



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 054 721 B1**

(12) **FASCICULE DE BREVET EUROPEEN**

(45) Date de publication et mention  
de la délivrance du brevet:  
**09.04.2003 Bulletin 2003/15**

(21) Numéro de dépôt: **99900931.9**

(22) Date de dépôt: **15.01.1999**

(51) Int Cl.7: **B01D 53/48, C23F 15/00**

(86) Numéro de dépôt international:  
**PCT/FR99/00071**

(87) Numéro de publication internationale:  
**WO 99/036161 (22.07.1999 Gazette 1999/29)**

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

VERFAHREN ZUR KONSERVIERUNG VON VERSILBERTEN OBJEKTEN UND VORRICHTUNG DAFÜR

METHOD FOR PRESERVING SILVER-PLATED OBJECTS AND FILTERING DEVICE FOR CARRYING OUT SAID METHOD

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**

(30) Priorité: **16.01.1998 FR 9800420**

(43) Date de publication de la demande:  
**29.11.2000 Bulletin 2000/48**

(73) Titulaire: **ELECTRICITE DE FRANCE  
75008 Paris (FR)**

(72) Inventeurs:  
• **LACOUDRE, No[  
F-75013 Paris (FR)**  
• **BELDJOURI, Teyeb  
F-93190 Livry Gargan (FR)**

(74) Mandataire: **Warcoin, Jacques  
Cabinet Régimbeau  
20, rue de Chazelles  
75847 Paris cedex 17 (FR)**

(56) Documents cités:  
**EP-A- 0 017 796** **US-A- 5 451 268**

**EP 1 054 721 B1**

Il est rappelé que: Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen, toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition. (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

**[0001]** 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.

**[0002]** 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.

**[0003]** Dans le tableau 1, figurent les principales espèces polluantes dans l'atmosphère, responsables du ternissement de l'argent, ainsi que leur concentration respective.

Tableau 1:

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

**[0004]** 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 :



**[0005]** Cette réaction est responsable du noircissement, du ternissement et de la corrosion de l'argent.

**[0006]** 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 oeuvres eux-mêmes, surtout lorsque les épaisseurs d'argent métallique sont très faibles (daguerréotype, pellicule d'argent sur des cadres en bois de tableaux, argenture électrolytique d'instruments de musique, etc.).

**[0007]** Pour empêcher l'altération des surfaces argentées, deux grandes catégories de parades sont utilisées :

a - l'élimination totale des espèces chimiques polluantes dans 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 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) ;

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 ; 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.

**[0008]** Le but de la présente invention est de fournir un procédé de conservation des objets argentés qui ne présente pas les inconvénients relevés ci-dessus, et qui est néanmoins d'une très grande efficacité.

**[0009]** 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.

**[0010]** D'autres aspects, buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui suit.

**[0011]** 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 l'invention ;
- la figure 2 représente schématiquement, en coupe longitudinale, un exemple d'enceinte compatible avec l'utilisa-

tion du procédé selon l'invention ;

- la figure 3 représente schématiquement, en coupe longitudinale un 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 oeuvre du procédé selon l'invention ;
- la figure 5 représente en perspective un exemple d'appareil d'épuration pour la mise en oeuvre 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 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 oeuvre du procédé selon l'invention ;
- la figure 9 représente schématiquement un dispositif pour activer cathodiquement l'argent métallique nécessaire à la mise en oeuvre 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
- 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,

**[0012]** 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 protéger, avant que ce gaz n'arrive au contact de ces objets 1.

**[0013]** 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 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.

**[0014]** Selon un mode de mise en oeuvre particulier du procédé selon l'invention, les objets argentés 1 à protéger sont placés dans une enceinte 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 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.

**[0015]** Préférentiellement, le gaz est désoufré avant ou à son entrée dans l'enceinte.

**[0016]** 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).

**[0017]** 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),

**[0018]** 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.

**[0019]** Le procédé selon l'invention peut aussi être mis en oeuvre 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.

**[0020]** Selon un mode de mise en oeuvre 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.

**[0021]** L'appareil d'épuration 100 pour la mise en oeuvre 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 plusieurs dizaines de mètres cubes.

**[0022]** 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).

**[0023]** 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 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 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.

**[0024]** 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 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.

**[0025]** Préférentiellement, pour traiter une vitrine fermée de 25 m<sup>3</sup>, on 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.

**[0026]** 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).

**[0027]** Réciproquement, les volets 22 peuvent être orientés vers le bas lorsque l'appareil d'épuration 100 est posé en hauteur (figure 7b).

**[0028]** Avec une orientation adaptée des volets 22, le recyclage préférentiel de l'air à proximité de l'appareil d'épuration 100 est minimisé.

**[0029]** 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.

**[0030]** Selon une autre variante de l'appareil d'épuration 100, celui-ci est portatif.

**[0031]** Selon encore une autre variante, l'appareil d'épuration 100 peut comprendre des roulettes pour faciliter son transport.

**[0032]** L'appareil d'épuration 100 comprend au moins une cassette 200 contenant de l'argent métallique activé cathodiquement qui, de manière avantageuse, a une 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.

**[0033]** 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.

**[0034]** 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).

**[0035]** L'activation cathodique d'une cassette 200 s'effectue donc sur des cassettes 200 neuves ou à recycler.

**[0036]** 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%.

**[0037]** La surface spécifique de la laine, du feutre ou de la mousse d'argent est approximativement de 100 cm<sup>2</sup>/g.

