

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4240816号
(P4240816)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int.Cl.	F 1
C 23 F 15/00	(2006.01) C 23 F 15/00
C 23 C 28/00	(2006.01) C 23 C 28/00
C 23 C 18/44	(2006.01) C 23 C 18/44
B 32 B 15/04	(2006.01) B 32 B 15/04
B 32 B 17/06	(2006.01) B 32 B 17/06

請求項の数 20 (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-567315 (P2000-567315)
(86) (22) 出願日	平成11年8月3日(1999.8.3)
(65) 公表番号	特表2002-523628 (P2002-523628A)
(43) 公表日	平成14年7月30日(2002.7.30)
(86) 國際出願番号	PCT/US1999/017663
(87) 國際公開番号	W02000/012227
(87) 國際公開日	平成12年3月9日(2000.3.9)
審査請求日	平成18年7月28日(2006.7.28)
(31) 優先権主張番号	09/143,685
(32) 優先日	平成10年8月28日(1998.8.28)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	501082613 リリー・テクノロジーズ・インコーポレーテッド アメリカ合衆国デラウェア州19801, ウィルミントン, デラウェア・アベニュー 300, スイート 900
(74) 代理人	100089705 弁理士 社本 一夫
(74) 代理人	100071124 弁理士 今井 庄亮
(74) 代理人	100076691 弁理士 増井 忠式
(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】保護的不溶性金属塗沈殿物を含有する銀フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス基板および該ガラス基板上の反射金属フィルム層を含む鏡の製法であつて、
ガラス基板を供給し；

該ガラス基板を感受化させ；

該ガラス基板上に銀層を被覆し；

該銀被覆ガラス基板を、特定カチオンを含有する酸性液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質を含有するアルカリ性液と、該二液が該銀面で会合し、該特定カチオンおよび特定アニオンまたはヒドロキシリイオンが反応して該銀面上に水不溶性沈殿物を形成し、そして該沈殿物が該銀層の耐食性を高めるように、該両液流をスプレーまたは他の方法で注ぐことによって接触させる
ことを含む方法。

【請求項 2】

該酸性液の特定カチオンが $S^{n=2+}$ 、 $S^{n=4+}$ 、 $B^{i=3+}$ 、 $A^{g=+}$ 、 $Z^{n=2+}$ 、 $P^{b=2+}$ 、 $C^{e=3+}$ 、 $A^{l=3+}$ 、 $F^{e=2+}$ 、 $I^{n=3+}$ 、 $T^{i=3+}$ 及び $L^{a=3+}$ からなる群から選ばれる請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】

該アルカリ性液の特定アニオンがヒドロキシリイオンを生成する O^{H-} 、 $C^{O_3=2-}$ 、 $H^{P^{O_3=2-}}$ 、 $S^{i=O_3=2-}$ 、 $B^{4=O_7=2-}$ 及び $B^{O_2=}$ アルカリ性物質からなる群から選ばれる請求項 2 記載の方法。

10

20

【請求項 4】

該酸性液が S n C l₂もしくは S n F₂単独または、 H C l もしくは H₂S O₄で酸性にされた S n C l₂または S n F₂である請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】

該アルカリ性液が N a O H または N H₄O H である請求項 4 記載の方法。

【請求項 6】

該酸性液及びアルカリ性液が同時に該銀面に接触する請求項 1 記載の方法。

【請求項 7】

該酸性液またはアルカリ性液がまず該銀面に接触した後該もう一方の液と接触する請求項 1 記載の方法。 10

【請求項 8】

請求項 1 記載の方法によって製造される鏡。

【請求項 9】

請求項 3 記載の方法によって製造される鏡。

【請求項 10】

請求項 5 記載の方法によって製造される鏡。

【請求項 11】

請求項 6 記載の方法によって製造される鏡。

【請求項 12】

請求項 7 記載の方法によって製造される鏡。 20

【請求項 13】

銀面の耐食性を高める方法であって、

該銀面を、特定カチオンを含有する酸性液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリオノンを生成するアルカリ性物質を含有するアルカリ性液と接触させ、該特定カチオン及び特定アニオンまたはヒドロキシリオノンが反応して該銀面上に水不溶性沈殿物を形成することを含む方法。

