



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

# UIBM

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA NUMERO</b>     | <b>101995900437991</b> |
| <b>Data Deposito</b>      | <b>02/05/1995</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b> | <b>02/11/1996</b>      |

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| <b>Priorità</b>               | 9409538.7 |
| <b>Nazione Priorità</b>       | GB        |
| <b>Data Deposito Priorità</b> |           |

|                |               |                    |               |                    |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
| C              | 23            | C                  |               |                    |

Titolo

|                                                                   |
|-------------------------------------------------------------------|
| FORMAZIONE DI UN RIVESTIMENTO DI ARGENTO SU UN SUBSTRATO VETROSO. |
|-------------------------------------------------------------------|

## DESCRIZIONE

dell'invenzione industriale avente per titolo:

Cas 4138

"FORMAZIONE DI UN RIVESTIMENTO DI ARGENTO SU UN  
SUBSTRATO VETROSO"

Mirific

della GLAVERBEL, società di nazionalità belga, con  
sede a Bruxelles (Belgio), 166 Chaussée de la Hulpe

DOMANDA DEPOSITATA IL 1<sup>o</sup> 2 MAG. 1995

\*\*\*\*\*

La presente invenzione riguarda un procedimento  
per formare un rivestimento di argento su una  
superficie di un substrato vetroso, in particolare  
l'argentatura di vetro, cioè la deposizione chimica  
di un rivestimento di argento, usando una soluzione  
di argentatura.

Tale rivestimento metallico può venire  
depositato seguendo un disegno per formare un  
articolo decorativo, però l'invenzione si riferisce  
in particolare a substrati di vetro che portano un  
rivestimento riflettente continuo. Il rivestimento  
può venire applicato ad un substrato di qualsiasi  
forma, per esempio ad un oggetto artistico, per  
ottenere un certo effetto decorativo desiderato, ma  
si prevede che l'invenzione troverà l'impiego  
maggiore quando il rivestimento è applicato ad un  
substrato di vetro piano. Il rivestimento

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

riflettente può essere così sottile da essere trasparente. Lastre di vetro che portano rivestimenti riflettenti trasparenti sono utili tra l'altro come pannelli che schermano l'irraggiamento solare o come pannelli a bassa emissività (rispetto a radiazioni infrarosse). In alternativa, il rivestimento può essere completamente riflettente, quindi può formare un rivestimento a specchio. Tale procedimento è anche utilizzato per la formazione di microperline di vetro argentate (cioè microperline che portano un rivestimento d'argento), che possono per esempio essere incorporate in una matrice di materia plastica per formare una vernice riflettente per segnaletica stradale o una materia plastica conduttrice.

UFFICIO  
ING. P. GUAZZO  
BREVETTI

Convenzionalmente, gli specchi argentati sono prodotti nel modo seguente. Il vetro è prima di tutto levigato e poi sensibilizzato, tipicamente usando una soluzione acquosa di  $\text{SnCl}_2$ . La superficie del vetro, dopo essere stata risciacquata, viene solitamente attivata mediante un trattamento con nitrato d'argento ammoniacale. Viene poi applicata la soluzione di argentatura in modo da formare un rivestimento opaco d'argento. Questo rivestimento d'argento è poi coperto con uno strato protettivo di

rame e poi con uno o più strati di vernice in modo da produrre lo specchio finito.

Il rivestimento d'argento non aderisce sempre sufficientemente al substrato. Nel caso di certi prodotti precedenti si è osservato che il rivestimento d'argento viene via spontaneamente dal substrato di vetro. Questo avviene, per esempio, quando microperline argentate fabbricate in un modo normale sono incorporate in una matrice di materia plastica.

Lo scopo dell'invenzione è di migliorare l'adesione di tale rivestimento d'argento al vetro e quindi migliorare la capacità di durata di questo rivestimento d'argento.

Secondo un primo aspetto dell'invenzione viene fornito un procedimento per formare un rivestimento d'argento su una superficie di un substrato vetroso, comprendente una fase di attivazione in cui detta superficie è messa a contatto con una soluzione di attivazione, una fase di sensibilizzazione in cui detta superficie messa a contatto con una soluzione di sensibilizzazione, ed una successiva fase di argentatura in cui detta superficie è messa a contatto con una soluzione di argentatura comprendente una sorgente di argento per formare il

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

rivestimento d'argento, caratterizzato dal fatto che detta soluzione di attivazione comprende ioni di almeno un elemento tra bismuto (III), cromo (II), oro (III), indio (III), nichel (II), palladio (II), platino (II), rodio (III), rutenio (III), titanio (III), vanadio (III) e zinco (II).

La caratteristica dell'invenzione è perciò di "attivare" il substrato trattandolo con una soluzione di attivazione specifica prima dell'argentatura.

Si è osservato che il trattamento del vetro utilizzando una soluzione di attivazione secondo la presente invenzione migliora l'adesione del rivestimento d'argento.

La fase di sensibilizzazione contribuisce a migliorare l'aderenza del rivestimento d'argento e perciò la sua capacità di durata. Preferibilmente la fase di sensibilizzazione viene realizzata prima di detta fase di argentatura. Tipicamente questa fase di sensibilizzazione è realizzata con una soluzione di sensibilizzazione comprendente cloruro di stagno (II).

Preferibilmente detta fase di sensibilizzazione è effettuata prima della fase di attivazione. Abbiamo osservato che l'ordine delle fasi è

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

importante per ottenere una buona capacità di durata. Questa osservazione è molto sorprendente perchè il trattamento di attivazione non produce realmente uno strato continuo distinto contenente bismuto (III), cromo (II), oro (III), indio (III), nichel (II), palladio (II), platino (II), rodio (III), rutenio (III), titanio (III), vanadio (III) e zinco (II), ma queste sostanze sono sotto forma di isolotti sulla superficie del vetro. Un'analisi della superficie del vetro trattata con una soluzione di sensibilizzazione contenente cloruro di stagno (II) seguita da una soluzione di attivazione contenente palladio (II) rivela la presenza di una certa percentuale di atomi di palladio rispetto ad atomi di stagno sulla superficie del vetro. Tipicamente si trovano sulla superficie del vetro circa 0,4 atomi di palladio per atomo di stagno, e 0,3 atomi di stagno per atomo di Si.

Il trattamento di attivazione secondo l'invenzione può essere effettuato su vari tipi di substrati vetrosi, per esempio su microperline di vetro. Si è osservato che il trattamento secondo l'invenzione migliora l'adesione del rivestimento d'argento successivamente depositato sulle perline di vetro. Si è trovato che, quando tali perline

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

argentate sono incorporate in una plastica, il rivestimento d'argento presenta una minor tendenza a staccarsi dalla perlina di quando si fa a meno del trattamento di attivazione secondo l'invenzione. L'invenzione può anche essere realizzata su substrati di vetro piano e si crede che l'invenzione sarà particolarmente utile per questo tipo di substrato. Di conseguenza si effettua preferibilmente il trattamento su un substrato di vetro piano, come una lastra di vetro.

