

16 SEP. 1964

P.- 26.558

Case nº 3472 M.107-G1  
Glass

Rehecha I



300547

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 3 de junio de 1.964, con el número 300.547

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de PITTSBURGH PLATE GLASS COMPANY, entidad norteamericana, establecida en One Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania, Estados Unidos de América, por:

"UN METODO PARA FORMAR PELICULAS DE COBRE SOBRE BASES O SUBSTRATOS SILICEOS NO POROSOS"

---

La presente invención se refiere a un método perfeccionado, no electrolítico ni galvánico, de formar películas de cobre sobre vidrio.

Más concretamente, esta invención se refiere a  
5 la formación de películas transparentes u opacas de cobre, sobre vidrio, mediante tres etapas esenciales que implican lo siguiente: (1) poner en contacto el vidrio con una solución acuosa diluida de una sal estannosa; (2) poner después en contacto dicho vidrio con una solución  
10 acuosa de una sal de plata, que contiene la sal de plata.



16

5 y un agente reductor, para depositar una delgada película de plata sobre el vidrio; y (3) poner luego en contacto el vidrio así plateado con una solución acuosa alcalina de sal de cobre, que contiene la sal de cobre, un agente reductor y una sal de tartrato, en presencia de una sal de un metal elegido de entre el grupo que consta de níquel y cobalto.

10 Los intentos ya conocidos, para producir películas de cobre sobre vidrio previamente plateado, se dedicaron en gran parte a los métodos galvánicos, electrolíticos, o a los químicos no galvánicos ni electrolíticos en los cuales se efectuaba el depósito de películas de cobre por medios químicos utilizando soluciones formantes de película que contenían sales de cobre y varios agentes reductores. Todos estos métodos han dado en general resultados insatisfactorios.

15 Los métodos de formación de depósito galvánico (galvanostegia) son costosos de llevar a la práctica, experimentándose gran dificultad para formar películas de cobre lisas y de la necesaria uniformidad de espesor. Es más, el coste de un depósito galvánico aumenta al querer formar un depósito de película de plata de un espesor de por lo menos 540 mg por metro cuadrado de superficie de vidrio.

25 Los procedimientos electrolíticos ya conocidos son costosos, debido a los aparatos necesarios para mantener una determinada intensidad de corriente eléctrica en el baño de cobrizar. Además, es difícil lograr películas lisas de cobre, de textura y espesor uniformes, por procedimientos electrolíticos.

30



Los métodos químicos de deposición de sales ya conocidos, no sólo son más largos, esto es, consumen más tiempo, que los métodos galvánicos y electrolíticos, sino también son bastante costosos, ya que para preparar la su-  
5 perficie de vidrio con vistas a la formación del depósito (deposición) del cobre, se considera necesario usualmente emplear una sal de metal noble que esté por bajo de la plata, en la serie de potenciales o fuerzas electromotrices de contacto. Además, estos métodos químicos de deposición ya conocidos en los que se emplean sales de metal noble  
10 distinto de la plata (por ejemplo: sales de oro, platino y paladio), ponen de manifiesto asimismo una adherencia, en la película de cobre, considerablemente menor que la alcanzable conforme a la presente invención. Otra de las desventajas de los métodos químicos de deposición ya cono-  
15 cidos reside en el largo intervalo de tiempo necesario para depositar una película de cobre del espesor deseado. En relación con esto, se requiere por lo general un período de 30 minutos a una hora para formar espejos de cobre  
20 por tales métodos.

En fuerte contraste con estos tres métodos ya conocidos, la presente invención tiene las ventajas de producir películas de cobre sobre vidrio a poco coste y en un lapso o intervalo de tiempo razonablemente rápido: por  
25 ejemplo, en períodos que oscilan aproximadamente entre 1 y 15 minutos; y las películas de cobre así depositadas poseen una excelente adherencia para con el vidrio de la base sobre la cual se forman.

Estas y otras ventajas consiguientes al empleo  
30 de la presente invención se comprenderán del modo más com



pleto por la descripción que sigue.

5 Antes de llevar a la práctica el procedimiento de formación de películas de cobre conforme a la presente invención, se empieza por limpiar la superficie de vidrio sobre la cual se va a formar la película; y ello se hace por los procedimientos usuales de limpieza y empleando el agente limpiador normalmente utilizado para limpiar vidrio antes de depositar sobre él películas especulares.

10 A continuación, el vidrio así limpiado se pone en contacto con una solución diluída de una sal estannosa, durante un breve período y a temperaturas de ambiente normal (verbigracia, de 18° a 35°C), después de lo cual el vidrio es lavado con agua, de preferencia con agua destilada o desionizada: esto es, agua desmineralizada. En esta primera etapa del procedimiento pueden emplearse diver  
15 sas sales como, por ejemplo, cloruro estannoso, bromuro estannoso, yoduro estannoso, sulfato estannoso, etc., pero el cloruro estannoso es la sal estannosa que se prefiere.

20 Por lo general, la concentración en peso de sal estannosa en la solución acuosa de dicha sal oscila aproximadamente entre 0,02 y 50,0%. De preferencia, no obstante, se emplea una solución de sal estannosa muy diluída, tal como la que contiene aproximadamente de 0,05 a 0,2%  
25 en peso de sal estannosa (por ejemplo, de cloruro estannoso). No se logran ventajas positivas sobrepasando el 0,20% en peso de sal estannosa.

30 Después del aclarado con agua, que sigue al tratamiento con sal estannosa, y mientras la superficie de vidrio a recubrir de película está aún mojada por este

300547



aclarado, el vidrio se pone en contacto con una solución acuosa plateadora amoniacal, recurriendo para ello, antes o en el momento del contacto, a mezclar dos soluciones de las cuales una contiene una sal de plata amoniacal y la otra contiene un agente reductor, a fin de depositar sobre el vidrio una película extremadamente delgada de plata metálica. Esta película de plata extremadamente delgada, que puede denominarse película de plata "flash" o relámpago, oscila en espesor, usualmente, de alrededor de 1 a 5 x 10<sup>-6</sup> mm, y de modo sumamente ventajoso se aplica a la temperatura ambiente normal por atomización y proyección de la solución acuosa de sal de plata y de la solución reductora de plata sobre la superficie de vidrio previamente tratada con la sal de estaño. En un procedimiento de atomización, la solución de sal de plata y la solución reductora pueden mezclarse en la pistola de atomización y salir en forma de solución única, o bien pueden emplearse pistolas de atomización por separado. En este último caso, generalmente se aplica primero la solución de sal de plata, y después la solución reductora. No obstante, se pueden utilizar otros métodos, tales como los de vertido, inmersión, aplicación con rodillos, a pincel o con tamices, etc., para poner en contacto la solución plateadora con el vidrio.

Para formar la solución plateadora se puede utilizar cualquier sal de plata conveniente, soluble en agua o fácilmente dispersable en agua. No obstante, se prefiere en general emplear una solución acuosa que contenga sulfato de plata, nitrato de plata o cloruro de plata, prefiriéndose para ello el nitrato de plata.

3-0547



La solución acuosa plateadora amoniacal puede prepararse haciendo pasar en burbujas amoníaco a través de una solución acuosa de sal de plata, después de disolver la sal de plata en agua. Para preparar la solución acuosa amoniacal de sal de plata es posible utilizar simplemente agua del grifo. No obstante, es preferible en general utilizar, en lugar de agua del grifo, agua desmineralizada o destilada.

En lugar de introducir en burbujas el amoníaco en la solución de sal de plata, se puede preparar la solución amoniacal de sal de plata disolviendo una sal de plata en complejo amoniacal, tal como nitrato de plata amoniacal, en agua destilada o desmineralizada.

Ahora bien, de preferencia, la solución acuosa amoniacal de nitrato de plata se prepara disolviendo nitrato de plata en agua desmineralizada, y añadiendo luego a ella una solución acuosa de hidróxido amónico.

