

(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
2012年5月3日(03.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/057004 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/08 (2006.01) *B32B 15/08* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074226
- (22) 国際出願日: 2011年10月20日(20.10.2011)
- (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 2010-240515 2010年10月27日(27.10.2010) 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): 江黒 弥生 (EGURO, Yayoi) [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).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1620832 東京都新宿区岩戸町18番地 日交神楽坂ビル 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (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, PROCESS FOR MANUFACTURING FILM MIRROR, AND REFLECTION DEVICE FOR SOLAR POWER GENERATION PURPOSES

(54) 発明の名称: フィルムミラー、フィルムミラーの製造方法及び太陽熱発電用反射装置

(57) Abstract: A film mirror comprising at least an adhesive layer, a silver reflective layer and a protective layer arranged in this order as constituent layers on a resin base, and characterized in that the surface roughness (Ra) of the light incident side of each of the resin base, the silver reflective layer and the protective layer is 0.005-0.04 μm .

(57) 要約: 樹脂基材上に、構成層として少なくとも、接着層、銀反射層及び保護層がこの順に設けられたフィルムミラーであって、前記樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さRaが0.005～0.04 μm であることを特徴とするフィルムミラー。



WO 2012/057004 A1

明 細 書

発明の名称：

フィルムミラー、フィルムミラーの製造方法及び太陽熱発電用反射装置 技術分野

[0001] 本発明は、太陽光に対して良好な正反射率を有するフィルムミラー、フィルムミラーの製造方法及びそのフィルムミラー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に代わる代替エネルギーとしては現在、バイオマスエネルギー、風力エネルギー、太陽エネルギー等の自然エネルギーが検討されているが、化石燃料の代替エネルギーとして最も安定しており、かつ量の多い自然エネルギーは、太陽エネルギーであると考えられる。

[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] これに対して、太陽エネルギーのエネルギー密度が低いという問題は、巨大な反射装置で太陽エネルギーを集めることによって解決することが提案されている。

[0005] 反射装置は、太陽光による紫外線や熱、また風雨や砂嵐等に晒されるため、従来、ガラス製ミラーが用いられてきた。ガラス製ミラーは環境に対する耐久性が高い反面、輸送時に破損することや、質量が大きいためミラーを設置する架台の強度を持たせるために、プラントの建設費がかさむといった問題があった。さらに、ガラス製ミラーは破損しやすく、交換時には破損部でけがをしないような配慮が必要となる。また、ガラス製ミラーは屋外に設置されている場合が多く、作業環境（風雨、砂、埃等）による影響もあるので

、その交換作業に熟練が要求されている。

[0006] 上記問題を解決するために、ガラス製ミラーを樹脂製反射シートに置き換えることが考えられ、例えば特許文献1に開示されている。

[0007] 太陽光を集光する目的において、反射シートが高い反射率を得るという観点では、特許文献2に開示されているように、反射面となる金属層を可視光領域の反射率の高い銀で構成することが好ましいが、銀は環境因子により腐食しやすいという欠点をもっている。そのため、太陽光入射側と銀層との間に樹脂層を設け、銀を保護するような設計がなされている。

[0008] また、ガラス製ミラーを樹脂性の反射シートまたはさらに薄い反射フィルムに置き換えた場合は、ロール状に巻くことができるため連続製膜が可能になり、生産効率を格段に高めることができる。しかし樹脂性のフィルムはガラスに比べて、フィルム表面同士が貼り付き変形するという欠点があった。

[0009] フィルムをロールに巻こうとするとフィルム同士がまだら状に貼り付きフィルムの変形や膜厚変化を引き起こす。その貼り付きを解消する方法として滑り性を良くする表面処理が施される。例えば、フィルムの両端にエンボス加工を施したり、粒子を混ぜて表面凹凸を形成したりする方法がある。但し、両端にエンボス加工を施した箇所は最終製品には使えずに生産途中で裁断し廃棄することになるため、生産ロスが生じてしまう。

[0010] このように、反射シートや反射フィルムにおいて、光学性能（正反射率）と貼り付き難さの両立は難しかった。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2005-59382号公報

特許文献2：特開平6-38860号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、軽量で柔軟

性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することができ、太陽光に対して良好な正反射率を有し、製造工程でロール状に巻いたとき貼り付き難く、かつ取り扱い易いフィルムミラーを提供することである。また、そのフィルムミラーの製造方法及び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

- [0013] 本発明に係る上記課題は、下記的手段により解決される。
- [0014] 1. 樹脂基材上に、構成層として少なくとも、接着層、銀反射層及び保護層がこの順に設けられたフィルムミラーであって、前記樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a が $0.005 \sim 0.04 \mu m$ であることを特徴とするフィルムミラー。
- [0015] 2. 前記保護層の銀反射層のない側に、ガスバリア層を有することを特徴とする前記 1 に記載のフィルムミラー。
- [0016] 3. 前記 1 または前記 2 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。
- [0017] 4. 前記 1 または前記 2 に記載の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、金属基材上に当該フィルムミラーを貼り付けて形成したことを特徴とする太陽熱発電用反射装置。