【請求項 14】

該銀面が、ガラス基板を有する鏡の反射層である請求項 1 3 記載の方法。

【請求項 15】

該酸性液がスズイオンを含む請求項 1 4 記載の方法。 30

【請求項 16】

該アルカリ性液が O H⁻イオンを含む請求項 1 5 記載の方法。

【請求項 17】

請求項 1 3 記載の方法によって製造される鏡。

【請求項 18】

請求項 1 6 記載の方法によって製造される鏡。

【請求項 19】

鏡を製造する装置であって、

ガラスシートを移動させる手段；

該ガラスシートを洗浄して、油、グリース、粉末、介在物等を除く手段； 40

該洗浄したガラスシートを感受化させて銀の付着を助長させる手段；

該感受化ガラス面上に銀層を適用する手段；

該銀被覆ガラス面を、特定カチオンを含有する酸性液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリオノンを生成するアルカリ性物質を含有するアルカリ性液と該銀面において接触させ、該特定カチオンイオン及び特定アニオンまたはヒドロキシリオノンが反応して該銀面上に水不溶性反応生成沈殿物を形成する手段；および

任意に該沈殿物上に他の保護層を塗布又は適用して該鏡製品を生成させる手段を含む装置。

【請求項 20】

該酸性液またはアルカリ性液がまず該銀面に接触した後該もう一方の液と接触する請求 50

項 19 記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は鏡および、ガラス面に銀のような反射層を適用し、そして特に銀面を処理して、銀面の優れた耐食性及び、銀面上の防食銅層の不必要な鏡を生成させることを含む鏡の製造法に関する。

【0002】

背景技術

便宜上、以下の説明は鏡及び鏡を作るために用いられる反射層の耐食性の改良に関するが、当業者には、金属の耐食性を高めるために本発明の方法及び装置を用いて他の金属含有基板及び金属粒子を処理できることが理解されよう。

10

【0003】

典型的な鏡はガラスシート及びシート裏面に適用される反射金属フィルムの薄層からなる。ガラスに直接適用される金属フィルム層は通常銀のフィルムであるが、銅のような他の金属フィルムを用いることもできる。銀を主反射層として用いる場合には、通常第2金属フィルム層の銅によって保護して銀層の腐食を防止する。耐食性及び耐摩耗性を高めるために銀または銅層の上に典型的には塗料層も用いられる。鏡製造プロセスの各工程は通常自動操作によって行われ、ガラスシートがプロセスの種々の工程を連続的に移行する際にはガラスシートは水平に置かれる。したがって各工程の時間及び必要性は工業的観点から極めて重要で、1つの工程の除去またはより効率的かつ環境的に好ましい工程への置換は業界の継続的な目標である。

20

【0004】

鏡は通常鏡コンベー上の一連の工程によって連続的に製造される。第1工程はガラス面を軽く磨いて清浄にし、リンス後次の工程において塩化第一スズ水溶液で表面を感受化させる。ついでBahlの米国特許第4,737,188号に記載されているような多くの方法の1つで感受化ガラス面に銀フィルム層を堆積させる。典型的には、アンモニア性硝酸銀溶液及び強塩基を含有する還元剤溶液を感受化ガラス面にスプレーして混合させて銀フィルムを堆積させる。その後、鉄粉の水性分散液及び硫酸銅水溶液を用いるガルバニック法のような種々の先行技術のいずれかまたは銀面上における第一銅イオンの不均化によって銀フィルム上に銅フィルムを適用することができる。後者の方法はSoltysの米国特許第5,419,926号に記載されている。最終鏡製品をつくるために通常銅層を塗装するか、またはSandfordの米国特許第5,156,917号に示されているように防食剤を含む硬化有機樹脂のような他の保護被覆を適用することもできる。上記特許は参考資料として本明細書に組み入れてある。このように標準的鏡製造法は、連続的鏡製造プロセスの一部としてコンベア上で諸工程を連続的に行う一連の工程を含む。

