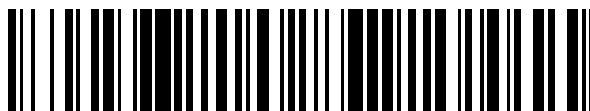


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 856 098**

51 Int. Cl.:

C03C 17/38 (2006.01)

C23C 18/16 (2006.01)

C23C 18/18 (2006.01)

G02B 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.09.2013 PCT/EP2013/068054**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14040870**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.09.2013 E 13759469 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2020 EP 2895435**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un espejo sin capa de cobre**

30 Prioridad:

17.09.2012 BE 201200612

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

27.09.2021

73 Titular/es:

**AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Avenue Jean Monnet, 4
1348 Louvain-La-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**PIETERS, RONNY y
ATTOUT, ANNE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 856 098 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

Procedimiento de fabricación de un espejo sin capa de cobre

5 1. Campo de la invención

La invención se refiere a espejos y a procedimientos de fabricación de tales espejos.

10 Los espejos según esta invención pueden tener diversas aplicaciones, por ejemplo: espejos domésticos utilizados, entre otros, en muebles, armarios o baños; espejos para cajas de maquillaje o polveras; espejos utilizados en la industria del automóvil, como retrovisores de vehículos, por ejemplo. Esta invención también puede ser ventajosa para espejos utilizados como reflectores de energía solar.

15 2. Disoluciones de la técnica anterior

Los espejos domésticos y espejos para aplicaciones solares se han fabricado generalmente de esta manera: en primer lugar se pule y aclara una lámina de vidrio plano (vidrio flotado, sodo-cálcico), después, se sensibiliza mediante una disolución de cloruro de estaño; después del aclarado, la superficie del vidrio se activa tradicionalmente mediante un tratamiento con una disolución amoniacal de nitrato de plata, después se aplica una disolución de plateado para formar una capa de plata; esta capa de plata se cubre después con una capa protectora de cobre. Después del secado, se depositan una o varias capas de pintura que contiene plomo a fin de producir el espejo final. El objetivo de la capa de cobre es retardar el deslustrado de la capa de plata, y la capa de cobre está en sí protegida de la abrasión y de la corrosión por la capa de pintura. Se pueden utilizar formulaciones diferentes de pinturas para proteger un espejo. Sin embargo, las que ofrecen la mejor protección contra la corrosión de la capa de cobre contienen plomo. Desafortunadamente, este plomo es tóxico y su uso está cada vez más desaconsejado por razones de protección de la salud y del medioambiente.

30 Glaverbel ha desarrollado especialmente unos espejos sin la capa de cobre convencionalmente utilizada, que permiten el uso de pinturas esencialmente sin plomo al mismo tiempo que conservan las propiedades del espejo y una resistencia a la corrosión y al envejecimiento aceptable o incluso mejorada. Por ejemplo, la patente US 6,565,217 describe un espejo sin capa de cobre que comprende, en este orden: un sustrato de vidrio; estaño y al menos un material seleccionado del grupo de paladio, bismuto, cromo, oro, indio, níquel, platino, rodio, rutenio, titanio, vanadio, y zinc, depositados sobre una superficie del sustrato de vidrio; una capa de revestimiento de plata sobre dicha superficie del sustrato; al menos un material seleccionado del grupo de estaño, cromo, vanadio, titanio, hierro, indio, 35 cobre y aluminio, sobre la superficie de la capa de revestimiento de plata que es adyacente a al menos una capa de pintura; y al menos una capa de pintura que cubre la capa de revestimiento de plata.

La patente EP1113886B describe, por su parte, un procedimiento para proteger la capa de plata de un espejo contra la corrosión poniendo en contacto la capa de plata con una primera disolución que contiene un catión y una segunda disolución que contiene un anión o un ión hidroxilo, reaccionando las dos disoluciones juntas para formar un precipitado en la superficie de la capa de plata.

40 3. Objetivos de la invención

45 La invención tiene especialmente como objetivo proporcionar un procedimiento simple y eficaz para proteger un espejo contra la corrosión y el envejecimiento.

Otro objetivo de la invención, en al menos una de sus realizaciones, es implementar tal procedimiento para proporcionar un espejo que conserve una buena resistencia mecánica.

