

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B05D 5/12

B32B 17/06 B32B 15/04

B05C 9/06



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99812705.1

[45] 授权公告日 2004 年 11 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1173784C

[22] 申请日 1999. 8. 3 [21] 申请号 99812705. 1

[30] 优先权

[32] 1998. 8. 28 [33] US [31] 09/143,685

[86] 国际申请 PCT/US1999/017663 1999. 8. 3

[87] 国际公布 WO2000/012227 英 2000. 3. 9

[85] 进入国家阶段日期 2001. 4. 27

[71] 专利权人 利利技术公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 J·索尔蒂斯

审查员 徐趁肖

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 周慧敏

权利要求书 3 页 说明书 11 页

[54] 发明名称 一种提高银表面耐腐蚀性的镜子、
及制镜方法和设备

[57] 摘要

本发明提供一种提高反光层耐腐蚀性的制镜方法。镜子的反光层一般是银，优选使反光层同时与包含特定阳离子的第一种溶液和包含特定阴离子或能生成羟基离子的碱性材料的第二种溶液接触，特定的阳离子与特定的阴离子或羟基离子反应，在银的表面上生成不溶于水的沉淀物。然后涂敷镜子，提高镜子的耐腐蚀性。这种方法在银的表面上不需要铜层，可将这种方法引入现有的制镜生产线上，代替形成铜层的步骤。本发明还提供一种制镜设备，以及采用本发明的方法和设备制造的各种镜子。一种优选的包含阳离子的溶液包含锡(例如 SnCl_2)，和一种优选的包含阴离子的溶液，包含羟基离子(例如 NaOH)。

ISSN 1008-4274

1. 一种制镜方法, 其中镜子包括玻璃基片, 和在玻璃基片上的反光金属膜层, 该方法包括:

提供一种玻璃基片;

5 使玻璃基片敏化;

在玻璃基片上覆盖银层;

使覆银的玻璃基片, 与包含阳离子的酸性溶液, 和包含阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的碱性溶液接触, 通过控制溶液流, 使这二种溶液在银的表面上接触, 阳离子与阴离子或氢氧根离子反应, 在银的表面上生成不溶于水的沉淀物, 这种沉淀物提高了银层的耐腐
10 蚀性。

2. 权利要求 1 的方法, 其中酸性溶液的阳离子选自 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 和 La^{3+} 。

3. 权利要求 2 的方法, 其中碱性溶液的阴离子选自 OH^{-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^{-} 能生成氢氧根离子的碱性材料。
15

4. 权利要求 3 的方法, 其中酸性溶液是单独的 SnCl_2 或 SnF_2 , 或用 HCl 或 H_2SO_4 酸化的 SnCl_2 或 SnF_2 。

5. 权利要求 4 的方法, 其中碱性溶液是 NaOH 或 NH_4OH 。

6. 权利要求 1 的方法, 其中酸性溶液和碱性溶液同时接触银的
20 表面。

7. 权利要求 1 的方法, 其中酸性溶液或碱性溶液都首先接触银的表面。

8. 一种提高银表面耐腐蚀性能的方法, 其中包括:

使银表面与包含阳离子的酸性溶液和包含阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的碱性溶液接触, 阳离子与阴离子或氢氧根离子反
25 应, 在银的表面上生成不溶于水的沉淀物。

9. 权利要求 8 的方法, 其中银的表面是具有玻璃基片的镜子的反光层。

10. 权利要求 9 的方法, 其中酸性溶液包括锡离子。

30 11. 权利要求 10 的方法, 其中碱性溶液包括 OH^{-} 离子。

12. 一种制镜设备, 其中包括:

移动玻璃片的装置;

清洁玻璃片的装置, 除去油类、润滑脂、粉末和衬垫材料;

敏化清洁玻璃基片的装置, 促进银在玻璃片上的沉积;

在敏化的玻璃表面上施加银层的装置;

将覆银的玻璃表面与包含阳离子的酸性溶液接触的装置;

- 5 使覆银的玻璃表面与包含阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的碱性溶液在银的表面上接触的装置, 其中阳离子与阴离子或氢氧根离子反应而在银的表面上生成不溶于水的沉淀物; 和

