



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 37 957 T2** 2009.01.08

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 113 886 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 37 957.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/17663**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 938 991.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/012227**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.08.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **09.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **09.01.2008**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.01.2009**

(51) Int Cl.⁸: **B05D 5/12** (2006.01)

B32B 17/06 (2006.01)

B32B 15/04 (2006.01)

B05C 9/06 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

C03C 17/38 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

143685 28.08.1998 US

(73) Patentinhaber:

Lilly Technologies, Inc., Wilmington, Del., US

(74) Vertreter:

derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

SOLTYS, Joseph, London, Ontario N6C 2X8, CA

(54) Bezeichnung: **SILBERFILM MIT SCHÜTZENDEN UNLÖSLICHEN METALLISCHEN SALZAUSSCHIEDUNGEN**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf Spiegel sowie auf ein Verfahren zum Herstellen von Spiegeln, welches das Auftragen einer reflektierenden Schicht wie etwa Silber auf eine Glasoberfläche umfasst, auch bezieht sie sich insbesondere auf das Behandeln der Silberoberfläche, um eine verbesserte Korrosionsbeständigkeit der Silberoberfläche und des Spiegels zu liefern, ohne die Notwendigkeit einer die Korrosion hemmenden Kupferschicht auf der Silberoberfläche.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Der Einfachheit halber wird die nachfolgende Beschreibung auf Spiegel und auf die Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der reflektierenden, zur Herstellung von Spiegel verwendeten Schicht ausgerichtet, aber die Fachleute auf diesem Gebiet werden verstehen, dass andere ein Metall enthaltende Substrate und andere Metallpartikel behandelt werden können unter Verwendung des Verfahrens und des Apparates der Erfindung, um die Korrosionsbeständigkeit des Metalls zu vergrößern.

[0003] Typische Spiegel bestehen aus einer Glaslage und einer dünnen Schicht eines reflektierenden metallischen Films, der auf der Rückseite der Glaslage aufgetragen wird. Die metallische Filmschicht, die direkt auf das Glas aufgetragen wird, besteht gewöhnlich aus einem Film aus Silber, obwohl auch andere metallische Filme wie etwa solche aus Kupfer verwendet werden können. Wenn das Silber als die primäre reflektierende Schicht verwendet wird, dann wird es im Allgemeinen von einer zweiten metallischen Filmschicht aus Kupfer geschützt, um die Korrosion der Silberschicht zu hemmen. Eine Farbschicht wird auch typischerweise im Hinblick auf eine vergrößerte Korrosions- und Abnutzungswiderstandsfähigkeit über der Silber- oder Kupferschicht verwendet. Jeder Schritt bei dem Herstellungsverfahren des Spiegels wird gewöhnlich in einem automatisierten Verfahren ausgeführt, wobei die Glaslage horizontal positioniert wird, wenn die Lage sich kontinuierlich durch die verschiedenen Schritte des Verfahrens hindurch bewegt. Die Zeit und die Notwendigkeit eines jeden Schrittes sind deshalb von einem kommerziellen Standpunkt aus betrachtet sehr wichtig und die Ausschaltung eines Schrittes oder eine Substitution durch einen effizienteren und in Bezug auf die Umweltverträglichkeit annehmbareren Schritt ist eine fortdauerndes Ziel der Industrie.

[0004] Spiegel werden allgemein kontinuierlich hergestellt durch eine Aufeinanderfolge von Schritten auf einem Förderband für Spiegel. Der erste Schritt poliert und reinigt die Glasoberfläche leicht und nach dem Abspülen sensibilisiert der nächste Schritt die Oberfläche mit einer wässrigen Zinn-(II)-chloridlösung. Die Schicht des Silberfilms wird dann auf der sensibilisierten Glasoberfläche mit Hilfe eines von den vielen Verfahren abgelagert, so wie dies etwa in dem U.S. Pat. Nr. 4737188 von Bahls beschrieben worden sind. Typischerweise werden eine ammoniakalische Silbernitratlösung und eine Reduktionsmittellösung, die eine starke Base enthält, aufgesprüht und auf der sensibilisierten Glasoberfläche miteinander kombiniert, um die Silberfilmauflage zu ergeben. Danach kann ein Kupferfilm auf und über den Silberfilm aufgetragen werden, dies mit Hilfe irgendeines aus einer Vielfalt von Verfahren nach dem bisherigen Stand der Technik, wie etwa durch ein galvanisches Verfahren, welches eine wässrige Suspension von Eisenpulver und eine wässrige Lösung von Kupfersulfat verwendet, oder durch eine disproportionierten Anteil von Kupferionen auf der Silberoberfläche. Das letztere Verfahren wird im dem U.S. Patent Nr. 5419926 von Soltys beschrieben. Die Kupferschicht wird normalerweise angestrichen, um den fertigen Spiegel zu produzieren, oder es kann ebenso eine andere Schutzbeschichtung aufgetragen werden wie etwa ein gehärtetes, organisches Harz, das einen Korrosionsinhibitor enthält, so wie in dem U.S. Patent 5158917 von Sanford dargelegt. Ein Standardverfahren zur Herstellung von Spiegeln umfasst somit eine Reihe von Schritten, wobei diese Schritte nacheinander auf einem Förderband als Teile eines kontinuierlichen Spiegelherstellungsverfahrens ausgeführt werden.