30

【0005】

鏡製造業界の重大な問題は銀の腐食を防止するための銀層上の銅層の必要性である。銀面への銅の適用は環境的に処理するかまたはリサイクルのために処理しなければならない銅含有廃棄流を必然的に生じる。典型的には、工場排液への廃棄前に銅を除去するために銅流が処理されるが、この方法は複雑で費用が掛かる。鏡表面の銅フィルムは通常の鏡の寿命における脆弱な構成要素である。鏡をアンモニア性またはアルカリ性ガラスクリーナーに曝露すると、これらが鏡の縁部を腐食して黒変させ、それによって鏡の寿命を短くするので、銅フィルムは容易に腐食される。

40

【0006】

銅積層工程を無くすために、鏡製造プロセスにおける銀面の処理を改良するための多くの特許が発行されている。Servaisらの米国特許第5,374,451号には、Cr(II)；V(IIまたはIII)；Ti(IIIまたはII)；Fe(II)；In(IまたはII)；Cu(I)；およびAl(III)からなる群の少なくとも1種のイオンを含有する溶液で処理された銀の反射層を有する鏡が示されている。溶液はSn(II)

50

)イオンを含有することもできる。この特許においては処理された銀層を保護するために依然として塗料の保護層を用いることが好ましい。類似の処理法が米国特許第5,240,776号に開示されており、該特許は第一スズイオンを用いて銀層と接触させた後にシラン処理を行う。

【0007】

前記特許はすべて参考資料として本明細書に組み込まれている。

残念なことに、腐食を防ぐために鏡の銀面を処理する現行の方法は信頼できず、そして特別に開発された防食コーティングが必要であり、かつ前記米国特許第5,240,776号及び同第5,374,451号の方法は該第5,240,776号特許に述べてあるように銀面上の金属原子を増大させるために単純な金属溶液で銀面を処理するだけであるが、該方法は業界で製造される無数の鏡製品に対して完全には有効でありえない。

10

【0008】

先行技術の問題点及び欠点を念頭におくと、本発明の目的は、銀層を腐食から保護し、かつシステムに余分の部分を加える必要なしに、既存の工業的鏡製造コンベアシステムに用いることができる環境にやさしい処理工程で、銅積層プロセスを置き換える鏡製造法を提供することにある。

【0009】

本発明の他の目的は、鏡の銀面のような金属面の耐食性を高める方法を提供しつつ、さらに銀の耐食性を高めるために鏡の銀面を処理するすることにある。

本発明の別の目的は、銅積層工程の必要性を無くした鏡の製造装置を提供することにある。

20

【0010】

本発明の他の目的は、耐食性の優れた鏡ならびに他の金属基板及び金属製造品を提供することにある。

本発明のさらに他の目的及び利点は一部は自明であろうし、また一部は明細書から明らかになろう。

【0011】

発明の開示

当業者には明らかな前記及び他の目的並びに利点は、第1の態様において優れた反射金属、例えば銀を有する鏡を耐食性にし、かつ反射層上の銅保護層の必要性を無くす方法に関する本発明において達成され、該方法は、

30

ガラス基板を備え；

幾つかの先行技術の方法の1つによってそのガラス基板を感受化させ；

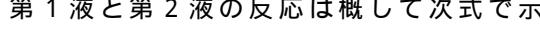
ガラス基板上に銀層を被覆し；

銀被覆ガラス基板を特定カチオンを含有する第1液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質を含有する第2液と、該二液が銀面で会合し、特定カチオン及び特定アニオンまたはヒドロキシリイオンが反応して銀面上に水不溶性沈殿物を形成し、該沈殿物が銀層の耐食性を高めるように、好ましくは両溶液流をスプレー又は他の方法で誘導することによって同時に接触させることを含む。

