



(19) Republik
Österreich
Patentamt

(11) Nummer:

AT 405 281 B

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 2163/91

(51) Int.CI.⁶ : C03C 17/36
C03C 17/38

(22) Anmeldetag: 30.10.1991

(42) Beginn der Patentdauer: 15.11.1998

(45) Ausgabetag: 25. 6.1999

(30) Priorität:

3.11.1990 GB 9023949 beansprucht.
16. 4.1991 GB 9108009 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:

DE 822715C

(73) Patentinhaber:

GLAVERBEL
B-1170 BRÜSSEL (BE).

(72) Erfinder:

SERVAIS ALBERT
GERPINNES (BE).
DAUBY CHRISTIAN
GERPINNES (BE).
SOMERHAUSEN BERNARD
NIVELLES (BE).

(54) REFLEKTIERENDE ERZEUGNISSE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DERSELBEN

(57) Ein reflektierendes Erzeugnis wie ein Spiegel oder eine transparente Energieschutzplatte umfaßt einen reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage. Der Metallüberzug umfaßt eine reflektierende Schicht von Silber und wurde mit einer Lösung behandelt, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III). Eine solche Behandlung liefert Schutz des reflektierenden Überzuges gegen Korrosion.

B

AT 405 281

Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht auf einer Oberfläche der Unterlage gebildet wird.

- Ein solcher Metallüberzug kann in Form eines Musters abgeschieden sein, um ein dekoratives 5 Erzeugnis zu bilden, jedoch bezieht sich die Erfindung insbesondere auf Glasunterlagen mit einem kontinuierlichen reflektierenden Überzug. Der Überzug kann auf eine Unterlage in jeder beliebigen Form aufgebracht werden, z.B. auf ein künstlerisches Objekt, um irgend eine gewünschte dekorative Wirkung zu erzielen, jedoch wird in Betracht gezogen, daß die Erfindung die größte Anwendung findet, wenn der Überzug auf eine Glasscheibe als Unterlage aufgebracht wird.

- 10 Die Erfindung betrifft weiters ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf eine Glasscheibe ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht als transparenter Überzug aufgebracht wird, wobei die Scheibe im mit einer reflektierenden Silberschicht als transparenter Überzug aufgebracht wird, wobei die Scheibe im Abstand von wenigstens einer anderen Glasscheibe gehalten wird, um eine hohle Verglasungseinheit zu 15 bilden und der Metallüberzug innerhalb der Verglasungseinheit angeordnet ist. Der reflektierende Überzug kann so dünn sein, daß er transparent ist. Glasscheiben mit transparenten reflektierenden Überzügen sind unter anderem brauchbar als Sonnenschutzscheiben oder als Scheiben geringer Emission (bezüglich Infrarotstrahlung).

- 15 Alternativ kann der Überzug voll reflektierend sein und somit einen Spiegelüberzug bilden. Solch ein Spiegel kann eben oder gekrümmt sein. Die Erfindung betrifft unter anderem ein Verfahren zur Herstellung 20 eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf eine Glasscheibe ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht als ein opaker Überzug zur Bildung eines Spiegels aufgebracht wird.

- 25 In der DE-822 715 C werden Spiegel beschrieben, die eine metallische Schutzschicht aufweisen, zum Beispiel eine Schutzschicht, die durch Vakuumabscheidung gebildet wird. Diese Schutzschicht wird von atmosphärischen Einwirkungen durch Einschluß zwischen zwei Platten geschützt, wobei mindestens eine 30 Platte transparent ist. Die Platten können entweder Glas- oder Plastikplatten sein. Ein Schutz vor Korrosion wird durch Verschweißen der Ränder der beiden Platten erzielt, wobei ein Hohlraum gebildet wird, der die Schutzschicht vor Einwirkungen aus der Atmosphäre schützt.

