

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 436**

51 Int. Cl.:
C23C 28/02 (2006.01)
C23C 18/31 (2006.01)
C25D 3/60 (2006.01)
C25D 5/42 (2006.01)
E03B 7/09 (2006.01)
C23F 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09425373 .9**
96 Fecha de presentación: **25.09.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2309030**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.04.2011**

54 Título: **Procedimiento de reducción de la cantidad de plomo liberada por los componentes de un sistema de agua de bronce y latón en líquidos destinados al consumo humano**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

73 Titular/es:
Gruppo Cimbali S.p.A.
Via A. Manzoni, 17
20082 Binasco (MI), IT

72 Inventor/es:
Volonte, Claudio y
Carrera, Stefano

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 382 436 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de reducción de la cantidad de plomo liberada por los componentes de un sistema de agua de bronce y latón en líquidos destinados al consumo humano

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de reducción de la cantidad de elementos perjudiciales para la salud humana, particularmente plomo, que son liberados por los componentes de un sistema de agua realizado en aleaciones de metales, tales como bronce y latón, cuando entran en contacto con líquidos destinados a la preparación de bebidas para el consumo humano. Los componentes del sistema de agua son tubos, conectores, grifos, válvulas y calderas, que se usan normalmente en sistemas de tuberías y en la construcción de máquinas para la preparación de
10 bebidas para uso humano, tales como, por ejemplo, máquinas dispensadoras y de café, que incluyen también la dispensación tanto de leche fría como caliente y la preparación de infusiones, tales como, por ejemplo, té y manzanilla.

Los líquidos procesados en estas máquinas y destinados para el consumo humano deben satisfacer normas estrictas que imponen ciertos límites a las cantidades permitidas de materiales que son perjudiciales para la salud humana, entre los que están el plomo y el níquel.

15 Tal como se conoce, los componentes de los sistemas de agua indicados anteriormente están realizados, normalmente, en bronce o latón, que son aleaciones de cobre y estaño y de cobre y zinc, respectivamente.

También se conoce que hay un porcentaje de plomo presente en estas aleaciones, ya que el plomo se añade a la aleación de cobre para hacer que el material sea más trabajable.

20 La adición de plomo a las aleaciones de cobre y zinc y de cobre y estaño conduce al riesgo de que, durante el uso de los sistemas de agua de los que forman parte, los componentes realizados en las aleaciones puedan liberar plomo en los líquidos, aunque en cantidades mínimas y muy variables, y el plomo puede ser ingerido, a continuación, por el consumo de las bebidas realizadas con los líquidos.

Debido a que el elemento indicado anteriormente es considerado como muy perjudicial para la salud humana, con el tiempo, se han establecido normas cada vez más rigurosas y más estrictas que nunca, con el objetivo de limitar considerablemente su presencia en las bebidas.

25 En Europa, la norma a la que se hace referencia es la CE Nº 1935/2004.

En Estados Unidos de América, por el contrario, es la norma NSF (National Sanitation Foundation) 4, que impone unos límites muy bajos para la concentración de plomo (no superior a 15 µg/l), que son difíciles de conseguir, excepto por procedimientos de limpieza de los componentes del sistema de agua; estos procedimientos son económicamente desventajosos, en particular cuando se consideran en relación con la naturaleza de los componentes del sistema de agua y su uso.
30

Según una técnica conocida, con el fin de limitar los problemas resultantes de la migración de plomo desde los componentes del sistema de agua a los líquidos que pasan a través de los mismos, se ha propuesto reducir la cantidad de plomo libre que está presente en la aleación de cobre con la cual están realizados los componentes.

35 Los ejemplos de esta técnica, que puede definirse como eliminación de plomo, se describen en los documentos EP-A-1.134.306 y US-A-5.958.257. Según esta técnica anterior, los componentes del sistema de agua son sometidos a lavado en un baño que contiene un ácido carboxílico.

40 En la práctica, sin embargo, se ha encontrado que, aunque simplemente lavando los componentes se reduce considerablemente la cantidad de plomo que es transferida a los fluidos en el interior de los componentes del sistema de agua desde la aleación basada en cobre en la que están realizados, esto no es suficiente para prevenir la migración del plomo libre residual.