在沉淀物上施加保护层而制成镜子产品的装置。

13. 权利要求 12 的设备, 其中酸性溶液或碱性溶液首先接触银的
10 表面。

14. 权利要求 12 的设备, 其中使玻璃片沿水平路径移动。

15. 权利要求 14 的设备, 其中使玻璃片在传送机上移动。

16. 权利要求 12 的设备, 其中酸性溶液和碱性溶液同时接触银的
表面。

- 15 17. 权利要求 12 的设备, 其中使银的表面与酸性溶液和碱性溶液接触的装置是喷雾器。

18. 权利要求 12 的设备, 其中酸性溶液的阳离子选自 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 和 La^{3+} 。

19. 权利要求 18 的设备, 其中碱性溶液的阴离子选自 OH^{-} 、 CO_3^{2-} 、
20 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^{-} 能生成氢氧根离子的碱性材料。

20. 权利要求 19 的设备, 其中酸性溶液是单独的 SnCl_2 或 SnF_2 , 或采用 HCl 或 H_2SO_4 酸化的 SnCl_2 或 SnF_2 。

21. 权利要求 20 的设备, 其中碱性溶液是 NaOH 或 NH_4OH 。

22. 一种镜子, 其中包括:

- 25 玻璃基片;

玻璃基片上的银层; 以及

- 在银的表面的不溶于水的反应产物沉淀物, 这种不溶于水的反应产物沉淀物是这样生成的, 其中使覆银的玻璃基片与包含阳离子的酸性溶液和包含阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的碱性溶液接
30 触, 通过控制溶液流, 使这二种溶液在银的表面上接触, 阳离子与阴离子或氢氧根离子反应而在银的表面上生成不溶于水的反应产物沉淀物, 这种沉淀物提高了银层的耐腐蚀性。

23. 权利要求 22 的镜子, 其中酸性溶液的阳离子选自 Sn^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^{+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 、 Ti^{3+} 和 La^{3+} 。

24. 权利要求 23 的镜子, 其中碱性溶液的阴离子选自 OH^{-} 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^{-} 能生成氢氧根离子的碱性材料。

5 25. 权利要求 24 的镜子, 其中酸性溶液是单独的 SnCl_2 或 SnF_2 , 或采用 HCl 或 H_2SO_4 酸化的 SnCl_2 或 SnF_2 。

26. 权利要求 25 的镜子, 其中碱性溶液是 NaOH 或 NH_4OH 。

一种提高银表面耐腐蚀性的镜子、及制镜方法和设备

技术领域

- 5 本发明涉及一类镜子和一种制造镜子的方法，其中包括将反光层，例如银施加到玻璃的表面上，特别是处理银的表面，提高银表面和镜子的耐腐蚀性，同时在银的表面上不需抑制腐蚀作用的铜层。

技术背景

- 10 为了方便起见，下面的说明是针对镜子和提高用于制镜的反光层的耐腐蚀性，但本领域的技术人员应理解，可以采用本发明的方法和设备，处理包含其它金属的基片和金属颗粒，以提高该金属的耐腐蚀性。

- 典型的镜子是由玻璃片，和施加在片背面上的一薄层反光的金属膜制造的。直接施加在玻璃上的金属膜层通常是银膜，然而也可以使用其它金属膜，例如铜。在采用银作为主要反光层时，通常采用铜的第二种金属膜层来保护它，抑制银层的腐蚀。一般也在银或铜层上使用一层涂料以提高耐腐蚀和耐磨性。制镜方法的每一个步骤，通常都是以自动方式进行的，在玻璃片连续移动通过各个加工步骤时，玻璃片处在适宜的水平位置上。因此，从工业规模的观点看，每个步骤的时间和要求都是非常重要的，一个步骤的取消，或用更有效和环保上能接受的步骤代替，是工业上继续追求的目标。