Lo strato d'argento può essere depositato sotto forma di un rivestimento d'argento che è tanto sottile da essere trasparente. Si usano substrati di vetro piano che portano tali rivestimenti trasparenti per formare pannelli di vetratura che riducono l'emissione di radiazioni infrarosse e/o che proteggono dall'irraggiamento solare. Perciò, secondo una forma di realizzazione dell'invenzione, lo spessore dello strato d'argento formato in detta fase di argentatura è tra 8 nm e 30 nm.

Tuttavia, il trattamento è applicato preferibilmente a substrati di vetro su cui viene successivamente applicato uno spesso rivestimento opaco d'argento in modo da formare uno specchio. Tali forme di realizzazione dell'invenzione, in cui

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

il prodotto è uno specchio, sono utilizzate per esempio come specchi domestici o come specchi retrovisori per veicoli. L'invenzione rende possibile la produzione di specchi sui quali il rivestimento d'argento ha un'adesione al vetro migliorata. Perciò, secondo un'altra forma di realizzazione, lo spessore dello strato d'argento formato in detta fase di argentatura è tra 70 nm e 100 nm.

Secondo la presente invenzione l'attivazione del vetro è realizzata prima dell'argentatura trattando il substrato di vetro con una soluzione di attivazione specifica. Si è osservato che il rivestimento d'argento dello specchio prodotto in questo modo ha un'adesione migliore di quella di uno specchio fabbricato secondo il procedimento convenzionale.

Il miglioramento dell'adesione del rivestimento d'argento ottenuto con il procedimento secondo la presente invenzione viene osservato in diversi modi.

L'adesione di un rivestimento d'argento al suo substrato di vetro può essere valutata velocemente con una prova basata sull'uso di nastro adesivo: un nastro adesivo viene applicato al rivestimento d'argento e poi strappato via. Se il rivestimento

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

d'argento non aderisce bene al vetro, viene via dal vetro quando si strappa via il nastro.

Il grado di adesione del rivestimento d'argento al vetro può anche essere osservato sottoponendo il prodotto ad una prova di invecchiamento accelerato come una prova CASS o una Prova con Nebbia Salina. Si è trovato talvolta che il prodotto sottoposto a tali prove presenta una certa corrosione ai bordi e/o puntini che diffondono la luce ("puntini bianchi").

Il trattamento di attivazione secondo l'invenzione fornisce un altro vantaggio. Abbiamo osservato che la reazione di argentatura su vetro attivato secondo l'invenzione è più efficace, cioè la resa di reazione è maggiore. E' possibile ottenere rese migliorate di circa il 15 % in confronto all'argentatura effettuata su un vetro attivato in un modo convenzionale, con una soluzione di nitrato di argento ammoniacale. Ciò presenta vantaggi dal punto di vista economico, poichè si possono usare meno reagenti per formare lo stesso spessore di rivestimento d'argento, e quindi dal punto di vista ambientale, poichè si può ridurre la quantità di scarti da eliminare derivanti dalla reazione di argentatura.

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

E' convenzionale proteggere il rivestimento d'argento con un sovrarrivestimento di rame per ritardare l'ossidazione dello strato d'argento. Lo strato di rame è a sua volta protetto da abrasione e corrosione da uno strato di vernice. Le formulazioni di vernici che forniscono la migliore protezione contro la corrosione dello strato di rame contengono pigmenti di piombo. Sfortunatamente i pigmenti di piombo sono tossici e se ne sta scoraggiando sempre più l'uso per ragioni di salute ambientale.

E' stato recentemente proposto di proteggere il rivestimento d'argento mediante un trattamento con una soluzione acquosa acidificata di sale di Sn (II) (vedi domanda di brevetto britannico GB 2252568). Secondo un'altra recente proposta, il rivestimento d'argento è protetto mediante un trattamento con una soluzione contenente almeno un elemento fra Cr (II), V (II o III), Ti (II o III), Fe (II), In (I o II), Cu (I) e Al (III) (vedi domanda di brevetto britannico GB 2254339). Abbiamo osservato che il trattamento di attivazione secondo la presente invenzione è particolarmente utile per la fabbricazione di tali prodotti. Un'applicazione importante dei trattamenti di protezione secondo GB

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

2252568 e GB 2254339 è la formazione di specchi d'argento che non comprendono uno strato protettivo convenzionale di rame. Tali specchi possono essere protetti con vernici prive di piombo. Il trattamento di attivazione secondo la presente invenzione è particolarmente vantaggioso per la fabbricazione di tali specchi. Questo avviene perchè il trattamento di attivazione del vetro durante la fabbricazione di specchi protetti con tale trattamento migliora in modo significativo l'adesione del rivestimento d'argento di tali specchi e quindi la loro capacità di durata. Di conseguenza l'invenzione si applica preferibilmente alla fabbricazione di specchi senza strato di rame ed in particolare a specchi formati da un procedimento nel quale il rivestimento d'argento è successivamente messo a contatto con una soluzione contenente ioni di almeno un elemento del gruppo consistente di Cr (II), V (II o III), Ti (II o III), Fe (II), In (I o II), Sn (II), Cu (I) e Al (III).

Il substrato di vetro può essere portato a contatto con la soluzione di attivazione immergendolo in un recipiente contenente una soluzione di attivazione ma,

UFFICIO  
ING. P. GUAZZO  
BREVETTI

preferibilmente, il substrato di vetro è portato a contatto con la soluzione di attivazione spruzzandolo con una soluzione

di attivazione. Ciò è particolarmente efficace e pratico nel caso di substrati di vetro piano, per esempio durante la fabbricazione industriale di specchi piani, in cui lastre di vetro passano attraverso stazioni successive dove vengono spruzzati reagenti di sensibilizzazione, di attivazione e poi di argentatura.

Abbiamo osservato che il substrato di vetro può essere attivato efficacemente mediante un trattamento rapido che utilizza la soluzione di attivazione specificata. Si è osservato che il tempo di contatto della soluzione di attivazione del vetro può essere molto breve, per esempio solo di alcuni secondi circa. In pratica, nella produzione industriale di specchi piani, le lastre di vetro si muovono lungo una linea di produzione degli specchi, nella quale il vetro passa attraverso una stazione di attivazione dove è spruzzata la soluzione di attivazione, poi attraverso una stazione di risciacquo e successivamente attraverso la stazione di argentatura.

La soluzione di attivazione comprende

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

preferibilmente una sorgente di palladio, più preferibilmente un sale di palladio (II) in soluzione acquosa, in particolare  $\text{PdCl}_2$  in soluzione acquosa acidificata.

