



MD 1836 C2 2002.01.31

REPUBLICA MOLDOVA



(19) Agenția de Stat
pentru Protecția Proprietății Industriale

(11) **1836** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷: C 03 C 3/087

(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. depozit: 97-0222	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
(22) Data depozit: 1995.11.13	2002.01.31, BOPI nr. 01/2002
(31) Nr.: 1000397; 9401891	(85) 1997.06.10
(32) Data: 1995.05.18; 1994.11.11	(86) PCT/NL/95/00389, 1995.11.13
(33) Țara: NL	(87) WO 96/15074, 1996.05.23
(41) Data publicării cererii: 1999.05.31, BOPI nr. 1999.05.31	
(71) Solicitant: HEINEKEN TECHNICAL SERVICES B.V., NL	
(72) Inventatori: SMOUT, Adrianus, BE; LOGGERS, Gerrit, Jan, NL	
(73) Titular: HEINEKEN TECHNICAL SERVICES B.V., NL	
(74) Reprezentant: BABAC Alexandru, MD	

(54) **Sticlă calco-sodică de culoare verde pentru ambalaj alimentar ce absoarbe
radiația ultravioletă și permeabilă pentru lumina vizibilă**

(57) **Rezumat:**

1

2

Invenția se referă la sticla calco-sodică de culoare verde pentru ambalaj alimentar ce absoarbe radiația ultravioletă și permeabilă pentru lumina vizibilă.

Sticla conține, în % mas.: SiO₂ - 50,00...82,50; Al₂O₃ - 0,0001...4,00; CaO - 3,00...25,00; Na₂O - 12,00...25,00; Fe₂O₃ - 2,50...10,00; impurități - ≤5,00, totodată raportul Fe(II)/Fe(II)+Fe(III) constituie 0,05...0,25.

5

Rezultatul constă în absorbția selectivă a radiației ultraviolete de ioni de fier cu valență mixtă.

Revendicări: 6

10

MD 1836 C2 2002.01.31

MD 1836 C2 2002.01.31

3

Descriere:

Invenția se referă la ambalaje pentru produsele alimentare sensibile la radiația ultravioletă, în special la o sticlă calco-sodică verde pentru ambalare ce absoarbe radiația ultravioletă și permeabilă pentru lumina vizibilă.

5 Este cunoscut că radiația ultravioletă, mai precis, radiația cu lungimea unei de aproximativ 400 nm, acționează negativ asupra aromei și gustului produselor alimentare și băuturilor, de exemplu, berii. Acest efect negativ este cauzat de reacția chimică a componentelor sub acțiunea radiației ultraviolete.

Demult este cunoscut că radiația ultravioletă poate fi micșorată utilizând sticla ce conține o cantitate determinată de suplimente, în principal compuși ai metalelor. Până nu demult sticla de culoare verde ce absoarbe radiația ultravioletă, la care se referă și invenția prezentă, era obținută în general prin introducerea în ea a compușilor de crom. Este cunoscută prepararea sticlei calco-sodice de culoare verde, ce absoarbe radiația ultravioletă, având o anumită cantitate de compuși de crom, care după caz pot fi substituiți parțial prin compușii de nichel [1]. Utilizarea în principal a compușilor de crom, similari celor de nichel, tot mai mult și mai mult este considerată mai puțin dorită atât din punct de vedere al cheltuielilor, cât și din cauza influenței metalelor asupra mediului ambiant.

15 Este de asemenea cunoscută utilizarea lavei cu conținut de fier în calitate de supliment la sticla calco-sodică, pentru a obține sticla de culoare verde-întunecat [2]. Însă, prin adăugarea lavei compoziția sticlei se modifică astfel, încât realizarea procesului devine mai complicată, deoarece apare tendința de obținere a unei culori verde-întunecat, aproape de negru.