[0005] Ein ernsthaftes Problem bei der Spiegel herstellenden Industrie besteht in der Notwendigkeit einer Kupferschicht auf der Silberschicht, um die Korrosion des Silbers zu hemmen. Die Auftragung von Kupfer auf die Silberoberfläche erzeugt zwangsläufig Kupfer enthaltende Abfallströme, die umweltfreundlich behandelt oder für das Recycling aufgearbeitet werden müssen. Typischerweise werden die Kupferströme behandelt, um Kupfer vor dem Ableiten in den Abfallstrom daraus zu entfernen, und diese Vorgehensweise ist komplex und teuer. Der Kupferfilm auf dem Spiegel stellt auch eine schwache Verbindung dar, bezogen auf die Lebensdauer eines konventionellen Spiegels. Der Kupferfilm wird leicht korrodiert, wenn der Spiegel Ammoniak oder alkalischen Glasreinigern ausgesetzt wird, weil diese Anlass dazu geben, dass die Ränder und Kanten von Spiegeln korrodieren und ihre Farbe schwarz wird, wodurch das Leben des Spiegels verkürzt wird.

[0006] Eine gewisse Anzahl von Patenten ist für die Verbesserung der Behandlungsweise von Silberoberfläche bei den Verfahren zur Herstellung von Spiegeln ausgestellt worden, dies um den Schritt der Ablagerung von Kupfer zu beseitigen. In dem U.S. Patent Nr. 5374451 von Servais et al. wird ein Spiegel mit einer reflektierenden Schicht aus Silber gezeigt, welcher mit einer Lösung behandelt worden ist, die Ionen von mindestens einem Metall enthält, welches herrührt aus der Gruppe bestehend aus: Cr (II); V (II oder III); Ti (III oder II); Fe (II); In (I oder II); Cu (I); und Al (III). Die Lösung kann auch Sn(II) Ionen enthalten. Es wird in dem Patent vorgezogen, dass noch eine schützende Farbschicht verwendet wird, um die behandelte Silberschicht zu schützen. Eine ähnliche Behandlung wird in dem U.S. Patent Nr. 5240776 offenbart, welches Zinn-(II) Ionen verwendet, um einen Kontakt mit der Silberschicht herzustellen, gefolgt von einer Behandlung mit Silan.

[0007] Leider sind die derzeitigen Verfahren zum Behandeln der Silberoberflächen von Spiegeln nicht zuverlässig, wenn es darum geht die Korrosion derselben zu hemmen, und speziell entwickelte Überzüge zur Hemmung der Korrosion sind erforderlich, und die Verfahren der oben zitierten U.S. Patente Nr. 5240776 und 5374451 behandeln nur die Silberoberfläche mit einer einfachen Metalllösung, um die Metallatome auf der Silberoberfläche zu erhöhen, so wie dies in dem Patent 5240776 festgestellt wird, aber diese Verfahren können nicht für die Myriade von Spiegelprodukten, die in der Industrie hergestellt werden, vollständig wirksam sein.

[0008] Angesichts dieser Probleme und der Mängel bei dem bisherigen Stand der Technik ist es ein Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Spiegeln zu liefern, bei welchem das Verfahren des Beschichten mit Kupfer ersetzt wird durch einen umweltfreundlichen Verfahrensschritt, der die Silberschicht gegen die Korrosion schützt und der verwendet werden kann im Rahmen der bestehenden kommerziellen Weiterbeförderungssysteme zur Herstellung von Spiegeln, ohne dass dabei zusätzliche Verfahrensabschnitte zu dem System hinzugefügt werden müssten.

[0009] Es ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren für die Vergrößerung der Korrosionsbeständigkeit einer Metalloberfläche zu liefern, etwa derjenigen der Silberoberfläche eines Spiegels, und zusätzlich auch, um die Silberoberfläche des Spiegels derart zu behandeln, dass die Korrosionsbeständigkeit des Silbers vergrößert wird.

[0010] Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, einen verbesserten, die Korrosion hemmenden Spiegel und andere Metallsubstrate sowie Metallwaren zur Fertigung desselben zu liefern.

[0011] Noch andere Ziele und Vorteile der Erfindung werden teilweise offensichtlich sein und sie werden teilweise aus der Spezifikation heraus ersichtlich werden.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0012] Die oben genannten und andere Ziele und Vorteile, welche den Fachleuten auf diesem Gebiet ersichtlich sein werden, werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung verwirklicht, welche in einem ersten Aspekt ausgerichtet ist auf ein Verfahren zum Herstellen von Spiegeln mit einem verbesserten reflektierenden Metall, z. B. Silber, einer vergrößerten Korrosionsbeständigkeit und darauf abzielt die Notwendigkeit einer den Kupfer schützenden Schicht auf der reflektierenden Schicht zu beseitigen, wobei das Verfahren umfasst:

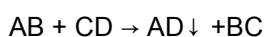
ein Versorgen mit einem Glassubstrat;

ein Sensibilisieren des Glassubstrats durch ein oder mehrere Verfahren nach dem bisherigen Stand der Technik;

ein Auftragen einer Schicht Silber auf das Glassubstrat;

ein Herstellen eines Kontaktes zwischen dem mit Silber beschichteten Glassubstrat und einer ersten Lösung, die ein spezifiziertes Kation enthält, und mit einer zweiten Lösung, die ein spezifiziertes Anion enthält, oder mit einem alkalischen Material, das Hydroxylionen bildet, vorzugsweise gleichzeitig durch ein Versprühen oder ein andersgeartetes Lenken von Strömen der Lösungen, derart dass sich die zwei Lösungen an der Silberoberfläche treffen, wobei das spezifizierte Kation und das spezifizierte Anion oder das Hydroxylion reaktiv sind, um einen wasserunlöslichen Niederschlag auf der Silberoberfläche zu bilden, welcher die Korrosionswiderstandsfähigkeit der Silberschicht vergrößert.

