



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

<p>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>B01D 53/48, C23F 15/00</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/36161</b></p> <p>(43) Date de publication internationale: 22 juillet 1999 (22.07.99)</p>
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00071</p> <p>(22) Date de dépôt international: 15 janvier 1999 (15.01.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/00420 16 janvier 1998 (16.01.98) FR</p> <p>(71) Déposant: ELECTRICITE DE FRANCE (SERVICE NATIONAL) [FR/FR]; 2, rue Louis-Murat, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs: LACOUDRE, Noël; 205, boulevard Vincent Auriol, F-75013 Paris (FR). BELDJOURI, Teyeb; 24, rue Charles Peguy, F-93190 Livry Gargan (FR).</p> <p>(74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).</p>	<p>(81) Etats désignés: brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i></p>	

(54) Title: METHOD FOR PRESERVING SILVER-PLATED OBJECTS AND FILTERING DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

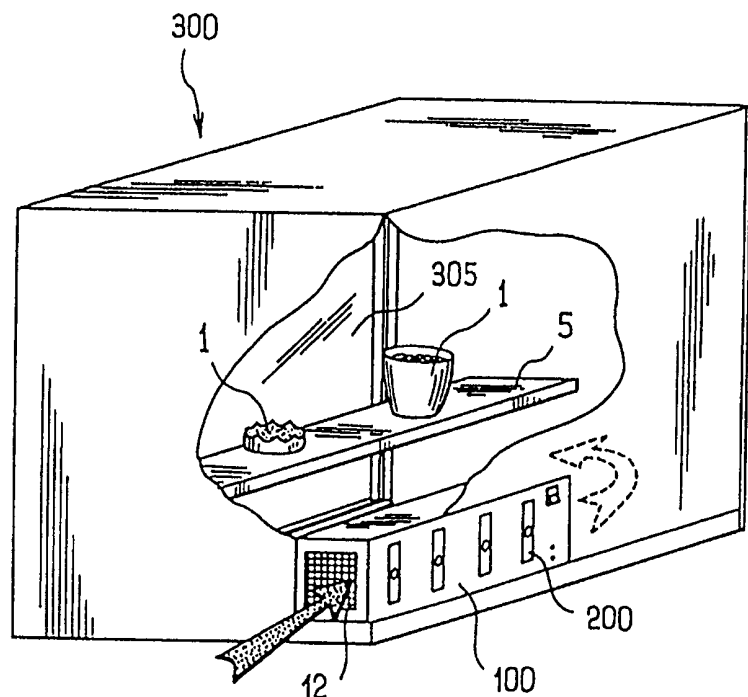
(54) Titre: PROCEDE DE CONSERVATION D'OBJETS ARGENTES ET APPAREIL D'EPURATION POUR SA MISE EN OEUVRE

(57) Abstract

The invention relates to a method for preserving and conserving silver-plated objects (1), according to which the objects (1) are placed in an atmosphere of desulfurized gas. The invention is characterized in that the gas is desulfurized by contact with cathodically activated silver metal.

(57) Abrégé

Procédé de préservation et de conservation d'objets argentés (1) comprenant l'étape consistant à conditionner les objets (1) sous atmosphère composée d'un gaz désouffré caractérisé en ce que l'on désouffre le gaz au contact d'argent métallique activé cathodiquement.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Procédé de conservation d'objets argentés et appareil d'épuration pour sa mise en oeuvre

L'invention concerne le domaine de la protection et de la conservation d'objets métalliques argentés. Le procédé selon l'invention permet d'épurer des gaz destinés à constituer l'environnement de ces objets. Le procédé selon l'invention est mis en oeuvre, par exemple, pour protéger et conserver de tels objets pendant que ceux-ci sont exposés au public.

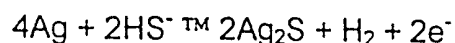
Il est connu que les composés soufrés au contact de l'argent forment des sulfures d'argent responsables du ternissement et de la corrosion des objets argentés.

Dans le tableau 1, figurent les principales espèces polluantes dans l'atmosphère, responsables du ternissement de l'argent, ainsi que leur concentration respective.

Polluants	OCS	SO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	CS <sub>2</sub>
Concentration Moyenne En ppb	0,5	0,1	0,03	0,03

Tableau 1 : D'après FRANEY (1985) : « The corrosion of silver by atmospheric sulfurous gases », Corrosion Science, Vol 25, n°2.

Le sulfure de carbonyle, OCS, est le principal polluant identifié, c'est aussi le plus réactif, devant H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> puis CS<sub>2</sub>. La sulfuration de l'argent est de plus très sensible à l'humidité de l'air car la présence de quelques monocouches d'eau à la surface du métal suffit à hydrolyser OCS, à dissoudre et à dissocier H<sub>2</sub>S permettant la réaction :



Cette réaction est responsable du noircissement, du ternissement et de la corrosion de l'argent.

Cette corrosion par les polluants soufrés altère les propriétés électriques des contacts en argent qui sont encore nombreux en connectique. De même, le noircissement d'objets en métal argenté tel que bijoux, instruments de musique, daguerréotype, les services de table, objets

d'art et d'archéologie, etc., est un problème très gênant vis à vis de l'esthétique et de leur présentation au public, mais aussi, à terme, vis à vis de l'intégrité de ces objets ou de ces œuvres eux-mêmes, surtout lorsque les épaisseurs d'argent métallique sont très faibles (daguerréotype, pellicule  
5 d'argent sur des cadres en bois de tableaux, argenture électrolytique d'instruments de musique, etc.).

Pour empêcher l'altération des surfaces argentées, deux grandes catégories de parades sont utilisées :

a - l'élimination totale des espèces chimiques polluantes dans  
10 l'environnement de l'objet métallique argenté ; dans cette catégorie entrent des procédés souvent lourds et très onéreux, tels que l'inertage, qui consiste à mettre l'enceinte qui contient l'objet sous gaz neutre (azote par exemple) après avoir purgé le volume ; dans cette catégorie entre une autre parade qui consiste à disposer dans les enceintes contenant les objets à  
15 protéger, des diffuseurs de produits inhibiteurs du ternissement de l'argent ; mais ces inhibiteurs sont volatiles et présentent quelques inconvénients, tels que l'absence de témoin d'épuisement et l'absence de données sur leur innocuité vis à vis de matériaux constitutifs des objets à protéger (bois, ivoire, nacre, liège, peinture, etc.) ;

20 b - une barrière physique entre l'objet et son environnement ; dans cette deuxième catégorie entrent par exemple les vernis, l'encapsulage et l'ensachage ; la pose d'un vernis consomme à peu près 50% du temps de restauration des objets et provoque des corrosions différentielles très inesthétiques, lorsqu'il y a des défauts ou des lacunes dans le vernis ;  
25 l'encapsulage et l'ensachage ne peuvent pas constituer non plus une solution universelle ; ils ne peuvent, par exemple, pas convenir pour l'exposition au public des objets ainsi protégés.

Le but de la présente invention est de fournir un procédé de conservation des objets argentés qui ne présente pas les inconvénients  
30 relevés ci-dessus, et qui est néanmoins d'une très grande efficacité.

Plus précisément, l'invention est un procédé de préservation et conservation d'objets argentés comprenant l'étape de conditionner les

objets sous atmosphère désoufrée caractérisé en ce que l'on désoufre l'atmosphère au contact d'argent métallique activé cathodiquement.

D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit.

