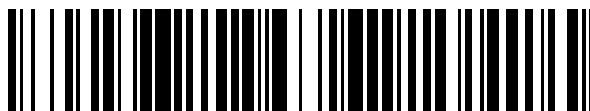


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 688**

51 Int. Cl.:

C23C 18/16 (2006.01)

C03C 17/38 (2006.01)

G02B 5/08 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09783726 .4**

96 Fecha de presentación: **05.10.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2342167**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.07.2011**

54 Título: **Espejo**

30 Prioridad:

03.10.2008 BE 200800550
03.10.2008 EP 08165838

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

12.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

12.12.2012

73 Titular/es:

AGC GLASS EUROPE (100.0%)
Chaussée de La Hulpe, 166
1170 Bruxelles (Watermael-Boitsfort), BE

72 Inventor/es:

VENTELON, LIONEL;
COSIJNS, BRUNO;
BOULAGER, PIERRE y
LECLERCQ, JOSEPH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 392 688 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).

DESCRIPCION

Espejo

La presente invención se refiere a espejos y métodos de fabricación de tales espejos.

5 Los espejos según esta invención pueden tener diversas aplicaciones, por ejemplo: espejos de uso doméstico utilizados entre otros en muebles, armarios roperos o cuartos de baño; espejos para cajas de maquillaje o polveras; espejos utilizados en la industria del automóvil, como retrovisores de vehículos por ejemplo. Pero esta invención puede ser particularmente ventajosa para espejos utilizados como reflectores de energía solar.

10 Los espejos según la presente invención pueden ser utilizados como reflectores en centrales térmicas solares. Tales instalaciones utilizan la energía solar para producir en una primera fase calor, que seguidamente puede convertirse en electricidad o ser utilizado para la producción de vapor. Las centrales térmicas solares en las cuales espejos según la presente invención pueden ser utilizados comprenden, por ejemplo, las centrales de captadores cilindro-parabólicos, las centrales de tipo "dish" (plato), las centrales de revolución y las centrales de captadores parabólicos. Los espejos según la presente invención pueden ser utilizados como reflectores planos o curvos.

15 Los espejos de uso doméstico y espejos para aplicaciones solares han sido generalmente producidos así: una lámina de cristal plano (cristal flotado, sodocálcico) se pule primeramente y aclara, luego se sensibiliza por medio de una solución de cloruro de estaño; después del aclarado, la superficie del cristal es tradicionalmente activada mediante tratamiento con una solución amoniacal de nitrato de plata, seguidamente una solución de azogue se aplica con el fin de formar una capa de plata; esta capa de plata se cubre seguidamente con una capa protectora de cobre. Después de un secado a más o menos 50-60°C durante aproximadamente 1 minuto (temperatura medida a nivel de la capa de plata o sobre el cristal mismo), una o varias capas de pintura que contiene plomo se depositan con el fin de producir el espejo acabado. Generalmente era admitido que la combinación de la capa protectora de cobre y de pintura que contiene plomo era necesaria para proporcionar al espejo características de envejecimiento aceptables y una resistencia a la corrosión suficiente.

25 Más recientemente, se han desarrollado espejos que no necesitan ya la tradicional capa protectora de cobre, que pueden utilizar pinturas substancialmente sin plomo y que muestran por tanto características de envejecimiento y una resistencia a la corrosión aceptables, incluso también mejores. Por ejemplo, la patente francesa FR2719839 describe modos de realización de espejos sin capa de cobre que comprenden las etapas siguientes: tratamiento de la superficie de cristal con cloruro de estaño (sensibilización) y cloruro de paladio (activación); aclarado; formación de la capa de plata; aclarado; tratamiento de la superficie plateada con cloruro de estaño (pasivación); aclarado y secado; aplicación de al menos una capa de pintura. De forma tradicional la etapa de secado de la plata que interviene antes de la etapa de pintura, se realiza en un horno, a una temperatura próxima a los 50-60°C (temperatura medida a nivel de la capa de plata o sobre el cristal mismo), durante aproximadamente 1 minuto. Esta nueva generación de espejos ha marcado un progreso respecto a los espejos tradicionales con cobre.

35 Una de las propiedades muy importantes para un espejo para aplicación solar es su capacidad de reflejar los rayos del sol, que es determinante para el rendimiento de la central solar en la cual está instalado. En funcionamiento, los rayos del sol atraviesan una primera vez el substrato de cristal del espejo, se reflejan sobre la capa de plata, luego atraviesan una segunda vez el substrato de cristal. Para aumentar las propiedades reflectoras de espejos solares, es conocido utilizar láminas de cristal más finas como substrato para los espejos o utilizar cristal extra-claro, es decir un cristal con un contenido total en hierro, expresado como Fe_2O_3 , de menos del 0,02%, disminuyendo así el efecto absorbente del cristal respecto a la radiación solar. Es igualmente conocido aumentar la cantidad de plata presente en la capa reflectora de plata: una cantidad de plata en los alrededores de 1200-1500 mg/m² puede mostrarse un buen compromiso entre buenos valores de reflexión y un coste aceptable de producción. No obstante, la industria de los espejos solares está siempre investigando aumentos de rendimiento en términos de reflexión luminosa y energética.

45 Según uno de sus aspectos, la presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un espejo según la reivindicación 1, presentando las reivindicaciones dependientes modos de realización preferidos.

