

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 696**

51 Int. Cl.:

C01G 19/08 (2006.01)

C03C 17/00 (2006.01)

C03C 17/245 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2012** **E 12382072 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018** **EP 2634147**

54 Título: **Tetracloruro de estaño estabilizado no fumante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.09.2018

73 Titular/es:

SEGURA RUIZ, PEDRO (33.3%)
Ctra. de Madrid, Km. 386
30500 Molina de Segura (Murcia), ES;
SEGURA RUIZ, JORGE (33.3%) y
MOYA ZAYAS, JUAN (33.3%)

72 Inventor/es:

SEGURA RUIZ, PEDRO;
SEGURA RUIZ, JORGE y
MOYA ZAYAS, JUAN

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 681 696 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

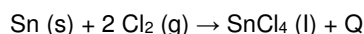
Tetracloruro de estaño estabilizado no fumante

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición estable de tetracloruro de estaño estabilizado no fumante en disolución acuosa.

Estado de la técnica

10 La especie química inorgánica derivada de estaño que puede nombrarse como, cloruro de estannico anhidro, cloruro de estaño (IV) anhidro, tetracloruro de estaño anhidro, y fórmula química SnCl₄, en adelante TCE, es un producto de estaño que se obtiene por reacción directa del gas Cloro (Cl₂) sobre el metal (Sn) de acuerdo con la siguiente reacción química:



En condiciones normales, el TCE, es un líquido incoloro que adquiere ligero tono amarillento que se intensifica cuanto mayor es la cantidad de impurezas de Fe(III) que contenga en disolución.

15 Su carácter fumante se debe a su inestabilidad y alta higroscopicidad cuando entra en contacto con el aire húmedo. La cantidad de vapor de TCE que está en equilibrio con la fase líquida a una temperatura y presión determinadas, en contacto con el agua presente en el aire, reacciona rápidamente generando óxido de estaño (IV) y vapores de ácido clorhídrico HCl de acuerdo con la siguiente reacción exotérmica:



20 Aunque son muchas las utilizaciones del TCE, como intermedio de reacción en procesos de obtención de otros derivados de estaño y como mordiente en tintorería, su principal aplicación desde hace varias décadas, es su utilidad como aditivo en la fabricación de envases de vidrio.

25 El TCE en estado gaseoso produce delgadas películas o recubrimientos (coatings) de SnO₂ cuando entra en contacto con la superficie del vidrio caliente (recien formado el envase) que protegen al envase frente al rozamiento y la abrasión que se producen por el continuo contacto de vidrio contra vidrio en las líneas de producción de envases, durante los procesos de envasado de los productos que contiene y también durante su transporte. Es precisamente en esta utilidad como aditivo en el tratamiento de la superficie del vidrio donde se enmarca el objeto de esta invención.

Esta inestabilidad y alta reactividad con el agua presente en el aire, le confieren al TCE unas características y propiedades que dificultan enormemente su manipulación u utilización industriales y que se puede resumir en los siguientes puntos:

30 – El TCE líquido, en contacto con el aire produce humos ácidos que son altamente corrosivos e irritantes para el sistema respiratorio. Exposiciones prolongadas durante varios minutos pueden producir edema pulmonar.

– Los vapores clorhídricos que se producen por descomposición espontánea producen lesiones oculares.

35 – En estado líquido es corrosivo frente a los metales y produce quemaduras en contacto con la piel.

– Cualquier derrame accidental produce una gran cantidad de humo tóxico y corrosivo.

40 – Su estocaje y utilización requiere de complejas y costosas instalaciones de seguridad y mantenimiento para mantener su estanqueidad en recipientes especiales y evitar su contacto con el aire húmedo.

45 – En las conducciones por las que transita este líquido en sus sistemas de aplicación industrial se producen inevitablemente obstrucciones por formación de SnO₂ sólido en su interior, ocasionando problemas de aplicación y provocando bajos rendimientos de producción. Esto obliga a frecuentes y costosas operaciones de limpieza y gestión de residuos.

50 – Desde el punto de vista medioambiental, las emisiones resultantes de los tratamientos con TCE contienen gran cantidad de cloruros volátiles. La legislación actual limita las cantidades de HCl en miligramos de contaminante/metro cúbico normal de aire (< 30 mg/Nm³) lo que obligan a los usuarios a mantener complejos y costosos sistemas de neutralización y posterior gestión de los residuos resultantes.

Desde hace varias décadas, también existe en el mercado internacional una alternativa a la utilización industrial del TCE muy utilizada como aditivo para producir recubrimientos superficiales de SnO₂ en el proceso de fabricación de envases de vidrio. Se trata de un compuesto organometálico líquido en condiciones normales, llamado monobutil tricloro estaño, en adelante MBTC.

Los principales inconvenientes que se presentan con la utilización industrial de este producto (véase SDS Security Data Sheet) se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Alta peligrosidad por inhalación (véase archivo adjunto sobre organotins). La presencia de compuestos organometálicos de estaño en el medio o entorno de los trabajadores (lugar de trabajo) debe ser muy controlada disminuyendo considerablemente los valores máximos permitidos en relación a los compuestos inorgánicos de estaño como el TCE. Esto es debido a inclusión de determinados compuestos orgánicos de estaño en el grupo de sustancias consideradas como CRM (Carcinogénicas y Mutagénicas).

Durante el proceso de obtención industrial de MBTC, se producen también otros derivados de estaño como el dibutil, tributil y tetrabutyl tricloro estaño en los que se han sustituido dos, tres y cuatro radicales cloruro por los correspondientes butilo respectivamente. Estos compuestos deben ser convenientemente separados por costosos procesos de destilación de los que resulta extremadamente complejo su total eliminación. En la práctica real, la mayoría de los nombres comerciales de monobutil tricloro estaño presentan restos de estos peligrosos compuestos y en ocasiones se han encontrado formulados frente a pequeñas cantidades % p/p de metanol (0,5 % < [MeOH] < 2% que aumentan su toxicidad por inhalación.