[0013] Die Reaktion der ersten Lösung und der zweiten Lösung kann allgemein durch die folgende Gleichung gezeigt werden:



in welcher A das spezifizierte Kation ist, D das spezifizierte Anion oder ein alkalisches Material ist, AB und CD

wasserlösliche Verbindungen darstellen und BC ein wasserlösliches Reaktionsprodukt ist, und AD einen wasserunlöslichen Niederschlag des Reaktionsproduktes des spezifizierten Kations A und des spezifizierten Anions oder Hydroxylions D darstellt. Das ↓ zeigt eine gefällte Verbindung an. Wenn die erste Lösung AB und die zweite Lösung CD vermischt werden, dann wird eine übersättigte Lösung des Produktes AD gebildet, und eine opalisierende Mischung wird erhalten, welche das Vorhandensein eines Niederschlags anzeigt.

[0014] Die behandelte Silberoberfläche kann wahlweise angestrichen oder anderweitig beschichtet werden, um das Spiegelprodukt zu liefern. Jede organisch-basierte Spiegeldeckfarbe kann verwendet werden, wobei diese verbleit oder bleifrei sein kann, und eine auf Wasser basierende Spiegeldeckfarbe ist eine typische und alternative Farbe. Die Spiegeldeckfarben von Lilly Industries werden bevorzugt.

[0015] Nach einem weiteren Aspekt der Erfindung umfasst ein Verfahren zur Vergrößerung der Korrosionsbeständigkeit einer Metallbeschichtung wie etwa diejenige der Silberoberfläche eines Spiegels das Herstellen eines Kontaktes der Metallbeschichtung mit einer ersten Lösung, die ein spezifiziertes Kation enthält, und mit einer zweiten Lösung, die ein spezifiziertes Anion enthält; oder mit einem alkalischen Material, das Hydroxylionen bildet, vorzugsweise gleichzeitig durch ein Versprühen oder ein andersgeartetes Lenken eines Stromes einer jeden Lösung, derart dass sich die Lösungen an der mit der Metallbeschichtung zu versiehenden Oberfläche treffen, wobei das spezifizierte Kation und das spezifizierte Anion oder das Hydroxylion reaktiv sind, um einen wasserunlöslichen Niederschlag des Reaktionsproduktes auf der Metalloberfläche zu bilden und die Korrosionswiderstandsfähigkeit der Metalloberfläche zu vergrößern.

[0016] Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung können entweder die erste Lösung, die ein spezifiziertes Kation enthält, oder die zweite Lösung, die ein spezifiziertes Anion enthält, oder ein alkalisches Material, das Hydroxylionen bildet, jeweils getrennt aufgetragen und dann die andere Lösung aufgetragen werden, um den Reaktionsproduktniederschlag zu bilden. Für diese Technik zieht man es vor, dass die Lösung, die zuerst auf die Oberfläche aufgetragen wird, in einer flüssigen Form auf der Metalloberfläche beibehalten wird, so dass die Kationen und die Anionen oder Hydroxylionen der Lösung in der ionisierten Form vorliegen und für eine Reaktion mit der dazu aufgetragenen Lösung geeignet sind, um den Reaktionsproduktniederschlag zu bilden.

[0017] Nach einem weiteren Aspekt werden ein verbesserter Spiegel und ein anderes Metallsubstrat und gefertigte Metallartikel geliefert, die nach dem Verfahren der Erfindung hergestellt worden sind.

[0018] Bei einem anderen Aspekt der Erfindung kann die niedergeschlagene Schutzschicht mehr als eine Substanz umfassen wie etwa ein Hydroxid eines spezifizierten Kations zusammen mit dem Reaktionsprodukt AD.

[0019] Der Ausdruck "wasserunlöslicher Niederschlag des Reaktionsproduktes" soll bedeuten, dass der Niederschlag in Wasser im Wesentlichen unlöslich ist, wie dies von den Fachleuten auf diesem Gebiet verstanden werden wird. Das in Wasser konstante Löslichkeitsprodukt bei 25°C sollte allgemein kleiner sein als $K_{sp} 10^{-6}$ und vorzugsweise kleiner als $K_{sp} = 10^{-8}$.

VERFAHREN ZUR DURCHFÜHRUNG DER ERFINDUNG

[0020] Das Glassubstrat, auf welchem der Spiegel hergestellt wird, kann irgendeines der konventionellen Gläser sein, die beim Verfahren zum Herstellen von Spiegeln verwendet werden. Solche Gläser umfassen Natronkalkglas und andere konventionelle Glasprodukte. Das konventionelle Verfahren zum Herstellen des Glassubstrats zum Erzeugen eines Spiegels, besteht darin, das Glas zu reinigen, um Fett, Öl usw. zu entfernen, unter Verwendung von Ceroxid und/oder von einem Detergens. Andere Substratmaterialien wie etwa Kunststoffe einschließlich von Lexan und Polycarbonaten können auch als ein mit Metall bedecktes oder beschichtetes Substrat verwendet werden. Metallteilchen wie etwa Silberflocken und -pulver, mit Metall (Silber) beschichteter Glimmer, mit Metall (Silber) beschichtete Metallteilchen, z. B. Ni oder Cu, und dergleichen können ihrerseits behandelt werden unter Verwendung der Verfahren und der Apparate gemäß der Erfindung, um die Korrosionsbeständigkeit der Metallteilchen zu erhöhen.

