(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2011 年 6 月 30 日(30.06.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/078024 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/08 (2006.01) *F24J 2/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/072532

(22) 国際出願日: 2010 年 12 月 15 日(15.12.2010)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2009-288969 2009 年 12 月 21 日(21.12.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 **(Konica Minolta Opto, Inc.)** [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町２９７０番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷 文範 **(KUMAGAI Takenori)** [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町２９７０番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

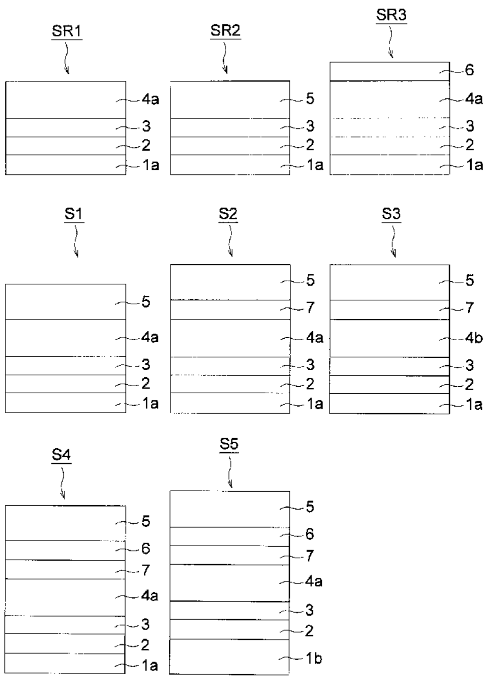
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) Title: FILM MIRROR AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, AND REFLECTION DEVICE FOR GENERATION OF SOLAR POWER

(54) 発明の名称 : フィルムミラー及びその製造方法並びに太陽熱発電用反射装置

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a film mirror which is lightweight and flexible, can be produced at a reduced cost, can have an enlarged surface, can be produced on a large scale, has long-lasting durability even under severe environments, has excellent stain-proof properties, and can keep good normal reflectance to solar light for a long period. The film mirror comprises a resin base and a silver reflective layer arranged on the resin base, and is characterized in that a photocatalyst-containing layer is provided as the outermost layer of the film mirror and a corrosion inhibitor layer for preventing the corrosion of silver is provided adjacent to the light-reflecting side of the silver reflective layer.

(57) 要約: 本発明の目的は軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することのでき、過酷な環境においても長期間における耐久性を有し、防汚性に優れ、太陽光に対して良好な正反射率を長期間保ち続けることができるフィルムミラーを提供することである。このフィルムミラーは樹脂基材上に、銀反射層が設けられたフィルムミラーであって、最外層に光触媒を含有する層を有し、かつ、前記銀反射層の光反射側に隣接して、銀の腐食を防止するための腐食防止剤層を有することを特徴とする。

WO 2011/078024 A1

明　細　書

発明の名称 ：

フィルムミラー及びその製造方法並びに太陽熱発電用反射装置

技術分野

[0001] 本発明は、耐候性に優れ、太陽光に対して良好な正反射率を長期間保ち続けることができるフィルムミラー、その製造方法、それを用いた太陽熱発電用反射装置に関する。

背景技術

[0002] 近年、石油、天然ガス等の化石燃料エネルギーの代替エネルギーとして、自然エネルギーの利用が検討されている。その中でも、化石燃料の代替エネルギーとして最も安定しており、エネルギー量の多い太陽エネルギーが注目されている。

[0003] しかしながら、太陽エネルギーは非常に有力な代替エネルギーであるものの、これを活用する観点からは、（１）太陽エネルギーのエネルギー密度が低いこと、並びに（２）太陽エネルギーの貯蔵及び移送が困難であることが、問題となると考えられる。

[0004] 現在では、太陽電池の研究・開発が盛んに行われており、太陽光の利用効率も上昇してきているが、未だ十分な回収効率に達していない。

[0005] 太陽光をエネルギーに変換する別方式として、太陽光を集めて得られた熱を媒体として発電する、太陽熱発電が注目されている。この方式を用いれば、昼夜を問わず、発電が可能である上、長期視野でみれば、発電効率は太陽電池より高いと考えられるため、太陽光を有効に利用できると考えられる。

[0006] 現在、太陽熱発電に用いられている反射鏡として、ガラスを基材として利用したガラスミラーが用いられている。ガラスミラーは環境に対する耐久性が高い反面、質量が大きい、体積が大きい、輸送コストがかかる、設置が難しい、割れやすい等の問題がある。そこで、ガラスの代替として樹脂を用いた鏡を用いれば、軽量化することができる上、割れる等の問題も発生しない

ため、鏡をフィルム化した製品であるフィルムミラーが注目されている。

[0007] 屋外でフィルムミラーを用いる場合、ガラスミラーとは違った問題が露になる。ガラスミラーでは、ガラスで表面を封止しているため、大気中に存在する水蒸気や紫外線により劣化することはほとんど無い。しかし、フィルムミラーの場合、表面を薄い層で封止しているため、紫外線により樹脂層が劣化する上、外部因子によりフィルムミラーの機能層が劣化することが問題となる。現在屋外で利用されているフィルムミラーは、車両のサイドミラーが挙げられるが、この場合、この反射層として、アルミ蒸着層が用いられている。アルミは銀に比べて劣化しにくい金属であるため、特別な保護層は必要にならないが、全光平均反射率が８５％以下であるため、鮮明な反射像が得られないことが問題として挙げられる。そこで、長期間屋外で使用しても劣化することなく、高い反射率をもったフィルムミラーの開発が求められている。

[0008] 高い反射率をもつ鏡として、反射面に銀が用いられている。銀は金属の中で最も反射率の高く、アルミよりも反射率が１０％程度高い。しかし、銀は金属の中でも腐食・変色を受けやすい金属であるため、屋外のような過酷な環境において、紫外線、水蒸気、硫化水素等の影響により劣化することが問題となる。そのため、フィルムミラーの反射面に銀を用いた場合、より一層の封止効果が必要になる。反射層として銀を用い、屋外で使用可能なミラーとして、特許文献１が挙げられる。この文献では、樹脂基材上に銀を蒸着し、銀の保護層として、２．４ミリのアクリル層を用いているが、このような厚いアクリル樹脂を保護層として用いても、完全に大気中の水蒸気や酸素を遮断することができないため、十分な銀の防食効果は得られないと考えられる。一方、特許文献２では、樹脂基材上に蒸着された銀に直接、銀の腐食防止剤を付与させて、銀の腐食が抑える方法が開示されている。この場合でもフィルムミラー表面の保護・封止が不十分であるため、屋外の過酷な環境に耐えることができない。また、フィルムミラーの反射面に紫外光吸収特性のあるような有機物を用いた場合、紫外線が照射されることによる劣化が進行

すると考えられる。

[0009] 一方、フィルムミラーを屋外で用いた場合、経時によるフィルム表面の汚れ付着が顕著になり、高反射率を長期間保つことができない問題がある。特に太陽熱発電に用いる場合、少しの反射率の低下が発熱効率に大きく影響するため、フィルムの劣化を防止するとともにフィルム表面の汚れ付着を防止する必要があると考えられる。特許文献１や特許文献２では、銀の腐食防止機能はあるが、防汚性はない。防汚性を付与したミラーとして、特許文献３のように、表面に光触媒を付与したミラーが開示されているが、反射面が銀でないため、高い反射率をもっていない。そのため、高反射率と耐候性を有し、長期間使用しても汚れが付着しにくいようなフィルムミラーは未だ提案されていない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特表２００９－５２０１７４号公報

特許文献2：特開平１０－４８４０７号公報

特許文献3：特開２０００－１７６２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] そこで、本発明の主な目的は、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することのでき、過酷な環境においても長期間における耐久性を有し、防汚性に優れ、太陽光に対して良好な正反射率を長期間保ち続けることができるフィルムミラー及びその製造方法並びにそのフィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明に係る上記課題は、下記の手段により解決される。

[0013] すなわち本発明の第１の態様によれば、

樹脂基材上に、銀反射層が設けられたフィルムミラーであって、

最外層に光触媒を含有する層を有し、かつ、前記銀反射層の光反射側に隣接して、銀の腐食を防止するための腐食防止剤層を有することを特徴とするフィルムミラーが提供される。

[0014] 好ましくは、前記腐食防止剤が、銀に対する吸着性基を有する腐食防止剤であるか、又は酸化防止剤である。

[0015] 好ましくは、前記樹脂基材と銀反射層との間に、銀よりもイオン化傾向の高い銅や亜鉛などの金属を含有した金属層が隣接している。

[0016] 好ましくは、前記樹脂基材と銀反射層との間か、又は前記樹脂基材と前記金属層との間に、各物質同士の接着性を保つための接着層を有する。

[0017] 好ましくは、前記腐食防止剤層の上側に、ガスバリア層を有する。

[0018] 好ましくは、前記腐食防止剤層の上側に、紫外線吸収材層を有するか、又は前記樹脂基材上に設けられた構成層のうちいずれか一層に紫外線吸収剤を含有する。

[0019] 好ましくは、前記樹脂基材を含めた層全体の厚さが、７５～２５０μｍの範囲内である。

[0020] 本発明の第２の態様によれば、

第１の態様にかかるフィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法であって、

前記銀反射層を銀蒸着によって形成する工程を有することを特徴とするフィルムミラーの製造方法が提供される。

[0021] 本発明の第３の態様によれば、

第１の態様にかかるフィルムミラー、又は第２の態様にかかるフィルムミラーの製造方法により得られたフィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置であって、

