

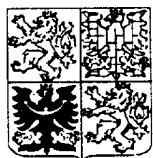
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

283 877

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **932-93**

(22) Přihlášeno: **18. 05. 93**

(30) Právo přednosti:
22. 05. 92 DE 92/4217057

(40) Zveřejněno: **16. 11. 94**
(Věstník č. 11/94)

(47) Uděleno: **05. 05. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **17. 06. 98**
(Věstník č. 6/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl. ⁶:

C 03 C 15/02

C 03 C 17/44

C 03 C 21/00

(73) Majitel patentu:

Sälzle Erich dr., Mnichov, DE;

(72) Původce vynálezu:

Sälzle Erich dr., Mnichov, DE;

(74) Zástupce:

Guttmann Michal JUDr. ing. Růžička
Michal JUDr., Na křivce 23, Praha 10,
10100;

(54) Název vynálezu:

**Způsob pro snížení emisí olova a/nebo
barya předmětů z křišťálového skla,
obsahujícího olovo a/nebo baryum, při
styku s kapalnou fází**

(57) Anotace:

Způsob snížení emise olova a/nebo barya z předmětů denní potřeby, zejména z tak zvaných skel z olovnatých křišťálů a barnatých skel, při styku s kapalnou fází, zejména s vodnými, vodně-kyselými, alkoholickými a vodně-alkoholickými kapalinami, například roztoky kyseliny octové, vínem, whiskou, likéry apod., při kterém se předměty z křišťálového skla před a/nebo po leštění kyselinou zpracovávají 5 až 15 % hmot. roztokem hydroxidu alkalického kovu o teplotě 20 až 60 °C.

CZ 283 877 B6

Způsob pro snížení emisí olova a/nebo barya předmětů z křišťálového skla, obsahujícího olovo a/nebo baryum, při styku s kapalnou fází

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu pro snížení emisí olova a/nebo barya předmětů denní potřeby z křišťálového skla, obsahujícího olovo a/nebo baryum, zejména z takzvaných skel z olovnatých křišťálů a barnatých skel, při styku s kapalnou fází, zejména s vodnými, vodně-kyselými, 10 alkoholickými a vodně alkoholickými kapalinami, například roztoky kyseliny octové, vínem, whiskou, likéry apod.

Dosavadní stav techniky

15 Obecně je známo, že se až 32 % olovená křišťálová skla, obsahující krystalické olovo, jakož i barytová skla, obsahují až 7 % hmot. BaO, zpracovávají nebroušená, broušená, popřípadě lisovaná, na sklenice na pití, misky, vázy atd. Mnohonásobným vydatným broušením se velice zvětší povrch a pomocí mnoha hran se vyrobí optimální odraz dopadajícího světla s tím 20 požadovaný třpyt.

Asi 4 až 5 roků, poté, co se značně zlepšila technika analýzy, se sklenice na pití a lahve, obsahující olovo a baryum, zkouší na možnou emisi olova a barya v kyselém prostředí a u lahví v alkoholickém prostředí.

25 Analýzy ukázaly, že emise jsou největší prvních 24 hodin a potom se blíží asymptoticky k hodnotě nasycení.

Emise olova v kyselém prostředí se přitom měří ze 4% roztokem kyseliny octové při 20 °C 30 v závislosti na čase.

Dále je obecně známo, že se křišťálová skla popsaných druhů leští kyselinou. Leštění se může provádět například směsí, sestávající z 20 až 40% kyseliny fluorovodíkové a 15 až 30% kyseliny sírové. Z EP-A-0 106 301 je dále znám způsob leštění skleněných předmětů v leštící lázni, 35 obsahující kyselinu sírovou a kyselinu fluorovodíkovou, při kterém se pro řízení koncentrace iontů fluoru přidávají kyseliny, jejichž disociační konstanta je větší než disociační konstanta kyseliny fluorovodíkové. Pomocí tohoto způsobu lze získat polituru s velice malým úběrem povrchu.

40 Nevýhodou u známých křišťálových skel je jejich emise olova a/nebo barya při styku s kapalnými fázemi.

Úlohou předloženého vynálezu proto je snížit emisi olova a/nebo barya křišťálových skel obsahujících olovo a/nebo baryum do té míry, že nebudou nutné zákonné regulace.

45

Podstata vynálezu

50 S překvapením bylo nyní zjištěno, že se zadaná úloha dá vyřešit tím, že se předměty z křišťálového skla před a po leštění kyselinou zpracovávají s 5 až 45% hmotn. roztokem hydroxidu alkalického kovu při teplotě 20 až 60 °C, přičemž se skleněné předměty roztokem hydroxidu alkalického kovu zpracovávají po dobu nejméně 10 minut před leštěním kyselinou a nejméně 10 minut po leštění kyselinou.