40

【0012】

第1液と第2液の反応は概して次式で示すことができる。



式中、Aは特定カチオン、Dは特定アニオンまたはアルカリ性物質、AB及びCDは水可溶性化合物、BCは水可溶性反応生成物、そしてADは特定カチオンAと特定アニオンまたはヒドロキシリイオンDとの水不溶性反応生成沈殿物である。記号Cは沈殿化合物を示す。第1液ABおよび第2液CDを混合すると、生成物ADの過飽和溶液を生成して、沈殿の存在を示すオパール色の混合物が得られる。

【0013】

処理銀面を任意に塗装または他の方法で被覆して鏡製品とすることができます。加鉛または

50

無鉛の任意の有機系鏡裏面塗料を用いることができ、そして水性鏡裏面塗料が典型的な代替塗料である。Lilly Industries の鏡裏面塗料が好ましい。

【0014】

本発明の他の態様において、鏡の銀面のような金属被覆の耐食性を高める方法は金属被覆を特定カチオンを含有する第1液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質を含有する第2液と、両液が金属被覆面で会合し、特定カチオン及び特定アニオンまたはヒドロキシリイオンが反応して金属面上に水不溶性反応生成沈殿物を形成して金属面の耐食性を高めるように、好ましくは同時に接触させることを含む。

【0015】

本発明の他の態様では、特定カチオンを含有する第1液または特定アニオンもしくは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質を含有する第2液を別々に適用した後、他の液を適用して反応生成沈殿物を形成させることができる。この方法の場合には、溶液中のカチオンおよびアニオンまたはヒドロキシリイオンがイオン化状態にあって、それに適用される溶液と反応して、反応生成沈殿物を形成させるのに適するように、最初に表面に適用する液を金属面上に液状に保つことが好ましい。

【0016】

本発明の別の態様では、

好ましくは水平路に沿ってガラスシートを移動させる手段；

ガラスシートを洗浄して油、グリース、粉末、介在物等を除く手段；

銀の付着を助長するために幾つかの公知の方法の1つで洗浄したガラスシートを感受化させる手段；

感受化ガラス面に銀層を適用する手段；

特定カチオンを含有する第1液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質を含有する第2液を好ましくは同時に銀面において接触させ、特定カチオニイオン及び特定アニオニイオンまたはアルカリ性物質が反応して、銀面上に水不溶性反応生成沈殿物を形成する手段；

任意に当業者にとって公知の方法により沈殿物上にシラン処理を適用する手段；および任意に沈殿物上に他の保護層を塗装または適用する手段

を含む鏡製造装置が提供される。

【0017】

他の態様では、本発明の方法および／または装置によって製造される改良鏡ならびに他の金属基板および金属製造品が提供される。

本発明の他の態様では、沈殿保護層は、反応生成物ADとともに特定カチオンの水酸化物のような2種以上の物質を含むことができる。

【0018】

「水不溶性反応生成沈殿物」という用語は、当業者には理解されるように沈殿物が実質的に水に不溶であることを意味するつもりである。25の水中における溶解度積定数は通常 $K_{SP} = 10^{-6}$ 未満、好ましくは $K_{SP} = 10^{-8}$ 未満でなければならない。

【0019】

発明の実施態様

鏡を作るガラス基板は鏡製造に用いられる通常のガラスのいずれかであることができる。このようなガラスにはソーダ石灰ガラスや他の通常のガラス製品がある。鏡を製造するためのガラス基板の通常の調製法は、酸化セリウムおよび／または洗剤を用いてガラスを洗浄し、グリース、油等を除くことである。Lexan やポリカーボネートを含むプラスチックのような他の基板材料を、金属被覆または塗装基板として用いることもできる。金属粒子の耐食性を高めるために、本発明の方法及び装置を用いて、銀フレークおよび粉末、金属（銀）被覆マイカ、金属（銀）被覆金属粒子、例えばNi又はCu等のような金属粒子を処理することもできる。

【0020】

ガラス面を洗浄し、好ましくはリンスした後、たとえば通常の感受化液を用いてガラス面

10

20

30

40

50

を感受化させる。概して、好ましくは通常の第一スズイオン溶液が用いられる。感受化液はガラス面に注入、浸漬、吹き付けにより、またはガラス面を溶液でリンスすることによって適用することができる。ガラス面を感受化させるには通常酸性第一スズ溶液が用いられるが、使用直前に調製する場合には第一スズ溶液単独を用いることもできる。10 - 1000 mg / l の第一スズイオン濃度および2 - 5 のpHが典型的に用いられるが、これら感受化液は組成及び濃度が広範囲に及ぶことができる。

