[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C23C 18/44

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00105385.X

[45] 授权公告日 2005 年 4 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 1195890C

[22] 申请日 2000.2.4 [21] 申请号 00105385.X
[30] 优先权
[32] 1999. 2.10 [33] JP [31] 32276/1999
[71] 专利权人 森陶硝子株式会社
地址 日本山口县
[72] 发明人 青沼英则
审查员 王守彦
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 段承恩

权利要求书 1 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 形成银膜用化学溶液和采用该化学溶液形成银膜的方法

[57] 摘要

本发明涉及在基体上形成银膜用的化学溶液。所述化学溶液含有：硝酸银铵溶液；含还原剂和碱组分的还原溶液；和含多价金属化合物的添加剂。所述添加剂被包含在硝酸银铵溶液和还原溶液的至少一种中。 本发明还涉及采用该化学溶液在基体上形成银膜的方法。 该方法包括下列步骤：使经盐酸酸化的氯化亚锡溶液与基体表面接触，以此预处理表面；使另一种硝酸银铵溶液与基体表面接触；和使硝酸银铵溶液与还原溶液在基体表面上接触，以此在基体表面上形成银膜。 由此可形成密实、均匀的银膜。

ISSN1008-4274

1.在基体上形成银膜用的化学溶液，所述化学溶液含有：

硝酸银铵溶液；

含还原剂和碱组分的还原溶液；和

含多价金属化合物的添加剂，所述的多价金属选自三价铋、三价铝和三价铁，所述添加剂被包含在硝酸银铵溶液和还原溶液的至少一种中。

2.根据权利要求1的化学溶液，其中所述的多价金属选自三价铋。

3.根据权利要求1的化学溶液，其中所述化合物是硝酸铋。

4.根据权利要求3的化学溶液，其中所述硝酸铋被包含在还原溶液中。

5.根据权利要求1的化学溶液，其中所述添加剂量按0.1摩尔所述硝酸银铵溶液中的硝酸银计为5－100毫克。

6.根据权利要求1的化学溶液，进一步包括不含所述添加剂的另一种硝酸银铵溶液。

7.采用化学溶液在基体上形成银膜的方法，所述化学溶液含有：（1）硝酸银铵溶液；（2）含还原剂和碱组分的还原溶液；和（3）含多价金属化合物的添加剂，所述的多价金属选自三价铋、三价铝和三价铁，所述添加剂被包含在硝酸银铵溶液和还原溶液的至少一种中，所述方法包括下列步骤：

（a）使经盐酸酸化的氯化亚锡溶液与基体表面接触，以此预处理所述表面；

（b）使另一种硝酸银铵溶液与所述基体表面接触；和

（c）使化学溶液的硝酸银铵溶液与还原溶液在基体表面上接触，以此在基体表面上形成银膜。

8.根据权利要求7的方法，其中所述的多价金属选自三价铋。

9.根据权利要求7的方法，其中所述添加剂化合物是硝酸铋。

10.根据权利要求9的方法，其中所述硝酸铋被包含在还原溶液中。

11.根据权利要求7的方法，其中所述另一种硝酸银铵溶液不含所述添加剂。

12.根据权利要求7的方法，其中在进行步骤（a）之前清洗基体，并在步骤（a）、（b）和（c）中连续地传送该基体。

形成银膜用化学溶液和采用该化学溶液形成银膜的方法

本发明涉及在诸如玻璃类基体上沉淀银细颗粒形成银膜用化学溶液，以及在用铜膜和防腐性树脂膜涂覆生产镜面的情况下，形成上述细粒、均匀和具有良好镀银效率的银膜，本发明还涉及采用所述化学溶液制备银膜的方法。

众所周知，现有技术采用用于形成银膜常规化学溶液涂布基体，然后使该溶液组分发生反应。采用该方法，银被沉淀在基体上，形成银膜。事实上，这类化学溶液是（1）硝酸银铵溶液（ammoniac silver nitrate）和（2）还原溶液的混合物，其中还原溶液含有（a）还原剂，例如葡糖酸钠、葡糖醇、D-葡萄糖、酒石酸或甲醛，和（b）强碱组分，例如氢氧化钠或氢氧化钾。在实际应用中，是将硝酸银铵和还原溶液在基体上接触，进行反应。