La solución acuosa plateadora, al tomar contacto con la superficie de vidrio, puede contener de alrededor de 0,0001% a 10,0% en peso de la sal de plata en complejo amoniacal elegida (por ejemplo, del nitrato de plata amoniacal). Por lo general, la concentración en peso de la sal de plata oscila entre 0,001% a 1,0%, prefiriéndose como concentración la comprendida entre 0,01% y 0,1% en peso.

La solución acuosa plateadora contiene también un agente reductor, tal como el formaldehído, la dextrosa, invertosa (50% en peso de dextrosa y 50% en peso de levulosa), etc., para poder reducir la película de sal de plata a plata metálica. El agente reductor de la plata puede

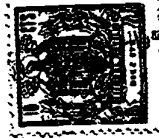
3008-17



emplearse en proporciones de 0,001% a 25% en peso. Usualmente, la concentración de agente reductor oscila entre 0,005% y 5,0% en peso, y más preferiblemente de 0,008% a 1,0% en peso.

5                    Después de depositada la película de plata metálica, el artículo de vidrio, estando aún mojado con la solución plateadora diluida, recibe la película de cobre, al ser puesto en contacto con una solución acuosa alcalina formante de película de cobre, que contiene una sal de  
10                    cobre fácilmente soluble o dispersable en agua, un agente reductor, una sal de tartrato, un agente de control del pH y una sal de un metal elegido de entre el grupo que consta de níquel y cobalto.

15                    La solución formante de película de cobre se prepara disolviendo en agua la sal de cobre (por ejemplo, sulfato de cobre), y disolviendo luego la sal de níquel o cobalto soluble en agua (tal como sulfato de níquel o sulfato de cobalto) en la solución acuosa de cobre, agitando vigorosamente cuando sea necesario para lograr la disolución. A continuación, se añade a la solución de cobre una  
20                    solución acuosa comercial de formaldehído (por ejemplo, una solución acuosa que contenga 37% en peso de formaldehído). Por separado, se prepara otra solución que contiene una sal de tartrato reductora, tal como tartrato de sodio  
25                    y potasio; un agente de control del pH que asegure a la solución formante de película de cobre un pH básico (por ejemplo, hidróxido sódico); y agua. A continuación, la solución acuosa alcalina de tartrato y la solución de sal de cobre se mezclan muy poco antes del uso, por lo general  
30                    por partes iguales en volumen de cada solución, y se



diluye a continuación con agua. Cuando las soluciones lle  
van preparadas un período bastante largo (por ejemplo, más  
de dos horas) antes de su empleo, es preferible mantener  
separados el formaldehído y la sal de tartrato, ya que la  
5 reducción de la sal formante de película de cobre se pro-  
duce más rápidamente cuando con la sal de cobre están pre-  
sentes ambos, formaldehído y tartrato, que cuando el for-  
maldehído y la sal de cobre están presentes en una sola  
solución, aparte de la sal de tartrato. Como se apreciará,  
10 en lugar de preparar por separado las soluciones de sal  
de cobre y las soluciones alcalinas de tartrato, y mezclar  
las luego, es posible juntar todos los ingredientes hasta  
formar una única solución, evitando así la última etapa de  
mezcla. Estas soluciones son usualmente preparadas y apli-  
15 cadas a temperaturas normales de ambiente; esto es, de  
unos 18° a 35°C. También es posible aplicar primero la so-  
lución de sal de cobre, formaldehído y sal de níquel o co-  
balto, a la superficie de vidrio plateada, y luego aplicar  
la solución de tartrato y sosa cáustica.

20 En todo caso, el artículo de vidrio previamente  
plateado, aún mojado por la etapa de plateado, se pone en  
contacto con la solución formante de película de cobre  
que contiene la sal de níquel o cobalto; recurriendo, para  
ello, por ejemplo, a hacer fluir la solución formante de  
25 película de cobre, por sobre la superficie de vidrio platea-  
da, en una o dos etapas como antes se ha dicho. Ahora bien,  
en lugar de poner en contacto de este modo (por fluencia)  
la solución formante de película de cobre con la superfi-  
cie de vidrio plateada, es posible utilizar otros métodos  
30 de puesta en contacto: por ejemplo, la atomización o pro-



yección a base de una o más pistolas, la aplicación con rodillos, la inmersión, la aplicación a pincel o con tamiz, etc. Puede emplearse, pues, cualquier sistema conveniente de recubrimiento o aplicación que asegure un adecuado contacto de la solución formante de película de cobre con la superficie de vidrio plateada.

Esta película de cobre puede depositarse utilizando la mencionada solución que contiene sal de níquel o cobalto, para obtener películas de cobre transparentes, de excelente adherencia a la base de vidrio plateado, en un período que oscila entre 0,5 y 5 minutos.

Es posible producir, conforme a este invento, artículos de vidrio transparente, que llevan encima películas de cobre metálico transparentes y reductoras del calor, con una transmitancia luminosa hasta del 50%. Estos artículos de vidrio con película de cobre son útiles como reflectores de la energía solar. En relación con esto, desempeñan un papel doblemente ventajoso empleados como cierres de observación (ventanas, etc.) en factorías, viviendas, etc., ya que reflejan los rayos caloríficos solares, esto es, las radiaciones infrarrojas que oscilan entre 0,3 y 2,1 micras aproximadamente, y sin embargo actúan como malos radiadores, respecto a la radiación de calor a temperatura ambiente. Ello contribuye a reducir costes de acondicionamiento de aire en verano y a conservar el calor en el invierno.

Algunas de las maneras en que los artículos de esta invención pueden ser empleados como cierres de observación transparentes se analizarán en lo que sigue haciendo referencia a las figuras de los dibujos adjuntos, don-

300547



de se designan con el mismo número las partes semejantes, en ellas representadas, y en los cuales:

- la figura 1 es una vista en perspectiva de una unidad de vidrio aislante;

5           - la figura 2 es una vista en sección de la unidad de vidrio aislante de la fig. 1, tomada por la línea 1-1 de la fig. 1;

10           - la figura 3 es una sección vertical de una unidad aislante de vidrio eléctricamente caldeada, de tipo semejante a la representada en la fig. 1;

            - la figura 4 es una sección vertical de la puerta transparente de una estufa u horno;

15           - la figura 5 es una sección vertical de un artículo de vidrio de una sola pieza, con película de cobre transparente;

            - la figura 6 es una vista en sección de una ventanilla trasera de automóvil, de vidrio de seguridad en láminas; y

20           - la figura 7 es una sección vertical de un espejo de cobre opaco que lleva encima un recubrimiento protector de pintura opaca.

            Con referencia más concreta y específica a las figs. 1 a 4 inclusive, se representan en ellas varios tipos de estructura aislante de vidrio que llevan unas láminas o placas de vidrio transparente 1 y 2 montadas en un marco o bastidor común 3, dejando entre las láminas de vidrio un espacio de aire 4. De acuerdo con la práctica usual, en torno a la periferia del borde externo de las láminas 1 y 2, y entre las láminas y el marco, se emplea un material 5 de sellado o cierre hermético, por ejemplo,

25  
30

300547



como el indicado en la patente U.S. 3.076.777, con el objeto de impedir la entrada de humedad, suciedad, etc., en la unidad aislante. Unos elementos separadores 7 mantienen entre las láminas la magnitud de separación adecuada. La superficie de película de cobre, transparente y reflectora del calor, se indica con el número 6, situada en el interior, por el lado del espacio de aire, de las estructuras aislantes, en los diversos artículos representados en las figs. 2 a 4.

10 La fig. 2 muestra la forma preferida de colocar las películas de cobre metálico transparentes de esta invención en un cierre de observación de vidrio aislante, cuando la película de cobre se emplea principalmente para reducir la ganancia de calor solar en verano y la pérdida de calor radiado de la habitación en invierno, en una unidad aislante no calentada eléctricamente. Aun cuando con resultados ligeramente menos efectivos, la película de cobre transparente 6 podría estar depositada en la superficie, correspondiente al espacio de aire, de la lámina o placa interior de vidrio 1.