発明の効果

- [0018] 本発明により、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することができ、太陽光に対して良好な正反射率を有し、製造工程でロール状に巻いたとき貼り付き難く、かつ取り扱い易いフィルムミラーを提供することができた。また、そのフィルムミラーの製造方法及び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ができた。

図面の簡単な説明

- [0019] [図1]フィルムミラーの正反射率を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0020] 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、接着層、銀反射層及び保護層がこの順に設けられたフィルムミラーであって、前記樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a が $0.005 \sim 0.04 \mu m$ であることを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項4までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0021] 本発明の形態によれば、樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a を $0.005 \sim 0.04 \mu m$ とすることで、銀反射層の反射率の低下を抑制できるとともに、製造工程でロール状に巻いたとき貼り付きを抑制し、かつ取り扱い易くする（過度の滑り性付与は取り扱い難くなる）ことが可能となる。樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a は $0.01 \sim 0.03$ であることがより好ましい。

[0022] 図1を用いてフィルムミラーの正反射に関して説明する。図1のaは、フィルムミラーの基本構成と光反射を示す図である。

樹脂基材3上に、接着層（図示せず）、銀反射層2及び保護層1がこの順に設けられたフィルムミラーに、保護層1側から入った入射光41は入射光路を通して銀反射層2の表面で反射され、反射光42は反射光路を通して保護層1の外に出て行く。このとき、図1のbのように保護層1の表面が平滑でないときは、銀反射層2の表面で反射された反射光43は保護層1の表面で散乱される。同様に、図1のcのように銀反射層2の表面が平滑でないときは、入射光41は銀反射層2の表面で反射し、反射光44は散乱される。

[0023] このような光散乱は正反射率の低下につながることから、保護層及び銀反射層の表面を平滑にする必要がある。また、樹脂基材は接着層を介して薄膜の銀反射層に接しており、銀反射層表面の粗さに影響するため、良好な正反射率を得るには、図1のdのように大気（空気）と保護層1の界面51、保護層1と銀反射層2の界面52の他に、接着層（図示せず）と樹脂基材3の界面53も平滑にする必要がある。

[0024] 一方、樹脂基材（フィルム状）、フィルムミラーをそれぞれの製造工程で

ロールに巻こうとするとフィルム同士がまだら状に貼り付いてしまい、フィルムの変形や膜厚変化を引き起こすことから、貼り付きを解消する方法として滑り性を良くする必要がある。このため、樹脂基材や保護層の表面はある程度の表面粗さが必要である。また、過度の滑り性付与は取り扱い難くなることから、表面粗さには上限がある。

[0025] 本発明者は、樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面平滑度の尺度である表面粗さ R_a と、フィルムミラーの正反射率及び樹脂基材（フィルム状）、フィルムミラーの滑り性との関係を検討した。その結果、正反射率に関しては、樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a が $0.04 \mu m$ 以下であれば散乱による正反射率の低下は小さいことが分かった。また、滑り性に関しては、樹脂基材、保護層の表面粗さ R_a が $0.005 \mu m$ 以上であれば良好な滑り性が得られることが分かった。

[0026] 以上から、樹脂基材上に、構成層として少なくとも、接着層、銀反射層及び保護層がこの順に設けられたフィルムミラーであって、前記樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a を $0.005 \sim 0.04 \mu m$ とすることにより、正反射率と、貼り付き難さ、取り扱い易さを両立したフィルムミラーが得られることを見出した。

[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、前記保護層の銀反射層のない側に、ガスバリア層を有することが好ましい。

[0028] また、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、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。

[0029] 本発明のフィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置としては、前記樹脂基材を挟んで前記銀反射層を有する側と反対側の樹脂基材面に塗設された粘着層を介して、金属基材上に当該フィルムミラーを貼り付けて形成された態様の太陽熱発電用反射装置であることが好ましい。

[0030] 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。

[0031] 〔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、接着層、銀反射層及び保護層がこの順に設けられたフィルムミラーである。構成層として、接着層、銀反射層及び保護層の他に、ガスバリア層、傷防止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。

[0032] （樹脂基材）

本発明は、樹脂基材の光入射側の表面粗さ R_a が $0.005 \sim 0.04 \mu m$ であることが特徴である。

[0033] 樹脂基材の光入射側の表面粗さ R_a をこの範囲にするには、フィラーを用いる方法、成膜時のレベリングを調整する方法等がある。

[0034] 表面粗さは一般的な方法で測定することができる。例えば、Veeco社製 Wyko NT9300 オプティカル プロファイラや、パナソニック社製超高精度三次元測定機（UA3P）等で行うことができる。