**[0038]** 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.

**[0039]** 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.

**[0040]** 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.

**[0041]** Le procédé d'activation cathodique, mis en oeuvre pour activer l'argent métallique destiné à un usage dans un appareil d'épuration 100 comprend les étapes consistant à :

- dépolir, 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 ;
- 5 - 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 ;
- 10 - réduire totalement, à température ambiante, les espèces par 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.

15 **[0042]** Le montage électrochimique pour la mise en oeuvre 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 référence 440. Le bain électrolytique est mélangé en permanence par des agitateurs 450.

20 **[0043]** 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 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.

25 **[0044]** 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 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.

**[0045]** Les courants d'électrolyse pour activer cathodiquement une cassette 200 telle que celle dont les caractéristiques ont été précisées plus haut se 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.

30 **[0046]** 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 ( $\text{NH}_4$ )<sub>2</sub> S à 20% en poids.

**[0047]** Les résultats de ces essais sont représentés sur les figures 10 et 11,

35 **[0048]** Sur la figure 10 sont représentés un échantillon de laine cathodiquement activée 162 et un échantillon de laine non activée 164, après 4 min 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.

40 **[0049]** 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.

**[0050]** 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.

45 **[0051]** 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.

50 **[0052]** 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.

**[0053]** 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.

55 **[0054]** 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.

5 [0055] 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.

10 [0056] 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.

[0057] 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.

15 [0058] Après un certain temps de fonctionnement (par exemple après 6 mois), une expertise approfondie peut être effectuée sur le contenu des cassettes 200.

[0059] 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 proposées pour améliorer la purification de l'atmosphère de l'enceinte 300

20 [0060] 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, en tant que moyen pour fixer des composés soufrés et ainsi pour prévenir le ternissement et la corrosion d'objets métalliques argentés.

25 [0061] Un appareil d'épuration 100 est particulièrement approprié pour éliminer des molécules gazeuses polluantes des gaz alimentant l'atmosphère de vitrines d'exposition.

## Revendications

30 1. Procédé de préservation et de conservation d'objets argentés(1) dans lequel on place les objets (1) à conserver sous une atmosphère comprenant un gaz désoufré, **caractérisé en ce que** le gaz est désoufré au contact d'argent métallique activé cathodiquement.

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

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).

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

45 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 l'une quelconque des revendications 3 à 5, **caractérisé en ce que** le gaz de l'enceinte (300) subit un recyclage.

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

8. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés, **caractérisée par le fait qu'elle** comprend, placé à l'intérieur, un appareil d'épuration permettant de désoufrer l'atmosphère de l'enceinte grâce à de l'argent métallique activé cathodiquement.

55 9. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** son appareil d'épuration comprend au moins une cassette (200) contenant de l'argent métallique activé cathodiquement.

10. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés, selon l'une des revendications 8 et 9 **caractérisée en ce que** l'argent métallique activé cathodiquement est sous forma de laine (150).
- 5 11. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés selon l'une des revendications 9 et 10, **caractérisée en ce que** son appareil d'épuration (100) comprend des cassettes (210, 220, 230) contenant d'autres substances filtrantes que de l'argent métallique activé cathodiquement.
- 10 12. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisée en ce que** son appareil d'épuration (100) est muni d'un indicateur de saturation (205) de l'argent métallique.
13. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés selon la revendication 12, **caractérisée en ce que** l'indicateur de saturation (205) est un regard transparent permettant d'observer la couleur de l'argent métallique.
- 15 14. Enceinte de préservation et de conservation d'objets argentés selon l'une des revendications 8 à 13, **caractérisée en ce que** son appareil d'épuration (100) est portatif.

### Claims

- 20 1. Method of preserving and conserving silver-plated objects (1) in which the objects (1) to be conserved are placed under an atmosphere comprising a desulphurized gas, **characterized in that** the gas is desulphurized on contact with cathodically activated metallic silver.
- 25 2. Method according to Claim 1, **characterized in that** the metallic silver is in a form having a large specific surface area.
- 30 3. Method according to either of the preceding claims, **characterized in that** the silver-plated objects (1) to be preserved and conserved are placed in a chamber (300).
4. Method according to Claim 3, **characterized in that** the atmosphere of the chamber (300) is kept at an overpressure with respect to the outside of this chamber (300).
- 35 5. Method according to either of Claims 3 and 4, **characterized in that** the gas of the chamber (300) is desulphurized before or on its entry into the chamber (300).
6. Method according to any one of Claims 3 to 5, **characterized in that** the gas of the chamber (300) undergoes recycling.
- 40 7. Method according to any one of Claims 3 to 6, **characterized in that** the chamber (300) is a display cabinet.
8. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects, **characterized in that** it comprises, placed inside, a purification apparatus making it possible to desulphurize the atmosphere of the chamber using cathodically activated metallic silver.
- 45 9. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects according to Claim 8, **characterized in that** its purification apparatus comprises at least one cassette (200) containing cathodically activated metallic silver.
- 50 10. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects according to either of Claims 8 and 9, **characterized in that** the cathodically activated metallic silver is in the form of wool (150).
11. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects according to either of Claims 9 and 10, **characterized in that** its purification apparatus (100) comprises cassettes (210, 220, 230) containing filtering substances other than cathodically activated metallic silver.
- 55 12. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects according to one of Claims 8 to 11, **characterized in that** its purification apparatus (100) is fitted with a saturation indicator (205) for the metallic silver.
13. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects according to Claim 12, **characterized in that** the

saturation indicator (205) is a transparent peephole making it possible to observe the colour of the metallic silver.