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

- una etapa de formación de una capa de plata sobre una superficie de un substrato de cristal en el transcurso de la cual la mencionada superficie se pone en contacto con una solución de azogue,
- 50 - una etapa de pintura en el transcurso de la cual la capa de plata se recubre mediante al menos una capa de pintura, y
- entre la etapa de formación de la capa de plata y la etapa de pintura, una etapa recocido de la capa de plata a una temperatura de al menos 200°C.

55 Salvo que se indique lo contrario, las temperaturas de recocido de la capa de plata mencionadas aquí son las temperaturas medidas a nivel de la capa de plata, es decir las temperaturas que la capa de plata habrá alcanzado.

La medición puede ser tomada por medio de sondas situadas en la superficie de la capa de plata. En la mayoría de los casos, esta temperatura es equivalente a la temperatura del sustrato de cristal y las sondas pueden ser colocadas sobre la superficie del cristal en contacto con la capa de plata o la opuesta a la capa de plata. En el caso en que se utilice la inducción metálica para calentar la capa de plata, la temperatura que alcanza la capa de plata en el recocido no es por el contrario equivalente a la del cristal, no provocando la inducción metálica de forma directa un calentamiento en el cristal. En el caso de calentamiento por microondas o asistida por microondas, se puede eventualmente observar una diferencia de temperatura entre la capa de plata y el cristal. Las temperaturas alcanzadas pueden alternativamente ser medidas por cámara térmica.

El procedimiento según la invención tiene la ventaja de poder producir espejos con una reflexión luminosa y/o una reflexión energética más elevada(s) que la(s) de un espejo de fabricación idéntica (entre otros, misma composición y espesor del sustrato de cristal, misma cantidad de plata sobre el cristal) comprendiendo solo una simple etapa de secado de la capa de plata (típicamente en los alrededores de 50-60°C durante aproximadamente 1 minuto) y no una etapa recocido a una temperatura de al menos 200°C. Además, esta mejora de las propiedades de reflexión del espejo no se hace en detrimento de otras propiedades importantes, por ejemplo la resistencia del espejo a la corrosión y/o al envejecimiento.

Sin querer estar ligados por la teoría, pensamos que una modificación en el seno de la capa de plata se realiza cuando esta capa se somete a una cierta cantidad de calor, provocando esta modificación una elevación de las reflexiones luminosa y energética de espejos que incorporan dicha capa. Hemos descubierto que la etapa tradicional de secado de la plata no aporta una cantidad de calor suficiente para que la modificación de la plata tenga lugar. En el depósito de la o de las capas de pintura sobre la superficie plateada del sustrato de cristal, la capa de plata se somete a temperaturas típicamente del orden de 100 a 180°C, que permiten secar las capas de pintura. Hemos descubierto que estas etapas de secado de la pintura aportaban a la capa de plata una cierta cantidad de calor que permite iniciar la modificación que produce una elevación de la reflexión, pero sobre todo, hemos descubierto que esta cantidad de calor no era suficiente para optimizar la elevación de reflexión y que los valores de reflexión podían aún aumentarse aportando una cantidad de calor suplementaria a la capa de plata previamente al depósito de pintura. Hemos descubierto que no bastaba con prolongar el tiempo de duración de las etapas de secado tradicional de la capa de plata y/o de secado de las capas de pintura para optimizar la elevación de la reflexión, sino que era necesario franquear un umbral de temperatura en el seno de la capa de plata; hemos encontrado que este umbral se situaba a una temperatura superior a las temperaturas utilizadas corrientemente en las etapas de secado de las pinturas típicas para espejos.

De preferencia la etapa de recocido de la capa de plata tiene lugar a una temperatura superior a los 200°C o superior o igual a los 225°C, 250°C, 275°C, 300°C, 325°C, 350°C, 375°C ó los 400°C. De preferencia la temperatura de recocido no sobrepasa los 700°C, 650°C, 600°C, 575°C o los 550°C. Temperaturas demasiado elevadas pueden deteriorar la capa de plata (por ejemplo, aparición de orificios que provocan una baja reflectividad) y el sustrato de cristal no puede sobrepasar una temperatura de 600°C bajo riesgo de volverse viscoso. El tiempo de duración de la etapa de recocido depende de la temperatura de recocido. De forma general, a temperatura equivalente, las reflexiones aumentan con el tiempo de recocido y el tiempo de recocido necesario para alcanzar valores de reflexión idénticos es más corto cuanto más elevada es la temperatura de recocido. La duración de la etapa de recocido puede de preferencia ser superior o igual a 1, 2, 3 o 5 minutos; el mismo puede ser inferior o igual a 20, 15, 10, 8 ó 5 minutos. Sin querer estar ligados por la teoría, hemos encontrado que existe un umbral más allá del cual las reflexiones luminosa y energética no aumentan más, es decir un umbral más allá del cual un aporte suplementario de cantidad de calor a la capa de plata no provoca más elevación de reflexión.

En algunos modos de realización de la invención, la capa de plata puede secarse de forma conocida (-50-60°C – 1 min) antes de la etapa de recocido según la invención.

La etapa de recocido de la capa de plata puede realizarse por cualquier método de calentamiento conocido, por ejemplo ya sea utilizando un horno de radiación infrarroja o un horno de convección, hornos que pueden funcionar bajo atmósfera de aire o bajo atmósfera inerte, por ejemplo argón o nitrógeno, y que pueden ser por ejemplo hornos túnel o autoclaves, bien sea por inducción metálica, o también por microondas. Los diferentes métodos de calentamiento pueden igualmente ser utilizados en combinación. El recocido bajo atmósfera inerte puede retrasar y/o impedir la formación de orificios en la capa de plata, orificios que producen un aumento de la transmitancia y una baja de la reflectividad de los espejos.