15 La fig. 3 muestra la colocación preferida para la película de cobre transparente 6 en la superficie, correspondiente al espacio de aire, de la placa o lámina de vidrio 1 interior, cuando la unidad aislante se calienta eléctricamente a través de la película de cobre 6 y por medio de unas barras conductoras 8 en íntimo contacto eléctrico con ésta. Las barras conductoras van conectadas de manera usual a un manantial de corriente eléctrica (que no se representa). La colocación de la película 6, del lado correspondiente al espacio de aire de la placa de vi-

30

300547



drio 1 interior, permite calentar de modo más eficaz el espacio de aire 4, proporcionando un aislamiento más efectivo en invierno.

5 La fig. 4 ilustra la forma preferida de colocación de la superficie 6 de película de cobre transparente y reflectora del calor, en la puerta 10 transparente de una estufa u horno de cocina 9. La superficie 6 dotada de película está situada por el lado de la lámina 2 de vidrio exterior que da al espacio de aire, permitiendo así que  
10 la película de cobre refleje buena parte del calor radiado del horno, devolviéndola a éste para conservar su energía térmica, al propio tiempo que la película de cobre se mantiene alejada del manantial de calor para evitar la degradación térmica de la misma. Además, esta disposición,  
15 en cuanto a situación, hace que la superficie externa (la que da a la cocina) de la lámina 2 dotada de película esté lo bastante fría al tacto para evitar que se queme las manos la persona usuaria del horno.

20 La fig. 5 ilustra la utilización del presente invento en la producción de cierres de observación transparentes, enterizos o de una sola pieza. La placa o lámina de vidrio 1, que puede ser de vidrio transparente o de un vidrio teñido, absorbente del calor, está provista de una superficie 6 de película de cobre transparente. La su  
25 perficie recubierta de película se provee de una película protectora 11 de plástico o de otro material como, por ejemplo: cuarzo; alúmina; fluoruro de magnesio; óxido de estaño, óxido de cobalto, óxido de hierro, óxido de níquel y mezclas de estos óxidos; etc., depositada de un modo  
30 adecuado cualquiera, para acrecentar la duración y/o



resistencia a los arañazos de la superficie 6 dotada de película de cobre. El índice de refracción de la película protectora 11 se adapta estrechamente al de la lámina de vidrio 1.

5                    La fig. 6 ilustra la utilización del presente invento para hacer ventanillas traseras o laterales de automóvil, reflectoras del calor, y otras estructuras del tipo de vidrio de seguridad. Las láminas de vidrio 1 y 2 están adheridas entre sí por una capa intermedia termoplástica 12 adecuada cualquiera como, por ejemplo, de polivinil butiral. La superficie 6 dotada de película se pone en contacto con la capa intermedia, pudiendo quedar situada bien en la lámina de vidrio exterior 2 ó en la interior 1. Se acostumbra a disponer un miembro 13 de perfil en U, de montura elástica, para fijar la ventanilla a la carrocería del automóvil.

10

15

La fig. 7 representa un espejo que tiene una película 6 de cobre opaca depositada sobre la placa 1 de vidrio transparente, y que lleva una película 14 de pintura opaca aplicada a la película opaca de cobre.

20

En la descripción de los dibujos que antecede, se ha hecho repetida referencia a la película de cobre 6. Se sobrentiende que en todos estos casos la superficie de vidrio fue primero tratada con sal estannosa, y plateada, antes de ser depositada la película de cobre.

25

Si en lugar de formar películas de cobre transparentes se desea formar sobre el vidrio espejos de cobre opacos, como en el espejo de cobre indicado en la fig. 7, la formación de depósito de la película de cobre, de mayor espesor, puede realizarse de varias maneras. Una de

30

300547



16

5 ellas trae consigo la acumulación de espesor adicional de película de cobre por repetidos contactos de la solución formante de película de cobre con el vidrio dotado de película de cobre transparente, hasta alcanzar un espesor que dé la deseada opacidad.

10 En relación con esto, las películas de cobre que tienen un espesor, expresado en función de la concentración de cobre, comprendido aproximadamente entre 10,8 y 645 mg o menos de cobre por metro cuadrado, se consideran como transparentes; en tanto que las películas de cobre que tienen aproximadamente de 970 a 4300 mg o más de cobre por metro cuadrado se consideran generalmente como opacas, mientras que los espesores intermedios se consideran como traslúcidos u opacos según el uso a que se desti  
15 ne el artículo, la luz de que se disponga en el ambiente de utilización en un momento dado, etc.

20 Las películas de cobre opacas pueden, pues, desarrollarse utilizando repetidos contactos a lo largo de un período que oscila entre 5 y 15 minutos, según la concentración de sal de cobre en la solución formante de película de cobre, la temperatura de formación de la película y el período o intervalo de tiempo de cada contacto. Por tanto, una película de cobre transparente puede desarrollarse en cinco minutos, utilizando una concentración muy  
25 diluida de sal de cobre durante un largo período de contacto, en tanto que una película de cobre opaca se puede desarrollar también en cinco minutos utilizando fuertes concentraciones de sal de cobre en rápidas repeticiones de períodos de duración de contacto más breves. Usualmente,  
30 te, no obstante, lo que más conviene es formar las pelícu

300347



las de cobre transparentes lo más rápidamente posible, pues así se ahorra tiempo y se pueden producir películas transparentes en mayor número de artículos, en un período dado y con una cantidad de equipo dada. A este respecto, con período de formación de película de cobre comprendidos entre 30 segundos y tres minutos se obtienen excelentes películas de cobre, transparentes y reflectoras del calor solar.

Otro procedimiento para aumentar el espesor de las películas de cobre transparentes hasta formar espejos de cobre opacos consiste en sumergir la superficie a dotar de película en un baño de solución formante de película de cobre, en el que se produce bastante circulación, y manteniendo el contacto durante período de 5 a 15 minutos. Las superficies que no se vayan a recubrir de película se protegen o tapan.

Otros métodos de preparar películas opacas de cobre, tipo espejo, se basan en primero formar unas delgadas películas de cobre metálico transparente, utilizando las soluciones formantes de película de cobre que contienen una sal de níquel o cobalto, y luego depositar nuevos y sucesivos espesores de cobre utilizando procedimientos de galvanostegia hasta alcanzar el espesor de película opaca deseado. Por ejemplo, combinando el método galvánico con el de esta invención de la manera arriba citada, es posible fabricar, en brevísimos períodos, espejos de cobre opaco. Una vez depositada la delgada película de cobre inicial sobre la superficie de vidrio tenuemente plateada, mediante el empleo de una solución formante de película de cobre que contiene sal de níquel o cobalto, conforme a

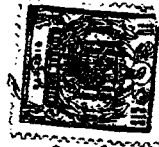


esta invención, se puede utilizar entonces un método galvánico de formación de depósito para aumentar el espesor de la película de cobre sin pérdida de adherencia de la película de cobre metálico. Ahora bien, esto no es así si la película de cobre se deposita en todo su espesor por métodos enteramente galvánicos, ya que tales películas tienen considerablemente menos adherencia para con la base de vidrio previamente plateada, y tienden a ser de espesor y textura desiguales.

10 Por consiguiente, como puede verse, a fin de lograr las ventajas derivadas de la tenacidad de adherencia y la uniformidad de espesor y textura (homogeneidad), para las películas de cobre obtenibles conforme a esta invención, es preciso efectuar químicamente la deposición inicial de la película de cobre, mediante el uso de la solución formante de película de cobre que contiene sal de níquel o cobalto.