- 镜子一般是采用一系列的步骤在镜子传送机上连续制造的。第一个步骤是轻度抛光并清洁玻璃的表面，在冲洗之后，下一个步骤是使用氯化亚锡水溶液敏化玻璃的表面。然后采用许多方法，例如在 Bahl 的美国专利 4,737,188 中所述的方法中的一种，在敏化的玻璃表面上沉积银膜层。一般是将含氨的硝酸银溶液和含强碱的还原剂溶液喷在敏化的玻璃表面上，并在其上接触，沉积成银膜。然后，可采用任一种现有的技术方法，例如利用铁粉的水悬浮溶液和硫酸铜水溶液的化学电镀方法，或通过亚铜离子在银表面上的歧化作用，将铜膜施加在银膜上。在 Soltys 的美国专利 5,419,926 中叙述了后一种方法。通常是涂敷铜层制成成品镜子，也可以按 Sanford 的美国专利 5,156,917 中所示的方法，施加另一种保护覆层，例如包含腐蚀抑制剂的硬化的

有机树脂。特此引入上述的专利作为参考。因此，标准的制镜方法包括一系列的步骤，在作为连续制镜方法一部分的传送机上，依次执行这些步骤。

制镜工业的严重问题，是需要在银层上有铜层来抑制银的腐蚀。
5 在银的表面上施加铜必然会产生含铜的废液，在环保上必须处理这些废液，或经过处理返回使用。在排出废液之前，一般需要处理含铜的废液以除去铜，这种方法复杂，成本也高。在常规镜子的寿命中，镜子上的铜膜也结合得不牢固。在镜子受到氨或碱性的玻璃清洁剂作用时，铜膜容易被腐蚀，由于这会引起镜子边缘的腐蚀，并恢复原来的
10 颜色，从而缩短了镜子的寿命。

对于改进制镜过程中对银表面的处理以消除形成铜层的步骤，已经颁发了许多专利。在 Servais 等人的美国专利 5,374,451 中，说明了一种具有银反光层的镜子，该银反光层是使用包含至少一种下列离子的溶液处理的：Cr(II)；V(II 或 III)；Ti(III 或 II)；Fe(II)；In(I 或
15 II)；Cu(I)和 Al(III)。这种溶液也可以包含 Sn(II)离子。在专利中，优选仍采用保护涂层保护被处理的银层。在美国专利 5,240,776 中公开了一种类似的处理方法，该专利采用亚锡离子与银层接触，然后用硅烷处理。

在此引入上面的所有专利作为参考。

20 不幸的是，目前处理镜子银表面以抑制银的腐蚀的方法都是不可靠的，特别需要开发出能抑制腐蚀的覆层，上述美国专利 5,240,776 和 5,374,451 的方法，如在专利 5,240,776 中所述，只用单纯的金属溶液处理银的表面以增加银表面上的金属原子，但对于工业上生产的无数镜产品，这些方法并不是完全有效的。

25 考虑到现有技术的这些问题和缺点，本发明的目的是提供一种制镜方法，其中采用一种对环保有利的，保护银层不受腐蚀的工艺步骤，代替形成铜层的方法，并可以在现有的工业制镜传送机系统中采用这种方法，而不需在该系统中增加额外的工序。

30 本发明的另一个目的，是提供一种提高金属表面，例如镜子的银表面的耐腐蚀性能的方法，并另外处理镜子的银表面以提高银的耐腐蚀性能。

本发明的另一个目的，是提供一种不需要形成铜层步骤的制镜设

备。

本发明的另一个目的，是提供提高了抑制腐蚀作用的镜子、其它金属基片和金属制品。

5 本发明的其它目的和优点有些也是显而易见的，从说明书中可以明显地看出本发明的一部分其它目的和优点。

发明内容

本发明达到了上述的和其它的目的和优点，对于本领域的技术人员，这些是显而易见的，本发明的第一方面，是针对一种制镜方法，该方法提高了反光金属例如银的耐腐蚀性能，在反光层上不需要铜保护层，该方法包括：

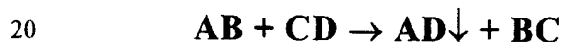
提供玻璃基片；

采用几种现有的技术方法之一，敏化玻璃基片；

在玻璃基片上覆盖一层银；

15 使覆盖银的玻璃基片，与包含特定阳离子的第一种溶液和包含特定阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的第二种溶液接触，优选同时通过喷雾或其它方法控制溶液流，使二种溶液在银的表面上接触，特定的阳离子与特定的阴离子或氢氧根离子反应以在银的表面上生成不溶于水的沉淀物，该沉淀物提高了银层的耐腐蚀性。