5 On comprendra aussi mieux l'invention à l'aide des références aux dessins annexés, sur lesquels :

- la figure 1 est une représentation, en perspective, avec arrachement partiel d'une paroi de côté et du dos, d'une vitrine d'exposition d'objets argentés, dont l'atmosphère est désoufrée par le procédé selon  
10 l'invention ;

- la figure 2 représente schématiquement, en coupe longitudinale, un exemple d'enceinte compatible avec l'utilisation du procédé selon l'invention ;

- la figure 3 représente schématiquement, en coupe longitudinale un  
15 autre exemple d'enceinte compatible avec l'utilisation du procédé selon l'invention ;

- la figure 4 illustre schématiquement encore un autre exemple de mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 5 représente en perspective un exemple d'appareil  
20 d'épuration pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 6 représente schématiquement, une coupe longitudinale de l'appareil d'épuration représenté à la figure 5 ;

- la figure 7 représente schématiquement deux exemples de positions possibles pour placer un appareil d'épuration tel que celui  
25 représenté sur les figures 5 et 6 ; sur la figure 7a, des volets placés à la sortie de cet appareil sont orientés vers le haut ; sur la figure 7b, ces volets sont orientés vers le bas ;

- la figure 8 représente schématiquement la structure et l'agencement d'une cassette pour la mise en œuvre du procédé selon  
30 l'invention ;

- la figure 9 représente schématiquement un dispositif pour activer cathodiquement l'argent métallique nécessaire à la mise en œuvre du procédé selon l'invention ;

- la figure 10 est une photographie de deux échantillons de laine d'argent soumis à sulfuration, pendant 4 mn ; l'un des échantillons a été préalablement activé cathodiquement et l'autre pas ; et

5 - la figure 11 est une photographie de deux échantillons de laine d'argent soumis à sulfuration pendant 65 heures ; l'un des échantillons a été préalablement activé cathodiquement, l'autre pas.

Dans le procédé selon l'invention, une matière composée d'argent métallique permet de piéger des composés soufrés susceptibles de se trouver dans un gaz destiné à former l'atmosphère d'objets argentés 1 à  
10 protéger, avant que ce gaz n'arrive au contact de ces objets 1.

Pour accroître l'efficacité de ce procédé, l'argent métallique est préférentiellement mis sous une forme présentant une grande surface spécifique. Plus cette surface est développée, plus la surface de piégeage des composés soufrés est importante. Ceci permet à la fois de favoriser les  
15 échanges avec le gaz et d'augmenter la quantité de molécules pouvant être piégées avant d'atteindre la saturation de cette surface vis à vis des réactions de sulfuration.

Selon un mode de mise en œuvre particulier du procédé selon l'invention, les objets argentés 1 à protéger sont placés dans une enceinte  
20 300, afin de confiner l'atmosphère environnant ces objets argentés 1 (figure 1). Mais on peut aussi envisager de placer ces objets 1 sous un flux de gaz désoufré. Lorsque les objets argentés 1 sont placés dans une enceinte 300, l'atmosphère de celle-ci est maintenue en surpression par rapport à l'extérieur de l'enceinte 300. De cette manière, on peut utiliser des  
25 enceintes 300 d'étanchéité limitée, et donc moins difficiles à réaliser et moins coûteuses que des enceintes 300 étanches. La surpression à l'intérieur de l'enceinte 300 limite la pénétration de gaz non désoufré par les interstices de celle-ci.

Préférentiellement, le gaz est désoufré avant ou à son entrée dans  
30 l'enceinte.

Selon une variante du procédé selon l'invention, on peut utiliser un appareil d'épuration 100 puis acheminer le gaz désoufré par l'appareil

d'épuration 100 jusqu'à l'enceinte 300 par un conduit 150 approprié (voir figure 2).

Selon une autre variante, l'argent métallique de piégeage des composés soufrés est placé dans une cassette 200, à une ouverture d'entrée 310 du gaz dans l'enceinte 300, alors qu'un ventilateur 50 est situé dans une ouverture de sortie 320 du gaz de l'enceinte 300. De cette manière, le gaz est aspiré dans l'enceinte 300 et désoufré à son entrée alors qu'il est extrait de l'enceinte 300 par le ventilateur 50 (figure 3).

Selon encore une autre variante du procédé selon l'invention, l'argent métallique de piégeage des composés soufrés est placé dans une cassette 200 de manière à être à la fois balayées par le gaz entrant dans l'enceinte 300 et par une partie du gaz de l'enceinte 300 (figure 4). De cette manière, le gaz de l'enceinte 300 subit un recyclage.

Le procédé selon l'invention peut aussi être mis en œuvre en disposant de l'argent métallique activé cathodiquement, en plusieurs endroits de l'enceinte 300. Par exemple, de l'argent métallique activé cathodiquement peut être disposé de manière à désoufrer le gaz entrant dans l'enceinte 300, tandis qu'une autre quantité d'argent métallique activé cathodiquement peut être disposée ailleurs dans l'enceinte 300 pour désoufrer le gaz recyclé de cette enceinte 300.

Selon un mode de mise en œuvre préférentiel du procédé selon l'invention, l'enceinte 300 est une vitrine. Comme l'illustre la figure 1, dans ce cas, l'enceinte 300 comprend une vitre 305, derrière laquelle sont exposés les objets argentés 1, sur une étagère 5. Un appareil d'épuration 100 est placé dans la vitrine 300, avec une grille d'entrée 12 communiquant avec l'extérieur de cette vitrine 300. Ainsi, le gaz à épurer pénètre dans l'appareil 100, traverse une cassette extractible 200 contenant l'argent métallique cathodiquement activé et vient constituer l'environnement des objets argentés 1 à protéger (flèche en traits discontinus). En traversant la cassette 200, les composés soufrés sont retenus sur l'argent métallique cathodiquement activé. L'environnement des objets argentés exposés dans la vitrine 300 est ainsi désoufré.

L'appareil d'épuration 100 pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention peut être modulable en puissance d'extraction et de circulation de l'air. Donc ces dimensions sont variables, selon que l'on veut épurer une enceinte d'un volume de 1 à 10 m<sup>3</sup> ou un local de stockage clos de  
5 plusieurs dizaines de mètres cubes.

Selon un mode de réalisation préférentiel de l'appareil d'épuration 100, celui-ci est un petit module. Il comporte essentiellement un capot 30 étanche, un ventilateur 50 extracteur et des cassettes extractibles 200, 210, 220, 230 (figures 5 et 6).

10 Le capot 30 est globalement un parallépipède rectangle allongé. Les deux faces de ce parallépipède, perpendiculaires à son axe longitudinal, forment respectivement la face d'entrée 10 et la face de sortie 20 de l'appareil d'épuration 100. La face d'entrée 10 est munie d'une grille d'entrée 12 du gaz vicié. La face de sortie 20 est munie de volets 22. L'une  
15 14 des faces perpendiculaires à la face d'entrée 10 et à la face de sortie 20 est munie d'une poignée 40. Une 16 des faces perpendiculaires à la face d'entrée 10 et la face de sortie 20, adjacente à la face 14 munie de la poignée 40, comprend des ouvertures aptes à recevoir les cassettes 200, 210, 220, 230. Eventuellement, une prise d'alimentation électrique 60 et un  
20 interrupteur 70 sont disposés sur cette même face 16. Selon un mode particulier, mais non limitatif de l'invention, la face d'entrée 10 et la face de sortie 20 ont pour dimensions approximatives 130 mm x 160 mm.

Le ventilateur 50 est alimenté électriquement et assure l'extraction et la circulation de l'air. Comme représenté sur la figure 6, ce ventilateur 50 est  
25 situé à l'intérieur du capot 30, à proximité de la face de sortie 20. Ce ventilateur 50 met en dépression l'ensemble des cassettes extractibles 200, 210, 220, 230 placées en amont de celui-ci. Le ventilateur 50 diffuse le gaz purifié vers les volets 22.