20 Din literatură este deja cunoscut că sticla de culoare verde-întunecat, ce posedă posibilitate de a absorbi radiația ultravioletă și infraroșie, poate fi obținută prin introducerea în ea a compușilor de fier. Această sticlă deseori se utilizează pentru ferestrele automobilelor, de exemplu rezistente la căldură și lumină. În general, introducerea unei cantități mici de fier, în principal în îmbinare cu o cantitate determinată de alte suplimente, conduce la o majorare neînsemnată a opacității pentru radiație.

25 Cantitatea de compuși de fier în astfel de compoziții de sticlă în general este de cel puțin 2%, mai precis cel puțin 1% din greutatea compoziției.

Astfel de compoziții de sticlă sunt totuși semnificativ permeabile pentru radiația ultravioletă (380 și 400 nm), ceea ce este inadmisibil pentru ambalarea produselor alimentare și băuturilor sensibile la radiație ultravioletă.

30 Din alt aspect, apare problema păstrării permeabilității pentru lumina vizibilă cel puțin parțial, consumatorul având posibilitate de a vedea conținutul ambalajului. Suplimentar, dorința de obține o culoare determinată cel puțin parțial poate contrazice scopului de absorbție a radiației ultraviolete.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în crearea ambalajului pentru produsele alimentare și/sau băuturi, sensibile la radiație ultravioletă, ambalajul fiind fabricat din sticlă calco-sodică de culoare verde, ce nu conține crom și nichel.

35 Problema se rezolvă prin aceea că sticla conține, % mas: SiO_2 - 50,00...82,50; Al_2O_3 - 0,0001...4,00; CaO - 3,00...25,00; Na_2O - 12,00...15,00; Fe_2O_3 - 2,50...10,00; impurități - $\leq 5,00$; raportul $\text{Fe(II)}/\text{Fe(II)}+\text{Fe(III)}$ constituind 0,05...0,25.

40 Surprinzător a fost faptul că sticla calco-sodică conform invenției satisface cerințelor, referitor la absorbția radiației ultraviolete de 380...400 nm, totodată se obține și o culoare verde bună, care suplimentar poate fi ajustată prin selectarea condițiilor de fuziune, de asemenea prin selectarea altor componente ale sticlei.

Suplimentar, datorită selectării poate fi reglat gradul de absorbție în cazul lungimilor de undă indicate, în legătură cu aceasta reiese că cantitatea generală a fierului și raportul Fe(II) la Fe(III) în sticla finită sunt foarte importante pentru obținerea proprietăților dorite în vederea culorii și absorbției radiației ultraviolete sau permeabilității pentru lumina vizibilă.

Preferabil raportul

$$\frac{\text{Fe(II)}}{\text{Fe(II)}+\text{Fe(III)}}$$

în sticlă nu depășește 0,25.

55 Este preferențial, ca cantitatea de Fe(II) să fie, dacă este posibil, cât mai mică, adică să fie mai puțin de 0,15.

MD 1836 C2 2002.01.31

4

În practică, valoarea mai mică de 0,05 este greu de realizat. Cantitatea totală de fier nu trebuie să fie mai mică de aproximativ 2,5% mas. și mai mare de 10,00% mas. din calculul la Fe_2O_3 , deoarece în caz

- 5 contrar efectul lui nu va fi obținut în măsură suficientă. Dacă cantitatea de fier va fi mai mare de 12% mas., calculând la Fe_2O_3 , sticla va avea o grosime de 2 mm, care o va face permeabilă pentru lumina vizibilă.

În tabelul prezentat mai jos transmitanța (T) la 380 și 400 nm este prezentată în formă de funcție de conținut al fierului, măsurat în sticla calco-sodică cu grosimea de aproximativ 2 mm.

Conținut de Fe, % mas.	% T_{380}	% T_{400}
2	25	54
3,5	5	22
5	0	5
6,5	0	2
8	0	0

- 10 Este cunoscută examinarea teoretică a echilibrului între Fe(II) și Fe(III) [Society of Glass Tehnology 22, 1938, p. 372-389], fiind realizată și examinarea cantității de fier conținut în sticla calco-sodică, care este de la 0,002 până la 12,5 % mas. calculate în formă de Fe_2O_3 . Însă în această examinare nu sunt indicate proprietățile sticlei în vederea absorbției radiației ultraviolete sau în vederea utilizării acestei sticle în scopuri de ambalare.