- 35 Reflektierende Metallüberzüge, z.B. aus Silber, werden leicht durch atmosphärische Verunreinigungen angegriffen mit dem Ergebnis, daß die Silberschicht stumpf wird, so daß die erforderlichen Eigenschaften dieser Schicht verloren gehen. Es ist demgemäß bekannt, Schutzschichten auf eine solche Silberschicht aufzubringen, wobei die Art der Schutzschicht durch die erforderlichen Eigenschaften der beschichteten Unterlage und durch die Kosten bestimmt wird. Z.B. können transparente Silberschichten, wie sie in 40 Sonnenschutzüberzügen benutzt werden, gegen Korrosion geschützt werden, indem man sie mit einer oder mehreren transparenten Metalloxidschichten überschichtet. Solche Silberschichten werden oft durch Vakuumabscheidung gebildet. Die Erfindung betrifft in einem weiteren Aspekt ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf einer Oberfläche der Unterlage ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht durch Vakuumabscheidung gebildet wird. Die Schutzschicht oder Schutzschichten wird oder werden ebenfalls durch Vakuumabscheidung gebildet, oft in der gleichen Vorrichtung, um das Risiko der Schädigung der Silberschicht zu vermeiden. Solche Schutzschichten sind teuer in der Herstellung.

45 Auf der Vorderseite versilberte Spiegel können in der gleichen Weise geschützt werden.

- Rückseitig versilberte Spiegel können durch eine oder mehrere opake Schichten geschützt werden, da die optischen Eigenschaften auf der Rückseite eines Spiegels großenteils gleichgültig sind und diese Seite 50 gewöhnlich ohnehin in irgendeiner Art von Spiegelhalterung vor Sicht geschützt ist.

- Gemäß klassischen Methoden werden Spiegel hergestellt, indem eine Glasplatte sensibilisiert, eine Silberlösung zur Bildung der reflektierenden Silberschicht aufgebracht, diese Silberschicht mit einer Schutzschicht aus Kupfer überschichtet wird und dann die Kupferschicht angestrichen wird, um einen fertigen Spiegel zu bilden. Die Erfindung betrifft weiters unter anderen ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf einer sensibilisierten Oberfläche der Unterlage unter Verwendung von wenigstens einer Metallisierungslösung ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht aufgebracht wird.

- 55 Der Zweck der Kupferschicht besteht darin, das Blindwerden der Silberschicht zu verzögern. Die Kupferschicht selbst ist durch die Anstrichschicht vor Abrieb und Korrosion geschützt.

- Von den verschiedenen Anstrichrezepten, die zum Schutz eines Spiegels verwendet werden können, 55 enthalten diejenigen, welche den besten Schutz gegen Korrosion der Kupferschicht liefern, Bleipigmente. Leider sind Bleipigmente toxisch und von ihrer Verwendung wird aus Gründen des Umweltschutzes und der Gesundheit in zunehmendem Maß Abstand genommen.

Die vorliegende Erfindung stammt aus Untersuchungen des Problems, eine andere einfache und wirksame Weise zum Schutz einer Silberschicht gegen Korrosion zu finden.

Die vorliegende Erfindung liefert ein Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses, das einen reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage aufweist, wobei das Verfahren dadurch gekennzeichnet ist, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird, und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

Es wurde festgestellt, daß dem Metallüberzug eines reflektierenden Erzeugnisses gemäß der Erfindung ein hohes Maß an Schutz gegen Korrosion durch die Behandlung mit dieser Behandlungslösung verliehen wird. Das Verfahren zur Herstellung eines solchen reflektierenden Erzeugnisses kann auch sehr einfach und wirtschaftlich durchzuführen sein.

Ein solches Erzeugnis kann gegen Abrieb in jeder zweckmäßigen Weise geschützt werden. Z.B. können frontversilberte gekrümmte Spiegel, die Teil eines katadioptrischen Linsensystems bilden, gegen Abrieb durch andere Linsenkomponenten geschützt werden. In einem solchen Fall kann der Hauptvorteil der Erfindung darin liegen, den Spiegel gegen Anlaufen bzw. Trüben während der Zeitspanne zwischen der Herstellung und seines Erbaus in die Linsen zu schützen, obwohl die Behandlung gemäß der Erfindung auch wertvoll ist, wenn das Linsensystem nicht hermetisch abgeschlossen ist oder falls eine solche Abdichtung versagt.

