



Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 32 b, 23/00

Zgłoszono: 08.XI.1963 (P 102 945)

Pierwszeństwo: 10.XI.1962 dla zastrz. 1, 3-5
26.III.1963 dla zastrz. 4 i 6
Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C 03 c 23/00

Opublikowano: 28.II.1967

UKD 666.1.05

Twórca wynalazku
i
właściciel patentu

Dr Erich Sälzle, Regensburg (Niemiecka Republika
Federalna)

**Sposób polerowania przedmiotów ze szkła przez zanurzenie
w kąpeli polerowniczej z kwasu siarkowego, zawierającego
kwas fluorowodorowy**

1

Polerowanie przedmiotów ze szkła kryształowego zwłaszcza z ołowianego szkła kryształowego, dotychczas odbywa się za pomocą wodnych roztworów kwasu siarkowego zawierającego kwas fluorowodorowy w koszach o wielkich okach z miedzi lub sztucznego tworzywa, przy czym kosze wypełnione przedmiotami przeznaczonymi do polerowania, najpierw zanurza się równomiernie do kąpeli polerowniczej a następnie wyjęte z tej kąpeli zanurza się do gorącej kąpeli wodnej.

W kąpeli wodnej zmywa się produkty reakcji, powstałe w kąpeli polerowniczej przylegające do powierzchni szkła. Często jest rzeczą konieczną czynność tę powtarzać, aż do osiągnięcia pożądanego połysku na powierzchni i krawędziach szlifów przedmiotów polerowanych. Przy tym sposobie nie można uniknąć przenoszenia znacznej ilości wody z kąpeli wodnej do kąpeli polerowniczej przez co obniża się czynność polerowania i koncentracji kąpeli polerowniczej a więc jej skuteczność (aktywność). Dlatego też konieczne jest kąpiel polerowniczą od czasu do czasu z powrotem podnieść do najkorzystniejszego stężenia przez dodatek kwasu fluorowodorowego i (albo) kwasu siarkowego.

Przy czym należy jednak uwzględnić fakt, że w miarę przedłużania się procesu polerowania objętość kąpeli polerowniczej znacznie się powiększa. Jest konieczne w pewnych odstępach czasu znaczne ilości cieczy usunąć z kąpeli po-

2

lerowniczej i odrzucić jako kwas zużyty, względnie przerobić go. Kąpiel musi być potem odnowiona. To oznacza, że wykorzystanie kwasu fluorowodorowego i siarkowego w kąpeli polerowniczej jest stosunkowo niedostateczne i z tego powodu zużycie kwasu jest znaczne.

Przeróbka wysoko stężonych i zawierających fluor zużytych kwasów odpadowych nastęrcza wiele trudności i wymaga dużych kosztów, dlatego też zużyte kwasy często odprowadzane są do rzek. To są wady zarówno technologiczne jak również gospodarcze znanego sposobu polerowania. Również znaczne ilości wody z płukania zawierające kwas fluorowodorowy i siarkowy są tracone.

Wynalazek dotyczy sposobu polerowania przedmiotów ze szkła kryształowego lub ołowiowego szkła kryształowego, przy którym nie występują trudności i wady znanego sposobu polerowania i który pozwala otrzymać bez braków polerowane szklane przedmioty w sposób bardzo ekonomiczny, bez konieczności kosztownej przeróbki produktów odpadowych.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku stosuje się znaną kąpiel polerowniczą z kwasu siarkowego zawierającego kwas fluorowodorowy, którego zawartość wynosi 5-10%, jednak produktów reakcji nie spłukuje się wodą, lecz przedmioty powleczone produktami reakcji zanurza się w kąpeli z kwasu siarkowego, którego stężenie jest tak wysokie, że kwas działa odciągająco na wodę.

oczyszczeniu, zawartość soli w kąpielu kwasu siarkowego wynosi na ogół poniżej 1/10⁰/.

Po powtórnym zanurzeniu przedmiotów polerowanych w kąpielu polerowniczej a następnie w kąpielu z kwasu siarkowego i osiągnięciu pożądanego połysku na powierzchniach i krawędziach, wystarczy polerowane przedmioty spłukać jednorazowo wodą i następnie osuszyć.

Jeśli kąpiel polerownicza jest wzbogacona solami to znaczy produktami reakcji, to działanie polerujące kąpeli jest niedokładne.