前記樹脂基材を挟んで前記銀反射層を有する側とその反対側の樹脂基材面に塗設された粘着層を介して、金属基材上に前記フィルムミラーを貼り付けて形成されたことを特徴とする太陽熱発電用反射装置が提供される。

[0022] 光触媒は、紫外線を吸収することで、表面が親水化する上、表面に付着し

た有機物を分解する作用がある。そのため、鏡の最外層に光触媒を含有する層（以下光触媒層ともいう）を付与すれば、表面親水化作用により、鏡が曇ることを防止することができる上、有機物分解作用により、表面に付着した汚れを分解し、洗い流すことができる。他の防汚層を用いることも考えられるが、本発明で光触媒を用いた理由として、高い洗浄効果だけでなく、光触媒の紫外線を吸収する機能を有することに着目した。腐食防止剤をミラーにそのまま用いた場合、有機物である腐食防止剤や基材が、紫外線により経年劣化し、長期間の使用において、高い反射率を維持できなくなる可能性があるが、光触媒を用いて紫外線をカットすれば、腐食防止剤層の劣化を妨げることができる。紫外線吸収剤だけで紫外線をカットするために、紫外線吸収剤を大量に加えても、光線透過率が減少する上、経時により紫外線吸収剤がブリードアウトすることが考えられる。そのため、光触媒によりフィルムミラー表面を清浄化し、紫外線を吸収することで、フィルムミラーの耐久性を持続させることができた。結果的に長期にわたって使用できるフィルムミラーを開発することができた。

発明の効果

[0023]　本発明によれば、反射層である銀層の劣化による正反射率の低下を防止するとともに、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することのでき、耐候性、防汚性に優れ、長期間において太陽光に対して良好な反射率を有するフィルムミラー及びその製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1]本発明の実施例とその比較例とにかかるサンプルの概略的な層構成を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0025]　本発明の一態様にかかるフィルムミラーは、樹脂基材上に、構成層として少なくとも、銀反射層，腐食防止剤層，光触媒層を有することを特徴とする。銀反射層は銀により構成された反射層（ミラー）である。腐食防止剤層は

銀の腐食を防止するための層であり、銀反射層の光反射側に隣接している。光触媒層は光触媒を含有する層であり、最外層（最も上の層）を構成している。このような構成上の特徴は、請求項１から請求項１０までの請求項に係る発明に共通する主な技術的特徴である。

[0026] 本発明の形態によれば、最外層の光触媒層により、フィルム表面の防汚性が発現するだけでなく、紫外線吸収機能も有するため、紫外線による腐食防止剤や樹脂基材の劣化を防止することができる。そのため、過酷な環境下においても、フィルムミラー各層の劣化を抑えることができるため、長期間にわたって高い反射率を維持することができるフィルムミラーを開発することができる。

[0027] 本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記腐食防止剤が、銀に対する吸着性基を有する腐食防止剤であることが好ましい。また、当該前記腐食防止剤が、酸化防止剤であることも好ましい。

[0028] さらに樹脂基材と銀反射層との間に、銀よりもイオン化傾向の高い金属（銅や亜鉛など）を含有した金属層が設けられ、その金属層が銀反射層に隣接している態様であることが好ましい。

[0029] 本発明においては、樹脂基材と金属層との間には、樹脂基材と金属層との接着性を高めるための接着層を有する構成とすることが好ましい。金属層を形成しない場合には、樹脂基材と銀反射層との間に当該接着層が設けられてもよい。

[0030] 前記腐食防止剤層の上側に、ガスバリア層を有する構成とすることが好ましい。さらに前記腐食防止剤層の上側に、紫外線吸収剤層を有する構成とするか、又は前記樹脂基材上に設けられた構成層のうちいずれか一層に、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0031] 本発明においては、前記樹脂基材を含めた層全体の厚さが、７５～２５０μｍの範囲内であることが好ましい。

[0032] 本発明のフィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法としては、前記銀反射層を銀蒸着によって形成する工程を有する態様の製造方法である

ことが好ましい。

[0033] 本発明において、太陽光入射側と銀反射層の間に１０μｍ以上の樹脂基材を有する形態であり、表面鏡は、太陽光入射側と銀反射層の間に１０μｍ以上の樹脂基材を有しない形態である。本発明は、裏面鏡、表面鏡のいずれの層構成においても成立する。

[0034] 以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。

（１）フィルムミラーの構成概要

本発明のフィルムミラーは、樹脂基材上に、構成層として少なくとも、銀反射層、銀に隣接した形で銀の腐食防止剤層及び最外層に光触媒層が設けられたフィルムミラーであることを特徴とする。構成層として、銀反射層、銀の腐食防止剤層、光触媒層の他に、ガスバリア層、紫外線吸収層等の特別な機能層を設けることも好ましい態様である。

（２）樹脂基材

本発明に係る樹脂基材としては、従来公知の種々の樹脂フィルムを用いることができる。例えば、セルロースエステル系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ポリアリレート系フィルム、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系フィルム、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、セロファン、セルロースジアセテートフィルム、セルローストリアセテートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、エチレンビニルアルコールフィルム、シンジオタクティックポリスチレン系フィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、ポリエーテルケトンイミドフィルム、ポリアミドフィルム、フッ素樹脂フィルム、ナイロンフィルム、ポリメチルメタクリレートフィルム、アクリルフィルム等を挙げることができる。中でも、ポリカーボネート系フ

ィルム、ポリエステル系フィルム、ノルボルネン系樹脂フィルム、及びセルロースエステル系フィルムが好ましい。

[0035] 特にポリエステル系フィルム、セルロースエステル系フィルムを用いることが好ましく、溶融流延製膜で製造されたフィルムであっても、溶液流延製膜で製造されたフィルムであってもよい。

[0036] 当該樹脂基材の厚さは、樹脂の種類及び目的等に応じて適切な厚さにすることが好ましい。例えば、一般的には、１０～３００μｍの範囲内である。好ましくは２０～２００μｍ、更に好ましくは３０～１００μｍである。

（３）接着層

接着層は樹脂基材と銀反射層との間か、又は樹脂基材と金属層との間に、各物質同士の接着性を保つための接着層を有することが好ましい。

[0037] 接着層は銀反射層、または金属層と樹脂基材との接着性を高める機能があるものであれば特に限定はない。従って、当該接着層は、樹脂基材と金属反射層とを密着する密着性、金属反射層を真空蒸着法等で形成する時の熱にも耐え得る耐熱性、及び金属反射層が本来有する高い反射性能を引き出すための平滑性が必要である。

[0038] 当該接着層の厚さは、密着性、平滑性、反射材の反射率等の観点から、０．０１～３μｍが好ましく、より好ましくは０．１～１μｍである。

[0039] 接着層が樹脂である場合、前記樹脂として、上記の密着性、耐熱性、及び平滑性の条件を満足するものであれば特に制限はなく、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体系樹脂等の単独またはこれらの混合樹脂が使用でき、耐候性の点からポリエステル系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂が好ましく、さらにイソシアネート等の硬化剤を混合した熱硬化型樹脂とすればより好ましい。接着層の形成方法は、グラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法等、従来公知のコーティング方法が使用できる。接着層が金属酸化物である場合、例えば酸化シリコン、酸化アルミニウム、窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化ランタン、窒化ランタン

等、各種真空製膜法により製膜することができる。例えば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法などがある。

（４）銀反射層

本発明に係る銀反射層の形成法としては、湿式法及び乾式法のどちらも使用することができる。

[0040] 湿式法とは、めっき法の総称であり、溶液から金属を析出させ膜を形成する方法である。具体例をあげるとすれば、銀鏡反応などがある。

[0041] 一方、乾式法とは、真空成膜法の総称であり、具体的に例示するとすれば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法などがある。とりわけ、本発明には連続的に成膜するロールツーロール方式が可能な蒸着法が好ましく用いられる。すなわち、本発明のフィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法としては、当該銀反射層を銀蒸着によって形成する工程を有する態様の製造方法であることが好ましい。

[0042] 当該銀反射層の厚さは、反射率等の観点から、１０～２００ｎｍが好ましく、より好ましくは３０～１５０ｎｍである。

[0043] 本発明において、銀反射層は樹脂基材（以下支持体ともいう）に対して光線入射側にあっても、その反対側にあっても良いが、支持体が樹脂であることから、光線による樹脂劣化を防止する目的から、光線入射側に位置する方が好ましい。

（５）腐食防止剤層

本発明にかかる腐食防止剤層は銀反射層の光反射側に隣接して、銀の腐食を防止するための腐食防止剤を有する。腐食防止剤層は銀反射層の上部にあっても、その反対側にあっても良いが、銀反射層が支持体に対して光線入射側に位置する方が好ましいことから、銀反射層の上部に位置することが好ましい。

[0044] 本発明のフィルムミラーに用いられる銀反射層の腐食防止剤には、銀に対

する吸着性基を有する腐食防止剤と酸化防止剤とが好ましく用いられる。

[0045] ここで、「腐食」とは、金属（銀）がそれをとり囲む環境物質によって、化学的または電気化学的に浸食されるか若しくは材質的に劣化する現象をいう（ＪＩＳ　Ｚ０１０３－２００４参照）。

[0046] 本発明のフィルムミラーは、前記接着層が酸化防止剤を含有し、かつ、腐食防止剤層が銀に対する吸着性基を有する腐食防止剤を含有している態様であることが好ましい。