- 15 Reglarea culorii sticlei poate fi de asemenea realizată prin selectarea gradului de oxido-reducere a materialelor inițiale. Astfel, gradul de oxido-reducere parțial determină raportul Fe(II)/Fe(III), încât culoarea poate fi reglată prin adăugarea componentelor, ce influențează asupra acestei valori. Specialiștilor de înaltă calificare din acest domeniu le sunt cunoscute suplimentele corespunzătoare. În calitate de materie primă pot fi utilizate deșeurile din sticlă bătută, cu condiția că ea nu conține metale grele nedorite. Însă prezența hârtiei și a altor agenți de poluare organici pot influența asupra raportului Fe(II)/Fe(III) și să modifice culoarea într-o direcție nedorită.

- 20 Ambalajul conform invenției pe de o parte se deosebește prin transmitanța la 380 nm având grosimea sticlei de ordinul 2 mm, fiind <5%, și în particular <1%, și la 400 nm, fiind <20%, în particular <5%, iar mult mai preferențial <1%, totodată în practică aceasta semnifică că ambalajul absoarbe complet sau aproape complet radiația ultravioletă, în timp ce pe de altă parte, în mare măsură este permeabil pentru lumina vizibilă, sticla având culoare verde. Aceasta semnifică că lungimea de undă predominantă a sticlei cu ușurință poate să se situeze în gama aproximativ de la 500 până la 565nm. Fără îndoială, de asemenea culoarea poate fi determinată pe baza sistemului CIE-Lab. Incepand cu măsurările pe sticlă permeabilă cu grosimea de aproximativ 2 mm pe un fond de culoare albă cu $L^*=98,89$, $a^*=-0,06$ și $b^*=0,02$, cu sursa de lumină D65, cu unghiul de observații de 2° , în spectrometrul BYK-Gardner, sistemul automat TCM 8800 de spectrografie a luminii, în condiții conform standardului CIE-Lab culoarea va fi determinată în modul următor:

$$L^*=0...80, \quad a^*=0...-35, \quad b^*=-10...+55$$

- 35 Ambalajul conform invenției este bazat pe sticla calco-sodică, care posedă avantajul costului redus. Aceasta în particular poate avea semnificație pentru sticla, care este utilizată numai o dată, iar apoi se prelucrează. Specialiștii din acest domeniu cunosc componentele sticlei cu compoziție calco-sodică.

- Conform invenției practic nu se folosește cromul, vanadiul, nichelul și cobaltul; cum s-a menționat deja, aceasta este important din punct de vedere al costului și influenței asupra mediului ambiant. Fără îndoială, când ambalajul trebuie să fie valabil pentru o singură utilizare, lipsa acestor metale posedă o importanță mare. Suplimentar, sticla nu trebuie să conțină staniu și arseniu, deoarece prezența în sticlă a acestor substanțe este nedorită datorită influenței lor asupra mediului ambiant. În această privință trebuie de remarcat că în legătură cu invenția prezentă sunt făcute referințe la utilizarea metalelor, totuși aceste metale se vor conține în sticla gata în formă de compuși, în particular în formă de oxizi.

- În general este preferabil ca sticla să conțină:

- 45 2,5-10% mas. fier, calculat în formă de Fe_2O_3 ;

50-82,5% mas. SiO_2 ;

12-25% mas. de oxid al metalului alcalin;

2,5-25% mas. de metal alcalin teros;

0-4% mas. de oxid de aluminiu;

- 50 0-5% mas. de substanțe, ce se conțin într-o cantitate neînsemnată.