La soluzione di attivazione può venire usata in modo molto semplice ed economico. La soluzione di  $\text{PdCl}_2$  può avere una concentrazione da 5 a 130 mg/l. Abbiamo osservato che portare il substrato di vetro a contatto con una quantità da 1 a 23 mg, preferibilmente almeno 5 mg, di  $\text{PdCl}_2$  per metro quadrato di vetro è completamente sufficiente per attivare efficacemente il substrato di vetro. In realtà, abbiamo osservato che l'impiego di quantità di  $\text{PdCl}_2$  maggiori di 5 o 6 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  non dà miglioramenti significativi. Quindi si preferisce trattare il substrato di vetro con circa 5 o 6 mg di  $\text{PdCl}_2$  per metro quadrato di vetro.

Abbiamo trovato che si possono ottenere i migliori risultati quando il pH di detta soluzione di attivazione è da 2,0 a 7,0, più preferibilmente da 3,0 a 5,0. Questa gamma di pH permette la formazione di soluzioni che sono sia stabili che efficaci per attivare il vetro. Per esempio, quando viene usato palladio, al di sotto di  $\text{pH} = 3,0$  il livello di palladio depositato sul substrato di

UFFICIO  
ING. P. GUAZZI  
BREVETTI

vetro può venire ridotto, portando ad un prodotto di bassa qualità. Al di sopra di pH = 5,0, si ha il pericolo di precipitazione di idrossido di palladio.

Secondo un altro aspetto dell'invenzione, viene fornito uno specchio comprendente un substrato vetroso che porta un rivestimento d'argento che non è ricoperto con uno strato di protezione di rame, lo specchio mostrando un numero medio di puntini bianchi inferiore a 10 per  $\text{dm}^2$ , preferibilmente inferiore a 5 per  $\text{dm}^2$ , dopo essere stato sottoposto alla prova CASS di invecchiamento accelerato e/o alla Prova con Nebbia Salina definite in quanto segue. Tale specchio argentato senza strato di rame è vantaggioso poichè il rivestimento d'argento aderisce bene ed ha una buona capacità di durata.

Il rivestimento d'argento può venire ricoperto con uno o più strati di vernice protettiva e, secondo un aspetto preferito della presente invenzione, detta vernice è priva, o sostanzialmente priva, di piombo. Quando viene usato più di uno strato di vernice, gli strati di vernice diversi dallo strato di vernice superiore possono contenere piombo. Tuttavia, per motivi di salute ambientale, solfato di piombo e carbonato di piombo sono preferibilmente assenti negli strati di vernice

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

inferiori, cosicchè il piombo, quando è presente in questi strati inferiori, è preferibilmente sotto forma di ossido di piombo.

L'invenzione verrà ora ulteriormente descritta, unicamente a titolo di esempio, negli esempi seguenti.

#### Esempio 1 + Controllo 1

Vengono fabbricati degli specchi su una linea convenzionale di produzione di specchi in cui lastre di vetro vengono convogliate lungo un percorso da un convogliatore a rulli.

Le lastre di vetro vengono prima di tutto levigate, risciacquate e poi sensibilizzate mediante una soluzione di cloruro di stagno, nel modo solito, e poi risciacquate.

Una soluzione acquosa acidificata di  $\text{PdCl}_2$  viene poi spruzzata sulle lastre di vetro. Detta soluzione viene preparata da una soluzione di partenza contenente 6 g di  $\text{PdCl}_2$ /l acidificata con HCl per ottenere un pH di circa 1, e diluita con acqua demineralizzata per alimentare ugelli di nebulizzazione che dirigono la soluzione diluita, che contiene 60 mg  $\text{PdCl}_2$ /l, sulle lastre di vetro, in modo da spruzzare circa 11 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  di vetro.

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

Le lastre di vetro così attivate passano poi ad una stazione di risciacquo in cui viene spruzzata acqua demineralizzata, e poi alla stazione di argentatura dove viene spruzzata una soluzione di argentatura tradizionale, comprendente un sale di argento e un agente riducente. Questo viene ottenuto spruzzando simultaneamente una soluzione A contenente nitrato d'argento ammoniacale e acido eptagluconico e una soluzione B contenente idrossido di sodio ammoniacale. La portata e la concentrazione delle soluzioni spruzzate sul vetro vengono controllate in modo da formare, in condizioni convenzionali di produzione, uno strato contenente approssimativamente  $800-850 \text{ mg/m}^2$  di argento. Si è osservato che la massa di argento depositata è superiore di circa  $135 \text{ mg/m}^2$  di argento, cioè approssimativamente  $935-985 \text{ mg/m}^2$  di argento.

Una soluzione di ramatura di una composizione usuale viene spruzzata sul rivestimento d'argento per formare un rivestimento contenente circa  $300 \text{ mg/m}^2$  di rame. Questo viene ottenuto spruzzando simultaneamente una soluzione A e una soluzione B. La soluzione A viene preparata miscelando una soluzione di ammoniaca con una soluzione contenente solfato di rame e solfato di idrossilammina. La

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

soluzione E contiene acido citrico e acido solforico. Il vetro viene poi risciacquato, asciugato e ricoperto con una vernice epossidica Levis. La vernice comprende un primo strato di circa 25  $\mu$ m di epossido e un secondo strato di circa 30  $\mu$ m di alchide. Gli specchi vengono lasciati riposare per 5 giorni per assicurare la completa essiccazione degli strati di vernice.

Specchi fabbricati in questo modo vengono sottoposti a varie prove di invecchiamento accelerato.

Un'indicazione della resistenza all'invecchiamento di uno specchio incorporante una pellicola metallica può venire data sottoponendolo ad una prova in cui si spruzza un sale di acido acetico accelerato con rame, nota come prova CASS, in cui lo specchio viene disposto in una camera di prova a 50°C e viene sottoposto all'azione di una nebbia formata spruzzando una soluzione acquosa contenente 50 g/l di cloruro di sodio, 0,2 g/l di cloruro rameoso anidro con acido acetico glaciale sufficiente per portare il pH della soluzione spruzzata fra 3,0 e 3,1. Particolari completi di questa prova sono riportati nella Normativa Internazionale ISO 3770-1976. Specchi possono venire

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

sottoposti all'azione della nebbia salina per diverse lunghezze di tempo, dopo di che le proprietà di riflessione del vetro invecchiato artificialmente possono venire confrontate con le proprietà di riflessione del vetro appena formato. Si è trovato che un tempo di esposizione di 120 ore dà un'indicazione utile della resistenza di uno specchio all'invecchiamento. Noi eseguiamo la prova CASS su mattonelle di vetro quadrate di 10 cm di lato, e dopo esposizione alla nebulizzazione con un sale di acido acetico accelerato con rame per 120 ore, ogni mattonella viene sottoposta ad un esame al microscopio. L'evidenza visiva principale di corrosione è un inscurimento dello strato di argento e il distacco della vernice attorno ai bordi dello specchio. Il grado di corrosione viene rilevato in cinque punti distanziati regolarmente su ognuno dei due bordi opposti della mattonella e viene calcolata la media di queste 10 misurazioni. Si può anche misurare la corrosione massima presente al bordo della mattonella per ottenere un risultato che viene di nuovo misurato in micrometri.