Un método de calentamiento por inducción se propone por ejemplo en la solicitud EP08165838, cuya prioridad se reivindica aquí, y que se incorpora aquí a título de referencia.

La invención descrita en la solicitud EP08165838 se refiere a un procedimiento continuo de calentamiento selectivo de al menos una capa fina electroconductora (por ejemplo una capa fina de algunas decenas de nm de plata) recubriendo una superficie de un sustrato no conductor (por ejemplo un sustrato de cristal) por inducción de corrientes de Foucault en la totalidad del volumen de la capa, comprendiendo el paso continuo del sustrato recubierto por la capa a través de un dispositivo inductor electromagnético alimentado por una corriente eléctrica alterna de alta frecuencia según el cual las corrientes de Foucault inducidas en la capa son generadas por dos

campos magnéticos, comprendiendo el primero líneas de campo longitudinales paralelas a la dirección de paso del conjunto substrato-capa conductora y el segundo líneas transversales que irradian radialmente alrededor de partes alargadas del inductor. La invención se caracteriza por el hecho de que se realiza el campo transversal de forma que planos trazados perpendicularmente a la superficie de la capa y que pasan por las partes alargadas del inductor situadas respectivamente por encima y por debajo del conjunto substrato-capa no se confundan sino que sean por el contrario distintos y paralelos. Según esta invención igualmente, el inductor está de forma preferencial constituido por un pequeño número de espiras metálicas recorridas por una corriente eléctrica de alta frecuencia a través de las cuales se hace pasar en continuo el substrato recubierto. Las espiras están de preferencia dispuestas cada una en planos paralelos y los planos distintos se obtienen inclinando los planos definidos por cada espira con relación a la dirección de paso del conjunto substrato-capa en un ángulo agudo α seleccionado dentro de la gama que va de 5 grados a 50 grados de ángulo.

Para el calentamiento por inducción de espejos con una capa de plata de espesor comprendido entre 65 y 155 nm, por ejemplo, los parámetros siguientes se utilizan preferentemente:

- una frecuencia de al menos 800 kHz ó 1000 kHz, de preferencia al menos 1100 kHz ó 1200 kHz; una frecuencia de como máximo 2000 kHz ó 1700 kHz, de preferencia como máximo 1600 kHz ó 1500 kHz;
- una densidad de energía de como máximo 3 W/cm^2 ó $2,5 \text{ W/cm}^2$, de preferencia como máximo 2 W/cm^2 ; una densidad de energía en los alrededores de $1,5 \text{ W/cm}^2$.

Ventajosamente, la capa de plata está formada por un substrato de cristal plano, flotado, de preferencia un cristal extra-claro, es decir un cristal con un contenido total en hierro, expresado como Fe_2O_3 , de menos de 0,02% en peso. El cristal extra-claro favorece buenos valores de reflexión.

De preferencia, la cantidad de plata depositada sobre el cristal es superior o igual a 800 mg/m^2 , 1000 mg/m^2 , 1200 mg/m^2 ó 1400 mg/m^2 ; la misma es de preferencia inferior a los 2000 mg/m^2 , 1800 mg/m^2 , 1600 mg/m^2 ó 1500 mg/m^2 . El espesor de la capa de plata puede ser superior o igual a 65 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 110 nm, 120 nm, 130 nm ó 140 nm; el mismo puede ser inferior a 200 nm, 180 nm, 160 nm ó 150 nm. Estos valores ofrecen un buen compromiso entre buenos valores de reflexión y un coste aceptable de producción.

El procedimiento según la invención puede aplicarse en la fabricación de espejos con una capa protectora de cobre o sin ella. Los espejos sin capa de cobre pueden ser ventajosos para el medio ambiente.

De forma ventajosa, un tratamiento de la capa de plata con un silano puede ser realizado antes de la etapa de recocido. Esto puede contribuir a la resistencia del espejo a las solicitaciones mecánicas y/o a la corrosión.

La pintura que recubre la capa de plata es de preferencia sin plomo o substancialmente sin plomo. Esto puede resultar ventajoso para el medio ambiente. "Substancialmente sin plomo" significa que la proporción en plomo en la pintura es significativamente menor que la proporción en plomo de pinturas que contienen plomo corrientemente utilizadas en la fabricación de espejos. La proporción en plomo de una pintura substancialmente sin plomo tal como la definida aquí es inferior a 500 mg/m^2 , preferentemente inferior a 400 mg/m^2 o de preferencia aún inferior a 300 mg/m^2 . La proporción de plomo de una pintura sin plomo tal como la definida aquí es inferior a 100 mg/m^2 , preferentemente inferior a 80 mg/m^2 o de preferencia aún inferior a 60 mg/m^2 . Las pinturas utilizadas pueden ser de tipo acrílico, epoxi, alquido o poliuretano. Las mismas pueden ser aplicadas, por ejemplo, por rodillo o cortina.