[0047] なお、腐食防止剤の含有量は、使用する化合物によって最適量は異なるが、一般的には、０．１～１．０／m^2の範囲内であることが好ましい。

（５．１）銀に対する吸着性基を有する腐食防止剤

銀に対する吸着性基を有する腐食防止剤としては、アミン類およびその誘導体、ピロール環を有する化合物、トリアゾール環を有する化合物、ピラゾール環を有する化合物、チアゾール環を有する化合物、イミダゾール環を有する化合物、インダゾール環を有する化合物、銅キレート化合物類、チオ尿素類、メルカプト基を有する化合物、ナフタレン系の少なくとも一種またはこれらの混合物から選ばれることが望ましい。

[0048] アミン類およびその誘導体としては、エチルアミン、ラウリルアミン、トリ－ｎ－ブチルアミン、Ｏ－トルイジン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、２Ｎ－ジメチルエタノールアミン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、アセトアミド、アクリルアミド、ベンズアミド、ｐ－エトキシクリソイジン、ジシクロヘキシルアンモニウムナイトライト、ジシクロヘキシルアンモニウムサリシレート、モノエタノールアミンベンゾエート、ジシクロヘキシルアンモニウムベンゾエート、ジイソプロピルアンモニウムベンゾエート、ジイソプロピルアンモニウムナイトライト、シクロヘキシルアミンカーバメイト、ニトロナフタレンアンモニウムナイトライト、シクロヘキシルアミンベンゾエート、ジシクロヘキシルアンモニウムシクロヘ

キサンカルボキシレート、シクロヘキシルアミンシクロヘキサンカルボキシレート、ジシクロヘキシルアンモニウムアクリレート、シクロヘキシルアミンアクリレート等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0049] ピロール環を有する物としては、Ｎ－ブチル－２，５－ジメチルピロール、Ｎ－フェニル－２，５－ジメチルピロール、Ｎ－フェニル－３－ホルミル－２，５－ジメチルピロール、Ｎ－フェニル－３，４－ジホルミル－２，５－ジメチルピロール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0050] トリアゾール環を有する化合物としては、１，２，３－トリアゾール、１，２，４－トリアゾール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、３－ヒドロキシ－１，２，４－トリアゾール、３－メチル－１，２，４－トリアゾール、１－メチル－１，２，４－トリアゾール、１－メチル－３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、４－メチル－１，２，３－トリアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、１－ヒドロキシベンゾトリアゾール、4，5，6，7－テトラハイドロトリアゾール、３－アミノ－１，２，４－トリアゾール、３－アミノ－５－メチル－１，２，４－トリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－５′－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－４－オクトキシフェニル）ベンゾトリアゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0051] ピラゾール環を有する化合物としては、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリジン、ピラゾリドン、３，５－ジメチルピラゾール、３－メチル－５－ヒドロキシピラゾール、４－アミノピラゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0052] チアゾール環を有する化合物としては、チアゾール、チアゾリン、チアゾロン、チアゾリジン、チアゾリドン、イソチアゾール、ベンゾチアゾール、２－Ｎ，Ｎ－ジエチルチオベンゾチアゾール、Ｐ－ジメチルアミノベンザル

ロダニン、２－メルカプトベンゾチアゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0053] イミダゾール環を有する化合物としては、イミダゾール、ヒスチジン、２－ヘプタデシルイミダゾール、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニルイミダゾール、２－ウンデシルイミダゾール、１－ベンジル－２－メチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－フェニルイミダゾール、１－シアノエチル－２－エチル－４－メチルイミダゾール、１－シアノエチル－２－ウンデシルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロメチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、４－フォルミルイミダゾール、２－メチル－４－フォルミルイミダゾール、２－フェニル－４－フォルミルイミダゾール、４－メチル－５－フォルミルイミダゾール、２－エチル－４－メチル－５－フォルミルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－４－フォルミルイミダゾール、２－メルカプトベンゾイミダゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0054] インダゾール環を有する化合物としては、４－クロロインダゾール、４－ニトロインダゾール、５－ニトロインダゾール、４－クロロ－５－ニトロインダゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0055] 銅キレート化合物類としては、アセチルアセトン銅、エチレンジアミン銅、フタロシアニン銅、エチレンジアミンテトラアセテート銅、ヒドロキシキノリン銅等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0056] チオ尿素類としては、チオ尿素、グアニルチオ尿素等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0057] メルカプト基を有する化合物としては、すでに上記に記載した材料も加えれば、メルカプト酢酸、チオフェノール、１，２－エタンジチオール、３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、１－メチル－３－メルカプト－１，２，４－トリアゾール、２－メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプ

トベンゾイミダゾール、グリコールジメルカプトアセテート、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0058] ナフタレン系としては、チオナリド等が挙げられる。

（５．２）酸化防止剤

本発明のフィルムミラーに用いられる銀反射層の腐食防止剤としては、酸化防止剤を用いることもできる。

[0059] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、チオール系酸化防止剤およびホスファイト系酸化防止剤を使用することが好ましい。

[0060] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、１，１，３－トリス（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ブタン、２，２′－メチレンビス（４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、テトラキス－〔メチレン－３－（３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－４′－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、２，６－ジ－ｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、４，４′－チオビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、４，４′－ブチリデンビス（３－メチル－６－ｔ－ブチルフェノール）、１，３，５－トリス（３′，５′－ジ－ｔ－ブチル－４′－ヒドロキシベンジル）－Ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、ステアリル－β－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、トリエチレングリコールビス〔３－（３－ｔ－ブチル－５－メチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、３，９－ビス［１，１－ジ－メチル－２－〔β－（３－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル］－２，４，８，１０－テトラオキオキサスピロ〔５，５〕ウンデカン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン等が挙げられる。特に、フェノール系酸化防止剤としては、分子量が５５０以上のものが好ましい。

[0061] チオール系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリル－３，３′－チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール－テトラキス－（β－ラウリル－

チオプロピオネート）等を挙げられる。

[0062] ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ（２，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス－（２，６－ジ－ｔ－ブチル－４－メチルフェニル）－ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス（２，４－ジ－ｔ－ブチルフェニル）４，４′－ビフェニレン－ジホスホナイト、２，２′－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。

[0063] なお、本発明においては、上記酸化防止剤と下記の光安定剤を併用することもできる。

[0064] ヒンダードアミン系の光安定剤としては、例えば、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロネート、１－メチル－８－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－セバケート、１－［２－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル］－４－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ベンゾイルオキシ－２，２、６，６－テトラメチルピペリジン、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタン－テトラカルボキシレート、トリエチレンジアミン、８－アセチル－３－ドデシル－７，７，９，９－テトラメチル－１，３，８－トリアザスピロ［４，５］デカン－２，４－ジオン等が挙げられる。

[0065] その他ニッケル系紫外線安定剤として、〔２，２′－チオビス（４－ｔ－オクチルフェノレート）〕－２－エチルヘキシルアミンニッケル（II）、ニッケルコンプレックス－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル

・リン酸モノエチレート、ニッケル・ジブチルージチオカーバメート等も使用することが可能である。

[0066] 特にヒンダードアミン系の光安定剤としては、３級のアミンのみを含有するヒンダードアミン系の光安定剤が好ましく、具体的には、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロネート、または１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノール／トリデシルアルコールと１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸との縮合物が好ましい。

（６）光触媒を含有する層

本発明においては、フィルムミラーの最外層に光触媒を含有する層（光触媒層）を有する。

[0067] 本発明における光触媒とは、結晶伝導帯と価電子帯とのエネルギーギャップよりも大きなエネルギーの光を照射したときに、価電子帯中の電子が励起し、伝導電子と正孔を生成する物質である。例えば、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、三酸化タングステン、チタン酸ストロンチウム等が利用できる。また、酸化チタンは通常、球状の粒子だが、ある配合で焼成すると、シート状酸化チタン粒子（チタニアナノシート）を作成することができる。この場合、より薄い層で、より高い光触媒活性と親水効果が得られるだけでなく、下層との密着性が高くなる。そのため、バインダー含有量を減らすことができるため、膜硬度も上昇する。そのため、より好ましい形態としては、チタニアナノシートを使用するのがよい。

[0068] 光触媒層の膜厚は、４００ｎｍ以下にするのが好ましい。そうすれば、光の乱反射を防ぐことができるため、透過性が向上する。より好ましくは１００ｎｍ以下の膜厚である。それに対して、紫外線吸収能は膜厚が厚ければ厚いほど高いため、最適な範囲としては、５０ｎｍ～４００ｎｍであり、より好ましくは１００ｎｍ～３００ｎｍの範囲である。

[0069] 上記光触媒層は、下層との相対屈折率が大きくないのが好ましい。好ましくは表面層の屈折率は３以下であることがよい。より好ましくは、２以下であればよい。そうすれば、基材と表面層との界面、及び表面層と空気との界面における光の反射を抑制できる。表面層の屈折率を２以下にするには、光触媒に２以下の屈折率を有する物質を用いるか、光触媒の粒子サイズや粒子径などをコントロールすることで屈折率を変えることができる。２以下の屈折率を有する光触媒としては、屈折率１．９である酸化錫が利用できる。より好ましくは、光触媒活性の高いアナターゼ型酸化チタンがあるが、屈折率が高いため、場合によっては、粒子サイズや粒子径などをコントロールしたものを用いる必要がある。