[0035] 樹脂基材はフィルムミラーの面精度を保つための剛体でもあり、樹脂基材の光入射とは反対側の表面粗さは $15 \sim 100 nm$ の範囲であることが好ましい。この範囲にあると、金属基材上に粘着層を介してフィルムミラーを貼り付けて太陽熱発電用反射装置を形成する際に、樹脂基材の表面の僅かな凹凸は粘着層で吸収され、フィルムミラーの平面性や、フィルムミラーと支持体の密着性が影響されることが少なくなる。

[0036] 本発明に係る樹脂基材としては、従来公地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、ポリカーボネートフィルム、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。

[0037] 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。

[0038] 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、 $10 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲内である。好ましくは $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0039] (接着層)

本発明に係る接着層は銀反射層と樹脂基材（樹脂フィルム）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が、樹脂からなることが好ましい。従って、当該接着層は、樹脂基材（樹脂フィルム）と銀反射層とを密着する密着性、銀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、及び銀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。

[0040] 当該接着層に使用するバインダーとしての樹脂は、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。

[0041] 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

、 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ である。

[0042] 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。

[0043] (銀反射層)

本発明は、銀反射層の光入射側の表面粗さ R_a が $0.005 \sim 0.04 \mu\text{m}$ であることが特徴である。

[0044] 銀反射層の光入射側の表面粗さ R_a をこの範囲にするには、樹脂基材は接着層を介して薄膜の銀反射層に接し、銀反射層表面の粗さに影響するため、樹脂基材の光入射側の表面粗さ R_a をこの範囲になるように調整する方法等がある。

[0045] 表面粗さは一般的な方法で測定することができる。例えば、樹脂基材と同様に、Veeco社製 Wyko NT9300 オプティカル プロファイラや、パナソニック社製超高精度三次元測定機(UA3P)等で行うことができる。

[0046] 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。

[0047] 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、銀鏡反応等がある。

[0048] 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、スパッタ法等がある。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。

[0049] 当該銀反射層の厚さは、反射率等の観点から、 $10 \sim 200 \text{nm}$ が好ましく、より好ましくは $30 \sim 150 \text{nm}$ である。

[0050] 本発明において、銀反射層は支持体に対して光線入射側にあっても、その

反対側にあってもよいが、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。

[0051] (保護層)

本発明は、保護層の表面粗さ R_a が $0.005 \sim 0.04 \mu m$ であることが特徴である。

[0052] 保護層の光入射側の表面粗さ R_a をこの範囲にするには、下層となる樹脂基材の光入射側の表面粗さ R_a を調整する方法、フィラーを用いる方法、成膜時のレベリングを調整する方法等がある。

[0053] 表面粗さは一般的な方法で測定することができる。例えば、樹脂基材と同様に、Veeco社製 Wyko NT9300 オプティカル プロファイラや、パナソニック社製超高精度三次元測定機 (UA3P) 等で行うことができる。

[0054] 本発明のフィルムミラーに用いられる保護層は、銀反射層の樹脂基材 (支持体) から遠い側に隣接し、銀反射層の傷防止及び、保護層の外側にバリア層や傷防止層を形成する場合は、該バリア層や傷防止層との接着力向上に寄与するものである。

[0055] 当該保護層に使用するバインダーとしての樹脂は、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、アクリル系樹脂が好ましく、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。

[0056] イソシアネートは、TDI (トリレンジイソシアネート) 系、XDI (キシレンジイソシアネート) 系、MDI (メチレンジイソシアネート) 系、HMDI (ヘキサメチレンジイソシアネート) 系等の従来から使用されてきた各種イソシアネートが使用可能であるが、耐候性の点から、XDI系、MDI系、HMDI系のイソシアネートを使用するのが好ましい。

[0057] 保護層の厚さは、密着性、耐候性等の観点から、 $0.01 \sim 3 \mu m$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 1 \mu m$ である。

[0058] 保護層の形成方法は、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。

[0059] 〈腐食防止剤〉

本発明のフィルムミラーは、構成層に銀反射層の腐食防止剤を用いることができる。腐食防止剤としては、銀に対して吸着性を有する複素環式化合物で、かつ融点が25℃以上である腐食防止剤を用いることが好ましい。ここで、「腐食」とは、金属（銀）がそれを取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（J I S Z 0 1 0 3 - 2 0 0 4 参照）。

[0060] 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/m²の範囲内であることが好ましい。

[0061] 〈銀に対して吸着性を有する複素環式化合物〉

銀に対して吸着性を有する複素環式化合物で、かつその融点が25℃以上である腐食防止剤としては、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、メルカプト基を有する複素環式化合物等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。

[0062] 本発明において用いられる銀に対して吸着性を有する複素環式化合物で、かつ融点25℃以上の腐食防止剤の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

[0063] 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。

[0064] 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-テトラヒドロトリアゾール、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。

[0065] 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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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。

[0069] 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。

[0070] 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、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等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0071] 〈酸化防止剤〉

