

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒有 ☐無主張優先權
美 1998年8 月28日 09／143, 685

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明()

本發明係關於鏡子，以及關於製造鏡子的方法；其包括將一層反射層（如銀）施用於一個玻璃表面，說的更明確一點，本發明係對於銀的表面加以處理，以使得銀的表面和鏡子具有更佳的抗蝕性，而不需在銀的表面使用一層防蝕的銅層。

為了方便起見，以下的敘述將針對鏡子和改善用於製作鏡子反射層之抗蝕性，但是習於此技藝者必能了解其它含金屬基材及金屬粒子也可以使用本發明之方法和設備來處理，以提高金屬的耐蝕性。

典型的鏡子係由一層玻璃片和施於玻璃片背面的一層薄的反射金屬膜所構成。直接施用於玻璃的金屬薄膜通常是一層銀膜，雖然也可使用其它的金屬膜，例如銅。當用銀做為主要的反射層時，一般需藉由第二層的銅金屬薄膜層來抑制銀層的腐蝕作用。通常在銀層或銅層之上還會再塗上一層漆，以提高其耐蝕性和耐磨損性。鏡子製程的每一個步驟通常都是以自動化程序在進行，而玻璃片將水平置放，同時玻璃片將連續移動，經過製程中的每一個步驟。因此，由商業的觀點看來，每一個步驟的時間和需求皆是非常重要的，而省去一個步驟或是以更經濟和可被環境接受的步驟來取代現有步驟一直都是工業上持續追求的目標。

鏡子通常是在鏡子輸送機上以一連串的步驟連續製作而得。第一個步驟先將玻璃表面稍微加以拋光及潔淨，並且接著加以沖洗，接下來的步驟則是以一種氯化亞錫

五、發明說明(>)

水溶液來消毒玻璃表面。然後再於經消毒的玻璃表面上沈積一銀膜，其所可使用的沈積方法包括許多種，例如在 Bahls 的美國專利第 4,737,188 號中所述。一般而言係將一種氨的硝酸銀溶液和含有強鹼的還原劑溶液噴在經消毒的玻璃表面上，並且進行化合，而沈積出銀膜。之後，可將銅膜以任何一種前行技藝所知的程序使銅膜加在銀膜之上，如使用鐵粉的水性懸浮液相硫酸銅水溶液的電沈積法，或者是藉由亞銅離子在銀表面產生歧化作用。後者的方法在 Soltys 的美國專利第 5,419,926 號中曾有揭露。通常銅層塗好後就可製成鏡子了，或者有時也會再塗上一層保護漆，如 Sanford 的美國專利第 5,156,917 號中所述，將硬化的有機樹脂摻入一種防蝕劑來做為保護漆。上述專利皆在此列為本文之參考資料。因此，一個標準的製鏡方法包括一連串的步骤，而這些步骤係在連續部分製鏡方法中的輸送機上依序進行。

製鏡工業所遭遇的一個嚴重問題是需要銀層上塗上一層銅層，以抑制銀的腐蝕。而在銀表面上使用銅必然會產生含銅的廢水，所以必須加以環保處理或是加工回收。一般而言，這些含銅廢水在排放至污水之前將會先加以處理，以去除其中所含的銅，而這樣的程序相當複雜也相當昂貴。鏡子上的銅膜通常也是傳統鏡子壽命中的較弱的一環。當鏡子接觸到阿摩尼亞或鹼性玻璃清潔劑時，銅膜很容易就被腐蝕，因為這些物質會造成鏡子邊緣腐蝕及色澤變黑，因此也縮短了鏡子的壽命。

五、發明說明(3)

為了改善製鏡程序中銀表面的處理方式，以去除塗佈銅的這項步驟，已有數個專利被提出。在 Servais 等人的美國專利第 5,374,451 號中揭露一種鏡子，其具有一層銀反射層，同時這層銀曾以含有下列群組中至少一種離子的溶液處理過：鉻(II)；釩(II或III)；鈦(III或II)；鐵(II)；銮(I或II)；銅(I)；和鋁(III)。此溶液中也含有錫(II)離子。在此專利中，最好是仍使用一層保護漆以保護經處理的銀層。在美國專利第 5,240,776 號中則揭露了另一種類似的處理方法，其係使用亞錫離子來保護銀層，並接著以矽烷加以處理。

