

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2001-7002425	(65) 공개번호	10-2001-0072978
(22) 출원일자	2001년02월26일	(43) 공개일자	2001년07월31일
번역문 제출일자	2001년02월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1999/017663	(87) 국제공개번호	WO 2000/12227
국제출원일자	1999년08월03일	국제공개일자	2000년03월09일

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 밀라위, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크맨,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴.

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기니, 기니 비사우, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고.

(30) 웃선권준장 09/143.685 1998년08월28일 미국(US)

(73) 특허권자 럴리 테크놀러지스, 인코포레이티드  
미국 멜라웨어 19801, 월밍턴, 스위트 900, 멜라웨어 에비뉴 300

(72) 발명자 솔티스조셉  
캐나다온타리오에6씨2엑스8런던팔리먼트크레슨트45

(74) 대리인  
이병호  
김영관  
홍동오  
정상구

(56) 선행기술조사문현  
미국특허 제5,240,776호      국제특허 제9621752호

\* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 김대영

## (54) 거울의 제조방법 및 이의 제조장치

### 요약

본 발명에 따라, 반사층의 내부식성이 강화된 거울의 제조방법이 제공된다. 거울의 반사층, 전형적으로, 은은 특정 양이온이 함유된 제1 용액 및 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액과 바람직하게는 동시에 접촉되며, 특정 양이온과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온은 반응하여 수불용성 침전물을 은 표면에 형성한다. 이어서, 거울을 페인팅하여 거울에 추가의 내부식성을 제공할 수 있다. 본 방법은 은 표면에 구리층을 형성시킬 필요가 없으며, 구리층 형성 단계를 대체하는 것으로서 기존의 거울 생산 라인에 도입될 수 있다. 또한, 거울의 제조 장치와 본 발명의 방법 및 장치를 사용하여 제조된 거울이 제공된다. 바람직한 양이온 함유 용액은 주석(예:  $\text{SnCl}_2$ )을 함유하고, 바람직한 음이온 함유 용액은 하이드록실 이온(예:  $\text{NaOH}$ )을 함유한다.

### 색인어

반사층, 내부식성 강화, 양이온, 음이온 또는 하이드록실 이온, 수불용성 침전물

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 거울에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 은과 같은 반사층을 유리 표면에 피복함을 포함하는 거울의 제조방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 은 표면을 처리하여 은 표면의 내부식성을 강화시키는 방법과 은 표면에 부식 억제 구리층이 불필요한 거울에 관한 것이다.

#### 배경기술

편의상, 다음의 설명은 거울 및 거울 제조에 사용되는 반사층의 내부식성을 개선하는 것에 관한 것이나, 당업자는 금속의 내부식성을 강화시키기 위해 본 발명의 방법 및 장치를 사용하여 다른 금속 함유 기판 및 금속 입자가 처리될 수도 있음을 이해할 것이다.

전형적인 거울은 유리판 및 이의 이면에 피복된 반사성 금속막의 박층으로 구성된다. 유리에 직접 피복되는 금속막 층은 통상은 은막이지만, 구리와 같은 다른 금속막이 사용될 수도 있다. 은이 주요 반사층으로서 사용될 때, 은 층의 부식을 억제하기 위해 통상 구리의 제2 금속막 층으로 보호된다. 또한, 내부식성 및 내마모성을 강화시키기 위해 은 또는 구리 층에 전형적으로 페인트 층이 사용된다. 거울 제조 공정에서, 각 단계는 보통 자동화 공정으로 실시되며, 유리판은 공정의 여러 단계를 통해 수평으로 위치하여 연속적으로 이동한다. 따라서, 각 단계를 위한 시간 및 요건은 상업적 관점에서 매우 중요하며, 1개의 단계를 제거하거나 보다 효율적이고 환경적으로 허용되는 단계로 대체하는 것은 산업에 있어서 계속적인 목표이다.

거울은 일반적으로 거울 컨베이어 위에서 일련의 단계를 통해 연속적으로 제조된다. 제1 단계에서는 거울 표면을 가볍게 연마하여 세정하며, 세정 후의 다음 단계에서 표면을 염화제일주석 수용액으로 감작시킨다. 이어서, 밸스(Bahls)의 미국 특허 제4,737,188호에 기재되어 있는 것과 같은 많은 방법 중의 한 가지 방법으로 감작화 유리 표면에 은막 층을 침착시킨다. 전형적으로, 질산은 암모늄 용액 및 강염기가 함유된 환원제 용액이 감작화 유리 표면에 분무 배합되어 은막을 침착시킨다. 이후, 철분의 수성 혼탁액과 황산구리 수용액을 이용하는 갈바니 공정 등의 많은 종래의 공정에 의하거나 은 표면상에서의 제일구리 이온의 불균화에 의해 구리막을 은막 위에 피복할 수 있다. 불균화공정은 솔티스(Soltys)의 미국 특허 제5,419,926호에 기재되어 있다. 통상적으로는 구리층을 페인팅하여 최종 거울을 생산하거나, 다른 방도로서는 센포드

