

ROMANIA



(19) **OFICIUL de STAT**
pentru INVENTII si MARCI
BUCURESTI

(11) Nr. brevet: **105946 B1**
(51) Int.Cl.⁵ C 03 C 17/22;
C 03 C 17/10; C 03 C 17/30;
C 03 C 15/02; C 03 C 21/00;
C 03 C 25/06

(12)

BREVET DE INVENTIE

Hotarirea de acordare a brevetului de inventie poate fi revocata
in termen de 6 luni de la data publicarii

(21) Nr. cerere: **147580**

(61) Perfectionare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **21.05.91**

(62) Divizata din cererea:
Nr.

(30) Prioritate: **23.05.90 EP 90440046.2**

(86) Cerere internationala PCT:
Nr.

(41) Data publicarii cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internationala:
Nr.

(42) Data publicarii hotaririi de acordare a brevetului:
30.01.93 BOPI nr. 1/93

(56) Documente din stadiul tehnicii:
US 4981733; 4983199

(45) Data publicarii brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: (73)

(73) Titular: **Compagnie des Cristalleries de Baccarat, Baccarat, FR**

(72) Inventatori: **Coruier Gérard, FR**

(54) **Procedeu pentru tratarea suprafetei unui obiect solid cu structura vitroasa**

(57) **Rezumat:** Inventia se refera la un procedeu pentru tratarea suprafetei unui obiect solid cu structura vitroasa care vine in contact cu produse cu caracter acid. Obiectul solid, de exemplu un recipient, se umple cu o barbotina tixotropica continind filo- sau tectosilicati. Se goleste apoi obiectul, ramainind un strat de barbotina aderent pe peretele

acestuia, dupa care se incalzeste la temperatura de 400...440°C, timp de 4...6 h. Pe suprafata superficiala a obiectului, se formeaza o bariera de difuzie alumino-silicioasa, care se opune migrarii ionilor de metale grele din corpul vitros in produsul acid. Se raceste, in final, obiectul si se indeparteaza crusta formata in urma tratamentului termic.

Revendicari: 2
Figuri: 1

RO 105946 B1



Invenția se referă la un procedeu pentru tratarea suprafeței unui obiect solid cu structură vitroasă, de preferință, un recipient cu conținut de plumb și de alte metale grele, care vine în contact cu produse cu caracter acid, în vederea prevenirii metalelor respective de a migra în aceste produse cu caracter acid.

Obiectele solide cu structură vitroasă tratate sunt obiecte din sticlă cu conținut de plumb, cristale și alte materiale asemănătoare folosite sub formă solidă, care nu prezintă caracteristici de suprafață specifice. Metale grele conținute în aceste obiecte de sticlă pot fi, pe lângă plumb, bariu, cadmiu, și alte metale nocive pentru sănătatea oamenilor, în cazul când obiectele vin în contact îndelungat cu alimente sau băuturi cu caracter acid. Produse cu caracter acid care vin în contact cu obiectul solid vitros sunt reprezentate de alcoolii (cognac, whisky, vinuri), sucuri de fructe, produse sub formă de paste agresive (muștar sau alte produse alimentare acide).

Se cunoaște că orice lichid conținut într-un container sau rezervor realizat din material vitros are tendința de a dizolva o anumită cantitate a compușilor chimici constituenți în materialul vitros respectiv. Această cantitate dizolvată este, în general, extrem de scăzută. De exemplu, apa conținută într-un vas realizat din sticlă sodo-calcică dizolvă o anumită cantitate de oxid de sodiu din sticla respectivă. Într-un test standard (DIN 1211) se furnizează o comparație a rezistenței hidrolitice a sticlelor sodo-calcice (se dizolvă 30 ... 1000 g Na_2O într-un gram de pulbere de sticlă sodo-calcică în apă, la temperatura de 90°C, timp de 1 h).