14. Chamber for preserving and conserving silver-plated objects according to one of Claims 8 to 13, **characterized in that** its purification apparatus (100) is portable.

5

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Schutz und zur Konservierung von versilberten Objekten (1), bei welchem die zu konservierenden Objekte (1) in einer Atmosphäre angeordnet sind, die ein entschwefeltes Gas enthält, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gas durch Kontakt mit kathodisch aktiviertem metallischen Silber entschwefelt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, daß** das metallische Silber in einer Form vorliegt, die eine große spezifische Oberfläche aufweist.
3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, daß** die zu schützenden und konservierenden versilberten Objekte (1) in einem Raum (300) angeordnet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, daß** die Atmosphäre des Raums (300) unter Überdruck gegenüber dem Äußeren dieses Raums (300) gehalten wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gas des Raums (300) vor oder bei seinem Eintritt in den Raum (300) entschwefelt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, daß** das Gas des Raumes (300) einer Kreislaufführung unterworfen wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Raum (300) ein Schauraum ist.
8. Raum zum Schutz und zur Konservierung von versilberten Objekten, **dadurch gekennzeichnet, daß** er eine im Inneren angeordnete Aufbereitungsvorrichtung umfaßt, welche die Entschwefelung der Atmosphäre des Raumes dank des kathodisch aktivierten metallischen Silbers erlaubt.
9. Raum zum Schutz und zur Konservierung versilberter Objekte nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, daß** dessen Aufbereitungsvorrichtung höchstens eine Kassette (200) umfaßt, welche das kathodisch aktivierte metallische Silber enthält.
10. Raum zum Schutz und zur Konservierung von versilberten Objekten nach einem der Ansprüche 8 und 9, **dadurch gekennzeichnet, daß** das kathodisch aktivierte metallische Silber in Form von Wolle (150) vorliegt.
11. Raum zum Schutz und zur Konservierung von versilberten Objekten nach einem der Ansprüche 9 und 10, **dadurch gekennzeichnet, daß** dessen Aufbereitungsvorrichtung (100) Kassetten (210, 220, 230) umfaßt, die andere Filtersubstanzen als das kathodisch aktivierte metallische Silber enthalten.
12. Raum zum Schutz und zur Konservierung versilberter Objekte nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, daß** dessen Aufbereitungsvorrichtung (100) mit einem Anzeiger (205) der Sättigung des metallischen Silbers ausgerüstet ist.
13. Raum zum Schutz und zur Konservierung von versilberten Objekten nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, daß** der Sättigungsanzeiger (205) eine durchsichtige Schauöffnung ist, welche ein Beobachten der Farbe des metallischen Silbers erlaubt.
14. Raum zum Schutz und zur Konservierung von versilberten Objekten nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, daß** dessen Aufbereitungsvorrichtung (100) tragbar ist.