(Sanford)의 미국 특허 제5,156,917호에 기재되어 있는 바와 같이 부식 억제제를 함유한 경화 유기 수지와 같은 보호 피막을 유사하게 피복할 수 있다. 이들 특허는 본원에 참조문헌으로 인용되어 있다. 따라서, 표준 거울 제조방법은 연속적인 거울 제조 공정의 일부로서 컨베이어 위에서 순차적으로 실시되는 일련의 단계를 포함한다.

거울 제조 산업의 심각한 문제는 은의 부식을 억제하기 위해 은 층에 구리를 피복하면, 구리를 함유한 폐수가 필연적으로 생성되며, 이 폐수는 환경적으로 재활용 처리 또는 가공되어야 한다. 전형적으로, 구리액은 폐기되기 전에 처리되어 구리를 제거하며, 이 공정은 복잡하고 비용이 많이 듈다. 또한, 거울 표면의 구리막은 통상적인 거울의 수명과 거의 무관하다. 구리막은 거울이 암모니아 또는 알칼리성 유리 세척제에 접촉될 때 쉽게 부식되는데, 암모니아 또는 알칼리성 유리 세척제는 거울의 모서리를 부식시키고 거울을 검정색으로 변색시켜 거울의 수명을 단축시킨다.

구리 층 형성 단계를 제거하기 위해 거울 제조 공정에서 거울의 은 표면을 처리하는 개선된 방법에 관하여 많은 특허가 허여되었다. 세르바이스(Servais) 등의 미국 특허 제5,374,451호에는 은 반사층이 있는 거울이 제시되고 있는데, 여기서 은 반사층은 Cr(II), V(II 또는 III), Ti(III 또는 II), Fe(II), In(I 또는 II), Cu(I) 및 Al(III)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 이온을 함유하는 용액으로 처리된다. 또한, 이 용액은 Sn(II) 이온을 함유할 수도 있다. 또한, 위의 특허에 따르면, 처리된 은 층을 보호하기 위해 여전히 페인트 보호층을 사용하는 것이 바람직하다. 유사한 처리방법이 미국 특허 제5,240,776호에 기재되어 있으며, 이 특허에서는 제일주석 이온을 은 층에 접촉시킨 후 실란으로 처리한다.

위의 모든 특허는 본원에 참조문헌으로 인용되어 있다.

불행하게도, 거울의 은 표면을 처리하여 은 표면의 부식을 억제하는 현행의 방법은 신뢰성이 없으며, 특별히 개발된 부식 억제 피복제가 요구되고 있고, 미국 특허 제5,240,776호 및 제5,374,451호의 공정은, 미국 특허 제5,240,776호에 언급되어 있는 바와 같이, 단지 은 표면을 간단한 금속 용액으로 처리하여 은 표면에 금속 이온을 증가시키는 것이나, 이들 공정은 산업상 제조되는 많은 거울 제품에 전혀 효과가 없을 수도 있다.

종래 기술의 문제점 및 결점을 고려하여, 본 발명의 목적은 은 층을 부식으로부터 보호하고 시스템에 추가의 색상을 가지 않고서 기존의 시판 중인 거울 제조 컨베이어 시스템에 이용될 수 있는 환경친화적인 처리 단계로 구리 층 형성 공정을 대체시킨 거울 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 거울의 은 표면과 같은 금속 표면의 내부식성을 강화시키는 방법을 제공하는 것이고, 추가로 거울의 은 표면을 처리하여 은의 내부식성을 증가시키는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 구리 층 형성 단계를 필요로 하지 않는 거울의 제조 장치를 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 개선된 부식 억제 거울 및 이의 제조를 위한 기타 금속 기판 및 금속품을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적과 잇점은 본원의 명세서로부터 부분적으로 자명하고 명백해질 것이다.

### 발명의 상세한 설명

당업자에게 명백한 상기 목적과 기타 목적 및 잇점은, 첫 번째 양태에서, 유리 기판을 공급하고, 다수의 선행 방법 중의 한 가지 방법으로 유리 기판을 감작시키며, 유리 기판 위에 은 층을 피복하고, 특정 양의 음이온이 함유된 제1 용액 및 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액이 합쳐질 수 있도록 이들 용액의 스트립을 분무 또는 기타 방법으로 유도함으로써 은 피복된 유리 기판을 이들 용액과 바람직하게는 동시에 접촉시켜, 특정 양의 음이온과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온이 반응하여 은 층의 내부식성을 강화시키는 수불용성 침전물을 은 표면에 형성시킴을 포함하는, 거울의 반사층에 구리 보호 층이 필요 없고 반사 금속(예: 은)의 내부식성이 강화된 거울의 제조방법에 관한 본 발명에 의해 달성된다.