Según algunos modos de realización ventajosos de la invención, etapas de sensibilización, activación y/o pasivación pueden contribuir a la resistencia al envejecimiento y/o a la corrosión de los espejos y/o a su durabilidad. De preferencia, las soluciones se ponen en contacto con el substrato vítreo durante las etapas sucesivas de fabricación por pulverización con etapas intermediarias de aclarado y/o lavado. Por ejemplo, durante la fabricación de espejos, láminas de cristal pueden pasar a través de las estaciones sucesivas donde se pulverizan los agentes reactivos de sensibilización, activación, azogado y pasivación. La solución de activación puede contener bismuto, cromo, oro, indio, níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, titanio, vanadio o zinc, o una mezcla de al menos dos de estos elementos. Se prefiere generalmente el paladio. La solución de pasivación puede contener estaño, paladio, vanadio, titanio, hierro, indio, cobre, aluminio, cromo, lantano, níquel, europio, zinc, platino, rutenio, rodio, sodio, circonio, itrio o cerio, o una mezcla de al menos dos de estos elementos. El estaño o el paladio son generalmente preferidos.

En la práctica, por ejemplo, en una línea de producción de espejos, las láminas de cristal son generalmente transportadas a lo largo de la línea mediante transportadores de rodillos. Las mismas son primeramente pulidas y aclaradas antes de ser sensibilizadas por ejemplo por medio de una solución de cloruro de estaño pulverizada sobre el cristal; las mismas son de nuevo entonces aclaradas. Una solución de activación se pulveriza seguidamente sobre las láminas de cristal; esta solución puede ser por ejemplo una solución acuosa ácida de PdCl_2 . Las láminas de cristal pasan seguidamente por una estación de aclarado donde se pulveriza agua desmineralizada y, seguidamente, en la estación de azogado donde se pulveriza una solución tradicional de azogue, siendo esta solución el resultado en la superficie del cristal de una combinación de dos soluciones pulverizadas por separado, una que comprende una sal de plata, ya sea un agente reductor o una base, comprendiendo la otra bien sea el agente reductor o la base que está ausente de la solución que comprende la sal de plata. El caudal y la

concentración de la solución de azogado pulverizada sobre el cristal son controlados con el fin de formar una capa de plata de espesor deseado. El cristal se aclara entonces y directamente a continuación, una solución acuosa de, por ejemplo, SnCl_2 se pulveriza sobre las láminas de cristal mientras las mismas avanzan a lo largo del transportador. Después de otro aclarado, los espejos pueden ser tratados por pulverización de una solución que contiene un silano. Después de un último aclarado, las láminas de cristal plateadas entran en una estación de secado convencional a 60°C , luego en una estación de recocido, por ejemplo un horno de convección de aire caliente, regulada de forma que la capa de plata alcance una temperatura de al menos 200°C . Los espejos son seguidamente recubiertos con una o varias capa(s) de pintura. Cada capa de pintura se cuece o se seca antes del depósito de una eventual otra capa de pintura, por ejemplo en un horno túnel. De preferencia, la pintura se aplica sobre los substratos plateados en forma de una cortina continua de pintura líquida que cae sobre las láminas de cristal.

De forma general, puede mostrarse difícil secar correctamente una capa de pintura espesa por medio de una fuente de calor exterior, por ejemplo en un horno: una costra de secado puede a veces observarse en la superficie de la pintura entorpeciendo la evaporación de los disolventes e impidiendo el secado en profundidad de la capa de pintura. Hemos descubierto que la presente invención puede remediar este problema. En efecto, la etapa de recocido que interviene antes de la etapa de pintura, el cristal y/o la capa de plata pueden estar aún calientes durante el depósito de la pintura. Esto puede permitir bien sea disminuir la temperatura o el tiempo de cocción de la pintura en el horno para un mismo espesor de pintura, o aumentar el espesor de pintura a cocer para una misma temperatura y un mismo tiempo de cocción a nivel del horno de cocción de la pintura. Eso puede igualmente permitir disminuir el efecto de formación de costra de secado y evaporar más fácilmente los disolventes.

El procedimiento según la invención puede aplicarse en la fabricación de espejos finos, por ejemplo para aplicaciones solares que necesitan reflectores curvos, que tienen por ejemplo un espesor superior a 0,8 mm, 0,9 mm ó 1,1 mm y/o inferior a 2 mm ó 1,5 mm, por ejemplo un espesor de aproximadamente 0,95 ó 1,25 mm; así como en la fabricación de espejos más gruesos, por ejemplo para aplicaciones solares con reflectores planos, que tienen por ejemplo un espesor superior a 2 mm ó 2,5 mm y/o inferior a 6 mm ó 5 mm.

Según otro aspecto, la presente invención se refiere a espejos según la reivindicación 7, presentando las reivindicaciones dependientes modos de realización preferidos.

Espejos según la invención comprenden un substrato de cristal recubierto con una capa de plata, así mismo recubierto con al menos una capa de pintura, caracterizado porque el substrato comprende un estrato superior por el lado de la capa de plata que comprende plata, y porque este estrato enriquecido con plata tiene un espesor de al menos 10 nm, de preferencia al menos 20 nm, 30 nm, 40 nm, 50 nm, 60 nm, 70 nm, 80 nm, 90 nm, 100 nm, 110 nm ó 120 nm y más preferentemente, al menos 130 nm, 140 nm, 150 nm, 160 nm, 170 nm, 180 nm, 190 nm ó 200 nm. El estrato enriquecido con plata tiene de preferencia un espesor inferior a 1000 nm, 900 nm, 800 nm ó 700 nm.