- La inhalación de sus vapores produce, a corto plazo, fuertes dolores de cabeza, náuseas y vómitos y exposiciones prolongadas pueden derivar en afecciones graves para la salud que están siendo objeto de estudio en los últimos años

- En las conducciones por las que transita este líquido en sus sistemas de aplicación industrial se producen inevitablemente obstrucciones por formación cristalizaciones en su interior, ocasionando problemas de aplicación que pueden derivar en pérdidas de producción.

- Desde el punto de vista medioambiental, las emisiones resultantes de los tratamientos con MBTC contienen gran cantidad de cloruros volátiles. La legislación actual limita las cantidades de HCl en miligramos de contaminante/metro cúbico normal de aire (< 30 mg/Nm³) lo que obligan a los usuarios a utilizar complejos y costosos sistemas de neutralización y posterior gestión de los residuos resultantes.

El documento GB1463125 describe una composición que divulga un recubrimiento de óxido estánico semiconductor que consiste en: cloruro estánico anhidro, ácido clorhídrico, etanol, agua y tricloruro de antimonio como agente dopante.

El documento ES2136027 divulga una composición a base de agua de tetracloruro de estaño, tricloroetileno, etanol y ácido clorhídrico.

El documento EP1152040 se refiere a una solución de recubrimiento para formar una película de óxido de estaño conductor transparente que comprende una solución acuosa que contiene ácido estánico como su componente principal, y un polímero soluble en agua que tiene un grupo polar.

El documento US5536308 divulga una composición de recubrimiento de vidrio que comprende un compuesto de estaño y un ácido inorgánico.

Por lo tanto, existe la necesidad de proporcionar una composición estable, homogénea y no fumante de tetracloruro de estaño anhidro que no comprenda ningún compuesto tóxico.

Descripción de la invención

Así pues, la presente invención en un primer aspecto se refiere a una composición estable, a base de tetracloruro de estaño anhidro (de ahora en adelante composición de la presente invención) que comprende:

- al menos 5% de tetracloruro de estaño anhidro
- entre 3-15% en peso de ácido clorhídrico en agua

o

- al menos 5% de tetracloruro de estaño anhidro
- entre 3-15% en peso de ácido clorhídrico en agua y
- entre 1-45% en peso de una mezcla de polialcoholes alifáticos

En un aspecto en particular, la mezcla de polialcoholes alifáticos de la composición de la presente invención incluye: monopropilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol.

En un aspecto en particular, el ácido inorgánico en agua está en un porcentaje entre 5-8%.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere al uso de la composición de la presente invención como aditivo en la fabricación de envases de vidrio.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de la presente invención caracterizado porque comprende los siguientes pasos:

5 a) mezclar en agitación el agua destilada con el HCl hasta obtener una disolución con una concentración final comprendida entre 3-15 % de HCl,

10 Añadir el tetracloruro de estaño anhidro a la mezcla obtenida en el paso a) y un paso adicional c) de mezcla en agitación de polialcoholes alifáticos en presencia de selenio como catalizador, y la adición de esta mezcla a la disolución obtenida en el paso a). Más en particular la mezcla de polialcoholes alifáticos comprende: monopropilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol.

En un aspecto más en particular, el TCE del paso b) se obtiene a partir del estaño presente en residuos de hojalata.

15 En un cuarto aspecto, la presente invención se refiere a un sistema para cubrir superficies de vidrio con la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro de la presente invención, que comprende un túnel a través del cual pasan los recipientes de vidrio cubiertos, y que incluye un mezclador con entrada de aire, una entrada de la composición a base de tetracloruro de estaño y una salida para una mezcla de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y aire, caracterizándose porque incluye un sistema de regulación de la presión que controla la entrada de aire que se conecta al primer conducto del interior del mezclador, una bomba dosificadora que controla la entrada de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro conectada al segundo conducto dentro del mezclador y un atomizador conectado a la salida del mezclador, siendo el atomizador colocado en un orificio hecho en la parte central del túnel para que la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y aire se pulverice hacia el interior del túnel, de tal manera que todos los componentes de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro pasan inmediatamente a la fase de vapor.

25 , la presente invención divulga un sistema (de ahora en adelante sistema de la presente invención) para la aplicación de la composición de la presente invención como recubrimiento de superficies de vidrio, compatible y adaptado a los sistemas industriales de producción de envases de vidrio. El sistema se ha creado en proporción al producto mencionado más arriba y puede adaptarse a cualquier sistema de producción de cualquier línea de fabricación de envases de vidrio. La composición a base de tetracloruro de estaño anhidro, objeto de esta invención es un producto líquido a temperatura ambiente y libera sus componentes cuando se evapora. Así es cómo se producen los depósitos de óxido de estaño en la superficie externa de los envases de vidrio recién formados.

30 Las operaciones de recubrimiento de los envases de vidrio se realizan en el interior de un túnel por el que pasan los envases. Los vapores de la composición a base de TCE se pulverizan en el interior del túnel, sobre la superficie externa de los envases donde queda fijado el óxido de estaño a modo de recubrimiento superficial. Los vapores quedan confinados en el túnel para evitar que se escapen al lugar de trabajo.

35 En este sistema de aplicación de la composición a base de TCE, se utiliza el calor radiante de los envases de vidrio para producir la evaporación de los componentes del producto. Para la utilización del producto se mezcla con aire (no es necesario emplear aire seco con lo que los costes disminuyen) en un mezclador. Como se emplea una mezcla de producto con aire es necesario emplear menos cantidad de producto para conseguir el mismo espesor de recubrimiento que con los sistemas del estado de la técnica.