前述的所有專利皆將列為本文的參考資料。

很不幸的，現有處理鏡子銀表面以抑制其腐蝕現象的方法中皆不可靠，因此需要特別開發防蝕的塗料；而在美國專利第 5,240,776 號及 5,374,451 號所揭露的方法中，只是以一種簡單的金屬溶液來處理銀的表面，以增加銀表面上的金屬原子，正如第 5,240,776 號專利中所述，但是這樣的方法對於工業上所製造無數的鏡子產品而言並非完全有效。

針對前行技藝的這些問題和缺失，本發明的目的之一就是提供一種製鏡的方法，其中塗佈銅層的方法將被一種環保的程序步驟所取代，此步驟可保護銀層不受腐蝕，並且可直接使用於現有商業化的製鏡輸送機系統中，而不須在系統中額外增加其它部分。

本發明的另一個目的係提供一種增進金屬表面(如鏡

五、發明說明(4)

子的銀表面)防蝕能力的方法，以及處理鏡子的銀表面以提高銀的防蝕能力。

本發明還有一個目的是提供一種無需塗佈銅步驟之製鏡設備。

本發明的另一個目的係提供一種具較佳防蝕效果的鏡子和其它金屬基板及製造的金屬物品。

由以下的說明內容可更明顯而清楚的得知本發明的其它目的及優點。

上述的目的及優點皆可藉由本發明而達成，這對於習於此技藝者而言是顯而易見的；而本發明係針對一種具較佳反射金屬(例如銀)防蝕能力之鏡子的製造方法，並且在反射層上不再須要塗上一層銅保護層，此方法包括：

提供一個玻璃基材；

以前行技藝方法中的一種來消毒玻璃基材；

在玻璃基材上塗上一層銀；

以含有特定陽離子的第一種溶液和含有特定陰離子，或是可形成羥根離子的鹼性物質的第二種溶液與塗好銀的玻璃基板接觸。最好是能以噴霧或者是其他直接蒸散方式同時與玻璃基板接觸，以使此兩種溶液能在銀表面上同時接觸，這種特定的陽離子和特定的陰離子或羥根離子反應後可在銀的表面上生成一種不溶於水的沈澱物，而此層沈澱物可提高銀層的防蝕能力。

第一種溶液和第二種溶液的反應通常可用下列方程式來表示：

五、發明說明(5)



其中 A 為特定的陽離子，D 為特定的陰離子或鹼性物質，AB 和 CD 為可溶於水的化合物，BC 為可溶於水的反應產物，而 AD 則為一種不溶於水的反應沈澱物。↓ 係表示一種沈澱的化合物。當第一種溶液 AB 和第二種溶液 CD 混合在一起時，就形成了產物 AD 的過飽和溶液，並且會獲得一種乳白色的混合物，此即顯示有沈澱物的存在。

經處理的銀表面可選擇性地塗刷或是被塗佈，以製成鏡子產品。任何一種有機基的鏡子背漆都可使用，含鉛或不含鉛皆可；而水基的鏡子背漆則為典型的可用漆料。最好用立利工業所生產的鏡子背漆。

本發明在另一方面係關於一種改進金屬塗層（如鏡子的銀表面）防蝕能力的方法，其包括以含有特定陽離子的第一種溶液和含有特定陰離子或是可形成羧根離子的鹼性物質的第二種溶液，與金屬塗層接觸，最好是能以噴塗的方式同時與金屬塗層接觸，或者是引導溶液流，使此兩種溶液能在金屬塗層的表面上同時接觸，這種特定的陽離子和特定的陰離子或羧根離子反應後可在金屬表面上生成一種不溶於水的沈澱物因而提高金屬表面的防蝕能力。