第一种溶液与第二种溶液的反应一般可用下式表示：



式中 A 是特定的阳离子，D 是特定的阴离子或碱性材料，AB 和 CD 是水溶性的化合物，BC 是水溶性的反应产物，AD 是特定的阳离子 A 与特定的阴离子或氢氧根离子 D 反应生成的不溶于水的沉淀物。↓指示沉淀的化合物。在将第一种溶液 AB 与第二种溶液 CD 混合时，
25 生成产物 AD 的过饱和溶液，得到乳白色的混合物，表示有沉淀物存在。

还可涂敷或采用其它方法覆盖被处理的银表面，以制成镜产品。可以采用任何有机基的镜子覆层涂料，加铅的或无铅的，和水基的镜子覆层涂料是典型的和可供选择的涂料。优选 Lilly Industries 公司的
30 镜子覆层涂料。

在本发明的另一个方面，一种提高金属覆层如镜子的银表面耐腐蚀性能的方法包括使金属覆层与包含特定阳离子的第一种溶液和包含

特定阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的第二种溶液接触，优选同时通过喷雾或其它方法控制每一种溶液流，使这二种溶液在金属覆层的表面上接触，特定的阳离子与特定的阴离子或氢氧根离子反应，在金属表面上生成不溶于水的反应沉淀产物，以提高金属表面的耐腐
5 蚀性。

在本发明的另一个方面，可分别施加包含特定阳离子的第一种溶液或包含特定阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的第二种溶液，然后施加其它溶液，以生成反应的沉淀产物。对于这种技术，优选保持首先施加到表面上的溶液在金属表面上呈液体的形式，使溶液中的
10 阳离子和阴离子或氢氧根离子呈离子化的形式，适合与施加到其上的溶液反应，生成反应沉淀产物。

在本发明的另一个方面，提供一种制镜设备，其中包括：

移动玻璃片的装置，优选沿水平路径移动；

清洁玻璃片的装置，以除去油类、润滑脂、粉末和衬垫材料等；

15 采用几种已知方法中的一种方法敏化清洁玻璃片的装置，以促进银在玻璃片上的沉积；

在敏化的玻璃表面上施加银层的装置；

使包含特定阳离子的第一种溶液和包含特定阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的第二种溶液，在银表面上接触的装置，优选特定的
20 阳离子与特定的阴离子或碱性材料同时反应，在银的表面上生成不溶于水的反应沉淀产物；

还可采用熟悉本领域的人员已知的技术，在沉淀物上施加硅烷处理的装置；和

25 还可在沉淀物的表面上涂敷或施加其它保护层，以制成镜产品的装置。

在另一个方面，采用本发明的方法和/或设备制造提供改进的镜子、其它金属基片和金属制品。

在本发明的另一个方面，沉淀的保护层可以包括一种以上的物质如特定阳离子的氢氧化物以及反应产物 AD。

30 正如本领域的技术人员所理解的，规定术语“不溶于水的反应沉淀产物”系指沉淀物基本上不溶解在水中。在 25℃ 下在水中的溶度积常数一般应低于 $K_{sp}=10^{-6}$ ，优选低于 $K_{sp}=10^{-8}$ 。

实现本发明的方法

制镜的玻璃基片，可以是制镜工业中采用的任一种常规玻璃。这类玻璃包括钠钙玻璃和其它的常规玻璃产品。准备制镜玻璃基片的常规方法是采用铈的氧化物和/或洗涤剂清洁玻璃，除去润滑脂和油等。

- 5 也可以采用其它的基片材料如塑料，其中包括 Lexan 和聚碳酸酯，作为以金属覆盖或涂敷的基片。也可以采用本发明的方法和设备处理银絮片和银粉之类的金属颗粒、覆金属（银）的云母、覆金属（银）的金属颗粒，例如 Ni 或 Cu 等，以提高金属颗粒的耐腐蚀性能。