55

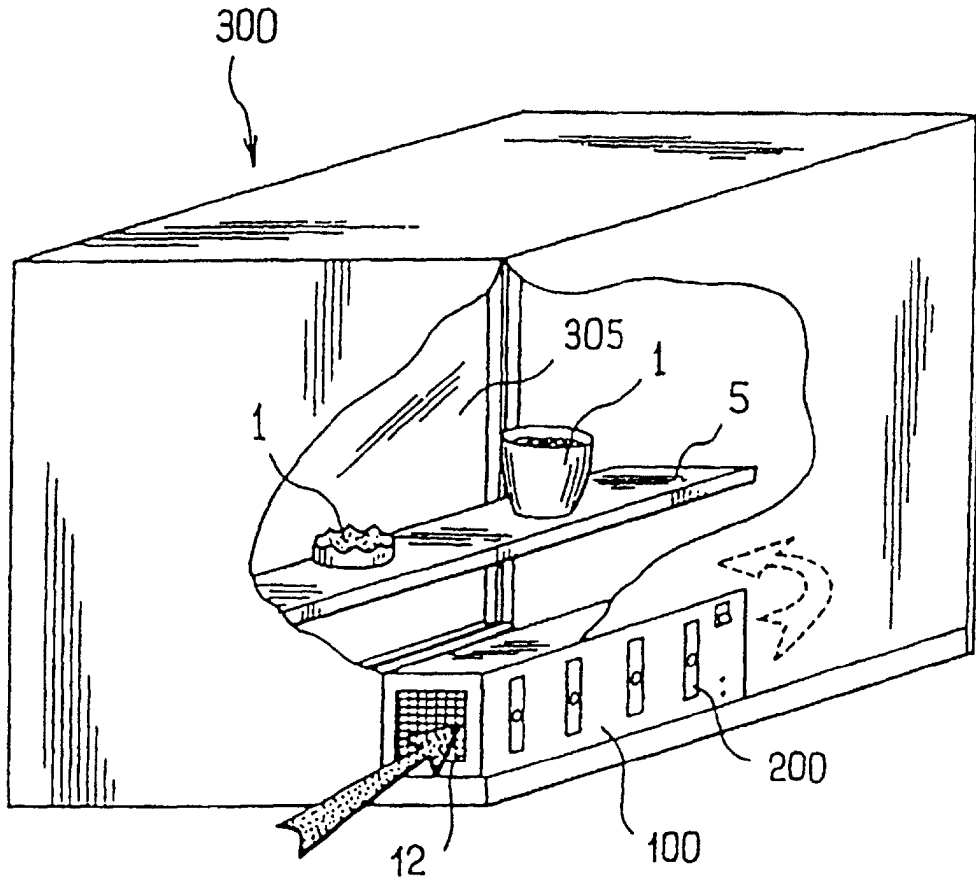


FIG. 1

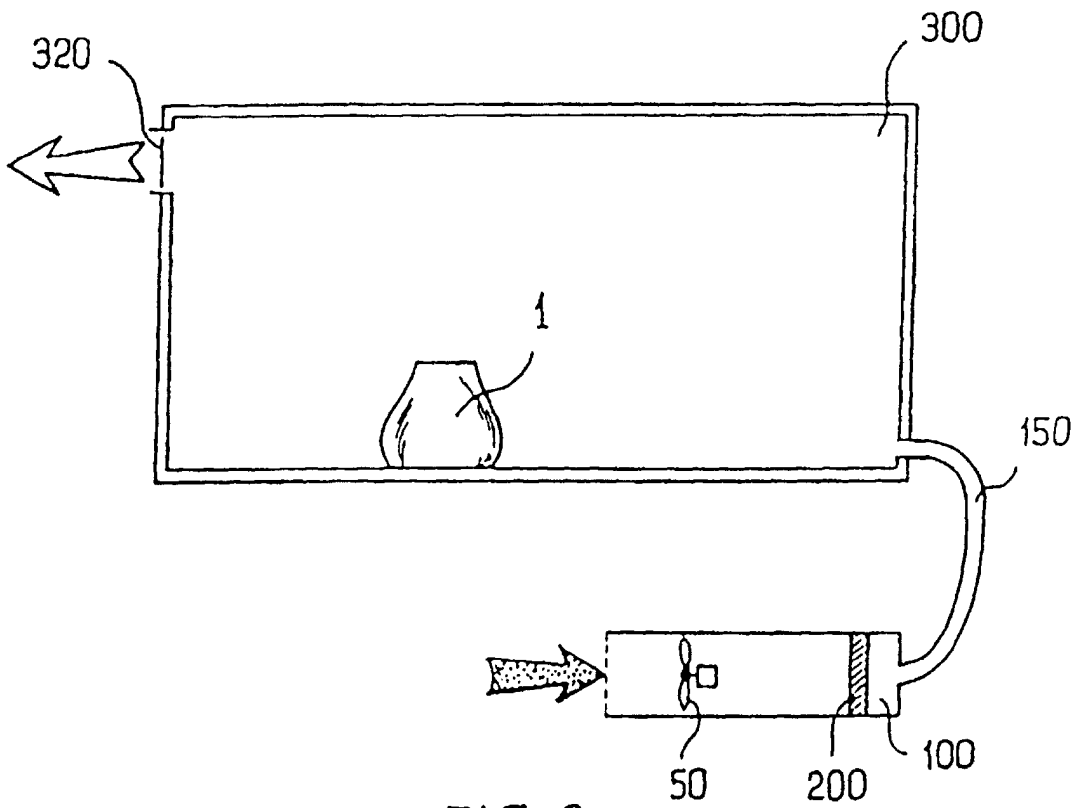


FIG. 2