[0021] Nachdem die Glasoberfläche gereinigt und vorzugsweise abgespült worden ist, wird sie dann sensibilisiert, zum Beispiel unter Verwendung konventioneller Sensibilisierungslösungen. Im Allgemeinen wird vorzugsweise eine konventionelle Zinn(II)-ionenlösung verwendet. Die Sensibilisierungslösung kann auf die Glasoberfläche aufgebracht werden durch Gießen, Immersion, Eintauchen, Versprühen oder durch Hinwegspülen der Lösung über die Glasoberfläche. Eine säurehaltige Zinn(II)-Lösung wird allgemein verwendet, um die Glasoberfläche zu sensibilisieren, obwohl die Zinn(II)-Lösung allein verwendet werden kann, wenn sie kurz vor dem

Gebrauch zubereitet wird. Eine Zinn(II)-konzentration von 10–1000 mg/l und ein pH von 2–5 werden typischerweise eingesetzt, aber diese Sensibilisierungslösungen können weit gefächert in ihrer Zusammensetzung und Konzentration variieren.

[0022] Der Silberfilm wird dann auf die sensibilisierte Glasoberfläche aufgetragen entsprechend den konventionellen Beschichtungstechniken wie etwa denjenigen, die in dem oben zitierten U.S. Patent. Nr. 4737188 beschrieben worden sind. Grundsätzlich werden eine Silberlösung und eine reduzierende Lösung vor oder bei dem Kontakt mit dem Substrat, das versilbert werden soll, zusammengebracht, indem man die Lösungen gießt oder dosiert, derart dass sie sich gerade vor dem Kontakt mit dem Substrat treffen. Alternativ können die Komponentenlösungen versprüht werden unter Verwendung eines Luft- oder eines luftlosen Systems vor oder gleichzeitig mit der Vermischung an der Oberfläche des Substrats.

[0023] Die Korrosionsbeständigkeit des Silberfilms wird vergrößert, indem man das Verfahren und den Apparat gemäß der Erfindung verwendet, die weitgehend die Bildung eines wasserunlöslichen Niederschlages des Reaktionsproduktes auf der Silberoberfläche umfassen. Die das spezifizierte Kation enthaltende Lösung und das spezifizierte Anion oder das alkalische Material, das eine Hydroxylionen enthaltende Lösung bildet, welche reagiert, um den wasserunlöslichen Niederschlag des Reaktionsproduktes zu ergeben, können bei unterschiedlichen Konzentrationen, Temperaturen und Silberkontaktbedingungen eingesetzt werden. Die Lösungstemperatur kann in weiten Grenzen bis hin zum Sieden variieren, z. B. von 5°C bis 95°C, und es wird vorgezogen, dass eine Lösungstemperatur von ungefähr 20°C bis ungefähr 45°C, vorzugsweise 25°C, verwendet wird. Eine Kontaktzeit auf der Silberoberfläche der beiden Lösungen beträgt bis zu ungefähr 2 Minuten z. B. 5 Sekunden bis zu 2 Minuten, vorzugsweise 20–40 Sekunden, z. B. 30 Sekunden. Eine Konzentration bis zur Sättigung kann eingesetzt werden mit allgemein einer stöchiometrischen Menge, die verwendet wird. Man hat herausgefunden, dass Mengen von 0,01 mM bis 0,1 M an spezifischer Kationenlösung nützlich sind.

[0024] Alle geeigneten, wasserlöslichen Komponenten können eingesetzt werden, um die reagierenden Lösungen zu bilden, unter der Voraussetzung, dass das spezifizierte Kation aus einer der möglichen Lösungen und das spezifizierte Anion oder das alkalische Material, welches Hydroxylionen der anderen Lösung bildet, miteinander reagieren, um einen wasserunlöslichen Niederschlag des spezifizierten Kations und des spezifizierten Anions oder des Hydroxylions auf der Metalloberfläche zu bilden. Beispielhafte spezifische Kationen umfassen Sn^{2+} , Bi^{3+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ce^{3+} , Al^3 , Fe^{2+} , In^{3+} und La^{3+} Kationen. Titankationen Ti^{3+} können als ein sekundäres Kation in einer geringen Menge hinzugefügt werden, vorzugsweise mit dem Zinn(II)-kation in zum Beispiel einem Verhältnis von 80%/20% des Sn^{2+} gegenüber dem Ti^{3+} .

[0025] Wünschenswerte Zin(II)-salze enthalten Zinn(II)-chlorid (SnCl_2), Zinn(II)-fluorid (SnF_2), Zinn(II)-sulfat (SnSO_4), Zinn(II)-bromid, Zinn(II)-fluorborat und Zinn(II)-methansulfonat, vorzugsweise Zin(II)-fluorid. Zinn(IV)-zinn, Sn^{4+} , zum Beispiel in der Form von SnCl_4 , SnF_4 oder SnBrF_4 , kann auch in geringeren Mengen zu der Zinn(II)-lösung hinzugefügt werden, etwa in einem Verhältnis 90%/10% von Zinn(II) zu Zinn(IV), oder es kann allein als das Kation verwendet werden.