另一方面，無論是含有特定陽離子的第一種溶液或是含有特定陰離子的第二種溶液，還是可形成羧根離子的鹼性物質皆可分開施用，然後再施用其它溶液以形成反應沈澱物。在此技術方面，最好能使首先施用於表面的

五、發明說明(6)

溶液能在金屬表面上維持液態，以便於使溶液中的陽離子和陰離子或羥根離子呈現離子化狀態，以適合與接下來所施用之溶液進行反應而形成反應沈澱物。

本發明還有一方面是提供一種製鏡的設備，其包括：
用來移動玻璃片的裝置，最好能沿水平路徑上移動；
用來清潔玻璃片以去除油垢、脂質、粉末、雜質及其類似物的裝置；

用來消毒經清潔之玻璃片的裝置，其係藉由已知方法中的一種來進行清潔，以促進銀在玻璃片上的沈積；

將一層銀施用於經消毒之玻璃表面上的裝置；

使含有特定陽離子的第一種溶液和含有特定陰離子或是可形成羥根離子的鹼性物質的第二種溶液在銀表面上接觸的裝置，最好能同時接觸，而這種特定的陽離子和特定的陰離子或羥根離子反應後可在銀的表面上生成一種不溶於水的反應沈澱物；

可選擇性在沈澱物上施用矽烷處理的裝置，其係藉由本技藝已熟知的技術來施行；以及

可選擇性在沈澱物上塗刷或施用其它防護層的裝置，以形成鏡子產物。

另一方面，藉由本發明之方法和／或設備可製成較佳的鏡子及其它的金屬基板和製造金屬物品。

在本發明的另一方面，沈澱的保護層可包括一種以上的物質，如特定陽離子和反應產物AD的氫氧化物。

所謂的"不溶於水之反應沈澱物"係指此沈澱物幾乎無

五、發明說明(7)

法溶解於水中，習於此技藝者應皆能了解。其在 25℃ 的溫度下，於水的溶解度積一般約小於 $K_{sp}=10^{-6}$ ，並且以小於 $K_{sp}=10^{-8}$ 為佳。

製鏡時所用的玻璃基材可為任何一種傳統製鏡工業上所用的玻璃。此類玻璃包括蘇打石灰玻璃及其它的傳統玻璃產品。傳統上用來製備製鏡用玻璃基材的方法是使用氧化銻和/或一種清潔劑來清潔玻璃，以去除脂質、油垢等雜質。其它的基材材料，如塑膠，包括勒克森和聚碳酸酯，也可用來做為金屬覆蓋或塗佈的基板。如銀箔和銀粉、經金屬(銀)塗佈的雲母、經金屬(銀)塗佈的金屬粒子(如鎳或銅)等的金屬粒子也可使用本發明之方法和設備來加以處理，以提高這些金屬粒子抗蝕性。

在玻璃表面被清潔之後(最好能加以沖洗)，接著再以傳統的消毒液來加以消毒。通常以使用傳統的亞錫離子溶液為佳。此消毒液可以澆淋、沈浸、浸泡、噴沫的方式施用於玻璃表面，或者是將溶液沖洗整個玻璃表面。通常是使用一種酸性的亞錫溶液來消毒玻璃表面，然而單獨使用亞錫溶液時，需在使用前不久的時間內再製備。一般所使用的亞錫離子濃度為 10-1000 毫克/升，且 pH 值為 2-5 之間，但是這些消毒液的組成和濃度可在相當大的範圍內變化。

接著再以傳統的塗佈技術將銀膜施用於經消毒的玻璃表面上，如美國專利第 4,737,188 號中所述。基本上，銀溶液相還原溶液係在接觸欲銀化的基材之前或剛好接

五、發明說明(8)