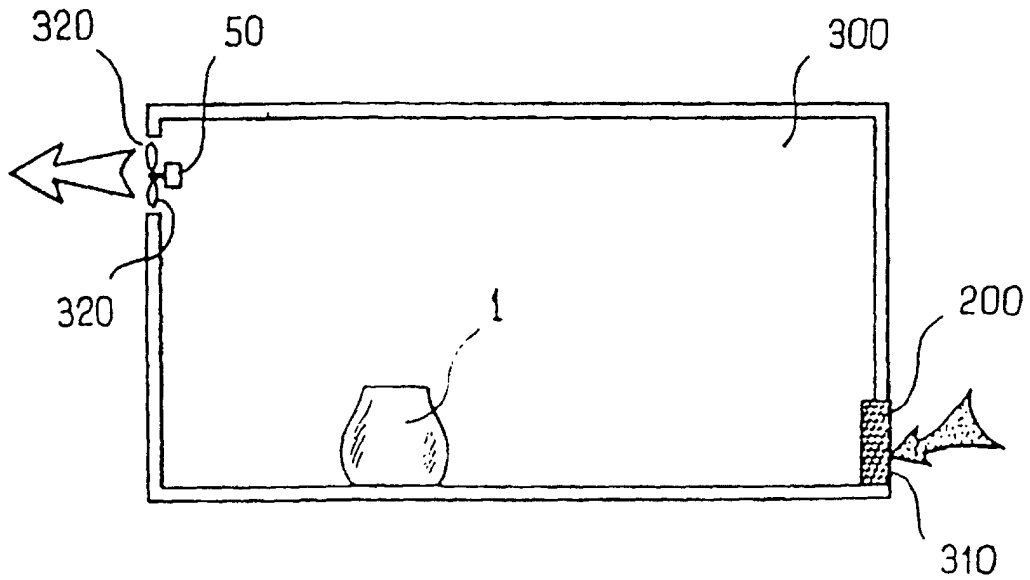


FIG. 3

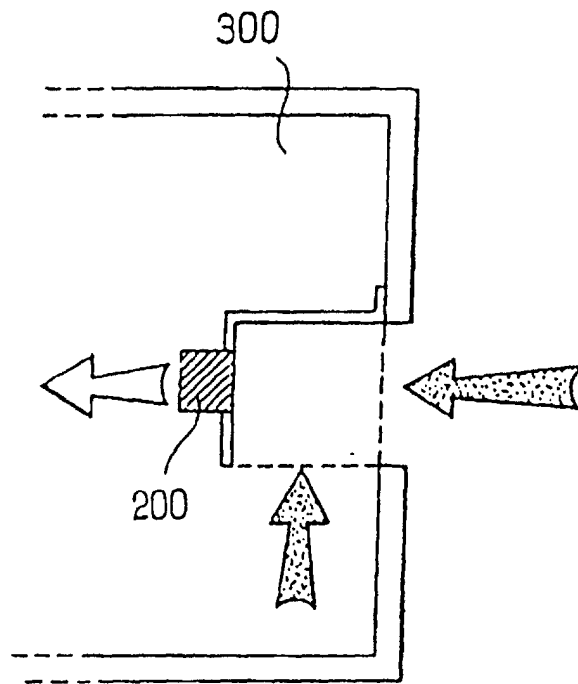


FIG. 4