Tales espejos tienen la ventaja de presentar una reflexión luminosa y/o una reflexión energética más elevada(s) que la(s) de un espejo de fabricación idéntica que no comprende plata en la parte superficial del substrato o que la comprenda solo en un espesor menos importante. Además de esta mejora de las propiedades de reflexión del espejo no se realizan en detrimento de otras propiedades importantes, por ejemplo la resistencia del espejo a la corrosión y/o al envejecimiento.

La presencia de plata en la capa superior del substrato (lado de la capa de pintura) puede ser controlada en perfiles XPS ó SIMS dinámico, después de haber decapado la pintura y disuelto la capa de plata del espejo. El método SIMS se prefiere pues está más adaptado para observar la plata presente a tales profundidades en el substrato de cristal.

Los espejos según la invención pueden presentar cantidades de plata presentes en el substrato, medidas por el método SIMS, de al menos $0,01 \text{ mg/m}^2$, de preferencia al menos $0,02 \text{ mg/m}^2$, $0,05 \text{ mg/m}^2$ ó $0,1 \text{ mg/m}^2$; estas cantidades pueden ser inferiores a 2 mg/m^2 , $1,5 \text{ mg/m}^2$ ó 1 mg/m^2 . Las relaciones de intensidad $I(\text{Ag})/I(\text{Si})$, determinadas por el método SIMS en la superficie del substrato, pueden ser de al menos 0,0010, 0,0020 ó 0,0030; estas relaciones pueden ser inferiores a 0,05 ó 0,04.

Según modos de realización preferidos de la invención, el substrato de cristal de los espejos puede igualmente comprender un estrato superior por el lado de la capa de plata que comprende paladio. Este estrato enriquecido con paladio tiene de preferencia un espesor de al menos 5 nm, 6 nm, 7 nm, 8 nm, 9 nm ó 10 nm; el mismo tiene de preferencia un espesor inferior a 20 nm, 15 nm ó 13 nm.

La presencia de paladio en la capa superior del substrato (lado de la capa de pintura) puede ser controlada en perfiles XPS, después de haber decapado la pintura y disuelto la capa de plata del espejo.

Los espejos obtenidos por la presente invención pueden tener una reflexión luminosa según la norma ISO 9050:2003 (medida a través de la superficie del cristal, con un ángulo de incidencia de 8° con relación a la perpendicular, bajo iluminante D65) superior o igual al 85%, 90%, 91%, 92%, 93%, 94% ó 95%. Los espejos obtenidos por la presente invención pueden tener una reflexión energética según la norma ISO 9050:2003 (medida a

través de la superficie del cristal, con un ángulo de incidencia de 8° con relación a la perpendicular) superior o igual al 82%, 84%, 85% u 86% sobre cristal claro o superior o igual al 90%, 92% ó 93% del cristal extra-claro.

5 Modos de realización particulares de la invención van a ser ahora descritos, como ejemplos. Ejemplos comparativos, que no forman parte de la invención, se encuentran igualmente presentes. Los datos relativos a estos ejemplos y ejemplos comparativos se presentan en las tablas I, II, III y IV.

Ejemplos 1-42 y Ejemplos comparativos 1-7

10 Los ejemplos 1 a 42 y los ejemplos comparativos 1 a 7 son espejos que comprenden un sustrato de cristal "flotante" de 4 mm de espesor. Los ejemplos 1 a 26 y los ejemplos comparativos 1 a 4 han sido realizados sobre un cristal claro con una cierta composición, los ejemplos 27 a 36 y el ejemplo comparativo 5, sobre un cristal claro con otra composición, y por último los ejemplos 37 a 42 y los ejemplos comparativos 6 y 7, sobre un cristal extra-claro. Todos los ejemplos comprenden una cantidad de plata de 1400 mg/m²; es el caso igualmente de los ejemplos comparativos, salvo el ejemplo comparativo 1 que comprende 850 mg de plata por m² de cristal.

15 Todos los espejos según los ejemplos experimentaron, además de un secado de la capa de plata de aproximadamente 60°C, un recocido de la capa de plata según los parámetros dados en la Tabla I. Las temperaturas de recocido que en ella se facilitan son las de la atmósfera del horno. Los ejemplos comparativos 1 a 3 y 5 a 7 no han experimentado recocido, sino un simple secado de acuerdo con la técnica anterior. El ejemplo comparativo 4 ha experimentado un recocido a una temperatura inferior a las previstas por la presente invención.

20 Todos los espejos según estos ejemplos y ejemplos comparativos experimentaron una etapa de sensibilización mediante SnCl₂ y una etapa de activación con PdCl₂ antes del azogue, así como una etapa de pasivación con SnCl₂ después del azogado. Los espejos según los ejemplos 37 a 42 y los ejemplos comparativos 1 a 4 y 6 y 7 fueron seguidamente recubiertos con una primera capa de pintura alquido-melamina de 25 µm secada a 100°C durante aproximadamente 1 minuto, luego una segunda capa de pintura alquido-melamina de aproximadamente 30 µm secada a 160°C durante aproximadamente 3 minutos. Los ejemplos 38, 40 y 42 y los ejemplos comparativos 2, 6 y 7 fueron seguidamente también recubiertos con una tercera capa de pintura alquido-melamina de aproximadamente 30 µm secada a 160°C durante aproximadamente 3 minutos.