40 En los sistemas del estado de la técnica, el producto se introduce en el túnel por goteo mientras que en la presente invención se hace por pulverización lo cual supone una importante ventaja del presente sistema. El producto entra como un fino pulverizado en el interior del túnel que está a una alta temperatura y se evapora directamente. El pulverizado se realiza en un punto determinado del túnel de forma que se aprovechan las ventilaciones interiores del túnel para conducir la proyección del producto hacia la superficie del producto.

45 El sistema de aplicación evita problemas de obstrucción de los conductos y se evitan problemas de corrosión. Además ayuda a disminuir la cantidad de residuos, simplificar las instalaciones, aumentar los rendimientos de producción y reducir los costes de mantenimiento.

En un aspecto en particular, en el sistema de la presente invención, todos los conductos, el mezclador, el cabezal de la bomba y la boquilla del pulverizador son de un material plástico resistente a altas temperaturas y a la corrosión.

50 El sistema comprende diferentes medidas de seguridad, como un sistema de recubrimiento aplicado en el túnel para evitar la corrosión, un mecanismo de control de la temperatura para garantizar que no haya pulverización de producto si el interior del túnel no está a la temperatura adecuada y un sensor de paso de caudal que controla el paso de producto.

En un aspecto en particular, el interior del túnel se recubre con silicona resistente a altas temperaturas y se coloca en el fondo del túnel una placa de un material plástico con el que se evita la corrosión.

55 El mecanismo de control de la temperatura con un termostato que registra en todo momento la temperatura en el interior del túnel y que se programa con una temperatura de control por debajo de la cual el mecanismo de control

interrumpe de forma automática la alimentación de corriente eléctrica a la bomba dosificadora, interrumpiendo la pulverización de mezcla de la composición a base de TCE y aire al interior del túnel. Más en particular, la temperatura de control es de 120°C.

5 El sensor de paso de caudal está colocado en el conducto que proviene de la bomba de dosificación y activa una alarma en caso de que no se reciba la cantidad adecuada de la composición a base de TCE desde la bomba (7) de dosificación.

El pulverizador de la invención tiene una boquilla con un orificio que permite el paso de la composición a base de TCE mezclado con aire a través de dicha boquilla hasta llegar al interior del túnel. El pulverizador está especialmente diseñado y protegido para evitar pérdidas de TCE en forma de goteo.

10 En un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un método de aplicación de composición a base de tetracloruro de estaño, implementado en el sistema de la presente invención, que se caracteriza porque comprende una primera etapa de mezclado de composición a base de TCE con aire; y una segunda etapa de pulverización de la mezcla de la composición a base de TCE y aire en el interior del túnel sobre los envases de vidrio a recubrir.

15 En un aspecto en particular de la presente invención, el mezclado de la composición a base de TCE y el aire se produce en la salida del mezclador.

En un aspecto en particular de la presente invención, si la temperatura en el interior del túnel es menor que la temperatura de control preestablecida, se activa una alarma y se corta la dosificación de TCE.

En un aspecto en particular de la presente invención, si el caudal de la composición a base de TCE es menor a un valor preestablecido, se activa la alarma.

20 Descripción de las figuras

FIG. 1 muestra el sistema para aplicación de la composición a base de TCE de la presente invención.

FIG. 2a muestra el pulverizador del sistema de aplicación en una vista explosionada en la que se aprecian sus distintos componentes.

FIG. 2b muestra una vista en perspectiva del pulverizador montado.

25 FIG. 3 muestra una vista del mezclador del sistema de aplicación de la invención.

Referencias:

1:Túnel; 2:Mezclador, 3:Entrada de aire; 4: Entrada de TCE estabilizado no fumante; 5: Salida de mezcla; 6: Sistema de regulación de presión del aire; 7: Bomba dosificadora, 8: Primer conducto del mezclador; 9: Segundo conducto del mezclador; 10: Pulverizador; 11: Orificio en el túnel; 12: Cuerpo pulverizador; 13: Adaptador; 14: Boquilla; 15: Orificio de la boquilla; 16: Mecanismo de control de la temperatura; 17: Sensor de paso de caudal; 18: Alarma

30

Descripción detallada de la invención

Ejemplo 1: Composición de TCE y método de preparación de 100 Kg de TCE estabilizado no fumante, sin mezcla de polialcoholes alifáticos catalizados.

- 35 - 50% p/p TCE (SnCl₄). 50 Kg
- 50% p/p Disolución de HCl (7,5%). 50 Kg

En primer lugar, se calcularon las cantidades de HCl (33% comercial) y agua destilada que había que añadir para conseguir 50 Kg de una mezcla de HCl (7,5 %).

X = Cantidad (Kg.) HCl (33% comercial)

Y= Cantidad (Kg.) agua destilada.

40 $X = 50 \text{ Kg} \frac{7,5\%}{33,0\%}; \quad x = 11,364 \text{ Kg}$

$X + Y = 50 \text{ Kg}; \quad 11,364 \text{ Kg} + Y = 50 \text{ Kg}; \quad Y = 30,636 \text{ Kg}$

Además se calcularon las cantidades en unidades de volumen de la siguiente manera:

Densidad TCE (SnCl₄) d_{TCE} : 2,23 Kg/L

Densidad HCl (33%) d_{HCl} : 1,16 Kg/L

45 Densidad Agua destilada d_{agua} : 1,00 Kg/L

$$\text{Volumen de TCE} = \frac{50 \text{ Kg}}{2,23 \text{ Kg/L}} = 22,422 \text{ L}$$

$$\text{Volumen de HCl (33\%)} = \frac{11,364 \text{ Kg}}{1,16 \text{ Kg/L}} = 9,797 \text{ L}$$

$$\text{Volumen de Agua destilada} = \frac{30,636 \text{ Kg}}{1,00 \text{ Kg/L}} = 30,636 \text{ L}$$

5 Se añadieron los 11,364 Kg (9,797 L) de HCl (33% comercial) a los 30,636 Kg (30,636 L) de agua destilada al reactor de mezcla con agitación, hasta que se disipó el calor de reacción de esta nueva disolución, es decir, hasta que la mezcla tuvo la misma temperatura que el agua destilada antes de mezclarse.

