

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 716**

51 Int. Cl.:

C03C 17/10 (2006.01)

G02B 5/08 (2006.01)

C23C 18/28 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2022** **E 22172222 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2024** **EP 4223714**

54 Título: **Solución de sensibilización y método para su preparación**

30 Prioridad:

02.02.2022 CZ 20220051

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.12.2024

73 Titular/es:

EGO 93, S.R.O. (100.0%)
Resselovo Námestí 76
537 01 Chrudim, CZ

72 Inventor/es:

MOLNÁR, MARTIN

74 Agente/Representante:

RODES CASCALES, Inmaculada

ES 2 992 716 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

Solución de sensibilización y método para su preparación

5 1. Campo de la invención

La presente invención se relaciona con una solución de sensibilización, en particular con una solución de sensibilización para sensibilizar la superficie de vidrio y plásticos, especialmente para sensibilizar paneles de vidrio, antes de aplicar otros recubrimientos, y con los métodos de su preparación.

10

2. Antecedentes de la invención

15

En la actualidad, se conocen varias aplicaciones de diversas soluciones de sensibilización para aumentar la sensibilidad de varias superficies eléctricamente no conductoras, permitiendo así la aceptación de diferentes capas de recubrimiento, como Pd, Ru, Cu, y Ag.

20

25

30

Se sabe por el documento de patente CS 112952 que para sensibilizar las superficies se utiliza generalmente un agente sensibilizador conocido, a saber, una solución acuosa de cloruro de estaño (II) a diversas concentraciones o una solución acuosa de cloruro de estaño (II) con una determinada proporción de ácido clorhídrico, el cual inhibe la hidrólisis de la sal de estaño disuelta. La sensibilización se emplea para formar una película hidrófila continua de estaño sobre la superficie tratada, lo cual es determinante para el buen progreso del proceso de plateado y para la calidad de la plata depositada. Justo antes de la aplicación sobre una superficie de vidrio, la solución de sensibilización concentrada se diluye con agua destilada, lo que eleva el pH de la solución de sensibilización y provoca una reacción de desproporción, que da lugar a la deposición de estaño sobre la superficie de vidrio. A continuación, esta solución se enjuaga a fondo de la superficie con agua destilada. La superficie de vidrio queda así lista para la aplicación de recubrimientos adicionales o para el plateado directo. Según un método de preparación de soluciones a base de cloruro de estaño (II) para sensibilizar objetos eléctricamente no conductores destinados a ser plateados químicamente, tal como se describe en el presente documento de patente, el SnCl_2 sólido se oxida con una solución de H_2O_2 al 1,0-10,0 %, una solución de FeCl_3 al 1,0-10,0 %, una solución de KMnO_4 al 0,5-5,0 % o una solución de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ al 0,6-6,0 %, obteniéndose al menos un 5 % y como máximo un 30 % de SnCl_4 .

35

Un método para aumentar la capacidad de sensibilización de soluciones para el tratamiento de superficies eléctricamente no conductoras de objetos de origen orgánico antes del plateado se describe en el documento de patente CS 120550. Se prepara una solución a partir de cloruro de estaño (II) con una adición de agentes oxidantes, como, por ejemplo, peróxido de hidrógeno, mientras que también se añade a la solución sulfato férrico, cloruro férrico o hidróxido férrico en una cantidad correspondiente al 0,2-0,7 % del cloruro de estaño (II) sólido utilizado.

40

A día de hoy, la sensibilización de la superficie del vidrio suele realizarse utilizando una solución acuosa ácida de cloruro de estaño (II) (SnCl_2) en agua. El estaño depositado en la superficie del vidrio favorece el proceso de plateado. De este modo, la reducción del plateado procede de manera más rápida y uniforme, y la capa de plata formada se adhiere mejor al vidrio.