45 Por ejemplo, debido a que, como es sabido, los fenómenos físicos y químicos se ven afectados por la temperatura, un componente del sistema de agua que es sometido a un tratamiento de eliminación de plomo, tal como se describe en el documento US-A-5.958.257 o, por ejemplo, en el documento EP 1.134.306, puede proporcionar una transferencia por debajo del límite máximo permisible, si es usado a las temperaturas normales para una tubería de agua municipal, mientras que este límite puede ser excedido si el mismo componente es usado en un aparato caracterizado por temperaturas de funcionamiento considerablemente más altas, tales como, por ejemplo, las presentes en una máquina de café.

50 Se ha encontrado que la operación de eliminación de plomo, mediante lavado en un baño que contiene ácido carboxílico, conduce a una microporosidad en la superficie del componente, la cual favorece todavía una migración considerable del plomo libre residual adicional desde las capas más internas del material hacia los líquidos que pasan a través del componente.

Puede conseguirse una marcada reducción en la transferencia de plomo mediante la deposición de una capa de níquel mediante un procedimiento electrolítico o mediante un procedimiento químico.

Un revestimiento de estaño produce también una protección eficaz contra la transferencia de plomo. Sin embargo, debido a la naturaleza del estaño, un revestimiento de este tipo se caracteriza por una durabilidad insatisfactoria.

- 5 En relación con un revestimiento de níquel, aunque, por un lado, reduce la transferencia de plomo en una manera satisfactoria, por otro lado, introduce el problema de que excede los límites permisibles para la transferencia de níquel.

Para prevenir que se exceda esta transferencia, se ha desarrollado una aleación particular, que comprende, entre otras cosas, níquel y estaño, y que tiene una resistencia superficial que se aproxima todavía a la de níquel, pero que, al mismo tiempo, limita la transferencia de níquel en virtud de la presencia de latón.

- 10 Sin embargo, esta aleación tiene una limitación, ya que solamente puede ser depositada electroquímicamente y, por lo tanto, con una pobre penetración en los conductos internos de algunos componentes. Por lo tanto, no puede ser usada efectivamente sola para constituir el revestimiento de los componentes, aunque ya hayan sido sometidos a operaciones de eliminación de plomo.

- 15 Otra técnica conocida es la de revestir los componentes de bronce o latón del sistema de agua con una composición que contiene nitrato de bismuto, que es aplicado por inmersión en un baño que lo contiene, con la esperanza de que el revestimiento pueda prevenir la migración de los átomos de plomo a través de la superficie revestida por medio de la cual los componentes contactan con el líquido.

Un ejemplo de esta técnica se describe en el documento US-A-5.544.859.

- 20 En la práctica, sin embargo, esta técnica no asegura una impermeabilidad a la migración de plomo, o posiblemente de níquel, con el tiempo, ya que el revestimiento se desgastará con el tiempo, mucho antes del final de la vida útil media de los componentes.

- 25 El objeto de la presente invención es resolver el problema de la migración de plomo desde los componentes del sistema de agua, tales como tubos, grifos, conectores y calderas, realizados en aleaciones basadas en cobre, al interior de los líquidos que pasan a través de los mismos, para satisfacer, de manera efectiva, los requisitos de las normas sanitarias europeas (Reglamento CE N° 1935/2004) y de los de los Estados Unidos (NSF 4), en una manera duradera y económicamente ventajosa.

Este objeto se consigue mediante el procedimiento de la reivindicación 1 adjunta, destinada a ser incorporada a la presente memoria, por referencia.

- 30 Según la invención, los componentes del sistema de agua, que están realizados en latón o en bronce, y que están destinados a ser sometidos a los flujos de líquidos para bebidas para uso humano, son sometidos a un tratamiento preliminar para reducir la cantidad de plomo libre contenido en los mismos.

Este tratamiento puede estar constituido por una etapa de lavado en un baño que contiene un ácido carboxílico, en particular, ácido acrílico.