Acest fenomen general se ia în considerare în chimia analitică precum și în alte ramuri ale chimiei fine, dar este fără incidență în viața curentă, cu excepția situațiilor în care intervin anumite metale

grele (plumb, bariu, și cadmiu) care au tendința de a migra în alimente (în cazurile când metalele grele sunt componente în materialul vitros folosit pentru veselă sau butelii pentru băuturi). De exemplu, cristalul conține oxid de plumb (Anfor Standard; NF 30004). S-a constatat că anumite cantități de plumb, până la câteva ppm, pot migra în produse cu caracter acid, având un pH de 3,5, în situația în care asemenea produse acide sunt păstrate în vase din cristal perioade lungi de timp. Această problemă a fost cercetată și a condus la reglementări internaționale în vederea asigurării protecției populației împotriva pericolelor cauzate de contactul alimentelor cu suprafața articolelor din sticlă utilizate pentru prepararea, folosirea și conservarea alimentelor și băuturilor (International Standard ISO 7086).

În anumite țări, se recomandă respectarea unui conținut maxim admisibil de plumb în băuturile alcoolice, ceea ce este o problemă, atât pentru producătorii buteliilor din sticlă de cristal, cât și pentru comercianții de alcool care își desfac produsele în asemenea vase.

Se cunosc procedee de obținere a containerelor din cristal destinate unor produse sau băuturi cu caracteristici acide (Brevete US nr.4981733; 4983199). În scopul prevenirii migrării plumbului din cristal în produse sau băuturi, containerul are pe suprafața interioară un film continuu și subțire realizat din sticlă fără conținut de plumb, sticlă care formează un ecran. Aceste procedee cuprind următoarele etape:

- aducerea unei cantități bine determinate de sticlă fără plumb în starea de a putea fi suflată (sub formă de picătură);

- acoperirea picăturii din sticlă fără plumb cu un cilindru din cristal (condiția care trebuie îndeplinită este ca, atât cristallul, cât și sticla fără plumb să aibă același coeficient de dilatare și același indice de refracție);

5

10

15

20

25

30

35

40

45

- suflarea sticlei fără plumb, acoperită cu cristal, în forma dorită, astfel că obiectul obținut va avea întreaga suprafață internă acoperită cu un strat de sticlă fără plumb. Deși rezultatele obținute prin aceste procedee sunt satisfăcătoare, s-au efectuat cercetări în continuare, în vederea găsirii unor alternative și mai eficiente.

Este cunoscut că atacul hidrolitic al sticlelor de către lichidele acide poate fi considerat ca un schimb ionic între ionii de H^+ în exces în soluție și cationii mai slab legați prezenți în rețeaua vitrosă, silicea rămânând practic nemodificată. Un astfel de schimb este limitat la modificatorii rețelei (metale alcaline și alcalino-pământoase), precum și la metale grele: plumb, cadmiu și bariu (în cazul în care aceste metale sunt prezente în obiectul solid). Plecând de la acest concept există unele metode de limitare a migrării plumbului, care constau în îndepărtarea plumbului de pe o suprafață superficială de grosimi diferite aferentă pereților unui articol din material vitros, prin utilizarea unor soluții acide apoase înainte de a folosi articolul respectiv. Dezavantajul acestor metode constă într-o multitudine de faze și manipulări suplimentare, rezultatele obținute nefiind deosebite.

De fapt, în domeniul compozițiilor de sticle cu conținut de plumb, deci implicit în domeniul compozițiilor de sticlă cristalină, cinetica schimbului ionic, între plumbul din peretele vasului și cationii prezenți în lichidul conținut în vas, se produce, conform Legii a 2-a a lui Fick, astfel încât, cantitatea de plumb dizolvată să fie proporțională cu rădăcina pătrată a timpului de contact, coeficientul de difuzie fiind dependent de temperatură (dependență de tip Arrhenius). Pe de altă parte, extracția obiectelor din soluțiile acide poate fi efectuată numai la temperaturi joase, temperaturi mai mici decât

punctele de fierbere ale lichidelor respective. Condițiile practice și timpul de contact sunt limitate de cerințele industriale. În plus, din motive de protecție, folosirea acizilor concentrați este, practic, dificilă. Rezultatul este din această cauză, o cantitate mică de plumb extrasă din pereții vasului. Astfel, în ansamblul vas de sticlă tratat și lichidul acid conținut în vas, difuzia plumbului în lichid continuă să aibă loc și devine măsurabilă chiar numai după câteva zile. Viteza de difuzie rămâne, practic, aceeași cu viteza de difuzie existentă înainte de tratament. Din acest motiv se poate spune că tratamentul respectiv are ca rezultat o mică amânare în timp a fenomenului, amânare inadecvată situației în care perioadele de stocare durează câțiva ani.