50 La invención, en al menos uno de sus modos de realización, tiene también como objetivo proporcionar un procedimiento sencillo y eficaz para proteger un espejo contra la corrosión y que respete el medioambiente.

La invención, en al menos uno de sus modos de realización, tiene también como objetivo proporcionar un espejo desprovisto de capa de cobre.

55 Otro objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento sencillo y eficaz para proteger un espejo contra la corrosión y que permita prescindir de un revestimiento de dicha capa con una pintura que contenga plomo.

60 4. Exposición de la invención

La invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un espejo sin capa de cobre que comprende las etapas siguientes:

a) equiparse de un sustrato de vidrio,

b) poner en contacto el sustrato de vidrio con una disolución de plateado para formar una capa de plata sobre el sustrato,

c) realizar una secuencia de etapas que consiste esencialmente en:

i. poner en contacto la capa de plata con una única disolución de pasivación que comprende iones de bismuto e iones de estaño,

ii. aplicar al menos una capa de pintura sobre la capa de plata,

iii. opcionalmente aclarar y/o secar entre cada etapa.

Los inventores han mostrado que un espejo obtenido según la invención está protegido contra la corrosión y el envejecimiento mediante el tratamiento de la capa de plata con iones o sales de bismuto. Este efecto se debe probablemente a la presencia de una población de átomos de bismuto en la superficie de la capa de plata.

La capa de plata se pone en contacto con una única disolución de pasivación que comprende iones de bismuto e iones de estaño. Esto presenta la ventaja de ser práctico y económico ya que solo se necesita administrar una disolución y sólo se necesita una única estación de tratamiento, reduciendo así el coste de producción y de mantenimiento.

Los inventores han observado, en efecto, que la combinación de una pasivación por iones de bismuto con una pasivación por iones de estaño permitía una protección contra la corrosión y el envejecimiento de los espejos así producidos incrementada con respecto a los espejos producidos tradicionalmente. Este efecto se debe probablemente a la presencia de una población de átomos de bismuto y de estaño en la superficie de la capa de plata.

Los inventores han observado que los átomos de bismuto o de estaño están presentes en la superficie de la capa de plata en forma de islotes, es decir que no forman una capa continua distinta en la superficie de la capa de plata. Su presencia puede detectarse, por ejemplo, por XPS.

Preferentemente, la disolución de pasivación que contiene estaño es reciente. Cuando se fabrica una disolución de una sal de estaño, se observa que, después de un cierto tiempo, por ejemplo dentro de las 48 horas a temperatura ambiente, pueden producirse algunas reacciones dentro de la disolución, haciendo ésta ligeramente opalescente.

En un modo de realización preferido de la invención, la disolución de pasivación comprende, como fuente de iones de bismuto, una sal de bismuto (III) en una disolución acuosa, y en particular BiCl_3 en una disolución acuosa ácida. Así, disoluciones de sales de bismuto tales como las disoluciones de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, de $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ o preferiblemente de BiCl_3 , pueden utilizarse de manera muy sencilla y económica. Tales disoluciones pueden utilizarse para aplicar (pulverizar) cantidades de iones o sales de bismuto (III) en disolución comprendidas entre 0,1 y 240 mg por metro cuadrado de sustrato de vidrio revestido de una capa de plata. Preferentemente, se aplican sobre el sustrato de vidrio revestido de una capa de plata unas cantidades comprendidas entre 0,1 y 155 mg/m^2 , y de manera aún más preferida, unas cantidades comprendidas entre 1 y 120 mg/m^2 . Así, una cantidad de 0,001 a 0,2 mg de Bi, preferentemente de 0,001 a 0,1 mg de Bi, por metro cuadrado de sustrato de vidrio revestido de una capa de plata puede ser totalmente suficiente para pasivar eficazmente el sustrato de vidrio plateado.

Preferentemente, el pH de la disolución de pasivación que comprende iones de bismuto está comprendido entre 0,5 y 4,0, preferentemente entre 1,0 y 3,0. A pH inferior a 0,5, la capa de plata puede sufrir un ataque ácido irreversible, y a pH superior a 4,0, la cantidad de iones o de sales de bismuto (III) en disolución puede no ser suficiente, encontrándose entonces el bismuto en la disolución de pasivación preferiblemente en forma de precipitado. Esta gama preferida de pH permite, por lo tanto, formar disoluciones activas y eficaces para la etapa de pasivación de la capa de plata.