제1 용액과 제2 용액의 반응은 일반적으로 반응식  $AB + CD \rightarrow AD \downarrow + BC$ (여기서, A는 특정 양의 음이온이고, D는 특정 음이온 또는 알칼리성 물질이며, AB와 CD는 수용성 화합물이고, BC는 수용성 반응 산물이며, AD는 특정 양의 A와 특정 음이온 또는 하이드록실 이온 D의 수불용성 반응 침전 산물이다)로 표시될 수 있다. 기호  $\downarrow$ 는 침전된 화합물을 가리킨다. 제1 용액 AB와 제2 용액 CD가 혼합될 때, 산물 AD의 과포화 용액이 형성되고, 침전물의 존재를 보여주는 유백광 혼합물이 수득된다.

임의로, 처리된 은 표면을 페인팅하거나 다른 방법으로 피복하여 거울을 제공할 수 있다. 어떠한 유기계 거울 이면 페인트도 사용될 수 있으며, 전형적인 페인트는 납이 첨가되었거나 납이 없는 수성 거울 이면 페인트이다. 릴리 인더스트리즈 (Lilly Industries)의 거울 이면 페인트가 바람직하다.

다른 양태에서, 본 발명은 금속 피막을 특정 양이온이 함유된 제1 용액 및 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액과, 2가지 용액이 금속 피막 표면에서 합쳐지고 특정 양이온과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온이 반응하여 수불용성 반응 침전 산물을 금속 표면에 형성시켜 당해 침전물이 금속 표면의 내부식성을 강화시키도록, 바람직하게는 동시에 접촉시킴을 포함하는, 거울의 은 표면과 같은 금속 피막의 내부식성을 강화시키는 방법을 제공한다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 특정 양이온이 함유된 제1 용액 또는 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액은 개별적으로 피복된 후, 나머지 용액이 피복되어 반응 침전 산물을 형성할 수 있다. 이 방법의 경우, 최초에 표면에 피복되는 용액은, 용액의 양이온 및 음이온 또는 하이드록실 이온이 이온화된 형태로서, 그 위에 피복된 용액과 반응하여 반응 침전 산물을 형성하기에 적합할 수 있도록, 금속 표면에서 액체 형태로 유지되는 것이 바람직하다.

본 발명의 또 다른 양태에서, 바람직하게는 수평 경로를 따라 유리판을 이동시키는 수단, 유리판을 세척하여 오일, 기름때, 분말, 개재물 등을 제거하는 수단, 다수의 공지된 방법 중의 한 가지 방법으로 세척된 유리판을 감작시켜 그 위에 은 침전을 촉진하는 수단, 감작된 유리 표면에 은 층을 피복하는 수단, 특정 양이온이 함유된 제1 용액과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액을 바람직하게는 동시에 은 표면에서 접촉시켜, 특정 양이온과 특정 음이온 또는 알칼리성 물질을 반응시켜 수불용성 반응 침전 산물을 은 표면에 형성하는 수단, 임의로 당업자에게 공지된 기술에 의해 침전물에 실란을 피복하는 수단 및 임의로 침전물을 페인팅하거나 침전물 위에 다른 보호 층을 피복하여 거울 제품을 형성하는 수단을 포함하는 거울의 제조 장치가 제공된다.

또 다른 양태에서, 본 발명의 방법 및/또는 장치에 의해 제조되는 개선된 거울 및 다른 금속 기판 및 금속품이 제공된다.

또 다른 양태에서, 침전된 보호 층은 반응 산물 AD와 함께 특정 양이온의 하이드록사이드와 같은 하나 이상의 물질을 포함할 수 있다.

용어 "수불용성 반응 침전 산물"은, 당업자가 이해할 수 있는 바와 같이, 침전물이 실질적으로 물 속에서 용해되지 않음을 의미한다. 25°C의 물 속에서의 용해도 산물 상수는 일반적으로  $K_{sp} = 10^{-6}$  미만, 바람직하게는  $K_{sp} = 10^{-8}$  미만이어야 한다.

#### 본 발명의 실시 방식(들)

거울의 재료가 되는 유리 기판으로는, 유리 제조업에서 사용되는 통상적인 모든 유리가 사용될 수도 있다. 이러한 유리에는 소다 석회 유리와 다른 통상의 유리 제품이 포함된다. 거울 제조용 유리 기판을 제조하는 통상의 방법은 유리를 산화세륨 및/또는 세정제로 세정하여 기름때, 오일 등을 제거하는 것이다. 렉산 및 폴리카보네이트를 포함하여, 플라스틱과 같은 기타 기재가 금속 피복 기판으로서 사용될 수도 있다. 또한, 본 발명의 방법 및 장치를 사용하여, 은 박편 및 은 분말과 같은 금속 입자, 금속(은)-피복된 운모, 금속(은)-피복된 금속 입자(예: Ni 또는 Cu) 등을 처리하여 금속 입자의 내부식성을 강화시킬 수 있다.