[0026] Beispielhafte spezifische Anionen oder Hydroxylionen enthalten OH , CO_3^{2-} , HPO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ und BO_2^{2-} Anionen. Die alkalischen Materialien, die Hydroxylionen bilden, können weit variieren und sind im Allgemeinen Verbindungen aus den Elementen der Gruppe I und der Gruppe II wie etwa 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 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Lösliche Verbindungen der Kationen der Gruppe I und der Gruppe II, die Hydroxylionen bilden, sind auch enthalten wie etwa alkalische Salze schwacher Säuren wie etwa Natriumkarbonat, Trinatriumphosphat, Natriumborat, Natriumsilikat, Natriumphosphit und dergleichen. Eine weitere Quelle von Hydroxylionen besteht in wässrigem Ammoniak (NH_4OH) und in anderen Aminen, wie etwa Hydrazin, das eine freie Base bildende Hydroxylamin, die aliphatischen Amine, die Hydroxylamine wie etwa Äthanolamin und die Polyamine. Ammoniakgas und andere Gase können als eines der Reaktionsmittel verwendet werden, um den metallischen Salzniederschlag zu bilden.

[0027] Die Lösungen, besonders die das Kation enthaltenden Lösungen, können hergestellt und genauso wie sie sind sofort verwendet werden, oder sie können leicht für Lagerzwecke gesäuert werden, um ihre Lagerfähigkeit zu erhöhen. Typischerweise kann eine Same wie etwa HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , Essigsäure, Milch-, Glycol-, Ameisen- oder eine andere organische Säuren verwendet werden, um einen pH bis zu ungefähr 6 zu liefern, vorzugsweise 1–3. In Betracht kommt hier auch die Nutzung von Lösungen, die mehrere spezifische Kationen und/oder mehrere spezifische Anionen oder alkalische Materialien enthalten, und/oder die Nutzung von mehrfachen Lösungen, die ein oder mehrere spezifische Kationen und ein oder mehrere spezifische Anionen oder alkalische Materialien enthalten, um einen gemischten wasserunlöslichen Niederschlag des Reaktionsproduktes auf der Silberoberfläche zu bilden. Silane werden herkömmlicherweise verwendet, um ein Haftvermögen

zwischen der Silberbeschichtung und der Farbe zu liefern, so wie es in dem obigen U.S. Patent Nr. 5240776 beschrieben ist, und solche Techniken können hierin verwendet werden. Es versteht sich, dass jede Lösung sowohl Kationen als auch Anionen oder Hydroxylionen für die Elektroneutralität mit der Bedingung enthält, dass das spezifische Kation der einen Lösung und das spezifische Anion oder das Hydroxylion der anderen Lösung reagieren, um einen wasserunlöslichen Niederschlag zu bilden.

[0028] Der mit dem wasserunlöslichen Niederschlag des Reaktionsproduktes beschichtete Silberfilm wird dann vorzugsweise gespült und kann dann bemalt werden unter Verwendung konventioneller Farben und Techniken oder mit einer Polymerbeschichtung bedeckt werden, um eine fertige Oberfläche zu liefern, die weiter den Spiegel gegen Abnutzung und Korrosion des Silberfilms schützen wird.

[0029] Es wird von Fachleuten auf diesem Gebiet anerkannt werden, dass, da das Verfahren zur Spiegelherstellung eine Reihe von Schritten enthält, jeder Schritt wichtig ist für das Verfahren zur Spiegelherstellung und dass eine Verbesserung hinsichtlich irgendeines dieser Schritte das Verfahren zur Spiegelherstellung und den resultierenden Spiegel verbessern wird. Es ist ein wichtiges Merkmal der Erfindung, dass der den Niederschlag produzierende Schritt auf den bestehenden Produktionsstraßen zur Spiegelherstellung verwendet werden kann, da er den in umweltbezogener Hinsicht unerwünschten Verfahrensschritt der Kupferbeschichtung durch den umweltfreundlichen Schritt der Niederschlagsbeschichtung ersetzt. Die gemäß der Erfindung hergestellten Spiegel weisen vergrößerte Spiegeleigenschaften aus, insbesondere eine vergrößerte Korrosionswiderstandsfähigkeit und demzufolge eine längere nützliche Spiegelebenbsdauer.

[0030] Der Mechanismus darüber, wie der Niederschlag die Silberoberfläche beschichtet, ist nicht bekannt, aber eine wesentliche Menge des Niederschlags beschichtet die Silberoberfläche in einer Menge, die ausreichend ist, um sie mit chemischen punktuellen Proben (spot checks) auf der Oberfläche nachzuweisen (z. B. durch einen chemischen punktuellen Test (spot test), wie dies in dem Beispiel 1 beschrieben wird) oder mit Hilfe einer EDS-Ausrüstung (EDS = Energy Dispersive Spectroscopy = Energiedispersive Spektroskopie). Zum Beispiel ist es unter Verwendung einer SnCl_2 -Lösung (62,3 mM) und einer NaOH-Lösung (140 mM) und eines Versprühens der Lösungen derart, dass sie sich an einer Silberoberfläche treffen, bestimmt worden, dass die Dicke des gebildeten Niederschlages zwischen 86 Å und 114 Å liegt. Dies ist deutlich dicker als eine einzelne, molekulare, einlagige Schicht, die aus dem Kontakt einer Silberoberfläche mit einer einzelnen Lösung eines Metallsalzes resultiert. Eine einzelne, molekulare, einlagige Schicht würde im Allgemeinen eine Dicke von weniger als 2 Å aufweisen.

[0031] Unter Verwendung von $\text{SnCl}_2/\text{NaOH}$ hat die EDS (Energiedispersive Spektroskopie) 2 bis 3 mg pro sq.-ft (Quadratfuß) herausgefunden, was bedeutet (3/70) 100% Sn/Ag = 4,2% Sn/Ag. 70 mg/ft² an Silber befindet sich typischerweise auf einem Spiegel. Dies ist ungefähr 100mal mehr Zinn auf der Oberfläche als wenn die Silberoberfläche nur mit einer SnCl_2 -Lösung behandelt wird wie in dem obigen U.S. Patent Nr. 5240776. Dass das EDS-Verfahren den ganzen Silberfilm mit dem Zinngehalt vergleicht, ist offensichtlich aus der Tatsache, dass Si, Ca, Mg, Na nachgewiesen werden (d. h. Glaskomponenten), was bedeutet, dass der Elektronenstrahl den gesamten Weg durch den Silberfilm während des Ableseverfahrens hindurchwanderte.

