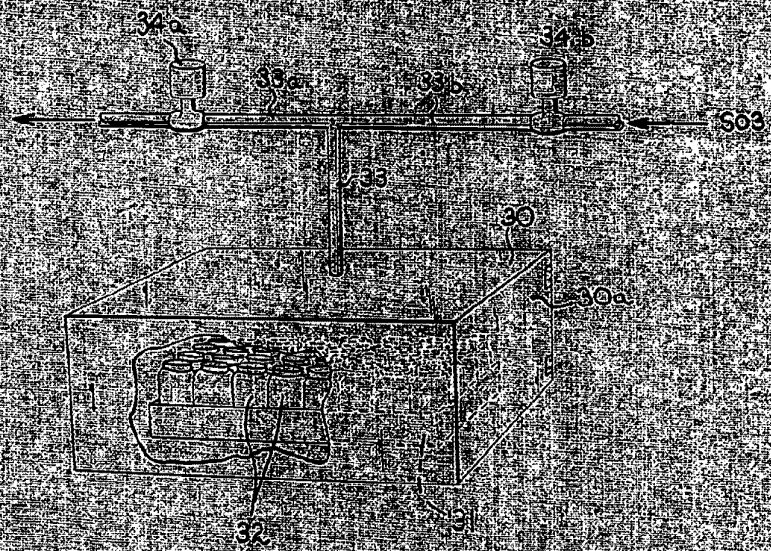


FIG. 2

Alfred J. ...