

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **16886**

(13) **С1**

(46) **2013.02.28**

(51) МПК

C 03C 3/093 (2006.01)

C 03C 4/20 (2006.01)

(54)

ЩЕЛОЧЕУСТОЙЧИВОЕ МЕДИЦИНСКОЕ СТЕКЛО

(21) Номер заявки: а 20111067

(22) 2011.08.04

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Левицкий Иван Адамович;
Терещенко Игорь Михайлович;
Гончаров Сергей Валентинович;
Кравчук Александр Петрович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) UA 55368 C2, 2003.

SU 958352, 1982.

SU 347314, 1972.

RU 2304097 C1, 2007.

CA 2193999 A1, 1996.

US 6794323 B2, 2004.

US 4870034, 1989.

US 7951312 B2, 2011.

(57)

Щелочестойчивое медицинское стекло, включающее SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , ZnO и BaO , отличающееся тем, что содержит указанные компоненты при следующем соотношении, мас. %:

SiO_2 72,0-74,2

B_2O_3 6,75-7,20

Al_2O_3 5,3-6,0

Na_2O 4,5-5,8

K_2O 1,05-2,20

Li_2O 0,5-1,0

CaO 3,00-3,75

ZnO 1,00-1,25

BaO 2,0-2,5,

причем отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 12-14, $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ - 10-11, соотношение $\text{ZnO} : \text{BaO} : \text{CaO}$ составляет 0,5 : 1,0 : 1,5, а сумма $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}$ не превышает 7,7 мас. %.

Настоящее изобретение относится к химическому составу боросиликатных стекол, предназначенных для использования в медицинской отрасли в качестве упаковочного материала (ампулы, флаконы, бутылки и др.). Известно, что ряд ингредиентов, входящих в состав стекол, в особенности щелочные ионы, способны переходить в растворы медицинских препаратов, вызывая их деградацию. Для снижения миграции ионов из стекла в растворы практикуется введение в состав стекол оксида бора B_2O_3 .

B_2O_3 является ценным компонентом медицинских стекол, в первую очередь, из-за его позитивного влияния на химическую устойчивость, однако в то же время это один из

ВУ 16886 С1 2013.02.28

наиболее дорогих и дефицитных компонентов стекольных шихт, к тому же отличается высокой летучестью при варке, что приводит к потере не менее 20 % используемого для ввода сырья - борной кислоты. В связи с указанными обстоятельствами его содержание следует оптимизировать. Проведенные исследования показали, что основное свойство медицинских стекол - химическая устойчивость - не зависит напрямую от содержания B_2O_3 в стекле, большое значение имеют тип и соотношение других компонентов.

Известно медицинское стекло марки ХТ-1 следующего состава, мас. %: SiO_2 - 72,0; Al_2O_3 - 6,0; B_2O_3 - 10,5; $CaO + MgO$ - 0,8; Na_2O - 6,7; K_2O - 1,8; BaO - 2,2 [1].

Недостатком указанного состава стекла является повышенное содержание B_2O_3 . Вследствие его летучести при варке стекол происходит обеднение поверхностных слоев стекломассы оксидом бора, что отрицательно сказывается на ее однородности. В результате резко снижается выход годной продукции при выработке стеклотрубки (полуфабрикат) и изделий. Это обстоятельство требует использования специальных стекловаренных агрегатов - электрических стекловаренных печей и особых режимов варки и выработки изделий.

Кроме того, состав характеризуется сравнительно низкой щелочестойкостью, составляющей 135 мг/дм².

Известен также состав медицинского стекла НС-3, содержащий, мас. %: SiO_2 - 72,8; Al_2O_3 - 4,5; B_2O_3 - 6,0; $CaO + MgO$ - 6,9; Na_2O - 8,1; K_2O - 1,7 [2]. Состав характеризуется повышенной температурой варки < 1580 °С, высокой вязкостью при выработке. Так, рабочая температура, соответствующая выработочной вязкости 10³ Па·с, очень высока и составляет 1250 °С, что приводит к нежелательному испарению оксидов, входящих в состав стекла (Na_2O , K_2O , B_2O_3), и, следовательно, к снижению выхода годных изделий. Кроме того, из-за химической неоднородности стекла повышены затраты топливно-энергетических ресурсов при формовании трубок и последующем преобразовании их в изделия (ампулы, флаконы). Таким образом, данный состав следует отнести к малотехнологичным. Кроме того, состав НС-3 имеет относительно высокое значение ТКЛР, что приводит к повышению брака изделий при обработке из-за их малой термостойкости.

Наиболее близким к заявляемому изобретению по технической сущности и достигаемому результату является медицинское стекло, содержащее, мас. %: SiO_2 - 73-75,0; B_2O_3 - 7,0-10,0 (предпочтительно 9,3); Al_2O_3 - 5,0-7,0; ZrO_2 - 1,0-3,0; Li_2O - 0,5-1,5; Na_2O - до 10; K_2O - до 10 [3]. Данный состав, однако, содержит повышенное содержание оксидов щелочных металлов. Кроме того, в составе прототипа присутствует ZrO_2 , положительно влияющий на щелочестойкость, но в то же время весьма тугоплавкий компонент, резко повышающий высокотемпературную вязкость стекол, что приводит к увеличению температуры варки и выработки. Соответственно, возрастает величина потерь за счет улетучивания компонентов с поверхности стекломассы, прежде всего B_2O_3 и оксидов щелочных металлов.