Dabei kann der Metallüberzug als transparenter Überzug auf eine Glasscheibe aufgebracht werden, wobei die Scheibe im Abstand von wenigstens einer anderen Glasplatte gehalten wird, um eine hohle Verglasungseinheit zu bilden und der Metallüberzug innerhalb der Verglasungseinheit angeordnet ist. Dabei ist der Silberüberzug gegen Abrieb durch seinen Einschluß in der hohlen Verglasungseinheit geschützt und die Behandlung gemäß der Erfindung dient dazu, diesen Überzug gegen Korrosion zu schützen bevor er in die Verglasungseinheit eingebracht wird und falls die hermetische Abdichtung (falls vorhanden) dieser Einheit versagt. Solche Einheiten sind wertvoll zur Verminderung der Emission von Infrarotstrahlung und/oder für Sonnenschutzzwecke.

Der Metallüberzug kann jedoch auch auf eine Glasscheibe als opaker Überzug zur Bildung eines Spiegels aufgebracht werden. Solche Spiegel sind brauchbar für viele Zwecke, z.B. als gewöhnliche ebene Haushaltsspiegel oder als Rückspiegel für Motorfahrzeuge.

Bei der Herstellung von rückseitig versilberten Spiegeln wird mit besonderem Vorteil der mit der Lösung behandelte Metallüberzug mit einer Schutzschicht eines Anstrichmittels bedeckt. Bei solchen Ausführungsformen wird dem Metallüberzug Schutz gegen Korrosion durch die erfindungsgemäße Behandlung und Schutz gegen Abrieb durch den Anstrich verliehen.

Mit besonderem Vorteil wird dabei, der mit der Lösung behandelte Metallüberzug vor dem Aufbringen des Anstriches mit einem Silan kontaktiert. Das Kontaktieren des Metallüberzuges mit einem Silan vor dem Anstrich kann die Haftung des Anstriches an dem behandelten Metallüberzug begünstigen und so die Beständigkeit des reflektierenden Erzeugnisses gegen Abrieb und Korrosion verbessern.

Vorzugsweise ist aus gesundheitlichen Gründen der Anstrich praktisch bleifrei.

Bei einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung, insbesondere denjenigen, bei welchen der reflektierende Metallüberzug transparent ist, wird dieser Metallüberzug durch Vakuumabscheidung aufgebracht. Dies ist zugegebenermaßen eine ziemlich teure Art der Bildung eines solchen Überzugs, hat jedoch den Vorteil, daß man eine sehr feine Kontrolle über die Dicke und die Gleichmäßigkeit der Dicke dieses Überzugs hat und sie gestattet auch die Bildung von transparenten Überzügen hoher Qualität und von sehr dünnen Überzügen, z.B. Überzügen mit einer Dicke im Bereich von 8 nm bis 30 nm, die sehr gute Eigenschaften zur Verwendung als Solarabschirmung (Sonnenschutz) und/oder Überzüge mit sehr geringer Emission haben.

Bei der erfindungsgemäßen Herstellung eines reflektierenden Überzugs in der Ausführungsform als Spiegel mit rückseitiger Versilberung ist das Vorliegen einer Kupferschicht auf der reflektierenden Silberschicht, wie dies bei klassischen Spiegelherstellungsverfahren erforderlich ist, nicht wesentlich. Dies hat wirtschaftliche Vorteile, da die bei klassischen Spiegelherstellungsverfahren erforderliche Verkupferungsstufe wegfällt, wodurch man Material und Herstellungszeit spart. Es ist außerordentlich überraschend, daß das Kontaktieren einer Silberschicht mit einer Behandlungslösung gemäß der Erfindung und dann das Anstreichen der Silberschicht gegen Korrosion und Abrieb ebenso gut schützen kann wie die klassische Kupferschicht, die dann mit einer Anstrichfarbe angestrichen wird, die ein Pigment auf Bleibasis enthält.