Préférentiellement, pour traiter une vitrine fermée de 25 m<sup>3</sup>, on  
30 disposera d'un ventilateur 50 dont les dimensions approximatives sont de 119 x 119 x 32 mm<sup>3</sup>. Il sera alimenté par un courant continu sous une tension de 12 volts (délivrée par une batterie pour un appareil autonome ou par un transformateur branché sur 220 volts secteur) pour une puissance de

1,2 W (1 550 tr/mn). Son débit sera alors de 95 m<sup>3</sup>/h environ. Il aura un niveau de bruit de 30 dB.

Selon une variante de l'appareil d'épuration 100, celui-ci peut comporter un dispositif à volets 22 orientés vers le haut pour assurer la mise en circulation de l'air de l'enceinte 300, lorsque par exemple, l'appareil 100 est disposé sur la paroi inférieure de l'enceinte 300 (figure 7a).

Réciproquement, les volets 22 peuvent être orientés vers le bas lorsque l'appareil d'épuration 100 est posé en hauteur (figure 7b).

Avec une orientation adaptée des volets 22, le recyclage préférentiel de l'air à proximité de l'appareil d'épuration 100 est minimisé.

Pour améliorer la circulation de l'air purifié dans l'enceinte 300, il peut être avantageux d'équiper l'appareil d'épuration 100, de volets 22 oscillants grâce à un moteur.

Selon une autre variante de l'appareil d'épuration 100, celui-ci est portatif.

Selon encore une autre variante, l'appareil d'épuration 100 peut comprendre des roulettes pour faciliter son transport.

L'appareil d'épuration 100 comprend au moins une cassette 200 contenant de l'argent métallique activé cathodiquement, à grande surface spécifique. Cet argent est sous forme de laine, de feutre ou de mousse d'argent. Cet argent fixe les composés soufrés. Il peut-être livré sous forme de consommable en sachets étanches en matière plastique.

Comme représenté sur la figure 8, l'argent est par exemple sous forme de laine compactée 150. Cette laine 150 est insérée dans une armature de maintien 160. L'ensemble constitué de l'armature 160 et de la laine 150 est introduit dans l'appareil d'épuration 100 grâce à des rails de coulissement 170 fixés horizontalement dans ce dernier.

Dans une autre variante, la cassette 200 chargée de laine, de feutre ou de mousse d'argent cathodiquement activé, est elle-même livrée sous forme de consommable, en sachets étanches en matière plastique. Une telle cassette peut d'ailleurs être renvoyée au fabricant qui peut juger de l'opportunité de réactiver cathodiquement son contenu (dans le cadre d'un contrat de maintenance, par exemple).

L'activation cathodique d'une cassette 200 s'effectue donc sur des cassettes 200 neuves ou à recycler.

La laine, le feutre ou la mousse d'argent est constitué d'argent purifié à 99,9 % ou d'un alliage où la concentration de l'argent est supérieure ou égale à 90%.

La surface spécifique de la laine, du feutre ou de la mousse d'argent est approximativement de 100 cm<sup>2</sup>/g.

Une cassette 200 pour l'appareil d'épuration 100 contient préférentiellement 10g d'argent, ce qui représente une surface totale d'argent déployé d'environ 1000 cm<sup>2</sup>. Une telle cassette 200 peut fixer 0,1g de sulfure.

La cinétique de formation d'Ag<sub>2</sub>S est rapide jusqu'à ce que l'on en ait formé environ 100 nm d'épaisseur, puis cette cinétique devient lente jusqu'à la saturation.

Ainsi, si l'on veut maintenir une efficacité maximale des cassettes 200, il faut conserver une cinétique rapide et changer ou réactiver les cassettes 200 avant passage à une cinétique lente. Dans ce dernier cas, la longévité d'une cassette 200 ayant les caractéristiques décrites dans les quatre paragraphes précédents, est estimée à un an environ, dans une atmosphère ayant un taux d'H<sub>2</sub>S de l'ordre de 0,5 ppm.

Le procédé d'activation cathodique, mis en œuvre pour activer l'argent métallique destiné à un usage dans un appareil d'épuration 100 comprend les étapes consistant à :

- dépoussiérer, la laine, le feutre ou la mousse d'argent brut de réception par soufflage puis trempage dans un bain aqueux de tensioactifs avec des ultrasons ;

- dégraisser dans de l'acétone ;

- rincer dans de l'éthanol et de l'eau ;

- immerger dans une cellule électrolytique 400 à trois électrodes avec un électrolyte neutre, cet argent métallique ou une cassette 200 contenant cet argent métallique ;

- procéder à un balayage cathodique en potentiel avec enregistrement de l'intensité en fonction du potentiel, de la solution

électrolytique à température ambiante, depuis un potentiel d'immersion jusqu'au potentiel de réduction des polluants présents à la surface de l'argent ;

- réduire totalement, à température ambiante, les espèces par  
5 maintien potentiostatique au potentiel de réduction ;

- rincer, sécher rapidement, conditionner sous gaz neutre et encapsuler sous feuilles de matière plastique thermo-soudées étanches, l'argent métallique ou bien encore la cassette 200 contenant cet argent métallique.

10 Le montage électrochimique pour la mise en œuvre du procédé d'activation cathodique de l'argent est représenté sur la figure 9. Ce montage comprend préférentiellement une cellule électrolytique 400 contenant un bain électrolytique, une alimentation stabilisée 410, un voltmètre 420, une grille en acier inoxydable 430, une électrode de  
15 référence 440. Le bain électrolytique est mélangé en permanence par des agitateurs 450.

La borne positive de l'alimentation stabilisée 410 est connectée à la grille 430, tandis que sa borne négative est connectée sur la laine d'argent via, par exemple, l'armature conductrice de maintien 160 d'une cassette  
20 200. Le potentiel est mesuré grâce au voltmètre 420 entre l'électrode de référence 440 et la laine d'argent via l'armature de maintien 160.

Pendant les étapes d'activation électrochimique, la cassette 200 est immergée dans son intégralité dans le bain électrolytique. La nature du bain d'électrolyse peut être une solution de carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), de sulfate de  
25 sodium ou potassium ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) de chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), etc., de concentration comprise entre 0,1 et 1 mol/l, dans des gammes de pH comprises entre 6 et 8.

Les courants d'électrolyse pour activer cathodiquement une cassette 200 telle que celle dont les caractéristiques ont été précisées plus haut se  
30 situent dans une gamme de 100 mA à 1A. La quantité de courant (ou la durée d'électrolyse) est en relation avec la quantité de produit à traiter.

Pour mettre en évidence l'efficacité de l'activation cathodique pour la fixation préférentielle des sulfures d'argent, il a été effectué des essais

accélérés de sulfuration de laines d'argent neuves. Ces essais ont été réalisés dans une enceinte close, étanche (cloche en verre), dans laquelle règne une atmosphère saturée en sulfure. Cette atmosphère est constituée d'un mélange de 20 cm<sup>3</sup> d'eau et de 4 cm<sup>3</sup> de sulfure d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> S à 20% en poids.

Les résultats de ces essais sont représentés sur les figures 10 et 11.

Sur la figure 10 sont représentés un échantillon de laine cathodiquement activée 162 et un échantillon de laine non activée 164, après 4 mn de sulfuration. La laine cathodiquement activée 162 a été beaucoup plus noircie au cours de la sulfuration que la laine non activée 164. La laine cathodiquement activée 162 a donc fixé beaucoup plus de composés soufrés que la laine non activée, ce qui met en évidence l'efficacité accrue de la laine d'argent cathodiquement activée 162 et l'importance du procédé d'activation cathodique.