但是，在简单地使这些组分接触并进行反应的情况下，镀银的速率较低，不能有效地形成银膜，也不能形成密实、均匀的银膜。另外，由于形成的银膜与玻璃基体的粘附性较弱等原因，在进行镜面产品的边加工和其他加工时，常常发生银膜与玻璃基体分离和从玻璃基体上脱落。此外，在将制成的镜面浸入或放入腐蚀性溶液或气体中测定其抗腐蚀性或将其放置在空气中时，在较短的时间内，银膜就被腐蚀掉，镜面的作用常常就不复存在。

本发明的目的是提供一种能形成密实、均匀银膜的化学溶液。

本发明的另一个目的是提供一种采用该化学溶液形成这类银膜的方法。

根据本发明，提供了一种在基体上形成银膜用的化学溶液。该化学溶液含有：（1）硝酸银铵溶液，（2）还原溶液和（3）添加剂；其中还原溶液含有还原剂和碱性组分，添加剂含有多价金属元素的化合物。在硝酸银铵溶液和还原溶液的至少一种中含有该添加剂。

根据本发明，提供了一种采用化学溶液在基体上形成银膜的方法。该方法包括：（a）使经盐酸酸化的氯化亚锡溶液与基体表面接触，由此预处理该表面；（b）使另一种硝酸银铵溶液与基体表面接触；和（c）使硝酸银铵溶液与还原溶液在基体表面接触，由此形成银膜。

正如下文将清楚说明的，根据本发明，结果表明：形成了一层密实、均匀的银膜，镀银速率得到提高，制得了高分辨率的反射镜象，银膜与玻璃基体的粘附性极好并且改善了银的抗腐蚀性。

用于形成银膜的化学溶液中的硝酸银铵溶液是指含硝酸银和氢氧化铵的水溶液，并用作所述化学溶液中的两种溶液之一．化学溶液的还原溶液是指一种水溶液，并用作化学溶液的另一溶液，所述水溶液含有（1）还原剂，例如葡糖酸钠、葡糖醇、D-葡萄糖、酒石酸或甲醛，和（2）强碱组分，例如氢氧化钠或氢氧化钾．化学溶液是硝酸银溶液和还原溶液的混合溶液，从而称为双“包装”型溶液．即，使化学溶液的硝酸银溶液和还原溶液在基体上彼此接触，由此在基体上形成一层银膜．事实上，是将硝酸银溶液和还原溶液同时喷雾在透明的基体上，例如透明玻璃基体，并在其上混合，然后通过还原反应发生银沉淀，在基体上形成一层银膜．另外，在生产镜面产品时，采用类似的化学镀方法在银膜上再形成一层铜膜，并在铜膜上覆盖一层树脂等物质的保护层制成镜面。

但是，现有技术由于在进行镀银反应时，在溶液中形成银胶体状的凝结块（称作银淤渣），因此，镀银速率降低，不能形成如上所述的密实、均匀的银膜．这是因为即使银胶体具有负表面电势，但是，该潜势是极弱的．此外，由于该银胶体在水溶液中是疏水的，因此形成凝结块．正是基于此，比表面积（表面能）下降，凝结块变得稳定．相反，本发明提供了上述化学溶液和均匀、有效形成银膜的方法，使得银膜与玻璃基体的粘附性极强等，将它们用作镜面产品时具有极好的抗腐蚀性。

如上所述，化学溶液中的硝酸银铵溶液和还原溶液至少一种含有添加剂，所述添加剂包括一种多价金属化合物，3价或3价以上为宜，例如Bi（III）、Al（III）或Fe（III）．因此，添加剂可以是这些化合物本身．化合物可选自硫酸盐、醋酸盐、硝酸盐等、氯化物、溴化物、氟化物等其他卤化物、硫化物、氢氧化物等．优选推荐使用下列金属化合物。

在本发明中，含Bi（III）金属化合物的实例包括硝酸铋、醋酸铋、氢氧化铋、碳酸铋、硫酸铋、硫化铋、氟化铋、氯化铋、溴化铋和碘化铋．这些化合物在水溶液中形成$Bi(OH)_3$胶体．该胶体具有强的正表面电势，并对具有弱负表面电势的银胶体有电吸引力，结果被吸附到银胶体的表面上．因此，银胶