Известно, что ионы щелочных металлов (Na^+ , K^+ , Li^+) являются наиболее подвижными элементами стеклообразных структур, в связи с чем легко мигрируют в медицинские препараты, упакованные в стеклянную тару, вызывая их деградацию. Поэтому количество щелочных компонентов в медицинском стекле следует ограничивать.

Задачей предлагаемого изобретения является синтез медицинского стекла с высокими значениями водо- и щелочестойкости (не ниже 1 класса), обладающего хорошими варочными и выработочными свойствами при минимально возможном содержании B_2O_3 и оксидов щелочных металлов.

Поставленная задача достигается за счет того, что боросиликатное стекло, включающее SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , ZnO и BaO , отличается тем, что содержит указанные компоненты при следующем соотношении, мас. %:

SiO_2	72,0-74,2
B_2O_3	6,75-7,20

BY 16886 C1 2013.02.28

Al ₂ O ₃	5,3-6,0
Na ₂ O	4,5-5,8
K ₂ O	1,05-2,20
Li ₂ O	0,5-1,0
CaO	3,00-3,75
ZnO	1,00-1,25
BaO	2,0-2,5,

причем отношение SiO₂/Al₂O₃ составляет 12-14; SiO₂/B₂O₃ - 10-11, соотношение ZnO : BaO : CaO - 0,5 : 1,0 : 1,5, а сумма Na₂O + K₂O + Li₂O не превышает 7,7 мас. %

Предлагаемые составы предназначены для использования в производстве мелкокоразмерной тары для фармацевтических препаратов (ампул, флаконов и др.)

Для достижения 1-го класса водостойкости и щелочестойкости при пониженном содержании B₂O₃ в составах предлагаемых стекол ограничено содержание оксидов щелочных металлов и предусмотрено введение ZnO. Для улучшения выработочных характеристик рекомендуемых стекол вводятся оксиды BaO и CaO, причем соотношение между оксидами ZnO : BaO : CaO должно составлять 0,5 : 1 : 1,5.

CaO также оказывает положительное влияние на кислотостойкость стекол.

Для синтезированных составов стекол (табл. 1) температура варки составляет 1530-1540 °С, а температура выработки опытных стекол на трубке Даннера не превышает 1150 °С. Таким образом, обеспечивается высокая устойчивость стекол к кристаллизации и минимальное улетучивание B₂O₃ при вытягивании трубок. Следует отметить, что степень улетучивания компонентов, а также кристаллизационная способность расплавов сильно зависит от соотношения содержаний SiO₂/Al₂O₃, которое должно находиться в пределах 12-14.

Возможным является введение в состав опытных стекол 0,3-0,8 мас. % фтора для улучшения варочных свойств.

В табл. 1 приведены составы стекол в соответствии с предлагаемым изобретением.

Таблица 1

№ состава	Содержание компонентов, мас. %								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	BaO	CaO	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
1	73,6	7,2	5,5	2,0	3,0	1,0	5,0	2,2	0,5
2	72,0	7,1	6,0	2,5	3,75	1,25	5,8	1,1	0,5
3	72,9	7,0	5,6	2,3	3,45	1,15	5,4	1,2	1,0
4	74,2	6,75	5,3	2,4	3,6	1,2	4,5	1,05	1,0

Существенные для медицинского назначения характеристики опытных стекол приведены в табл. 2.

Таблица 2

№ состава	1	2	3	4	Прототип
ТКЛР ₂₀₋₄₀₀ (α·10 ⁷ К ⁻¹)	50,2	55,6	53,8	50,3	49,0
Термическая устойчивость, °С	190	155	195	200	190
Температура выработки (η = 10 ³ Па·с)	1150	1140	1130	1140	1220
Температура варки (η = 10 Па·с)	1530	1530	1530	1540	1580
Водостойкость, мг/мл	0,68	0,064	0,075	0,084	0,066
Щелочестойкость, мг/дм ²	36,0	45,2	42,0	46,2	64,0
Плотность, кг/м ³	2539	2579	2554	2547	2360

Анализ данных табл. 2 показывает, что уровень существенных свойств предлагаемых составов медицинских стекол (ТКЛР, термическая устойчивость, водостойкость, выработочные характеристики) близок к прототипу за исключением щелочеустойчивости. Полу-

ВУ 16886 С1 2013.02.28

ченные в соответствии с методикой ГОСТ 19810 значения щелочеустойчивости опытных стекол на 25-28 % лучше, чем у прототипа, что весьма важно для сохранения качества медикаментов при длительном их хранении в стеклянной упаковке. Дополнительно следует отметить, что приведенный уровень свойств предлагаемых стекол достигается при меньшем содержании В₂О₃ (на 24 %), что обеспечивает заявляемым составам технологические и экономические преимущества.

Предложенные составы предназначены в основном для использования в качестве универсального материала для упаковки фармацевтических препаратов, например для производства ампул, флаконов и другой тары. Они же могут быть использованы для производства лабораторного и технического стекла.

Источники информации:

1. ГОСТ 19808-86. Стекло медицинское.
2. Справочник по производству стекла / Под ред. И.И.Китайгородского. - М., 1963. - Т. 1. - С. 758.
3. Патент UA 55368 С2. МПК С 03С 3/093, 4/20. Оpubл. 27.09.1996 // Бюл. № 4. - 15.04.2003 (прототип).