Sur la figure 11, sont aussi représentés un échantillon de laine cathodiquement activée 162 et un échantillon de laine non activée 164, après 65 heures de sulfuration, le résultat est similaire au précédent, ce qui montre que l'activation cathodique a un effet durable.

Selon une variante de ces cassettes 200, celles-ci peuvent être munies de capteurs de saturation. Il peut s'agir de capteurs optoélectroniques, de capteurs chimiques à changement de couleur, de capteurs électrochimiques, de capteurs sensibles à la conductivité, au pH ou à la dépression.

Préférentiellement, un indicateur de saturation 205, constitué d'un regard transparent, est disposé sur la face de la cassette 200, visible sur la face 16 de l'appareil d'épuration 100. Ce regard permet d'observer le contenu de l'argent métallique à grande surface spécifique, contenu dans la cassette 200 pour vérifier son état de saturation. De tels indicateurs de saturation 205 ne sont cependant pas toujours nécessaires, comme c'est le cas, lorsque des procédures de changement systématique de cassettes 200 sont rédigées après étude préalable.

La fixation des composés soufrés peut s'effectuer par la circulation du gaz de l'enceinte 300 dans l'appareil d'épuration 100 introduit dans celle-

ci. Cet appareil d'épuration 100 ne met pas l'air de l'enceinte 300 (vitrine d'exposition par exemple) en dépression et ne provoque donc pas l'introduction perpétuelle de polluants.

Il est aussi concevable de disposer l'appareil d'épuration 100 à l'entrée d'une l'enceinte peu étanche, de façon à alimenter en gaz désoufré celle-ci, tout en provoquant une légère surpression empêchant l'entrée de la pollution.

L'appareil d'épuration 100 peut être conçu de façon modulaire :

- en capacité volumique de traitement ; dans ce cas, les dimensions des cassettes 200 de traitement et du ventilateur 50 sont plus importantes ;
- en capacité qualitative de traitement ; dans ce cas d'autres cassettes spécifiques sont installées grâce à un système de type « rack » dont peut disposer l'appareil d'épuration 100.

On peut alors, outre les cassettes 200 d'argent métallique, disposer des cassettes 210 pour filtrer la poussière ou des cassettes 220, 230 contenant des filtres divers aptes à fixer spécifiquement d'autres espèces polluantes ou même l'humidité. Ces autres cassettes 210, 220, 230 peuvent contenir d'autres substances filtrantes que de l'argent métallique activé cathodiquement. Ces substances sont par exemple du charbon actif, des zéolithes, des pastilles de carbonate ou d'hydroxydes alcalins (avec bac de rétention pour les produits déliquescents), de l'oxyde de zinc, des tamis moléculaires, etc.

Pour être utilisées, les cassettes 200 sont extraites de leur emballage étanche et glissées dans des supports de rack à glissière. L'appareil d'épuration 100 est alors mis sous tension et un compteur horaire optionnel est déclenché.

Une surveillance régulière permet de s'assurer du bon fonctionnement de l'appareil d'épuration 100 et de repérer la saturation des cassettes pour les changer si nécessaire.

Après un certain temps de fonctionnement (par exemple après 6 mois), une expertise approfondie peut être effectuée sur le contenu des cassettes 200.

Cette expertise détermine la nature exacte des polluants, par exemple par microscopie électronique à balayage, couplée à la micro fluorescente X et à la diffraction de rayons X. Des solutions spécifiques, avec des cassettes 200, 210, 220, 230 spéciales, peuvent alors être  
5 proposées pour améliorer la purification de l'atmosphère de l'enceinte 300.

Des dispositifs supplémentaires de contrôle et de mesure (télémesure de l'hygrométrie et de la température), peuvent aussi être installés pour l'établissement de ce diagnostic approfondi, ceci afin d'optimiser le fonctionnement de l'appareil d'épuration 100 selon l'invention,  
10 en tant que moyen pour fixer des composés soufrés et plus généralement pour prévenir le ternissement et la corrosion d'objets métalliques argentés.

Un appareil d'épuration 100 est particulièrement approprié pour éliminer des molécules gazeuses polluantes des gaz alimentant l'atmosphère de vitrines d'exposition.

## REVENDEICATIONS

1. Procédé de préservation et de conservation d'objets argentés (1) comprenant l'étape consistant à conditionner les objets (1) sous  
5 atmosphère composée d'un gaz désoufré caractérisé en ce que l'on désoufre le gaz au contact d'argent métallique activé cathodiquement.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'argent métallique est sous une forme présentant une grande surface spécifique.

10 3. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé par le fait que les objets argentés (1) à préserver et conserver sont placés dans une enceinte (300).

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé par le fait que l'atmosphère de l'enceinte (300) est maintenue en surpression par rapport à  
15 l'extérieur de cette enceinte (300).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé par le fait que le gaz de l'enceinte (300) est désoufré avant ou à son entrée dans l'enceinte (300).

6. Procédé selon la revendication 3 à 6, caractérisé en ce que le gaz  
20 de l'enceinte (300) subit un recyclage.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 à 6 caractérisé par le fait que l'enceinte (300) est une vitrine.

8. Appareil d'épuration (100) pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, grâce auquel on  
25 désoufre une atmosphère destinée à être mise en contact avec des objets argentés (1) caractérisé en ce qu'il comprend de l'argent métallique activé cathodiquement.

9. Appareil d'épuration (100) selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une cassette (200) contenant de l'argent  
30 métallique activé cathodiquement .

10. Appareil d'épuration (100) selon l'une quelconque des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que l'argent métallique activé cathodiquement est sous forme de laine (150).

11. Appareil d'épuration (100) selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend des cassettes (210, 220, 230) contenant d'autres substances filtrantes que de l'argent métallique activé cathodiquement.
- 5 12. Appareil d'épuration (100) selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé par le fait qu'il est muni d'un indicateur de saturation (205) de l'argent métallique.
13. Appareil d'épuration (100), selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'indicateur de saturation (205) est un regard transparent  
10 permettant d'observer la couleur de l'argent métallique contenu dans la cassette (200).
14. Appareil d'épuration (100), selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce qu'il est portable.
- 15 15. Appareil d'épuration (100), selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé par le fait qu'il est équipé d'un dispositif à volets (22) oscillants.
16. Procédé d'activation cathodique, caractérisé en ce qu'il est appliqué à de l'argent métallique destiné à désoufrer, par le procédé selon l'une des revendications 1 à 7, l'atmosphère de conditionnement d'objets  
20 argentés (1).
17. Argent métallique pour la mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce qu'il est activé cathodiquement.
18. Argent métallique selon la revendication 17, caractérisé en ce  
25 qu'il présente une surface spécifique de l'ordre de  $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ .
19. Argent métallique selon l'une quelconque des revendications 17 et 18, caractérisé en ce que sa concentration en argent est supérieure à 90%.
20. Argent métallique selon l'une quelconque des revendications 17  
30 à 19, caractérisé en ce qu'il est sous forme de laine 150.
21. Argent métallique selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce qu'il est inséré dans une cassette 200.

22. Cassette (200) pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle comprend de l'argent métallique activé cathodiquement.