体带电，带有$Bi(OH)_3$胶体的强正表面电势，相互间产生电排斥，抑制了凝结块的形成。含Al（III）金属化合物的实例还包括硫酸铝、氢氧化铝和醋酸铝。含Fe（III）金属化合物的实例还包括硫酸铁、氢氧化铁和醋酸铁。这些化合物在水溶液中形成3价或3价以上的氢氧化物，例如$Al(OH)_3$和$Fe(OH)_3$，所起的作用与上面提到的$Bi(OH)_3$相同。由于这些化合物是在pH范围较窄的水溶液中形成的，因此在制备该溶液时要注意。此外，通过对镜面或银膜进行荧光X射线分析或湿法分析等，就能容易地检测这些金属元素。

硝酸银溶液中的硝酸银浓度优选在0.01－1摩尔/升的范围内。在该范围内时，更优选约0.1摩尔/升。硝酸银溶液和/或还原溶液中的添加剂含量应该按上述硝酸银的含量和硝酸银溶液与还原溶液之比等确定。添加剂的含量按0.1摩尔硝酸银计优选为5－100毫克。添加过量的添加剂所带来的问题是镀银效率下降，形成凝结块，而使镜面质量下降。

尽管通常是使等量的硝酸银和还原溶液在基体上接触并发生反应，但是对两种溶液的比例不作特别的限制，例如硝酸银溶液与还原溶液的比例可以为（1/2）:1－1:（1/2）。

尽管对硝酸银溶液和还原溶液的反应时间不作特别的限制，但是通常为约20至约40－50秒，在此时间内反应基本完成。与镀银效率（即按单位提供的银量计镀覆在基体上的银量）相比，在镀银试验中，不使用添加剂时的效率低于40%（重量），使用添加剂时，镀银效率提高至40%（重量）或更高。

最好采用下列步骤作为适用的方法用本发明形成银膜的化学溶液在基体上形成银膜。即方法包括：首先进行预处理步骤，在预先清洗基体后，使经盐酸酸化的氯化亚锡溶液与基体表面接触。然后使与所述化学溶液不同的另一种硝酸银溶液与基体表面接触。事实上，所述另一种硝酸银溶液不含添加剂，而化学溶液则含添加剂。与上述描述不同，本发明的化学溶液还可含有另一种硝酸银。该另一种硝酸银溶液可构成用于镀银的硝酸银总量的1/100－1/10。换句话说，化学溶液的硝酸银溶液可构成用于镀银的硝酸银总量的9/10－99/100。在将另一种硝酸银溶液施加在基体上之前，最好将其稀释到硝酸银浓度为约0.01摩尔/升。在施加该另一种硝酸银溶液后，使上述化学溶液的硝酸银溶液和还原溶液同时与基体接触并发生反应，完全形成银膜。

采用上述方法可形成很均匀的银膜，尤其是在该方法中，采用现有技术的

往复式喷嘴形成银膜。尽管随着喷嘴的移动，在显微尺度下银膜的几何厚度会变得不均匀，但是，上述方法显示的作用和效果证明该问题明显得到改善。

虽然下面用几个实施例对本发明进行了说明，但是本发明不限于这些实施例。

[实施例 A1－A9，A11－A19，A21－26 和 A31－A39]

测定并观察添加剂对镀银效率、银膜密实度和银膜厚度均匀性的影响。

（银膜形成条件）

在配有镀银试验设备的传输机上传送基体，即透明玻璃基体，在用经盐酸酸化的氯化亚锡溶液预处理后，在宽度方向上往复移动一对喷枪，将本发明的硝酸银溶液和还原溶液分别通过喷嘴的端部喷雾到玻璃基体上，以使溶液发生反应而形成银膜。反应时间定为 40 秒，在经历所述时间后进行洗涤、干燥，制得试样。

银膜形成条件如下:

玻璃基体传输速率: 4.0 米/分钟

玻璃基体温度: 23±1℃

预处理: 与氯化亚锡溶液接触

银膜形成:

硝酸银溶液排放速率: 131 毫升/米^2

还原溶液排放速率: 131 毫升/米^2

另外，形成银膜用的化学溶液的组成包括下列四种情况:

情况 1: 实施例 A1－A9（向硝酸银溶液中添加添加剂（硝酸铋）的情况）

A）硝酸银溶液

总量为 1000 毫升的水溶液含有 12 克硝酸银和 21 毫升 28%（重量）氢氧化铵，接着如表 1 所示添加硝酸铋添加剂，添加量为 0－200 毫克。

B）还原溶液

总量为 1000 毫升的水溶液含有 0.015 摩尔的葡糖酸钠和 8.4 克氢氧化钠。

情况 2: 实施例 A11－A19（向还原溶液中添加添加剂（硝酸铋）的情况）

A）硝酸银溶液

总量为 1000 毫升的水溶液含有 12 克（0.07 摩尔）硝酸银和 21 毫升 28%（重量）氢氧化铵。

B）还原溶液

总量为1000毫升的水溶液含有0.015摩尔的葡糖酸钠和8.4克氢氧化钠，接着如表2所示添加硝酸铋添加剂，添加量为0－200毫克．实际上，实施例A11与A1相同．

情况3: 实施例A21－A26（向还原溶液中添加添加剂（各种铋化合物）的情况）

A）硝酸银溶液

总量为1000毫升的水溶液含有12克（0.07摩尔）硝酸银和21毫升28%（重量）氢氧化铵．

B）还原溶液

总量为1000毫升的水溶液含有0.015摩尔的葡糖酸钠和8.4克氢氧化钠，接着如表3所示分别添加20毫克硝酸铋、醋酸铋、氢氧化铋、碳酸铋、硫酸铋和硫化铋添加剂．

情况4: 实施例A31－A39（向还原溶液中添加添加剂（各种金属化合物）的情况）

A）硝酸银溶液

总量为1000毫升的水溶液含有12克（0.07摩尔）硝酸银和21毫升28%（重量）氢氧化铵．

B）还原溶液

总量为1000毫升的水溶液（还原溶液的pH: 6－13）含有0.015摩尔的D-葡萄糖还原剂和0－8.4克氢氧化钠，接着如表4所示分别添加20毫克硝酸铋、硫酸铝和硫酸铁添加剂．

（试验和测定方法）

用上述化学溶液，在上述条件下形成银膜，接着对制得的试样进行下列试验．

测定镀银效率: 根据银膜厚度计算的镀银量/供银量的比率测定镀覆银的重量百分比．结果示于表1－4中．

观察镀银状态: 采用扫描电子显微镜观察镀银状态（细度和密实度）．结果示于表1－3中．例如，如表1所示，将每个实施例A2－A9的镀银状态与作为标准的实施例A1进行对比．

观察膜厚不均匀性：在暗室内，将光照射在沉积了银膜的玻璃基体的背面，接着根据透射光观察膜厚的不均匀性。结果示于表1－3中。例如，如表1所示，将各实施例A2－A9的膜厚不均匀性与作为标准的实施例A1进行对比。

另外，在情况4（表4）中，测定加添加剂情况下和不加添加剂情况下的镀银效率差（用重量%表示），结果示于表中。

表1

实施例序号	添加剂类型	加添加剂的溶液	添加剂用量毫克*1	镀银效率重量%*2	观察的镀银状态*3	膜厚不均匀性*4
A1	无	……	0	38	标准	标准
A2	硝酸铋	硝酸银溶液	5	40	比A1密实	比A1均匀
A3	同上	同上	10	43	比A1密实	比A1均匀
A4	同上	同上	20	49	比A1密实	比A1均匀
A5	同上	同上	40	56	比A1密实	比A1均匀
A6	同上	同上	80	50	与A1相同	比A1均匀
A7	同上	同上	100	45	与A1相同	与A1相当
A8	同上	同上	120	39	比A1多孔	与A1相当
A9	同上	同上	200	28	比A1多孔	均匀性比A1差一些

*1: 每0.1摩尔硝酸银添加的量

*2: 镀银量/供银量

*3: 采用扫描电子显微镜观察镀银状态（细度和密实度）

*4: 在暗室中根据透射光观察的膜厚不均匀性

表 2

实施例序号	添加剂类型	加添加剂的溶液	添加剂用量毫克*1	镀银效率重量%*2	观察的镀银状态*3	膜厚不均匀性*4
A11	无	……	0	38	标准	标准
A12	硝酸铋	还原溶液	5	42	比 A11 密实	比 A11 均匀
A13	同上	同上	10	49	比 A11 密实	比 A11 均匀
A14	同上	同上	20	57	比 A11 密实	比 A11 均匀
A15	同上	同上	40	51	比 A11 密实	比 A11 均匀
A16	同上	同上	80	43	与 A11 相同	与 A11 相当
A17	同上	同上	100	40	与 A11 相同	与 A11 相当
A18	同上	同上	120	29	比 A11 多孔	均匀性比 A11 差一些
A19	同上	同上	200	12	比 A11 多孔	均匀性比 A11 差一些