20 Se han llevado a cabo ensayos comparativos de tanteo, en los cuales se ha eliminado la sal de níquel o cobalto de la solución formante de película de cobre arriba mencionada. Cuando en la solución formante de película de cobre se prescinde de la sal de níquel o cobalto, resulta extremadamente difícil depositar la película de cobre metálico sobre la superficie de vidrio previamente plateada. En lugar de formarse una película de cobre tenazmente adherente y uniformemente depositada, la película de cobre aparece como exfoliada (se desprende) simultáneamente a su formación, debido a formarse ampollas o burbujas entre la superficie de vidrio plateada y la superficie de la película de cobre recién formada. Esta formación

30

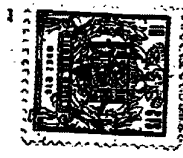


de ampollas hace que la película de cobre se desprenda de la superficie de vidrio plateada según se va formando, dando lugar así a que las películas y espejos de cobre resultantes sobre la base de vidrio previamente plateada sean extremadamente desiguales. Las áreas de la superficie de vidrio plateada que contienen las ampollas, llevan encima muy poca o ninguna película de cobre. Esta heterogeneidad y deficiente adherencia de las películas de cobre conduce, en muchos casos, al rechazo de los artículos recubiertos de película de cobre.

La causa de esta formación de ampollas o burbujas cuando se prescinde de la sal de níquel o cobalto no se comprende del todo. No obstante, hablando en teoría, ello puede ser debido al desprendimiento de gases en la zona interfacial de la plata con la película de cobre en el instante de formarse la película de cobre metálico durante la reducción de la sal de cobre a cobre metálico.

Sea cual fuere la causa de esta formación de ampollas, se saca la conclusión de que es preciso que haya presente una sal de níquel o cobalto, para eliminar esta condición tan poco satisfactoria. El comportamiento de la sal de níquel o cobalto, en la esencial eliminación de este efecto de formación de ampollas o burbujas podría quizá deberse a que la sal de níquel o cobalto tenga un efecto catalítico, inhibidor o de control, sobre la formación de dichos gases durante la reducción de la sal de cobre a película de cobre metálico. Ahora bien, se sobrentiende que esta invención no depende necesariamente, para su función o eficacia, de ésta ni de ninguna teoría en lo que se refiere a la explicación teórica de su buen funciona-

300547



miento.

Por consiguiente, a los fines de la formación de películas de cobre por medios no electrolíticos, conforme a esta invención, se considera como crítico el empleo de una sal de níquel o cobalto.

La formación de las películas de cobre utilizando la sal arriba citada, que contiene níquel o cobalto, se lleva a cabo usualmente a un pH alcalino. Por lo general, el pH de la solución acuosa de sal de cobre formante de película oscila aproximadamente entre 8 y 12, y más preferiblemente de 9 a 11, obteniéndose excelentes resultados con un pH de 10,5 a 11,5. El empleo de soluciones formantes de película de cobre que tengan un pH ácido ha de evitarse, ya que, en estas condiciones de pH ácido, la formación de la película de cobre no se efectúa de modo satisfactorio.

Si bien en el estudio que antecede, relativo a la sal de cobre utilizada en la solución formante de película de cobre, se ha hecho referencia específica al sulfato de cobre, es de notar aquí que pueden utilizarse otras sales de cobre solubles en agua o fácilmente dispersables en agua. En relación con esto, pueden citarse como ejemplo, para su uso conforme a esta invención, las sales de cobre siguientes: nitrato de cobre, cloruro de cobre, fosfato de cobre, bromuro de cobre, yoduro de cobre, acetato de cobre, formiato de cobre, tartrato de cobre, etc.

El contacto de la solución formante de película de cobre arriba descrita con el vidrio previamente plateado puede efectuarse convenientemente utilizando la solución formante de película de cobre a temperaturas de am-

300517



biente normal, verbigracia, a temperaturas que oscilan entre 18° y 35°C. En tales casos, el artículo de vidrio se mantiene usualmente también a temperaturas de ambiente normal.

5                   Ahora bien, se ha visto con sorpresa que calentan do la solución formante de película de cobre, antes de ponerla en contacto con la base de vidrio previamente plateada, se acelera apreciablemente la formación de depósito de película de cobre, sin producir efectos recusables sobre la película de cobre misma. El empleo de estas elevadas temperaturas no viene acompañado de formación de ampollas. En relación con esto es de notar que la temperatura de la solución formante de película de cobre tiene más influencia o importancia en el aumento de la velocidad de formación de dicha película que el tiempo de contacto o que la concentración de iones de cobre en la solución formante de película. Por ejemplo, se ha descubierto que, cuando hay presente una sal de níquel o cobalto, al aumentar la temperatura de la solución de sal de cobre desde 20 los 27° a los 38°C, se duplica con exceso la velocidad a la cual las películas de cobre se depositan sobre el vidrio, sin dejar por eso de evitarse la exfoliación de las películas de cobre. Por tanto, los ligeros aumentos de temperatura son capaces de efectuar unos aumentos apreciables en la velocidad de deposición de la película de cobre, durante la operación de formación de esta película.

25                   Cuando se precalientan las soluciones formantes de película de cobre a temperaturas superiores a la del ambiente (por ejemplo, temperaturas que oscilen entre alrededor de 35° y 66° o más), no es necesario precalentar la

300547



superficie de vidrio para lograr estos apreciables aumentos en la velocidad de deposición de la película de cobre. Ahora bien, el artículo de vidrio puede igualmente precalentarse, lo cual no presenta problema alguno de procedimiento al llevar a cabo la etapa de formación de película de cobre, con tal que el vidrio no se caliente a una temperatura tal que la superficie donde se ha de formar la película se seque prematuramente, a saber, antes de ponerla en contacto con la solución formante de película de cobre. Igualmente, la solución acuosa de sal de cobre formante de película puede calentarse durante el contacto con el vidrio, por ejemplo, en aquellos casos en que el vidrio previamente plateado se sumerja parcialmente en un baño caliente de la solución acuosa formante de película de cobre.

Mediante el calentamiento de la solución acuosa formante de película de cobre a temperaturas que oscilan entre alrededor de 38° y 49°C o más, es posible producir películas de cobre tenues y transparentes muy agradables, dentro de un período o intervalo de tiempo menor de unos 5 minutos: por ejemplo, en intervalos de tiempo que oscilan entre 1 y 3 minutos. Las películas de cobre opaco (películas de espejo o especulares) exigen por lo general de 4 minutos a 10 minutos de contacto, en total, con las soluciones formantes de película. Cuando estos períodos de deposición de película de cobre se comparan con los períodos mucho más largos que exigían los procedimientos ya conocidos de deposición de cobre por medios químicos, no electrolíticos ni galvánicos (por ejemplo, de 30 minutos a una hora o incluso más), resalta fácilmente la rapidez y faci



lidad de obtención de depósito lograda merced a la puesta en práctica de esta invención.

Una vez efectuada la formación de película de cobre, la superficie de vidrio recubierta de película de cobre es usualmente lavada o aclarada con agua destilada o desionizada para quitar de la misma el exceso de solución formante de la película de cobre.

La presente invención es aplicable en especial a la formación de películas de cobre metálico transparentes y opacas sobre vidrios, en especial sobre vidrios de sosa-cal-sílice, pero puede utilizarse para recubrir de película de cobre una gran variedad de vidrios y composiciones de base cerámicas, síliceas y calcáreas. Por ejemplo, esta invención puede utilizarse para aplicar películas de cobre metálico a vidrio de los siguientes tipos: de sosa-cal-sílice; de álcali-alúmina-sílice, tales como los que contienen óxido de litio como componente alcalino; de álcali-circona-sílice y de álcali-alúmina-circona-sílice; de borosilicato, etc. Teniendo esto en cuenta, la presente invención se describe en lo que sigue con referencia concreta y específica al vidrio de sosa-cal-sílice.