25 Los valores de reflexión luminosa (RL) y de reflexión energética (RE) se facilitan en la Tabla I. Para los ejemplos comparativos pintados, valores de reflexión se facilitan también después del secado de la pintura. El término "destruido" en la Tabla I ha sido dado cuando el recocido ha sido demasiado fuerte y cuando la capa de plata ha resultado deteriorada.

30 En estos valores se puede apreciar que las etapas de secado de la pintura aportan a la capa de plata una cierta cantidad de calor que permite aumentar las reflexiones, al igual que un recocido a 130°C durante 10 minutos, pero los valores de reflexión se han incrementado significativamente cuando se aporta una cantidad de calor suplementaria a la capa de plata mediante un recocido a una temperatura de al menos 200°C.

35 Los rayos UV son conocidos por deteriorar las propiedades reflectantes de los espejos después de una larga exposición al sol como es el caso de los espejos solares. La transmisión de los rayos UV (T_{UV}) de espejos no pintados según los ejemplos 1 a 8 y los ejemplos comparativos 2 ó 3 se midió según la norma internacional ISO9050. Los resultados se facilitan en la Tabla I. Una transmisión de UV menor indica un espejo que resistirá mejor en el tiempo a la radiación UV. Estos resultados muestran que la transmisión de la radiación UV fluctúa según los parámetros de recocido aplicados a los espejos. Por consiguiente puede resultar ventajoso seleccionar los parámetros de recocido con el fin de optimizar los valores de RL y RE con los de T_{UV}, seleccionando los RL y RE elevados y una T_{UV} lo más baja posible.

Ejemplos 43-48 y Ejemplo comparativo 8

Los ejemplos 43 a 48 y el ejemplo comparativo 8 son espejos que comprenden un sustrato de cristal "flotante", una capa de plata que contiene 800 mg/m² de plata y al menos una capa de pintura.

45 Todos los espejos según estos ejemplos experimentaron un recocido de la capa de plata según la invención, según parámetros dados en la Tabla II. Las temperaturas de recocido que en ella se facilitan son las de la atmósfera del horno. El ejemplo comparativo 8 no experimentó recocido, sino un simple secado de acuerdo con la técnica anterior. Los espejos fueron igualmente sometidos a una etapa de cocción de la pintura, de forma clásica (cocción a 160°C – 3 minutos). Todos los espejos según estos ejemplos y ejemplo comparativo experimentaron una etapa de sensibilización mediante SnCl₂ y una etapa de activación con PdCl₂ antes de azogado, así como una etapa de pasivación con SnCl₂ después del azogado.

50 Los espejos fueron seguidamente decapados con la ayuda de un decapante para retirar la o las capas de pintura, luego la capa de plata fue disuelta, según dos procedimientos diferentes, con el fin de obtener el sustrato solo. En los dos casos, los espejos se sometieron a remojo en una solución durante 5 a 10 segundos; en el primer caso, se

trata de una solución acuosa de HNO₃ al 65%, en el segundo, se trata de una solución que comprende 1/5 de H₂O₂ al 30%, 1/5 de NH₃ al 25% y 3/5 de agua desmineralizada.

5 Los substratos fueron analizados por los métodos XPS y SIMS y los resultados obtenidos se facilitan en la tabla II. El análisis SIMS demuestra la presencia de plata en la superficie del substrato hasta una profundidad entre 142 y 644 nm según los ejemplos. El análisis XPS es un buen método para inmediatamente ver si existe plata en el substrato, pero no es suficientemente sensible para medir el espesor total del estrato enriquecido con plata. Por el contrario el análisis XPS es un buen método para distinguir la profundidad hasta la cual el paladio está presente en el substrato.

Ejemplos 49-54

10 Los ejemplos 49 a 54 son cristales plateados que comprenden un substrato de cristal "flotante" y una capa de plata que contiene 800 mg/m² de plata. Todos estos ejemplos han experimentado un recocido de la capa de plata según la invención. Mediciones de RL fueron efectuadas antes del recocido, otras después. Los aumentos de RL observados después del recocido se facilitan en la Tabla III. Estos resultados muestran que es posible mediante diferentes "esquemas" de recocido (combinación tiempo-temperatura) llegar a elevaciones de RL comparables.

Ejemplos 55-57 y Ejemplo comparativo 9

15 Los ejemplos 55 a 57 y el ejemplo comparativo 9 son cristales "flotantes" extra-claros de 4 mm de espesor, plateados para formar una capa de plata que contiene 1400 mg/m² de plata. Todos estos ejemplos y ejemplo comparativo han experimentado una etapa de sensibilización mediante SnCl₂ y una etapa de activación con PdCl₂ antes del azogado, así como una etapa de pasivación con SnCl₂ después del azogado. Los ejemplos 55 a 57 experimentaron un recocido de la capa de plata según la invención, utilizando un método de calentamiento por inducción. Los parámetros de recocido, así como las mediciones de reflexión luminosa, se facilitan en la Tabla IV. Las temperaturas de recocido que se dan en ella son las alcanzadas por la capa de plata (mediciones por cámara infrarroja). El ejemplo comparativo 9 no ha experimentado recocido, sino un simple secado de acuerdo con la técnica anterior.