本発明のフィルムミラーには上記の腐食防止剤に加えて、構成層に酸化防止剤を添加することもできる。

[0072] 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。

[0073] 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-tert-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-tert-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-tert-ブチル-5-メチル-4'-ヒドロ
キシフェニル）プロピオネー〕、3, 9-ビス〔1, 1'-ジ-メチル-2-
〔β-（3-tert-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-tert-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
。

[0074] 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。

[0075] 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-tert-
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-tert-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-tert-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-tert-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-tert-ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げ
られる。

[0076] 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。

[0077] 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-tert-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 - ジー 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 - ジー 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。

[0078] 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 - ジー 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・ジブチルジチオカーバメート等も使用することが可能である。

[0079] 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 - ジー 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。

[0080] (ガスバリア層)

本発明のフィルムミラーでは、さらにガスバリア層を設けることも好ましい。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よく、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、前記保護層の銀反射層のない側に、ガスバリア層を設けることが好ましい。

[0081] 当該ガスバリア層の防湿性としては、 40°C 、 $90\% \text{RH}$ における水蒸気透過度が、 $100 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day} / \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $50 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day} / \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $20 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{day} / \mu\text{m}$ 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°C 、湿度 $90\% \text{RH}$ の条件下で、 $0.6 \text{ ml} / \text{m}^2 \cdot \text{day} / \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

[0082] 本発明に係る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ないが、無機酸化物膜のセラミック前駆体を塗布した後に、塗布膜を加熱及び／または紫外線照射により、無機酸化物膜を形成する方法が好ましく用いられる。

[0083] 〈セラミック前駆体〉

本発明で用いることができるガスバリア層は、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、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またはポリシラザンが好ましい。

[0084] 〈有機金属化合物〉

本発明に係る有機金属化合物は、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。

[0085] 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。

[0086] 前記金属アルコキシドは、下記一般式（１）で表される。

[0087] 一般式（１）： $MR^2_m(OR^1)_{n-m}$

前記一般式（１）において、Mは、酸化数nの金属を表す。R¹及びR²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。R¹及びR²は、同一でもよく、異なってもよい。R¹及びR²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C₁H₃（以下、Meで表す。）、エチル基C₂H₅（以下、Etで表す。）、プロピル基C₃H₇（以下、Prで表す。）、イソプロピル基i-C₃H₇（以下、i-Prで表す。）、ブチル基C₄H₉（以下、Buで表す。）、イソブチル基i-C₄H₉（以下、i-Buで表す）等の低級アルキル基がより好ましい。

[0088] 前記一般式（１）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。

[0089] 〈無機酸化物〉

本発明に係る無機酸化物は、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を特徴とする。したがって、有機金属化合物に含有されているケイ素（S i）、アルミニウム（A l）、ジルコニウム（Z r）、チタン（T i）、タンタル（T a）、亜鉛（Z n）、バリウム（B a）、インジウム（I n）、スズ（S n）、ニオブ（N b）等の元素の酸化物であることを特徴とする。

[0090] 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。

[0091] 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、いわゆるゾルー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。

[0092] 〈ゾルーゲル法〉

ここで、「ゾルーゲル法」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。

[0093] 具体的には、下記工程を有するゾルーゲル法で、無機酸化物を製造することが好ましい。

[0094] 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、を有するゾルー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。

[0095] 前記ゾルーゲル法において、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。

- [0096] 上記ゾルーゲル法において、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等を使用することもできる。
- [0097] 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。
- [0098] 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。
- [0099] 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（

$\text{OR})_3$ が好適に挙げられる。その中でも、トリエトキシボランB ($\text{OEt})_3$ 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、 $1.0 \sim 10.0 \text{ mol/L}$ の範囲が好ましい。

[0100] 前記ハロゲンイオンとしては、フッ素イオン及び／また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／また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 $\text{NH}_4\text{HF} \cdot \text{HF}$ 、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。

[0101] 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、 $0.001 \sim 2 \text{ mol/kg}$ 、特に $0.002 \sim 0.3 \text{ mol/kg}$ の範囲が好ましい。ハロゲンイオンの濃度が 0.001 mol/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。またはハロゲンイオンの濃度が 2 mol/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。

[0102] 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、また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。

[0103] 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、酸また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、主剤溶液また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。

[0104] 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。

[0105] 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（酸またはアルカリを含む。）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。

[0106] 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。

[0107] 〈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。

[0108] 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（1）

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0.05～3.0 μm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。

[0109] 式 (I) : $-(SiR^1R^2-NR^3)_n-$

式中、 R^1 、 R^2 、及び R^3 は、同一かまたは異なり、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、ビニル基または（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、*i* s o -プロピル、ブチル、*i* s o -ブチル、*t* e r t -ブチル、フェニル、ビニルまたは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150～150,000 g /モルの数平均分子量を有するように定められる。

[0110] 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または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。

[0111] 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。

[0112] 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 (II) の少なくとも一種のポリシラザンを含む。