- 35 Después de esta etapa, los componentes son sometidos a un revestimiento con una capa de estaño que, preferentemente, es depositada químicamente sin el uso de electricidad, para conseguir un espesor de entre 2 y 4 µm.

Se ha encontrado que la capa de estaño conduce a un sellado sustancial de la porosidad intrínseca del material y de la porosidad que se crea como resultado del tratamiento preliminar de eliminación de plomo realizado en la primera etapa del procedimiento, que ha demostrado ser útil a pesar de los problemas expuestos anteriormente.

- 40 La etapa de deposición química de estaño es seguida por una etapa de revestimiento superficial por medio de la cual la capa de estaño es revestida mediante deposición electrolítica de una aleación metálica de estaño y níquel.

Se ha encontrado que, además de complementar y reforzar la protección contra la transferencia de plomo, la deposición de la capa de revestimiento, preferentemente de un espesor de entre 2 y 4 µm, confiere una resistencia adecuada sobre la capa de estaño subyacente, mejorando su efectividad a largo plazo.

- 45 Según la invención, la aleación de metal para revestir la capa de estaño comprende níquel y estaño, preferentemente en proporciones de aproximadamente el 35% de níquel y el 65% de estaño.

Ensayos realizados sobre muestras de componentes de sistemas de agua, tratados mediante el procedimiento según la invención, y sobre muestras correspondientes de componentes tratados mediante los procedimientos de la técnica anterior, han demostrado que el procedimiento según la invención reduce considerablemente la migración de elementos de plomo desde los componentes del sistema de agua hacia los líquidos que pasan a través de los mismos,

hasta el punto de reducir esa migración sustancialmente a cero, cumpliendo completamente las normas sanitarias que están en vigor, tal como puede observarse a partir de los ejemplos proporcionados más adelante.

Ejemplo 1

5 Una caldera del tipo que puede usarse en las máquinas de café profesionales, con una capacidad de aproximadamente 2,9 litros, construida con componentes soldados a componentes de latón, fue sometida a una etapa de decapado y aclarado convencional.

A continuación, fue llenada con 1,7 litros de agua, a la que se había añadido una pequeña cantidad de ácido clorhídrico para aumentar su agresividad, reduciendo su pH a un valor de 5.

10 La caldera, llenada de esta manera, fue mantenida durante 24 horas a una presión relativa de vapor saturado de 1,2 bar, correspondiente a una temperatura de 122,6 °C, para reflejar las condiciones de trabajo que se esperan para este componente que, en una máquina de café, es el componente que es sometido al mayor estrés térmico.

Al final del período indicado anteriormente, el agua contenida en la caldera fue analizada mediante el procedimiento de espectroscopía de absorción atómica APAT CNR IRSA, por medio de un horno de grafito.

Se encontró un contenido de plomo de 10,72 µg/l.

Ejemplo 2

Una caldera, con componentes de cobre soldados a componentes de latón, como en el Ejemplo 1, fue sometida a una etapa de decapado y lavado convencional, que fue seguida por una etapa de eliminación de plomo mediante inmersión en un baño que contenía ácido acrílico. Después del secado, la caldera fue llenada y sometida al mismo tratamiento térmico que el descrito en el Ejemplo 1.

20 Al final del período de tratamiento, un análisis del agua, realizado por el mismo aparato que en el Ejemplo 1, detectó un contenido de plomo de 2,154 µg/l.

Ejemplo 3

25 Una caldera, con componentes de cobre soldados a componentes de latón, como en los Ejemplos 1 y 2, fue sometida, después del decapado, aclarado y eliminación de plomo, a un revestimiento electrolítico con una aleación que comprendía níquel y estaño.

Después del tratamiento térmico, tal como se describe en los Ejemplos 1 y 2, el agua fue analizada por el mismo aparato que en los Ejemplos 1 y 2, dando como resultado la presencia de 1,423 µl de plomo.

Ejemplo 4

30 Una caldera, con componentes de cobre soldados a componentes de latón, como en los ejemplos precedentes, del tipo usado particularmente en máquinas de café expreso, fue sometida, después de la etapa de eliminación de plomo, a un tratamiento para la deposición química de estaño, para conseguir una capa cuyo espesor variaba entre 2 y 4 µm. Una deposición electroquímica de una aleación que comprendía níquel y estaño fue realizada sobre la capa de estaño, formando una capa cuyo espesor que variaba entre 2 y 4 µm.