Der Metallüberzug kann jedoch aus der reflektierenden Silberschicht und einem dünnen Überzugsfilm aus Kupfer hergestellt werden. Ein solcher Film kann Kupfer in einer Menge von größtenteils 300 mg/m² aufweisen. Man hat gefunden, daß das Vorliegen einer solchen dünnen Kupferschicht verbesserte Ergebnisse liefert, wenn das reflektierende Erzeugnis gewissen beschleunigten Alterungstests unterzogen

wird, wie sie für die Prüfung auf Beständigkeit gegen Säureangriff entwickelt wurden. Dies ist außerordentlich überraschend, da auch festgestellt wurde, daß das Vorliegen einer ziemlich dicken Kupferschicht, z.B. einer Schicht mit Kupfer in einer Menge von 600 mg/m², dazu neigt, die Schutzbehandlung gemäß der Erfindung unwirksam oder wenigstens unvorhersehbar zu machen. Selbstverständlich sind solche Ausführungsformen wirtschaftlich nicht so vorteilhaft wie diejenigen, bei welchen kein Kupferfilm gebildet wird. Wie jedoch schon angegeben wurde, gibt das Vorliegen einer dünnen Kupferschicht überraschende Ergebnisse bezüglich der Beständigkeit gegen gewisse beschleunigte Alterungsprüfungen.

5 Insbesondere bei der Herstellung von Metallüberzügen, welche als opake Überzüge, z.B. zur Herstellung eines Spiegels, auf eine Glasscheibe aufgebracht werden, kann der Metallüberzug auf eine sensibilisierte Oberfläche der Unterlage unter Verwendung von wenigstens einer metallisierenden Lösung aufgebracht werden. Die Ausscheidung eines Metallüberzugs aus einer Metallisierungslösung ist sehr viel billiger als durch andere Arbeitsweisen, wie z.B. Vakuumabscheidung.

10 Die Schutzbehandlung sollte auf den Metallüberzug sobald wie möglich nach dessen Ausscheidung angewandt werden, um die günstigste Wirkung zu erzielen. Im Falle eines Metallüberzugs, der aus einer oder mehreren Metallisierungslösungen abgeschieden ist, kann die Behandlung auf eine warme und 15 trockene Lage von Metall angewandt werden, d.h. auf eine Metallschicht, nachdem diese Metallschicht gebildet, gespült und dann getrocknet wurde, z.B. bei etwa 60 °C oder sie kann auf eine nasse Schicht von Metall bei Umgebungstemperatur angewandt werden, d.h. direkt nach dem Spülen des frisch gebildeten 20 Metallüberzugs. Die erhaltenen Ergebnisse sind äquivalent, jedoch aus Gründen der Schnelligkeit und der Herstellungskosten wird, nachdem der frisch gebildete Metallüberzug gespült wurde, das erfindungsgemäß Verfahren mit Vorzug so durchgeführt, daß der Metallüberzug mit der Behandlungslösung in Kontakt gebracht wird, während er noch feucht ist.

25 Die Behandlungslösung kann eine wässrige Lösung eines Bromids, Jodids oder Acetats sein, jedoch ist mit besonderem Vorteil die Behandlungslösung eine wässrige Lösung von Chlorid oder Sulfat. Solche Lösungen sind leicht zu handhaben und geben sehr gute Ergebnisse, um dem Metallüberzug Korrosionsbeständigkeit zu verleihen.

30 Es ist besonders überraschend, daß ein guter Schutz einer Silberschicht erzielt werden kann, die durch eine Vakuumabscheidungstechnik gebildet ist, indem man sie mit einer wässrigen Lösung gemäß der Erfindung behandelt. Es wurde gefunden, daß solche Schichten im allgemeinen hydrophober Natur sind und es wäre zu erwarten, daß es nicht möglich oder wenigstens sehr schwierig wäre, eine gleichmäßige und 35 wirksame Behandlung einer solchen Silberschicht in wirtschaftlicher Weise zu erzielen.