유리 표면을 세척하고, 바람직하게는 세정한 후, 예를 들면, 통상적인 감작화 용액을 사용하여 유리 표면을 감작시킨다. 일반적으로, 통상적인 제일주석 이온 용액을 사용하는 것이 바람직하다. 감작화 용액은 유리 표면에 주입하거나, 침지시키거나, 담그거나, 분무하거나 유리 표면을 세정함으로써 피복될 수 있다. 유리 표면을 감작시키는 데에는 일반적으로 산성 제일주석 용액을 사용할 수 있지만, 사용하기 직전에 제일주석 용액을 제조한 경우에는 단독으로 사용될 수 있다. 전형적으로, 제일주석 이온의 농도는 10 내지 1000mg/l로, pH는 2 내지 5로 사용하지만, 이들 감작화 용액은 조성 및 농도를 다양하게 바꾸어 사용할 수 있다.

이어서, 상기된 미국 특허 제4,737,188호에 기재되어 있는 바와 같은 통상적인 피복 기술에 따라 은막을 감작화 유리 표면에 피복한다. 기본적으로는, 은 용액과 환원 용액은 이들이 기판과 접촉하기 직전에 혼합되도록 이들 용액을 주입하거나 계량함으로써 은막이 형성될 기판과 접촉하기 전 또는 접촉시에 함께 배합한다. 또는, 이들 용액이 기판의 표면에서 상호 혼합되기 전 또는 혼합과 동시에 통풍 시스템 또는 무통풍 시스템을 사용하여 분무할 수 있다.

은막의 내부식성은 은 표면에 수불용성 반응 침전 산물을 형성함을 광범위하게 포함하는 본 발명의 방법 및 장치를 사용함으로써 증가된다. 서로 반응하여 수불용성 반응 침전 산물을 형성하는 특정 양이온 함유 용액과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질 함유 용액은 다양한 농도, 온도 및 은 접촉 조건에서 사용할 수 있다. 용액의 온도는 비등점까지 광범위하게 사용될 수 있으며(예: 5 내지 95°C), 바람직하게 사용되는 용액의 온도는 약 20 내지 약 45°C이고, 더욱 바람직하게는 25°C이다. 은 표면에서의 2가지 용액의 접촉 시간은 약 2분 이하(예: 5초 내지 2분)이며, 바람직하게는 20 내지 40초(예: 30초)이다. 포화까지의 농도가 사용될 수 있으며, 일반적으로는 화학량론적 양으로 사용된다. 특정 양이온 용액의 양은 0.01mM 내지 0.1M이 유용한 것으로 밝혀졌다.

반응 용액 중의 하나가 특정 양이온이고 다른 하나가 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이며, 이들이 반응하여 금속 표면에 특정 양이온 및 특정 음이온 또는 하이드록실 이온의 수불용성 침전물을 형성한다는 것을 조건으로 할 경우, 반응 용액을 형성하기 위해 어떠한 적합한 수용성 성분이라도 사용할 수 있다. 특정 양이온의 예로는,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  및  $\text{La}^{3+}$  양이온이 포함된다. 제2 양이온으로서 티탄 양이온( $\text{Ti}^{3+}$ )이 소량으로 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 제일주석 양이온과 함께, 예를 들면,  $\text{Sn}^{2+}:\text{Ti}^{3+}$  가 80%:20%의 비로 사용된다.

바람직한 제일주석 염에는 염화제일주석( $\text{SnCl}_2$ ), 불화제일주석( $\text{SnF}_2$ ), 황산제일주석( $\text{SnSO}_4$ ), 브롬화제일주석, 봉불화제일주석 및 제일주석 메탄 설포네이트가 포함되며, 바람직한 것은 불화제일주석이다. 또한, 소량의 제이주석( $\text{Sn}^{4+}$ )을, 예를 들면,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SnF}_4$  또는  $\text{SnBr}_4$ 의 형태로, 예를 들면, 제일주석:제이주석의 비가 90%:10%가 되도록 제일주석 용액에 첨가하거나 양이온으로서 단독으로 사용할 수 있다.