[0070] 上記光触媒層に、Ｐｔ、Ｐｄ、Ｒｕ、Ｒｈ、Ｉｒ、Ｏｓのような白金族金属を少量添加すると、光触媒活性が上昇し、有機物分解作用が向上する。

[0071] 次に、光触媒層の形成方法について説明する。

[0072] 特に光触媒活性の高いアナターゼ型酸化チタンの形成方法について説明する。

[0073] 表面層が光触媒のみからなる場合、ゾル塗布焼成法、有機チタネート法、真空製膜法の３つの方法がある。また、光触媒と無機物とのバインダーの層を形成する場合、ゾル塗布焼成法、有機チタネート法、４官能性シラン法、スプレーコーティングの４つの方法がある。

（６．１）ゾル塗布焼成法

ゾル塗布焼成法アナターゼ型酸化チタンゾルを、基材表面に、グラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法等、従来公知のコーティング方法で塗布し、焼成する。

（６．２）有機チタネート法

有機チタネート法チタンアルコキシド（テトラエトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラブトキシチタン等）、チタンアセテート、チタンキレート等の有機チタネートに加水分解抑制剤（塩酸、エチルアミン等）を添加し、アルコール（エタノール、プロパノール、ブ

タノール等）などの非水溶媒で希釈した後、部分的に加水分解を進行させながら又は完全に加水分解を進行させた後、混合物をグラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法等、従来公知のコーティング方法で塗布し、乾燥させる。乾燥により、有機チタネートの加水分解が完遂して水酸化チタンが生成し、水酸化チタンの脱水縮重合により無定型酸化チタンの層が基材表面に形成される。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。

（６．３）真空製膜法

抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法により酸化チタンを基材表面に無定型酸化チタンの層を形成する。その後、アナターゼの結晶化温度以上の温度で焼成して、無定型酸化チタンをアナターゼ型酸化チタンに相転移させる。真空製膜法の中でも、各種化学気相成長法であれば、焼成なくてもアナターゼ型酸化チタン光触媒層を製膜することができる。

（６．４）４官能性シラン法

テトラアルコキシシラン（テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラメトキシシラン等）とアナターゼ型酸化チタンゾルとの混合物を基材の表面にグラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法等、従来公知のコーティング方法で塗布し、加水分解させてシラノール形成後、加熱等の方法でシラノールを脱水縮重合させる。

（６．５）スプレーコーティング

アナターゼ型酸化チタンに加工した酸化チタンと無機もしくは特殊有機のバインダーを混ぜあわて、スプレーで均一に塗布する。

（７）ガスバリア層

ガスバリア層は、湿度の変動、特に高湿度による樹脂基材及び当該樹脂基材で保護される各種機能素子等の劣化を防止するためのものであるが、特別の機能・用途を持たせたものであっても良く、上記特徴を維持する限りにおいて、種々の態様のガスバリア層を設けることができる。本発明においては

、前記腐食防止剤層の上側に、ガスバリア層を設けることが好ましい。

[0074] 当該ガスバリア層の防湿性としては、４０℃、９０％ＲＨにおける水蒸気透過度が、１００ｇ／ｍ²・ｄａｙ／μｍ以下、好ましくは５０ｇ／ｍ²・ｄａｙ／μｍ以下、更に好ましくは２０ｇ／ｍ²・ｄａｙ／μｍ以下となるように当該ガスバリア層の防湿性を調整することが好ましい。また。酸素透過度としては、測定温度２３℃、湿度９０％ＲＨの条件下で、０．６ｍｌ／ｍ²／ｄａｙ／ａｔｍ以下であることが好ましい。

[0075] ガスバリア層に関しては、その形成方法において特に制約は無いが、無機酸化物膜のセラミック前駆体を塗布した後に、塗布膜を加熱により、無機酸化物膜を形成する方法が好ましく用いられる。

（７．１）セラミック前駆体

ガスバリア層は、加熱により無機酸化物膜を形成するセラミック前駆体を塗布した後に、一般的な加熱方法が適用して形成することできるが、局所的加熱により形成することが好ましい。当該セラミック前駆体は、ゾル状の有機金属化合物又はポリシラザンが好ましい。

（７．２）有機金属化合物

有機金属化合物は、ケイ素（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、リチウム（Ｌｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、亜鉛（Ｚｎ）、バリウム（Ｂａ）、インジウム（Ｉｎ）、スズ（Ｓｎ）、ランタン（Ｌａ）、イットリウム（Ｙ）、及びニオブ（Ｎｂ）のうちの少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。特に、当該有機金属化合物が、ケイ素（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、リチウム（Ｌｉ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、チタン（Ｔｉ）、亜鉛（Ｚｎ）、及びバリウム（Ｂａ）のうちの少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。さらに、ケイ素（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、及びリチウム（Ｌｉ）のうちの少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。

[0076] 有機金属化合物としては、加水分解が可能なものであればよく、特に限定されるものではないが、好ましい有機金属化合物としては、金属アルコキシ

ドが挙げられる。

[0077] 前記金属アルコキシドは、下記一般式（Ｉ）で表される。

[0078] 一般式（Ｉ）：$MR^2_m(OR^1)_{n-m}$

前記一般式（Ｉ）において、Ｍは、酸化数ｎの金属を表す。R^1及びR^2は、各々独立に、アルキル基を表す。ｍは、０～（ｎ－１）の整数を表す。R^1及びR^2は、同一でもよく、異なっていてもよい。R^1及びR^2としては、炭素原子４個以下のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基CH_3（以下、Ｍｅで表す。）、エチル基C_2H_5（以下、Ｅｔで表す）、プロピル基C_3H_7（以下、Ｐｒで表す。）、イソプロピル基ｉ－C_3H_7（以下、ｉ－Ｐｒで表す。）、ブチル基C_4H_9（以下、Ｂｕで表す）、イソブチル基ｉ－C_4H_9（以下、ｉ－Ｂｕで表す）等の低級アルキル基がより好ましい。

[0079] 前記一般式（Ｉ）で表される金属アルコキシドとしては、例えば、リチウムエトキシドＬｉＯＥｔ、ニオブエトキシド$Nb(OEt)_5$、マグネシウムイソプロポキシド$Mg(OPr-i)_2$、アルミニウムイソプロポキシド$Al(OPr-i)_3$、亜鉛プロポキシド$Zn(OPr)_2$、テトラエトキシシラン$Si(OEt)_4$、チタンイソプロポキシド$Ti(OPr-i)_4$、バリウムエトキシド$Ba(OEt)_2$、バリウムイソプロポキシド$Ba(OPr-i)_2$、トリエトキシボラン$B(OEt)_3$、ジルコニウムプロポキシド$Zn(OPr)_4$、ランタンプロポキシド$La(OPr)_3$、イットリウムプロポキシド$Y(OPr)_3$、鉛イソプロポキシド$Pb(OPr-i)_2$等が好適に挙げられる。これらの金属アルコキシドは何れも市販品があり、容易に入手することができる。また、金属アルコキシドは、部分的に加水分解して得られる低縮合物も市販されており、これを原料として使用することも可能である。

（７．３）無機酸化物

無機酸化物は、上記有機金属化合物を原料とするゾルから局所的加熱により形成されたものであることが好ましい。したがって、有機金属化合物に含有されているケイ素（Ｓｉ）、アルミニウム（Ａｌ）、ジルコニウム（Ｚｒ

）、チタン（Ｔｉ）、タンタル（Ｔａ）、亜鉛（Ｚｎ）、バリウム（Ｂａ）、インジウム（Ｉｎ）、スズ（Ｓｎ）、ニオブ（Ｎｂ）等の元素の酸化物であることが好ましい。

[0080] 例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等である。これらのうち、好ましくは、酸化ケイ素である。

[0081] 本発明において、有機金属化合物から無機酸化物を形成する方法としては、いわゆるゾル－ゲル法及びポリシラザンを塗布する方法を用いることが好ましい。

（７．４）ゾル－ゲル法

ここで、「ゾル－ゲル法」とは、有機金属化合物を加水分解すること等により、水酸化物のゾルを得て、脱水処理してゲルとし、さらにこのゲルを加熱処理することで、ある一定の形状（フィルム状、粒子状、繊維状等）の金属酸化物ガラスを調製する方法をいう。異なる複数のゾル溶液を混合する方法、他の金属イオンを添加する方法等により、多成分系の金属酸化物ガラスを得ることも可能である。

[0082] 具体的には、下記工程を有するゾル－ゲル法で、無機酸化物を製造することが好ましい。

[0083] すなわち、少なくとも水及び有機溶媒を含有する反応液中で、ホウ素イオン存在下にてハロゲンイオンを触媒として、ｐＨを４．５～５．０に調整しながら、有機金属化合物を加水分解及び脱水縮合して反応生成物を得る工程、及び該反応生成物を２００℃以下の温度で加熱してガラス化する工程、を有するゾル－ゲル法により製造されてなることが、高温熱処理による微細孔の発生や膜の劣化等が発生しないという観点から、特に好ましい。

[0084] 前記ゾル－ゲル法において、原料として用いられる有機金属化合物としては、加水分解が可能なものであればよく、特に限定されるものではないが、好ましい有機金属化合物としては、前記金属アルコキシドが挙げられる。

[0085] 上記ゾル－ゲル法において、前記有機金属化合物は、そのまま反応に用いてもよいが、反応の制御を容易にするため溶媒で希釈して用いることが好ま

しい。希釈用溶媒は、前記有機金属化合物を溶解することができ、かつ水と均一に混合することができるものであればよい。そのような希釈用溶媒としては、脂肪族の低級アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの混合物が好適に挙げられる。また、ブタノールとセロソルブとブチルセロソルブの混合溶媒、あるいはキシロールとセロソルブアセテートとメチルイソブチルケトンとシクロヘキサンの混合溶媒などを使用することもできる。