Además, también se pueden utilizar de manera muy sencilla y económica las disoluciones de pasivación que contienen iones o sales de estaño (II). La aplicación (pulverización) de una cantidad tan baja como 1 mg de estaño en disolución por metro cuadrado de sustrato de vidrio revestido de una capa de plata es totalmente suficiente para proporcionar protección, y se estima que la aplicación de cantidades más elevadas que 1500 mg/m^2 no proporcionan un aumento proporcional de la resistencia a la corrosión. En realidad, la utilización de cantidades más elevadas puede tener un efecto perjudicial al reducir la adherencia entre la capa de plata y la pintura que se aplica posteriormente. Los mejores resultados se obtienen cuando se aplican sobre el sustrato revestido unas cantidades de iones o de sales de estaño (II) en disolución comprendidas entre 0,2 mg y 10 mg por metro cuadrado de sustrato de vidrio revestido de una capa de plata. Preferentemente, la disolución de pasivación que contiene iones de estaño es una disolución de cloruro de estaño (SnCl_2) o de sulfato de estaño (SnSO_4). De manera más preferida, la disolución de pasivación que contiene los iones de estaño es una disolución de SnCl_2 .

Preferentemente, el pH de la disolución de pasivación que comprende los iones de estaño está comprendido entre 0,5 y 4,0, preferentemente entre 1,0 y 3,0.

En el caso en el que la capa de plata se trate con una única disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto y los iones de estaño, las concentraciones de estos iones son de preferencia, respectivamente, las mismas que las mencionadas anteriormente. Preferentemente, el pH de dicha disolución está comprendido entre 0,5 y 4,0, preferentemente entre 1,0 y 3,0.

En otras formas de la invención, se pueden depositar uno u otros varios compuestos durante la etapa de pasivación en combinación con iones de bismuto y de estaño sobre la capa de plata depositada en la superficie del sustrato de vidrio. Tales compuestos se pueden seleccionar del grupo constituido por cromo, vanadio, titanio, hierro, indio, cobre, aluminio, paladio, níquel, europio, platino, rutenio, sodio, circonio, itrio, rodio, zinc, cerio.

Los espejos según la invención tienen preferentemente una buena resistencia al envejecimiento y a la corrosión, preferentemente al menos comparable a la resistencia al envejecimiento y a la corrosión de los espejos tales como se los describen en la patente US 6,565,217. Además, tales espejos pueden tener una incidencia inferior y/o un riesgo inferior y/o ser menos sensibles a los factores que podrían provocar que las manchas de corrosión se extiendan en el espejo.

La capa de plata en un espejo fabricado según la invención no está revestida de una capa de cobre, como es el caso en los procedimientos clásicos de fabricación de espejos. Esto presenta ventajas desde el punto de vista económico y medioambiental, ya que se suprime la etapa clásica de cobreado, lo que ahorra materiales y tiempo de fabricación, y de reprocesamiento del cobre. Es extremadamente sorprendente que poner en contacto una capa de plata con una disolución de tratamiento según la invención, seguido de la aplicación de una pintura, pueda proteger la capa de plata contra la corrosión y la abrasión tan bien como una capa de cobre clásica que se remata con una pintura que contiene un pigmento a base de plomo.