Základem vynálezu je zejména poznatek, že se při zpracovávání křišťálových skel popsaného typu vodnými roztoky hydroxidů alkalických kovů může především tvorbou olovnatenu a odpovídajících sloučenin barya uvolnit olovo, popřípadě baryum, rozpuštěním z povrchu skel do té míry, že se emise olova popřípadě barya může snížit nejméně desetinásobně.

5

To platí zejména tehdy, když se toto zpracování kombinuje s leštěním kyselinou a zpracování se provádí jako předběžné zpracování, dodatečné zpracování nebo jako předběžné a dodatečné zpracování. Olovnatany vytvořené pomocí alkalických iontů jsou například rozpustné ve vodných roztocích hydroxidů alkalických kovů a ochuzují povrch o olovo. Oxid olovnatý, který

10

Analýza ukázala velkou závislost emise olova na složení skla, obsahu olova, způsobu výroby a výrobci, jakož i na tom, zda byly například lahve plněny nemyté a neleštěné (leštěné kyselinou) nebo myté a neleštěné. Jestliže byly lahve leštěny kyselinou, snížila se emise olova obecně oproti

15

U lahví (32 % PbO), které byly naplněny 40% alkoholem, bylo možné zjistit po době stání 1 měsíce při různých výchozích polohách následující emise olova

20

neleštěná, nemytá láhev	0,40 ppm Pb
neleštěná, mytá láhev	0,50 ppm Pb
láhev leštěná kyselinou, předběžně nezpracovaná	0,20 ppm Pb
láhev leštěná kyselinou, předběžně zpracovaná	0,10 ppm Pb

25

Lahve leštěné kyselinou byly zpracovávány způsobem podle EP-A-0 106 301, kde se pro kyselou polituru používá leštící lázeň, která obsahuje 70% nebo 45% kyselinu sírovou, 4,5% nebo 2,5% kyselinu fluorovodíkovou a 3 g/l nebo 2,5 g/l kyseliny vinné, při teplotě asi 50 °C. Koncentrace iontů fluoru byla řízena pomocí kyseliny vinné, a byly předběžně zpracovány 10% roztokem

30

Měření emisí u sklenic na pití (30 % PbO), které byly leštěny klasickým způsobem (bez řízení koncentrace iontů fluoru, kyselinami, jejichž disociační konstanta je větší než disociační konstanta kyseliny fluorovodíkové (a ve srovnání s tím způsobem, u něhož byla koncentrace iontů fluoru řízena pomocí kyseliny vinné, poskytlo po zpracování se 4% kyselinou octovou a po stání po dobu 24 hodin následující emise olova:

35

nezpracovaná, mytá sklenice na pití	220 ppm Pb
sklenice na pití, leštěná kyselinou, mytá klasickým způsobem	200 ppm Pb
sklenice na pití, leštěná kyselinou, předběžně zpracovaná, mytá, způsob s řízením koncentrace iontů fluoru	100 ppm Pb

45

Výsledky analýzy ukazují, že se emise olova může u sklenic z křišťálového skla redukovat pomocí leštění kyselinou (klasickým způsobem) asi o 10%, přičemž tato redukce se může při použití leštění kyselinou se řízenou koncentrací iontů fluoru a alkalickém předběžném

50

zpracování může snížit o dalších 50 %. Předběžné zpracování se provádělo 10% louhem sodným při 40 °C.

S prodlužující se prodlevou při předběžném popřípadě dodatečném zpracování v alkalickém roztoku se emise olova snižuje téměř lineárně. Se zvýšením teploty pracovní lázně se rovněž snižuje emise olova téměř lineárně. Ekonomická mez se pohybuje asi okolo 60 °C. Se zvýšením koncentrace hydroxidu alkalického kovu v pracovních lázních se emise olova rovněž snižuje lineárně.

S výhodou se jako roztok alkalického hydroxidu používá roztok hydroxidu draselného, neboť použití roztoku hydroxidu draselného může oproti roztoku hydroxidu sodnému vyvolat snížení emise olova například o 10 %.

Jestliže se způsob podle vynálezu kombinuje s leštěním kyselinou, tak se získají obzvláště výhodné výsledky tehdy, když se leštění kyselinou provádí způsobem, který je znám z EP-A-0 106 301, kde se pro kyselou polituru používá lešticí lázeň, která obsahuje 70% nebo 45% kyselinu sírovou, 4,5% nebo 2,5% kyselinu fluorovodíkovou a 3 g/l nebo 2,5 g/l kyseliny vinné, při teplotě asi 50 °C.