- 10 在清洁玻璃表面以后，优选进行冲洗，然后采用例如常规的敏化溶液敏化玻璃的表面。一般优选采用常规的亚锡离子溶液。可以采用在玻璃表面上用溶液浇淋、浸没、酸洗、喷雾或冲洗的方法，将敏化溶液施加到玻璃表面上。一般采用酸性的亚锡溶液敏化玻璃的表面，然而，如果在使用前准备的时间很短，可单独使用亚锡溶液。所采用的亚锡离子浓度一般为 10-1000 mg/l，pH 为 2-5，但这些敏化溶液的组成和浓度可以在很宽的范围内变化。
- 15

- 然后可以采用常规的覆盖技术，例如在上述美国专利 4,737,188 中所述的方法，将银膜施加到敏化的玻璃表面上。通过浇淋或计量这些溶液，使银溶液和还原溶液在与待覆银的基片接触之前或在接触时基本上混合在一起，使它们刚好在与基片接触之前接触。采用另一种方案，可在基片的表面上互相混合之前或互相混合的同时，采用一个有空气或无空气的系统喷洒成分溶液。
- 20

- 可以采用本发明的方法和设备提高银膜的耐腐蚀性能，其中主要包括在银的表面上生成不溶于水的反应沉淀产物。可以在不同的浓度、温度和与银接触的条件下，采用包含特定阳离子的溶液，与包含特定阴离子或能生成氢氧根离子的碱性材料的溶液发生反应，生成不溶于水的反应沉淀产物。溶液的温度可以变化很大，直至沸腾，例如 5℃-95℃，所采用的溶液温度最好为约 20℃至约 45℃，优选 25℃。这二种溶液在银表面上的接触时间长达约 2 分钟，优选 20-40 秒，例如 30 秒。可以采用直至饱和的浓度，一般采用化学计算量。已经发现，特定阳离子溶液的浓度为 0.01 mM-0.1 M 是有效的。
- 25
- 30

可以采用任何适宜的水溶性成分制成反应溶液，但条件是，溶液之一的特定阳离子能与另一种溶液特定的阴离子或能生成羟基的碱性

材料反应，在金属的表面上生成特定阳离子和特定阴离子或氢氧根离子的不溶于水的沉淀物。典型的特定阳离子包括 Sn^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} 、 In^{3+} 和 La^{3+} 阳离子。可以加入少量的钛阳离子 Ti^{3+} 作为第二种阳离子，优选亚锡阳离子的量为，例如 Sn^{2+} 与 Ti^{3+} 的比例为 80%/20%。

所需的亚锡盐包括氯化亚锡 (SnCl_2)、氟化亚锡 (SnF_2)、硫酸亚锡 (SnSO_4)、溴化亚锡、氟硼酸亚锡、和甲磺酸亚锡，优选氟化亚锡。也可以以例如 SnCl_4 、 SnF_4 或 SnBr_4 的形式向亚锡溶液中加入少量的正四价锡 Sn^{4+} ，例如亚锡与正四价锡的比例为 90%/10%，或只采用正四价锡作为阳离子。

典型的特定阴离子或氢氧根离子包括 OH^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_3^{2-} 、 SiO_3^{2-} 、 $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 和 BO_2^- 阴离子。能生成氢氧根离子的碱性材料可以有很大的变化，一般是第 I 族和第 II 族元素的化合物，例如 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 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 。也包括能生成氢氧根离子的第 I 族和第 II 族阳离子的可溶性化合物如碱性弱酸盐，例如碳酸钠、磷酸三钠、硼酸钠、硅酸钠和亚磷酸钠等。氢氧根离子的另一种来源是氨水 (NH_4OH) 和其它胺类例如胍、游离碱羟胺、脂肪胺、乙醇胺之类的羟胺、和多胺。可以采用氨气和其它气体作为反应剂之一，以生成金属盐沉淀物。