Según la invención, la capa de plata se recubre con al menos una capa protectora de pintura, que forma así unos espejos plateados en la cara trasera. El espejo está así provisto de una protección contra la corrosión y la abrasión mediante el tratamiento conforme a la invención y la o las capas de pintura. Ventajosamente, dicha capa de pintura se deposita sobre la capa de plata después de que ésta se haya tratado con un silano. Poner en contacto la capa de plata con un silano antes de la pintura puede favorecer la adhesión de la pintura sobre el revestimiento metálico tratado, lo que puede contribuir a la resistencia a la abrasión y a la corrosión del espejo. Preferentemente, por razones medioambientales, dicha pintura está "sustancialmente desprovista de plomo" o "sin plomo". De manera convencional, las capas de plata de los espejos se protegían con una capa de cobre. Después la capa de cobre se protegía de la abrasión y de la corrosión mediante una capa de pintura que contenía plomo. La proporción de plomo en dicha capa de pintura puede alcanzar unos niveles de aproximadamente 13000 mg/m². Los espejos según la presente invención prescinden no sólo de la necesidad de una capa de cobre, sino que permiten también el uso de pinturas que están "sustancialmente desprovistas de plomo" o "sin plomo". Esto es ventajoso ya que el plomo es tóxico y el hecho de no usarlo tiene ventajas medioambientales. "Sustancialmente desprovista de plomo" significa que la proporción de plomo en la pintura es significativamente inferior a la proporción de plomo contenida clásicamente en las pinturas con plomo convencionalmente utilizadas para espejos. La proporción de plomo en una capa de pintura "sustancialmente desprovista de plomo", según se ha definido, es inferior a 500 mg/m², preferentemente inferior a 400 mg/m², más preferiblemente inferior a 300 mg/m². "Sin plomo" significa que la proporción de plomo en la pintura es inferior a 10 mg/m², preferentemente inferior a 5 mg/m². La presente invención ofrece la ventaja de poder utilizar una pintura "sin plomo", garantizando al mismo tiempo una buena resistencia al envejecimiento y a la corrosión, preferentemente una resistencia al menos comparable a la resistencia al envejecimiento y a la corrosión de los espejos descritos en la patente US 6,565,217. Puede también ofrecer la ventaja de utilizar una pintura "sustancialmente desprovista de plomo" de grosor reducido, que tiene todavía una buena resistencia al envejecimiento y a la corrosión, preferentemente al menos comparable a la resistencia al envejecimiento y a la corrosión de los espejos tales como los descritos en la patente US 6,565,217.

La disolución de pasivación puede también contener un aditivo tal como β-naftol, que tiene por efecto aumentar la estabilidad de los iones en la disolución, en particular los iones de estaño (II).

Los inventores han encontrado que la eficacia del tratamiento conforme a la invención se favorece cuando, así como se prefiere, la disolución de tratamiento tiene un pH que no es superior a 4. La acidificación de la disolución de tratamiento se obtiene de manera apropiada añadiendo el ácido correspondiente a las sales de bismuto a la disolución que comprende las sales de bismuto o a la disolución que comprende una mezcla de sales de bismuto y de estaño.

Ventajosamente, se pueden depositar uno o varios compuestos durante una etapa de activación sobre una superficie del sustrato de vidrio sobre la cual debe depositarse la capa de plata; esto puede contribuir a la resistencia a la corrosión del espejo. Tales compuestos se pueden seleccionar del grupo constituido de paladio, bismuto, cromo, oro, indio, níquel, platino, rodio, rutenio, titanio, vanadio y zinc. Siendo preferido el paladio.

Durante una etapa de sensibilización, se deposita preferiblemente estaño en la superficie del sustrato de vidrio sobre la cual debe depositarse la capa de plata; esto puede sensibilizar el sustrato de vidrio y facilitar la adhesión de la capa de plata.

Preferentemente, los compuestos depositados en la superficie del sustrato de vidrio durante las etapas de activación y/o de sensibilización se depositan en forma de islotes, es decir que no forman una capa continua distinta, por ejemplo, de paladio, sino que el compuesto está en forma de islotes en la superficie del vidrio.

En los métodos de fabricación de espejos según algunos aspectos de la invención, las etapas de sensibilización y de activación pueden contribuir a la resistencia al envejecimiento y/o a la corrosión de los espejos y/o a su durabilidad. Según un modo de realización particular de la invención, la etapa de activación se efectúa antes de la etapa de sensibilización, o las etapas de activación y de sensibilización se llevan a cabo simultáneamente. Preferentemente, la etapa de sensibilización se efectúa antes de la etapa de activación, y la etapa de activación antes de la etapa de plateado.

Preferentemente, las disoluciones puestas en contacto con el sustrato de vidrio durante las etapas de fabricación sucesivas (sensibilización, activación, plateado, pasivación, silano) se pulverizan sobre el sustrato de vidrio con, opcionalmente, etapas de aclarado y/o de secado.