10 Se añaden lentamente los 50 Kg (22,422 L) de TCE al reactor de mezcla, controlando que la temperatura no superara los 50 °C. La rapidez con la que esta especie se introdujo en el reactor dependió de la velocidad de enfriamiento. En reactores con circuito de refrigeración este proceso puede acelerarse considerablemente.

15 A continuación se consideró la variante que consistió en la incorporación del TCE directamente desde los reactores de cloración de la hojalata. En efecto, disponer de un modo de formulación estable y no fumante del TCE, permitió resolver el enorme número de problemas que se presentaron durante la extracción, purificación y almacenamiento del TCE.

La utilización de una corriente de gas inerte de N₂ o aire seco, una vez finalizado el proceso de producción, permitió incorporar directamente los 50 Kg de TCE desde el reactor de cloración a través de una corriente de gas inerte hasta el reactor de mezcla.

Ejemplo 2: Composición y método de preparación de 100 Kg de TCE con mezcla de polialcoholes alifáticos catalizados.

20 La composición comprendió los siguientes compuestos

- 45% p/p TCE (SnCl₄). 45 Kg
- 35% p/p Disolución de HCl (7,5%). 35 Kg
- 20% mezcla de polialcoholes. 20 Kg

25 Como en el ejemplo anterior, se calcularon las cantidades de HCl (33% comercial) y agua destilada que había que añadir para conseguir 35 Kg de una mezcla de HCl (7,5 %).

X = Cantidad (Kg.) HCl (33% comercial)

Y = Cantidad (Kg.) agua destilada.

$$X = 35 \text{ Kg} \frac{7,5\%}{33,0\%}; \quad x = 7,955 \text{ Kg}$$

30 $X + Y = 35 \text{ Kg}; \quad 7,955 \text{ Kg} + Y = 35 \text{ Kg}; \quad Y = 27,045 \text{ Kg}$

En unidades de volumen:

Densidad de TCE (SnCl₄) $d_{\text{TCE}} : 2,23 \text{ Kg/L}$

Densidad de HCl (33%) $d_{\text{HCl}} : 1,16 \text{ Kg/L}$

Densidad de Agua destilada $d_{\text{agua}} : 1,00 \text{ Kg/L}$

35 $\text{Volumen de TCE} = \frac{45 \text{ Kg}}{2,23 \text{ Kg/L}} = 20,179 \text{ L}$

$$\text{Volumen de HCl (33\%)} = \frac{7,955 \text{ Kg}}{1,16 \text{ Kg/L}} = 6,858 \text{ L}$$

$$\text{Volumen de Agua destilada} = \frac{27,045 \text{ Kg}}{1,00 \text{ Kg/L}} = 27,045 \text{ L}$$

40 Se añadieron los 7,955 Kg (6,858 L) de HCl (33% comercial) a los 27,045 Kg (27,045 L) de agua destilada al reactor de mezcla con agitación, hasta que se disipó el calor de reacción de esta nueva disolución, es decir, hasta que la mezcla tuvo la misma temperatura que el agua destilada antes de mezclarse.

A continuación se preparó en un recipiente aparte, 20 Kg de mezcla polialcohólica catalizada con selenio de: monopropilen glicol, dietilenglicol y dipropilenglicol.

Un ejemplo de preparación de esta mezcla con agitación en presencia de un catalizador de selenio sólido en el interior de una bolsa que permitía el contacto con la mezcla líquida de glicoles. Para preparar 20 Kg de esta mezcla se utilizaron 9 Kg de Monopropileno glicol, 2 Kg de dietilenglicol y 9 Kg de dipropilenglicol.

5 Se añadió la mezcla de isómeros de polialcoholes alifáticos a la disolución clorhídrica del 7,5% anteriormente preparada

Se añadieron lentamente los 45 Kg (20,179 L) de TCE al reactor de mezcla, controlando que la temperatura no superara los 50 °C. La rapidez con la que esta especie se introdujo en el reactor dependió de la velocidad de enfriamiento. En reactores con circuito de refrigeración este proceso puede acelerarse considerablemente.

10 El sistema para la aplicación de la composición a base de TCE que se propone en la presente invención está diseñado para el tratamiento superficial del vidrio, y está adaptado para ser utilizado en los sistemas industriales de producción de envases de vidrio.

15 El sistema de la presente invención para la aplicación de la composición de la presente invención como recubrimiento de superficies de vidrio está diseñado para ser colocado en un túnel por el que pasan los envases de vidrio a recubrir, y comprende un mezclador con una entrada de aire, una entrada de TCE y una salida para una mezcla de la composición a base de TCE y aire. El sistema está caracterizado por un conjunto que comprende un sistema de regulación de presión que controla la entrada de aire que está conectada a un primer conducto del interior del mezclador, una bomba de dosificación controlando la entrada de la composición a base de TCE, conectado a un segundo conducto interior del mezclador y un pulverizador conectado a la salida del mezclador, estando el pulverizador colocado en un orificio realizado en la parte central del túnel de forma que la mezcla de la composición a base de TCE y aire es pulverizada al interior del túnel de forma que todos los componentes de la composición a base de TCE pasan de forma inmediata a fase vapor.