De asemenea, se știe că există posibilitatea unui schimb la temperaturi înalte între ionii de H^+ ai *meta*-caolinului și ionii metalelor alcaline prezenți în sticlele sodo-calcice. Teoretic sunt cunoscute aplicații care conduc la îmbunătățirea durabilității, precum și altor proprietăți (mecanice și electrice) ale sticlelor sodo-calcice. Cu toate acestea un astfel de procedeu nu s-a realizat practic.

Studiile referitoare la acest subiect se limitează la schimbul între sodiul din sticlele sodo-calcice și ionii H^+ din *meta*-caolin, avându-se în vedere, în plus, că diferența între un astfel de schimb ionic la temperatură înaltă și extracția la temperatura camerei, așa cum s-a menționat mai sus, vizează, pe de o parte, cinetica procesului, iar pe de altă parte, starea suprafeței după tratament. (The Glass Industry, vol. 26, iunie 1945; nr.7, iulie 1945; nr.6 iunie, 1947).

Invenția prezintă un nou procedeu care previne migrarea ionilor de plumb conținuți în vase realizate din sticlă cu plumb, respectiv din cristal, în lichidul acid conținut în vasul respectiv. Acest procedeu are la bază un principiu complet diferit de cele

menționate mai sus, conform căruia, în loc de a se izola lichidul care vine în contact cu cristalul, se crează o suprafață superficială pe pereții interiori ai vasului, după îndepărtarea parțială a ionilor de plumb de pe suprafața respectivă. Se crează astfel, o barieră de difuzie care împiedică ionii rămași să treacă din cristal în produsul acid conținut în vas.

Procedul din invenție se bazează pe un fenomen bine cunoscut și anume schimbul ionic, mai exact, schimbul cationic dintre cationii de plumb și cei de metale alcaline conținuți în cristal și cationii H^+ și Al^{3+} conținuți în produsul acid care vine în contact cu cristalul, în anumite condiții bine determinate.

De asemenea, procedeul, conform invenției, are ca punct de plecare metodele și rezultatele cunoscute în prevenirea migrării plumbului conținut în vase confecționate din sticlă cu conținut de plumb, de cristal, în lichidul conținut în vasele respective, atât pentru perioade lungi de timp (de exemplu, pentru alcoolul stocat în sticle de cristal), cât și pentru perioade relativ scurte (pentru produse cu caracter puternic acid, așa cum sunt preparate care conțin oțet-sosuri-, muștar și care sunt păstrate în borcane sau vase din sticlă cu plumb).

Pentru a se realiza acest scop, procedeul conform invenției, se bazează, pe de o parte, pe temperaturi înalte, iar pe de altă parte, pe compuși capabili de a schimba sau elibera ionii de H^+ și de Al^{3+} , la temperatură ridicată.

Obiectul invenției este un procedeu pentru tratarea suprafeței unui articol solid realizat dintr-un material cu structură vitroasă, constând din sticle cu conținut de plumb, cristal, cu conținuturi de diferite cantități de metal grele (plumb), material vitros care vine în contact cu produse acide: cognac, whisky, vinuri și sucuri de fructe precum și alimente acide.

În vederea prevenirii migrării metalelor grele din suprafața vasului de sticlă în produsul acid, acest procedeu constă în obținerea unui strat superficial pe partea obiectului care vine în contact cu produsele acide, după îndepărtarea parțială a ionilor de plumb conținuți în suprafața respectivă. Acest strat superficial este o barieră de difuzie alumino-silicioasă care se opune migrării în produs, prin schimb ionic între articolul solid și un strat depus temporar pe suprafața vasului de sticlă. Stratul depus constă dintr-o crustă formată prin încălzirea unei cantități de caolin pe suprafață, sub forma unei barbotine tixotropice obținute din silicat de aluminiu hidratat, pur și apă.