觸基材時倒在一起，或是計量控制這些溶液使它們在剛要接觸基板之前才加在一起。或者是，在溶液與基板表面接觸之前或同時，使用一種空氣或無空氣系統將這些組成溶液噴上。

藉著使用本發明之方法和設備可增進銀膜的抗蝕性，其廣義的包括在銀的表面上形成一層不溶於水的反應沈澱物。可進行反應形成一種不溶於水的沈澱物之含特定陽離子的溶液和含特定陰離子或可形成羥根離子之鹼性物質的溶液，其可在各種濃度、溫度和接觸銀的條件下使用。溶液溫度的變化範圍很大，還可高達沸點，例如 5°C 到 95°C，而溶液溫度的較佳範圍約為 20°C 到 45°C 左右，又以 25°C 為佳。兩種溶液在銀表面上的接觸時間可高達約 2 分鐘，例如 5 秒到 2 分鐘之間皆可，又以 20-40 秒之間為佳，例如 30 秒。而使用的濃度範圍可高達飽和濃度，一般多使用化學計量值。而含特定陽離子溶液之濃度介於 0.0mM 到 0.1M 之間時，已被發現相當有用。

只要溶液中特定的陽離子和另一種溶液中特定的陰離子或可形成羥根離子之鹼性物質間可進行反應而在金屬表面形成不溶於水的沈澱物時，任何一種適合的水溶性成份皆可被用來形成反應溶液。特定陽離子的實例包括 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 和 La^{3+} 陽離子。鈦陽離子， Ti^{3+} ，可以當作第二種陽離子微量加入，以亞錫陽離子為例， Sn^{2+} 相對於 Ti^{3+} 的量以 80%/20% 的比例為佳。

五、發明說明(9)

希望使用的亞錫鹽類包括氯化亞錫(SnCl_2)、氟化亞錫(SnF_2)、硫酸亞錫(SnSO_4)、溴化亞錫、氟硼酸亞錫和甲烷磺酸亞錫，其中又以氟化亞錫為佳。在亞錫溶液中也可加入少量如 SnCl_4 、 SnF_4 或 SnBr_4 形態的四價錫，例如 Sn^{2+} 相對於 Sn^{4+} 的比例為90%/10%，或者是單獨以陽離子的方式來使用。

特定陰離子或羥根離子的實例包括 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^- 陰離子。可形成羥根離子的鹼性物質有許多可能性，一般為第I族和第II族元素之化合物，如 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 RbOH 、 CsOH 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 NaBO_2 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。形成羥根離子的第I族和第II族陽離子之可溶性化合物也包括在內，如弱酸的鹼式鹽，例如碳酸鈉、磷酸三鈉、硼酸鈉、矽酸鈉、亞磷酸鈉等。另一種羥根離子的來源為氨水(NH_4OH)和其它胺類，如聯氨、自由鹼羥基胺、脂肪胺、羥基胺(如乙醇胺和聚胺)。氨氣和其它氣體可用來做為形成金屬鹽沈澱物之反應物之一。

這些溶液，尤其是含陽離子的溶液，可以在製備後馬上使用，或者是為了貯存的緣故而稍微加以酸化，以提高其貯存壽命。一般常見的酸，如 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、醋酸、乳酸、乙二醇酸、甲酸或其它有機酸，皆可用來調整溶液的PH值，使其高達約6，或以1-3之間為佳。在本發明中，也可使用含多種特定陽離子和/或多種特

五、發明說明(一〇)

定陰離子或鹼性物質之溶液，或是使用含一或多種特定陽離子和一或多種特定陰離子或鹼性物質之多種溶液，以在銀表面上形成一種混合式不溶水之反應沈澱物。如美國專利第5,240,776號中所述，一般是使用矽烷來提供銀塗層和塗漆之間的附著性，而此種技術亦可用於本發明中。吾人應已了解，每一種溶液中因電中性之故，同時含有陽離子和陰離子或羥根離子，而其中一種溶液中的特定陽離子將會與另一種溶液中的特定陰離子或羥根離子進行反應，形成一種不溶於水的沈澱物。

此層覆蓋在銀膜之上的反應沈澱物最好能再加以沖洗，並且可使用傳統的漆料和技術塗上油漆，或者是覆蓋上一層高分子塗漆，以生成拋光的表面，而回進一步保護鏡子上的銀膜不受磨損或腐蝕。