【0021】

ついで前記米国特許第4,737,188号に記載されているような通常の被覆法に従つて銀フィルムを感受化ガラス面に適用する。基本的には、基板と接触する直前に銀溶液及び還元液が会合するように両液を注入または計量することによって、スズめっきする基板と接触する前またはその時点に両液を一緒にする。あるいはまた、基板表面で混合する以前又はそれと同時に、エアシステムまたはエアレスシステムを用いて両成分溶液をスプレーすることができる。

【0022】

銀フィルムの耐食性は、銀面上に水不溶性反応生成沈殿物を形成させることを広範に含む本発明の方法及び装置を用いることによって高められる。反応して水不溶性反応生成沈殿物を形成する特定カチオン含有液及び特定アニオンまたは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質含有液を種々の濃度、温度及び銀接触条件で用いることができる。溶液の温度は沸点まで、例えば5から95まで広範囲にわたることができ、約20から約45、好ましくは25°の溶液温度を用いるのが好ましい。両液の銀面上の接触時間は約2分まで、たとえば5秒から2分、好ましくは20 - 40秒、例えば30秒である。飽和までの濃度を用いることができ、通常理論量が用いられる。0.01 mMから0.1 Mの量の特定カチオン溶液の有効なことが認められた。

【0023】

一方の液の特定カチオン及び他方の液の特定アニオンまたは、ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質が反応して金属面上に特定カチオン及び特定アニオンまたはヒドロキシリイオンの水不溶性沈殿物を形成するという条件で、適当な水溶性成分を用いて反応液を作ることができる。例示的特定カチオンにはSn²⁺、Bi³⁺、Ag⁺、Zn²⁺、Pb²⁺、Ce³⁺、Al³⁺、Fe²⁺、In³⁺及びLa³⁺カチオンがある。チタンカチオン(Ti³⁺)を第2のカチオンとして少量、好ましくは第一スズカチオンとともに、例えば80% / 20%のSn²⁺対Ti³⁺の比で加えることができる。

【0024】

望ましい第一スズ塩には塩化第一スズ(SnCl₂)、フッ化第一スズ(SnF₂)、硫酸第一スズ(SnSO₄)、臭化第一スズ、フルオロホウ酸第一スズ、およびメタンスルホン酸第一スズがあり、フッ化第一スズが好ましい。たとえばSnCl₄、SnF₄またはSnBr₄の形の第二スズ(Sn⁴⁺)を、第一スズ溶液に少量、例えば第一スズ対第二スズの90% / 10%の比で加えることも、または単独でカチオンとして用いることもできる。

【0025】

例示的特定アニオンまたはヒドロキシリイオンにはOH⁻、CO₃²⁻、HPO₃²⁻、SiO₃²⁻、B₄O₇²⁻及びBO₂⁻アニオンがある。ヒドロキシリイオンを生成するアルカリ性物質は広範囲にわたることができ、通常NaOH、KOH、LiOH、RbOH、CsOH、Mg(OH)₂、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂、Ba(OH)₂、NaBO₂及びNa₂B₄O₇のような第I族および第II族元素の化合物である。弱酸アルカリ塩、たとえば炭酸ナトリウム、リン酸三ナトリウム、ホウ酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム等のようなヒドロキシリイオンを生成する第I族および第II族カチオンの可溶性化合物も含まれる。ヒドロキシリイオンの他の源はアンモニア水(NH₄OH)及びヒドラジン、遊離塩基ヒドロキシリアミン、脂肪族アミン、ヒドロキシリアミンのような他のアミン、例えばエタノールアミンおよびポリアミンである。アンモニアガスおよび他のガスを金属塩沈殿物を生成させる反応物の1つとして用いることができる。