Vzhledem k tomu, že se tímto způsobem získá požadovaná politura pomocí velice sníženého úběru povrchu, může se v kombinaci s předběžným, popřípadě předběžným a dodatečným zpracováním, stejně tak jako pouze dodatečným zpracováním (při použití klasického leštění kyselinou) dosáhnout pomocí výše popsaných roztoků hydroxidů alkalických kovů požadovaná redukce emise olova a barya z povrchu křišťálových skel. Pohybem skel v pracovních lázních se může snížit prodleva, popřípadě při stejné prodlevě emise olova a barya. Při použití klasického leštění kyselinou, při kterém dochází ke srovnatelně velkému úběru povrchu, se předběžné zpracování hydroxidem alkalického kovu neprovádí.

Pro provádění způsobu podle vynálezu se hodí zejména taková křišťálová skla, která obsahují 0,3 až 1,0 % hmotn. oxidu boru, 0,2 až 0,5 % hmotn. oxidu lithného a 0,2 až 0,5 % hmotn. oxidu zinečnatého.

Vzhledem k tomu, že se lázně pro předběžné a dodatečné zpracování obohacují olovnatany alkalických kovů, popřípadě alkalických zemin, vysráží se rozpuštěný olovnatan, s výhodou po příslušném obohacení zaváděním oxidu uhličitého nebo přídavkem uhličitánů, aby se udržela rozpouštěcí schopnost.

U skel, obsahujících baryt, se předběžné a dodatečné zpracování provádí s výhodou při 30 až 60 °C s 20 až 40% vodným roztokem hydroxidu sodného, popřípadě hydroxidu draselného. Předběžné zpracování se pohybuje mezi 5 až 20 minutami, doba dodatečného zpracování se pohybuje s výhodou mezi 10 až 20 minutami. Koncentrace barya ve 4% kyselině solné po prodlevě 24 hodin při 25 °C činila podle měření 25 ppB.

Podle jednoho obzvláště výhodného provedení vynálezu se skleněné předměty zpracovávají před leštěním kyselinou nejméně 10, s výhodou 10 až 25 minut a po leštění kyselinou nejméně 10, s výhodou 10 až 40 minut roztokem hydroxidu alkalického kovu.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu se leštění kyselinou provádí směsí 20 až 40% kyseliny fluorovodíkové a 15 až 30% kyseliny sírové, a skleněné předměty se po leštění kyselinou zpracovávají 10 až 40 minut roztokem hydroxidu alkalického kovu.

Podle dalšího výhodného provedení vynálezu se leštění kyselinou provádí směsí, sestávající z 0,5 až 10% kyseliny fluorovodíkové a 40 až 75% kyseliny sírové, a skleněné předměty se před leštěním kyselinou zpracovávají 10 až 40 minut a po leštění kyselinou 10 až 40 minut roztokem hydroxidu alkalického kovu.

Jestliže se při leštění kyselinou řídí koncentrace iontů fluoru třetí kyselinou, jejíž disociační konstanta je větší než disociační konstanta kyseliny fluorovodíkové, tak je touto třetí kyselinou s výhodou vinofluorovodíková kyselina, oxalofluorovodíková kyselina, malonofluorovodíková kyselina, citronofluorovodíková kyselina, octofluorovodíková kyselina, fosforečnofluorovodíková kyselina, silikofluorovodíková kyselina nebo jejich směsi. S výhodou se třetí kyselina používá v závislosti na složení skleněných předmětů v koncentraci 0,5 až 14 g na litr pracovní kyseliny.

10 Příklady provedení vynálezu

Následující příklady mají vysvětlit blíže způsob podle vynálezu.

Analýzy byly prováděny s klasickými skly z olovnatého křišťálu s obsahem olova 24 až 32 %, která vykazovala nejvyšší emisi olova.

Příklad 1

Běžně prodávané sklenice na pití s obsahem PbO 30 nebo 24 % byly leštěny kyselinou způsobem, který je znám z EP-A-0 106 301 a byly podrobeny předběžným a dodatečným zpracováním, jak je to zřejmé z následující tabulky. Nakonec byla emise olova zjišťována v ppm ve 4% kyselině octové po 24 hodinách.

25

Tabulka 1

sklenice na pití (30 % PbO/pok.č.	předběžné zpracování 30% NaOH 40 °C	dodatečné zpracování 30% NaOH 40 °C	emise olova ppm ve 4% kys. octové
1) leštěná kyselinou	žádné	žádné	1,6
2) leštěná kyselinou	3 min	3 min	1,3
35 3) leštěná kyselinou	5 min	5 min	1,2
4) leštěná kyselinou	20 min	20 min	0,75
40 sklenice na pití (24 % PbO)			
5) leštěná kyselinou	20 min	20 min	0,04

Z příkladů je možné jednoznačně poznat lineární závislost doby působení předběžného a dodatečného zpracování alkalickými roztoky na emise olova.