由於製鏡方法包括一連串的步驟，而每一個步驟對於製鏡程序皆是很重要的，所以任何步驟的一點小幅改善皆會改善整個製鏡程序及所製得的鏡子。本發明的一項重要特色即是產生沈澱物的步驟可以直接使用於既有的製鏡生產線上，因為它是以環保的沈澱塗佈步驟取代了不環保的塗覆銅之步驟。依本發明之方法所製得的鏡子具有較佳的鏡子性質，特別是具有更佳的抗蝕性，結果亦可獲得較長的鏡子使用壽命。

沈澱物如何塗佈到銀表面上的機制仍為未知，但是少量沈積於銀表面上的塗層即以足夠以表面的化學斑點測試來加以檢測(例如以實施例1中所述的化學斑點測試

五、發明說明()

法來檢測)或是以EDS(能量分散式分光鏡)儀器來進行偵測。例如,使用 SnCl_2 溶液(62.3mM)和 NaOH 溶液(140mM),並且將其噴灑使其在銀表面上會合,經檢測後得知在銀表面上所形成沈澱物的厚度介於86Å和114Å之間。很明顯地,這樣的厚度比銀表面與單一金屬鹽溶液接觸所生成的單一原子層的厚度為厚。單一原子層的厚度一般皆小於2Å。

使用 $\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$ EDS(能量分散式分光鏡)進行測量,結果發現有2到3毫克/平方英呎的(3/70)100% Sn/Ag = 4.2% Sn/Ag 。通常在一個鏡子上含有70毫克/平方英呎的銀。其與美國專利第5,240,776號中所述銀表面僅以 SnCl_2 溶液加以處理的情況相比,在表面上的錫含量約為前者的一百倍以上。EDS法可比較整個銀膜相對於錫的含量,其結果發現可偵測到Si、Ca、Mg、Na(亦即玻璃成份),亦即表示在讀寫的過程中,電子束可到處穿透銀膜。

以下的非限制性實施例係用來說明本發明之方法。

這些實施例係接受不同的加速老化測試。

摻有金屬膜之鏡子的抗老化指標可藉由施以一種銅加速醋酸鹽噴灑試驗(即為所謂的CASS測試)而得知,其係將鏡子置於一個溫度為50°C的測試室中,並且將含有52克/升氯化鈉、0.2克/升無水氯化亞銅之水溶液予以噴霧(該水溶液加入足量的冰醋酸以使得水溶液的PH值調整成介於3.1到3.3之間),以形成雲霧效果。關於此種

五、發明說明 (12)

測試法的詳細內容可參閱國際標準 ISO 3770 中所規範。鏡子可接受不同時間長度的鹽霧測試時間，在測試之後，人工老化鏡子的反射性質將與剛剛製好之鏡子的反射性質相比較。如 ISO 3770 中所指出，曝光時間 120 小時可產生鏡子對抗老化能力的有用指標。CASS 測試係在數個 10 公分見方 (100 平方公分) 大的鏡片上進行，其在曝露於銅加速醋酸鹽噴霧下 120 小時之後，每一個鏡片皆將接受顯微鏡的檢查。可看到腐蝕的主要證據為銀層變黑以及鏡子邊緣處之塗漆剝落。腐蝕的程度係以沿著鏡片四周的整個部分來評估，再計算這些量測結果的平均值。

摻有金屬膜之鏡子的另一項抗老化指標可藉由施以一種美國聯邦規範鹽霧試驗 (DD-M-00411C) 而得知，其係將鏡子置於一個溫度為 35°C 的測試室中，並且將含有 230 克 / 升氯化鈉的水溶液予以噴霧，以形成鹽霧。對於鹽霧試驗而言，曝光時間 300 小時即可產生鏡子對抗老化能力的有用指標。這些鏡子皆將接受顯微鏡的檢查，並且將出現在鏡片邊緣的腐蝕情形加以量測，所測得的腐蝕結果將以微米來表示，如 CASS 試驗中所述的相同方式。

實施例 1

將兩種溶液一起噴灑在大約 12 英吋 X 24 英吋大的塗銀玻璃表面上，以使得溶液在表面上會合，而形成不溶於水的沈澱物，這將用來模擬商業上輸送器製鏡系統中的處理步驟。所有的樣品皆塗上一種低鉛含量的背漆，其