Una seconda indicazione della resistenza all'invecchiamento di uno specchio incorporante una pellicola metallica può venire data sottoponendola ad una Prova con Nebbia

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

Salina, che consiste nel sottoporre lo specchio all'azione, in una camera mantenuta a 35°C, di una nebbia salina formata spruzzando una soluzione acquosa contenente 50 g/l di cloruro di sodio. Noi troviamo che un tempo di esposizione di 480 ore alla Prova con Nebbia Salina dà un'indicazione utile della resistenza di uno specchio all'invecchiamento. Lo specchio viene di nuovo sottoposto ad esame al microscopio, e viene misurata la corrosione presente al bordo della mattonella per ottenere un risultato in micrometri, come nella prova CASS.

Specchi di 10 cm di lato fabbricati secondo l'esempio 1 vengono sottoposti alle prove CASS e con nebbia Salina, insieme a campioni di Controllo che non sono secondo l'invenzione.

Questi campioni di Controllo vengono fabbricati da lastre di vetro come descritto nell'esempio 1, eccetto che si fa a meno della fase di attivazione con  $\text{PdCl}_2$  seguita da un risciacquo. Questa fase viene sostituita con una fase di attivazione tradizionale, spruzzando una soluzione ammoniacale di nitrato di argento.

I risultati delle due prove di invecchiamento sullo specchio dell'esempio 1 e del campione di controllo 1 sono rappresentati nella seguente

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

TABELLA 1:

TABELLA I

|             | Prova CASS       | Prova con ne-<br>bia salina | Densità di<br>puntini<br>bianchi<br>num.medio<br>/dm <sup>2</sup> |
|-------------|------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------|
|             | media in $\mu$ m | media in $\mu$ m            |                                                                   |
| Esempio 1   | 334              | 97                          | 0                                                                 |
| Controllo 1 | 480              | 153                         | 0                                                                 |

Gli specchi secondo l'Esempio 1 e il Controllo 1 non mostrano puntini bianchi dopo queste due prove.

Il trattamento che consiste nell'attivazione del vetro con cloruro di palladio (II) prima dell'argentatura secondo l'Esempio 1 quindi ridusse la corrosione ai bordi dello specchio, il che dimostra una migliore adesione dell'argento, rispetto a uno specchio su cui il vetro è stato attivato in un modo convenzionale con nitrato d'argento ammoniacale.

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

Esempi 2 e 3 & Controlli 2 e 3

Specchi secondo l'invenzione vengono fabbricati su una linea convenzionale di produzione di specchi in cui lastre di vetro vengono convogliate lungo un percorso con un convogliatore a rulli.

Le lastre di vetro vengono prima di tutto levigate, risciacquate e poi sensibilizzate mediante una soluzione di cloruro di stagno, nel modo usuale, e poi risciacquate.

Una soluzione acquosa acidificata di  $\text{PdCl}_2$  viene poi spruzzata sulle lastre di vetro. Questa soluzione viene preparata da una soluzione di partenza contenente 6 g di  $\text{PdCl}_2$ /l acidificata con  $\text{HCl}$  per ottenere un pH di circa 1, e diluita con acqua demineralizzata per alimentare ugelli di nebulizzazione che dirigono la soluzione diluita, che contiene circa 30 mg  $\text{PdCl}_2$ /l, sulle lastre di vetro, in modo da spruzzare circa 5,5 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  di vetro. Il tempo di contatto del cloruro di palladio sulla superficie del vetro sensibilizzato è di circa 15 secondi.

Le lastre di vetro così attivate passano poi ad una stazione di risciacquo dove viene spruzzata acqua demineralizzata, e poi alla stazione di argentatura dove viene spruzzata una soluzione di argentatura tradizionale, comprendente un sale d'argento e un agente riducente. La portata e la concentrazione della soluzione di argentatura spruzzata sul vetro vengono controllate in modo da formare, in condizioni di produzione convenzionale,

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

uno strato contenente circa 800-850 mg/m<sup>2</sup> d'argento. Si osserva che la massa d'argento depositata è superiore di circa 100 mg/m<sup>2</sup> d'argento, cioè circa 900-950 mg/m<sup>2</sup>.

Il vetro viene poi risciacquato. Direttamente dopo il risciacquo del rivestimento d'argento, viene spruzzata una soluzione appena formata di cloruro di stagno sulle lastre di vetro argentato che si muovono in avanti, come descritto nella domanda di brevetto britannico GB 2252568.

Gli specchi vengono poi trattati spruzzandoli con una soluzione contenente 0,1 % in volume di  $\gamma$ -amminopropiltri-etossisilano (Silano A 1100 della Union Carbide). Dopo risciacquo e asciugatura, gli specchi vengono ricoperti con una vernice Levis. La vernice comprende un primo rivestimento di circa 25  $\mu$ m di epossido e un secondo rivestimento di circa 30  $\mu$ m di alchide (Esempio 2).

In una variante (Esempio 3), gli specchi vengono ricoperti non con una vernice Levis ma con una vernice Merckens in due strati di alchide con uno spessore totale di circa 50  $\mu$ m. I due strati di vernice erano in particolare un sottorivestimento di Merckens SK 8055 e il soprarrivestimento era Merckens SK 7925. Questi due strati contengono

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

piombo. Gli specchi vengono lasciati riposare per cinque giorni per assicurare l'essiccazione completa degli strati di vernice.

Specchi fabbricati in questo modo vennero sottoposti a prove di invecchiamento accelerato CASS e di nebbia Salina.

Due campioni di controllo non secondo l'invenzione vengono anche sottoposti alle stesse prove.

Questi campioni di controllo vengono fabbricati da lastre di vetro come sopra descritto, eccetto che si fa a meno della fase che consiste nell'attivazione con  $\text{PdCl}_2$  seguita dal risciacquo. Questa fase viene sostituita con una fase di attivazione tradizionale, spruzzando con una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

I risultati delle prove di invecchiamento sugli specchi degli Esempi 2 e 3 e dei campioni di controllo 2 e 3 sono rappresentati nella seguente TABELLA II:

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

## TABELLA II

|             | Prova CASS             | Prova con nebbia salina | Densità di puntini bianchi  |
|-------------|------------------------|-------------------------|-----------------------------|
|             | media in $\mu\text{m}$ | media in $\mu\text{m}$  | num. medio /dm <sup>2</sup> |
| Esempio 2   | 140                    | 30                      | 0,7                         |
| Controllo 2 | 170                    | 110                     | da 20 a 50                  |
| Esempio 3   | 100                    | < 6                     | 1,0                         |
| Controllo 3 | 130                    | 58                      | da 20 a 50                  |

Il difetto della "puntinatura bianca" viene osservato dopo le due prove. Questo è un punto in cui il rivestimento d'argento viene via localmente, accompagnato dalla formazione di agglomerati d'argento che hanno l'aspetto di un puntino che diffonde la luce. Questi difetti hanno forma circolare e le dimensioni medie sono tra 40  $\mu\text{m}$  e 80  $\mu\text{m}$ . Il valore di "densità di puntini bianchi" dato sopra è il numero medio di puntini bianchi per dm<sup>2</sup> di vetro che vengono osservati dopo la prova con nebbia salina e la prova CASS.