[0086] 前記有機金属化合物において、金属がＣａ、Ｍｇ、Ａｌ等である場合には、反応液中の水と反応して水酸化物を生成したり、炭酸イオンCO_3^{2-}が存在すると炭酸塩を生成して沈殿を生ずるため、反応液に隠蔽剤としてトリエタノールアミンのアルコール溶液を添加することが好ましい。溶媒に混合溶解するときの前記有機金属化合物の濃度としては、７０質量%以下が好ましく、５～７０質量%の範囲に希釈して使用することがより好ましい。

[0087] 前記ゾルーゲル法において用いられる反応液は、少なくとも水及び有機溶媒を含有する。前記有機溶媒としては、水及び酸、アルカリと均一な溶液をつくるものであればよく、通常、前記有機金属化合物の希釈に用いる脂肪族の低級アルコール類と同様のものが好適に挙げられる。前記脂肪族の低級アルコール類の中でも、メタノール、エタノールより、炭素数の多いプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及びイソブタノールが好ましい。これは、生成する金属酸化物ガラスの膜の成長が安定であるためである。前記反応液において、水の割合としては、水の濃度として０．２～５０ｍｏｌ／Ｌの範囲が好ましい。

[0088] 前記ゾルーゲル法においては、前記反応液中において、ホウ素イオンの存在下にて、ハロゲンイオンを触媒として、有機金属化合物を加水分解する。前記ホウ素イオンB^{3+}を与える化合物としては、トリアルコキシボランＢ（ＯＲ）$_3$が好適に挙げられる。その中でも、トリエトキシボランＢ（ＯＥｔ）$_3$がより好ましい。また、前記反応液中のB^{3+}イオン濃度としては、１．０～

１０．０ｍｏｌ／Ｌの範囲が好ましい。

[0089] 前記ハロゲンイオンとしては、フッ素イオン及び／又は塩素イオンが好適に挙げられる。即ち、フッ素イオン単独、塩素イオン単独でもよく、これらの混合物でもよい。用いる化合物としては、上記反応液中でフッ素イオン及び／又は塩素イオンを生ずるものであればよく、例えば、フッ素イオン源として、フッ化水素アンモニウム$ＮＨ_4ＨＦ$・ＨＦ、フッ化ナトリウムＮａＦ等が好適に挙げられ、塩素イオン源として、塩化アンモニウム$ＮＨ_4Ｃｌ$等が好適に挙げられる。

[0090] 前記反応液中の前記ハロゲンイオンの濃度としては、製造しようとする無機マトリックスを有する無機組成物からなるフィルムの膜厚や、その他の条件によって異なるが、一般的には、触媒を含む前記反応液の合計質量に対して、０．００１～２ｍｏｌ／ｋｇ、特に０．００２～０．３ｍｏｌ／ｋｇの範囲が好ましい。ハロゲンイオンの濃度が０．００１ｍｏｌ／ｋｇより低いと、有機金属化合物の加水分解が十分に進行し難くなり、膜の形成が困難となる。又ハロゲンイオンの濃度が２ｍｏｌ／ｋｇを超えると、生成する無機マトリックス（金属酸化物ガラス）が不均一になり易いため、いずれも好ましくない。

[0091] なお、反応時に使用したホウ素に関しては、得られる無機マトリックスの設計組成中に$Ｂ_2Ｏ_3$成分として含有させる場合は、その含有量に応じた有機ホウ素化合物の計算量を添加したまま生成物とすればよく、またホウ素を除去したいときは、成膜後、溶媒としてのメタノールの存在下、又はメタノールに浸漬して加熱すればホウ素はホウ素メチルエステルとして蒸発させて除去することができる。

[0092] 前記有機金属化合物を、加水分解及び脱水縮合して反応生成物を得る工程においては、通常所定量の前記有機金属化合物を所定量の水及び有機溶媒を含有する混合溶媒に混合溶解した主剤溶液、ならびに所定量の前記ハロゲンイオンを含有する所定量の反応液を、所定の比で混合し十分に攪拌して均一な反応溶液とした後、酸又はアルカリで反応溶液のｐＨを希望の値に調整し

、数時間熟成することにより進行させて反応生成物を得る。前記ホウ素化合物は、主剤溶液又は反応液に予め所定量を混合溶解しておく。また、アルコキシボランを用いる場合は、他の有機金属化合物と共に主剤溶液に溶解するのが有利である。

[0093] 前記反応溶液のｐＨは、目的によって選択され、無機マトリックス（金属酸化物ガラス）を有する無機組成物からなる膜（フィルム）の形成を目的とするときは、例えば、塩酸等の酸を用いてｐＨを４．５～５の範囲に調整して熟成するのが好ましい。この場合は、例えば、指示薬としてメチルレッドとブロモクレゾールグリーンとを混合したもの等を用いると便利である。

[0094] なお、前記ゾルーゲル法においては、同一成分の同一濃度の主剤溶液、及び反応液（B^{3+}及びハロゲンイオンを含む。）を所定のｐＨに調整しながら、逐次同一割合で追加添加することにより簡単に継続して、反応生成物を製造することもできる。なお、前記反応溶液の濃度は±５０質量%の範囲で、水（酸又はアルカリを含む。）の濃度は、±３０質量%の範囲で、及びハロゲンイオンの濃度は±３０質量%の範囲で変化させることができる。

[0095] 次に、前工程で得られた反応生成物（熟成後の反応溶液）を、２００℃以下の温度に加熱して乾燥しガラス化させる。加熱にあたって、特に５０～７０℃の温度区間を注意して徐々に昇温して、予備乾燥（溶媒揮散）工程を経た後さらに昇温することが好ましい。この乾燥は、膜形成の場合、無孔化膜とするために重要である。予備乾燥工程後、加熱し乾燥する温度としては、７０～１５０℃が好ましく、８０～１３０℃がより好ましい。

（７．５）ポリシラザンを塗布する方法

本発明に係るガスバリア層は、加熱により無機酸化物膜を形成するセラミック前駆体を塗布した後に、塗布膜の局所的加熱により形成された無機酸化物を含有することも好ましい。

[0096] 当該セラミック前駆体が、ポリシラザンを含有する場合は、下記式（ＩＩ）で表されるポリシラザン及び有機溶剤中に必要に応じて触媒を含む溶液で樹脂基材を被覆し、そして、この溶剤を蒸発させて除去し、それによって樹脂

基材上に０．０５～３．０μｍの層厚を有するポリシラザン層を残し、そして、水蒸気を含む雰囲気中で酸素、活性酸素、場合によっては、及び窒素の存在下に、上記のポリシラザン層を、局所的加熱することによって、当該樹脂基材上にガラス様の透明な被膜を形成する方法を採用することが好ましい。

[0097] 式（ＩＩ）：－（ＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$－ＮＲ$_3$）$_n$－

［式中、Ｒ１、Ｒ２、及びＲ３は、同一か又は異なり、互いに独立して、水素、あるいは場合によっては置換されたアルキル基、アリール基、ビニル基又は（トリアルコキシシリル）アルキル基、好ましくは水素、メチル、エチル、プロピル、ｉｓｏ－プロピル、ブチル、ｉｓｏ－ブチル、ｔｅｒｔ－ブチル、フェニル、ビニル又は３－（トリエトキシシリル）プロピル、３－（トリメトキシシリルプロピル）からなる群から選択される基を表し、この際、ｎは整数であり、そしてｎは、当該ポリシラザンが１５０～１５０，０００ｇ／モルの数平均分子量を有するように定められる。］

触媒としては、好ましくは、塩基性触媒、特にＮ，Ｎ－ジエチルエタノールアミン、Ｎ，Ｎ－ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、３－モルホリノプロピルアミン又はＮ－複素環式化合物が使用される。触媒濃度は、ポリシラザンを基準にして通常０．１～１０モル%、好ましくは０．５～７モル%の範囲である。

[0098] 好ましい態様の一つでは、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$及びＲ$_3$のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンを含む溶液が使用される。

[0099] さらに別の好ましい態様の一つでは、本発明によるコーティングは、次式（ＩＩＩ）の少なくとも一種のポリシラザンを含む。

[0100] 式（ＩＩＩ）：－（ＳｉＲ$_1$Ｒ$_2$－ＮＲ$_3$）$_n$－（ＳｉＲ$_4$Ｒ$_5$－ＮＲ$_6$）$_p$－

式中、Ｒ$_1$、Ｒ$_2$、Ｒ$_3$、Ｒ$_4$、Ｒ$_5$及びＲ$_6$は、互いに独立して、水素、あるいは場合によっては置換されたアルキル基、アリール基、ビニル基又は（トリアルコキシシリル）アルキル基を表し、この際、ｎ及びｐは整数であり、そしてｎは、当該ポリシラザンが１５０～１５０，０００ｇ／モルの数平均

分子量を有するように定められる。

[0101] 特に好ましいものは、R_1、R_3及びR_6が水素を表し、そしてR_2、R_4及びR_5がメチルを表す化合物、R_1、R_3及びR_6が水素を表し、そしてR_2、R_4がメチルを表し、そしてR_5がビニルを表す化合物、R_1、R_3、R_4及びR_6が水素を表し、そしてR_2及びR_5がメチルを表す化合物である。