El vidrio de sosa-cal-sílice a tratar puede ser un vidrio transparente, o bien un vidrio coloreado o teñido por la introducción de diversos colorantes usuales del vidrio, tales como óxidos metálicos o sus mezclas, en la masa de formación del vidrio. Estos últimos vidrios se designan a menudo como vidrios absorbentes del calor, especialmente cuando contienen óxido de hierro. Los soportes de vidrios de sosa-cal-sílice representativos que pueden ser tratados conforme a esta invención contienen usualmen



5 te de 65 a 75% en peso de  $\text{SiO}_2$ , de 10 a 18% en peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , de 5 a 15% en peso de  $\text{CaO}$ , de 1 a 5% en peso de  $\text{MgO}$ , de 0 a 1,0% en peso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , de 0 a 5% en peso de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de 0 a 8% en peso de  $\text{K}_2\text{O}$ , de 0 a 8% en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , de 0 a 1% en peso de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y de 0 a 0,7% en peso de  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CoO}$ , y  $\text{Se}$ , y sus combinaciones.

10 En lo que sigue se relaciona un intervalo o margen representativo de composición para vidrios de sosa-cal-sílice (donde las cantidades dadas de los metales relacionados se determinan o expresan en óxidos correspondientes, excepto que se indique otra cosa):

	<u>Componente</u>	<u>Por ciento en peso</u>
	$\text{SiO}_2$	68 a 73,5
15	$\text{Na}_2\text{O}$	12 a 17
	$\text{CaO}$	7 a 12
	$\text{MgO}$	2 a 4
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	0 a 0,8
	$\text{NaCl}$	0 a 0,3
20	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,05 a 0,09
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	0 a 3,5
	$\text{B}_2\text{O}_3$	0 a 6
	$\text{K}_2\text{O}$	0 a 1,5
	$\text{As}_2\text{O}_5$	0 a 0,5
25	$\text{BaO}$	0 a 0,7
	$\text{NiO}$	0 a 0,1
	$\text{CoO}$	0 a 0,1
	$\text{SO}_3$	0 a 0,5
	$\text{Se}$	0 a 0,1

30 Esta invención se comprenderá mejor por los

300547



ejemplos específicos que siguen. Ahora bien, es de notar que la presente invención no se limita necesariamente a los materiales, temperaturas, tiempos de contacto y valores de pH que de modo concreto se indican en los ejemplos siguientes:

5

Ejemplo I

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	SiO <sub>2</sub>	73,0
10	Na <sub>2</sub> O	13,2
	CaO	8,5
	MgO	3,5
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,4
15	NaCl	0,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1

Se toman unas láminas de 30 x 30 x 0,32 cm de vidrio transparente de la composición arriba indicada, y se limpian utilizando los procedimientos usuales de limpieza para preparar las superficies del vidrio para la obtención de espejos, después de lo cual se aclaran con agua desmineralizada.

20

A continuación, la superficie de vidrio a revestir con película de cobre se recubre con una solución acuosa de cloruro estannoso, que contiene 0,1% en peso del cloruro estannoso, vertiéndola sobre la superficie del vidrio. La sal de cloruro estannoso se prepara disolviendo 1 parte en peso de cloruro estannoso en 100 partes en peso de agua desmineralizada, a la temperatura ambiente, para formar la solución de sal estannosa. La solución de

25

30

300547



sal estannosa se deja en contacto con la superficie de vi  
drio a revestir de película durante un período de 1 a 3  
minutos, después de lo cual se vuelve a aclarar con agua  
desmineralizada la superficie del vidrio tratado con sal  
5 estannosa, durante un período de aclarado de 0,5 a 1 minu  
to.

A continuación, la superficie de vidrio tratada  
con sal estannosa se pone inmediatamente en contacto, es-  
tando aún mojada por el aclarado con agua desmineralizada,  
10 con una solución acuosa de nitrato de plata amoniacal que  
contiene 0,25% en peso de nitrato de plata. Esta solución  
acuosa de nitrato de plata amoniacal se prepara, antes de  
su uso, disolviendo 5 partes en peso de nitrato de plata  
en 100 partes en peso de agua desmineralizada, y añadien-  
15 do luego 15 partes en volumen de hidróxido amónico acuoso.  
Acto seguido, se añade agua suficiente para llegar hasta  
un volumen de 1000 partes en volumen. A continuación se  
disuelven 10 partes en peso de dextrosa en 1000 partes en  
peso de agua desmineralizada, para formar una solución re-  
20 ductora. La película de plata se aplica entremezclando las  
dos soluciones por partes iguales y aplicando por atomiza-  
ción las soluciones en volumen entremezcladas, sobre las  
superficies de vidrio previamente preparadas. La superfi-  
cie de vidrio tratada con sal estannosa y previamente a-  
25 clarada se pone en contacto, a 26,7°C, con la solución a-  
cuosa plateadora arriba indicada y durante un período de  
0,5 a 5 minutos, proyectando a pistola la solución platea-  
dora sobre la superficie de vidrio tratada con sal estan-  
nosa, con lo cual se depositan películas de plata metáli-  
30 ca transparentes, de un espesor que oscila entre 1 y 5 x

300547



10<sup>-6</sup> milímetros. A continuación, el exceso de solución de plata se quita mediante un aclarado con agua desmineralizada.

5           Acto seguido, estando aún las superficies de vidrio mojadas por la solución de plata, las superficies de vidrio así plateadas se ponen inmediatamente en contacto con una solución de sal de cobre formante de película que previamente se ha preparado por mezcla de (A) una solución de cobre que contiene 34,6 partes en peso de sulfato cúprico, 8,6 partes en peso de sulfato de níquel, 275 partes en volumen de una solución acuosa de formaldehído al 37% en peso (previamente preparada mediante adición del formaldehído a agua desmineralizada) y 1000 partes en volumen de agua desionizada, con (B) una solución acuosa alcalina de sal de tartrato que contiene 175 partes en peso de tartrato de sodio-potasio, 50 partes en peso hidróxido sódico, y una cantidad de agua desmineralizada suficiente para llegar a un volumen total de 100 partes en volumen. Al mezclar la solución "A" de cobre con la solución "B" de tartrato alcalina, la solución resultante se diluye luego por mezcla con 4 partes en volumen de agua desionizada. Esta solución se hace correr luego sobre las superficies de vidrio previamente plateadas, vertiéndola repetidamente sobre éstas y dejándola en contacto con ellas durante períodos que oscilan entre 2 y 3 minutos, para formar una tenue película de cobre metálico, transparente, de un espesor medio de  $19 \times 10^{-6}$  mm (328 a 382 mg de cobre por metro cuadrado de superficie de vidrio), de textura uniforme y color homogéneo, características indicativas de buena uniformidad en la formación de depósito o deposición

10  
15  
20  
25  
30

300547



de las películas de cobre. A continuación, las superficies  
revestidas de película de cobre, así obtenidas, se aclaran  
con agua desmineralizada para eliminar todo exceso de so-  
lución formante de película de cobre. La superficie reveg  
5 tida de película de cobre se pone luego a secar al aire.

Los artículos de vidrio revestidos de película  
de cobre transparente así obtenidos poseen una transmitan  
cia de luz que oscila entre el 25 y el 40% aproximadamen-  
te, y presentan una reflexión de energía solar de 50 a 60  
10 % (por el lado revestido), en contraste con el 7 a 8% de  
reflexión de energía solar que tienen las láminas de vi-  
drio de igual composición y espesor, pero sin revestimien  
to de película. Estas películas de cobre se adhieren tenaz  
mente a la base de vidrio, no pudiendo ser desprendidas  
15 por medio de cinta adhesiva "Scotch" en un ensayo que im-  
plica la aplicación con presión de una tira de cinta adhe  
siva "Scotch", sensible a la presión, de 10 a 12,7 cm de  
longitud por 1,9 cm de ancho, sobre la superficie revesti  
da de película de cobre del artículo de vidrio, dejando  
20 de 7,6 a 10 cm de cinta "Scotch" en contacto con la super  
ficie revestida de película de cobre mientras quedan li-  
bres 2,5 cm de la cinta, aproximadamente, para tirar y  
desprender luego la cinta "Scotch" de la superficie. Al  
despegar de la superficie revestida de película de cobre  
25 el tramo de 7,6 a 10 cm de longitud de cinta "Scotch", no  
se produce desprendimiento visible de la película de co-  
bre. Este ensayo con cinta "Scotch" es un ensayo de tipo  
usual para determinar la adherencia de una película a una  
superficie de vidrio.