Według znanego sposobu polerowania również sole dają się tylko z trudem usunąć albo w ogóle nie dają się rozpuścić lub zmyć w zwykłej kąpielu wodnej, przez co utrudniona jest czynność polerowania. W przeciwieństwie do tego udaje się usuwać powłokę solną z przedmiotów polerowanych zgodnie z wynalazkiem w kąpielu kwasu siarkowego również przy całkowitym nasyceniu kąpeli polerowniczej produktami reakcji. Odnowienie kąpeli polerowniczej na skutek tego wzbogacenia w sole które w znanych sposobach zmuszają również do ich odnowienia, w sposobie według wynalazku nie jest konieczne.

Jeśli porównać zużycie kwasów w znanych sposobach i zużycie w sposobie według wynalazku to okazuje się, że zgodnie z wynalazkiem w porównaniu z dotychczas znanymi sposobami polerowania oszczędność kwasu siarkowego wynosi 80 do 85% i kwasu fluorowodorowego — 45 do 60% i odpad zużytego kwasu siarkowego albo nie nastąpi albo stężenie właściwe uzyska się przez odparowanie wody.

Dalej udało się stwierdzić, że przy zawartości w kąpielu polerowniczej różnych soli metali ciężkich, zwłaszcza chlorków i siarczanów żelaza, siarczanu cynkowego, siarczanu miedziowego, siarczanu srebrowego, nadmanganianu potasowego, kwasu chromowego lub również nadtlenku wodoru tworzy się powłoka solna, która tak słabo przylega do powierzchni szkła, że już przy poruszeniu przedmiotów polerowanych w kąpielu polerowniczej, w znacznym stopniu odpada.

Na skutek tego w czasie czynności zanurzenia do kąpeli polerowniczej można osiągnąć daleko posunięte polerowanie tak, że liczba zmiennych czynności to jest zanurzenia do kąpeli polerowniczej i do kąpeli kwasu siarkowego może być znacznie zmniejszona. W wyjątkowych przypadkach jest nawet możliwe osiągnąć wystarczający i bezbłędny połysk przez jednorazowe zmienne czynności. Mechanizm działania tych dodatków nie jest w pełni wyjaśniony, jednak można przyjąć, że chodzi o działanie powierzchniowe i zjawisko zaktywowania.

Wynika stąd, że zmniejszenie liczby koniecznych zmiennych czynności tego rodzaju prowadzenia procesu, zgodnie ze sposobem według wynalazku wykazuje jeszcze dalsze dodatkowe doniosłe gospodarcze korzyści. Tak więc wydatki na odciąganie i przerób oparów zawierających fluor, wydzielających się z kąpeli kwasu siarkowego i regeneracjom związków fluoru dla ponownego zastosowania ich do kąpeli polerowniczej można zredukować do minimum, zdolność

przeróbca tych kąpeli polerowniczych wybitnie wzrasta, kwasy w kąpielu polerowniczej i kąpielu kwasu siarkowego są lepiej wykorzystane i przy odpowiednim prowadzeniu procesu optymalne stężenie w obu kąpielach może być utrzymane bez specjalnych dodatkowych operacji technologicznych.

Wprawdzie jeśli przy mechanicznym polerowaniu powierzchni szklanych znane było dodawanie tego rodzaju soli metali do środków polerujących, to nie można było wyciągać żadnych wniosków co do polerowania przez zanurzenie, ponieważ między mechanicznym polerowaniem i zastosowaną do tego celu zawieszoną a między sposobem chemicznego polerowania za pomocą kwasu siarkowego, zawierającego kwas fluorowodorowy nie ma żadnych zbieżności.

Ustalona do zastosowania zawartość dodatków soli metali ciężkich zależy od składu i powierzchni szkła przeznaczonego do polerowania. Należy również uwzględnić rodzaj pożądanego połysku. Jeśli zastosować wysokie stężenie dodatków, to przy minimalnej liczbie zmiennych czynności osiąga się kontury o bardzo ostrych krawędziach. Obróbka w kąpielu kwasu siarkowego jest wtedy właściwie tylko konieczna aby również wypolerować te miejsca przedmiotów, którymi bezpośrednio stykają się ze sobą względnie przylegają do zbiornika.

Przy stężeniu powyższych dodatków nie otrzymuje się tak dobrych krawędzi i połysk odpowiada połyskowi uzyskiwanemu dawniej w znany sposób.