[0102] また、次式（IV）の少なくとも一種のポリシラザンを含む溶液も同様に好ましい。

[0103] 式（IV）：$-(SiR_1R_2-NR_3)_n-(SiR_4R_5-NR_6)_p-(SiR_7R_8-NR_9)_q-$

上記式中、R_1、R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、R_7、R_8及びR_9は、互いに独立して、水素、あるいは場合によっては置換されたアルキル基、アリール基、ビニル基又は（トリアルコキシシリル）アルキル基を表し、この際、n、p及びqは整数であり、そしてnは、当該ポリシラザンが１５０～１５０，０００ｇ／モルの数平均分子量を有するように定められる。

[0104] 特に好ましいものは、R_1、R_3及びR_6が水素を表し、そしてR_2、R_4、R_5及びR_8がメチルを表し、R_9が（トリエトキシシリル）プロピルを表し、そしてR_7がアルキル又は水素を表す化合物である。

[0105] 溶剤中のポリシラザンの割合は、一般的には、ポリシラザン１～８０質量%、好ましくは５～５０質量%、特に好ましくは１０～４０質量%である。

[0106] 溶剤としては、特に、水及び反応性基（例えばヒドロキシル基又はアミン基）を含まずそしてポリシラザンに対して不活性の有機系で好ましくは非プロトン性の溶剤が好適である。これは、例えば、脂肪族又は芳香族炭化水素、ハロゲン炭化水素、エステル、例えば酢酸エチル又は酢酸ブチル、ケトン、例えばアセトン又はメチルエチルケトン、エーテル、例えばテトラヒドロフラン又はジブチルエーテル、並びにモノ－及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（ジグライム類）又はこれらの溶剤からなる混合物である。

[0107] 上記ポリシラザン溶液の追加の成分は、塗料の製造に慣用されているもの

のような更に別のバインダーであることができる。これは、例えば、セルロースエーテル及びセルロースエステル、例えばエチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート又はセルロースアセトブチレート、天然樹脂、例えばゴムもしくはロジン樹脂、又は合成樹脂、例えば重合樹脂もしくは縮合樹脂、例えばアミノプラスト、特に尿素樹脂及びメラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステルもしくは変性ポリエステル、エポキシド、ポリイソシアネートもしくはブロック化ポリイソシアネート、又はポリシロキサンである。

[0108] 当該ポリシラザン調合物の更に別の成分は、例えば、調合物の粘度、下地の濡れ、成膜性、潤滑作用又は排気性に影響を与える添加剤、あるいは無機ナノ粒子、例えばSiO_2、TiO_2、ZnO、ZrO_2又はAl_2O_3であることができる。

[0109] 本発明の方法を用いることによって、亀裂及び孔が無いためにガスに対する高いバリア作用に優れる緻密なガラス様の層を製造することができる。

[0110] 形成される被膜の厚さは、１００ｎｍ～２μｍの範囲内にすることが好ましい。

（８）金属層

本発明における金属層は、銀の犠牲防食機能を有するものであるため、銀に隣接した形態で、銀よりもイオン化傾向が高いものを使用する必要がある。例えば、リチウム、セシウム、ルビジウム、カリウム、バリウム、ストロンチウム、カルシウム、ナトリウム、マグネシウム、アルミニウム、マンガン、タンタル、亜鉛、クロム、鉄、カドミウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、アンチモン、ビスマス、銅、水銀等を挙げることができる。特にアルミニウム、亜鉛、鉄、スズ、銅であることが好ましい。なかでも、銅や亜鉛がより好ましい。

[0111] 当該金属層の製造方法はめっき法で総称される湿式法で形成してもよく、前述の真空製膜法を用いてもいい。

[0112] 当該金属層の膜厚は、銀の犠牲防食機能を有することを考慮して、１０ｎ

ｍ～５００ｎｍで範囲内である。好ましくは５０～３００ｎｍ、更に好ましくは１００～２００ｎｍである。

（９）紫外線吸収剤層

本発明においては、太陽光や紫外線による劣化防止の目的で、紫外線吸収剤を添加することができる。前記樹脂基材上に紫外線吸収剤を含有した紫外線吸収剤層を形成するか、又は前記樹脂基材上に設けられた構成層のうちいずれか一層に、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0113] 紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、サリチル酸フェニル系、トリアジン系等が挙げられる。

[0114] ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、２，４－ジヒドロキシ－ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－メトキシ－ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ｎ－オクトキシ－ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－ドデシロキシ－ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－４－オクタデシロキシ－ベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシ－４－メトキシ－ベンゾフェノン、２，２′－ジヒドロキシ－４，４′－ジメトキシ－ベンゾフェノン、２，２′，４，４′－テトラヒドロキシ－ベンゾフェノン等が挙げられる。

[0115] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、２－（２′－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′，５′－ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２′－ヒドロキシ－３′－ｔ－ブチル－５′－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0116] サリチル酸フェニル系紫外線吸収剤としては、フェニルサルチレート、２－４－ジ－ｔ－ブチルフェニル－３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。ヒンダードアミン系紫外線吸収剤としては、ビス（２，２，６，６－テトラメチルピペリジン－４－イル）セバケート等が挙げられる。

[0117] トリアジン系紫外線吸収剤としては、２，４－ジフェニル－６－（２－ヒドロキシ－４－メトキシフェニル）－１，３，５－トリアジン、２，４－ジ

フェニルー６ー（２ーヒドロキシー４ーエトキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー（２ーヒドロキシー４ープロポキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー（２ーヒドロキシー４ーブトキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー６ー（２ーヒドロキシー４ーブトキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー６ー（２ーヒドロキシー４ーヘキシルオキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー６ー（２ーヒドロキシー４ーオクチルオキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー６ー（２ーヒドロキシー４ードデシルオキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン、２，４ージフェニルー６ー（２ーヒドロキシー４ーベンジルオキシフェニル）ー１，３，５ートリアジン等が挙げられる。

[0118] 紫外線吸収剤としては、上記以外に紫外線の保有するエネルギーを、分子内で振動エネルギーに変換し、その振動エネルギーを、熱エネルギー等として放出する機能を有する化合物が含まれる。さらに、酸化防止剤あるいは着色剤等との併用で効果を発現するもの、あるいはクエンチャーと呼ばれる、光エネルギー変換剤的に作用する光安定剤等も併用することができる。但し、上記の紫外線吸収剤を使用する場合は、紫外線吸収剤の光吸収波長が、光重合開始剤の有効波長と重ならないものを選択する必要がある。

[0119] 通常の紫外線防止剤を使用する場合は、可視光でラジカルを発生する光重合開始剤を使用することが有効である。

[0120] 紫外線吸収剤の使用量は、０．１～２０質量%、好ましくは１～１５質量%、さらに好ましくは３～１０質量%である。２０質量%以下のとき密着性が良好で、０．１質量%以上の場合耐候性改良効果が大きい。

（１０）フィルムミラー全体の厚さ

本発明に係るフィルムミラー全体の厚さは、ミラーがたわみ防止、正反射率、取り扱い性等の観点から、７５～２５０μmが好ましく、更に好ましくは９０～２３０μm、更に好ましくは１００～２２０μmである。

（１１）太陽熱発電用反射装置

以上の構成を有するフィルムミラーを、太陽熱発電用反射装置に用いることができる。当該反射装置では、好ましくは、主に金属基材とフィルムミラーとを有し、金属基材上にフィルムミラーが貼り付けられた構成を採用する。

[0121] 金属基材としては、鋼板、銅板、アルミニウム板、アルミニウムめっき鋼板、アルミニウム系合金めっき鋼板、銅めっき鋼板、錫めっき鋼板、クロムめっき鋼板、ステンレス鋼板など熱伝導率の高い金属材料を用いることができる。

[0122] 当該反射装置を製造する場合には、樹脂基材の片面に粘着層を塗設する。粘着層は、樹脂基材の銀反射層を形成した側とは反対側の面に塗設する。その後、粘着層を介してフィルムミラーを金属基材上に貼り付ける。

[0123] 粘着層の構成としては、特に制限されず、例えば、ドライラミネート剤、ウエットラミネート剤、粘着剤、ヒートシール剤、ホットメルト剤等のいずれもが用いられる。粘着剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ニトリルゴム等が用いられる。

実施例

[0124] 以下、本発明について実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

（１）サンプルの作製

（１．１）比較例１

樹脂基材１ａとして、２軸延伸ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ１００μｍ）を用いた。上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、酸化ランタンと酸化アルミニウムを８：２で混合した混合物を真空蒸着法により６０ｎｍになるように蒸着し、続いて金属層２として真空蒸着法により厚さ１００ｎｍの銅層を形成し、これと同様に銀反射層３を１５０ｎｍになるように蒸着した。

[0125] 次に、銀反射層３上に、ポリエステル系樹脂とＴＤＩ（トリレンジイソシアネート）系イソシアネートを樹脂固形分比率で１０：２に混合した樹脂に

グリコールジメルカプトアセテートを混合し、０．３ｇ／ｍ^{2}となるよう調整した量を添加し、グラビアコート法によりコーティングして、厚さ１μｍの腐食防止剤層４ａを形成し、比較例１のサンプルを得た。

（１．２）比較例２

比較例１で得られたサンプルのグリコールジメルカプトアセテートの代わりに、ピュアコートＡＮ－Ｈ（株式会社ピアレックス・テクノロジーズ）をスプレーコーティングし、光触媒を含有する層５を形成した。それ以外は比較例１と同様の方法により比較例２のサンプルを作製した。