특정 음이온 또는 하이드록실 이온의 예로는  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  및  $\text{BO}_2^-$  음이온이 포함된다. 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질로는 다양한 것들이 사용될 수 있으며, 일반적으로  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$ ,  $\text{RbOH}$ ,  $\text{CsOH}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaBO}_2$  및  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 와 같은 I족 및 II족 원소의 화합물이다. 하이드록실 이온을 형성하는 1족 및 II족 양이온의 가용성 화합물이 또한 포함되며, 이의 예로는 약산의 알칼리성 염(예: 탄산나트륨, 인산삼나트륨, 봉산나트륨, 규산나트륨, 인산나트륨 등)을 들 수 있다. 하이드록실 이온의 다른 공급원은 수성 암모니아( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 및 히드라진, 유리 염기 하이드록실 아민, 지방족 아민, 하이드록실 아민(예: 에탄올아민 및 폴리아민)과 같은 기타 아민이다. 암모니아 가스 및 다른 기체가 금속 염 침전물을 형성하는 반응물 중의 하나로 사용될 수 있다.

용액, 특히 양이온 함유 용액은 제조되어 그 자체로 즉시 사용되거나 저장 목적으로 저장 수명을 증가시키기 위해 약산성화할 수 있다. 전형적으로  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , 아세트산, 락트산, 글리콜산, 포름산 또는 기타 유기산과 같은 산을 사용하여 약 6 이하, 바람직하게는 1 내지 3의 pH를 제공할 수 있다. 또한, 은 표면에 혼합된 수불용성 반응 침전 산물을 형성하기 위해 다수의 특정 양이온 및/또는 다수의 특정 음이온 또는 알칼리성 물질을 함유한 용액 및/또는 하나 이상의 특정 양이온 및 하나 이상의 특정 음이온 또는 알칼리성 물질을 함유한 다수의 용액을 사용할 수 있다. 상기 미국 특허 제5,240,776호에 기재되어 있는 바와 같이, 은 피막과 페인트 사이에 접착을 유도하기 위해 통상적으로 실란을 사용하며, 이 기술은 본 발명에 사용될 수 있다. 1가지 용액의 특정 양이온과 다른 용액의 특정 음이온 또는 하이드록실 이온이 반응하여, 수불용성 침전물을 형성하는 조건하에, 전자 중성을 위해 각 용액이 양이온과 음이온 또는 하이드록실 이온을 모두 함유하는 것으로 이해된다.

이어서, 바람직하게는 수불용성 반응 침전 산물 피복된 은막을 세정하고, 통상적인 페인트 및 기술을 사용하여 페인팅하거나 중합체 피막으로 피복하여 가공 표면을 제공할 수 있으며, 이 표면은 은막의 마모 및 부식으로부터 거울을 보호한다.

거울 제조 공정은 일련의 단계를 포함하기 때문에, 각 단계는 거울 제조 공정에 중요하고, 모든 각 단계에서의 개선은 거울 제조 공정 및 생성된 거울을 향상시켜 줄 것이라는 것을 당업자는 이해할 것이다. 침전물 생성 단계는 환경적으로 부적절

한 구리 층 형성 공정 단계를 환경 친화적인 침전물 피복 단계로 대체시켜 주기 때문에, 이 단계를 기준의 거울 생산 라인에서 사용할 수 있음이 본 발명의 중요한 특징이다. 본 발명에 따라 제조된 거울은 향상된 거울 특성, 특히 강화된 내부식성을 지니며, 결국 거울의 유효 수명이 더욱 길다.

침전물이 은 표면을 피복하는 기전은 알려져 있지 않지만, 상당한 양의 침전물이 표면의 화학 반점 체크(예를 들어, 실시예 1에 기술된 화학 반점 시험으로) 또는 EDS(에너지 분산형 분광) 장치에 의해 검출되기에 충분한 양으로 은 표면에 피복된다. 예를 들면,  $\text{SnCl}_2$  용액(62.3 mM)과 NaOH 용액(140 mM)을 사용하고, 이들 용액을 은 표면에 분무하여 이로부터 형성된 침전물의 두께는 86 내지 114 Å이다. 이는 은 표면을 금속 염의 단일 용액과 접촉시켜 생성된 단일 분자 단층보다 훨씬 더 두껍다. 단일 분자 단층은 두께가 일반적으로 2 Å 미만이다.

$\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$  EDS를 사용할 경우, 평방 피트당 2 내지 3mg이 발견되었으며, 이는  $(3/70)100\% \text{Sn/Ag} = 4.2\% \text{Sn/Ag}$ 이다. 거울에서는  $70\text{mg}/\text{ft}^2(777.78\text{mg}/\text{m}^2)$ 의 은이 전형적이다. 표면에 존재하는 주석은, 상기 미국 특허 제5,240,776호에서와 같이 은 표면을  $\text{SnCl}_2$  단독으로 처리했을 때보다 약 100배 이상이다. EDS 방법으로 전체 은막을 주석 함량과 비교한 결과는 Si, Ca, Mg, Na(즉, 유리 성분)가 검출된 결과로부터 자명하며, 이는 판독 과정 동안에 전자 빔이 은막을 통해 주행함을 의미한다.