Por ejemplo, durante la fabricación industrial de espejos planos, las láminas de vidrio pasan a través de estaciones sucesivas en las que se pulverizan una disolución de sensibilización, una disolución de activación y unos reactivos de plateado. En la práctica, en una línea de producción de espejos, las láminas de vidrio pasan generalmente de una estación a otra a lo largo de un transportador. En primer lugar, se pulen y se aclaran antes de ser sensibilizadas, por ejemplo con la ayuda de una disolución de cloruro de estaño pulverizada sobre el vidrio; después se aclaran de nuevo. Se pulveriza después una disolución de activación sobre las láminas de vidrio, esta disolución de activación puede ser, por ejemplo, una disolución acuosa ácida de PdCl_2 . Las láminas de vidrio pasan entonces a una estación de aclarado en la que se pulveriza el agua desmineralizada, y pasan después a la estación de plateado en la que se pulveriza una disolución de plateado tradicional, siendo la disolución de plateado la combinación, justo antes de su aplicación sobre el vidrio, de dos disoluciones, una disolución que comprende una sal de plata y un agente de reducción, o una base, y la otra disolución que comprende cualquier agente de reducción, o una base que está ausente de la disolución que contiene la sal de plata. El caudal y la concentración de la disolución de plateado pulverizada sobre el vidrio se controlan a fin de formar una capa de plata que contiene entre 650 y 1500 mg/m^2 de plata, preferentemente en el intervalo de 700-1200 mg/m^2 de plata, y de manera más preferida en el intervalo de 700-1000 mg/m^2 de plata. El vidrio se aclara entonces y directamente después del aclarado de la capa de plata se pulveriza una primera disolución de pasivación acidificada recientemente formada, por ejemplo, de cloruro de estaño (SnCl_2), sobre las láminas de vidrio plateadas durante su progresión a lo largo del transportador. Después de un aclarado con agua desmineralizada, se pulveriza entonces una segunda disolución de pasivación sobre la capa de plata, esta disolución de pasivación según la invención es una disolución acuosa ácida que contiene iones de bismuto, formada por ejemplo de cloruro de Bi (BiCl_3). Preferentemente, la capa de plata pasivada se trata después con una disolución que contiene un silano, y en este caso particular, la capa de plata se aclara necesariamente entre las etapas de pasivación y el tratamiento con el silano. Después del tratamiento con la disolución que contiene un silano, del aclarado y del secado, los espejos se recubren con al menos una capa de pintura. La pintura se calienta (reticulada) después o se seca, por ejemplo en un horno.

Así, los espejos según la presente invención tienen preferentemente una resistencia aceptable o incluso mejorada al envejecimiento y/o a la corrosión; esto se define especialmente por la prueba CASS y/o la prueba de la niebla salina, también denominada prueba Neutral Salt Spray.

Se puede dar una indicación de la resistencia al envejecimiento de un espejo que incorpora una capa de plata sometiéndolo a una prueba que comprende la pulverización de una sal de cobre y de ácido acético, conocida bajo el nombre de prueba CASS, en la que el espejo se coloca en una cámara de prueba a 50°C y se somete a la acción de una niebla formada por pulverización de una disolución acuosa que contiene 50 g/l de cloruro de sodio, 0,2 g/l de cloruro cuproso anhidro con suficiente ácido acético glacial para llevar el pH de la disolución pulverizada a un valor comprendido entre 3,0 y 3,1. Los detalles completos que se refieren a esta prueba se dan en la norma internacional ISO 9227. Los espejos pueden someterse a la prueba CASS durante diferentes tiempos, después las propiedades reflectantes del espejo envejecido artificialmente pueden compararse con las propiedades reflectantes del espejo recientemente formado. Según la norma EN 1036-1, un tiempo de exposición de 120 horas permite obtener una indicación sobre la resistencia de un espejo al envejecimiento. Se ejecuta la prueba CASS sobre espejos cuadrados de 10 cm de lado, y después de una exposición de 120 horas a la neblina de ácido acético y de la sal de cobre, cada espejo se somete a un examen microscópico. La prueba visible principal de corrosión es el oscurecimiento de la capa de plata y el desprendimiento de la pintura en los bordes del espejo. El nivel de corrosión se anota en cinco puntos regularmente espaciados en dos bordes opuestos del cuadrado, y se calcula la media de estas diez mediciones. Se puede también medir la corrosión máxima presente en el borde del cuadrado para obtener un resultado que se mide también en μm .