[0113] 式 (II) : $-(SiR^1R^2-NR^3)_n-(SiR^4R^5-NR^6)_p-$

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、ビニル基または（

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 150～150,000 g／モルの数平均分子量を有するように定められる。

[0114] 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。

[0115] また、次式 (III) 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。

[0116] 式 (III) : $-(SiR^1R^2-NR^3)_n-(SiR^4R^5-NR^6)_p-(SiR^7R^8-NR^9)_q-$

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、ビニル基または (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 150～150,000 g／モルの数平均分子量を有するように定められる。

[0117] 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 がアルキルまたは水素を表す化合物である。

[0118] 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。

[0119] 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またはアミン基) 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、脂肪族または芳香族炭化水素、ハロゲン炭化水素、エステル、例えば酢酸エチルまたは酢酸ブチル、ケトン、例えばアセトンまた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またはジブチルエーテル、並びにモノー及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテル (ジグリム類) またはこれらの溶剤からな

る混合物である。

- [0120] 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さら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また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、または合成樹脂、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、またはポリシロキサンである。
- [0121] 当該ポリシラザン調合物のさらに別の成分は、例えば、調合物の粘度、下地の濡れ、成膜性、潤滑作用また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 または Al_2O_3 であることができる。
- [0122] 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。
- [0123] 形成される被膜の厚さは、 $100\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内にすることが好ましい。
- [0124] (傷防止層)
- 本発明においては、フィルムミラーの最外層として、傷防止層を設けることができる。当該傷防止層は、傷防止のために設けられる。
- [0125] 当該傷防止層は、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、有機シリケート化合物、シリコーン系樹脂等で構成することができる。特に、硬度と耐久性等の点で、シリコーン系樹脂やアクリル系樹脂が好ましい。さらに、硬化性、可撓性および生産性の点で、活性エネルギー線硬化型のアクリル系樹脂、または熱硬化型のアクリル系樹脂からなるものが好ましい。
- [0126] 活性エネルギー線硬化型のアクリル系樹脂または熱硬化型のアクリル系樹

脂とは、重合硬化成分として多官能アクリレート、アクリルオリゴマーあるいは反応性希釈剤を含む組成物である。その他に必要な応じて光開始剤、光増感剤、熱重合開始剤あるいは改質剤等を含有しているものを用いてもよい。

[0127] アクリルオリゴマーとは、アクリル系樹脂骨格に反応性のアクリル基が結合されたものを始めとして、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエーテルアクリレート等であり、また、メラミンやイソシアヌール酸等の剛直な骨格にアクリル基を結合したもの等も用いられ得る。

[0128] また、反応性希釈剤とは、塗工剤の媒体として塗工工程での溶剤の機能を担うと共に、それ自体が一官能性あるいは多官能性のアクリルオリゴマーと反応する基を有し、塗膜の共重合成分となるものである。

[0129] 市販されている多官能アクリル系硬化塗料としては、三菱レイヨン株式会社；（商品名“ダイヤビーム（登録商標）”シリーズ等）、長瀬産業株式会社；（商品名“デナコール（登録商標）”シリーズ等）、新中村株式会社；（商品名“NKエステル”シリーズ等）、DIC株式会社；（商品名“UNIDIC（登録商標）”シリーズ等）、東亜合成化学工業株式会社；（商品名“アロニックス（登録商標）”シリーズ等）、日本油脂株式会社；（商品名“ブレンマー（登録商標）”シリーズ等）、日本化薬株式会社；（商品名“KAYARAD（登録商標）”シリーズ等）、共栄社化学株式会社；（商品名“ライトエステル”シリーズ、“ライトアクリレート”シリーズ等）等の製品を利用することができる。

[0130] 本発明において、傷防止層中には、本発明の効果が損なわれない範囲で、さらに各種の添加剤を必要に応じて配合することができる。例えば、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤等の安定剤、界面活性剤、レベリング剤および帯電防止剤等を用いることができる。

[0131] レベリング剤は、特に機能層を塗工する際、表面凹凸低減に効果的である。レベリング剤としては、例えば、シリコン系レベリング剤として、ジメ

チルポリシロキサナーポリオキシアルキレン共重合体（例えば東レダウコーニング（株）製SH190）が好適である。

[0132] （紫外線吸収剤）

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。

[0133] 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。

[0134] ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2，4-ジヒドロキシーベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-n-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-ドデシロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシー-4-メトキシベンゾフェノン、2，2'-ジヒドロキシー-4，4'-ジメトキシベンゾフェノン、2，2'，4，4'-テトラヒドロキシーベンゾフェノン等が挙げられる。

[0135] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-（2'-ヒドロキシー-5-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシー-3'，5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシー-3'-tert-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。

[0136] 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-tert-ブチルフェニル-3，5-ジ-tert-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。

[0137] 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-ヒドロキシー-4-メトキシフェニル）-1，3，5-トリアジン、2，4-ジフェニル-6-（2-ヒドロキシー-4-エトキシフェニル）-1，3，5-