[0032] Die folgenden nicht begrenzenden Beispiele werden geliefert, um das Verfahren der Erfindung zu illustrieren.

[0033] Die Beispiele sind verschiedenen beschleunigten Alterungstests unterworfen worden.

[0034] Ein Hinweis auf den Widerstand gegenüber der Alterung eines Spiegels, der einen metallischen Film enthält, wird gegeben, indem man den Spiegel einem kupferbeschleunigten Essigsäuresalzsspraytest unterwirft, der als der CASS-Test bekannt ist, in dem der Spiegel in einer Testkammer bei 50°C aufgestellt wird und dann der Wirkung eines (Sprüh-)Nebels unterworfen wird, der gebildet wird, indem man eine wässrige Lösung versprüht, die 52 g/l Natriumchlorid, 0,2 g/l wasserfreies Kupferchlorid mit ausreichender Eisessigsäure enthält, um den pH der versprühten Lösung auf zwischen 3,1 und 3,3 zu bringen. Die vollständigen Einzelheiten dieses Tests sind in dem International Standard ISO 3770 dargelegt. Spiegel können der Wirkung des salzigen Nebels für verschieden lange Zeitspannen unterworfen werden, nach denen die reflektierenden Eigenschaften des künstlich gealterten Spiegels mit den reflektierenden Eigenschaften des frisch hergestellten Spiegels verglichen werden können. Wie in ISO 3770 dargelegt ist, gibt eine Expositionsdauer von 120 Stunden einen nützlichen Hinweis auf die Widerstandsfähigkeit eines Spiegels gegenüber der Alterung. Der CASS-Test wird auf 10 cm mal 10 cm großen quadratischen (100 Quadratzentimeter) Spiegelabschnitten bzw. -platten durchgeführt und nach dem Ausgesetztsein gegenüber dem kupferbeschleunigten Essigsäuresalzsspray während einer Zeitdauer von 120 Stunden wird eine jede Platte ein dunkeler werdende Farbe der Silberschicht als auch ein

Abschälen der Farbe um die Ränder des Spiegels herum. Das Ausmaß der Korrosion wird über den ganzen Teil aller vier Ränder der Platte festgestellt und dann wird der Mittelwert dieser Messungen berechnet.

[0035] Ein zweiter Hinweis auf den Widerstand gegenüber der Alterung eines Spiegels, der einen metallischen Film aufweist, kann gegeben werden, indem man den Spiegel einem Salznebeltest gemäß der U. S. Federal Specification 'Salt Fog Test' (DD-M-00411C) unterwirft, der das Aussetzen des Spiegels in einer Kammer, die bei 35°C gehalten wird, gegenüber einem Salznebel umfasst, welcher gebildet wird, indem man eine wässrige Lösung versprüht, die 230 g/l Natriumchlorid enthält. Eine Expositionsdauer von 300 Stunden gegenüber dem Salznebeltest (Salt Fog Test) gibt einen nützlichen Hinweis auf die Widerstandsfähigkeit eines Spiegels gegenüber der Alterung. Die Spiegel werden einer mikroskopischen Prüfung unterworfen und die Korrosion, die an der Ecke der Platte vorhanden ist, wird gemessen, um ein Korrosionsergebnis in Mikrometern zu erhalten, in derselben Art und Weise wie in dem CASS-Test.

BEISPIEL 1

[0036] Die Bildung wasserunlöslicher Niederschläge auf einer mit Silber beschichteten Glasoberfläche wird ausgeführt, indem man zwei (2) Lösungen zusammen auf eine Lage von etwa 30 cm × 61 cm Größe [12 Zoll × 24 Zoll] so versprüht, dass sich die Lösungen an der Oberfläche treffen, und dieser Schritt zur Bildung wasserunlöslicher Niederschläge wird verwendet, um solch einen Behandlungsschritt in einem kommerziellen Fördersystem (Fließbandsystem) zum Herstellen von Spiegeln zu simulieren. Alle Proben werden mit Hilfe einer Spiegeldeckfarbe mit einem niedrigen Bleigehalt mit einer gemessenen, trockenen Filmdicke von 0,025 bis 0,030 mm [1,0 bis 1,2 mil] beschichtet nach dem vollständigen Backen bis auf etwa 130°C während einer Zeitdauer von 2 Minuten und bei dieser Temperatur werden 15 cm × 15 cm [6 Zoll × 6 Zoll] quadratische Proben am der Schichtlage zum Testen herausgeschnitten. Es werden die folgenden, ein spezifisches Kation enthaltenden Lösungen und die ein spezifisches Anion enthaltenden Lösungen, wie sie in der Tabelle 1 gezeigt sind, verwendet. Alle Lösungen bilden einen Niederschlag, wenn sie an der Silberoberfläche verbunden werden. Eine mit Silber beschichtete Glasoberfläche ohne jede Behandlung wird als die eine Kontrolle verwendet und eine andere mit Silber beschichtete Glasoberfläche mit einer konventionellen Kupferschicht wird als die andere Kontrolle verwendet.