Practic, procedeul conform invenției, constă în aplicarea, într-o primă fază, pe suprafața obiectului care vine în contact cu produsul acid, a unei barbotine tixotropice în stare vâscoasă. Se scurge obiectul având stratul respectiv depus, astfel încât să rămână pe suprafață un strat continuu care a aderat la această suprafață. Se încălzește obiectul având stratul respectiv depus, la o temperatură cuprinsă între $300^{\circ}C$ și temperatura de înmuiere a sticlei cu plumb sau a cristalului din care este confecționat obiectul, timp de câteva ore, după care se răcesc. În final, se elimină prin spălare, crusta alumino-silicioasă rezultată prin încălzire.

Barbotina aplicată pe suprafața obiectului este o suspensie apoasă tixotropică a compușilor de tipul filosilicaților sau tectosilicaților: argile, caolinuri, montmoriloniți și zeoliți și, în special, a alumino-silicatului hidratat care reține apa de hidratare până la temperaturi înalte la care cationii cristalului se schimbă cu cationii caolinului la o viteză suficient de mare, astfel încât să se satisfacă cerințele industriale.

O primă explicație a fenomenului respectiv ar fi că solidele cristaline pe care le vizează invenția se caracterizează prin aranjare structurală în straturi octaedrice

sau tetraedrice, astfel că încărcătura electrică globală este deficitară în sarcini pozitive datorită înlocuirii cationilor de Si^{4+} cu cationi cu sarcină mică, așa cum este Al^{3+} . Excesul de sarcini este compensat de alți cationi, în principal de cei monovalenți (H^+ , metale alcaline) și, uneori, de cei bivalenți (metale alcalino-pământoase). Asemenea cationi compensatori pot fi schimbați cu alți ioni. Numărul de sarcini negative compensate prin cationi care pot fi schimbați se numește "capacitate de schimb cationic (CSC) sau capacitate de schimb de bază" (CSB).

În procedeul conform invenției, la temperatura cuprinsă între 300°C și temperatura de înmuiere a sticlei cu plumb sau a cristalului din care este confecționat obiectul, este necesar un contact de numai câteva ore pentru a se obține difuzia anumitor cantități de plumb din sticla respectivă în stratul alumino-silicios.

De fapt, analiza suprafeței prin spectroscopie ESCA și SIMS demonstrează că în timpul procesului are loc și un schimb complex între ioni K^+ și Pb^{2+} , din cristal și ionii Al^{3+} din caolin, conducând la formarea unui strat superficial alumino-silicios de o grosime de circa $1000 \text{ \AA}$, formându-se o barieră interfacială care se opune inter-difuziei ionilor de Pb^{2+} ai obiectului solid și ionilor de H^+ ai lichidului acid cu care vine în contact suprafața respectivă. Alumina din caolin participă la formarea stratului superficial care persistă după un tratament termic la temperatura de 120°C , timp de 17 h, ceea ce corespunde unei îmbătrâniri de câțiva ani la temperatura camerei, fără contact cu un lichid.

Crusta alumino-silicioasă care rămâne pe perete la sfârșitul tratamentului se îndepărtează prin spălare cu apă, urmată de finisare prin operații de sablare sau tratare cu ultrasunete.

Un avantaj al acestui procedeu este

acuratețea condițiilor de aplicare și care permit aplicarea acestuia la orice fel de produs din sticlă cu plumb sau cristal pe echipamente industriale.

5 Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a procedurii conform invenției, în legătură și cu figura, care reprezintă o diagramă în care este redat conținutul de Pb din lichid în funcție de timp.

10 Aplicarea acestui procedeu este descrisă pentru tratarea sticlei cu conținut de plumb sau a vaselor (flacoanelor) din cristal destinate umplerii cu alcool, în vederea prevenirii migrării plumbului conținut în suprafața internă a respectivelor vase, în alcool. Sticla cu plumb este orice sticlă care conține minimum 24% plumb (evident și sticla cristal).