五、發明說明(13)

在約 130°C 的溫度下完全烘烤 2 分鐘之後，可形成 1.0 到 1.2 密爾 (0.025 到 0.030 毫米) 的乾膜厚度。然後自這些玻璃片中切出 6 英吋見方的樣品，以做測試之用。其所使用的含特定陽離子溶液及含特定陰離子溶液如表一中所示。當溶液在銀表面上會合時，所有的溶液皆會形成沈澱物。未經任何處理的塗銀玻璃表面將用來做為一組對照組，並且以經傳統銅層塗佈之塗銀玻璃表面做為另一組對照組。

表一

實驗編號	陽離子 溶液	濃度 (mM)	陰離子 溶液	濃度 (mM)	邊緣壞損 SALT(μ m)	邊緣壞損 CASS(μ m)
A					2420	700
B					4080	2310
1	SnCl ₂	0.062	NaOH	0.14	480	312
2	SnCl ₂	0.62	NaOH	1.40	360	216
3	SnCl ₂	6.23	NaOH	14.0	390	222
4	SnCl ₂	62.3	NaOH	140	546	150
5	SnCl ₂	0.062	Na ₂ CO ₃	0.14	450	126
6	SnCl ₂	0.62	Na ₂ CO ₃	1.40	570	210
7	SnCl ₂	6.23	Na ₂ CO ₃	14.0	360	180
8	SnCl ₂	62.3	Na ₂ CO ₃	140	500	150
9	SnCl ₂	3.12	NH ₄ OH	10.0	270	282
10	SnCl ₂	6.23	Na ₂ HPO ₃	6.94	560	282
11	SnCl ₂	6.23	(NH ₄) ₂ CO ₃	10.4	342	282
12	SnF ₂	4.78	Na ₂ SiO ₃	9.01	320	180

mM = millimolarity

A = 銅塗佈之對照組

B = 只塗銀之對照組

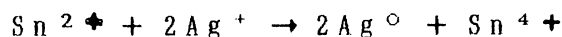
五、發明說明 (14)

編號為 4 號的實驗係以 SEM/EDS (掃描式電子顯微鏡 / 能量分散式分光鏡) 來測量銀表面上所存在錫的含量。測量所得的錫含量係介於 2.40 毫克 / 平方英呎和 3.22 毫克 / 平方英呎之間。當然，錫沈澱物的總重量會比銀表面上所形成不溶於水之錫沈澱成份的分子量為高。

單以 SnCl_2 溶液來噴灑玻璃板時，以斑點測試或是 EDS 法來測量銀表面並不會測得任何殘留的錫。

這個結果很清楚的表示：經本發明方法處理之具反應沈澱物塗佈的銀鏡具有較佳的抗蝕性。

如下所述，將在第四次實驗的經錫沈澱銀表面 (沒有油漆) 上進行數項額外的斑點測試。第一次測試使用兩種溶液：稀釋成 1:75 的濃硫酸，和硝酸銀溶液，2 毫克 / 毫升。將兩滴銀溶液置於具有錫沈澱物和只有銀的玻璃板上。然後再將兩滴酸滴至銀溶液處理表面。幾乎是立即的，在薄膜的表面上，錫沈澱物將形成一種棕黑色像是戒指的圖案。只含銀的樣品則是在薄膜表面上形成一非常淡的乳白色薄霧。這項測試的結果顯示確認有錫沈澱物的存在。斑點測試使得保護性的沈澱物溶解，其與硝酸銀反應而生成黑色 / 棕色的膠態銀，亦即，



第二項定性試驗在本質上也很類似。使用相同的銀溶液，但是以硝酸來替代硫酸。硝酸同樣被稀釋成 1:75。將兩滴銀溶液同時置於沈澱物玻璃板和只含銀的玻璃板上。然後再將兩滴硝酸施用於每一個玻璃板的銀上。讓

五、發明說明(5)