300547



Ejemplo II

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	SiO <sub>2</sub>	71,6
	Na <sub>2</sub> O	13,1
5	CaO	11,7
	MgO	2,5
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7
	NaCl	0,1
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2

Se toman unas placas de vidrio transparente de la composición arriba indicada, pulidas, de 30 x 30 x 0,64 cm, y se limpian yaclaran como en el caso del ejemplo I. Estas placas se revisten luego con película de cobre de acuerdo con el procedimiento del ejemplo I, obteniéndose unas placas de vidrio que tienen una película de cobre transparente de esencialmente la misma adherencia e iguales propiedades de reflexión térmica y transmitancia luminosa que los artículos producidos en el ejemplo I. El espesor medio de las películas de cobre metálico transparente es de alrededor de  $19 \times 10^{-6}$  mm.

Ejemplo III

	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
25	SiO <sub>2</sub>	68,9
	Na <sub>2</sub> O	16,1
	CaO	7,7
	MgO	2,7
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,6
30	NaCl	0,2

300547



	<u>Componente</u>	<u>% en peso</u>
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,1
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0
	K <sub>2</sub> O	0,5
5	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
	BaO	0,05
	NiO	0,025
	CoO	0,0039

10 Unas placas de vidrio teñido de gris claro y pu-  
lidas, de 30 x 30 x 0,32 cm, de la composición arriba in-  
dicada, se limpian y aclaran conforme al ejemplo I. Estas  
placas limpias y aclaradas se revisten luego de película  
de cobre con arreglo al procedimiento del ejemplo I, con  
la única excepción de que, en lugar de aplicar a la tempe-  
15 ratura ambiente la solución de sal de cobre formante de  
película, esta solución se calienta a una temperatura de  
37,8° a 40,6°C antes de ponerla en contacto con las super-  
ficies de vidrio previamente plateadas. En un período de  
dos minutos, utilizando la solución de cobre precalentada,  
20 se forman películas de cobre transparentes de un espesor  
medio aproximado de  $38 \times 10^{-6}$  mm.

Como puede verse, calentando la solución de co-  
bre a temperaturas ligeramente superiores a las del am-  
biente, se puede aumentar sensiblemente la velocidad a la  
25 cual se deposita la película de cobre. Las películas de  
cobre así producidas son de aspecto agradable y textura  
uniforme, y poseen excelente adherencia para con la base  
de vidrio. Las propiedades de transmitancia térmica y lu-  
minosa de estas películas son esencialmente las mismas  
30 que se indicaron para las películas obtenidas de acuerdo

300547



con el procedimiento del ejemplo I anterior.

Ejemplo IV

Componente	Composición del vidrio (% en peso)		
	1	2	3
5 SiO <sub>2</sub>	71,3	71,2	68,8
Na <sub>2</sub> O	13,3	13,7	15,3
CaO	11,7	11,8	7,0
10 MgO	2,5	2,3	2,7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,7	---	0,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	0,4	0,9
CoO	0,0038	0,008	0,0035
Se	0,008	0,005	---
15 NiO	-----	0,009	0,024
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-----	-----	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-----	0,2	3,3
BaO	-----	-----	0,6
K <sub>2</sub> O	-----	-----	1,1
20 SO <sub>3</sub>	-----	0,4	---

Se toman unas probetas o muestras de ensayo de vidrio plano, de 30 x 30 x 0,32 cm, de las composiciones de vidrio teñido, absorbente del calor, designadas con los números "1", "2" y "3" en la lista que antecede, y se limpian y aclaran como en ejemplo I. A continuación, las muestras limpias y aclaradas se ponen en contacto con la solución de cloruro estannoso, la solución de plata amoniacal y la solución formante de película de cobre, del ejemplo I, con la única excepción de que, en lugar de la

300547



sal de níquel empleada en dicho ejemplo I, se utiliza ahora una sal de cobalto soluble en agua: a saber, cloruro de cobalto. No se observa diferencia apreciable en la uniformidad ni la textura de la película, obteniéndose buenas películas de cobre transparentes.

En estos ensayos, la sal de cobalto actúa de igual manera que la sal de níquel de los ejemplos I a III, impidiendo la formación de ampollas y la exfoliación de las películas de cobre transparentes.

En muestras de ensayo de vidrio plano, de 30 x 30 x 0,32 cm, de composición idéntica y tratadas de idéntica manera con la solución de sal estannosa, la solución plateadora de nitrato de plata amoniacal y la solución formante de película de cobre, se realizan ensayos paralelos o de control, con la excepción de que no se emplea sal de níquel ni de cobalto. Se tropieza con gran dificultad al intentar producir películas de cobre metálico transparentes y adherentes, de textura uniforme, debido a ocurrir una acentuada formación de ampollas durante la operación de formar la película de cobre. De estos ensayos se saca la conclusión de que, cuando en la solución formante de película de cobre no se incluye sal de cobalto o de níquel, se produce una formación de ampollas acompañada de exfoliación (delaminación) de la película de cobre, lo que da lugar a que el procedimiento de formación de película de cobre resulte insatisfactorio.

#### Ejemplo V

Se toman placas de vidrio pulido de 30 x 30 x 0,32 cm, de las composiciones indicadas en los ejemplos I

300547

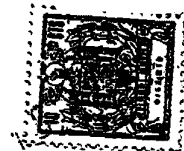


a III, respectivamente, se limpian y aclaran con arreglo a lo indicado en el ejemplo I. A continuación, estas placas de vidrio se ponen en contacto con solución de cloruro estannoso, solución de nitrato de plata amoniacal, y se proveen de una película de cobre transparente por contacto con la solución acuosa de sal de cobre como en el ejemplo IV, con la excepción de que la solución acuosa formante de película de cobre se calienta a una temperatura de 37,8 a 40,6°C antes de ponerla en contacto con el vidrio a revestir de película. Durante el procedimiento de formación de película de cobre, se observa que el cobre se deposita sobre la superficie de vidrio previamente plateada, más deprisa de lo que es posible utilizando la solución formante de película a la temperatura del ambiente. También se observó que, en lugar de invertirse dos minutos en desarrollar películas tenues y transparentes de cobre, de un espesor medio de  $25 \times 10^{-6}$  mm, es posible obtener películas de cobre transparentes de este espesor en aproximadamente la mitad de este tiempo, esto es, en 60 segundos, cuando se utilizan soluciones acuosas formantes de película de cobre a temperaturas que exceden de la del ambiente normal.

Ejemplo VI

Se toman unas láminas de 30 x 30 x 0,32 cm de vidrio de la composición indicada en el ejemplo I precedente, y se limpian y aclaran como en dicho ejemplo I. A continuación, estas láminas se ponen en contacto con la solución acuosa de cloruro estannoso, la solución de nitrato de plata amoniacal y la solución acuosa de película

300547



de cobre que contiene cloruro de cobalto, conforme al procedimiento de formación de película de cobre del ejemplo IV. En lugar de formar películas tenues y transparentes de cobre, sin embargo, se continúa vertiendo repetidamente solución formante de película de cobre, durante un período de 5 a 10 minutos, hasta desarrollar películas de cobre opacas, relativamente gruesas, de un espesor medio aproximado de  $500 \times 10^{-6}$  mm. Los artículos de vidrio revestido de película de cobre opaca, preparados conforme a este ejemplo, son en esencia espejos de cobre. La superficie recubierta de una pintura opaca conforme a los métodos usuales de fabricar espejos. La película de cobre opaca así depositada exhibe una tenaz adherencia para con la base de vidrio previamente plateada, y muestra buena uniformidad y textura desde el punto de vista óptico.