TABLA I	Substrato: cristal de "flotación" 4 mm	azogado	(secado) recocido	antes del pintado		T _{UV} [%]	pintura	después de la pintura	
				RL [%]	RE [%]			RL[%]	RE[%]
Ej.Comp.1	claro compo I	850 mg/m ²	(60°C-1 min)	90,01			2 capas alquido-melamina	91,21	
Ej.Comp.2	claro compo I	1400 mg/m ²	(60°C-1 min)	91,41	84,01	51,9	3 capas alquido-melamina	92,53	84,90
Ej.Comp.3	claro compo I	1400 mg/m ²	(60°C-1 min)	91,41	84,01	51,9	2 capas alquido-melamina	91,99	84,40
Ej.Comp.4	claro compo I	1400 mg/m ²	130°C-10 min	91,90	84,44		2 capas alquido-melamina	92,16	84,66
Ej.1	claro compo I	1400 mg/m ²	200°C-10 min	92,70	85,02	49,1			
Ej.2	claro compo I	1400 mg/m ²	200°C-20 min	92,85	85,14	50,2			
Ej.3	claro compo I	1400 mg/m ²	250°C-10 min	92,88	85,26	51,1			
Ej.4	claro compo I	1400 mg/m ²	250°C-20 min	93,50	85,62	50,2			
Ej.5	claro compo I	1400 mg/m ²	300°C-10 min	93,07	85,36	54			
Ej.6	claro compo I	1400 mg/m ²	300°C-20 min	92,80	85,10	52,5			
Ej.7	claro compo I	1400 mg/m ²	350°C-10 min	92,63	84,97	56,1			
Ej.8	claro compo I	1400 mg/m ²	350°C-20 min	93,11	85,33	52,3			
Ej.9	claro compo I	1400 mg/m ²	400°C- 3 min	91,56	84,18				
Ej.10	claro compo I	1400 mg/m ²	400°C- 5 min	92,28	84,81				
Ej.11	claro compo I	1400 mg/m ²	400°C-10 min	93,13	85,35				
Ej.12	claro compo I	1400 mg/m ²	450°C- 3 min	92,61	84,95				
Ej.13	claro compo I	1400 mg/m ²	450°C- 5 min	92,97	85,30				
Ej.14	claro compo I	1400 mg/m ²	450°C- 10min	destr.	destr.				
Ej.15	claro compo I	1400 mg/m ²	500°C- 3 min	92,07	84,61				
Ej.16	claro compo I	1400 mg/m ²	500°C- 5 min	92,83	85,21				
Ej.17	claro compo I	1400 mg/m ²	500°C- 10min	destr.	destr.				
Ej.18	claro compo I	1400 mg/m ²	550°C- 3 min	92,76	85,09				
Ej.19	claro compo I	1400 mg/m ²	550°C- 5 min	93,31	85,40				
Ej.20	claro compo I	1400 mg/m ²	550°C- 10min	destr.	destr.				
Ej.21	claro compo I	1400 mg/m ²	600°C- 3 min	92,49	84,90				
Ej.22	claro compo I	1400 mg/m ²	600°C- 5 min	destr.	destr.				
Ej.23	claro compo I	1400 mg/m ²	600°C- 10min	destr.	destr.				
Ej.24	claro compo I	1400 mg/m ²	650°C- 3 min	destr.	destr.				
Ej.25	claro compo I	1400 mg/m ²	650°C- 5 min	destr.	destr.				
Ej.26	claro compo I	1400 mg/m ²	650°C- 10min	destr.	destr.				
Ej.Comp.5	claro compo II	1400 mg/m ²	(60° C- 1 min)	91,86	85,53				
Ej. 27	claro compo II	1400 mg/m ²	400°C- 3 min	91,99	85,44				
Ej.28	claro compo II	1400 mg/m ²	400°C- 5 min	92,64	85,93				
Ej.29	claro compo II	1400 mg/m ²	400°C- 10min	93,11	86,32				

ES 2 392 688 T3

TABLA I	Substrato: cristal de "flotación" 4 mm	azogado	(secado) recocido	antes del pintado	T_{UV} [%]	pintura	después de la pintura
Ej.30	claro compo II	1400 mg/m ²	500°C- 3 min	93,03	86,32		
Ej.31	claro compo II	1400 mg/m ²	500°C- 5 min	93,18	86,37		
Ej.32	claro compo II	1400 mg/m ²	550°C- 3 min	92,97	86,24		
Ej.33	claro compo II	1400 mg/m ²	550°C- 5 min	92,75	86,02		
Ej.34	claro compo II	1400 mg/m ²	550°C- 10min	destr.	destr.		
Ej.35	claro compo II	1400 mg/m ²	570°C- 3 min	destr.	destr.		
Ej.36	claro compo II	1400 mg/m ²	570°C- 5 min	destr.	destr.		
Ej.Comp.6	extra-claro	1400 mg/m ²	(60°C- 1 min)	93,64	92,28	2 capas alquido-melamina	94,37 92,84
Ej.Comp.7	extra-claro	1400 mg/m ²	(60°C- 1 min)	93,64	92,28	3 capas alquido-melamina	94,69 93,13
Ej.37	extra-claro	1400 mg/m ²	250°C- 20min	94,90	93,33	2 capas alquido-melamina	94,72 93,18
Ej.38	extra-claro	1400 mg/m ²	400°C- 10min	95,62	93,85	3 capas alquido-melamina	95,40 93,71
Ej.39	extra-claro	1400 mg/m ²	450°C- 5 min	94,77	93,19	2 capas alquido-melamina	94,93 93,34
Ej.40	extra-claro	1400 mg/m ²	450°C- 5 min	94,77	93,19	3 capas alquido-melamina	94,92 93,25
Ej.41	extra-claro	1400 mg/m ²	550°C- 3 min	94,73	93,16	2 capas alquido-melamina	94,61 93,05
Ej.42	extra-claro	1400 mg/m ²	550°C- 3 min	94,73	93,16	3 capas alquido-melamina	94,90 93,30