45

Příklad 2

Další běžně prodávané sklenice na pití s obsahem PbO 30 nebo 24 % byly po leštění kyselinou
předběžně a dodatečně zpracovávány roztoky hydroxidu sodného nebo hydroxidu draselného,
aby se zjistil vliv použitých alkálií.

Byly získány výsledky, které jsou shrnuty v následující tabulce 2.

Tabulka 2

sklenice na pití (30 % PbO) pokud č.	předb. zprac. 40% NaOH 50 °C 30 min	dod. zprac. 40% NaOH 50 °C 30 min	emise olova kys. octová 4% 24 h ppm	předb. zprac. 40% KOH 50 °C 30 min	dod. zprac. 40% KOH 50 °C 30 min	emise olova kys. octová 4% 24 h ppm
6) lešť. kys.	žádné	žádné	1,5			
7) lešť. kys.	ano	ano	0,4 voda 24 h	ano	ano	0,3 voda 24 h
8) lešť. kys sklenice na pití (24 % PbO)	ano	ano	0,2 kys. octová 4%	ano	ano	0,2
9) lešť. kys.	ano	ano	0,03	ano	ano	0,02

Pokus 6 a 7 znázorňují výhodný vliv předběžného a dodatečného zpracování roztoky hydroxidu
sodného a hydroxidu draselného. Pokus 7 ukazuje příznivější vliv roztoků hydroxidu draselného
ve srovnání s roztoky hydroxidu sodného. Srovnání výsledků pokusů 7 a 9 znázorňuje vliv
složení skla.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob pro snížení emisí olova a/nebo barya předmětů z křišťálového skla, obsahující olovo
a/nebo baryum, při styku s kapalnou fází, **vyznačující se tím**, že se předměty
z křišťálového skla před a po leštění kyselinou zpracovávají s 5 až 45% hmotn. roztokem
hydroxidu alkalického kovu při teplotě 20 až 60 °C, přičemž se skleněné předměty roztokem
hydroxidu alkalického kovu zpracovávají po dobu nejméně 10 min před leštěním kyselinou a
nejméně 10 min po leštění kyselinou.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že jako 5 až 45% roztok hydroxidu
alkalického kovu se použije roztok hydroxidu draselného a/nebo sodného.
3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že se skleněné předměty
vnesou do roztoku hydroxidu alkalického kovu a pro zkrácení reakční doby se jimi v něm
pohybuje.

4. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se leštění kyselinou provádí směsí sestávající ze 20 až 40% kyseliny fluorovodíkové a 15 až 30% kyseliny sírové a po leštění kyselinou se skleněné předměty zpracovávají 10 až 40 min roztokem hydroxidu alkalického kovu.
5. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že se leštění kyselinou provádí směsí sestávající z 0,5 až 10% kyseliny fluorovodíkové a 40 až 75% kyseliny sírové a skleněné předměty se před leštěním kyselinou zpracovávají 10 až 40 min a po leštění kyselinou 10 až 40 min roztokem hydroxidu alkalického kovu.
6. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se při leštění kyselinou koncentrace iontů fluoru řídí třetí kyselinou, jejíž disociační konstanta je větší než disociační konstanta kyseliny fluorovodíkové.
7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že se jako třetí kyselina používá vinofluorovodíková kyselina, oxalofluorovodíková kyselina, malonofluorovodíková kyselina, citronofluorovodíková kyselina, octofluorovodíková kyselina, fosforečnofluorovodíková kyselina, silikofluorovodíková kyselina nebo jejich směsi.
8. Způsob podle jednoho z nároků 6 a 7, **vyznačující se tím**, že se třetí kyselina používá v závislosti na složení skleněných předmětů v koncentraci 0,5 až 14 g na litr pracovní kyseliny.
9. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 8, **vyznačující se tím**, se zaváděním oxidu uhličitého do roztoků alkalických hydroxidů a/nebo přísadkem uhličitánů vysráží olovnatany, rozpuštěné v těchto roztocích, ve formě uhličitánů olovnatých a tyto se rovněž oddělí.
10. Způsob podle jednoho z nároků 1 až 9, **vyznačující se tím**, že se způsobu podrobí skleněné předměty, které obsahují 0,3 až 1,0 % hmotn. oxidu boru, 0,2 až 0,5 % hmotn. oxidu lithného a 0,2 až 0,5 % hmotn. oxidu zinečnatého.