（１．３）比較例３

比較例１で得られたサンプルの最外層に対して、ポリエステル系樹脂とＴＤＩ（トリレンジイソシアネート）系イソシアネートを樹脂固形分比率で１０：２に混合した樹脂中に紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾールを０．５ｇ／ｍ^{2}となるように含有させ、グラビアコート法によりコーティングして、１μｍの紫外線吸収層６を形成し、比較例３のサンプルを作製した。

（１．４）実施例１

樹脂基材１ａとして、２軸延伸ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ１００μｍ）を用いた。上記ポリエチレンテレフタレートフィルムの片面に、酸化ランタンと酸化アルミニウムを８：２で混合した混合物を真空蒸着法により６０ｎｍになるように蒸着し、続いて金属層２として真空蒸着法により厚さ１００ｎｍの銅層を形成し、これと同様に銀反射層３を１５０ｎｍになるように蒸着した。

[0126] その後、銀反射層上３に、ポリエステル系樹脂とＴＤＩ系イソシアネートを樹脂固形分比率で１０：２に混合した樹脂中に、更に腐食防止剤としてグリコールジメルカプトアセテートを０．３ｇ／ｍ^{2}となるよう調整した量を添加し、グラビアコート法によりコーティングして、厚さ１μｍの腐食防止剤層４ａを形成した。

[0127] その後、最外層に、ピュアコートＡＮ－Ｈ（株式会社ピアレックス・テクノロジーズ）をスプレーコーティングし、厚さ１００ｎｍの光触媒を含有す

る層５を形成し、実施例１のサンプルを得た。

（１．５）実施例２

実施例１のサンプルの腐食防止剤層４ａと光触媒を含有する層５の間に、ジブチルエーテル中（クラリアント社製　ＮＬ１２０）の３%パーヒドロポリシラザン液を用いて、乾燥後の膜の厚さが１００ｎｍとなるようにバーコーティングし、３分間自然乾燥した後、７０℃のオーブンで３０分間アニールし、ガスバリア層７を設けることにより、実施例２のサンプルを作製した。

（１．６）実施例３

実施例２のグリコールジメルカプトアセテートに代えて、酸化防止剤として２，２′－メチレンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイトを１ｇ／ｍ^{2}を加えて腐食防止剤層４ｂを形成した。それ以外は、実施例２と同様の方法により実施例３のサンプルを作製した。

（１．７）実施例４

実施例２のガスバリア層７と光触媒を含有する層５の間に、ポリエステル系樹脂とＴＤＩ（トリレンジイソシアネート）系イソシアネートを樹脂固形分比率で１０：２に混合した樹脂中に紫外線吸収剤としてベンゾトリアゾールを０．５ｇ／ｍ^{2}となるように含有させ、グラビアコート法によりコーティングして、１μｍの紫外線吸収層６を形成し、実施例４のサンプルを作製した。

（１．８）実施例５

実施例４のサンプルのポリエステルフィルムを、厚さ１７５μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムの樹脂基材１ｂに代えた。それ以外は、実施例４と同様の方法により、実施例５のサンプルを作製した。

（２）サンプルの評価

上記で得たサンプル（フィルムミラー）について、下記の方法により正反射率及び耐候性、紫外線耐性の測定をそれぞれ行った。

（２．１）正反射率の測定

島津製作所社製の分光光度計「ＵＶ２６５」に、積分球反射付属装置を取り付けたものを改造し、反射面の法線に対して、入射光の入射角を５°となるように調整し、反射角５°の正反射率を測定した。評価は、３５０ｎｍから２５００ｎｍまでの平均反射率として測定した。

（２．２）正反射率の耐候性試験

キセノンランプ照射下、温度８５℃、湿度８５％ＲＨの条件で３０日間放置後のフィルムミラーの正反射率を、上記光線反射率測定と同様の方法により測定し、強制劣化前のフィルムミラーの正反射率と強制劣化後のフィルムミラーの正反射率から、強制劣化試験前後における正反射率の低下率を算出した。

[0128] 以下に耐候性試験の評価基準（レベル）を記す。

[0129] ５：正反射率の低下率が５％未満

４：正反射率の低下率が５％以上１０％未満

３：正反射率の低下率が１０％以上１５％未満

２：正反射率の低下率が１５％以上２０％未満

１：正反射率の低下率が２０％以上

（２．３）正反射率の耐光性試験

岩崎電気製アイスーパーＵＶテスターを用いて、得られたサンプルを６５℃の環境下で７日間紫外線照射を行ったのち、上記方法により正反射率を測定し、紫外線照射前後における正反射率の低下率を算出した。

[0130] 以下に耐光性試験の評価基準（レベル）を記す。

[0131] ５：正反射率の低下率が５％未満

４：正反射率の低下率が５％以上１０％未満

３：正反射率の低下率が１０％以上１５％未満

２：正反射率の低下率が１５％以上２０％未満

１：正反射率の低下率が２０％以上

（２．４）接触角試験

光触媒層は紫外線が照射されて、はじめて親水性の表面を形成するため、

前記ＵＶテスターを用いて、各サンプルに紫外線を３０分間照射した後、ＪＩＳ－Ｒ３２５７に基づいて、水３μｌ滴下時の接触角を、接触角計　ＤＭ３００（協和界面化学）を用いて測定した。接触角の小さい方が親水性が高く、防汚性に優れている。

[0132]　得られた各種フィルムミラーの構成を下記表１に、特性を評価した結果を下記表２に示す。

[0133]　また、図１は本発明の実施例とその比較例とにかかるサンプルの概略的な層構成を示す図面である。比較例１～３、実施例１～５の各々のサンプルについて、概略的な層構成をそれぞれＳＲ１～３およびＳ１～５で示した。

[0134] [表1]

<table>
<tr><th>サンプル</th><th>樹脂基材厚さ（μm）</th><th>腐食防止剤層</th><th>光触媒層</th><th>紫外線吸収層</th><th>ガスバリア層</th></tr>
<tr><td>比較例 1</td><td rowspan="3">100</td><td>銀吸着性腐食防止剤</td><td>—</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>比較例 2</td><td>—</td><td>○</td><td>—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>比較例 3</td><td>銀吸着性腐食防止剤</td><td>—</td><td>○</td><td>—</td></tr>
<tr><td>実施例 1</td><td rowspan="4">100</td><td rowspan="2">銀吸着性腐食防止剤</td><td rowspan="5">○</td><td rowspan="3">—</td><td>—</td></tr>
<tr><td>実施例 2</td><td rowspan="4">○</td></tr>
<tr><td>実施例 3</td><td>酸化防止剤</td></tr>
<tr><td>実施例 4</td><td rowspan="2">銀吸着性腐食防止剤</td><td>○</td></tr>
<tr><td>実施例 5</td><td>175</td><td>○</td></tr>
</table>

[0135] [表2]

<table>
<tr><th>サンプル</th><th>正反射率（％）</th><th>耐候性（レベル）</th><th>耐光性（レベル）</th><th>接触角（°）</th></tr>
<tr><td>比較例１</td><td rowspan="3">94</td><td rowspan="2">2</td><td>1</td><td>93</td></tr>
<tr><td>比較例２</td><td>2</td><td>8</td></tr>
<tr><td>比較例３</td><td>3</td><td>3</td><td>75</td></tr>
<tr><td>実施例１</td><td>94</td><td>3</td><td rowspan="3">4</td><td rowspan="5">7</td></tr>
<tr><td>実施例２</td><td rowspan="3">93</td><td rowspan="4">5</td></tr>
<tr><td>実施例３</td></tr>
<tr><td>実施例４</td><td rowspan="2">5</td></tr>
<tr><td>実施例５</td><td>94</td></tr>
</table>

[0136]　（３）まとめ

表２に示した評価結果から明らかなように、本発明に係る実施例の各種特性は、比較例に対して優れていることが分かる。

[0137] 具体的に、比較例１のサンプルでは、光触媒層が形成されていないため、特に耐光性，接触角の面で結果が劣っている。

[0138] 比較例２のサンプルでは、腐食防止剤層が形成されていないため、特に耐候性の面で結果が劣っている。

[0139] 比較例３のサンプルでは、紫外線吸収層が形成されているものの光触媒層が形成されていないため、耐光性，接触角の面で結果が良好とはいえないし、耐候性の結果も良好とはいえない。

[0140] これに対し、実施例１～５のサンプルでは、腐食防止層と光触媒層とがともに形成されているため、耐候性，耐光性，接触角のいずれの面でも、結果が良好である。

[0141] 以上から、本発明の上記手段により、銀反射層の劣化による正反射率の低下を防止するとともに、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することのでき、耐候性及び防汚性に優れ、太陽光に対して長期間良好な正反射率を有するフィルムミラーを提供することができることが分かる。

符号の説明

[0142] １ａ、１ｂ　樹脂基材

２　金属層

３　銀反射層

４ａ、４ｂ　腐食防止剤層

５　光触媒を含有する層

６　紫外線吸収層

７　ガスバリア層

請求の範囲

[請求項1] 樹脂基材上に、銀反射層が設けられたフィルムミラーであって、
最外層に光触媒を含有する層を有し、かつ、前記銀反射層の光反射側に隣接して、銀の腐食を防止するための腐食防止剤層を有することを特徴とするフィルムミラー。

[請求項2] 請求項１に記載のフィルムミラーにおいて、
前記腐食防止剤層に含まれる腐食防止剤が、銀に対する吸着性基を有する腐食防止剤であることを特徴とするフィルムミラー。

[請求項3] 請求項１に記載のフィルムミラーにおいて、
前記腐食防止剤層に含まれる腐食防止剤が、酸化防止剤であることを特徴とするフィルムミラー。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載のフィルムミラーにおいて、
前記樹脂基材と銀反射層との間に、銀よりもイオン化傾向の高い銅や亜鉛の金属を含有した金属層が隣接していることを特徴とするフィルムミラー。