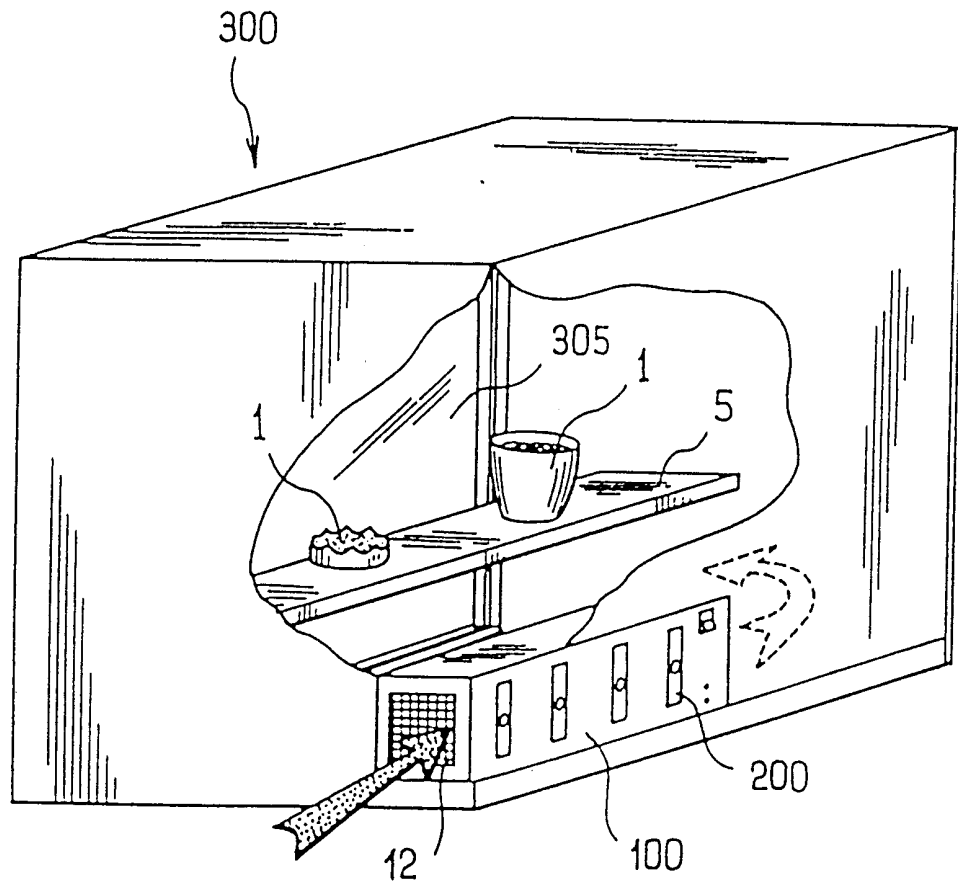


FIG. 1

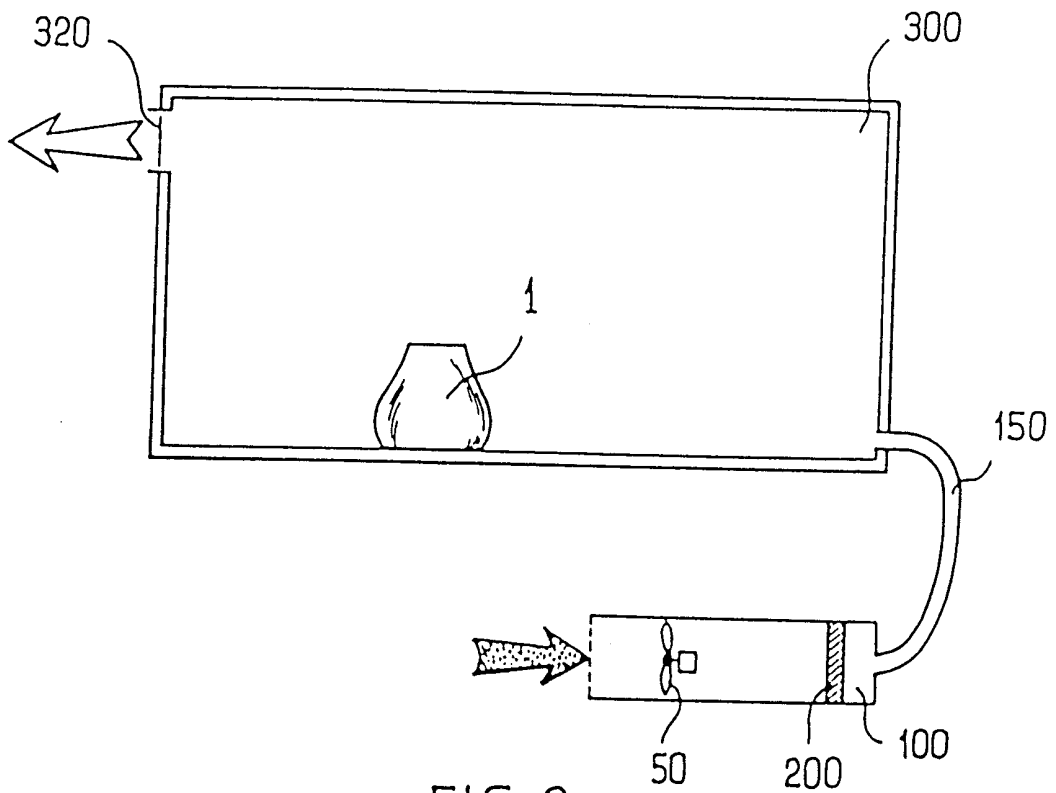


FIG. 2

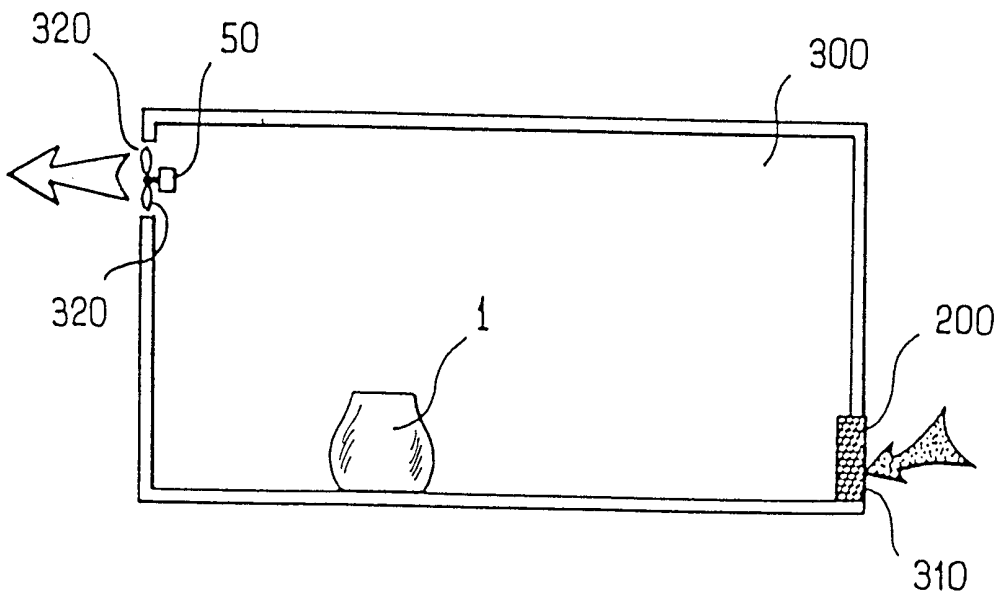


FIG. 3

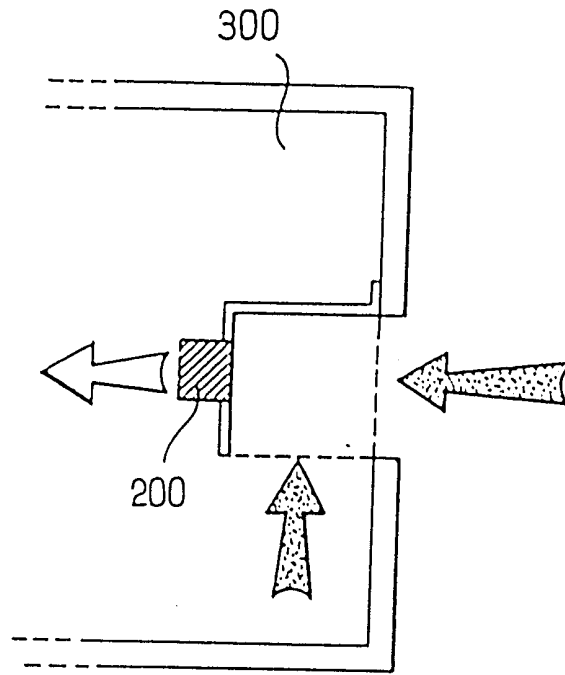


FIG. 4

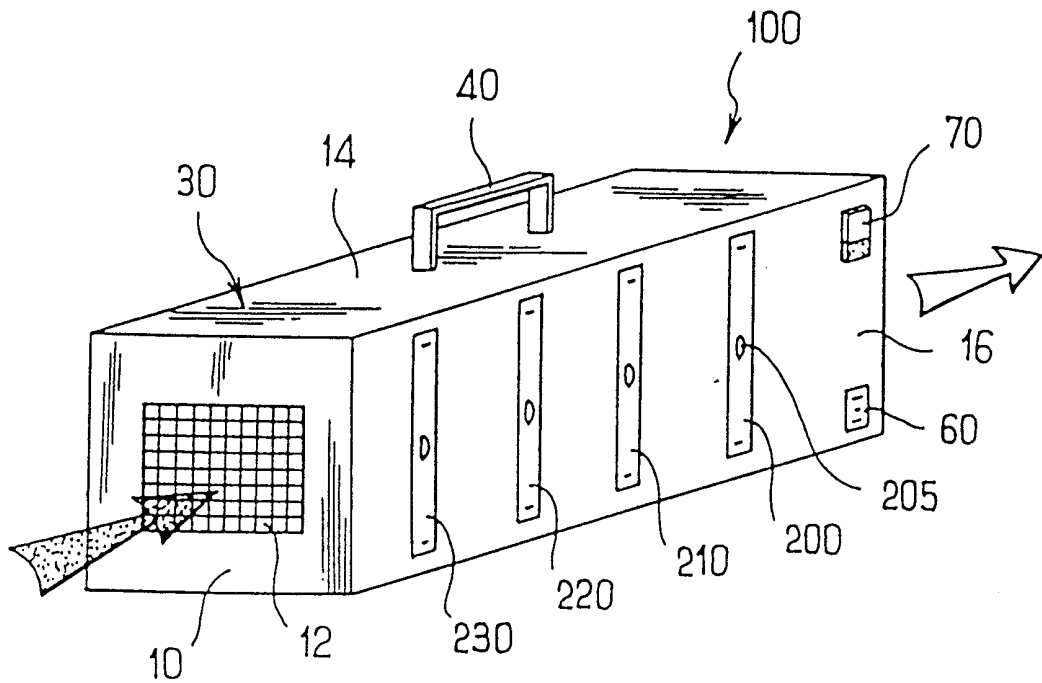


FIG. 5

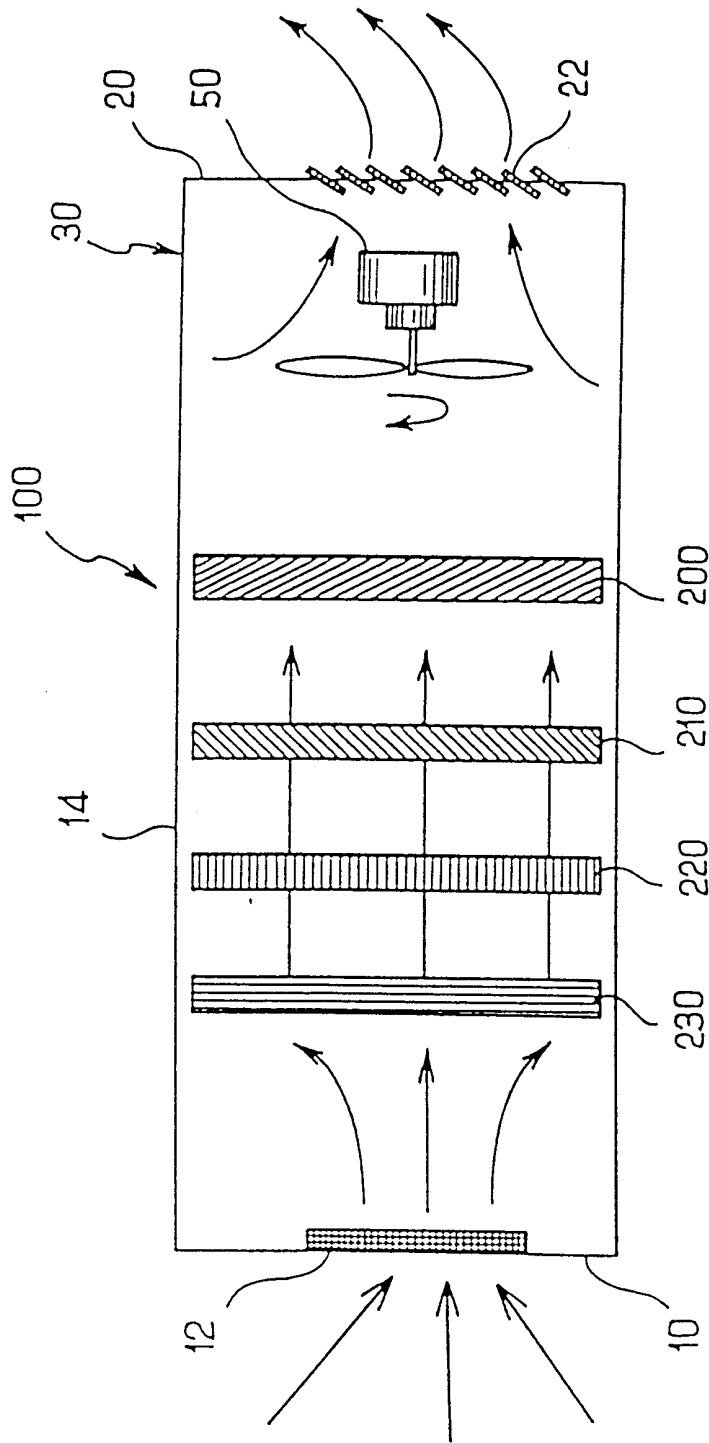


FIG-6

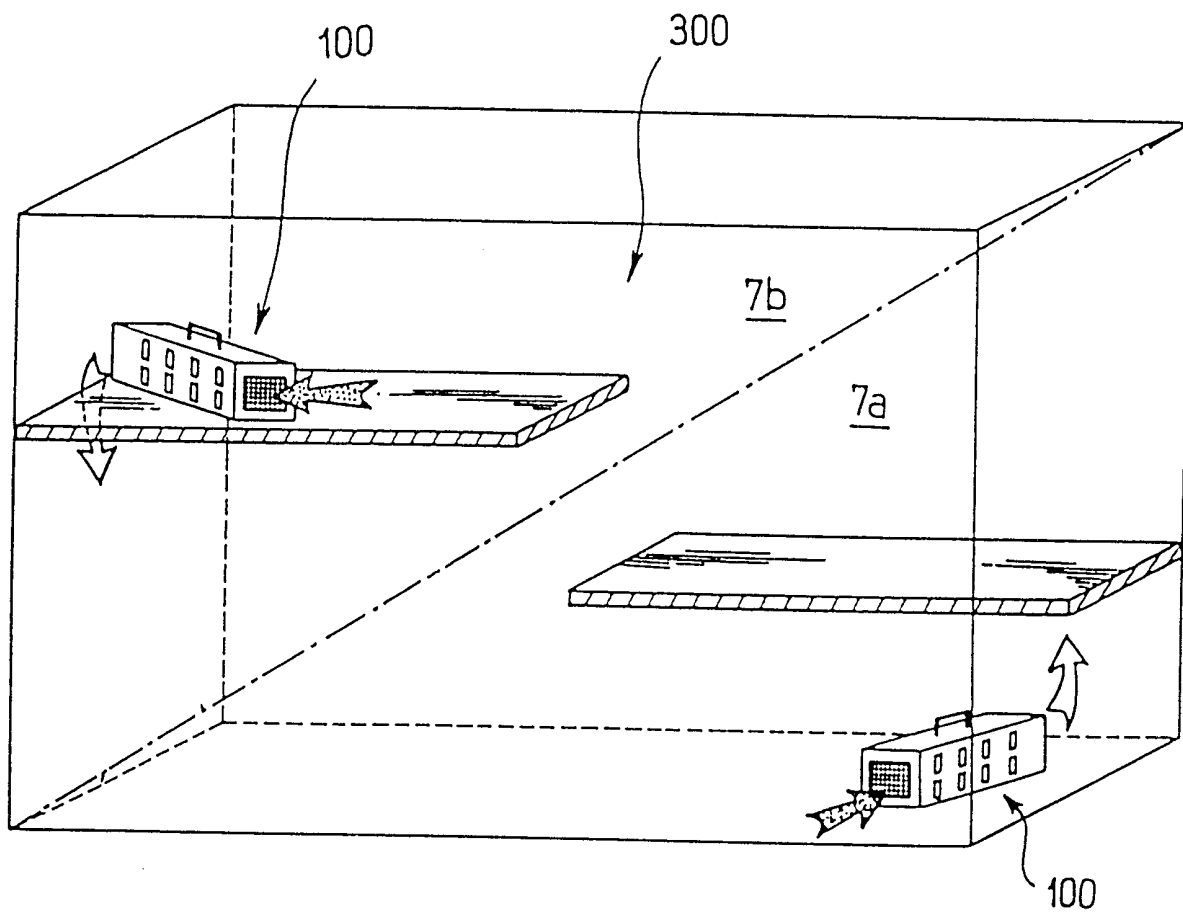


FIG. 7

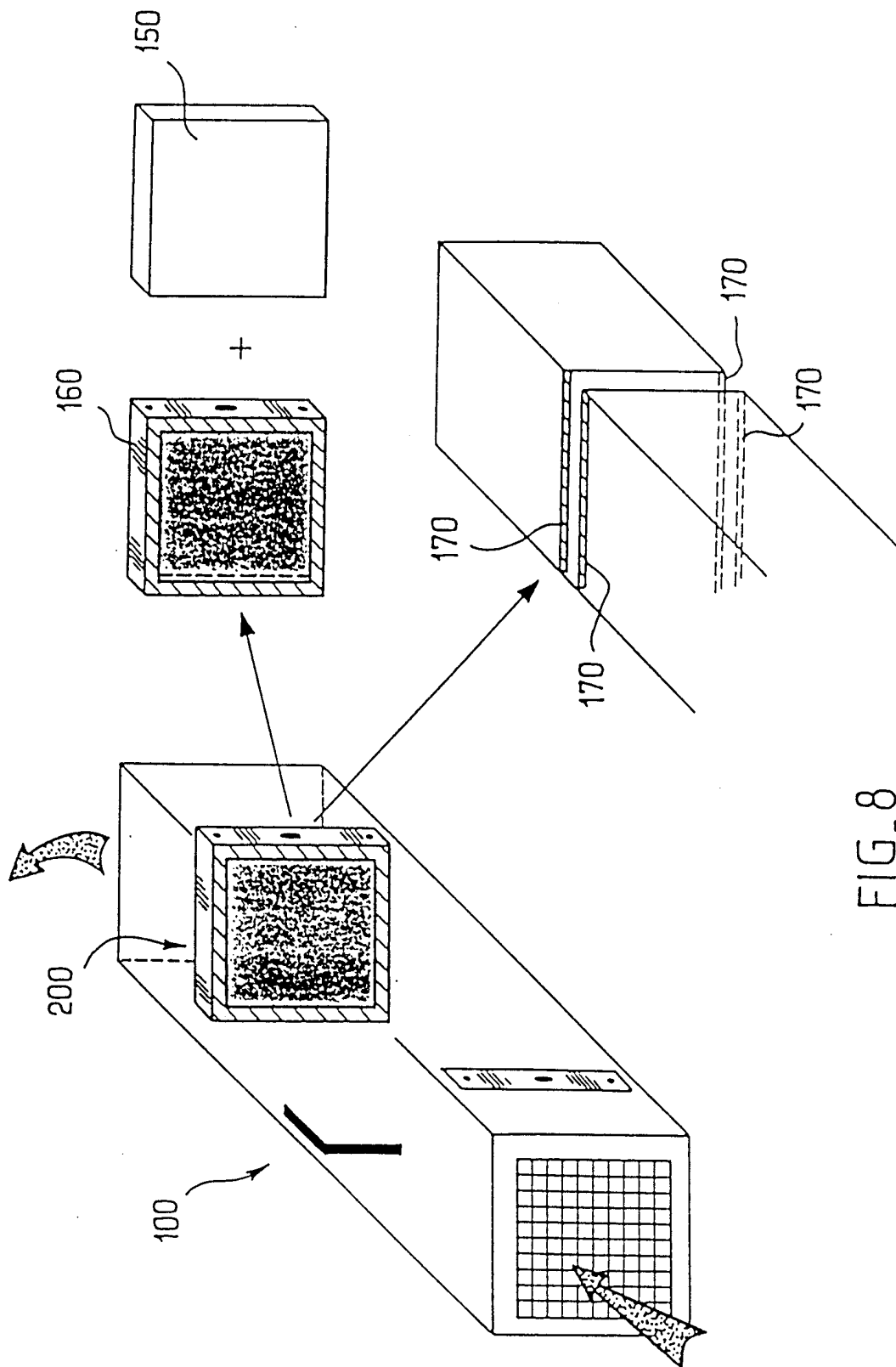


FIG. 8

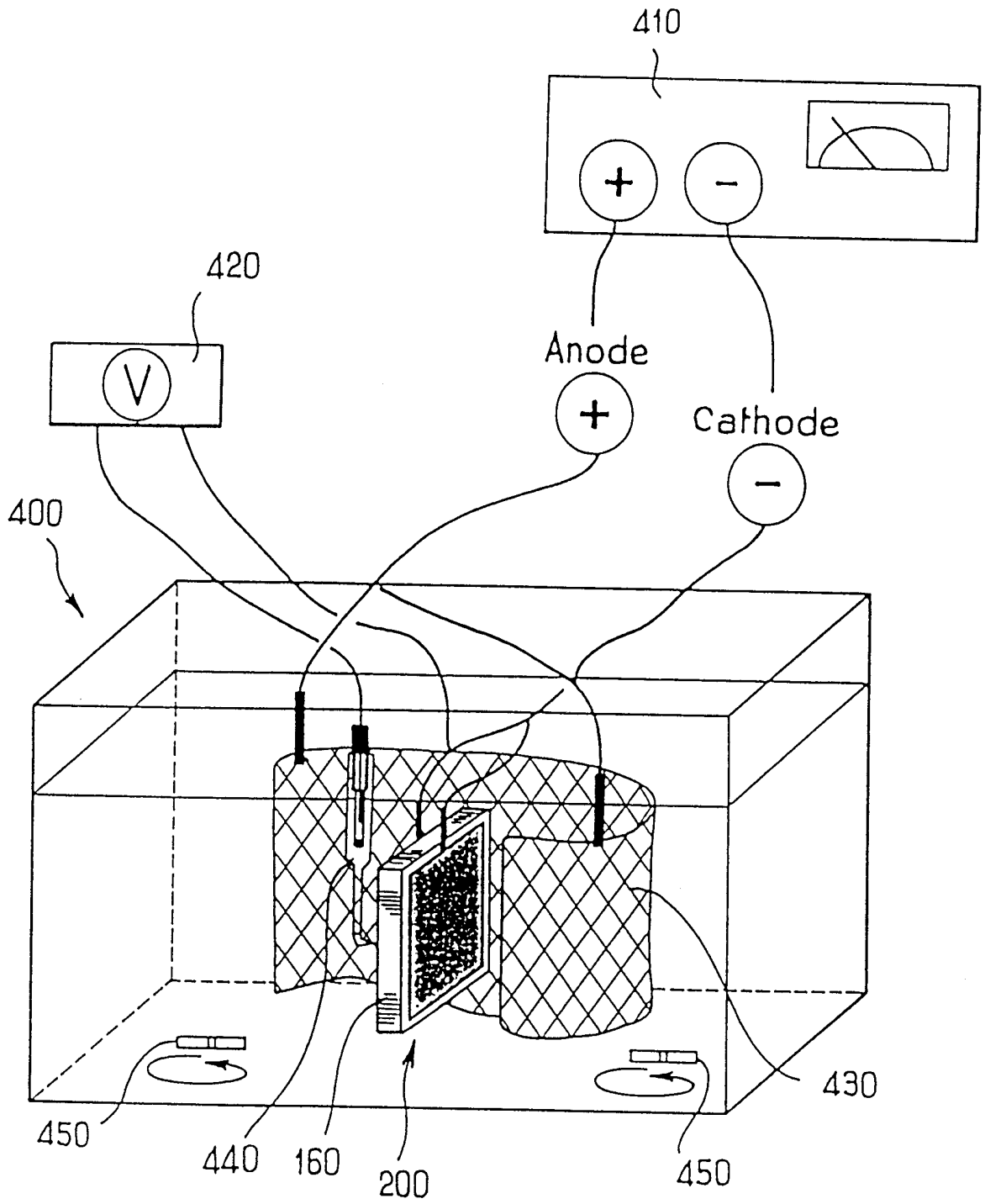


FIG. 9

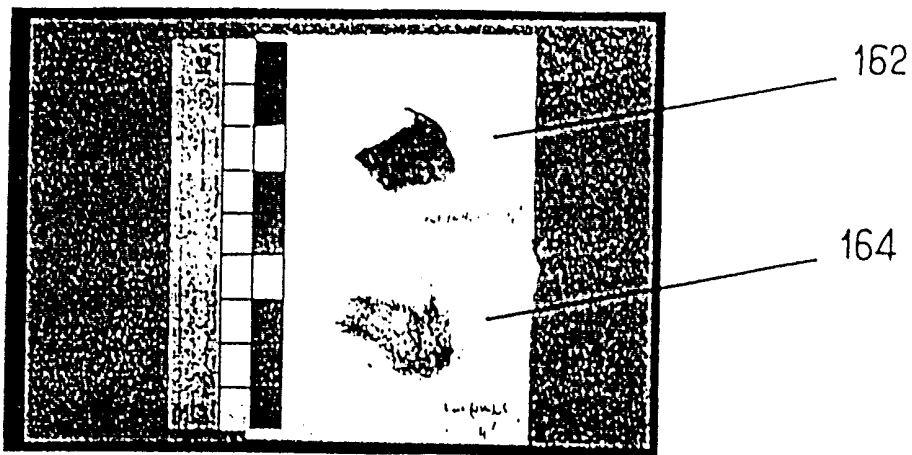


FIG. 10

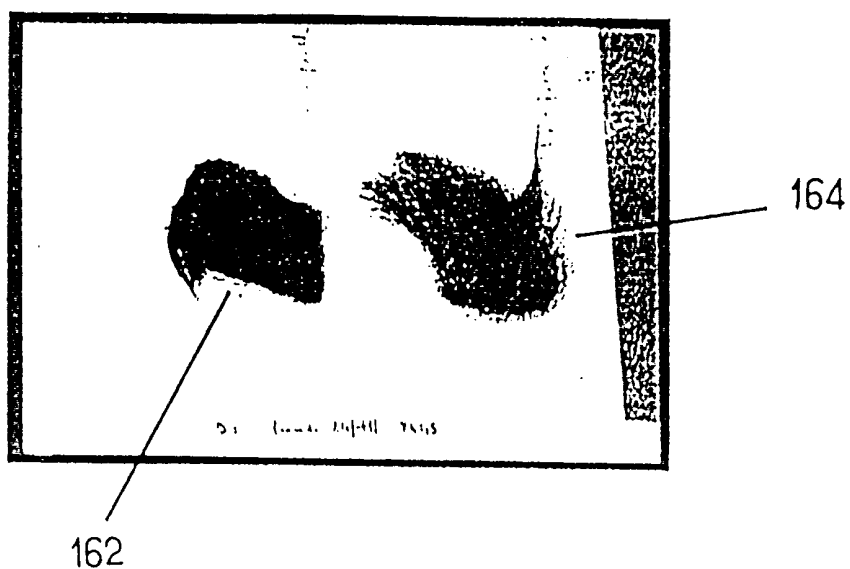


FIG. 11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 99/00071