25 El sistema para la aplicación de la composición a base de TCE se integra en un túnel (1) por el que pasan los envases de vidrio que se deben recubrir con el producto. En una realización preferente de la invención todos los conductos del sistema son de materiales plásticos para evitar la corrosión que se produciría por el contacto de la composición a base de TCE en estado líquido con metales. El túnel (1) asimismo está recubierto para evitar la corrosión. En una realización preferente de la invención dicho recubrimiento se realiza con silicona resistente a altas temperaturas (capaz de resistir temperaturas de hasta 300°C) y se coloca en el fondo del túnel (1) una placa de un plástico del tipo PTFE con el que evitar la corrosión. La finalidad de la aplicación de estas capas protectoras es evitar que el interior del túnel (1), que suele fabricarse en hierro o acero inoxidable, pueda corroerse en caso de que se produzca alguna pérdida de producto líquido.

35 La composición a base de TCE se aplica mezclada con aire. El aire que se utiliza para la mezcla no es necesario que sea seco con lo que disminuyen los costes. La mezcla se realiza en un mezclador (2) que es una pieza con dos conductos interiores y que en una realización preferente es de un material plástico. El mezclador (2) tiene dos entradas, una entrada (4) conectada a una bomba de distribución de la composición a base de TCE y otra entrada conectada a un sistema de regulación de presión (3) por el que pasa el aire, y tiene una salida (5) por la que pasa la mezcla de la composición a base de TCE con aire. El interior del mezclador (2) tiene dos conductos, el primero conducto (8) está conectado por un extremo con la entrada de aire (3) y por el otro con la salida para la mezcla (5), y el segundo conducto (9) está conectado por un lado con la entrada de la composición a base de TCE (4) y por el otro con la salida para la mezcla (5). El mezclador (2) está hecho de un material plástico, que en una realización preferente es PTFE. Este mezclador permite que se puedan utilizar bombas dosificadoras que trabajan con presiones menores de los 3 bar.

45 Para que el sistema para la aplicación de la composición a base de TCE de la presente invención funcione de forma adecuada, es necesario conectar primero la bomba (7) de dosificación hasta ver salir la composición a base de TCE por la salida del mezclador (5) que está conectada con el pulverizador (10). Posteriormente se conecta el paso de aire que pasa por el mezclador (2) y que proyecta la mezcla de aire y la composición a base de TCE hacia el pulverizador (10).

50 Si el sistema para la aplicación de la composición a base de TCE utiliza una bomba de dosificación que trabaja a una presión menor de los 3 bar se debe utilizar el mezclador (2) anteriormente descrito pero si la bomba de dosificación es de membrana y trabaja a una presión mayor que los 3 bar, el mezclador (2) se puede sustituir por un racor en forma de "T". Para facilitar la comprensión de esta memoria descriptiva el término mezclador (2) se utiliza para hacer referencia tanto al mezclador (2) anteriormente descrito como al racor en "T" por el que se puede sustituir el mezclador si la bomba (7) de dosificación trabaja a más de 3 bar. Si se utiliza un racor en forma de "T" una de las entradas se conecta al sistema de regulación de presión del aire, otra a la bomba de dosificación, y hay una salida por la que pasa la mezcla de aire con la composición a base de TCE ya hecha. La cantidad de producto dosificado disminuye al aumentar la presión de aire.

55 El cabezal de la bomba de dosificación es también de un material plástico al igual que todos los conductos del sistema para evitar en todo momento que el producto líquido pueda entrar en contacto con alguna parte metálica ya que en estado líquido, como consecuencia de la presencia de ácido clorhídrico, tiene un marcado carácter corrosivo frente a

la mayor parte de los metales. El material plástico utilizado resiste la corrosión y temperaturas de hasta 260°C y son plásticos del tipo PVDF, PTFE, PE, etc.

5 La pulverización de la mezcla de la composición a base de TCE y aire se realiza mediante un pulverizador (10), también de material plástico especialmente diseñado para el presente sistema para la aplicación de la composición a base de TCE. En una realización preferente de la invención, la mezcla se pulveriza a una presión entre 0,5 bar y 4 bar. El hecho de pulverizar una mezcla en lugar de pulverizar la composición pura a base de TCE reduce la posibilidad de obstrucciones en el pulverizador y aumenta los rendimientos ya que se disminuye el consumo de producto de la composición a base de TCE utilizado para producir espesores de recubrimiento determinados.

10 Esto también marca una diferencia importante respecto a los sistemas de aplicación de recubrimientos para el vidrio conocidos del estado de la técnica en los que el producto se introduce en el interior del túnel por goteo. Gracias a la pulverización del presente sistema el producto entra en el túnel como un fino pulverizado que al entrar en la cámara caliente del túnel (que está a temperaturas superiores a 120°C) se evapora de manera instantánea. De esta forma todos los componentes de la composición a base de TCE pasan inmediatamente a fase vapor disminuyendo el factor corrosivo de TCE que está ligado al contacto del producto en estado líquido con los metales que forman la estructura del túnel.

15 En una realización preferente de la invención el pulverizador (10) comprende, el cuerpo (12) del pulverizador propiamente dicho, un adaptador (13) que se introduce en el interior del cuerpo (12) del pulverizador y que tiene un extremo roscado que queda por fuera del cuerpo (12) del pulverizador, y una boquilla (14) que tiene un orificio (15) a través del que pasa la mezcla para ser pulverizada en el interior del túnel (1). La boquilla (14) tiene un orificio (15) pasante que en una realización preferente tiene un diámetro comprendido entre los 0,5 mm y los 2 mm para conseguir una pulverización adecuada del producto. En una realización más preferente el diámetro del orificio (15) es de 1 mm. El pulverizador (10) se coloca en un orificio (11) realizado en la parte central del túnel diseñado para tal fin. El pulverizador (10) se puede extraer fácilmente de dicho orificio (11) en el que se coloca para poder comprobar el pulverizado cuando es necesario.