[請求項5] 請求項４に記載のフィルムミラーにおいて、
前記樹脂基材と銀反射層との間か、又は前記樹脂基材と前記金属層との間に、各物質同士の接着性を保つための接着層を有することを特徴とするフィルムミラー。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載のフィルムミラーにおいて、
前記腐食防止剤層の上側に、ガスバリア層を有することを特徴とするフィルムミラー。

[請求項7] 請求項１～６のいずれか一項に記載のフィルムミラーにおいて、
前記腐食防止剤層の上側に、紫外線吸収材層を有するか、又は前記樹脂基材上に設けられた構成層のうちいずれか一層に紫外線吸収剤を含有することを特徴とするフィルムミラー。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載のフィルムミラーにおいて、
前記樹脂基材を含めた層全体の厚さが、７５～２５０μmの範囲内

であることを特徴とするフィルムミラー。

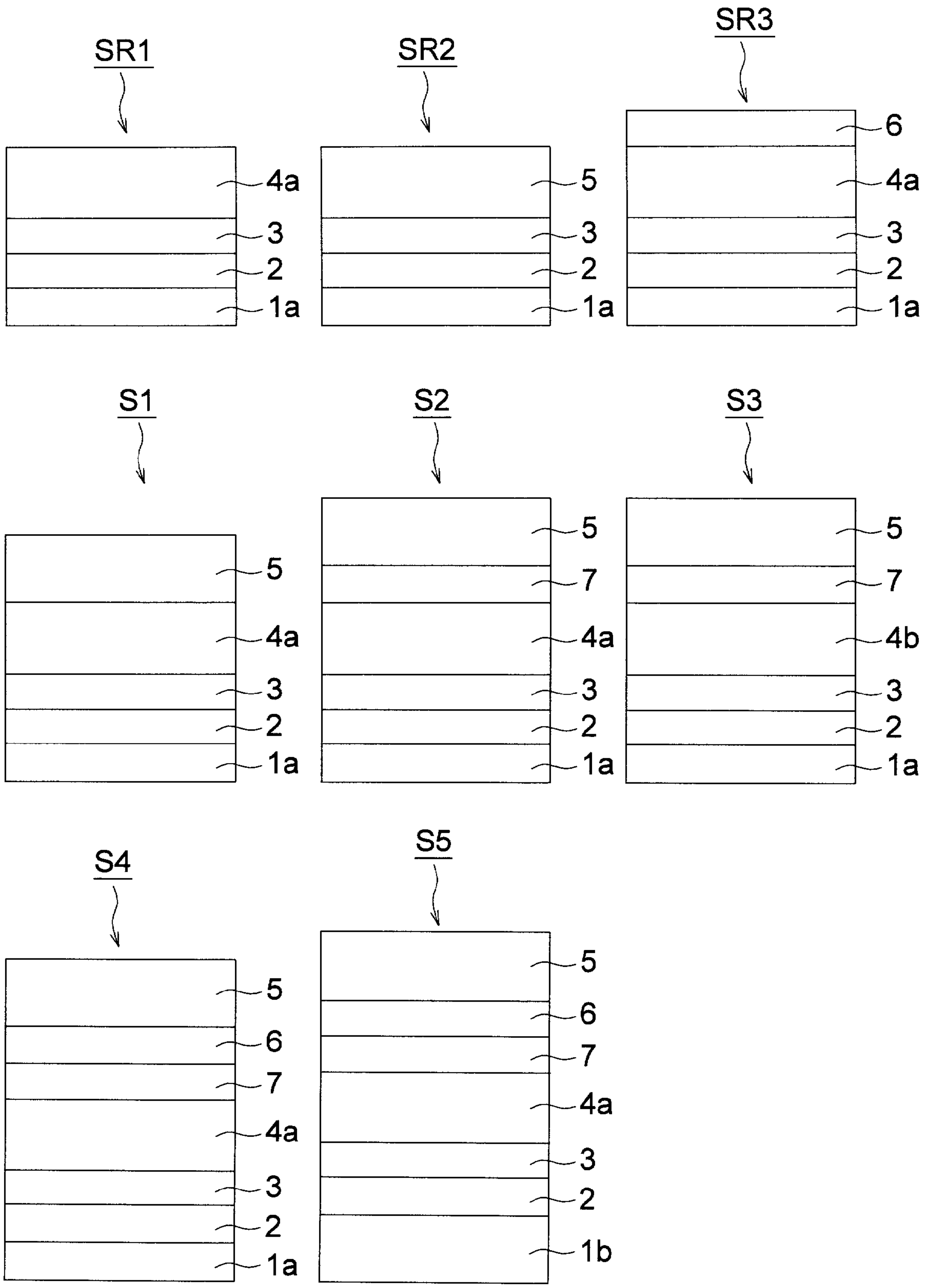
[請求項9] 請求項１～８のいずれか一項に記載のフィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法であって、

前記銀反射層を銀蒸着によって形成する工程を有することを特徴とするフィルムミラーの製造方法。

[請求項10] 請求項１～８のいずれか一項に記載のフィルムミラー、又は請求項９に記載のフィルムミラーの製造方法により得られたフィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置であって、

前記樹脂基材を挟んで前記銀反射層を有する側とその反対側の樹脂基材面に塗設された粘着層を介して、金属基材上に前記フィルムミラーを貼り付けて形成されたことを特徴とする太陽熱発電用反射装置。

[図1]


SR1
4a
3
2
1a
SR2
5
3
2
1a
SR3
6
4a
3
2
1a
S1
5
4a
3
2
1a
S2
5
7
4a
3
2
1a
S3
5
7
4b
3
2
1a
S4
5
6
7
4a
3
2
1a
S5
5
6
7
4a
3
2
1b

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/072532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/08(2006.01)i, *F24J2/10*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B5/08, F24J2/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2000-285716 A (Nakagawa Chemical, Inc.), 13 October 2000 (13.10.2000), claims 1 to 4, 6; paragraphs [0009] to [0012], [0017]; fig. 3 (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 January, 2011 (13.01.11)	25 January, 2011 (25.01.11)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/072532

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-154942 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 14 July 1986 (14.07.1986), claim 1; page 2, upper right column, 2nd line from the bottom to lower left column, line 13; page 3, upper left column, lines 4 to 11; page 3, upper right column, lines 10 to 16; page 3, lower left column, lines 3 to 12 & JP 61-154942 A & US 4645714 A & EP 187491 A1 & DE 3570139 D & AU 5046085 A & BR 8506407 A & CA 1245493 A & IL 77420 A & ZA 8509495 A & IN 166608 A & KR 10-1994-0000087 B & AU 570140 B	1-10
Y	JP 2004-029816 A (VTEC Technologies L.L.C.), 29 January 2004 (29.01.2004), claim 1; paragraph [0042] & JP 2005-55860 A & US 2003/0016458 A1 & US 2002/0044367 A1 & US 2004/0027704 A1 & US 2006/0087755 A1 & EP 1376159 A1 & EP 1320772 A & EP 1505413 A1 & WO 2002/016972 A2 & CN 1477146 A & AU 8669601 A & CN 1592858 A & BR 404012 A & CN 1580822 A	3-10
Y	WO 2007/020861 A1 (Toray Industries, Inc.), 22 February 2007 (22.02.2007), claim 1; paragraphs [0023], [0024], [0030] & US 2009/0223704 A1 & EP 1938966 A1 & WO 2007/020861 A & WO 2007/020861 A1 & KR 10-2008-0034889 A & CN 101242952 A	6-10

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０７２５３２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/08(2006.01)i, F24J2/10(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B5/08, F24J2/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 2000-285716 A（株式会社中川ケミカル）2000.10.13, 【請求項１】－【請求項４】,【請求項６】,【０００９】－【００１２】,【００１７】, 図３　（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 61-154942 A（ミネソタ　マイニング　アンド　マニユフアクチユアリング　コンパニー）1986.07.14,　請求項１，２頁右上欄下から２行－左下欄１３行，３頁左上欄４行－１１行，３頁右上欄１０行－１６行，３頁左下欄３行－１２行　& JP 61-154942 A & US 4645714 A & EP 187491 A1 & DE 3570139 D & AU 5046085 A	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１３．０１．２０１１	２５．０１．２０１１

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	２Ｏ　４７５０ 藤岡　善行 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
	& BR 8506407 A & CA 1245493 A & IL 77420 A & ZA 8509495 A & IN 166608 A & KR 10-1994-0000087 B & AU 570140 B	
Y	JP 2004-029816 A（ヴィティーイーシー　テクノロジーズ　リミテッド　ライアビリティー　コーポレーション）2004.01.29,【請求項１】,【００４２】& JP 2005-55860 A & US 2003/0016458 A1 & US 2002/0044367 A1 & US 2004/0027704 A1 & US 2006/0087755 A1 & EP 1376159 A1 & EP 1320772 A & EP 1505413 A1 & WO 2002/016972 A2 & CN 1477146 A & AU 8669601 A & CN 1592858 A & BR 404012 A & CN 1580822 A	3-10
Y	WO 2007/020861 A1（東レ株式会社）2007.02.22, 請求項１,［００２３］,［００２４］,［００３０］& US 2009/0223704 A1 & EP 1938966 A1 & WO 2007/020861 A & WO 2007/020861 A1 & KR 10-2008-0034889 A & CN 101242952 A	6-10