45

La solución de cloruro de estaño (II) se suministra como un concentrado que contiene 1,145 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ y 167 g de HCl en 1 litro de solución. Este 1 litro de solución contiene 600 g de estaño. El ácido clorhídrico se añade para estabilizarla, ya que la solución, especialmente cuando está diluida, tiende a oxidarse y, por lo tanto, a degradarse. Al mismo tiempo, la adición de ácido clorhídrico garantiza la solubilidad del cloruro de estaño (II) a temperaturas más bajas. Antes de la aplicación sobre el vidrio, el concentrado se diluye con agua destilada y se dosifica en una cantidad de 50 a 70 mg Sn/m^2 de vidrio.

50

Actualmente, 1.570 m^2 de vidrio pasan por la línea de producción de espejos por hora; durante este tiempo se aplican sobre el vidrio 600 g de Sn x (2,5 x 0,07) = 105 g de Sn por hora. Cada 1 m^2 equivale a 105.000 mg : 1.570 m^2 = 66 mg de Sn por m^2 . La deposición sobre el vidrio es de aproximadamente 3,5 a 4,1 mg Sn/m^2 . La eficacia es, por lo tanto, baja, puesto que alrededor del 6 % del estaño se deposita sobre el vidrio, mientras que el 94 % restante se vierte en las aguas residuales.

55

El principio de la deposición puede expresarse mediante la siguiente ecuación: $2\text{SnCl}_2 \rightarrow \text{Sn} + \text{SnCl}_4$. Se trata de una desproporción, en la cual una molécula se reduce y la otra se oxida. Si todo procediera perfectamente, se depositaría un máximo del 50 % de estaño sobre una superficie de vidrio. Sin embargo, es necesario utilizar un exceso aún mayor para cubrir el vidrio con la capa de estaño requerida.

60

La solución de sensibilización se conoce por el documento de patente GB 1174851 A, en el que una mezcla de soluciones de cloruro de estaño con cloruro de metales raros se estabiliza añadiendo glicol. Su ventaja es que puede transportarse fácilmente y almacenarse durante mucho tiempo. Su gran desventaja es la limitada deposición de estaño en la superficie sensibilizada, lo que significa que una gran cantidad de estaño no se utiliza y va a parar a las aguas residuales.

65

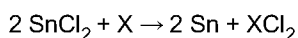
Del estado de la técnica mencionado anteriormente se desprende claramente que presenta una serie de desventajas, siendo la principal el muy bajo rendimiento del estaño que forma la capa de sensibilización. La solución de sensibilización sobrante se vierte a las aguas residuales junto con una gran cantidad de estaño no utilizado. Esto representa una carga medioambiental considerable, con costes significativos de eliminación y reciclaje.

El objeto de la invención es preparar una solución de sensibilización que permita un rendimiento sustancialmente mayor de estaño a partir de la solución de sensibilización, manteniendo o mejorando al mismo tiempo la calidad del proceso de sensibilización.

Resumen de la invención

Las desventajas mencionadas anteriormente se eliminan significativamente y el objeto de la invención se realiza mediante una solución de sensibilización, en particular una solución de sensibilización para sensibilizar superficies, que contiene una solución de cloruro de estaño (II) SnCl_2 y agua destilada, en particular para sensibilizar superficies no conductoras, tales como superficies de paneles de vidrio, antes de aplicar la solución de plateado, o para sensibilizar una superficie plateada antes de aplicar la solución de silano, o para sensibilizar plásticos. Según la invención, el objeto de la misma es que contiene de 0,01 a 1 % en peso de cloruro de estaño (II) SnCl_2 , de 0,01 a 1 % en peso de glicerina, y el resto consiste en agua destilada. La ventaja de añadir glicerina es que, durante la sensibilización, se produce una reacción de reducción en la que todo el estaño se reduce y un agente orgánico se oxida.