Cantitatea fierului preponderent se află în gama de la 2,75 până la 8% mas. În calitate de componente, ce se conțin într-o cantitate neînsemnată, pot fi utilizate diferite suplimente, care influențează asupra

MD 1836 C2 2002.01.31

5

unui șir de particularități (culoare, raportul Fe(II)/Fe(III), particularitățile legate de fuziune etc.). Drept exemple a astfel de componente sunt manganul și titanul.

5 Conținutul de natriu trebuie să fie cel puțin 12% mas., deoarece la micșorarea cantității lui posibilitatea realizării procesului devine tot mai puțin satisfăcătoare, datorită sporirii tenacității. Conținutul aluminiului nu trebuie să depășească 4% din greutate. În cazul când această valoare este mai mare tenacitatea mnificativ se mărește, în consecință este imposibil de a prepara sticla în condițiile obișnuite în formă de produs acceptabil. Trebuie de menționat că adăugarea unei cantități determinate de lavă [2], ce aduce la conținutul de fier cel puțin de ordinul 2,5% din greutate, asigură conținutul de aluminiu de ordinul 4,5% din greutate și conținutul de natriu de ordinul 10% din greutate.

10 Ambalajul conform invenției este fabricat prin procedeul, care este obișnuit pentru prepararea sticlei, prin fuziunea componentelor în cuptor în așa condiții că se obține gradul dorit de oxidare a fierului. Conform invenției devine important gradul de debitare a aerului în procesul fuziunii. Prin dirijarea ei (debitării) parțial este posibil de a influența asupra raportului dintre fierul cu valența doi și fierul cu valența trei.

15 Ambalajul este admis pentru contactul cu produsele alimentare și băuturi, de exemplu băuturi răcoritoare, băuturi alcoolice și sucuri din fructe. În particular, ambalajul este prielnic în calitate de sticle pentru bere, deoarece berea sub acțiunea radiației ultraviolete își înrăutățește calitățile.

Invenția va fi lămurită prin exemplele aduse mai jos.

20 Sticla calco-sodică va fi preparată prin fuziune în mediu aerian la temperatura de cca 1450°C, a următoarelor componente:

74,5 părți de nisip;

24,5 părți de carbonat de natriu;

20,0 părți de carbonat de calciu;

3,1 părți de hidroxid de aluminiu;

25 fier în formă de Fe₂O₃ în cantități variabile.

Se obține următoarea compoziție de bază a sticlei:

SiO₂ - 73% din greutate

Na₂O - 14% din greutate

CaO - 11% din greutate

30 Al₂O₃ - 2% din greutate

Fe₂O₃ - în cantități variabile.

În tabel transmitanța (T) la 380, 400, 500 și 600 nm, precum și culoarea sunt aduse în formă de funcție de cantitate de fier.

%Fe ₂ O ₃	%T ₃₈₀	%T ₄₀₀	%T ₅₀₀	%T ₆₀₀	L*	a*	b*
2	25	54	73	72	79	-13	13
3,5	5	22	81	52	59	-15	25
5	0	5	30	35	39	-11	31
6,5	0	2	14	20	20	-4,5	25
8	0	0	5	10	6,3	-0,2	8,3

35

MD 1836 C2 2002.01.31

6

(57) Revendicări:

- 5 1. Sticlă calco-sodică de culoare verde pentru ambalaj alimentar ce absoarbe radiația ultravioletă și permeabilă pentru lumina vizibilă, care conține SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , Na_2O , Fe_2O_3 , impurități, **caracterizată prin aceea că** componentele indicate se conțin în următorul raport, % mas.:
- | | |
|--------------------------|---------------|
| SiO_2 | 50,00...82,50 |
| Al_2O_3 | 0,0001...4,00 |
| CaO | 3,00...25,00 |
| 10 Na_2O | 12,00...25,00 |
| Fe_2O_3 | 2,50...10,00 |
- impurități $\leq 5,00$, totodată raportul $\text{Fe(II)}/\text{Fe(II)}+\text{Fe(III)}$ constituie 0,05...0,25.
2. Sticlă conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** raportul $\text{Fe(II)}/\text{Fe(II)}+\text{Fe(III)}$ nu depășește 0,15.
- 15 3. Sticlă conform revendicării 1 sau 2, **caracterizată prin aceea că** transmitanța ei pentru radiația 380 nm la grosimea sticlei de 2 mm constituie $< 5\%$, de preferință $< 1\%$.
4. Sticlă conform revendicărilor 1-3, **caracterizată prin aceea că** transmitanța ei pentru radiația 400 nm la grosimea sticlei de 2 mm constituie $< 20\%$, de preferință $< 5\%$.
- 20 5. Sticlă conform revendicărilor 1-4, **caracterizată prin aceea că** conținutul fierului calculat ca Fe_2O_3 constituie 2,75... 8,00 % mas.
6. Sticlă conform revendicărilor 1-5, **caracterizată prin aceea că** este liberă de crom, nichel, cobalt, vanadiu, arsen și staniu.

25

(56) Referințe bibliografice:

1. EP 261725 A
2. JP 01065044 A

Șef Secție:

GUȘAN Ala

Examinator:

ȘURGALSCHI Ecaterina

Redactor:

ANDRIUȚĂ Victoria

RAPORT DE DOCUMENTARE

(21) Nr. depozit: 97-0222	(85) Data fazei naționale PCT: 1997.06.10
(22) Data depozit: 1995.11.13	(86) Cerere internațională PCT: PCT/NL/95/00389, 1995.11.13
Prioritatea invocată : (31) nr.: 1000397; 9401891 (32) data : 18.05.1995; 11.11.1994 (33) țara : NL (51) Int. Cl. (7) : C 03 C 3/087 Alți indici de clasificare: (54) Titlul : Ambalaj absorbant de radiație ultravioletă (71) Solicitantul : Heineken Technical Services B.V., NL Termeni caracteristici : a) limba română: b) limba engleză:	
I. Minimul de documente consultate (sistemul clasificării și indici de clasificare Int. Cl.- 7)	
C 03 C 3/087	
II. Literatura tehnico-științifică consultată adăugător la minim de documentație (autori, titluri, editura, țara și data publicării)	
Conform raportului de documentare internațional, p. 30	
III. Baze de date electronice consultate (denumirea BD și termen de documentare)	

MD Perioada 1993...2001 brevete, cereri BI, cereri MU, certificate MU
 OEA Perioada 1996...2001 brevete, cereri BI
 Raport de documentare internațional, p. 30, 19-20

IV. Documente considerate ca relevante		
Categoria*	Date de identificare ale documentelor citate si indicarea pasajelor pertinente	Numărul revendicării vizate
A	1. EP 0261725	1
A	2. SU 1404479 A1	1
A	3. JP 65044 A	1
A	4. US 5240886 A	1
A	5. EP 599116 A	1
☐ Documentele următoare sunt indicate în continuare a rubricii IV		☐ Informația referitoare la brevete paralele se anexează
* categoriile speciale ale documentelor consultate:		P - document publicat înainte de data depozitului național reglementat dar după data priorității invocate
A - document care definește statutul general al tehnicii		T - document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria care conține baza invenției
E - document anterior dar publicat la data de depozit		X - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu

național reglementar sau după aceasta data	poate fi considerată nouă sau implicând activitate inventivă
L - document care poate pune în discuție data priorității invocate, poate contribui la data publicării altor divulgări sau pentru un motiv expres (se va indica motivul)	Y - document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fi considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe alte documente de aceeași natură, aceasta combinație fiind evidentă pentru o persoană de specialitate
O - document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expunere sau orice altă	& - document care face parte din aceeași familie de documente
Data efectuării de documentare	2001.11.06
Examinatorul	Șurgalschi Ecaterina

RAPORT DE DOCUMENTARE

Informația referitoare la brevete paralele		(21) Nr. depozit:	
Date de identificare ale documentelor citate în raport	Data publicării	Brevete paralele	Data publicării
1	2	3	4