하기 실시예로 본 발명을 예시한다. 그러나, 이들 실시예가 본 발명을 한정하는 것은 아니다.

실시예에서는 상이한 가속 에이징 시험을 적용하였다.

금속막을 포함한 거울의 에이징에 대한 내성의 징후는, 거울을 CASS 시험으로 알려진 구리-가속 아세트산 염 분무 시험(a Copper-accelerated Acetic acid Salt Spray test)에 적용함으로써 나타난다. 이 시험에 따르면, 거울을 50°C의 시험챔버에 넣고 분무 용액의 pH를 3.1 내지 3.3으로 유지하는데 충분한 빙초산과 함께, 염화나트륨 52g/l 및 무수 염화제일구리 0.2g/l를 함유하는 수용액을 분무함으로써 형성된 안개의 작용을 받게 한다. 이 시험의 상세한 내용은 국제 표준 ISO 3770에 기재되어 있다. 거울은 상이한 기간 동안 염수의 안개 작용을 받게 할 수 있으며, 이후 인위적으로 에이징시킨 거울의 반사 특성을 새로 형성된 거울의 반사 특성과 비교할 수 있다. ISO 3770에 기재되어 있는 바와 같이, 120시간의 노출시간은 거울의 내에이징성의 유용한 징후를 제공한다. CASS 시험은 가로, 세로 10cm( $100\text{cm}^2$ )의 거울 쿠폰으로 실시하고, 120시간 동안 구리-가속 아세트산 염 분무에 노출시킨 후, 각 쿠폰을 현미경으로 검사한다. 부식의 주요한 시각적 증거는 은 층의 암화 및 거울 모서리에서의 페인트의 박리로 나타난다. 부식 정도는 쿠폰의 4곳의 모서리의 전체 부분을 따라 평가되며, 이들 측정값의 평균을 계산한다.

금속막을 포함한 거울의 에이징에 대한 내성의 두 번째 징후는 거울을, 미연방 규격의 염 연무 시험(DD-M-00411C)에 적용함으로써 확인할 수 있다. 이 시험에 따르면, 35°C로 유지된 챔버에서 염화나트륨이 230g/l 함유된 수용액을 분무함으로써 형성된 염 연무에 거울을 적용시킨다. 염 안개 시험에서의 300시간의 노출 시간은 거울의 내에이징성의 유용한 징후를 제공한다. 거울을 현미경으로 검사하고, CASS 시험에서와 동일한 방식으로 쿠폰의 모서리에 존재하는 부식을 측정하여 부식 결과( $\mu\text{m}$  단위)를 수득한다.

실시예 1

2가지 용액을 함께 약 12inch  $\times$  24inch(30.48  $\times$  60.96cm)의 유리판 위에 분무하여 유리판의 표면에서 2가지 용액을 합쳐 은 피복 유리 표면에 수불용성 침전물을 형성하고, 이를 사용하여 시중의 컨베이어 거울 제조 시스템에서 당해 처리 단계를 시뮬레이팅한다. 모든 샘플을 납 저함량 거울 이면 페인트로 피복한다. 약 130°C의 온도로 2분 동안 완전히 구운 후 측정한 건조 막의 두께는 1.0 내지 1.2mil(0.025 내지 0.030mm)이다. 이어서, 시험을 위해 층 판을 가로, 세로 6inch(15.24cm)의 샘플로 절단하였다. 표 1에 기재된 바와 같이, 특정 양이온 함유 용액과 특정 음이온 함유 용액을 사용한다. 모든 용액은 은 표면에서 배합되었을 때 침전물을 형성하였다. 무처리의 은 피복된 유리 표면을 1개의 대조군으로 사용하였고, 통상적인 구리 층으로 피복된 다른 은 피복된 유리 표면을 또 다른 대조군으로 사용하였다.

[표 1]

실시 번호 A	양이온 용액	농도 (mM)	음이온 용액	농도 (mM)	모서리 결함 영(μm)	모서리 결함 CASS(μm)
A					2420	700
B					4080	2310
1	SnCl <sub>2</sub>	0.062	NaOH	0.14	480	312
2	SnCl <sub>2</sub>	0.62	NaOH	1.40	360	216
3	SnCl <sub>2</sub>	6.23	NaOH	14.0	390	222
4	SnCl <sub>2</sub>	62.3	NaOH	140	546	150
5	SnCl <sub>2</sub>	0.062	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.14	450	126
6	SnCl <sub>2</sub>	0.62	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.40	570	210
7	SnCl <sub>2</sub>	6.23	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14.0	360	180
8	SnCl <sub>2</sub>	62.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	140	500	150
9	SnCl <sub>2</sub>	3.12	Na <sub>4</sub> OH	10.0	270	282
10	SnCl <sub>2</sub>	6.23	Na <sub>2</sub> HPO <sub>3</sub>	6.94	560	282
11	SnCl <sub>2</sub>	6.23	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	10.4	342	282
12	SnF <sub>2</sub>	4.78	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	9.01	320	180