Las desventajas mencionadas anteriormente se eliminan aún más significativamente y el objeto de la invención se realiza mediante el método de preparación de la solución de sensibilización, en particular el método de preparación de la solución de sensibilización mencionada anteriormente según la invención. El objeto de la invención es que la glicerina se precalienta en primer lugar a 35 °C. A continuación, para 1 litro de la solución de sensibilización resultante, se añaden lentamente de 45 a 450 ml de solución ácida de cloruro de estaño (II) a una temperatura de 20 °C y una concentración de 1,145 g de cloruro de estaño (II) dihidratado por 1 litro a una cantidad de glicerina de entre 50 y 500 g bajo agitación constante. Además, se añade agua destilada y se vuelven a mezclar todos los componentes, formando 1 litro de agente sensibilizador concentrado. Posteriormente, durante la sensibilización de la superficie, todo el estaño se reduce y el agente orgánico se oxida de acuerdo con la siguiente ecuación:



donde X es un agente reductor orgánico, que es la glicerina. La ventaja es que, teóricamente, casi el 100 % del Sn puede depositarse sobre la superficie.

En una realización preferida, antes de la aplicación sobre la superficie, el agente sensibilizador concentrado se diluye con agua destilada en una proporción de 1:500 a 1:5.000. La ventaja es que dicho concentrado previamente preparado puede diluirse en el lugar de aplicación, lo que ahorra costes de transporte y almacenamiento.

La principal ventaja de la invención es un ahorro de costes significativo gracias a un rendimiento considerablemente mayor de estaño a partir del agente sensibilizador. Al utilizar la solución de sensibilización según esta invención, la línea de producción de espejos también procesa 1.570 m² de vidrio por hora, donde por cada 1 m² se aplican solo 10 mg Sn/m², de los cuales únicamente 4 mg Sn/m² se depositan sobre el vidrio. La tasa de deposición de Sn sobre el vidrio es, por lo tanto, de alrededor del 40 %. La solución de sensibilización utilizada por cada 1 m² de vidrio, que contiene los 6 mg de Sn restantes, se vierte en aguas residuales. Cuando se utiliza un agente sensibilizador convencional, se vierten en las aguas residuales 66 mg - 4 mg = 62 mg de Sn por 1 m² de vidrio. Por lo tanto, cuando se utiliza la solución de sensibilización según esta invención, se ahorran 56 mg de Sn por cada 1 m² de espejo producido. La ventaja significativa no es sólo el efecto económico, sino también el impacto medioambiental. Cuando se utiliza la solución de sensibilización según esta invención se vierte un 90 % menos de estaño en las aguas residuales en comparación con el uso de la sensibilización convencional.

Realizaciones preferidas de la invención

Ejemplo 1

Una solución de sensibilización para sensibilizar la superficie de un panel de vidrio, antes de aplicar una solución de plateado, contiene 1 % en peso de cloruro de estaño (II) SnCl_2 , 1 % en peso de glicerina, y el resto consiste en agua destilada.

Según el método de preparación de la solución de sensibilización mencionada anteriormente que contiene un agente reductor, que es la glicerina, el primer paso consistió en precalentar la glicerina a 35 °C. A continuación, para 1 litro de la solución de sensibilización resultante, se añadieron lentamente 450 ml de solución ácida de cloruro de estaño (II) a una temperatura de 20 °C y una concentración de 1,145 g de cloruro de estaño (II) dihidratado por 1 litro a 500 g de glicerina bajo agitación constante. Además, se añadió agua destilada y se volvieron a mezclar todos los componentes, formándose

1 litro de agente sensibilizador concentrado, que antes aplicarse sobre la superficie a sensibilizar, se diluyó con agua destilada en una proporción de 1:500.

- 5 La solución de sensibilización así preparada se aplica, a continuación, sobre la superficie del panel de vidrio; pasado un tiempo, la solución restante debe enjuagarse a fondo con agua destilada, de modo que la superficie tratada esté lista para aplicar la solución de plateado.

Ejemplo 2

- 10 Una solución de sensibilización para sensibilizar la superficie de un panel de vidrio plateado, antes de aplicar una solución de silano, contiene 0,01 ‰ en peso de cloruro de estaño (II) SnCl_2 , 0,01 ‰ en peso de glicerina, y el resto consiste en agua destilada.