20 Pentru tratare, se utilizează o butelie din cristal (flacon, sticlă) având un conținut de 30% Pb, destinată umplerii cu cognac. Volumul buteliei este de 750 ml.

25 Se prepară o barbotină dintr-un caolin comercializat în Franța de Firma Société Lambert Riviere, sub denumirea de "KAOLIN HEAVY". Produsul are puritate înaltă, conținutul maxim de impurități fiind 250 ppm — 25 ppm metale grele, 250 ppm cloruri, 0,1% în greutate sulfați și 10 mg substanțe solubile în acid. Celelalte proprietăți sunt impuse, conform purității, de European Farmacopeea din 1974.

30 După o amestecare intimă a acestui caolin greu, în proporție de 47% părți în greutate, cu 53% părți în greutate apă, barbotina obținută este introdusă în vas (flacon). Se agită vasul sau flaconul respectiv pentru a se asigura o acoperire uniformă a suprafeței interioare. Excesul de barbotină se elimină. Stratul depus pe cristal rămâne uniform datorită proprietăților tixotropice ale barbotinei.

40 Flaconul sau vasul de sticlă se introduce apoi într-un cuptor în care temperatura se mărește progresiv până se ajunge la $400 \dots 440^\circ\text{C}$ și se menține la această temperatură

timp de 4 ... 6 h. Stratul de barbotină se îndepărtează apoi prin spălare cu apă, inițial, și cu suspensie de apă și nisip, în final, pentru a se asigura îndepărtarea completă a urmelor de barbotină, obiectul recăpătându-și aspectul inițial.

Trebuie menționat că temperatura de tratare este apropiată de punctul de deformare al cristalului (440°C), dar mai scăzută puțin, pentru a se preveni orice alterare a suprafeței sau pentru a se preveni o aderență excesivă a stratului de caolin după coacere.

În general barbotina poate să conțină o cantitate de 40 ... 60% în greutate apă, în funcție de caolinul folosit, de granulometria acestuia, de modul de aplicare (scufundare, aplicare cu pensula), de aditivii tixotropici folosiți precum și de forma articolului tratat.

Flaconul astfel tratat este supus unui test de durabilitate. Se umple flaconul cu o soluție apoasă de acid acetic de concentrație 4%, apoi se măsoară conținutul de plumb al acestei soluții, prin absorbție

atomică, din 24 în 24 h.

Aceleași măsurători se fac simultan pe un vas identic, dar care nu a fost supus tratamentului.

5 După 750 h (o lună), se obține un conținut de plumb în soluție netratată de 1,70 mg/l. Conținutul de plumb existent în soluția tratată este nedecelabil.

10 Acest test este evident pentru eficiența procedurii.

15 Cantitatea de plumb care migrează în caolin în timpul tratamentului, conform invenției, este suficientă pentru lichidele conținute în vasele tratate, rămânând în concordanță cu cerințele sanitare menționate anterior.

20 Astfel într-o serie de teste efectuate de-a lungul a 6, 12, 24, 36 și 60 de luni (5 ani), folosind drept lichid o soluție apoasă de acid acetic de concentrație 4%, la un pH=2,3 și un alcool comercial, de exemplu cognac, la un pH=3,5 se obțin rezultatele prezentate în tabel și pe curbele reprezentate în figură.

25

Conținutul de Pb din lichid, g/l	Durata testului				
	6 luni	12 luni	24 luni	36 luni	5 ani
A (test cu acid acetic)	31,0	43,8	62,0	76,0	98
B (test cu alcool)	13,0	18,3	25,9	31,6	40

Rezultatele prezentate în tabel și curbele A și B din figură pot fi interpretate astfel: în primul rând, testul de 5 ani este dedus prin extrapolare. De fapt, maturarea obișnuită a unui alcool, așa cum este cognacul, se realizează în mod normal, în damigene uzuale sau în butoaie (de obicei în butoaie de stejar), trecerea alcoolului în sticle efectuându-se numai în momentul comercializării. Rezultă că, timpul de contact între alcool și cristal este numai cel din magazin și timpul în care acesta se consumă, timpi care, în mod logic, nu depășesc câteva luni sau cel mult 2...3

ani.