Se puede dar una segunda indicación de la resistencia al envejecimiento de un espejo que incorpora una película metálica sometiéndolo a la "prueba de neblina salina", que consiste en someter el espejo a la acción, en una cámara mantenida a 35°C, de una neblina salina formada por pulverización de una disolución acuosa que contiene 50 g/l de cloruro de sodio. Según la norma EN 1036-1, un tiempo de exposición de 480 horas a la prueba de neblina salina

permite obtener una indicación sobre la resistencia al envejecimiento de un espejo. De nuevo, el espejo se somete al examen microscópico, y se mide la corrosión presente en el borde del cuadrado para obtener un resultado en μm , de la misma manera que en la prueba CASS.

5 La invención se extiende también a la utilización de iones de bismuto en combinación con iones de estaño para pasivar una capa de plata aplicada sobre un sustrato de vidrio durante un procedimiento de fabricación de un espejo sin capa de cobre. Según esta utilización, los iones de bismuto provienen de una disolución acuosa de BiCl_3 .

10 Las ventajas derivadas de esta utilización son las mismas que las obtenidas con el procedimiento de fabricación de un espejo según la invención, y no se describen más ampliamente.

Se describirán ahora, a título de ejemplo solamente, unas formas preferidas de realización de la invención.

EJEMPLOS

15

Ejemplo 1 de referencia y ejemplo comparativo 1

20 Se fabrican unos espejos según la invención en una línea clásica de producción de espejos. Las láminas de vidrio pasan después de una estación de tratamiento a otra con la ayuda de un transportador. Las láminas de vidrio se pulen y se sensibilizan con una disolución de cloruro estannoso (SnCl_2) de manera habitual. Después del aclarado, las láminas se activan después con una disolución de cloruro de paladio (PdCl_2). Las láminas de vidrio se aclaran entonces mediante vaporización de agua desmineralizada. Se pulveriza después sobre las láminas una disolución de plateado clásica que contiene una sal de plata y un agente reductor, siendo el caudal de pulverización de forma que se forme sobre cada lámina una capa que contiene aproximadamente $750\text{-}850\text{ mg/m}^2$ de plata. Después se aclara el vidrio plateado. Se vaporiza una disolución de pasivación acuosa acidificada sobre la lámina de vidrio a fin de pulverizar sobre ésta 106 mg/m^2 de SnCl_2 , con el fin de que se depositen $0,8\text{ mg SnCl}_2/\text{m}^2$ sobre el sustrato de vidrio revestido de la capa de plata. La disolución de cloruro estannoso utilizada está recién preparada. El pH de la disolución pulverizada es de aproximadamente 2,5. Después de tal tratamiento, el vidrio se aclara y se trata con una disolución de pasivación acuosa acidificada que contiene BiCl_3 a fin de pulverizar sobre la lámina de vidrio 232 mg/m^2 de BiCl_3 , a fin de que se deposite sobre el sustrato de vidrio revestido de la capa de plata una cantidad de $0,08\text{ mg/m}^2$ de Bi. El pH de la disolución pulverizada es de aproximadamente 1,5. El vidrio se aclara entonces, se seca y se recubre con dos capas de pinturas sustancialmente desprovistas de plomo. Así, se depositan una primera capa de pintura LLE (comercializada por Fenzi) y una segunda capa de pintura AW (comercializada por Fenzi), teniendo las dos capas cada una un grosor de aproximadamente $25\text{ }\mu\text{m}$.

35 Se produce un ejemplo comparativo como se ha descrito anteriormente, salvo que no se lleva a cabo la etapa de pulverización de la disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto (BiCl_3). El ejemplo comparativo 1 corresponde a un espejo sin cobre de la técnica anterior.

40 Los espejos fabricados de esta manera se someten a la prueba de envejecimiento acelerado, la prueba CASS. Los resultados de las pruebas sobre los espejos del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1 se recogen en la Tabla 1. Como se puede ver en la Tabla 1, el espejo obtenido según la invención presenta un valor de prueba CASS inferior al obtenido para el ejemplo comparativo 1. Así, la pasivación de la capa de plata con una disolución que comprende iones de bismuto mejora la resistencia a la corrosión con respecto al espejo de la técnica anterior.