In effetti il numero di puntini bianchi misurato dopo ognuna delle due prove è in generale molto simile. Ciò è probabilmente dovuto al fatto che questo difetto di "puntini bianchi" compare

**UFFICIO**  
**Ing. P. GUAZZO**  
**BREVETTI**

quando gli specchi sono portati a contatto con acqua (in fase vapore o liquida). La prova CASS e la prova con nebbia salina consistono nel sottoporre lo specchio all'azione di una bruma di una soluzione acquosa: una soluzione acquosa di NaCl per la nebbia salina e una soluzione acquosa contenente cloruro di sodio, cloruro di rame (I) e acido acetico nella prova CASS. Pertanto non è sorprendente che il numero di puntini bianchi dopo ognuna di queste prove sia relativamente simile.

Il trattamento consistente nell'attivazione del vetro con cloruro di palladio (II) prima dell'argentatura secondo gli esempi 2 e 3 riduce perciò la corrosione degli orli dello specchio, rispetto a uno specchio in cui il vetro è stato attivato in modo convenzionale con nitrato d'argento ammoniacale. Inoltre questi specchi secondo gli esempi 2 e 3 presentano una diminuzione notevole del numero di puntini bianchi dopo le prove CASS e con nebbia salina. L'adesione dell'argento al vetro è quindi grandemente migliorata rispetto a specchi su cui il vetro è stato attivato in modo convenzionale con nitrato d'argento.

#### Esempi 4, 5 e 6

Si fabbricano specchi come descritto

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

nell'esempio 2 variando la quantità di cloruro di palladio spruzzata sul vetro. La soluzione iniziale contenente 6 g di  $\text{PdCl}_2/\text{l}$ , con un pH di circa 1, viene diluita in misura variabile nel collettore di spruzzo nel modo seguente:

Esempio 4 : 12 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{l}$  per dare 2,2 mg di  $\text{PdCl}_2$  per  $\text{m}^2$  di vetro

Esempio 5 : 30 mg circa di  $\text{PdCl}_2/\text{l}$  per dare 5,6 mg di  $\text{PdCl}_2$  per  $\text{m}^2$  di vetro; e

Esempio 6 : 60 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{l}$  per dare 11 mg di  $\text{PdCl}_2$  per  $\text{m}^2$  di vetro

I risultati delle prove di invecchiamento sugli specchi secondo questi esempi 4, 5 e 6 sono quelli riportati nella TABELLA III che segue:

TABELLA III

|           | Prova CASS             | Prova con nebbia salina | Densità di puntini bianchi |
|-----------|------------------------|-------------------------|----------------------------|
|           | media in $\mu\text{m}$ | media in $\mu\text{m}$  | num. medio / $\text{dm}^2$ |
| Esempio 4 | 181                    | 60                      | 18                         |
| Esempio 5 | 166                    | 16                      | 1                          |
| Esempio 6 | 163                    | 16                      | 1                          |

Il difetto della "puntinatura bianca" è osservato solo dopo la prova CASS. Non si misurò il

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZI  
BREVETTI

numero di "puntini bianchi" dopo la prova con nebbia salina.

Si osserva pertanto che l'attivazione del vetro spruzzando 2,2 mg di  $\text{PdCl}_2$  per  $\text{m}^2$  di vetro dà uno specchio che resiste relativamente bene alle prove di invecchiamento. Tuttavia la densità dei puntini bianchi dopo la prova CASS diminuisce in modo spettacolare se si spruzzano 5,6 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  di vetro e non 2,2 mg. Spruzzando quantità superiori di  $\text{PdCl}_2$  (v. Esempio 6: 11 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  di vetro) non si ottengono miglioramenti significativi.

#### Esempi da 7 a 11 e Controllo 4

Si formano specchi come descritto nell'esempio 3 variando la quantità di cloruro di palladio che viene spruzzata sul vetro. Inizialmente la soluzione contiene 6 g di  $\text{PdCl}_2/\text{l}$  con pH 1. Questa soluzione viene diluita come riportato nella TABELLA IV che segue:

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

TABELLA IV

|            | Soluzione               | Livello<br>spruzzato                 |
|------------|-------------------------|--------------------------------------|
| ESEMPIO    | mg PdCl <sub>2</sub> /l | mg PdCl <sub>2</sub> /m <sup>2</sup> |
| Esempio 7  | 6                       | 1,1                                  |
| Esempio 8  | 12                      | 2,2                                  |
| Esempio 9  | 30                      | 5,5                                  |
| Esempio 10 | 60                      | 11                                   |
| Esempio 11 | 120                     | 22                                   |

Si sottoposero alle prove CASS e alle prove con nebbia salina gli specchi formati in questo modo. Contemporaneamente si sottopose alle stesse prove un campione di controllo non conforme all'invenzione. Il campione di controllo venne formato da lastre di vetro come descritto nell'esempio 3, salvo che si omise la fase di attivazione con PdCl<sub>2</sub>. Questa fase venne sostituita da una fase di attivazione convenzionale, spruzzando con nitrato d'argento ammoniacale.

Si osservano i "puntini bianchi" dopo la prova CASS e la prova con nebbia salina. I risultati erano quelli riportati nelle TABELLE Va e Vb.

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZ  
BREVETTI

TABELLA Va

| ESEMPIO     | Prova CASS             | Puntini bianchi       |
|-------------|------------------------|-----------------------|
|             | media in $\mu\text{m}$ | media / $\text{dm}^2$ |
| Controllo 4 | 124                    | 47                    |
| Esempio 7   | 254                    | 40                    |
| Esempio 8   | 156                    | 24                    |
| Esempio 9   | 101                    | 3                     |
| Esempio 10  | 102                    | 3                     |
| Esempio 11  | 129                    | 2                     |

TABELLA Vb

| ESEMPIO     | Prova con nebbia<br>salina | Puntini bianchi       |
|-------------|----------------------------|-----------------------|
|             | media in $\mu\text{m}$     | media / $\text{dm}^2$ |
| Controllo 4 | 41                         | 10                    |
| Esempio 7   | 87                         | 41                    |
| Esempio 8   | 52                         | 7                     |
| Esempio 9   | 13                         | 1                     |
| Esempio 10  | 13                         | 1                     |
| Esempio 11  | 5                          | 1                     |

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

Da questi risultati è evidente che l'attivazione del vetro spruzzando 1,1 o 2,2 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  di vetro dà uno specchio che resiste relativamente bene alle prove d'invecchiamento. Inoltre la densità di puntini bianchi dopo la prova CASS diventa molto bassa se si aumenta il livello di

$\text{PdCl}_2$  a  $5,5 \text{ mg/m}^2$  di vetro. Livelli superiori di  $\text{PdCl}_2$  (per esempio come quelli usati negli Esempi 10 e 11) non portano a un ulteriore miglioramento significativo.