トリアジン、2, 4-ジフェニル- (2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル- (2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6- (2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6- (2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6- (2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6- (2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6- (2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

[0138] 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、光エネルギー変換剂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。

[0139] 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。

[0140] 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%よりも多いと密着性が悪くなり、0.1質量%より少ないと耐候性改良効果が小さい。

[0141] (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、75～250 μm が好ましく、さらに好ましくは90～230 μm 、さらに好ましくは100～220 μm である。

[0142] (太陽熱発電用反射装置)

本発明のフィルムミラーは、太陽光を集光する目的において、好ましく使

用できる。フィルムミラー単体で太陽光集光ミラーとして用いることもできるが、より好ましくは、樹脂基材を挟んで銀反射層を有する側と反対側の樹脂基材面に塗設された粘着層を介して、他基材上に、特に金属基材上に、当該フィルムミラーを貼り付けて太陽熱発電用反射装置として用いることである。

[0143] 太陽熱発電用反射装置として用いる場合、反射装置の形状を樋状（半円筒状）として、半円の中心部分に内部に流体を有する筒状部材を設け、筒状部材に太陽光を集光させることで内部の流体を加熱し、その熱エネルギーを変換して発電する形態が一形態として挙げられる。また、平板状の反射装置を複数個所に設置し、それぞれの反射装置で反射された太陽光を一枚の反射鏡（中央反射鏡）に集光させて、反射鏡により反射して得られた熱エネルギーを発電部で変換することで発電する形態も一形態として挙げられる。特に後者の形態においては、用いられる反射装置に高い正反射率が求められるため、本発明のフィルムミラーが特に好適に用いられる。

[0144] 〈粘着層〉

粘着層としては、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。

[0145] 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。

[0146] ラミネート方法は特に制限されず、例えばロール式で連続的に行うのが経済性及び生産性の点から好ましい。

[0147] 粘着層の厚さは、粘着効果、乾燥速度等の観点から、通常1～50 μm 程度の範囲であることが好ましい。

[0148] 本発明に適宜採用される本発明のフィルムミラーと貼り合せられる他基材としては、銀反射層層の保護性を付与できるものであればよく、例えば、アクリルフィルムまたはシート、ポリカーボネートフィルムまたはシート、ポリアリレートフィルムまたはシート、ポリエチレンナフタレートフィルムま

たはシート、ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはシート、フッ素フィルム等のプラスチックフィルムまたはシート、または酸化チタン、シリカ、アルミニウム粉、銅粉等を練り込んだ樹脂フィルムまたはシート、これらを練り込んだ樹脂をコーティングしたり、金属蒸着等の表面加工を施した樹脂フィルムまたはシートが用いられる。

[0149] 貼り合わせフィルムまたはシートの厚さは、特に制限はないが通常12～250 μm の範囲であることが好ましい。

[0150] また、これらの他基材は本発明のフィルムミラーと貼り合わせる前に凹部や凸部を設けてから貼り合せてもよく、貼り合せた後で凹部や凸部を有するように成形してもよく、貼り合わせと凹部や凸部を有するように成形することを同時にしてもよいものである。

[0151] 〈金属基材〉

本発明に係る太陽光集光ミラーの金属基材としては、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、ステンレス鋼板等熱伝導率の高い金属材料を用いることができる。

[0152] 本発明においては、特に耐食性の良好なめっき鋼板、ステンレス鋼板、アルミニウム板等にすることが好ましい。

実施例

[0153] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0154] 〔フィルムミラーの作製〕

(フィルムミラー1の作製)

基材として、表面粗さRaが0.003 μm の2軸延伸ポリエステルフィルム(樹脂基材、ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚さ100 μm)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、ポリエステル樹脂(ポリエステル SP-181 日本合成化学製)、メラミン樹脂(スーパーベッカミンJ-820 DIC(株)製)、TDI系イソシアネー

ト（２，４－トリレンジイソシアネート）、ＨＤＭＩ系イソシアネート（１，６－ヘキサメチレンジイソシアネート）を樹脂固形分比率で２０：１：１：２に、固形分濃度１０質量％となるようにトルエン中に混合した樹脂を、グラビアコート法によりコーティングして、厚さ０．１μｍの接着層を形成した。接着層上に、銀反射層として、真空蒸着法により厚さ８０ｎｍの銀反射層を形成した。銀反射層上に、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に混合した樹脂を、グラビアコート法によりコーティングして、厚さ０．１μｍ、表面粗さＲ_aが０．００３μｍの保護層を形成し、フィルムミラー１を作製した。なお、保護層中に腐食防止剤としてメルカプトアセテート（Ｇｌｙｃｏｌ ｄｉｍｅｒ ｃａｐｔｏ ａｃｅｔ ａｔ ｅ）を０．３ｇ／ｍ^２となるように含有させた。