Tabla II	(secado) recocido	Pintura(s)	Disolución de la capa de plata	Resultados SIMS			Resultados XPS		
				Esesor del estrato enriquecido con Ag [nm]	I(Ag)/I(Si)	Cantidad de Ag en el estrato enriquecido con Ag [mg/m ²]	Esesor del estrato enriquecido con Pd [nm]	Esesor del estrato enriquecido con Ag [nm]	
Ej.Comp.8	(60°C – 1 min)	Cocción a 160°C – 3 min	HNO3	-	-	-	0	0	
Ej.43	250°C – 18 min	Cocción a 160°C – 3 min	HNO3	142	0,0014	0,02	7,0	Presencia de Ag	
Ej.44	250°C – 18 min	Cocción a 160°C – 3 min	H2O2/NH3	170	0,0032	0,07	8,7	Presencia de Ag	
Ej.45	400°C – 6 min	Cocción a 160°C – 3 min	HNO3	365	0,0030	0,3	7,0	Presencia de Ag	
Ej.46	400°C – 6 min	Cocción a 160°C – 3 min	H2O2/NH3	400	0,0016	0,3	7,8	Presencia de Ag	
Ej.47	550°C – 2,5 min	Cocción a 160°C – 3 min	HNO3	644	0,0050	0,8	7,0	Presencia de Ag	
Ej.48	550°C – 2,5 min	Cocción a 160°C – 3 min	H2O2/NH3	500	0,0340	0,4	7,0	Presencia de Ag	

Tabla III	Tiempo recocido	Temp. Máxima alcanzada por muestra [°C]	Aumento RL [%]
Ej.49	1'13"	238,5	0,50
Ej.50	2'08"	243	0,52
Ej.51	2'19"	330	0,57
Ej.52	1'19"	242,5	1,31
Ej.53	2'07"	364,5	1,29
Ej.54	3'22"	429,5	1,30

Tabla IV	(secado) recocido	Tiempo de recocido	Frecuencia [kHz]	RL [%]
Ej.Comp.9	(60°C – 1 min)	-	-	94,12
Ej.55	450	1'50"	900	94,86
Ej.56	500	2'	900	95,12
Ej.57	550	2'20"	900	95,36

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de fabricación de un espejo que comprende una etapa de formación de una capa de plata sobre una superficie de un sustrato de cristal en el transcurso de la cual la mencionada superficie se pone en contacto con una solución de azogue y una etapa de pintura en el transcurso de la cual la capa de plata se recubre mediante al menos una capa de pintura, caracterizado porque comprende, entre la etapa de formación de la capa de plata y la etapa de pintura, una etapa de recocido de la capa de plata a una temperatura de al menos 200°C.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la etapa de recocido de la capa de plata se realiza mediante al menos un método seleccionado entre el grupo que comprende el calentamiento por radiación infrarroja, el calentamiento por convección, la inducción metálica y el calentamiento por microondas.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la etapa de recocido de la capa de plata se realiza en una atmósfera que comprende mayoritariamente un gas inerte.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el espejo está desprovisto de capa de cobre.
- 25 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una etapa de activación del sustrato antes de la etapa de formación de la capa de plata, en el transcurso de la cual el sustrato se pone en contacto con una solución que comprende al menos un elemento seleccionado entre el grupo formado por bismuto, cromo, oro, indio, níquel, paladio, platino, rodio, rutenio, titanio, vanadio y zinc.
- 30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende una etapa de pasivación de la capa de plata, en el transcurso de la cual el sustrato recubierto con la capa de plata se pone en contacto con una solución que comprende al menos un elemento seleccionado entre el grupo consistente en estaño, paladio, vanadio, titanio, hierro, indio, cobre, aluminio, cromo, lantano, níquel, europio, zinc, platino, rutenio, rodio, sodio, circonio, itrio y cerio.
- 35 7. Espejo que comprende un sustrato de cristal recubierto por una capa de plata, así mismo recubierta por al menos una capa de pintura, caracterizado porque el sustrato comprende un estrato superior por el lado de la capa de plata que comprende plata, y porque este estrato enriquecido con plata tiene un espesor de al menos 10 nm.
- 40 8. Espejo según la reivindicación 7, caracterizado porque el estrato enriquecido con plata tiene un espesor de al menos 20 nm.
- 45 9. Espejo según la reivindicación 7, caracterizado porque el estrato enriquecido con plata tiene un espesor de al menos 50 nm.
- 50 10. Espejo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato comprende un estrato superior por el lado de la capa de plata que comprende paladio, y porque este estrato enriquecido con paladio tiene un espesor de al menos 5 nm.
- 55 11. Espejo según la reivindicación 10, caracterizado porque el estrato enriquecido con paladio tiene un espesor de al menos 7 nm.
- 60 12. Espejo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el sustrato es un cristal extraclaro.
13. Espejo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de plata tiene un espesor comprendido entre 70 y 150 nm.
14. Espejo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende estaño presente en la superficie del sustrato por el lado de la capa de plata.
15. Espejo según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque está desprovisto de capa de cobre.