此溶液進行反應20-30秒。以去離子水將玻璃板上的溶液沖洗掉。具有錫沈澱物的玻璃板仍能保持完整，而未經處理之玻璃板上的銀則會自玻璃上脫落。這個測試的結果顯示：出現在銀膜上之錫反應產物化合物在有可破壞玻璃上銀膜之物質出現時，可保護銀膜的完整性。

第三項測試法可參考Bruno Schweig在1973年於倫敦Pelham書局所出版之"鏡子"一書中所述。其係將一種雙原子碘晶體置於一個表面上，例如檯面。再以火柴棒之類的間隔物使銀玻璃板維持在這些晶體上方1-2毫米處，彼此不能接觸。玻璃板的銀膜向下面對這些晶體。數分鐘之後，破蒸氣將會使得銀金屬轉化成碘化銀，而在銀膜中留下透明的孔洞。在有錫沈澱物保護的塗銀玻璃板上，這種孔洞並不容易形成，並且在銀表面上所留下的環狀圖案變得非常模糊。有許多小區域的銀可受到錫沈澱物的保護，而完全不受反應性蒸氣的影響。因此，錫沈澱物很顯然地可以抑制銀和破蒸氣之間的反應。

實施例2

使用如表二所列之陽離子和陰離子溶液，並重覆實施例1。

表二

實驗 編號	陽離子 溶液	濃度(mM)	陰離子 溶液	濃度(mM)	邊緣壞損 SALT(μ m)	邊緣壞損 CASS(μ m)
13	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$	1.47	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	10.4	675	96

五、發明說明 (16)

這些實驗的結果可與實施例 1 之對照組實驗結果相比，並且顯示依本發明方法處理之塗銀玻璃可具有較佳的抗蝕性。

實施例 3

使用如表三所列之陽離子和陰離子溶液，並重覆實施例 1。

表三

實驗 編號	陽離子 溶液	濃度(mM)	陰離子 溶液	濃度(mM)	邊緣壞損 SALT(μ m)	邊緣壞損 CASS(μ m)
14	Ce ₂ (SO ₄) ₃	3.01	Na ₂ CO ₃	14.1	510	1450
15	Ce(NO ₃) ₃	1.15	Na ₂ HPO ₃	4.62	420	72
16	Ce(NO ₃) ₃	1.15	Na ₂ HPO ₃	2.31	222	90

這些實驗的結果可與實施例 1 之對照組實驗結果相比，並且顯示依本發明方法處理之塗銀玻璃可具有較佳的抗蝕性。

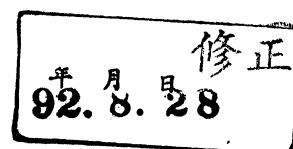
雖然本發明配合一些特別合宜實施例而做了完整的說明，但是對於習於此技藝的人士而言，自能了解對於上述的實施例可有許多其它的替代方案、修改或變異。因此，下述的申請專利範圍將包括任何其它仍在本發明範圍和精神內的替代方案、修改或變異方式。

以下即是本發明之申請專利範圍：

申請日期	88.7.19
案號	88112219
類別	C23C18%

(以上各欄由本局填註)

公告本



568957

發明 新型專利說明書 (92年8月修正)

一、發明 新型名稱	中文 英文	製造鏡子及提昇銀表面之抗蝕性之方法 The methods for making mirrors and enhancing corrosion resistance of the silver layer
二、發明 創作人	姓名 國籍 住、居所	約瑟夫索特斯 Joseph Soltys 加拿大 加拿大安大略省 N6C2X8 龍登市議院廣場 45 號
三、申請人	姓名 (名稱) 國籍 住、居所 (事務所) 代表人 姓名	莉莉工業(美國)股份有限公司 Lilly Industries (USA), Inc. 美國 美國印第安那州 46290 印第安那波里斯西 103 街 200 號 威廉 C. 多利斯 William C. Dorris