Esempi da 12 a 15 e Controllo 5

Si formano specchi come descritto nell'esempio 3, con le seguenti modifiche:

Esempio 12 : Si spruzzano sul vetro circa 6 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$ , invece di  $5,5 \text{ mg}$  di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$ . La quantità di  $\text{PdCl}_2$  è aumentata a circa 6 mg di  $\text{PdCl}_2/\text{m}^2$  di vetro anche negli esempi da 13 a 15.

Esempio 13: Si omette la fase di sensibilizzazione con cloruro stannoso.

Esempio 14: Si effettua la fase di attivazione con  $\text{PdCl}_2$  prima della fase di sensibilizzazione con cloruro stannoso.

Esempio 15: Non si effettuò la fase di protezione del rivestimento d'argento con un trattamento con una soluzione acidificata di cloruro stannoso appena formata. Si rivestirono le lastre di vetro argentate direttamente con vernice Merckens.

Controllo 5 : Si formarono specchi non conformi all'invenzione come descritto nell'esempio 12, salvo che la fase di attivazione con  $\text{PdCl}_2$  seguita dal risciacquo fu sostituita con una fase di attivazione

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTO

tradizionale, spruzzando una soluzione ammoniacale di nitrato d'argento.

Si sottoposero gli specchi formati secondo gli esempi da 12 a 15 e il Controllo 5 a una prova di invecchiamento accelerato CASS. La corrosione dei margini e la densità di puntini bianchi dopo questa prova erano quelli riportati nella TABELLA VIa che segue:

TABELLA VIa

| ESEMPIO     | Prova CASS             | Puntini bianchi       |
|-------------|------------------------|-----------------------|
|             | media in $\mu\text{m}$ | media / $\text{dm}^2$ |
| Controllo 5 | 395                    | 32                    |
| Esempio 12  | 165                    | 2                     |
| Esempio 13  | 2700                   | *                     |
| Esempio 14  | 650                    | 46                    |
| Esempio 15  | 3200                   | 55                    |

\*Il rivestimento di argento era così distrutto all'interfaccia vetro/argento che l'identificazione di puntini bianchi non era possibile.

Si sottoposero gli specchi formati secondo gli esempi 12, 13, 14 e 15 e il Controllo 5 alla prova con nebbia salina. La corrosione dei margini e la densità di puntini bianchi dopo la prova con nebbia salina erano quelle riportate nella TABELLA VIb che segue:

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETI

TABELLA VIB

|             |                                              |                       |
|-------------|----------------------------------------------|-----------------------|
|             | * Prova con nebbia Puntini bianchi<br>salina |                       |
| ESEMPIO     | media in $\mu\text{m}$                       | media / $\text{dm}^2$ |
| Controllo 5 | 70                                           | 47                    |
| Esempio 12  | 41                                           | 2                     |
| Esempio 13  | 760                                          | *                     |
| Esempio 14  | 93                                           | 46                    |
| Esempio 15  | 132                                          | >125                  |

\*Il rivestimento di argento era così distrutto all'interfaccia vetro/argento che l'identificazione di puntini bianchi non era possibile.

Si vede, confrontando i risultati degli esempi 12 e 13, che è importante sensibilizzare il vetro prima dell'attivazione con  $\text{PdCl}_2$ . L'ordine in cui vengono effettuate le fasi di sensibilizzazione e attivazione è molto importante: quando l'attivazione precede la sensibilizzazione si ottengono risultati di invecchiamento peggiori (v. esempio 14). L'esempio 15 mostra che è importante proteggere il rivestimento di argento prima della verniciatura.

Esempi da 16 a 21

Si formano spaccii come descritto nell'esempio 2, salvo che la soluzione di attivazione è versata sul vetro invece di essere spruzzata. Su  $0,5 \text{ m}^2$  di

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

vetro si versano 500 ml di soluzione acidificata. Il tempo di contatto della soluzione sulla superficie del vetro sensibilizzato è approssimativamente 30 secondi. Si usarono le seguenti soluzioni di attivazione :

Esempio 16: una soluzione acquosa acidificata contenente 6 mg/l di  $\text{PdCl}_2$ . Il pH era 3,8.

Esempio 17: una soluzione acquosa acidificata contenente 10,0 mg/l di  $\text{AuCl}_3$  (pH = 4,1).

Esempio 18 : una soluzione acquosa acidificata contenente 10,2 mg/l di  $\text{PtCl}_2$  (pH = 4,0).

Esempio 19: una soluzione acquosa acidificata contenente 6,7 mg/l di  $\text{RuCl}_3$  (pH = 4,0).

Esempio 20: una soluzione acquosa acidificata contenente 8,1 mg/l di  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pH = 4,3).

Esempio 21: una soluzione acquosa acidificata contenente 3,6 mg/l di  $\text{CrCl}_2$  (pH = 4,2).

Si sottoposero gli specchi formati negli esempi da 16 a 21 a prove di invecchiamento accelerato CASS e con nebbia salina. La corrosione degli orli e la densità di puntini bianchi dopo queste prove erano quelle riportate nelle TABELLE VIIa e VIIb che seguono:

TABELLA VIIa

| ESEMPIO                                          | Prova CASS             | Puntini bianchi       |
|--------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|
|                                                  | media in $\mu\text{m}$ | media / $\text{dm}^2$ |
| Controllo 6 <sup>+</sup>                         | 477                    | 0                     |
| 16 ( $\text{PdCl}_2$ )                           | 143                    | 7                     |
| 17 ( $\text{AuCl}_3$ )                           | 262                    | 55                    |
| 18 ( $\text{PtCl}_2$ )                           | 204                    | *                     |
| 19 ( $\text{RuCl}_3$ )                           | 187                    | 8                     |
| 20 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) | 298                    | 34                    |
| 21 ( $\text{CrCl}_2$ )                           | 180                    | 3                     |

TABELLA VIIb

| ESEMPIO                                          | Prova con nebbia salina | Puntini bianchi       |
|--------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
|                                                  | media in $\mu\text{m}$  | media / $\text{dm}^2$ |
| Controllo 6 <sup>+</sup>                         | 214                     | 0                     |
| 16 ( $\text{PdCl}_2$ )                           | 53                      | 5                     |
| 17 ( $\text{AuCl}_3$ )                           | 117                     | 73                    |
| 18 ( $\text{PtCl}_2$ )                           | 107                     | *                     |
| 19 ( $\text{RuCl}_3$ )                           | 53                      | 6                     |
| 20 ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) | 82                      | 46                    |
| 21 ( $\text{CrCl}_2$ )                           | 39                      | 10                    |

\* Il Controllo 6 è uno specchio simile al Controllo 1, cioè uno specchio argentato formato in modo tradizionale che porta un rivestimento di rame per proteggere lo strato di argento.

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

\* La superficie del rivestimento di argento mostrava un certo numero di difetti allineati che indicano separazione dell'argento.