#### Ejemplo VII

El procedimiento de obtención de espejo de cobre del ejemplo VI se repite sobre placas de 30 x 30 x 0,32 cm de vidrio transparente de la composición arriba indicada en el ejemplo II, obteniéndose espejos de cobre opaco de esencialmente las mismas propiedades ópticas y de adherencia de los espejos de cobre del ejemplo VI. Ahora bien, en este ensayo, las películas gruesas y opacas de cobre deseadas se desarrollarán por inmersión de la superficie previamente plateada de los artículos de vidrio en la solución acuosa formante de película de cobre, durante un período de unos 8 a 10 minutos. Las películas de espejo de cobre resultantes poseen esencialmente las



16

mismas propiedades que las del ejemplo VI que antecede.

#### Ejemplo VIII

5 Se toman placas de 30 x 30 x 0,32 cm de la compo-  
sición de vidrio teñido de gris claro arriba indicada en  
el ejemplo III, y se revisten de película de espejo de co-  
bre metálico opacas y de un espesor medio de  $64 \times 10^{-6}$  mm,  
con arreglo a un método de esencialmente dos etapas. La  
10 primera etapa de este método implica la formación de depó-  
sito de una tenue película de cobre transparente, utilizan-  
do una solución acuosa formante de película de cobre que  
contiene sulfato de níquel, conforme al procedimiento del  
ejemplo III, esto es, precalentando la solución acuosa  
15 formante de película de cobre a una temperatura ligeramen-  
te superior a los 37,8°C, antes de ponerla en contacto  
con el artículo de vidrio. La segunda etapa de la forma-  
ción de película de cobre implica la deposición galvánica  
de cobre hasta lograr el espesor deseado, en que la pelí-  
cula de cobre se hace opaca para formar los espejos de co-  
20 bre. El procedimiento así combinado trae consigo el uso  
de la deposición galvánica usual de cobre sobre las tenues  
películas de cobre transparentes, depositadas por medios  
químicos. Las propiedades de estas películas opacas de  
espejo de cobre, respecto a la adherencia, uniformidad y  
25 textura de película, son esencialmente las mismas de las  
películas opacas de cobre de los ejemplos VI y VII.

#### Ejemplo IX

30 Unas placas de 30 x 30 x 0,32 cm de vidrio pu-  
lido transparente, de la composición dada en ejemplo II,

300547



se limpian y aclaran con arreglo al ejemplo I. A continuación se recubren de una película transparente de cobre metálico utilizando la solución formante de película de cobre que contiene sulfato de níquel, de acuerdo con el procedimiento de aplicación del ejemplo I. Las películas de cobre transparentes así depositadas tienen un espesor medio de alrededor de  $25 \times 10^{-6}$  mm. A continuación, la placa así revestida de película se coloca en un miembro de bastidor o marco común, con otra placa de vidrio de la misma composición e igual tamaño, pero sin película, formando una unidad aislante de vidrio como la ilustrada en la figura 2 de los dibujos. El procedimiento empleado para formar estas estructuras aislantes de vidrio, reflectoras del calor, es igual al utilizado para formar las estructuras aislantes de vidrio partiendo de placas y láminas de vidrio sin película: por ejemplo, el procedimiento de la patente U.S. 2.838.810. Los artículos de vidrio producidos conforme al presente ejemplo tienen utilidad como pantallas de vidrio aislantes del calor solar, puesto que la película transparente de cobre refleja la energía térmica solar.

#### Ejemplo X

Unas placas de vidrio gris claro pulido, de la composición indicada anteriormente en el ejemplo III, se limpian y aclaran conforme al ejemplo I. Estas placas se ponen luego en contacto con soluciones acuosas de sal estannosa, nitrato de plata amoniacal y solución formante de película de cobre, con arreglo al procedimiento del ejemplo V. La solución formante de película de cobre contiene

300547



cloruro de cobalto, y se precalienta a una temperatura de 49°C antes de ponerla en contacto con la superficie de vidrio previamente plateada.

5 A continuación, una de estas placas de vidrio revestidas de película transparente de cobre se coloca en un marco común con una placa de vidrio gris claro, de la composición del ejemplo III, desprovista de película de cobre, utilizando procedimiento de sellado por los bordes para formar una unidad aislante, como se indica en la patente U.S. 2.838.810. Este artículo posee utilidad como  
10 unidad aislante de vidrio, protectora contra el calor solar.

#### Ejemplo XI

15 Se toman dos placas de vidrio pulido transparente de la composición dada en el ejemplo II. Una de estas placas se provee de una película tenue de cobre transparente (de  $25 \times 10^{-6}$  mm de espesor) utilizando el procedimiento de aplicación de película de cobre a temperatura ambiente según el ejemplo IV. A continuación se superponen y montan ambas placas conforme a la patente U. S. 2.948.645 utilizando polivinil butiral como material de  
20 capa intermedia termoplástico. La lámina provista de película de cobre se coloca hacia dentro en contacto con la capa intermedia, como se ilustra en la fig. 6 de los dibujos adjuntos. Estos artículos laminares dotados de película de cobre transparente poseen utilidad como pantallas solares transparentes en láminas, del tipo de vidrio de  
25 seguridad.

300547



### Ejemplo XII

En unas placas de 30 x 30 x 0,32 cm de vidrio  
absorbente del calor, de las composiciones "1", "2" y "3"  
dadas más arriba en el ejemplo IV se forman unas pelícu-  
5 las de cobre transparentes de aproximadamente  $25 \times 10^{-6}$   
mm de espesor, por calentamiento de una solución formante  
de película de cobre como la del ejemplo III. A continua-  
ción, las placas de vidrio así provistas de película de  
10 cobre se superponen en conjunto laminar, con sus películas  
de cobre transparentes por la parte interior del "empare-  
dado" y contiguas a la capa intermedia termoplástica, con  
unas placas de vidrio de composición idéntica, utilizando  
los métodos ahora usuales de previo prensado y tratamien-  
to en autoclave para formar conjuntos laminares de vidrio  
15 que se indican en la patente U.S. 2.948.645 de L.A. Keim.  
Estos artículos de vidrio transparente con película de co-  
bre en conjunto laminar sirven de pantallas de tipo solar,  
de vidrio de seguridad, y pueden emplearse como cierres  
de observación transparentes (mirillas, ventanas, etc.),  
20 para habitaciones, edificios, compartimientos, etc.

Los ejemplos que anteceden ilustran el empleo de  
sulfato de níquel y cloruro de cobalto como respectivas  
sales de níquel y de cobalto para uso en las soluciones  
formantes de película de cobre. Ahora bien, se sobren-  
25 tiende que, conforme a esta invención, pueden emplearse  
otras sales de níquel y cobalto, solubles en agua o fácil-  
mente dispersables en agua, con tal que no se descompon-  
gan de modo recusable a la temperatura de tratamiento. Co-  
mo ejemplo se pueden dar las siguientes sales de níquel y  
30 cobalto para uso conforme a esta invención: sulfatos, clo

10547



ruros, bromuros, yoduros, nitratos, acetatos, yoduros de amonio, percloratos, etc.

5 Si bien la invención se ha expuesto con gran particularidad en los ejemplos que anteceden, se sobrentiende que la presente invención, en sus más amplios aspectos, no está necesariamente limitada por los particulares materiales, temperaturas, tiempos de contacto y otras condiciones de proceso arriba indicadas en los ejemplos.

10 La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 4 de junio de 1.963, bajo el número 285.356, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15  
N O T A

20 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un método para formar películas de cobre sobre bases o substratos silíceos no porosos, que comprenden de las etapas de poner contacto de dicho substrato con una solución de sal estannosa; poner después en contacto dicho substrato con una solución de sal de plata que contiene un agente reductor, para depositar una tenue película de plata en dicho substrato; y luego poner en contacto  
30 el substrato así plateado con una solución de sal de co-



bre que contiene un agente reductor, en presencia de una sal de un metal elegido de entre el grupo que consta de níquel y cobalto.

5           2.- El método del punto 1, en el cual dicha película de plata tiene un espesor comprendido entre una y cinco millonésimas de milímetro.