10

20

30

40

50

【0026】

溶液、とくにカチオン含有溶液は調製してそのまま直ぐに用いることもできるし、または貯蔵するために少し酸性にしてその寿命を延ばすこともできる。典型的には、最大約6、好みしくは1-3のpHを生じさせるために、HCl、H₂SO₄、HNO₃、酢酸、乳酸、グリコール酸、ギ酸又は他の有機酸のような酸を用いることができる。本明細書では、銀面上に水不溶性反応生成沈殿混合物を形成させるために、多重特定カチオンおよび/または多重特定アニオンもしくはアルカリ性物質を含有する溶液の使用ならびに/または1種以上の特定カチオン及び1種以上の特定アニオンもしくはアルカリ性物質を含有する多重溶液の使用も考えられる。前記米国特許第5,240,776号に記載されたように銀被覆及び塗料との付着性をもたらすために通常シランが用いられる。一液の特定カチオン及び他液の特定アニオンもしくはヒドロキシリオンが反応して水不溶性沈殿物を形成するという条件で、電子を中性にするために各溶液がカチオンとアニオンもしくはヒドロキシリオンのいずれをも含有することは理解されよう。

10

【0027】

次いで反応生成水不溶性沈殿物で被覆された銀フィルムを好みしくは rinsing し、そして通常の塗料及び技術を用いて塗装するかまたはポリマーコーティングを被覆して、銀フィルムが摩耗や腐食しないように鏡をさらに保護する仕上げ面を生成させることができる。

【0028】

鏡製造プロセスは一連の工程を含むので、各工程は鏡製造プロセスにとって重要であり、そしていずれかの工程の改良が鏡製造プロセスおよび出来た鏡を改良させることは当業者には理解されよう。環境的に望ましくない銅積層プロセス工程を環境的にやさしい沈殿被覆工程で置き換えるので、沈殿生成工程が既存の鏡製造ラインで使用できるということは、本発明の重要な特徴である。本発明によって製造される鏡は優れた鏡特性、とくに優れた耐食性、したがって鏡の長い有効寿命を有する。

20

【0029】

沈殿物がどのように銀面を被覆するかという機構は分からぬが、かなりの量の沈殿物が、表面の化学的スポットチェック（たとえば、実施例1に記載した化学スポットテストによる）またはEDS（エネルギー分散型分光分析法）設備によって検知できるだけの量で銀面を被覆している。たとえば、銀面で会合するように、SnCl₂溶液（62.3mM）及びNaOH溶液（140mM）を用いると、生成沈殿の厚さは86から114であることが求められた。これは銀面と金属塩の単一溶液との接触によって得られる单分子單一層よりも著しく厚い。单分子單一層は厚さが通常2未満と思われる。

30

【0030】

SnCl₂/NaOH EDS（エネルギー分散型分光分析法）を用いると2-3mg/ft²、すなわち（3/70）100% Sn/Ag = 4.2% Sn/Agであることが認められた。鏡の上に70mg/ft²の銀があるのが典型的である。すなわち表面にあるスズは、前記米国特許第5,240,776号にあるような銀面をSnCl₂溶液のみで処理する場合よりも約100倍以上である。EDS法が銀フィルム全体をスズ含量と比較したということはSi、Ca、Mg、Na（すなわちガラス成分）が検知されたという事実から明らかであり、それは読み取り工程中に電子線が銀フィルム全体を走行したことを意味する。

40

【0031】

本発明の方法を説明するために下記非限定例を提供する。

本実施例では種々の促進エージング試験を行った。

金属フィルムを含有する鏡のエージング抵抗性の1つの表示をCASS試験と呼ぶ銅促進酢酸塩水噴霧試験にかけることによって示し、該試験は鏡を50のテストチャンバーに入れて、噴霧液のpHを3.1から3.3にするのに十分な量の冰酢酸とともに52g/1の塩化ナトリウム、0.2g/1の無水塩化第一銅を含有する水溶液を吹き付けることによって形成される霧の作用を受けさせる。この試験法の詳細は国際規格ISO 3770に示されている。種々の時間の間鏡に塩水噴霧の作用を加えた後、人為的にエージング