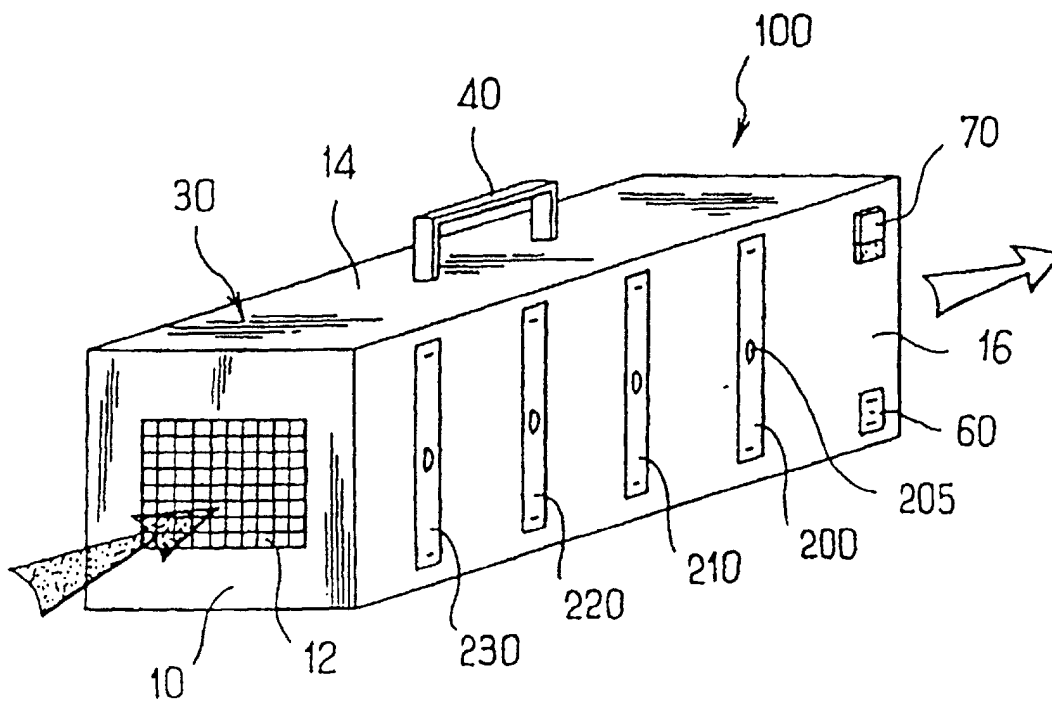


FIG. 5

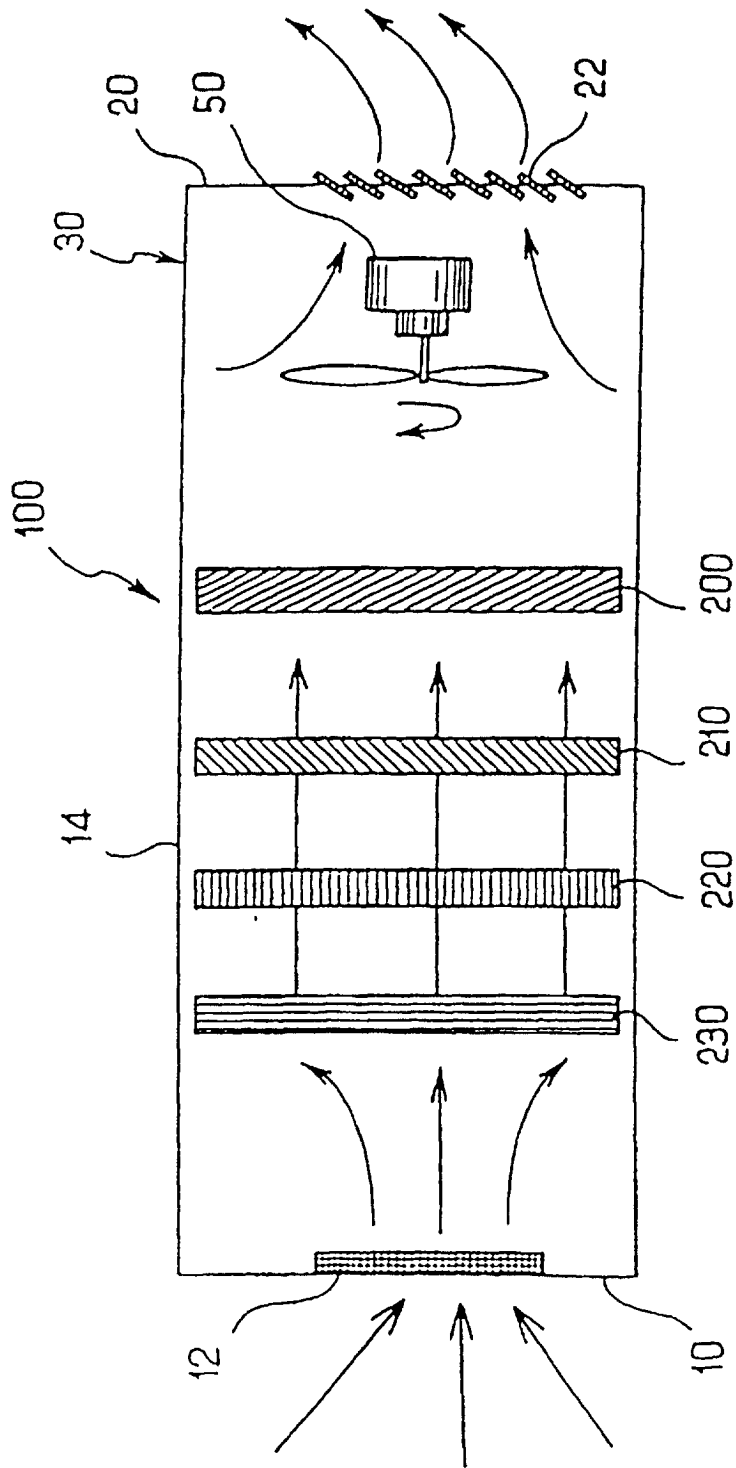


FIG-6

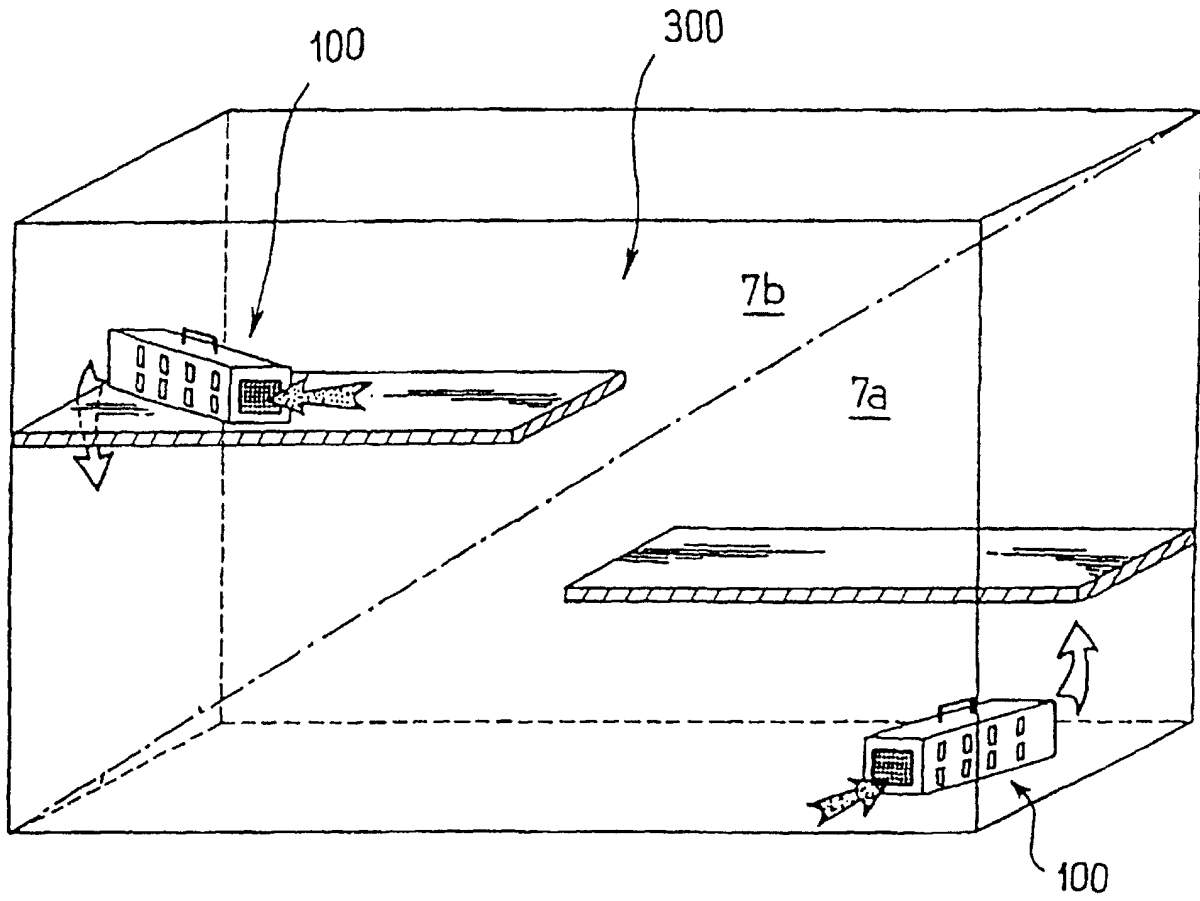