Bei einigen bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält diese Behandlungslösung zusätzlich Ionen von Sn(II). Lösungen von Zinn(II)salzen sind besonders wirksam, um gute Korrosionsbeständigkeit zu 35 verleihen und ein reflektierendes Erzeugnis, wie ein Spiegel, der mit einer Lösung mit einem Gehalt an Sn(II)-Ionen behandelt ist, kann gegen Korrosion und Abrieb so gut oder sogar besser geschützt werden als ein Spiegel, der nach einem klassischen Verfahren hergestellt ist.

40 Die Lösungen dieser Salze können sehr wirtschaftlich angewandt werden. Nur einige mg/m² Zinn, das als Lösung auf das reflektierende Erzeugnis gesprührt wurde, reichen um guten Schutz zu verleihen und es wird in Betracht gezogen, daß das Sprühen von Mengen von mehr als 1500 mg/m² keine entsprechende Zunahme im Korrosionsschutz bringt. Tatsächlich kann die Anwendung größerer Mengen eine nachteilige Wirkung haben, da sie die Haftung zwischen dem reflektierenden Überzug und dem Anstrich, der anschließend aufgebracht werden soll, vermindern kann.

45 Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung werden nun durch die folgenden Beispiele beschrieben.

45 Beispiel 1

Spiegel gemäß der Erfindung wurden auf einer klassischen Spiegelfertigungsstraße hergestellt. Glasscheiben wurden poliert und unter Verwendung einer Lösung von Zinn(II)chlorid in üblicher Weise sensibilisiert. Die Scheiben wurden dann mit einer klassischen Versilberungslösung besprührt, die ein Silbersalz und ein Reduktionsmittel enthält, wobei die Sprühmenge derart war, daß man auf jeder Glasscheibe eine Schicht bildete, die Silber in einer Menge von etwa 1000 mg/m² enthielt. Das versilberte Glas wurde dann gespült und bei etwa 60 °C getrocknet. Das Glas wurde dann senkrecht gestellt und eine angesäuerte wässrige Lösung, die 83 mg Aluminiumchlorid pro Liter enthielt, wurde darüber gegossen. Das Glas wurde gespült, getrocknet und dann in zwei Schichten auf eine Gesamtdicke von etwa 50 µm bestrichen. Die verwendeten Anstrichmittel, beide von Merckens, waren ein Alkyd-Acrylharz für den ersten Anstrich und ein Alkydharz für den zweiten Anstrich.

50 Auf diese Weise hergestellte Spiegel wurden verschiedenen beschleunigten Alterungstests unterzogen.

Ein Anzeichen der Beständigkeit gegen Alterung des Spiegels, der einen Metallfilm aufweist, kann erzielt werden, indem man ihn in einem mit Kupfer beschleunigten Essigsäure-Salzsprühtest unterwirft, der als CASS-Test bekannt ist. Dabei wird der Spiegel in eine Prüfkammer bei 50 °C eingesetzt und der Wirkung eines Nebels ausgesetzt, der durch Sprühen einer wäßrigen Lösung erzeugt wird, die 50 g/l NaCl, auf zwischen 3,0 und 3,1 zu bringen. Dieser Test ist ausführlich im International Standard ISO 3770-1976 beschrieben. Die Spiegel können der Wirkung des Salznebels können für verschiedene Zeitspannen ausgesetzt werden, worauf die reflektierenden Eigenschaften des künstlich gealterten Spiegels mit den