3.- El método del punto 1, en el cual dicha solución que contiene cobre incluye una sal de tartrato.

10           4.- El método del punto 1, en el cual dichas puestas en contacto con sal estannosa y sal de plata se llevan a cabo a una temperatura que oscila aproximadamente entre 10°C y 66°C, y dicha puesta en contacto con la sal de cobre se lleva a cabo a una temperatura comprendida aproximadamente entre 10°C y 66°C, durante un período que  
15           oscila entre alrededor de 1 minuto y unos 15 minutos.

5.- El método del punto 1, en el cual dicha sal metálica últimamente citada es una sal de níquel.

6.- El método del punto 1, en el cual dicha sal metálica es una sal de cobalto.

20           7.- El método del punto 1, en el cual dicho substrato silíceo es un vidrio de sosa-cal-sílice.

8.- Un método para formar película de cobre sobre vidrio de sosa-cal-sílice, que comprende las etapas de poner en contacto el vidrio de sosa-cal-sílice con una  
25           solución acuosa de una sal estannosa; poner después en contacto dicho vidrio con una solución acuosa de sal de plata que contiene un agente reductor, para depositar en dicho vidrio una película de plata de un espesor comprendido aproximadamente entre una y cinco millonésimas de milímetro; y luego poner en contacto el vidrio así plateado  
30

300547



con una solución acuosa de sal de cobre que contiene un agente reductor, en presencia de una sal de un metal elegido de entre el grupo que consta de níquel y cobalto.

5 9.- El método del punto 8, en el cual dicha solución que contiene cobre incluye una sal de tartrato.

10 10.- El método del punto 8, en el cual dichas puestas en contacto con sal estannosa y sal de plata se realizan a una temperatura que oscila aproximadamente entre 18°C y 35°C, y dicha puesta en contacto con la sal de cobre se lleva a cabo a una temperatura aproximadamente comprendida entre 10°C y 66°C, durante un período que oscila aproximadamente entre 1 y 15 minutos.

11.- El método del punto 8, en el cual dicha solución acuosa de sal de cobre tiene un pH alcalino.

15 12.- El método del punto 8, en el cual el pH de dicha solución acuosa de sal de cobre oscila aproximadamente entre 10 y 12.

20 13.- El método del punto 8, que incluye la etapa de depositar cobre electrolíticamente sobre el vidrio así tratado, después de la puesta en contacto de la solución de sal de cobre con el vidrio plateado.

25 14.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos silíceos transparentes, caracterizadas porque los mismos llevan una película transparente de cobre, depositada con arreglo al método del punto 1.

15.- Mejoras introducidas en la fabricación de espejos de cobre, caracterizadas porque los mismos comprenden una base de vidrio que lleva una película opaca de cobre, depositada con arreglo al método del punto 1.

30 16.- Mejoras introducidas en la fabricación de



artículos de vidrio de sosa-cal-sílice revestidos de pelí-  
 cula transparente de cobre y que poseen una reducida trans-  
 misión de energía térmica solar y una transmitancia lumi-  
 nosa aproximadamente comprendida entre 1% y 50%, según  
 5 las cuales la película de cobre está depositada con arre-  
 glo al método del punto 8.

17.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
 conjuntos unitarios aislantes, de vidrio de sosa-cal-síli-  
 ce, de reducida transmisión de energía térmica solar, ca-  
 10 racterizadas porque los mismos comprenden dos láminas de  
 vidrio de sosa-cal-sílice con una capa de aire entre am-  
 bas y montadas en un marco común; conjunto en el cual  
 por lo menos una de dichas láminas de vidrio lleva en una  
 de sus superficies una película transparente de cobre, de  
 15 positada con arreglo al método del punto 8.

18.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
 conjuntos unitarios de puertas de hornos o estufas, ais-  
 lantes del calor, caracterizadas porque los mismos contie-  
 nen una lámina de vidrio transparente provista de una pe-  
 20 lícula transparente de cobre metálico, película que ha si-  
 do depositada con arreglo al método del punto 1.

19.- Mejoras introducidas en la fabricación de  
 conjuntos laminares de superposición, caracterizadas por-  
 que los mismos comprenden una pluralidad de láminas de vi-  
 25 drio unidas por medio de material termoplástico de capa  
 intermedia, conjunto en el cual por lo menos una de di-  
 chas láminas de vidrio lleva, en contacto con dicho mate-  
 rial de capa intermedia, una película transparente de co-  
 bre que ha sido depositada con arreglo al método del pun-  
 30 to 1.

300547



16 SEP.

20.- Mejoras introducidas en la fabricación de artículos, caracterizadas porque los mismos comprenden una base de vidrio transparente, absorbente del calor, sobre la cual se ha depositado una película transparente de cobre con arreglo al método del punto 1.

5

21.- Un método para formar películas de cobre sobre bases o substratos silíceos no porosos.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

10

Esta Memoria consta de cuarenta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

16 SEP. 1966

P. A.

Alberto de E.  
Por E.

300547

G.D.S. *AM*



FIG. 1

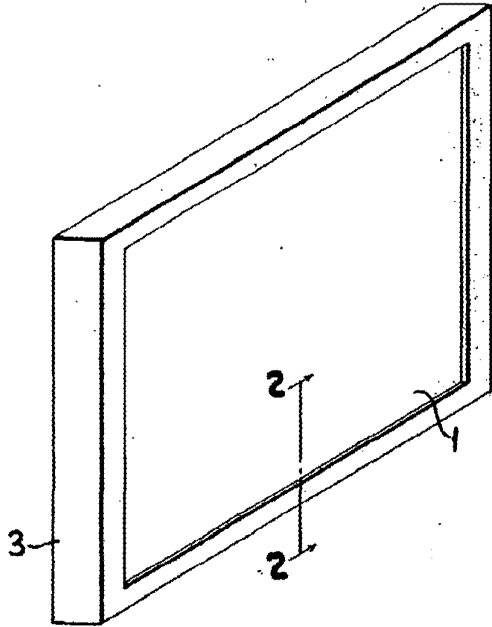


FIG. 2

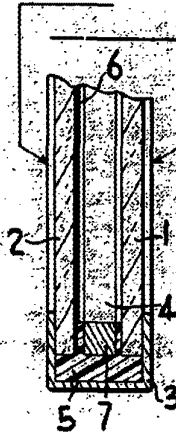


FIG. 3

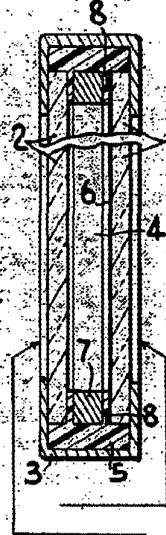


FIG. 4

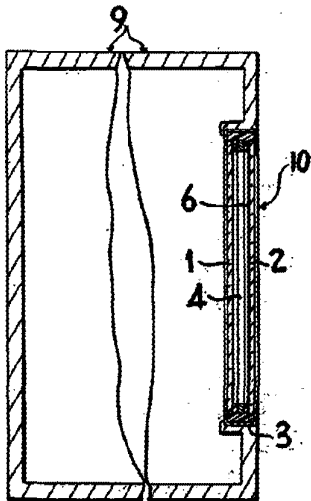


FIG. 5

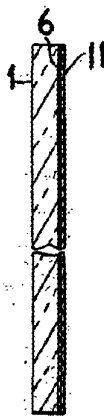


FIG. 6

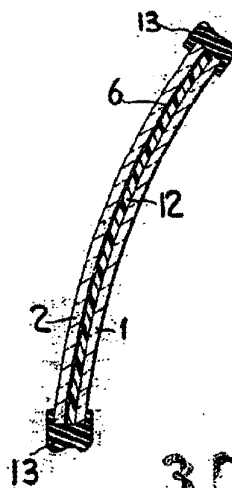


FIG. 7



300547

Alberto de Elzaburo  
Por Patente