20 En un ejemplo de realización el adaptador (11) está hecho de teflón y la boquilla (14) comprende dos piezas roscadas de plástico con cinta de teflón para impedir goteos. El extremo roscado del adaptador se une al conducto de salida del mezclador (2).

25 El sistema de la invención comprende un mecanismo de control (16) de la temperatura que se programa con una temperatura de control por debajo de la cual el mecanismo de control de la temperatura interrumpe de forma automática la alimentación de corriente eléctrica a la bomba (7) de dosificación y por tanto se interrumpe la alimentación de producto al interior del túnel (1). Cuando el mecanismo de control de temperatura (16) detecta que la temperatura en el interior del túnel (1) supera de nuevo el valor de consigna se produce el restablecimiento de la corriente eléctrica que alimenta la bomba (7) de dosificación y de esta forma vuelve a pulverizarse producto al interior del túnel (1), y se apaga la luz de alarma.

30 El mecanismo de control (16) de la temperatura comprende un termostato que registra en todo momento la temperatura en el interior del túnel medida con un termopar que en una realización preferente de la invención es una sonda del tipo PT-100 o bien una sonda del tipo K. En una realización preferente el mecanismo de control (16) comprende también una alarma visual (18) que se activa cuando se detecta que la temperatura en el interior del túnel es menor que el valor de consigna introducido en el sistema.

35 Este mecanismo de control (16) se programa con un valor de consigna para la temperatura mínima de trabajo que en una realización preferente de la invención es de 120 °C. De esta forma se evita que pueda producirse pulverización de la mezcla con la composición a base de TCE hacia el interior del túnel cuando está a una temperatura (1) que no permite la evaporación inmediata de los componentes de la composición a base de TCE con lo que aumenta su poder corrosivo. Esta circunstancia puede tener lugar por ejemplo debido a averías en la cadena de montaje que haga que los envases dejen de pasar por el interior del túnel (1).

40 Este sistema para la aplicación de la composición a base de TCE incorpora también un sensor de paso de caudal (17) procedente de la bomba (7) de dosificación, de manera que se activa la alarma (18) visual en caso de que por alguna causa la bomba (7) de dosificación presente algún problema que le impida dosificar el producto de forma correcta de acuerdo con el funcionamiento para el que fue programada.

45 Es objeto también de la presente invención el método para la utilización del sistema para la aplicación de la composición a base de TCE. Partiendo del sistema ya montado, el método comprende los siguientes pasos:

- recubrir el interior del túnel (1) con un material resistente a altas temperaturas y a la corrosión,
- conectar la bomba (7) de dosificación hasta que la composición a base de TCE salga del mezclador (2) por la salida (5) para la mezcla,
- 55 - conectar el sistema de regulación de la presión de aire (6) hasta que salga del mezclador (2) por la salida (5) formando la mezcla de la composición a base de TCE y aire,
- pulverizar la mezcla de la composición a base de TCE y aire en el interior del túnel (1) en el que se envases de vidrio que se van a recubrir.

ES 2 681 696 T3

El método incluye un paso de cortar el suministro de energía eléctrica a la bomba (7) de dosificación cuando la temperatura en el interior del túnel (1) es menor que una temperatura de control preestablecida y activar la alarma (18).

- 5 El método incluye también un paso de activar la alarma (18) cuando el sensor de paso de caudal (17) detecta que el caudal de TCE procedente de la bomba (7) de dosificación es menor a un valor preestablecido.

REIVINDICACIONES

1. Una composición a base de base de tetracloruro de estaño anhidro que consiste en:
 - 5 - al menos 5% en peso de tetracloruro de estaño anhidro
 - entre 3-15% en peso de ácido inorgánico en agua
 - o
 - al menos 5% de tetracloruro de estaño anhidro
 - entre 3-15% en peso de ácido clorhídrico en agua y
 - entre 1-45% en peso de una mezcla de polialcoholes alifáticos
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla de polialcoholes alifáticos incluye: monopropilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol.
- 15 3. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el HCl en agua se encuentra en un porcentaje entre 5-8% en peso.
- 20 4. Uso de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores como un aditivo en la fabricación de envases de vidrio.
- 25 5. Procedimiento para la preparación de la composición de acuerdo con las reivindicaciones 1-3 caracterizado porque incluye los siguientes pasos:
 - a) mezclar en agitación el agua destilada con el HCl hasta obtener una disolución con una concentración final entre 3-15 % de HCl,
 - b) añadir el tetracloruro de estaño anhidro a la mezcla obtenida en el paso a), y opcionalmente,
 - 30 c) mezclar en agitación de polialcoholes alifáticos en presencia de selenio como catalizador, y otro paso posterior de adición de la mezcla mencionada anteriormente a la solución obtenida en la etapa a).
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, donde la mezcla de polialcoholes alifáticos comprende: monopropilenglicol, dietilenglicol y dipropilenglicol.
- 40 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 5-6 caracterizado porque el tetracloruro de estaño anhidro del paso b) se obtiene a partir del estaño presente en residuos de hojalata
- 45 8. Sistema para el recubrimiento de superficies de vidrio con una composición a base de tetracloruro de estaño anhidro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende un túnel (1) por el que pasan los envases de vidrio a recubrir, y que incluye un mezclador (2) con una entrada (3) de aire, una entrada de composición a base de tetracloruro de estaño anhidro (4) y una salida para una mezcla (5) de composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y aire, estando caracterizado porque incluye un sistema de regulación de presión (6) que controla la entrada de aire que está conectada a un primer conducto (8) del interior del mezclador, una bomba (7) de dosificación que controla la entrada de composición a base de tetracloruro de estaño anhidro conectada a un segundo conducto (9) dentro del mezclador y un pulverizador (9) conectado a la salida del mezclador (5), estando el pulverizador (10) colocado en un orificio (11) hecho en la parte central del túnel de forma que la mezcla de composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y aire es pulverizada al interior del túnel de forma que todos los componentes de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro pasan de forma inmediata a fase vapor.
- 50 9. Sistema para el recubrimiento de superficies de vidrio con una composición a base de tetracloruro de estaño anhidro de acuerdo con la reivindicación 8 en el que el sistema incluye un mecanismo de control (16) de la temperatura con un termostato que registra en todo momento la temperatura en el interior del túnel (1) y que se programa con una temperatura de control por debajo de la cual el mecanismo de control interrumpe de forma automática la alimentación de corriente eléctrica a la bomba (7) de dosificación, interrumpiendo la pulverización de mezcla de composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y aire al interior del túnel (1).
- 55 10. Sistema de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la temperatura de control es de 120°C.
11. Sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10 que incluye un sensor de paso de caudal (17) procedente de la bomba de dosificación que activa una alarma en caso de que no se reciba la cantidad adecuada de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro desde la bomba (7) de dosificación.
12. Sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11 en el que el pulverizador (10) incluye un cuerpo (12) del pulverizador, un adaptador (13) que se introduce en el interior del cuerpo (12) mencionado anteriormente y que tiene un extremo roscado que queda en el exterior del cuerpo (12) y una boquilla (14) que tiene dos piezas atravesadas por un orificio de la boquilla (15) que permite el paso de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro a través de ella hasta llegar al interior del túnel.