*1: 每 0.1 摩尔硝酸银添加的量

*2: 镀银量/供银量

*3: 采用扫描电子显微镜观察镀银状态（细度和密实度）

*4: 在暗室中根据透射光观察的膜厚不均匀性

表3

实施例序号	添加剂类型	加添加剂的溶液	添加剂用量毫克*1	镀银效率重量%*2	观察的镀银状态*3	膜厚不均匀性*4
A21	硝酸铋	还原溶液	20	57	标准	标准
A22	醋酸铋	同上	20	55	与A21相同	与A21相同
A23	氢氧化铋	同上	20	56	与A21相同	与A21相同
A24	碳酸铋	同上	20	53	与A21相同	与A21相同
A25	硫酸铋	同上	20	54	与A21相同	与A21相同
A26	硫化铋	同上	20	51	与A21相同	与A21相同

*1: 每0.1摩尔硝酸银添加的量

*2: 镀银量/供银量

*3: 采用扫描电子显微镜观察镀银状态（细度和密实度）

*4: 在暗室中根据透射光观察的膜厚不均匀性

表4

还原溶液中的氢氧化钠量（pH）	镀银效率改变（加添加剂的镀银效率和不加添加剂的镀银效率之间的差值）（按重量%计的差）		
	添加硝酸铋*[实施例号]	添加硫酸铝*[实施例号]	添加硫酸铁*[实施例号]
8.4克/1000毫升（13）	[A31]+11	[A34]±0	[A37]±0
0.8克/1000毫升（12）	[A32]+12	[A35]±0	[A38]+5
0克/1000毫升（6）	[A33]+6	[A36]+4	[A39]+6

*在所有情况下添加量为20毫克/0.1摩尔硝酸银

（试验结果）

如表1所示，当向硝酸银溶液中添加的硝酸铋的量在5－100毫克范围内时，获得的镀银效率为40%（重量）或40%以上．该镀银效率的水平超过不加添加剂（实施例A1）的水平．另外，镀银状态（膜密实度）和膜厚均匀性都相当于或超过不加添加剂时的情况．即，加入的硝酸铋的量按每0.1摩尔硝酸

银计优选在5－100毫克范围内，更优选在20－80毫克范围内，特别优选约40毫克。

如表2所示，当向还原溶液中添加的硝酸铋的量在5－100毫克范围内时，获得的镀银效率为40%（重量）或以上。该镀银效率的水平超过不加添加剂（实施例A11）的情况。另外，镀银状态（膜密实度）和膜厚均匀性都与不加添加剂的情况相当或超过不加添加剂的情况。即，加入的硝酸铋的量按每0.1摩尔硝酸银计优选在5－100毫克范围内，更优选在10－40毫克范围内，特别优选约20毫克。

另外，尽管向还原溶液中添加硝酸铋而不是向硝酸银溶液中添加硝酸铋的结果证明在经济上是切实可行的，因为用较少量的硝酸铋可获得令人满意的结果，但是其原因尚未被充分确定。

如表3所示，镀银效率大致为51－57%（重量），即便改变添加剂的类型（铋化合物）。这是因为添加的所有铋化合物都证明其具有在溶液中形成$Bi(OH)_3$胶体的类似效果。

如表4所示，与未加添加剂的情况相比，在任何pH值情况下（pH6、12和13），添加硝酸铋提高了镀银效率。例如，根据实施例A31，与未加添加剂的情况相比，添加11%（重量）硝酸铋在pH为13时提高了镀银效率。添加硫酸铝在pH为6时提高了镀银效率，而添加硫酸铁在pH为6和12时提高了镀银效率。因此，可见硝酸铋可提高试验的任何pH值下的镀银效率，而硫酸铝和硫酸铁与硝酸铋相比仅在有限的pH值下提高镀银效率。

在银镜反应中，一般所使用的溶液的pH值大约为13，在这种溶液中，含Bi(III)离子的化合物如硝酸铋，都是特别有效的。

[实施例B]