- 15 Según el método de preparación de la solución de sensibilización mencionada anteriormente que contiene un agente reductor, que es la glicerina, el primer paso consistió en precalentar la glicerina a 35 °C. A continuación, para 1 litro de la solución de sensibilización resultante, se añadieron lentamente 45 ml de solución ácida de cloruro de estaño (II) a una temperatura de 20 °C y una concentración de 1,145 g de cloruro de estaño (II) dihidratado por 1 litro a 50 g de glicerina bajo agitación constante. Además, se añadió agua destilada y se volvieron a mezclar todos los componentes, formándose
- 20 1 litro de agente sensibilizador concentrado, que antes de aplicarse sobre la superficie a sensibilizar, se diluyó con agua destilada en una proporción de 1:5.000.

- La solución de sensibilización así preparada se aplica sobre la superficie del panel de vidrio plateado, previamente enjuagado con agua destilada. A continuación, la superficie se enjuaga nuevamente con agua destilada y se aplica la solución de silano.

25

Ejemplo 3

- Una solución de sensibilización para sensibilizar plásticos, antes de aplicar un recubrimiento de plata, contiene 0,02 ‰ en peso de cloruro de estaño (II) SnCl_2 , 0,02 ‰ en peso de glicerina, y el resto consiste en agua destilada.

30

- Según el método de preparación de la solución de sensibilización mencionada anteriormente que contiene un agente reductor, que es la glicerina, el primer paso consistió en precalentar la glicerina a 35 °C. A continuación, para 1 litro de la solución de sensibilización resultante, se añadieron lentamente 90 ml de solución ácida de cloruro de estaño (II) a una temperatura de 20 °C y una concentración de 1,145 g de cloruro de estaño (II) dihidratado por 1 litro a 100 g de glicerina bajo agitación constante. Además, se añadió agua destilada y se volvieron a mezclar todos los componentes, formándose
- 35 1 litro de agente sensibilizador concentrado, que antes de aplicarse sobre la superficie a sensibilizar, se diluyó con agua destilada en una proporción de 1:5.000.

- La solución de sensibilización así preparada se aplica sobre la superficie de plástico antes de enjuagarla con agua destilada y de aplicar la solución de plateado.

40

Aplicabilidad industrial

- La solución de sensibilización según la presente invención puede utilizarse para sensibilizar diversos tipos de superficies, especialmente paneles de vidrio en la producción de espejos, para sensibilizar recubrimientos de plata antes de aplicar silano y para tratar plásticos antes de platear sus superficies.

45

Reivindicaciones

- 5 1. Solución de sensibilización, en particular una solución de sensibilización para sensibilizar superficies, que contiene una solución de cloruro de estaño (II) SnCl_2 y agua destilada, especialmente para sensibilizar superficies no conductoras, caracterizada porque contiene de 0,01 a 1 ‰ en peso de cloruro de estaño (II) SnCl_2 , de 0,01 a 1 ‰ en peso de glicerina y agua destilada.
- 10 2. Un método de preparación de la solución de sensibilización, en particular el método de preparación de la solución de sensibilización según la reivindicación 1, caracterizado porque, en primer lugar, la glicerina se precalienta a 35 °C; en segundo lugar, para 1 litro de la solución de sensibilización resultante, se añaden lentamente de 45 a 450 ml de una solución de cloruro de estaño (II) SnCl_2 a una temperatura de 20 °C y una concentración de 1,145 g de cloruro de estaño (II) dihidratado por 1 litro a una cantidad de glicerina de entre 50 y 500 g bajo agitación constante; y, finalmente, se añade agua destilada y se vuelven a mezclar todos los componentes, formándose la solución de sensibilización concentrada.
- 15 3. El método de preparación de la solución de sensibilización según la reivindicación 2, caracterizado porque la solución de sensibilización concentrada se diluye con agua destilada en una proporción de 1:500 a 1:5000 antes de aplicarse sobre una superficie a sensibilizar.