- 5 0,2 g/l wasserfreies Kupfer-I-chlorid und ausreichend Eisessig enthält, um das pH der gesprühten Lösung zwischen 3,0 und 3,1 zu bringen. Dieser Test ist ausführlich im International Standard ISO 3770-1976 beschrieben. Die Spiegel können der Wirkung des Salznebels können für verschiedene Zeitspannen ausgesetzt werden, worauf die reflektierenden Eigenschaften des künstlich gealterten Spiegels mit den 10 reflektierenden Eigenschaften des frisch hergestellten Spiegels verglichen werden. Es wurde gefunden, daß gegenüber Altern liefert. Der CASS-Test wurde an Spiegelscheiben von 10 cm im Quadrat durchgeführt und einer mikroskopischen Prüfung unterzogen. Das hauptsächlich sichtbare Auftreten von Korrosion ist ein Dunkelwerden der Silberschicht und das Abschälen des Anstriches um die Ränder des Spiegels. Das 15 Ausmaß der Korrosion wird an fünf regelmäßig liegenden Stellen an jedem der zwei gegenüberliegender Ränder der Scheibe festgestellt und das Mittel dieser zehn Messungen wird berechnet. Man kann auch die am Rand der Scheibe erfolgende Maximalkorrosion messen, um ein Ergebnis zu erhalten, das wiederum am Mikrometern gemessen wird.

Ein zweites Anzeichen für die Beständigkeit eines Spiegels gegen Alterung, der einen Metallfilm

- 20 aufweist, kann man angeben, indem man ihn einem Salznebeltest unterwirft, der darin besteht, den Spiegel in einer auf 35 °C gehaltenen Kammer der Wirkung eines Salznebels auszusetzen, der durch Versprühen einer wäßrigen Lösung gebildet wird, welche 50 g/l NaCl enthält. Es wurde gefunden, daß eine Expositionszeit von 480 Stunden bei einem Salznebeltest eine brauchbare Anzeige der Beständigkeit eines Spiegels gegen Altern liefert. Der Spiegel wird wieder einer mikroskopischen Prüfung unterworfen und die am Rand 25 der Scheibe auftretende Korrosion wird gemessen, um ein Ergebnis in Mikrometer zu erzielen, in der gleichen Weise wie beim CASS-Test.

Spiegelscheiben von 10 cm im Quadrat, die nach Beispiel 1 hergestellt waren, wurden nach beiden obigen Tests untersucht, zusammen mit Testproben die nicht erfindungsgemäß hergestellt waren. Testprobe 1 war wie in Beispiel 1 angegeben hergestellt mit der Ausnahme, daß die Aluminiumchlorid-

- 30 behandlung dieser Silberschicht weggelassen wurde und eine Verkupferungslösung herkömmlicher Zusammensetzung vor dem Spülen und Trocknen auf die Silberschicht gesprührt wurde, um eine Schicht zu bilden, die Kupfer in einer Menge zu 300 mg/m² enthielt und dann angestrichen wurde. Die Silber- und Anstrichsschichten wurden wie in Beispiel 1 beschrieben aufgebracht.

35 Die Ergebnisse der zwei Alterungsprüfungen auf den Spiegel von Beispiel 1 und die zwei Testproben waren wie folgt:

Spiegel	CASS Test Mittel in μm	CASS Test Max.in μm	Salznebeltest Mittel in μm
Testprobe 1	493	817	81
Beispiel 1	179	322	32

40 Die Aluminiumchloridbehandlung der Silberschicht des Spiegels von Beispiel 1 vermindert somit die Korrosion der Spiegelränder beträchtlich sogar beim Vergleich mit einem Spiegel der eine Silberschicht hat, die durch eine klassische Kupferschutzschicht geschützt wird (Testprobe 1).

- 45 Bei einer ersten Abänderung dieses Beispiels wurde der Silberüberzug nach der Behandlung mit Aluminiumchlorid jedoch vor dem Aufbringen des Anstriches mit einer Lösung besprührt, die 0,1 Vol.-% Gamma-Aminopropyltrioxysilan (Silan A1100 von Union Carbide) enthielt. Nach weiterem Spülen und 50 Trocknen wurde die silanbehandelte Silberschicht wie zuvor angestrichen.

Bei einer zweiten Abänderung wurde die Aluminiumchloridlösung auf das beschichtete Glas gesprührt, während der Überzug noch vom Spülen naß war.