FIG. 7

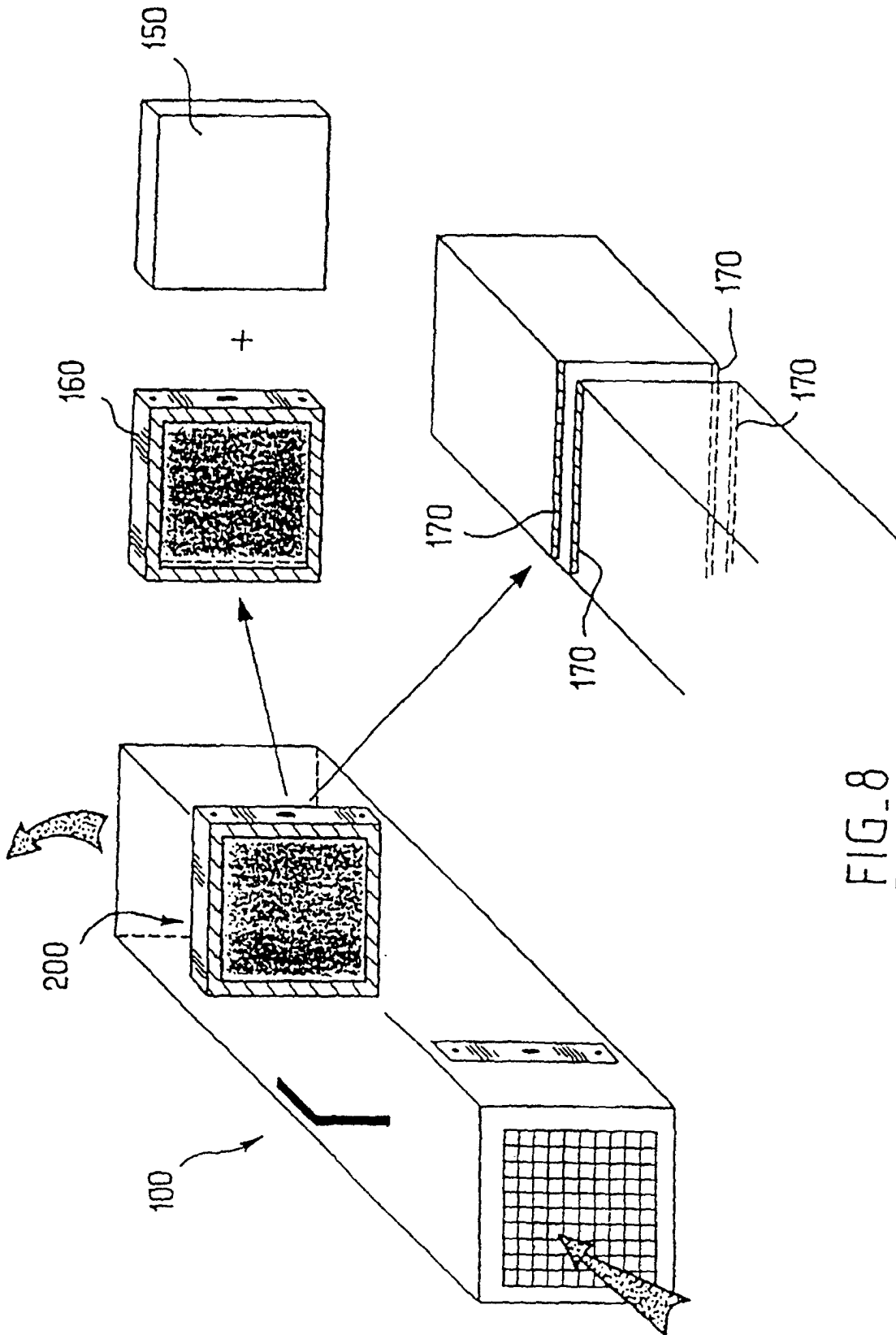


FIG. 8

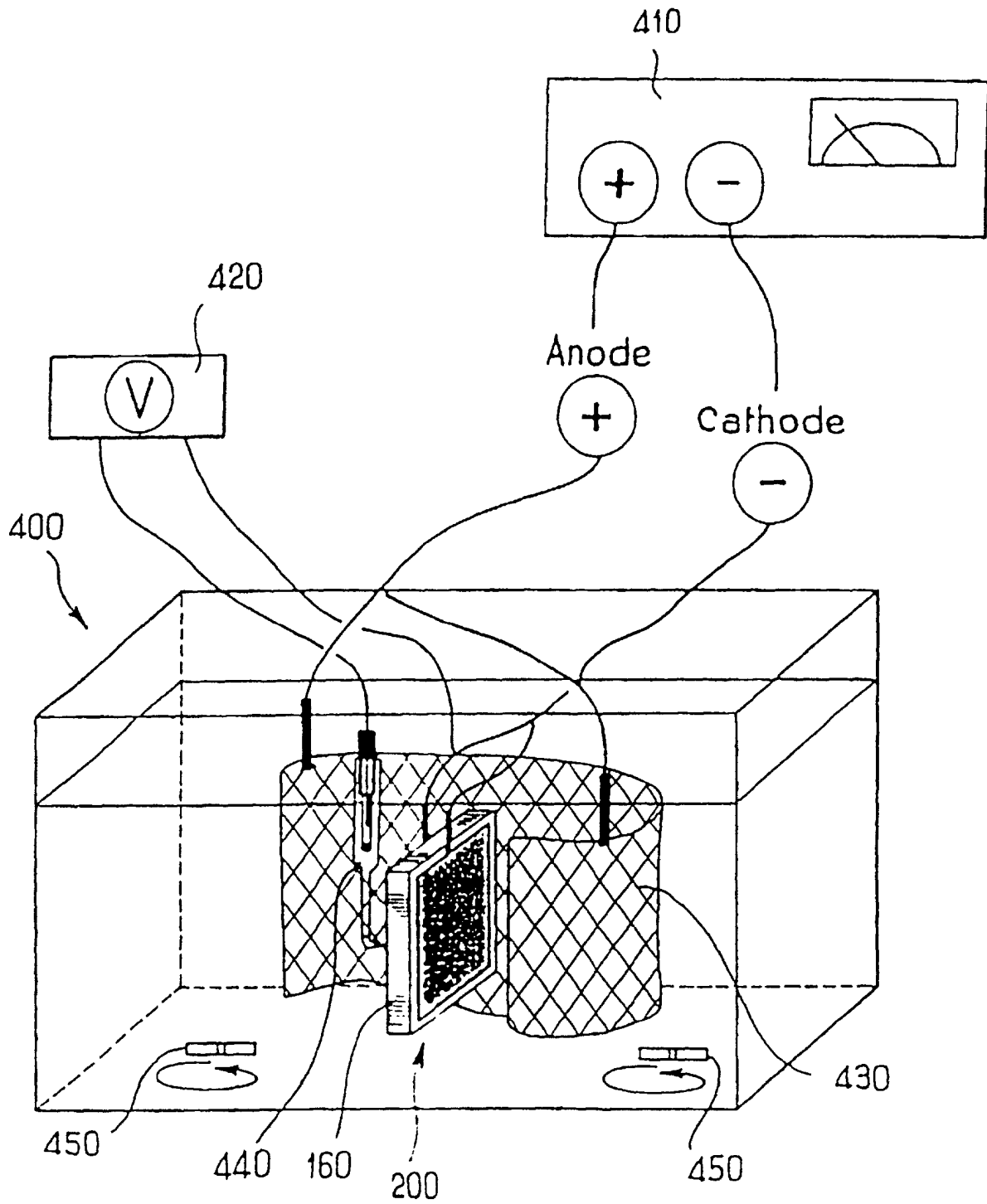