[0155] （フィルムミラー２～９の作製）

フィルムミラー１の作製において、表１記載の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、銀反射層及び保護層の表面粗さが表１記載の表面粗さとなるよう製造条件を調整した以外は同様にして、フィルムミラー２～９を作製した。なお、２軸延伸ポリエステルフィルム（樹脂基材）、銀反射層及び保護層の表面粗さの変更は、２軸延伸ポリエステルフィルム（樹脂基材）、銀反射層の成膜時のレベリング調整により行った。

[0156] 〔フィルムミラーの測定と評価〕

上記で得た太陽光集光ミラーについて、下記の方法により表面粗さを測定し、正反射率及び滑り性を評価した。

[0157] （表面粗さ）

Ｖｅｅｃｏ社製 Ｗｙｋｏ ＮＴ９８００ オプティカル プロファイラにて、表面粗さを測定した。なお、樹脂基材及び銀反射層の表面粗さは、それぞれその上に接着層、保護層を形成する前に測定した。

[0158] （正反射率）

日立製作所製の分光光度計U4100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700nmまでの平均反射率として測定し、下記基準で評価した。

◎：正反射率が95%以上

○：正反射率が93%以上95%未満

×：正反射率が93%未満

[0159] (貼り付き難さ、取り扱い易さ)

フィルムミラーの貼り付き難さ、取り扱い易さの指標として静摩擦係数を測定した。20℃、湿度60%RHの条件下で1日間保持したフィルムミラーを、摩擦試験機TR-2（（株）東洋精機製作所製）を用いて静摩擦係数を測定し、下記基準で評価した。貼り付き難さ、取り扱い易さは、静摩擦係数が0.2以上0.5未満が最適範囲である。

○：静摩擦係数が0.2未満

◎：静摩擦係数が0.2以上0.5未満

×：静摩擦係数が0.5以上

[0160] 測定及び評価の結果を表1に示す。

[0161]

[表1]

フィルム ミラー No.	樹脂基材 Ra (μ m)	銀反射層 Ra (μ m)	保護層 Ra (μ m)	正反射率	張り付き難さ 取り扱い易さ	備 考
1	0.003	0.003	0.003	◎	×	比較例
2	0.005	0.005	0.005	◎	○	本発明
3	0.01	0.01	0.01	◎	◎	本発明
4	0.02	0.02	0.02	◎	◎	本発明
5	0.03	0.03	0.03	◎	◎	本発明
6	0.04	0.04	0.04	○	○	本発明
7	0.05	0.05	0.05	×	○	比較例
8	0.04	0.04	0.06	×	○	比較例
9	0.06	0.06	0.04	×	○	比較例

[0162] 表1から明らかなように、本発明のフィルムミラー2～6は正反射率と、貼り付き難さ、取り扱い易さが両立していることが分かる。すなわち、本発明の上記手段により、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することができ、太陽光に対して良好な正反射率を有し、ロール状に巻いたとき貼り付き難く、かつ取り扱い易いフィルムミラーを提供することができた。

産業上の利用可能性

[0163] 本発明は、以上のように構成されていることから、フィルムミラー、フィルムミラーの製造方法及びそのフィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置として利用できる。