- 55 Bei einer dritten Abänderung dieses Beispiels wurde das Glas statt mit einer Spiegelbeschicht versehen zu werden in ein Magnetron mit einer 30 nm-Schicht von ZnO und dann einer 30 nm-Schicht von Silber überzogen. Um die Überzüge zu bilden wurde eine Glasscheibe in eine Verarbeitungskammer eingeführt, die zwei planare Magnetronquellen mit Zielen von Zink bzw. Silber und eine Eingangs- und eine Ausgangsschleuse, einen Förderer für das Glas, Kraftquellen, Einlässe für das Sprühgas und einen Evakuierungsauslaß aufwies. Die Scheibe wurde an den Sprühquellen vorbeigeführt, wobei die Zinkquelle aktiviert war und kalt mit Sauerstoffgas besprührt, was die Zinkoxidschicht ergab. Dann wurde der Sauerstoff

evakuiert und die Scheibe zurück an den Sprühquellen vorbeigeführt, wobei die Silberquelle aktiviert war, jedoch diesmal mit Argon als Sprühgas, um die Silberschicht zu bilden. Die Scheibe wurde dann entfernt und in Platten geschnitten, die mit der Aluminiumchloridlösung behandelt wurden. Natürlich wurde kein Anstrich auf den transparenten Überzug auf diesen Platten aufgebracht.

5

Beispiel 2

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei drei verschiedene nichtpaleszierende wässrige Behandlungslösungen verwendet wurden. Die verwendeten Lösungen wurden durch Zugabe von Salzsäure angesäuert, so daß Sie ein pH zwischen 1 und 3,5 hatten und ihre Zusammensetzungen waren wie folgt:

10 Beispiel 2a: eine Lösung enthaltend 59 mg/l SnCl_2 und 48 mg/l TiCl_3

Beispiel 2b: eine Lösung enthaltend 100 mg/l SnCl_2 und 10 mg/l TiCl_3

Die zwei Spiegel wurden dann angestrichen wie in Beispiel 1 angegeben. Die Ergebnisse der zwei Alterungstests gemäß Beispiel 1 bei diesen zwei Spiegeln waren wie folgt:

15

Spiegel	CASS Test Mittel in μm	Salznebel-Test Mittel in μm
Beispiel 2a	153	37
Beispiel 2b	140	32

20

Diese Spiegel hatten ebenfalls sehr gute Beständigkeit gegen Korrosion gemessen durch den CASS und den Salznebeltest.

25

Beispiele 3 bis 5

Die Arbeitsweise gemäß Beispiel 1 wurde dahingehend modifiziert, daß verschiedene Behandlungslösungen vor dem Anstreichen über das versilberte Glas laufen gelassen wurden. Die Spiegel wurden wie in Beispiel 1 angegeben, angestrichen.

30

Die auf die verschiedenen Spiegel angewandten Behandlungslösungen waren wie folgt:

Beispiel 3: eine wässrige Lösung mit 77 mg/l CrCl_2

Beispiel 4: eine wässrige Lösung mit 98 mg/l VCl_3

Beispiel 5: eine wässrige Lösung mit 96,4 mg/l TiCl_3

35 Eine Prüfprobe, Prüfprobe 2, wurde ebenfalls in der gleichen Weise hergestellt mit der Ausnahme, daß die Silberschicht vor dem Anstreichen nicht behandelt wurde.

Die Spiegel der Beispiele 3 bis 5 und die Prüfprobe 2 wurden den in Beispiel 1 angegebenen Prüfungen unterzogen mit den folgenden Ergebnissen:

40

Spiegel	CASS Test Mittel in μm	CASS Test Max. in μm	Salznebel-Test Mittel in μm
Prüfprobe 2	3100	4900	132
Beispiel 3	3000	4100	24
Beispiel 4	240	769	<18
Beispiel 5	147	404	<18

45

Die Behandlung der Silberschicht unter Verwendung einer Lösung von V(III) oder Ti(III)chlorid vermindert die in der Spiegelschicht beobachtete Korrosion nach den beschleunigten Alterungsprüfungen sehr stark. Der Salznebeltest zeigt, daß die Behandlung mit CrCl_2 die Korrosion ebenfalls stark reduziert, während die Messung nach dem CASS Test keine so große Verminderung der Korrosion zeigt.