Si può vedere che tutti i sali usati per le soluzioni di attivazione usate negli Esempi da 16 a 21 danno risultati migliori dal punto di vista della corrosione ai bordi dopo la prova CASS, rispetto a specchi prodotti in modo tradizionale muniti di un rivestimento di rame. I risultati migliori vennero ottenuti con Pd (II), Cr (II) e Ru (III).

Esempi da 22 a 24

Si seguì l'Esempio 3 salvo che nell'Esempio 22 i due strati di vernice erano specificamente un rivestimento inferiore di Merckens SK9085 (una vernice contenente piombo in cui il piombo è sotto forma di ossido di piombo) e il rivestimento superiore era Merckens SK8950 (privo di piombo). Si confrontarono i risultati ottenuti con una variante (Esempio 23) in cui il rivestimento inferiore era Merckens SK9135 (una vernice contenente piombo in cui il piombo è presente sotto forma di ossido) e il rivestimento superiore era SK8950 (privo di piombo) e con una seconda variante (esempio 24) in cui il rivestimento inferiore era Merckens SK8055 (vernice

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZINI  
BREVETTI

contenente piombo in cui il piombo è presente sotto forma di (carbonato, solfato e ossido) e il rivestimento superiore era Merckens SK8950. I risultati delle prove sui prodotti ottenuti sono riportati nelle TABELLE VIIIA e VIIIB che seguono:

TABELLA VIIIA

| ESEMPIO    | Prova CASS             | Puntini bianchi       |
|------------|------------------------|-----------------------|
|            | media in $\mu\text{m}$ | media / $\text{dm}^2$ |
| Esempio 22 | 164                    | 1                     |
| Esempio 23 | 85                     | 0                     |
| Esempio 24 | 118                    | 2                     |

TABELLA VIIIB

| ESEMPIO    | Prova con nebbia salina | Puntini bianchi       |
|------------|-------------------------|-----------------------|
|            | media in $\mu\text{m}$  | media / $\text{dm}^2$ |
| Esempio 22 | 19                      | 0,5                   |
| Esempio 23 | 22                      | 0                     |
| Esempio 24 | 22                      | 0,5                   |

Esempi da 25 a 27

Si seguì la procedura dell'Esempio 2 salvo che si acidificò la soluzione di attivazione con varie quantità diverse di acido cloridrico per dare soluzioni diluite (cioè soluzioni spruzzate sul vetro) con pH diversi. Si sottoposero i campioni ottenuti alla prova CASS e alla prova con nebbia

UFFICIO  
Ing. P. G. G. G.  
REDAZIONE

salina e li si analizzarono anche per determinare il livello di palladio depositato sul substrato nella fase di attivazione. Nelle TABELLE di risultati che seguono (TABELLA IXa e IXb) il livello di palladio è espresso come rapporto atomico rispetto al silicio. La presenza di questi atomi di palladio e la loro percentuale riferita agli atomi di silicio presenti sul vetro possono essere stimate con una tecnica di bombardamento con raggi X che provoca l'emissione di elettroni da uno strato superficiale del vetro. Dall'energia del fascio di raggi X e dall'energia degli elettroni emessi è possibile calcolare l'energia di legame degli elettroni cosicchè essi possono essere ripartiti tra i diversi gusci elettronici delle diverse specie atomiche. Si possono poi calcolare facilmente i rapporti tra gli atomi di palladio e di silicio. In generale questa analisi è realizzata sul vetro attivato, prima dell'argentatura e della verniciatura. La presenza di palladio (o altro atomo secondo il tipo di soluzione di attivazione usata) può anche essere analizzata mediante spettroscopia di massa a ioni secondari.

UFFICIO  
ING. P. GUAZZO  
BREVETTI

### TABELLA IXa

| Esempio    | Attivatore              | Rapporto | Prova CASS       | Puntini<br>bianchi    |
|------------|-------------------------|----------|------------------|-----------------------|
|            | (pH $\pm$ 0,5)          | Pd/Si    | media in $\mu$ m | media/dm <sup>2</sup> |
| Esempio 25 | PdCl <sub>2</sub> (3,5) | 0,12     | 71               | 0                     |
| Esempio 26 | PdCl <sub>2</sub> (4,5) | 0,16     | 65               | 1                     |
| Esempio 27 | PdCl <sub>2</sub> (2,5) | 0,03     | 76               | 2                     |

### TABELLA IXb

| Esempio    | Attivatore              | Rapporto | Prova con<br>nebbia<br>salina | Puntini<br>bianchi    |
|------------|-------------------------|----------|-------------------------------|-----------------------|
|            | (pH $\pm$ 0,5)          | Pd/Si    | media in $\mu$ m              | media/dm <sup>2</sup> |
| Esempio 25 | PdCl <sub>2</sub> (3,5) | 0,12     | 15                            | 0,5                   |
| Esempio 26 | PdCl <sub>2</sub> (4,5) | 0,16     | 18                            | 0                     |
| Esempio 27 | PdCl <sub>2</sub> (2,5) | 0,03     | 76                            | 9                     |

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

Questi risultati mostrano che se il pH è basso, il livello di palladio fissato sul substrato è basso e i risultati sono meno buoni. Se il pH è superiore a 5, un precipitato di idrossido di palladio può provocare blocchi dell'apparecchiatura.

#### Esempi da 28 a 43

Usando la procedura descritta in connessione con gli Esempi da 16 a 21 si utilizzò un certo numero di soluzioni di attivazione come segue.

Esempio 28: soluzione acquosa acidificata

contenente 10,7 mg/l di  $\text{AuCl}_3$  (pH = 4,6).

Esempio 29: soluzione acquosa acidificata  
contenente 5,9 mg/l di  $\text{PtCl}_2$  (pH = 3,5).

Esempio 30: soluzione acquosa acidificata  
contenente 8,2 mg/l di  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (pH = 4,6).

Esempio 31: soluzione acquosa acidificata  
contenente 5,9 mg/l di  $\text{PdCl}_2$  (pH = 4,6).

Esempio 32: soluzione acquosa acidificata  
contenente 5,9 mg/l di  $\text{PdCl}_2$  (pH = 4,1).

Esempio 33: soluzione acquosa acidificata  
contenente 8,3 mg/l di  $\text{InCl}_3$  (pH = 4,6).

Esempio 34: soluzione acquosa acidificata  
contenente 8,3 mg/l di  $\text{InCl}_3$  (pH = 4,1).

Esempio 35: soluzione acquosa acidificata  
contenente 4,4 mg/l di  $\text{ZnCl}_2$  (pH = 4,6).

Esempio 36: soluzione acquosa acidificata  
contenente 4,4 mg/l di  $\text{ZnCl}_2$  (pH = 4,1).

Esempio 37: soluzione acquosa acidificata  
contenente 54,6 mg/l di  $\text{BiCl}_3$  (pH = 4,6). Notare che  
 $\text{BiCl}_3$  è soltanto leggermente solubile.