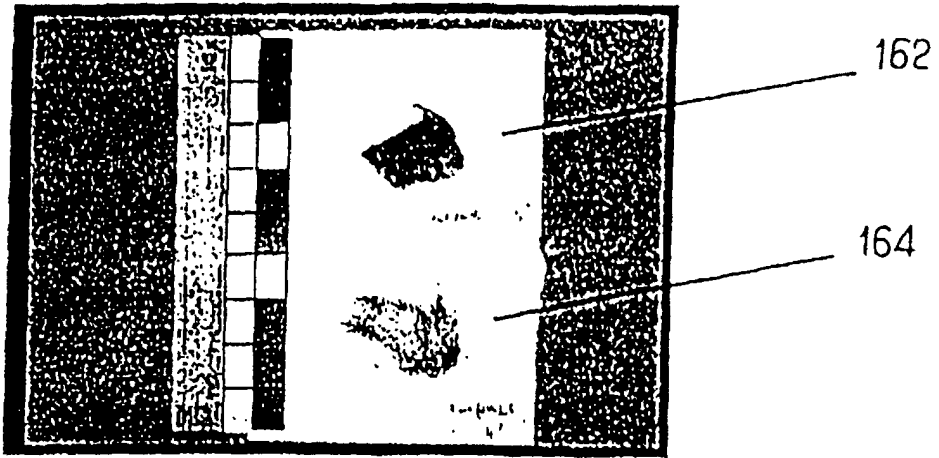
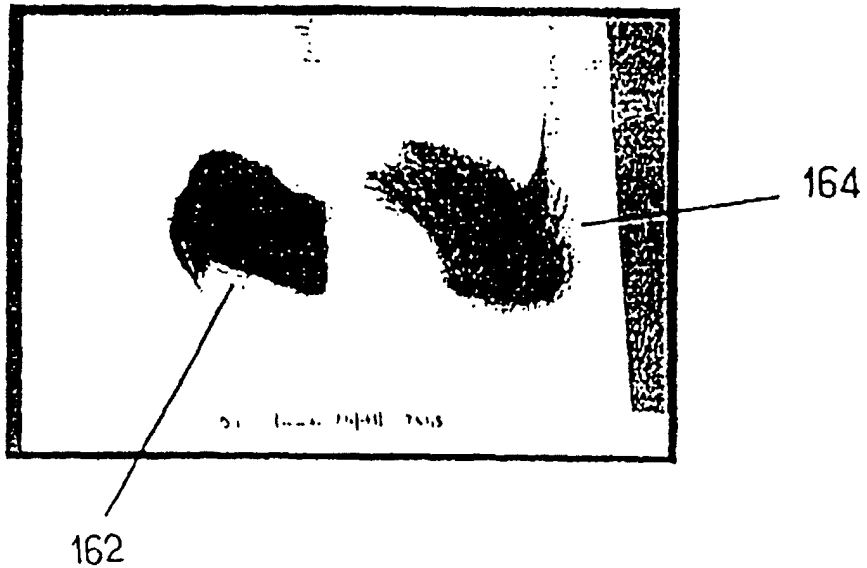


FIG. 9



FIG\_10



FIG\_11