制备溶液，特别是制备包含阳离子的溶液，并立即原样使用或稍微酸化后用于储存，以延长其储存期限。一般可以采用的酸为，例如 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、乙酸、乳酸、乙醇酸、甲酸或其它有机酸，以提供 pH 高达约 6，优选 1-3。本申请还考虑使用包含多种特定阳离子和/或多种特定阴离子或碱性材料的溶液，和/或使用包含一种或多种特定阳离子和一种或多种特定阴离子或碱性材料的多种溶液，以在银的表面上生成不溶于水的混合的反应沉淀产物。按上述美国专利 5,240,776 中所述的方法，通常采用硅烷提供银覆层与涂料之间的粘结，本发明也可以采用这一类技术。应当理解，在一种溶液的特定阳离子与另一种溶液特定的阴离子或氢氧根离子反应，以生成不溶于水的沉淀物的情况下，每一种溶液都包含阳离子和阴离子或氢氧根离子这两类离子，以保持电中性。

然后，优选用水冲洗覆盖在银膜上的不溶于水的反应沉淀产物，

并可以采用常规的涂料和技术涂敷，或采用聚合物覆层覆盖，制成保护层表面，以进一步保护镜子的银膜不受磨损和腐蚀。

本领域的技术人员应当理解，由于制镜方法包括一系列的步骤，所以每个一步骤对制镜方法都是重要的，而且任一步骤的改进，都会改进制镜方法和制得的镜子。本发明的一个重要特点，是可在现有的制镜生产线上采用生成沉淀物的步骤，由于有这个特点，所以能采用对环保有利的沉淀物覆盖步骤，代替在环保上不希望有的形成铜层的工艺步骤。根据本发明所制的镜子，提高了镜子的性能，尤其是提高了耐腐蚀性能，因而镜子的使用寿命更长。

沉淀物如何覆盖银表面的机理尚不清楚，但有相当数量的沉淀物覆盖银的表面，其量足够采用表面化学点样抽样检查方法（例如在实施例 1 中所述的化学点滴实验）或 EDS(能量分布谱)检测。例如，采用并喷洒 SnCl_2 溶液 (62.3 mM) 和 NaOH 溶液 (140 mM)，使它们在银的表面上接触，业已确定，生成沉淀物的厚度为 $86\text{\AA}$ - $114\text{\AA}$ 。这比使银表面与一种金属盐溶液接触得到的单分子层厚得多。单分子层的厚度一般小于 $2\text{\AA}$ 。

采用 $\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$ EDS(能量分布谱)测定为 $2\text{--}3\text{ mg}/(30.5\text{cm})^2$ 。这是 $(3/70) 100\% \text{ Sn/Ag} = 4.2\% \text{ Sn/Ag}$ 。在镜子上 $70\text{ mg}/(30.5\text{cm})^2$ 银是有代表性的。在这种情况下，与上述美国专利 5,240,776 中的只用 SnCl_2 溶液处理银表面的方法相比，其表面上的锡要高约 100 倍。将整个银膜与锡含量比较的 EDS 方法是根据曾检测 Si、Ca、Mg、Na（即玻璃成分），这意味着在读数过程中，电子束一直穿过银膜。

为了说明本发明的方法，提供下列非限制性实施例。

这些实施例都经过不同的加速老化实验。

使镜子经受称作 CASS 实验的铜加速乙酸盐喷雾实验，得到包括金属膜的镜子耐老化作用的一个指示，在实验中，将镜子放在一个 50°C 的实验容器中，使其受雾的作用，该雾是喷洒包含 52g/l 氯化钠、 0.2g/l 无水氯化亚铜以及足够冰醋酸的水溶液形成的，使被喷洒溶液的 pH 为 3.1-3.3。在国际标准 ISO 3770 中叙述了这个实验的所有细节。使镜子受盐雾作用不同的时间，然后比较人工老化镜子与新制镜子的反光性能。按 ISO 3770 中所述的方法，暴露 120 小时，得到镜子耐老化作用的有效征兆。CASS 实验是采用 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ (100 cm^2) 的正方形镜子

试样进行的，在暴露于铜加速的乙酸盐雾中 120 小时之后，每个试样都经过显微镜鉴定。可见的主要腐蚀证据是银层变暗和镜子边缘涂料的脱落。沿试样全部所有的四个边缘，记录腐蚀的程度，计算这些测定结果的平均值。