在第一步中，仅向玻璃基体上喷雾硝酸银溶液，在第二步中，喷雾本发明的硝酸银溶液和还原溶液，形成银膜。然后测定银膜试样，观察镀银效率和膜厚不均匀性。

（银膜形成条件）

采用上述实施例A1－A39类似的步骤，在传输机上传送透明玻璃基体，用经盐酸酸化的氯化亚锡溶液喷雾玻璃基体，进行预处理。在用用于形成银膜化学溶液进行预处理的第一步中，将如下描述的稀释到10倍硝酸银溶液的十分

之一喷雾到玻璃基体上，同时在宽度方向上分别移动喷枪，接着在第二步，将剩余量的硝酸银溶液和还原溶液分别喷雾到玻璃基体上，同时在宽度方向上往复式地移动一对喷枪，形成银膜试样．下面列出了银膜形成条件:

玻璃基体传输速率: 4.0 米/分钟

玻璃基体温度: 23±1℃

预处理: 与经盐酸酸化的氯化亚锡溶液接触

银膜形成: 分两步形成

另外，下面分别示出了第一步和第二步中化学溶液的组成。

第一步化学溶液的组成

硝酸银溶液: 总量为 1000 毫升的水溶液中含 1.2 克（0.007 摩尔）硝酸银和 2.1 毫升 28%（重量）氢氧化铵．每 1 平方米喷雾的硝酸银溶液量为 96 毫升．

第二步化学溶液的组成

A）硝酸银溶液

总量为 1000 毫升的水溶液中含 12 克（0.07 摩尔）硝酸银和 21 毫升 28%（重量）氢氧化铵．每 1 平方米喷雾的硝酸银溶液量为 131 毫升．

B）还原溶液

总量为 1000 毫升的水溶液中共添加并含有 0.015 摩尔葡糖酸钠、8.4 克氢氧化钠和 20 毫克硝酸铋（每 0.1 摩尔硝酸银）添加剂．每 1 平方米喷雾的硝酸银溶液量为 131 毫升．

[参照实施例 B]

在该参照实施例中，未分离硝酸银溶液．因此，省去了仅在第一步中的喷雾硝酸银的步骤．按与实施例 B 相同的方法进行其余处理，形成银膜．

（试验方法）

按与实施例 A1－A39 相同的方法测定实施例 B 和参照实施例 B 的镀银效率并观察银膜厚度的不均匀性．结果示于表 5 中．

表5

	镀银效率%（重量）*1	膜厚不均匀性*2
实施例B	56	*与参照实施例B相比往复移动喷枪引起的膜厚不均匀性和斑点膜厚的不均匀性得到明显改善
参照实施例B	57	*存在因往复移动喷枪引起的膜厚不均匀性 *斑点膜厚不均匀性明显

*1: 镀银量/供银量

*2: 在暗室中用透射光观察的膜厚不均匀性

如表5所示，实施例B的镀银效率几乎与参照实施例B无任何区别，所获得的镀银效率都在约55%．此外，根据用透射光观察到的银膜厚度的不均匀性，尽管在参照实施例B中观察到设想是因往复移动喷枪引起的膜厚不均匀性和斑点膜厚不均匀性，但是在实施例B中，该膜厚不均匀性得到明显改善，相应的，具有较高的分辨光反射性能。

[实施例C]

在采用正式的镜面生产装置形成层状银－铜膜后，测定银膜的粘附强度。

（形成银膜）

向玻璃基体上喷雾经盐酸酸化的氯化亚锡预处理剂溶液。在用用于形成银膜的化学溶液进行处理的第一步中，向玻璃基体喷雾十分之一已经稀释到10倍的硝酸银溶液，同时按与实施例B相同的方式在宽度方向上往复移动喷枪，接着在第二步中，向玻璃基体上分别喷雾本发明剩余量的硝酸银溶液和还原溶液，同时在宽度方向上往复移动一对喷枪，控制喷雾过程，以便该膜含850－900毫克/米^{2}的银（在玻璃基体的表面上），形成银膜。

此外，下面示出了第一步和第二步中各种化学溶液的组成。

第一步中化学溶液的组成

硝酸银溶液：总量为1000毫升的水溶液中含1.2克（0.007摩尔）的硝酸银和2.1毫升28%（重量）的氢氧化铵。

第二步中化学溶液的组成和配制

A）硝酸银溶液

总量为1000毫升的水溶液含有12克（0.07摩尔）硝酸银和21毫升28%（重量）氢氧化铵。

B）还原溶液

总量为1000毫升的水溶液含有0.015摩尔的葡糖酸钠和8.4克氢氧化钠和20毫克硝酸铋添加剂（按每0.1摩尔硝酸银计）.