13. Sistema de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el orificio de la boquilla del pulverizador tiene un diámetro de 1 mm.
- 5 14. Sistema de acuerdo con la reivindicación 12 en el que el adaptador (13) del pulverizador está hecho de teflón, y las dos piezas de la boquilla (15) están hechas de un material plástico recubierto con teflón que evita pérdidas de tetracloruro de estaño anhidro en forma de goteo.
15. Sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14 en el que todos los conductos, el mezclador, el compresor de la bomba y la boquilla del pulverizador están hechos de un material plástico resistente a altas temperaturas y a la corrosión.
- 10 16. Sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 15 en el que el interior del túnel (1) se recubre con silicona resistente a altas temperaturas y se coloca en el fondo del túnel (1) una placa hecha de un material plástico para evitar la corrosión.
- 15 17. Método de aplicación de una composición a base de tetracloruro de estaño anhidro de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, implementado en un sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 16 que se caracteriza porque incluye una primera etapa de mezclado de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro con aire; y una segunda etapa de pulverización de la mezcla de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y aire en el interior del túnel (1) sobre los envases de vidrio a recubrir.
18. Método de acuerdo con la reivindicación 17 en donde el mezclado de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro y el aire se produce en la salida (5) del mezclador (2).
- 20 19. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 18 en donde, si la temperatura en el interior del túnel es menor que la temperatura de control preestablecida, se activa una alarma (18) y se corta la dosificación de tetracloruro de estaño anhidro.
20. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 17 a 19 en donde, si el caudal de la composición a base de tetracloruro de estaño anhidro es menor a un valor preestablecido, se activa la alarma (18).