- 5 使镜子经过美国联邦规范的盐雾实验 (DD-M-00411C)，可以得到包括金属膜的镜子耐老化作用的第二个征兆，该实验包括使镜子在保持 35℃ 的容器中受盐雾的作用，盐雾是将包含 230 g/l 氯化钠的水溶液喷雾形成的。暴露在盐雾实验中的时间为 300 小时，得到镜子耐老化作用的有效征兆。镜子经过显微镜鉴定，采用与 CASS 实验相同的方法，测定在试样边缘出现的腐蚀，得到以微米表示的腐蚀结果，

10 实施例 1

- 在覆银的玻璃表面上生成不溶于水的沉淀物，是通过将二种溶液 (2) 一起喷到约 305mm × 610mm (12 英寸 × 24 英寸) 的镜片上进行的，使这二种溶液在表面上接触，用此模拟在工业传送机制镜系统中的上述加工步骤。采用铅含量低的镜子覆层涂料覆盖所有的试样，加热到约 130℃，在该温度下保持 2 分钟充分烘干后，测定干膜厚度为 1.0-1.2 mil (0.025 -0.030 mm)。然后从这个带覆层的镜片上切割 152mm × 152mm (6 英寸 × 6 英寸) 的正方形试样进行检测。采用表 1 所示包含下列特定的含阳离子的溶液和特定的含阴离子的溶液。当在银表面上混合时，所有的溶液都生成沉淀物。采用未经任何处理的覆银的玻璃表面作为一个对比试样，采用用常规铜层覆盖的另一个覆银的玻璃表面作为另一个对比试样。

表 1						
实验编号	阳离子溶液	浓度 (mM)	阴离子溶液	浓度 (mM)	在盐雾实验中的边缘损坏 (μm)	在CASS实验中的边缘损坏 (μm)
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	4.76	Na ₂ SiO ₃	9.01	320	180

- mM=毫克分子
- A=具有铜覆层的对比试样
- 5 B=只有银层的对比试样

实验 4 采用 SEM/EDS(扫描电子显微镜/能量分布谱)方法测定在银表面上存在的锡量。测定的锡金属量为 25.8mg/m²-34.5mg/m²(2.40 mg/ft²-3.22 mg/ft²)。按在银表面上生成的不溶性沉淀物锡成分的分子

10 量计算，锡沉淀物的总重量自然较高。

在镜片上只喷洒 SnCl₂ 溶液，在银表面上未留下采用点滴实验或 EDS 方法可检测的锡量。

检测结果清楚地表明，根据本发明加工的用反应沉淀产物覆盖的银镜，提高了耐腐蚀性能。

15 对实验 4 银表面（无涂料）上沉淀的锡，进行下面所述的另外几个点滴实验。第一个实验采用二种溶液：被稀释到 1:75 的浓硫酸，和 2 mg/l 的硝酸银溶液。将二滴银溶液滴在具有锡沉淀物的试样上，和只有银的镜片上。然后将二滴酸加到银溶液处理的表面上。有锡沉淀物的试样，几乎立即在膜表面上形成一个向四周分开的环状图形，呈

20 棕黑色。仅有银的试样在其膜表面上形成非常少的乳白薄雾。这个实

表 3

实验编号	阳离子 溶液	浓度 (mM)	阴离子 溶液	浓度 (mM)	在盐雾实验中 边缘的损坏	在CASS实验中 的边缘损坏
					(μm)	(μm)
14	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	3.01	Na_2CO_3	14.1	510	1450
15	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.15	Na_2HPO_3	4.62	420	72
16	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.15	Na_2HPO_3	2.31	222	90

将这些结果与实施例 1 对比试样的结果进行比较，这些结果表明，
5 根据本发明加工的覆银玻璃，提高了耐腐蚀性能。

虽然结合特别优选的实施方案详细地说明了本发明，但是，很明显，根据前述的说明，本发明的许多可供选择的方案、改进和变动，对本领域的技术人员而言，是显而易见的。因此，所附的权利要求将包括任何这类可供选择的方案、改进和变动，它们全都包括在本发明的
10 的实际内容和范围内。