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 B01D53/48 C23F15/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 B01D C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 451 268 A (SAMUEL L. SHEPHERD) 19 September 1995 see the whole document -----	1-22
A	EP 0 017 796 A (DECHEMA) 29 October 1980 -----	

Further documents are listed in the continuation of box C.       Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents:

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search  <b>17 May 1999</b>	Date of mailing of the international search report  <b>27/05/1999</b>
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  <b>Bogaerts, M</b>
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No  
PCT/FR 99/00071

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5451268 A	19-09-1995	NONE	
EP 17796 A	29-10-1980	DE 2913329 A AT 6345 T US 4370306 A	18-12-1980 15-03-1984 25-01-1983

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No  
PCT/FR 99/00071

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 B01D53/48 C23F15/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b>		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 B01D C23F		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 5 451 268 A (SAMUEL L. SHEPHERD) 19 septembre 1995 voir le document en entier ---	1-22
A	EP 0 017 796 A (DECHEMA) 29 octobre 1980 -----	
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
° Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée		"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  17 mai 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  27/05/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Bogaerts, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande internationale No

PCT/FR 99/00071

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5451268    A	19-09-1995	AUCUN	
-----			
EP 17796    A	29-10-1980	DE    2913329 A	18-12-1980
		AT    6345 T	15-03-1984
		US    4370306 A	25-01-1983
-----			