四、中文發明摘要（發明之名稱：製造鏡子及提昇銀表面之抗蝕性之方法）

本發明係提供一種製造具改良抗蝕性反射層之鏡子的方法。這種鏡子的反射層，通常為銀，係與含特定陽離子的第一種溶液和含特定陰離子或是可形成羥根離子的鹼性物質的第二種溶液接觸，尤以同時接觸為佳；這種特定的陽離子和特定的陰離子或羥根離子反應後可在銀的表面上生成一種不溶於水的沈澱物。然後可再將此鏡子將以塗漆以提供鏡子額外的抗蝕性。此方法省去了在銀的表面上再塗一層銅，並且此方法可併入既有的鏡子生產線中實施，取代塗覆銅層的步驟。本發明亦提供了一種製造此種鏡子的設備，以及使用本發明之方法和設備所製造出的鏡子。較佳的含陽離子溶液包括錫（例如 SnCl_2 ），而較佳的含陰離子溶液則包括羥根離子（例如 NaOH ）。

92. 8. 28

四、英文發明摘要（發明之名稱：The methods for making mirrors and enhancing)
corrosion resistance of the silver layer

A method is provided for making mirrors having enhanced reflective layer resistance to corrosion. The reflective layer of the mirror, typically silver, is contacted, preferably simultaneously, with a first solution containing a specific cation and a second solution containing a specific anion, or alkaline material which forms hydroxyl ions, the specific cation and specific anion or hydroxyl ion reacting to form a water insoluble precipitate on the silver surface. The mirror may then be painted to provide additional corrosion resistance to the mirror. The method eliminates the need for a copper layer on the silver surface and the method may be incorporated into existing mirror production lines as a replacement for the copper layering step. Also provided are an apparatus for making the mirrors and the mirrors made using the method and apparatus of the invention. A preferred cation containing solution contains tin (e.g., SnCl_2) and a preferred anion containing solution contains hydroxyl ions (e.g., NaOH).

六、申請專利範圍

第 88112219 號「製造鏡子及提昇銀表面之抗蝕性之方法」專利案

(92 年 8 月修正)

六、申請專利範圍：

1. 一種製鏡之方法，其中鏡子係包括由一個玻璃基材，和在玻璃基材上的反射性金屬膜層所構成，此方法包括：

提供一種玻璃基材；

敏化此玻璃基材；

在玻璃基材上塗上一層銀；

以含有特定陽離子的酸性溶液和含有特定陰離子或是可形成羥根離子的鹼性物質的鹼性溶液，與塗好銀的玻璃基材接觸，以噴霧或者是其他導流溶液之方式使 2 種溶液與玻璃基材接觸這種特定的陽離子和特定的陰離子或羥根離子反應後，可在銀的表面上生成一種不溶於水的沈澱物，而此層沈澱物可提高銀層的防蝕能力；

其中酸性溶液的特定陽離子係選自下列組群：

Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 和 La^{3+} ；

其中鹼性溶液的特定陰離子係選自下列組群： OH^{-}

、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^{-} 陰離子、及可形成羥根離子的鹼性物質。

六、申請專利範圍

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸性溶液為單獨的 SnCl_2 或 SnF_2 ，或者是經 HCl 或 H_2SO_4 酸化的。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中鹼性溶液為 NaOH 或 NH_4OH 。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸性溶液和鹼性溶液同時接觸銀表面。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中酸性溶液或鹼性溶液中的任一種先與銀表面接觸，接著再由另一種溶液與銀表面接觸。
6. 一種提昇銀表面之抗蝕性之方法，其包括：

以含有特定陽離子的酸性溶液和含有特定陰離子或是可形成羥根離子的鹼性物質的鹼性溶液與銀表面接觸，這種特定的陽離子和特定的陰離子或羥根離子反應後可在銀表面上生成一種不溶於水的沈澱物，

其中酸性溶液的特定陽離子係選自下列組群：

Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 和 La^{3+} ；

其中鹼性溶液的特定陰離子係選自下列組群： OH^-

、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^- 陰離子之可形成羥根離子的鹼性物質。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，銀表面為具有玻璃基材之鏡子的反射層。

六、申請專利範圍

8. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中酸性溶液中包括錫離子。
9. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中鹼性溶液中包括 OH^- 離子。