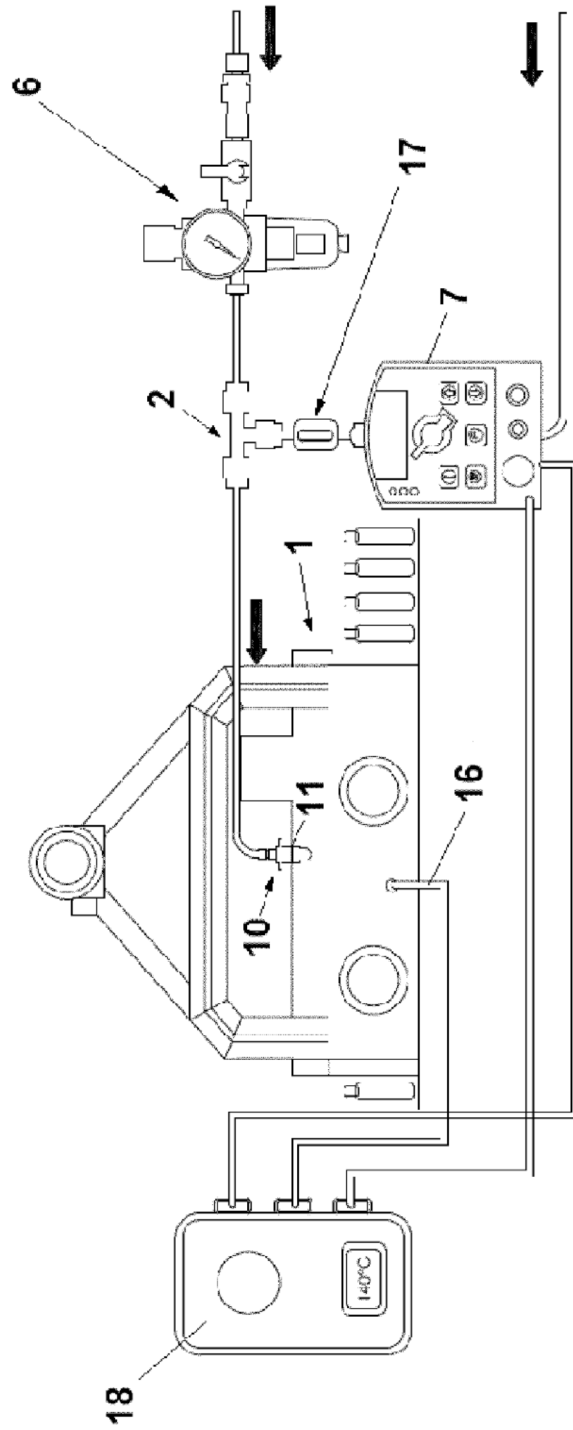


FIG. 1

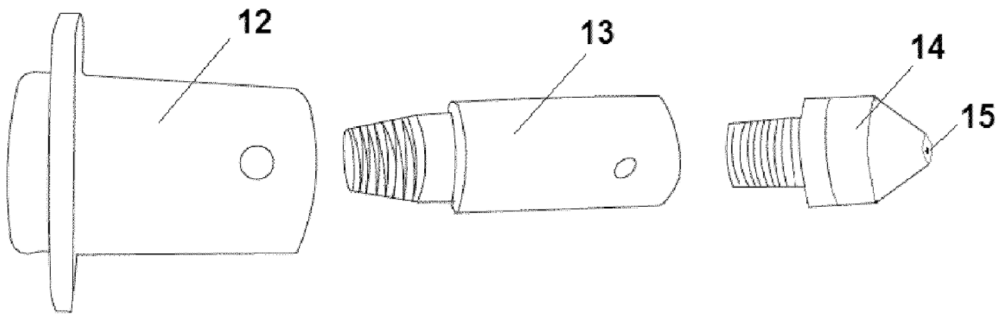


FIG. 2a

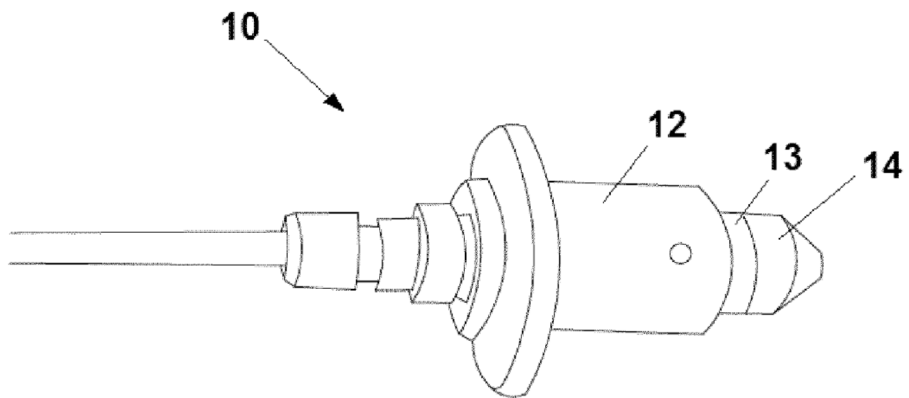


FIG. 2b

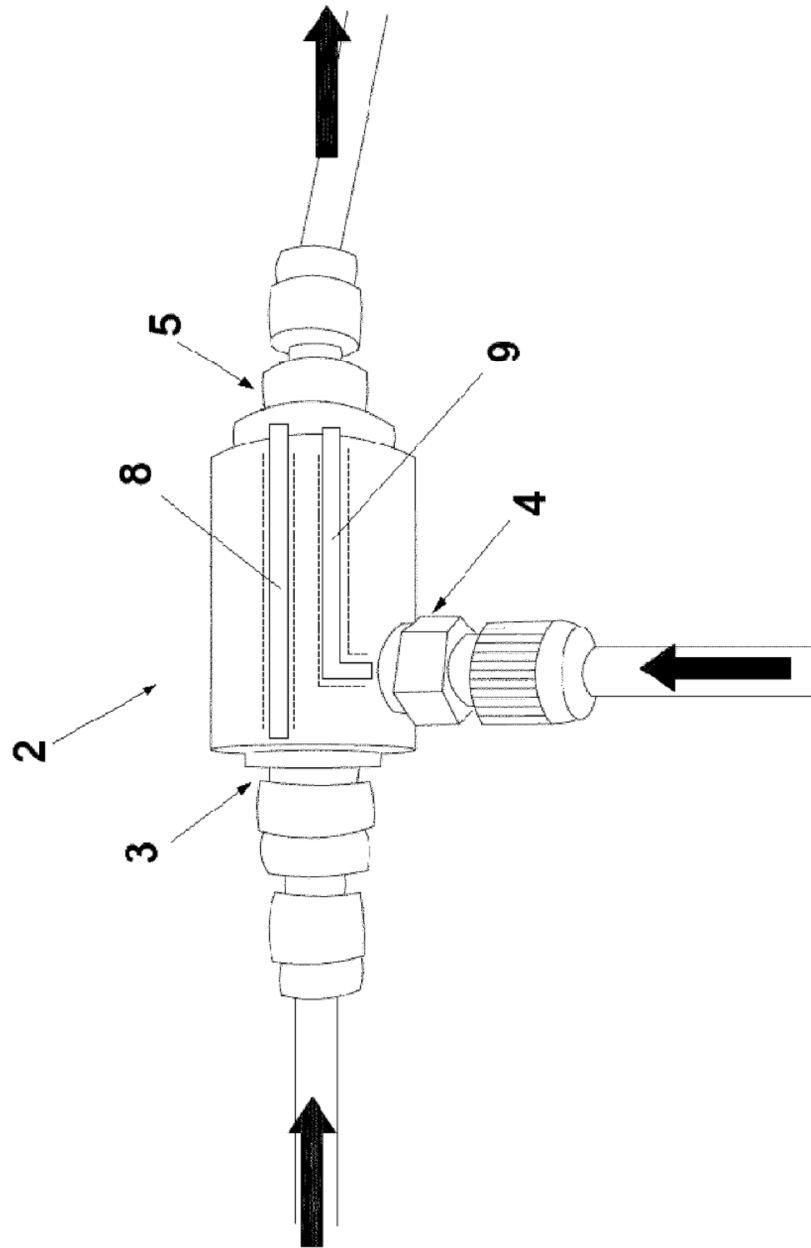


FIG. 3