50

Beispiel 6

Die in Beispiel 1 angegebene Arbeitsweise wurde dergestalt abgeändert, daß verschiedene Behandlungslösungen vor dem Anstreichen über das versilberte Glas laufen gelassen wurden und daß verschiedene Anstrichmittel benutzt wurden.

55 Die auf dem Spiegel angewandte Behandlungslösung war eine wässrige Lösung mit 79 mg/l FeCl_2 .

Die auf dem Spiegel angewandte Behandlungslösung war eine wässrige Lösung mit 79 mg/l FeCl_2 .

Eine Prüfprobe, Prüfprobe 3, wurde gleichzeitig hergestellt, wobei keine Behandlungslösung benutzt wurde.

Bei Anwendung des CASS Tests waren die Ergebnisse wie folgt:

5

Spiegel	CASS TEST Mittel in μm	CASS Test Max. in μm
Prüfprobe 3	3252	4319
Beispiel 6	1478	3218

10

Die Behandlung mit Eisen(II)chlorid liefert ebenfalls einen gewissen Schutz für die reflektierende Schicht des Spiegels.

15

Es wurde gefunden, daß eine entsprechende Behandlung unter Verwendung eines Kupfer(I)salzes, wie Kupfer(I)jodid, ebenfalls einen gewissen Grad an Schutz für die Silberschicht auf einer Glasscheibe liefert und daß auch die Verwendung eines Salzes von Indium (I oder II) einen Grad an Schutz gegen Korrosion liefern kann.

Patentansprüche

20 1. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden aus einer Glasunterlage, wobei ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht auf einer Oberfläche der Unterlage gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird, und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

25 2. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf eine Glasscheibe ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht als transparenter Überzug aufgebracht wird, wobei die Scheibe im Abstand von wenigstens einer anderen Glasscheibe gehalten wird, um eine hohle Verglasungseinheit zu bilden und der Metallüberzug innerhalb der Verglasungseinheit angeordnet ist, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

30 3. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf eine Glasscheibe ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht als ein opaker Überzug zur Bildung eines Spiegels aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

35 4. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf einer Oberfläche der Unterlage ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht durch Vakuumabscheidung gebildet wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

40 5. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf eine sensibilisierte Oberfläche der Unterlage unter Verwendung von wenigstens einer Metallisierungslösung ein Metallüberzug mit einer reflektierenden Silberschicht aufgebracht wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

45 6. Verfahren zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem reflektierenden Metallüberzug, abgeschieden auf einer Glasunterlage, wobei auf eine Oberfläche der Unterlage ein Metallüberzug mit einer reflektie-

renden Silberschicht aufgebracht und der frisch gebildete Metallüberzug gespült wird, **dadurch** 5
gekennzeichnet, daß der Metallüberzug mit einer Lösung, die Ionen von wenigstens einem Metall der folgenden Gruppe enthält: Cr(II), V(II oder III), Ti(III oder II), Fe(II), In(I oder II), Cu(I) und Al(III) behandelt wird, während er noch feucht ist, und daß der so behandelte Metallüberzug gewaschen und getrocknet wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mit der Lösung behandelte Metallüberzug mit einer Schutzschicht eines Anstrichmittels bedeckt wird.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß der mit der Lösung behandelte Metallüberzug vor dem Aufbringen des Anstriches mit einem Silan kontaktiert wird.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Anstrich praktisch bleifrei ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungslösung eine wässrige Lösung von Chlorid oder Sulfat ist.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Behandlungslösung zusätzlich Ionen von Sn(II) enthält.

20

25

30

35

40

45

50

55