Liczba koniecznych zmiennych czynności zanurzenia w kąpielu polerowniczej i w kąpielu kwasu siarkowego na ogół obniża się wraz ze zwiększającym się stężeniem dodatków. Zasadniczo więc jest możliwe uzyskać pożądaną połysk już przez jednokrotne zanurzenie w kąpielu polerowniczej, jednak w takim przypadku kierowanie procesem polerowania jest szczególnie trudne tak, że w praktyce, w dogodny sposób pracuje się z tego powodu przy niższych stężeniach dodatków przy zastosowaniu częstszych zmiennych czynności zanurzenia. Po ostatnim zanurzeniu w kąpielu polerowniczej, przedmioty polerowane zanurza się jak wyżej w kąpielu kwasu siarkowego, aby usunąć resztki powłoki solnej i następnie obmywa w kąpielu wodnej aby usunąć resztki kwasu i na koniec suszy.

Sposób według wynalazku będzie bliżej wyjaśniony przez przytoczone poniżej przykłady, co nie zmierza do jakiegokolwiek ograniczenia wynalazku.

Przykład I. Ustawia się trzy kwasoodporne koryta jedno obok drugiego ogrzewane niezależnie każde oddzielnie z dostosowanym odpowiednio urządzeniem wyciągowym do oparów. W pierwszym korycie znajduje się kąpiel polerownicza w postaci 55% -owego kwasu siarkowego z zawartością 5% kwasu fluorowodorowego. W drugim korycie znajduje się kąpiel z kwasu siarkowego w postaci 67% -owego roztworu. Trzecie koryto zawiera wodę i służy do spłukiwania

Jest przeto istotne, że kwas siarkowy jest co najmniej 66%-owy, to znaczy jest w pobliżu punktu eutektycznego czterowodzianu i dwuwodzianu kwasu siarkowego.

Porowata powłoka produktów reakcji na powierzchni szkła składa się między innymi z siarczanów, krzemianów itp. Powłoka ta zawiera również małe ilości kwasu fluorowodorowego z kąpeli polerowniczej. Kwas fluorowodorowy w stosunkowo wysoko stężonej kąpeli kwasu siarkowego w obecności krzemionki zamienia się częściowo na czterofluorek krzemu, który ulatnia się jako gaz, przy czym powoduje odpryskiwanie powłoki powstałej z produktów reakcji przylegającej do powierzchni.

To odpryskiwanie powłoki jest wspierane również przez inne przemiany w powłoki solne, które wywiązuje się pod wpływem odwadniającego działania wysoko stężonego kwasu siarkowego. W ten sposób osiąga się to, że powłoka z soli odpryskuje z polerowanych przedmiotów w kąpeli kwasu siarkowego bez konieczności ich płukania tak, że szklane przedmioty mogą być ponownie zanurzone do kąpeli polerowniczej.

Najbardziej istotna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że zastosowanie wysoko stężonego kwasu siarkowego, jako drugiej kąpeli, przy ponownym zanurzeniu przedmiotów do kąpeli polerowniczej nie wprowadza się do wody tak, że praktycznie stężenie tej kąpeli może więc być utrzymane stale przez bardzo długi okres pracy.

Dalsza zaleta sposobu wynalazku polega na tym, że na skutek uniknięcia stałego rozcieńczania kąpeli polerowniczej odpada konieczność odciągania zużytych kwasów i związanych z tym problemów, zwłaszcza zagadnienie ścieków. W ciągu dłuższego okresu pracy kąpeli polerowniczej występuje jedynie względnie nieznaczne zwiększenie objętości, które spowodowane jest przenoszeniem kwasu siarkowego z drugiej kąpeli do kąpeli polerowniczej. Związane z tym zmniejszenie stężenia kwasu fluorowodorowego może być łatwo wyrównane przez dodanie wysokostężonego kwasu fluorowodorowego albo kwasu fluorosulfonowego. Wynika stąd, że zużyty kwas odpowiada stosownemu powiększeniu objętości i uzupełnieniu zawartości kwasu fluorowodorowego. Przypadające w ten sposób ilości są znikomo małe w przeciwieństwie do stale przypadającej ilości zużytego kwasu według znanego sposobu.

Ulatniające się z drugiej kąpeli to znaczy z kąpeli odsalającej, opary zawierające fluor mogą być odciągane i oczyszczane za pomocą odpowiedniego urządzenia absorpcyjnego i części fluorowe z powrotem odzyskiwane. W oparach tych znajduje się prawie cała ilość fluoru, który został pobrany z kąpeli polerowniczej. Kwas fluorowodorowy regenerowany w zwykły sposób może być z powrotem wprowadzony do kąpeli polerowniczej.