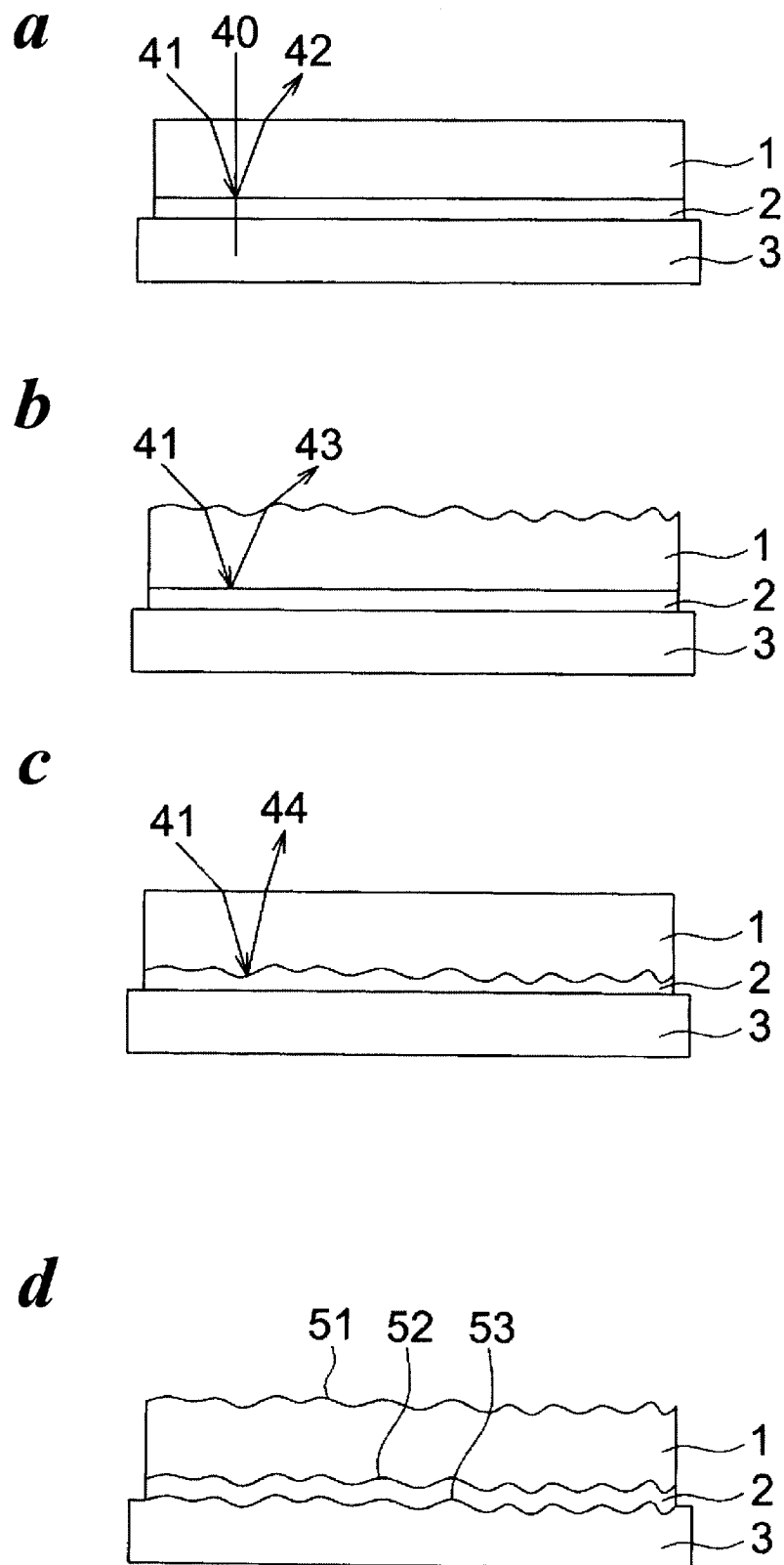
符号の説明

- [0164]
- 1 保護層
 - 2 銀反射層
 - 3 樹脂基材
 - 4 1 入射光
 - 4 2、4 3、4 4 反射光
 - 5 1 大気（空気）と保護層の界面
 - 5 2 保護層と銀反射層の界面
 - 5 3 接着層と樹脂基材の界面

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂基材上に、構成層として少なくとも、接着層、銀反射層及び保護層がこの順に設けられたフィルムミラーであって、前記樹脂基材、銀反射層及び保護層の光入射側の表面粗さ R_a が $0.005 \sim 0.04 \mu m$ であることを特徴とするフィルムミラー。
- [請求項2] 前記保護層の銀反射層のない側に、ガスバリア層を有することを特徴とする請求項1に記載のフィルムミラー。
- [請求項3] 請求項1または請求項2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4] 請求項1または請求項2に記載の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、金属基材上に当該フィルムミラーを貼り付けて形成したことを特徴とする太陽熱発電用反射装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/08(2006.01) i, B32B15/08(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, B32B15/08

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 61-154942 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 14 July 1986 (14.07.1986), claims (1), (2); page 2, upper right column, line 19 to lower left column, line 4; page 6, lower left column, line 18 to lower right column, line 16; fig. 2 & 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	1-4

☒ 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
08 November, 2011 (08.11.11)

Date of mailing of the international search report
15 November, 2011 (15.11.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074226

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 2010-237415 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), paragraphs [0064], [0086]; fig. 1 & US 2010/0245991 A1	2
Y	JP 2010-231016 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraph [0031] (Family: none)	1-4
A	JP 2009-25716 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 05 February 2009 (05.02.2009), claims 1, 10; paragraphs [0014] to [0016] & US 2010/0053785 A1 & EP 2172793 A1 & WO 2009/013944 A1 & CN 101680975 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B5/08 (2006.01) i, B32B15/08 (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 (I P C))

Int.Cl. G02B5/08, B32B15/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 61-154942 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング コンパニー) 1986.07.14, 特許請求の範囲 (1)、(2) 第2頁右上欄第19行~左下欄第4行、第6頁左下欄第18行~右下欄第16行、第2図 & 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	1-4

☒ 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

0 8 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中村 理弘

2 0

4 4 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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
Y	JP 2010-237415 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2010. 10. 21, 【0064】、【0086】、図1 & US 2010/0245991 A1	2
Y	JP 2010-231016 A (住友化学株式会社) 2010. 10. 14, 【0031】 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2009-25716 A (東洋鋼板株式会社) 2009. 02. 05, 請求項1, 10、【0014】－【0016】 & US 2010/0053785 A1 & EP 2172793 A1 & WO 2009/013944 A1 & CN 101680975 A	1-4