Esempio 38: soluzione acquosa acidificata  
contenente 54,6 mg/l di  $\text{BiCl}_3$  (pH = 3,5).

Esempio 39: soluzione acquosa acidificata  
contenente 7,8 mg/l di  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (pH = 4,6).

Esempio 40: soluzione acquosa acidificata

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

contenente 7,8 mg/l di  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (pH = 4,1).

Esempio 41: soluzione acquosa acidificata  
contenente 5,4 mg/l di  $\text{VCl}_3$  (pH = 4,6).

Esempio 42: soluzione acquosa acidificata  
contenente 5,4 mg/l di  $\text{VCl}_3$  (pH = 4,1).

Esempio 43: soluzione acquosa acidificata  
contenente 5,8 mg/l di  $\text{TiCl}_3$  (pH = 4,5).

Si sottoposero gli specchi alla prova CASS. Si  
stimarono alcuni rapporti metallo/silicio sul vetro  
attivato. I risultati erano i seguenti.

TABELLA X

| Esempio ...                                             | Prova CASS             | Puntini<br>bianchi    | Rap-<br>porto | Me/Si |
|---------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|---------------|-------|
|                                                         |                        |                       |               |       |
|                                                         | media in $\mu\text{m}$ | media/dm <sup>2</sup> |               |       |
| 28( $\text{AuCl}_3$ pH = 4.6)                           | 219                    | 1                     |               | 0.03  |
| 29( $\text{PtCl}_2$ pH = 3.5)                           | 131                    | 20                    |               | 0.007 |
| 30( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pH = 4.6) | 144                    | 19                    |               | 0.028 |
| 31( $\text{PdCl}_2$ pH = 4.6)                           | 161                    | 1.5                   |               | 0.032 |
| 32( $\text{PdCl}_2$ pH = 4.1)                           | 106                    | 0                     |               | 0.076 |
| 33( $\text{InCl}_3$ pH = 4.6)                           | 127                    | 3                     |               |       |
| 34( $\text{InCl}_3$ pH = 4.1)                           | 123                    | 10                    |               | 0.045 |
| 35( $\text{ZnCl}_2$ pH = 4.6)                           | 141                    | 9                     |               |       |
| 36( $\text{ZnCl}_2$ pH = 4.1)                           | 126                    | 11                    |               | 0.006 |
| 37( $\text{BiCl}_3$ pH = 4.6)                           | 155                    | 11                    |               |       |
| 38( $\text{BiCl}_3$ pH = 3.5)                           | 180                    | 13                    |               |       |
| 39( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pH = 4.6) | 149                    | 29                    |               |       |
| 40( $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pH = 4.1) | 167                    | 8.5                   |               | 0.016 |
| 41( $\text{VCl}_3$ pH = 4.6)                            | 164                    | 2                     |               |       |
| 42( $\text{VCl}_3$ pH = 4.1)                            | 179                    | 4.5                   |               | 0.014 |
| 43( $\text{TiCl}_3$ pH = 4.5)                           | 256                    | 33.5                  |               | 0.012 |

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

I migliori risultati sono ottenuti con l'uso di  $\text{AuCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2^*$ ,  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{VCl}_3$ : gli specchi presentavano un numero medio di puntini bianchi inferiore a 5 per  $\text{dm}^2$ . Con  $\text{ZnCl}_2$  o  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , gli specchi presentavano un numero medio di puntini bianchi compreso tra 5 e 10 per  $\text{dm}^2$ .

UFFICIO  
ING. 2.6. 0

## R I V E N D I C A Z I O N I

1.- Procedimento per formare un rivestimento d'argento su una superficie di un substrato vetroso, comprendente una fase di attivazione in cui detta superficie è messa a contatto con una soluzione di attivazione, una fase di sensibilizzazione in cui detta superficie messa a contatto con una soluzione di sensibilizzazione, ed una successiva fase di argentatura in cui detta superficie è messa a contatto con una soluzione di argentatura comprendente una sorgente di argento per formare il rivestimento d'argento, caratterizzato dal fatto che detta soluzione di attivazione comprende ioni di almeno un elemento tra bismuto (III), cromo (II), oro (III), indio (III), nichel (II), palladio (II), platino (II), rodio (III), rutenio (III), titanio (III), vanadio (III) e zinco (II).

2.- Procedimento secondo la rivendicazione 1, in cui in detta fase di sensibilizzazione detta superficie viene messa a contatto con una soluzione di sensibilizzazione comprendente cloruro di stagno (II).

3.- Procedimento secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detta fase di sensibilizzazione viene realizzata prima di detta fase di attivazione.

UFFICIO  
ING. P. GUZZI  
BREVETTI

4.- Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto substrato è una lastra piana di vetro.

5.- Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui lo spessore dello strato d'argento formato in detta fase di argentatura è fra 8 nm e 30 nm.

6.- Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 4, in cui lo spessore dello strato d'argento formato in detta fase di argentatura è tra 70 nm e 100 nm.

7.- Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la soluzione di attivazione è una soluzione acquosa di cloruro di palladio.

8.- Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui detta soluzione di cloruro di palladio ha una concentrazione da 5 a 130 mg/l.

9.- Procedimento secondo la rivendicazione 7 o 8, in cui il vetro viene messo a contatto con da 1 a 23 mg di  $\text{PdCl}_2$  per metro quadrato di detta superficie del substrato.

10.- Procedimento secondo la rivendicazione 7, 8 o 9, in cui il vetro viene messo a contatto con almeno 5 mg di  $\text{PdCl}_2$  per metro quadrato di detta

UFFICIO

Ing. P. GUAZZO

BREVETTATO

superficie del substrato.

11.- Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il pH di detta soluzione di attivazione è da 3,0 a 5,0.

12.- Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il rivestimento d'argento viene successivamente messo a contatto con una soluzione contenente ioni di almeno un elemento del gruppo costituito da Cr (II), V (II o III), Ti (II o III), Fe (II), In (I o II), Sn (II), Cu (I) e Al (III).

13.- Substrato vetroso avente un rivestimento d'argento formato su una sua superficie con un procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 12.

14.- Specchio comprendente un substrato vetroso che porta un rivestimento d'argento che non è ricoperto con uno strato protettivo di rame, lo specchio mostrando un numero medio di puntini bianchi inferiore a 10 per  $\text{dm}^2$ , dopo essere stato sottoposto alla prova di invecchiamento accelerato CASS e/o alla prova con nebbia salina qui definita.

15.- Specchio secondo la rivendicazione 14, che presenta un numero medio di puntini bianchi inferiore a 5 per  $\text{dm}^2$ , dopo essere stato sottoposto

UFFICIO  
Ing. P. GUAZZO  
BREVETTI

alla prova di invecchiamento accelerato CASS e/o

alla prova con nebbia salina qui definite.

PER INCARICO

UFFICIO

Ing. P. GUAZZO

~~BREVETTO~~

LAURA GUAZZO

*Laura Guazzo*