45

Tabla 1	Ejemplo 1	Ejemplo comparativo 1
Resultado de la prueba CASS		
Corrosión de borde media (en μm)	74	81
Corrosión de borde máxima (en μm)	111	117

Ejemplo 2 según la invención

50 El espejo según el ejemplo 2 se fabrica de la misma manera que la descrita en el ejemplo 1, con la excepción de la etapa de pasivación de la capa de plata. En efecto, la capa de plata se trata con una sola disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto y los iones de estaño. Así, una disolución de pasivación acuosa acidificada, a un pH de aproximadamente 2,5 se vaporiza sobre la lámina de vidrio a fin de pulverizar sobre la lámina de vidrio 103 mg/m^2 de BiCl_3 , y 106 mg/m^2 de SnCl_2 , a fin de que se deposite sobre el sustrato de vidrio revestido con la capa de plata una cantidad de $0,01\text{ mg/m}^2$ de Bi y una cantidad de 1 mg/m^2 de Sn. El vidrio se aclara después, se seca y se recubre con dos capas de pinturas sustancialmente desprovistas de plomo. Así, se depositan una primera capa de la pintura LLE (comercializada por Fenzi) y una segunda capa de la pintura AW (comercializada por Fenzi), teniendo las dos capas cada una un grosor de aproximadamente $25\text{ }\mu\text{m}$.

60 Los espejos fabricados de esta manera se someten a la prueba de envejecimiento acelerado, la prueba CASS. Los resultados de las pruebas sobre los espejos del ejemplo 2 y el ejemplo comparativo 1 se recogen en la Tabla 2. Como lo muestra la Tabla 2, el espejo obtenido según la invención presenta un valor de prueba CASS inferior al obtenido

para el ejemplo comparativo 1. Así, la pasivación de la capa de plata con una disolución que comprende al mismo tiempo iones de bismuto y iones de estaño mejora también la resistencia a la corrosión con respecto al espejo de la técnica anterior.

Tabla 2 Resultado de la prueba CASS	Ejemplo 2	Ejemplo comparativo 1
Corrosión de borde media (en μm)	71	81
Corrosión de borde máxima (en μm)	105	117

Ejemplos 3 y 4 de referencia, ejemplo 5 según la invención y ejemplo comparativo 2

Se fabrican unos espejos según los ejemplos 3 a 5 de la misma manera que la descrita en los ejemplos 1 y 2, con la excepción de la etapa de pasivación de la capa de plata y el tipo de pintura utilizado para recubrir la capa de plata.

Ejemplo 3: La lámina de vidrio recubierta con una capa de plata se trata en primer lugar con una disolución de pasivación acuosa acidificada que contiene cloruro estannoso. Así, se vaporiza una disolución de pasivación acuosa sobre la lámina de vidrio a fin de pulverizar sobre ésta 106 mg/m^2 de SnCl_2 . La disolución de cloruro estannoso utilizada está recién preparada. El pH de la disolución pulverizada es de aproximadamente 2,5. Después de dicho tratamiento, el vidrio se aclara y se trata con una disolución de pasivación acuosa acidificada que contiene BiCl_3 a fin de pulverizar 68 mg/m^2 de BiCl_3 . El pH de la disolución pulverizada es de aproximadamente 3. El vidrio se aclara después, se seca y se recubre con una capa de una pintura sin plomo de un grosor de aproximadamente $47 \mu\text{m}$.

Ejemplo comparativo 2: se ha producido un espejo como se ha descrito anteriormente con la excepción de que se ha omitido la etapa de pulverización de la disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto (BiCl_3). El ejemplo comparativo 2 corresponde a un espejo sin cobre de la técnica anterior.

Ejemplo 4: La lámina de vidrio recubierta de una capa de plata se trata en primer lugar con una disolución de pasivación acuosa acidificada que contiene cloruro estannoso. Así, una disolución de pasivación acuosa se vaporiza sobre la lámina de vidrio a fin de pulverizar sobre ésta 106 mg/m^2 de SnCl_2 . La disolución de cloruro estannoso utilizada está recién preparada. El pH de la disolución pulverizada es de aproximadamente 2,5. Después de dicho tratamiento, el vidrio se aclara y se trata con una disolución de pasivación acuosa acidificada que contiene BiCl_3 a fin de pulverizar 108 mg/m^2 de BiCl_3 sobre la capa de plata. El pH de la disolución pulverizada es de aproximadamente 2.