De aceea, testele prezentate au fost efectuate pe un interval de timp real de 12 luni, la o maturare artificială de 36 luni și, apoi s-au extrapolat la 5 ani, pe baza Legii lui Fick, acceptată pentru viteza de migrare a ionului, calculată printr-o metodă a celor mai mici pătrate în care variabila este timpul.

30 În al doilea rând, trebuie remarcate cantitățile mult mai mici de plumb trecute în soluție în cazul alcoolului, comparativ cu soluțiile de acid acetic. Aceasta se întâmplă datorită pH-ului mai mare al alcoolului și

prezenței și a altor componente în băuturile alcoolice (cognac).

Este important de remarcat că valoarea conținutului de Pb în alcool după 5 ani este de numai 40 g/l, adică de peste două ori mai mică decât conținutul maxim admis.

Se poate afirma că procedeul, conform invenției, efectuat în condiții extreme, satisface cele mai severe cerințe legale.

Trebuie remarcat că procedeul se bazează pe observații experimentale, unele prezentate, invenția nelimitându-se de nici o teorie sau explicație ipotetică.

Pe baza cunoștințelor actuale este posibilă explicația eficienței procedurii prin componenții ipotetici:

- un schimb ionic simplu H^+/Pb^{2+} , între cristal și caolin, sărăcirea în plumb a cristalului conducând la minimalizarea migrării ulterioare a plumbului în lichid;

- un schimb mult mai complex între cationii cei mai importanți ai cristalului și caolin, generând formarea unei bariere de difuzie alumino-silicioasă care se opune migrării ulterioare a plumbului prezent.

Este foarte probabil ca ambele fenomene să aibă loc concomitent (nefiind excluse și alte fenomene), primul fenomen prevalând la începutul tratamentului, ceea ce înseamnă că în prima etapă, în absența oricărei bariere, ionii de Pb^{2+} pot să treacă în caolin, iar sărăcirea superficială în ioni de Pb^{2+} a cristalului fiind un rezultat favorabil, după care, în timp ce procesul se desfășoară, se formează bariera care se opune migrării ulterioare a plumbului rămas în lichid.