（形成铜膜）

在洗涤上述银膜后，采用喷枪在宽度方向上往复移动，向银膜表面上喷雾主要由铁粉组成的还原溶液和含硫酸铜的铜溶液。另外，控制溶液条件和喷雾过程，以形成300－350毫克铜/米^2（在基体表面上）。接着在用水漂洗后，干燥基体，制得铜膜（保护膜）.

[参照实施例C]

对于该参照实施例，在按与实施例C类似的第一步和第二步中形成银膜(但在第二步中未向化学溶液中混入添加剂)，然后按与实施例C相同的方式形成铜膜（保护膜）。然后将制成的层状膜与实施例C进行对比.

（粘附强度试验方法）

取一块25×100毫米，厚度为80微米的四氟乙烯带（Chuko化学工业公司)，用硅酮将它们粘附到上述铜保护膜上。将带的一端固定到拉力测定仪上，以50毫米/分钟的恒定速度拉被固定的带的一端。测定从玻璃基体表面上剥离铜膜所需的负荷。该负荷作为铜膜和玻璃基体之间的粘附强度。另外，在表6中，用该测定值除以带宽(25毫米)，表示了每厘米的粘附强度，单位为gf/cm.

表6

	玻璃/银膜粘附强度
实施例C	288gf/cm
参照实施例C	185gf/cm

在表6中，可以看出加添加剂（硝酸铋）时玻璃基体和银膜之间的粘附强度比未加添加剂时的增加了约1.5倍.

[实施例D]

采用正式的镜面生产装置按与实施例C相同的方式形成层状银－铜膜，接着形成背面涂覆膜，制备镜面试样。将镜面试样浸渍在各种物质中和进行暴露进行银膜的耐腐蚀试验.

（制备镜面试样）

按与实施例C完全相同的方式形成层状银－铜膜。在用水漂洗和干燥后，

用流涂器涂覆醇酸树脂（Kawakami Paint 公司），以便干燥后的铜保护膜上涂层厚度为 50 微米。然后在 120℃下烘烤玻璃基体 3 分钟，获得镜面试样。然后对这些试样进行各种银膜腐蚀试验。

[参照实施例 D]

在该参照实施例中，按与实施例 C 类似的方式在第一步和第二步中形成层状银－铜膜（尽管形成该银膜时未向化学溶液中加添加剂），在形成背面涂覆膜后，制备对比镜面试样。

（银膜腐蚀试验）

试验是按照下列描述的试验方法进行的。

热自来水试验：当将镜面连续地浸入 60℃的热自来水中 10 天然后取出，测定镜面的周边发生银膜腐蚀（卷边或黑边）的镜面边缘的最大深度。

盐酸浸渍试验：

当将镜面连续地浸入 30℃、1%（重量）盐酸（试剂品质 1）中 72 小时时，测定镜面的周边发生卷边时镜面边缘的最大深度。

铜促进的醋酸盐喷雾（CASS）试验：在指定条件下，用预定浓度的 CASS 试验溶液（含氯化钠、氯化铜和醋酸，制成 pH3.0－3.1）连续地喷雾镜面 240 小时后，测定镜面周边发生卷边的最长深度，按照国际标准 ISO3770－1976 规定的方法测定。防腐试验结果示于表 7 中。

表 7

	防腐试验（卷边时的最大深度）		
	热自来水试验	盐酸浸渍试验	CASS 试验
实施例 D	0.31 毫米	3.2 毫米	0.38 毫米
参照实施例 D	0.41 毫米	7.1 毫米	0.61 毫米

（试验结果）

如表 7 所示，所进行的所有试验中，实施例 D 银膜发生腐蚀的最大深度比参照实施例 D 的浅，表明：银膜的防腐性得到改善。

1999 年 2 月 10 提出的日本专利申请号 11－32276 的整个文本，包括说明书、权利要求书和摘要引入本文作为参考。