mM = 밀리몰 농도

A = 구리 피막을 갖는 대조군

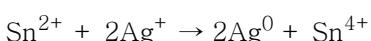
B = 은 단독을 갖는 대조군

실시번호 4에서는 SEM/EDS(주사 전자현미경/에너지 분산형 분광)로 은 표면에 존재하는 주석의 양을 측정한다. 금속 주석의 양은 2.40 내지 3.22mg/ft<sup>2</sup>(26.67 내지 35.78mg/m<sup>2</sup>)인 것으로 측정된다. 물론, 주석 침전물의 총 중량은 은 표면에 형성된 불용성 주석 침전물 성분의 문자량보다 더 크다.

단지 SnCl<sub>2</sub> 용액만으로 분무된 패널의 경우, 반점 시험 또는 EDS 방법으로부터 은 표면에서는 어떠한 주석도 검출될 정도로 남아 있지 않았다.

이들 결과는 본 발명에 따라 처리된 반응 침전 산물 피복된 은 거울의 증가된 내부식성을 명백히 나타낸다.

실시번호 4의 주석 침전된 은 표면(페인트 없음)에 대해 다음의 몇 가지 추가 반점 시험을 실시한다. 1차 시험은 2가지 용액, 1:75로 희석된 진한 황산과 질산은 용액 2mg/mL를 사용한다. 주석(ppt)을 함유한 샘플과 은 단독의 패널에 2방울의 은 용액을 떨어뜨린다. 이어서, 은 용액으로 처리된 표면에 2방울의 산을 첨가한다. 거의 즉시, 주석 침전물 샘플은 막 표면에서 흑갈색의 복잡하게 분리된 고리형 패턴을 형성한다. 은 단독의 샘플은 막 표면에 아주 흐린 불투명한 유백색을 형성한다. 이 시험은 주석 침전물의 존재가 확인될 수 있음을 보여준다. 반점 시험의 결과, 보호 침전물이 용해되어 다음과 같이 질산은과 반응하여 흑갈색 콜로이드상 은을 형성하는 것으로 나타났다.



두 번째 정성 시험은 거의 유사하다. 동일한 은 용액을 사용하나, 황산 대신에 질산을 사용한다. 질산을 1:75로 희석시킨다. 주석 침전물 패널 및 은 단독의 패널에 2방울의 은 용액을 떨어뜨린다. 그런 다음, 각 패널의 은에 2방울의 질산을 적용한다. 용액이 20 내지 30초 동안 반응하도록 둔다. 탈염수로 패널로부터 용액을 세정한다. 주석 침전물을 함유한 패널은 변하지 않은 상태로 남아 있는 반면, 미처리된 패널상의 은은 유리로부터 박리되었다. 이 시험 결과, 은막 위에 존재하는 주석 반응 산물 화합물이 유리로부터 은을 박리시키는 것으로 알려진 물질의 존재하에 은막의 통합성을 보호하는 것으로 나타났다.

세 번째 시험은 1973년 런던 소재 펠함 북스(Pelham Books)에 의해 출판된 브루노 쉬바이그(Bruno Schweig)의 문헌 "거울"에 기재되어 있다. 이가 요오드 결정을 벤치탑과 같은 표면에 올려놓는다. 성냥개비와 같은 스페이스 바를 사용하여

은 패널을 이들이 접촉하지 않도록 결정의 1 내지 2mm 위에 유지해 둔다. 패널의 은 층은 결정과 대면하고 있다. 수분 후, 요오드 증기에 의해 은 금속은 요오드화은으로 전환되고, 투명한 구멍이 은막에 형성된다. 주석 침전물을 함유한 은막 패널에서는 이 구멍이 형성되지 않으며, 은 표면에 남아 있는 고리의 형태는 완전히 변형되어 분명치 않다. 주석의 침전물이 반응 증기로부터 완전히 보호한 작은 면적의 은이 존재한다. 주석 침전물은 은과 요오드 증기 사이의 반응을 억제하는 것으로 나타났다.

### 실시예 2

다음의 표 2에 수록된 양이온 용액 및 음이온 용액을 사용하여 실시예 1을 반복하였다.

[표 2]

실시 번호	양이온 용액	농도 (mM)	음이온 용액	농도 (mM)	모서리 결함 영 (μm)	모서리 결함 CASS (μm)
13	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$	1.47	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	10.4	675	96

이들 결과는 실시예 1의 대조군과 유사하며, 본 발명에 따라 처리된 은 피복된 유리의 강화된 내부식성을 보여준다.