Stosownie do sposobu według wynalazku należy temperaturę kąpeli polerowniczej utrzymywać w granicach 40—60°C. Wyższa temperatura jest bezcelowa, ponieważ w przeciwnym razie straty

kwasu fluorowodorowego na skutek jego lotności będą zbyt duże i nawet występuje wytrawienie powierzchni szklanych.

Temperatura drugiej kąpeli to jest kąpeli odsalającej albo kąpeli kwasu siarkowego utrzymywana jest najkorzystniej w około 60°C albo nieco powyżej.

W tej temperaturze ulatniają się szybko i bez reszty związki fluorowe wprowadzane z kąpeli polerowniczej. Lepkość wysoko stężonego kwasu siarkowego jest przy tym tak mała, że ciecz kąpeli szybko spływa z przedmiotów i dlatego tylko względnie małe ilości kwasu siarkowego z kąpeli odsalającej jest wprowadzana do kąpeli polerowniczej. Ta ilość w przybliżeniu odpowiada zużyciu kwasu siarkowego do utworzenia soli na powierzchni szkła w kąpeli polerowniczej.

Okazało się celowe ogrzewanie obu kąpeli to znaczy kąpeli polerowniczej i kąpeli kwasu siarkowego niezależnie jednej od drugiej i utrzymywanie temperatury w kąpeli kwasu siarkowego wyżej o 10 do 20° od temperatury kąpeli polerowniczej. Przez to ułatwia się nie tylko odpryskiwanie powłoki solnej lecz również umożliwia się uregulowanie procesu polerowania w taki sposób, że ilość kwasu siarkowego do kąpeli polerowniczej wystarcza akurat do odnowienia w tej ostatniej ilości kwasu siarkowego.

Ilość cieczy, która ściekła z przedmiotów polerowanych jest zależna od lepkości cieczy, zaś lepkość cieczy daje się dokładnie ustalić wraz z temperaturą. Przez odpowiednie warunki pracy, które dają się łatwo uregulować przez dobór temperatury, może być utrzymana zdolność działania obu kąpeli w ciągu bardzo długiego czasu bez dodatków względnie za pomocą minimalnych dodatków dla zachowania stałego stężenia kąpeli.

Kąpiel polerownicza celowo składa się z wodnego roztworu kwasu siarkowego o średnim stężeniu, na przykład z 50 do 60%-owego kwasu siarkowego z zawartością przede wszystkim 5 do 7% kwasu fluorowodorowego. Kwas fluorowodorowy może być wprowadzony do kwasu siarkowego jako taki w każdy znany sposób albo jako kwas fluorosulfonowy.

Występujące obniżenie stężenia drugiej kąpeli na skutek dłuższego używania można poprawić w dogodny sposób, unikając zwiększenia objętości, przez dodanie oleum i (albo) kwasu siarkowego wysoko stężonego (96—98%-owego) lub przez jedno lub dwugodzinne ogrzewanie w temperaturze 110—150°C, w czasie którego odparowuje się woda.

Produkty reakcji, powstające w kąpeli polerowniczej a odpryskujące ze szklanych powierzchni w drugiej kąpeli są w stosunkowo wysoko stężonym kwasie siarkowym prawie nierozpuszczalne i osiadają na dnie. Odpryskiwanie produktów reakcji jest tak daleko posunięte, że swoiste oczyszczanie przedmiotów szklanych przez ponowne umieszczenie ich w kąpeli polerowniczej nie jest konieczne. Jeśli po pewnym czasie kąpiel z kwasu siarkowego wzbogaci się nadmiernie w sole, to można je w prosty sposób wydzielić przez oziębianie kąpeli do 0° lub poniżej. Po takim

polerowanych przedmiotów po zakończeniu całego procesu polerowniczego.

Temperatura kąpeli polerowniczej i kąpeli kwasu siarkowego wynosi 59—60°C i kąpiel wodna utrzymywana jest w temperaturze około 40°C.

Przedmioty szklane zanurza się do kąpeli polerowniczej i porusza dotąd, aż na ich powierzchni wystąpi znana powłoka solna. To trwa przeciętnie 10 do 20 sekund. Następnie wyciąga się przedmioty z kąpeli polerowniczej, pozwala obcieknąć zanurza w kąpeli kwasu siarkowego i w niej obraca się. W stężonym kwasie siarkowym powłoka solna odpada z powierzchni szkła w ciągu 3 do 5 sekund. Wtedy przedmioty z powrotem wyciąga się z kąpeli kwasu siarkowego a po obcieknięciu przenosi bezpośrednio ponownie do kąpeli polerowniczej.