TABELLE 1

Lauf Nr. A B	Kationenlösung	Konzentration (mM)	Anionenlösung	Konzentration (mM)	Kantenversagen Salz (µm) 2420 4080	Kantenversagen CASS (µm) 700 2310
1	SnCl ₂	0,062	NaOH	0,14	480	312
2	SnCl ₂	0,62	NaOH	1,40	380	216
3	SnCl ₂	6,23	NaOH	14,0	390	222
4	SnCl ₂	6,23	NaOH	140,	546	150
5	SnCl ₂	0,062	Na ₂ CO ₃	0,14	460	128
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	6,23	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	580	282
11	SnCl ₂	6,23	(NH ₄) ₂ CO ₃	10,4	342	282
12	SnF ₂	4,78	Na ₂ SiO ₃	9,01	320	180

mM = Millimolarität

A = Kontrolle mit Kupferschicht

B = Kontrolle nur mit Silber

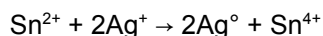
[0037] Der Testlauf No. 4 wird für die Menge an Zinn, die auf der Silberoberfläche vorhanden ist, durch die

SEM/EDS (Scanning Electron Microscopy/Energy Dispersive Spectroscopy = Rasterelektronenmikroskopie/Energiedispersive Spektroskopie) gemessen. Die Menge an Zinnmetall wird dabei mit dem folgenden Ergebnis bestimmt: sie liegt zwischen 25,81 mg/m² und 34,62 mg/m² [2,40 mg/ft² und 3,22 mg/ft²). Das Gesamtgewicht des Zinnniederschlags würde natürlich höher liegen, wenn man es auf das Molekulargewicht der unlöslichen Zinnniederschlagskomponenten bezieht, die sich auf der Silberoberfläche gebildet haben.

[0038] Das Besprühen der Platte nur mit einer SnCl₂-Lösung lässt kein nachweisbares Zinn auf der Silberoberfläche zurück wenn man den Punkttest oder das EDS-Verfahren verwendet.

[0039] Die Ergebnisse zeigen klar die vergrößerte Korrosionswiderstandsfähigkeit eines mit dem Niederschlag des Reaktionsproduktes beschichteten Silberspiegels, der gemäß der Erfindung behandelt worden ist.

[0040] Mehrere zusätzliche Punkttests werden so, wie dies unten beschrieben ist, auf der Zinnniederschlags-Silberoberfläche (ohne Farbe) des Laufes 4 durchgeführt. Der erste Test verwendet zwei Lösungen: konzentrierte Schwefelsäure, die im Verhältnis 1:75 verdünnt ist, und eine Silbernitratlösung, 2 mg/ml. Zwei Tropfen der Silberlösung werden auf eine Probe mit der Zinn ppt und auf eine nur mit Silber versehene Platte draufgelegt. Dann werden zwei Tropfen der Säure zu der mit der Silberlösung behandelten Oberfläche hinzugefügt. Fast augenblicklich bildet die Zinnniederschlagsprobe eine kompliziert aufgeteiltes ringförmiges Muster mit einem braun-schwarzen Farbton auf der Filmoberfläche. Die nur mit Silber versehene Probe bildet eine sehr leichte milch-weiße Trübung auf der Filmoberfläche. Dieser Test zeigt, dass das Vorhandensein des Zinnniederschlags bestätigt werden kann. Der Punkttest führt zu der Auflösung des Schutzniederschlags, der mit dem Silbernitrat reagiert, um das schwarz/braune kolloidale Silber zu bilden, d. h.



[0041] Der zweite qualitative Test ist seiner Natur nach ähnlich. Dieselbe Silberlösung wird verwendet, aber Salpetersäure wird anstelle von Schwefelsäure eingesetzt. Die Salpetersäure wird wieder verdünnt im Verhältnis 1:75. Zwei Tropfen der Silberlösung werden sowohl auf die Platte mit dem Zinnniederschlag als auch auf diejenige nur mit Silber draufgelegt. Dann werden zwei Tropfen Salpetersäure auf das Silber auf einer jeden Platte aufgetragen. Den Lösungen wird es ermöglicht, während einer Zeitdauer von 20–30 Sekunden zu reagieren. Die Lösungen werden von den Platten mit deionisiertem Wasser abgespült. Die Platte mit dem Zinnniederschlag verbleibt intakt, während das Silber auf der unbehandelten Platte von dem Glas abblättert. Dieser Test zeigt, dass die Zinnreaktionsproduktverbindung, die auf dem Silberfilm vorhanden ist, die Integrität des Silberfilms in Gegenwart von Materialien schützt, die dafür bekannt sind, Silber von dem Glas abblättern zu lassen.

[0042] Der dritte Test ist in dem Buch "Mirrors" von Bruno Schweig beschrieben worden, veröffentlicht von Pelham Books, London im Jahre 1973. Ein Kristall aus zweiatomigem Jod wird auf eine Oberfläche gelegt wie etwa auf eine Arbeitstischplatte. Abstandsstücke wie etwa Zündhölzer werden verwendet, um die Silberplatte 1–2 mm über den Kristallen zu halten, ohne dass sie diese berühren. Die Silberschicht der Platte liegt nach unten hin gekehrt, in die Richtung der Kristalle. Nach ein paar Minuten verwandeln die Joddämpfe das Silbermetall in Silberiodid, wobei sie ein transparentes Loch in dem Silberfilm zurücklassen. Auf die mit Silber versehene Platte mit dem Zinnniederschlag bildet sich dieses Loch nicht so leicht und das auf der Silberoberfläche zurückgelassene Muster ist sehr deformiert und verborgen. Da gibt es kleine Flächen des Silbers, die der Zinnniederschlag vollständig vor dem reaktiven Dampf schützt. Es scheint, dass der Zinnniederschlag die Reaktion zwischen dem Silber und dem Joddampf hemmt.