El Ejemplo 5 según la invención se produce pulverizando sobre la capa de plata una única disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto y los iones de estaño. Así, una disolución de pasivación acuosa acidificada, con un pH de aproximadamente 2,5, que contiene cloruro estannoso (SnCl_2) y cloruro de bismuto (BiCl_3) se vaporiza sobre la lámina de vidrio a fin de pulverizar sobre ésta 68 mg/m^2 de SnCl_2 y 68 mg/m^2 de BiCl_3 . Después, el vidrio se aclara, se seca y se recubre con una capa de pintura sin plomo de un grosor de aproximadamente $47 \mu\text{m}$.

Los espejos fabricados de esta manera se someten a la prueba de envejecimiento acelerado, la prueba CASS. Los resultados de las pruebas sobre los espejos de los ejemplos 3 a 5 y del ejemplo comparativo 2 se recogen en la Tabla 3. Como lo muestra la tabla 3, los espejos obtenidos según la invención presentan un valor de prueba CASS inferior al obtenido para el ejemplo comparativo 2. Así, la pasivación de la capa de plata con una disolución que comprende al mismo tiempo iones de bismuto e iones de estaño mejora la resistencia a la corrosión con respecto al espejo de la técnica anterior. Además, de manera sorprendente, los inventores han mostrado que el efecto debido a la presencia de iones de bismuto en la superficie de la capa de plata es mayor cuando se utiliza una pintura sin plomo para proteger la capa de plata contra la corrosión y el envejecimiento. La Tabla 3 muestra también que el tratamiento de la capa de plata con una disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto y una segunda disolución de pasivación que comprende los iones de estaño, o también una única disolución de pasivación que comprende los iones de bismuto y de estaño, mejora de manera significativa la resistencia a la corrosión y al envejecimiento de los espejos así fabricados.

Tabla 3 Resultados de la prueba CASS	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo comparativo 2
Corrosión de borde media (en μm)	328	330	283	718

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un espejo sin capa de cobre que comprende las etapas siguientes:
- 5 a) equiparse de un sustrato de vidrio,
- b) poner en contacto el sustrato de vidrio con una disolución de plateado para formar una capa de plata sobre el sustrato,
- 10 c) realizar una secuencia de etapas que consiste esencialmente en:
- i. poner en contacto la capa de plata con una única disolución de pasivación que comprende iones de bismuto e iones de estaño,
- 15 ii. aplicar al menos una capa de pintura sobre la capa de plata,
- iii. opcionalmente aclarar y/o secar entre cada etapa.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado por que la disolución de pasivación tiene un pH comprendido entre 0,5 y 4.
- 20 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de iones de bismuto aplicada sobre dicho sustrato de vidrio revestido con una capa de plata está comprendida entre 0,1 y 240 mg/m².
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de iones de bismuto presente en dicho sustrato de vidrio revestido con una capa de plata está comprendida entre 0,001 y 1 mg/m².
- 30 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la cantidad de iones de estaño aplicada sobre dicho sustrato de vidrio revestido con una capa de plata está comprendida entre 1 y 1500 mg/m².
- 35 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la cantidad de iones de estaño presente en dicho sustrato de vidrio revestido con una capa de plata está comprendida entre 0,2 y 10 mg/m².
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución de pasivación comprende una disolución acuosa de cloruro de bismuto como fuente de los iones de bismuto.
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la disolución de pasivación comprende una disolución acuosa de cloruro de estaño como fuente de los iones de estaño.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa b) está precedida de una etapa de sensibilización y de una etapa de activación.
- 45 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de activación comprende una etapa de poner en contacto la superficie del sustrato con una disolución que comprende al menos un ión seleccionado entre Bi, Cr, Au, In, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Ti, V y Zn.
- 50 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la etapa de aplicación de al menos una pintura está precedida de una etapa de aclarado seguida de un tratamiento con una disolución que comprende silano.
- 55 12. Uso de iones de bismuto, en combinación con iones de estaño para pasivar una capa de plata aplicada sobre un sustrato de vidrio durante un procedimiento de fabricación de un espejo sin capa de cobre.