Całą operację zależnie od rodzaju szkła powtarza się kilkakrotnie. Na ogół wystarczy 10 do 18-krotny cykl obróbki w kąpeli polerowniczej i z kwasu siarkowego. Po ostatnim zanurzeniu do kąpeli kwasu siarkowego przedmioty zanurza się w kąpeli wodnej w trzecim korycie, aby uwolnić je od przylepionego kwasu siarkowego.

Przykład II. W taki sam sposób jak w przykładzie 1 przedmioty szklane o skomplikowanych kształtach traktuje się w kąpielach o następującym składzie:

a) kąpiel polerownicza:

55%owy kwas siarkowy

5% kwasu fluorowodorowego
temperatura 50°C,

b) kąpiel kwasu siarkowego:

68%owy kwas siarkowy
temperatura 60—65°C.

Przykład III. W taki sam sposób jak opisano dla przykładu 1 obrabia się szkło obciążane (warstwowe) z bardzo cienką, bezbarwną powłoką szklaną w kąpielach o następującym składzie:

a) kąpiel polerownicza:

52%owy kwas siarkowy
2—3% kwasu fluorowodorowego
temperatura 50—55°C,

b) kąpiel z kwasu siarkowego:

67%owy kwas siarkowy
temperatura 55—60°C.

Przykład IV. Jako kąpiel polerowniczą stosuje się 55%owy kwas siarkowy z zawartością 5% kwasu fluorowodorowego. Kąpiel zawiera chlorki żelaza, które dodaje się w postaci stałej lub nasyconego roztworu. Zawartość soli w kąpeli wynosi około 8%. Druga kąpiel stanowiła 67%owy kwas siarkowy o temperaturze 68°C. Trzecie koryto zawierało wodę do płukania o temperaturze około 46°C.

Obróbkę prowadzi się jak podano dla przykładu 1. Okazało się, że tworząca się powłoka solna słabo przylega i przez obracanie przedmiotów w kąpeli polerowniczej w dużym stopniu odpadała.

Przykład V. Jako kąpiel polerowniczą stosuje się 58%owy kwas siarkowy z zawartością 7% kwasu fluorowodorowego o temperaturze 60°C. Kąpiel zawiera jeszcze siarczany żelaza a mianowicie do stężenia soli 15%.

5 Drugą kąpiel stanowiła 69% kwas siarkowy o temperaturze 70°C.

Trzecia kąpiel zawierała wodę do mycia o temperaturze około 50°C.

10 Również w tym przypadku obróbka odpowiadała wskazówkom przykładu 1 i okazało się, że polerowanie następowało bardzo szybko a powstała powłoka solna odparowała w znacznym stopniu już przy poruszaniu przedmiotów w kąpeli polerowniczej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób polerowania przedmiotów ze szkła przez zanurzenie w kąpeli polerowniczej z kwasu siarkowego, zawierającego kwas fluorowodorowy, przy czym po każdym zanurzeniu usuwa się powłokę solną, **znamienny tym**, że powłokę solną usuwa się przez zanurzenie w kąpeli 66%owego kwasu siarkowego, działającego odwadniająco i dopiero po uzyskaniu pożądanego połysku, przedmioty te spłukuje się wodą.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako kąpiel polerowniczą stosuje się 50 do 60%owy kwas siarkowy, który zawiera 5 do 10%, zwłaszcza 5 do 7% kwasu fluorowodorowego.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że kąpiel polerowniczą utrzymuje się w temperaturze 40 i 60°C a kąpiel z kwasu siarkowego — w temperaturze ponad 60°C.
4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że temperaturę kąpeli z kwasu siarkowego utrzymuje się około 10 do 20°C od temperatury kąpeli polerowniczej.
5. Sposób według zastrz. 1 do 4, **znamienny tym**, że kąpiel polerownicza odświeża się przez dodanie wysoko stężonego kwasu fluorowodorowego albo fluorosulfonowego.
6. Sposób według zastrz. 1 do 4, **znamienny tym**, że kąpiel z kwasu siarkowego odświeża się przez dodanie oleum.
7. Sposób według zastrz. 1 do 5, **znamienny tym**, że związki fluorowodorowe ułatwiające się z kąpeli kwasu siarkowego regeneruje się i zwraca z powrotem do kąpeli polerowniczej.
8. Sposób według zastrz. 1 do 6, **znamienny tym**, że do kąpeli polerowniczej dodaje się sole metali ciężkich, $KMnO_4$, CrO_3 lub nadtlenek wodoru.
9. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako sole metali ciężkich dodaje się siarczany lub chlorki żelaza.