Revendicări

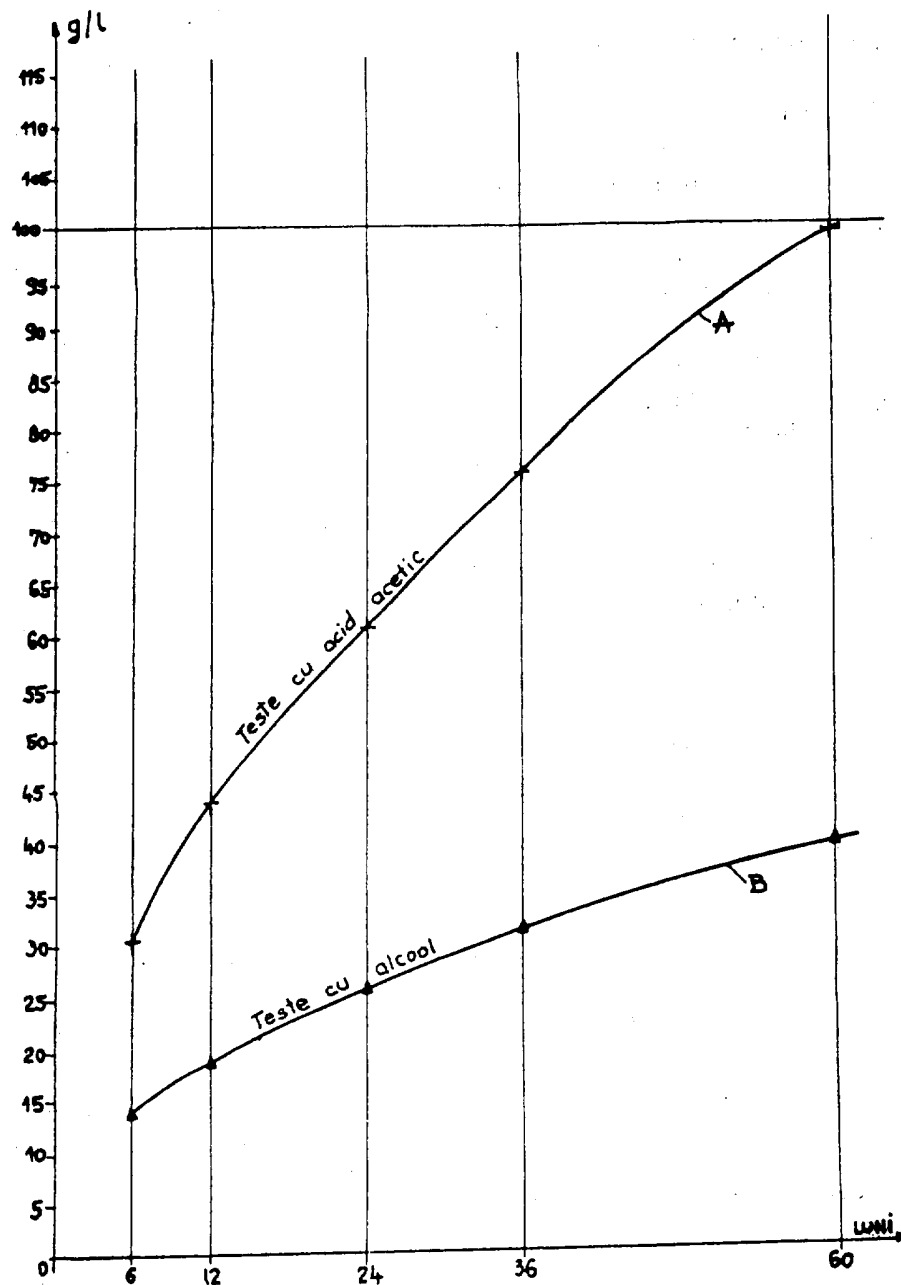
1. Procedeu pentru tratarea suprafeței

unui obiect solid cu structură vitroasă, de preferință un recipient conținând urme de plumb și de alte metale grele, care vine în contact cu produse cu caracter acid așa cum sunt alcoolii, de preferință cognac, whisky, vin, sucuri de fructe sau alimente acide, **caracterizat prin aceea că** se umple un obiect solid având o structură vitroasă cu o barbotină tixotropică sub forma unui lichid vâscos, se golește, apoi, obiectul solid astfel încât să rămână un strat continuu de barbotină aderent la peretele aferent obiectului solid, se încălzește obiectul având stratul de barbotină depus, la o temperatură cuprinsă între 300°C și temperatura de înmuiere a cristalului sau a sticlei cu plumb, de preferință la 400 ... 440°C, timp de 4 ... 6 h, formându-se pe suprafața superficială a obiectului respectiv, după îndepărtarea ionilor de plumb de pe suprafața superficială a obiectului o barieră de difuzie alumino-silicioasă, care se opune migrării în produsul acid, prin schimb ionic între materialul cu structură vitroasă și stratul depus sub formă de crustă pe suprafața respectivă, se răcește obiectul și, în final, se îndepărtează prin spălare, sablare și/sau tratare cu ultrasunete crusta formată în urma tratamentului termic.

2. Procedeu pentru tratarea suprafeței unui obiect solid cu structură vitroasă, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se umple corpul solid cu o barbotină tixotropică constând dintr-o suspensie apoasă, de concentrație 40 ... 60%, care conține un compus ales dintre filosilicați sau tectosilicați, de preferință caolin sau alți compuși pe bază de silicat de aluminiu hidratat pur.

105946

(51) Int. Cl.⁵: C 03 C 17/22;
C 03 C 17/10;
C 03 C 17/30;
C 03 C 15/02;
C 03 C 21/00;
C 03 C 25/06



Grupa 11

Preț lei 1685