50

させた鏡の反射性能を新たに作った鏡の反射性能と比較することができる。ISO 3770に概説されているように、120時間という曝露時間が鏡のエージング抵抗性の有用な目安を与える。CASS試験は10cm × 10cm平方(100平方cm)の鏡クーポンで行い、120時間の間銅促進酢酸塩水噴霧に曝露した後、各クーポンを顕微鏡検査にかける。主な目に見える腐食の証拠は銀層の黒化ならびに鏡縁部周辺の塗料の剥離である。腐食の程度はクーポンの四方の縁部のすべての部分に沿って記録して、測定値の平均値を計算する。

【0032】

金属フィルムを含む鏡のエージング抵抗性の第2の表示は、鏡を米国連邦規格の塩霧試験(DD-M-00411C)にかけることによって示すことができ、該試験は35に保たれたチャンバー内で230g/lの塩化ナトリウムを含有する水溶液を吹き付けることによって形成される塩霧に鏡を曝露することを含む。この塩霧試験に300時間暴露すると鏡のエージング抵抗性の有用な徴候が分かる。鏡を顕微鏡検査にかけて、CASS試験の場合と同様にクーポン縁部に存在する腐食を測定して、腐食結果をミクロメーター単位で得る。

10

【0033】

実施例1

銀被覆ガラス面上の水不溶性沈殿物の形成は、約12インチ×24インチのシート上に2つの溶液がその表面で会合するように、両液をシート上に一緒に吹き付けることによって行い、工業用コンベア鏡製造システムにおける処理工程をシミュレートするように使用した。すべての試料には、約130で2分間完全に焼付けた低鉛含量の鏡裏面塗料が塗装された。ついで6インチ×6インチ平方の正方形試料を積層シートから切断して試験に供した。次表Iに示すように下記の特定カチオン含有溶液および特定アニオン含有溶液を使用した。銀面で一緒にすると、すべての溶液は沈殿を生成した。無処理の銀被覆ガラス面を1つの対照として使用し、通常の銅層を被覆した別の銀被覆ガラス面を他の対照として使用した。

20

【0034】

【表1】

表 1

実験番号	カチオン 溶液	濃度 (mM)	アニオン 溶液	濃度 (mM)	縁部欠陥 塩霧試験 (μm)	縁部欠陥 CASS試験 (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.	646	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)CO ₃	10.4	342	282
12	SnF ₂	4.78	Na ₂ SiO ₃	9.01	320	180

mM=ミリモル濃度

A=銅被覆を有する対照

B=銀のみを有する対照

【0035】

実験番号4はSEM/EDS(走査型電子顕微鏡検査法/エネルギー分散型分光分析法)によって銀面上に存在するスズの量を測定した。金属スズの量は2.40mg/ft²ないし3.22mg/ft²と求められた。スズ沈殿物の総重量はいまでもなく銀面上に形成される不溶性スズ沈殿成分の分子量に基づいてさらに多いと思われる。

【0036】

SnCl₂溶液のみによるパネルの吹付けはスポットテストまたはEDS法を用いてもスズ面に検知できるスズを残さなかった。

この結果は本発明によって処理した反応生成沈殿物被覆銀鏡の優れた耐食性を明らかに示す。

【0037】

実験番号4のスズ沈殿銀面(無塗装)について下記に示す幾つかの補足的スポットテストを行った。第1の試験は1:75に希釈した濃硫酸、および硝酸銀溶液(2mg/mL)の2つの溶液を使用した。スズ沈殿を有する試料及び銀のみのパネル上に2滴の銀溶液を置いた。ついで銀溶液で処理した面に2滴の酸を加えた。ほとんど瞬時にスズ沈殿試料はフィルム面に黒褐色の複雑に分かれた環状模様を形成した。銀のみの試料はフィルム面にごく微かな乳白色の濁りを形成した。この試験はスズ沈殿物の存在が確認できることを示す。

10

20

30

40

50

した。スポットテストは硝酸銀と反応して黒／褐色のコロイド状銀を生成する保護沈殿物の溶解をもたらす：



第2の定性試験は全く類似していた。同じ銀溶液を用いたが、硫酸の代わりに硝酸を使用した。硝酸も1:75に希釈した。スズ沈殿パネルならびに銀のみのパネルに2滴の銀溶液を置いた。ついで各パネルの銀に2滴の硝酸を適用した。溶液を20-30秒間反応させた。脱イオン水でパネルから溶液を洗い流した。スズ沈殿を有するパネルはもとの状態を保ったが、無処理パネルの銀はガラスから剥離した。この試験は銀フィルム上に存在するスズ反応生成化合物が、ガラスから銀を剥離させることが公知の物質の存在下で銀フィルムの健全性を保護することを示した。

10

【0038】

第3の試験は1973年にLondonのPelham Booksから出版されたBruno Schweig著の“Mirrors”という書籍に記載されている。二原子ヨウ素の結晶をベンチトップのような表面に置く。マッチ棒のようなスペーサーを用いて銀パネルを結晶に触れないように結晶の1-2mm上に保持する。パネルの銀層は結晶に対して下方に向く。数分後、ヨウ素蒸気が金属銀をヨウ化銀に変えて、銀フィルムに透明な穴を残す。スズ沈殿物を有する銀めっきパネルには、容易には穴ができず、銀面に残った環模様は変形して不明瞭になった。反応性蒸気からスズの沈殿が完全に保護された銀の小部分があった。スズの沈殿は銀とヨウ素蒸気との反応を阻止するように思われた。

20

【0039】

実施例2

下表2に示すカチオン溶液およびアニオン溶液を用いて、実施例1を繰り返した。

【0040】

【表2】

表 2

実験番号	カチオン溶液	濃度(mM)	アニオン溶液	濃度(mM)	縁部欠陥 塩霧試験(μm)	縁部欠陥 CASS試験(μm)
13	Ag(NH ₃) ₂ NO ₃	1.47	(NH ₄) ₂ CO ₃	10.4	675	95

30

【0041】

これらの結果は実施例1の対照に類似して、本発明により処理した銀被覆ガラスの優れた耐食性を示す。

実施例3

下表3に示すカチオン溶液およびアニオン溶液を用いて、実施例1を繰り返した。

【0042】

【表3】

表 3

実験番号	カチオン溶液	濃度(mM)	アニオン溶液	濃度(mM)	縁部欠陥 塩霧試験(μm)	縁部欠陥 CASS試験(μm)
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 ₄	4.62	420	72
16	Ce(NO ₃) ₃	1.15	Na ₂ HPO ₄	2.31	222	90

40

【0043】

50

これらの結果は実施例 1 の対照に類似して、本発明により処理した銀被覆ガラスの優れた耐食性を示す。

本発明を特定の好適態様に関連させて詳細に説明したけれども、前記説明を考え合わせると、当業者には多くの代替、改良および変更が容易に認められることは明らかである。したがって、添付クレームは本発明の真の範囲及び精神に入るような代替、改良及び変更を包含するつもりである。

フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
A 4 7 G 1/00 (2006.01) A 4 7 G 1/00 B

(74)代理人 100096013
弁理士 富田 博行

(74)代理人 100077506
弁理士 戸水 辰男

(72)発明者 ソルティス, ジョーゼフ
カナダ国オンタリオ エヌ6シー・2エックス8, ロンドン, パーラメント・クレセント 45

審査官 市枝 信之

(56)参考文献 特開平10-146251 (JP, A)
特開平07-316826 (JP, A)
特開平05-229826 (JP, A)
特開平01-201022 (JP, A)
特開昭60-247602 (JP, A)
特開昭63-142303 (JP, A)
特開平10-033333 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C23F 11/00 ~ 11/18	C23F 14/00 ~ 17/00
C23C 24/00 ~ 30/00	
C23C 22/00 ~ 22/86	
C23C 18/00 ~ 20/08	
B29D 9/00	B32B 1/00 ~ 35/00
A47G 1/00 ~ 1/24	