Cada etapa de deposición fue seguida por una etapa de lavado en agua y secado.

35 Después de un llenado con agua suplementada con ácido clorhídrico y un tratamiento térmico, tal como se ha indicado en los ejemplos anteriores, un análisis del agua, realizado por el mismo aparato que en los ejemplos anteriores, detectó una cantidad de plomo no mayor de 0,075 µg/g, siendo este valor el límite de detectabilidad del aparato de análisis usado.

Ejemplo 5

40 Una caldera, realizada enteramente en latón, y que tenía la misma capacidad que las calderas usadas en los ejemplos anteriores, fue sometida a los mismos tratamientos de eliminación de plomo, deposición química de una capa de estaño y revestimiento de la misma mediante deposición electrolítica de una capa de aleación que contenía níquel y estaño, para proporcionar espesores de capa según se indican en el Ejemplo 4.

Cada etapa de deposición fue seguida por una etapa de lavado en agua y secado.

45 Después de un llenado con agua suplementada con ácido clorhídrico, para ajustar el pH a un valor de 5, y un tratamiento térmico, tal como se ha indicado en los ejemplos anteriores, un análisis del agua, realizado con el mismo aparato usado en los ejemplos anteriores, detectó una cantidad de plomo no mayor de 0,075 µg/l, siendo éste el límite

de detectabilidad del aparato de análisis usado.

Los resultados de los ensayos pueden resumirse en la tabla siguiente.

COMPONENTE	Plomo ($\mu\text{g/l}$)
Caldera Ej. 1	10,72
Caldera Ej. 2	2,154
Caldera Ej. 3	1,423
Caldera Ej. 4 y 5	<0,075*

5 Puede observarse, a partir de estos resultados, que un componente del sistema de agua, tal como, por ejemplo, una caldera para su uso en máquinas de café, realizado en componentes de cobre soldados a componentes de latón, así como una caldera realizada enteramente en latón, cuando son tratados según el procedimiento según la invención, conducen a una transferencia de plomo al agua con una cantidad de menos de 0,075 $\mu\text{g/l}$, cumpliendo ampliamente las normas sanitarias que están actualmente en vigor y que limitan esta cantidad a valores no mayores de 15 $\mu\text{g/l}$.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de reducción de la cantidad de plomo liberada por los componentes de un sistema de agua, realizados en aleaciones metálicas que contienen plomo, cuando están en contacto con líquidos destinados a la realización de bebidas para uso humano, que comprende al menos las etapas secuenciales siguientes:
- 5 - reducción preliminar de la cantidad de plomo contenido en el material que constituye los componentes,
- revestimiento de los componentes tratados de esta manera, al menos en la superficie que entrará en contacto con los líquidos, mediante la deposición de una capa de estaño,
- revestimiento de los componentes del sistema de agua, al menos en su superficie que ha sido tratada mediante la deposición de la capa de estaño, mediante la deposición electrolítica de una aleación metálica de revestimiento.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la reducción preliminar de la cantidad de plomo contenido en el material que constituye los componentes comprende la inmersión de los componentes en un baño que contiene al menos un ácido carboxílico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la deposición de una capa de estaño es realizada químicamente.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que la capa de estaño tiene un espesor de entre 2 y 4 μm .
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la aleación metálica de revestimiento, a ser depositada electrolíticamente sobre la capa de estaño, es una aleación metálica que comprende níquel y estaño.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que la aleación metálica de revestimiento comprende el 35% de níquel y el 65% de estaño.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el revestimiento comprende una aleación metálica de revestimiento que tiene un espesor de entre 2 y 4 μm .
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** incluye una etapa de lavado de los componentes del sistema de agua, tras la finalización de cada etapa de deposición.
- 25 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material que constituye los componentes del sistema de agua es bronce.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material que constituye los componentes del sistema de agua es latón.
- 30 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material que constituye los componentes es cobre soldado a latón.