### 실시예 3

다음의 표 3에 수록된 양이온 및 음이온 용액을 사용하여 실시예 1을 반복하였다.

[표 3]

실시 번호	양이온 용액	농도	음이온 용액	농도	모서리 결함 영 (μm)	모서리 결함 CASS (μm)
14	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	3.01	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	14.1	510	1450
15	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.15	$\text{Na}_2\text{HPO}_3$	4.62	420	72
16	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	1.15	$\text{Na}_2\text{HPO}_3$	2.31	222	90

이들 결과는 실시예 1의 대조군과 유사하며, 본 발명에 따라 처리된 은 피복된 유리의 증가된 내부식성을 보여준다.

본 발명은 바람직한 특정 양태로서 예시적으로 기술되었으나, 이상의 설명으로부터 당업자에게 자명한 많은 대안, 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명의 진정한 범위 및 취지에 속하는 이러한 모든 대안, 수정 및 변형은 침부된 청구범위에 포함된다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

유리 기판을 공급하고,

유리 기판을 감작시키며,

유리 기판 위에 은 층을 피복하고,

특정 양이온이 함유된 제1 용액과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액을, 이들 두 용액이 은 표면에서 만나도록 이들 두 용액의 스트립들을 분무 또는 기타 방법으로 유도해서, 은 피복된 유리 기판에 동시에 접촉시킴으로써, 특정 양이온과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온이 반응하여 은 층의 내부식성을 강화시키는 수 불용성 침전물을 은 표면에 형성시킴을 포함하는, 유리 기판과 그 위에 반사 금속막 층을 포함하는, 거울의 제조방법.

## 청구항 2.

제1항에 있어서, 제1 용액의 특정 양이온이  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$  및  $\text{La}^{3+}$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 거울의 제조방법.

## 청구항 3.

제2항에 있어서, 제2 용액의 특정 음이온이  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HPO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  및  $\text{BO}_2^-$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택되는, 거울의 제조방법.

## 청구항 4.

제3항에 있어서, 제1 용액이  $\text{SnCl}_2$  용액 또는  $\text{SnF}_2$  용액이거나,  $\text{HCl}$  또는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 로 산성화된  $\text{SnCl}_2$  용액 또는  $\text{SnF}_2$  용액인, 거울의 제조방법.

## 청구항 5.

제4항에 있어서, 제2 용액이  $\text{NaOH}$  또는  $\text{NH}_4\text{OH}$  용액인, 거울의 제조방법.

## 청구항 6.

삭제

## 청구항 7.

삭제

## 청구항 8.

제1항에 따르는 방법으로 제조된 거울.

## 청구항 9.

제3항에 따르는 방법으로 제조된 거울.

## 청구항 10.

제5항에 따르는 방법으로 제조된 거울.

### 청구항 11.

삭제

### 청구항 12.

삭제

### 청구항 13.

특정 양이온이 함유된 제1 용액과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액을 은 표면에 동시에 접촉시켜, 특정 양이온과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온이 반응하여 수불용성 침전물을 은 표면에 형성 시킴을 포함하는, 은 표면의 내부식성 강화방법.

### 청구항 14.

제13항에 있어서, 은 표면이 유리 기판을 갖는 거울의 반사층인, 은 표면의 내부식성 강화방법.

### 청구항 15.

제14항에 있어서, 제1 용액이 주석 이온을 포함하는, 은 표면의 내부식성 강화방법.

### 청구항 16.

제15항에 있어서, 제2 용액이  $\text{OH}^-$  이온을 포함하는, 은 표면의 내부식성 강화방법.

### 청구항 17.

제13항에 따르는 방법으로 제조된 거울.

### 청구항 18.

제16항에 따르는 방법으로 제조된 거울.

### 청구항 19.

유리판을 이동시키는 수단,

유리판을 세척하여 오일, 기름때, 분말, 개재물을 제거하는 세척 수단,

세척된 유리판을 감작시켜 그 위에 은 침전을 촉진시키는 감작 수단,

감작된 유리 표면에 은 층을 회복하는 수단,

특정 양이온이 함유된 제1 용액과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온을 형성하는 알칼리성 물질이 함유된 제2 용액을 은  
피복된 유리 표면에 동시에 접촉시켜, 특정 양이온과 특정 음이온 또는 하이드록실 이온이 반응하여 수불용성 침전물을 은  
표면에 형성하는 수단 및

임의로 침전물을 페인팅하거나 침전물 위에 다른 보호 층을 피복하여 거울 제품을 형성하는 수단을 포함하는, 거울의 제조  
장치.

## 청구항 20.

삭제