BEISPIEL 2

[0043] Das Beispiel I wird wiederholt unter Verwendung der Kation- und Anionlösungen, die in der folgenden Tabelle 2 gezeigt sind.

TABELLE 2

Lauf-Nr.	Kationenlösung	Konzentration (mM)	Anionenlösung	Konzentration (mM)	Kantenversagen Salz (µm)	Kantenversagen CASS (µm)
13	Ag(NH ₃) ₂ NO ₃	1,47	(NH ₄) ₂ CO ₃	10,4	675	96

[0044] Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denjenigen aus Beispiel 1 und zeigen die erhöhte Korrosionswiderstandsfähigkeit des mit Silber beschichteten Glases, das gemäß der Erfindung behandelt worden ist.

BEISPIEL 3

[0045] Das Beispiel I wird wiederholt unter Verwendung der Kation- und Anionlösungen, die in der folgenden Tabelle 3 gezeigt sind.

TABELLE 3

Lauf-Nr.	Kationenlösung	Konzentration (mM)	Anionenlösung	Konzentration (mM)	Kantenversagen Salz (µm)	Kantenversagen CASS (µm)
14	Ce ₂ (SO ₄) ₃	3,01	NH ₂ CO ₃	14,1	510	1450
15	Ce(NO ₃) ₃	1,15	Na ₂ HPO ₃	4,62	420	72
16	Ce(NO ₃) ₃	1,15	Na ₂ HPO ₃	2,31	222	90

[0046] Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denjenigen aus Beispiel 1 und zeigen die erhöhte Korrosionswiderstandsfähigkeit des mit Silber beschichteten Glases, das gemäß der Erfindung behandelt worden ist.

[0047] Obwohl die vorliegende Erfindung insbesondere in Verbindung mit einer spezifisch bevorzugten Ausführung beschrieben worden ist, so ist es doch offensichtlich, dass angesichts der vorstehenden Beschreibung sich denjenigen, die Experten auf diesem Gebiet sind, viele Alternativen, Modifikationen und Variationen offenbaren werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Spiegeln, wobei der Spiegel ein Glassubstrat und eine reflektierende metallische Filmschicht auf dem Glassubstrat umfasst und wobei das Verfahren umfasst:

ein Versorgen mit einem Glassubstrat;

ein Sensibilisieren des Glassubstrats;

ein Auftragen einer Schicht Silber auf das Glassubstrat;

ein Herstellen eines Kontaktes zwischen dem mit Silber beschichteten Glassubstrat und einer ersten Lösung, die ein spezifiziertes Kation enthält, und mit einer zweiten Lösung, die ein spezifiziertes Anion enthält, oder mit einem alkalischen Material, das Hydroxylionen bildet, durch ein Versprühen oder ein andersgeartetes Lenken von Strömen der Lösungen, derart dass sich die zwei Lösungen an der Silberoberfläche treffen, wobei das spezifizierte Kation und das spezifizierte Anion oder das Hydroxylion reaktiv sind, um einen wasserunlöslichen Niederschlag auf der Silberoberfläche zu bilden, welcher die Korrosionswiderstandsfähigkeit der Silberschicht vergrößert.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei welchem das spezifizierte Kation der ersten Lösung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Sn²⁺, Sn⁴⁺, Bi³⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ce³⁺, Al³⁺, Fe²⁺, In³⁺, Ti³⁺ und La³⁺

3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei welchem das spezifizierte Anion der zweiten Lösung ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus OH⁻, CO₃²⁻, HPO₃²⁻, SiO₃²⁻, B₄O₇²⁻ und BO₂⁻ alkalische Materialien, welche Hydroxylionen bilden.

4. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, bei welchem die erste Lösung aus SnCl₂ oder SnF₂ alleine besteht oder angesäuert ist mit HCl oder H₂SO₄.

5. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, bei welchem die zweite Lösung aus NaOH oder NH₄OH besteht.

6. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem die erste Lösung und die zweite Lösung gleichzeitig mit der Silberoberfläche im Kontakt stehen.

7. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, bei welchem entweder die erste Lösung oder die zweite Lösung zuerst mit der Silberoberfläche in Kontakt tritt, gefolgt von dem Herstellen des Kontaktes mit der

anderen Lösung.

8. Verfahren zum Vergrößern der Korrosionswiderstandsfähigkeit einer Silberoberfläche, welches umfasst: ein Herstellen eines Kontaktes zwischen der Silberoberfläche und einer ersten Lösung, die ein spezifiziertes Kation enthält, und mit einer zweiten Lösung, die ein spezifiziertes Anion enthält, oder mit einem alkalischen Material, das Hydroxylionen bildet, wobei das spezifizierte Kation und das spezifizierte Anion oder das Hydroxylion reagieren, um einen wasserunlöslichen Niederschlag auf der Silberoberfläche zu bilden.

9. Verfahren gemäß Anspruch 8, bei welchem die Silberoberfläche aus der Reflexionsschicht eines Spiegels besteht, welcher ein Glassubstrat aufweist.

10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder Anspruch 9, bei welchem die erste Lösung Zinnionen umfasst.

11. Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10, bei welchem die zweite Lösung OH^- Ionen umfasst.

12. Spiegel, welcher mit einem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7 hergestellt werden kann.

13. Spiegel, welcher mit einem Verfahren gemäß irgendeinem der Ansprüche 8 bis 11 hergestellt werden kann.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen