

(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
2014 年 12 月 31 日(31.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/208255 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/JP2014/064142
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 28 日(28.05.2014)
- (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 2013-132065 2013 年 6 月 24 日(24.06.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富永 譲(TOMINAGA Jou); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 小田原 修一, 外(ODAHARA Shuichi et al.); 〒2500111 神奈川県南足柄市竹松 1 2 5 0 番地 F F T P M O 棟 6 F Kanagawa (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, BN, 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, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

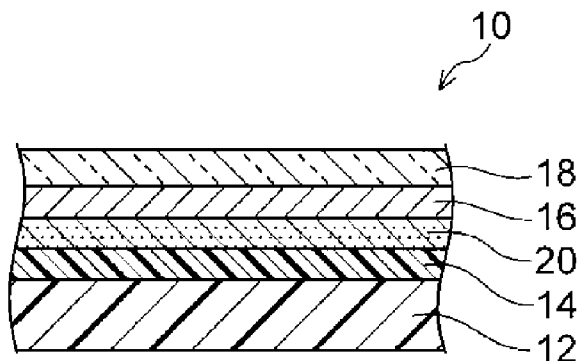
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM MIRROR AND METHOD FOR PRODUCING FILM MIRROR

(54) 発明の名称: フィルムミラー及びフィルムミラーの製造方法

FIG.1



(57) Abstract: Provided are: a film mirror which has excellent light resistance and exhibits good adhesion between a silver reflective layer and a resin supporting body; and a method for producing the film mirror. This film mirror comprises a supporting body, a resin intermediate layer, a silver-containing reflective layer and a resin protective layer in this order, and contains a silver corrosion inhibitor in the superficial layer and the silver-containing reflective layer-side surface of the resin intermediate layer and/or in the superficial layer and the resin intermediate layer-side surface of the silver-containing reflective layer at the interface between the resin intermediate layer and the silver-containing reflective layer.

(57) 要約: 銀反射層と樹脂製支持体との密着性が良好であり、耐光性に優れるフィルムミラー及びその製造方法を提供する。フィルムミラーは、支持体と、樹脂中間層と、銀を含有する反射層と、樹脂保護層と、をこの順に有し、樹脂中間層と銀を含有する反射層との界面において、樹脂中間層の銀を含有する反射層側の表面及び表層、銀を含有する反射層の樹脂中間層側の表面及び表層の、少なくともいずれかに銀腐食防止剤を有する。

明 細 書

発明の名称：フィルムミラー及びフィルムミラーの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、フィルムミラー及びフィルムミラーの製造方法に関する。

背景技術

[0002] 太陽光の反射装置には、太陽光による紫外線や熱、風雨、砂塵等に晒されるため、従来、ガラス製ミラーが用いられてきた。

しかしながら、ガラス製ミラーを用いる場合、輸送時に破損する問題や、ミラーを設置する架台に高い強度が要求されるため建設費がかさむといった問題があった。

このような問題を解決するために、近年では、樹脂支持体上に金属反射層を形成してなる軽量なフィルムミラーの使用が検討され、種々の開発がなされている。

一般に、フィルムミラーは、支持体に樹脂材料を用いているため、ガラス製のミラーに比較し、耐久性が十分ではない。このため、フィルムミラーは、耐久性や耐光性を向上させることが求められている。

[0003] 例えば、樹脂基材上に、接着層、銀反射層、及び、上部隣接層がこの順に設けられたフィルムミラーにおいて、接着層としてバインダー中に銀の腐食を防止する「銀の腐食防止剤」が含まれるものを用いている構成が開示され（例えば、特許文献1参照。）ている。特許文献1の実施例においては、接着層を、ポリエステル系樹脂バインダー中に銀の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含む硬化性樹脂組成物を使用して形成する旨の記載がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2011／077982号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、砂漠などの厳しい環境下でも長期間にわたって使用できる太陽光集光用のフィルムミラーに対する要望が増えており、耐光性をより向上させることが求められている。なかでも、銀反射層は、経時による銀の酸化に起因して反射性能が低下したり、隣接した樹脂層との密着性が低下したりするなどの問題があり、改善が求められている。

本発明者の検討の結果、特許文献1のごとき、銀の腐食防止剤をバインダー中に含む硬化性樹脂組成物を用いて銀反射層に隣接する樹脂層を形成した場合、銀反射層に接する銀の腐食防止層の量が十分ではなく、所望の腐食防止効果が得られないことが判明した。そこで、銀の腐食防止層の濃度を向上させたところ、腐食防止剤の存在に起因して硬化性樹脂組成物の硬化が十分に進行せず、隣接する樹脂層の密着性に劣る傾向があった。

[0006] 上記従来技術の問題点を考慮してなされた本発明の課題は、銀を含有する反射層の反射性能、及び銀を含有する反射層と隣接して設けられた樹脂層との密着性が長期間に亘り維持される、耐久性に優れたフィルムミラーを提供することにある。また、本発明のさらなる課題は、上記耐久性に優れたフィルムミラーの簡易な製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を達成すべく鋭意研究した結果、銀を含有する反射層の表面及びその近傍に、バインダーを用いることなく、銀腐食防止層を付着させることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明の構成は以下に示すとおりである。

[0008] <1> 支持体と、樹脂中間層と、銀を含有する反射層と、樹脂保護層と、をこの順に有し、樹脂中間層の前記反射層側の表面、樹脂中間層の反射層側の表層、反射層の樹脂中間層側の表面、及び反射層の樹脂中間層側の表層の少なくともいずれかに銀腐食防止剤を有するフィルムミラー。

<2> 銀腐食防止剤は、反射層に含まれる銀100質量部に対して0.0

1～5 質量部の範囲で含まれる、＜1＞に記載のフィルムミラー。

[0009] ＜3＞ 前記腐食防止剤が、トリアゾール構造を含む化合物から選択される1種以上の化合物を含む、＜1＞又は＜2＞に記載のフィルムミラー。

＜4＞ 太陽光集光用である、＜1＞～＜3＞のいずれかに記載のフィルムミラー。

[0010] ＜5＞ 支持体上に、樹脂中間層を形成する工程と、樹脂中間層表面に、銀腐食防止剤を溶剤に溶解又は分散させた液を接触させることで、樹脂中間層表面及び表層のうち少なくともいずれかに銀腐食防止剤を付与する工程と、銀腐食防止剤が付与された樹脂中間層上に、銀を含有する反射層を形成する工程と、形成された反射層の表面に樹脂保護層を形成する工程と、を含む、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載のフィルムミラーの製造方法。

＜6＞ 反射層を形成する工程が、めっき液を樹脂中間層に接触させて、めっき法により銀を含有する層を形成する工程を含む、＜5＞に記載のフィルムミラーの製造方法。

＜7＞ 樹脂保護層上に、銀を含有する反射層を形成する工程と、反射層の表面に、銀腐食防止剤を溶剤に溶解又は分散させた液を接触させることで、少なくとも銀を含有する反射層表面及び表層のうち少なくともいずれかに銀腐食防止剤を付与する工程と、銀腐食防止剤が付与された反射層の表面に樹脂中間層を形成する工程と、形成された樹脂中間層上に支持体を形成する工程と、を含む、＜1＞～＜4＞のいずれかに記載のフィルムミラーの製造方法。

＜8＞ 銀腐食防止剤を溶剤に溶解又は分散させた液の接触が、樹脂中間層にこの液を塗布することにより、又は、樹脂中間層にこの液を浸漬することにより行われる、＜5＞～＜7＞のいずれか1項に記載のフィルムミラーの製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、銀を含有する反射層の反射性能、及び銀を含有する反射層と隣接して設けられた樹脂層との密着性が長期間に亘り維持される、耐久

性に優れたフィルムミラー及び、耐久性に優れたフィルムミラーの簡易な製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]樹脂中間層としてめっき下塗りポリマー層を有する本発明のフィルムミラーの第一の実施形態の一例を示す概略断面図である。

[図2]樹脂中間層としてめっき下塗りポリマー層を有する本発明のフィルムミラーの第一の実施形態の別の例を示す概略断面図である。

[図3]樹脂中間層としてめっき下塗りポリマー層を有する本発明のフィルムミラーの第一の実施形態の別の例を示す概略断面図である。

[図4]樹脂中間層として易接着層を有する本発明のフィルムミラーの第二の実施形態の一例を示す概略断面図である。

[図5]樹脂中間層として易接着層を有する本発明のフィルムミラーの第二の実施形態の別の例を示す概略断面図である。

[図6]樹脂中間層として易接着層を有する本発明のフィルムミラーの第二の実施形態の別の例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明のフィルムミラーは、支持体と、樹脂中間層と、銀を含有する反射層（以下、適宜「銀反射層」と称する）と、樹脂保護層と、をこの順に有し、樹脂中間層と銀反射層との界面において、樹脂中間層の銀反射層側の表面及び表層、銀反射層の樹脂中間層側の表面及び表層の少なくともいずれかに銀腐食防止剤を有する。すなわち、銀腐食防止剤は、樹脂中間層の銀反射層側の表面、樹脂中間層の銀反射層側の表層、銀反射層の樹脂中間層側の表面、及び銀反射層の樹脂中間層側の表層のうち少なくともいずれかに含まれる。

本実施形態によれば、銀腐食防止剤は、わずかな溶媒を含む場合もあるが、通常は、銀反射層に直接接触する形態となり、銀反射層と接触する銀腐食防止剤の濃度が高いために、銀腐食防止剤がバインダーに分散されて付与される場合と比較して、銀反射層の腐食防止効果が高く、且つ、長期間に亘り

その効果が維持される。また、隣接する樹脂中間層は、単独で成膜形成されるために、銀腐食防止剤に起因する硬化性低下の懸念がなく、形成された樹脂中間層と銀反射層との密着性に優れたものとなる。このため、銀反射層の保護機能が高く、長期間維持されるために銀の酸化に起因する反射率の低下、銀の酸化に起因する銀反射層と樹脂中間層との密着性の低下のいずれもが、長期間に亘って抑制され、耐久性に優れるものと考えている。

以下に、本発明のフィルムミラー及びその製造方法の好適な実施態様について詳細に説明する。

[0014] <第一の実施形態>

以下に、本発明のフィルムミラーの第一の実施形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明のフィルムミラーの一実施形態を示す概略断面図である。

フィルムミラー10は、支持体12と、樹脂中間層であるめっき下塗りポリマー層14（以下、適宜「ポリマー層14」と称する）と、金属反射層としての銀反射層16と、樹脂保護層18とをこの順で有し、ポリマー層14の銀反射層16側の表面及び表層、銀反射層16のポリマー層14側の表面及び表層の少なくともいずれかに腐食防止剤20を有する。

本実施形態では、太陽光などの光は、樹脂保護層18側から入射されて、銀反射層16表面上で反射する。なお、支持体12と銀反射層16とは、ポリマー層14を介して密着している。

以下に、フィルムミラー10を構成する各層について、その製造方法とともに詳述する。

第一の実施形態では、支持体12上に、ポリマー層14、銀反射層16、及び樹脂保護層20をこの順に形成してフィルムミラー10を製造する。

[0015] [支持体]

支持体12は、フィルムミラー10を軽量にすることができ、銀反射層16や樹脂保護層18などを支持しうる基材であればその種類は特に制限されない。なお、支持体12は、フィルムミラー10が設置される態様や目的に

応じて選択され、可撓性を有するものであってもよく、剛性を有するものであってもよい。

支持体 1 2 の材料としては、軽量化の観点で、ポリエステル、ポリイミド、熱硬化型ポリフェニレンエーテル、ポリアミド、ポリアラミド、液晶ポリマー等からなる樹脂を用いた支持体が好ましく挙げられる。これらの樹脂をフィルム状など任意の形状に成形して、支持体 1 2 として用いることができる。また、ガラスエポキシ基材などを用いてもよい。

支持体 1 2 は、上記例示した樹脂などの基材からなる単層構造であっても、複数種を積層してなる多層構造であってもよい。

樹脂としては、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、BT樹脂、PPE樹脂、テトラフルオロエチレン樹脂、液晶樹脂、ポリエステル樹脂、PEN、アラミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルスルホン、トリアセチルセルロース、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリアセチレン等が好適であり、フィルム状に成形できる樹脂を使用することができる。

特に好適な支持体 1 2 としては、ポリエステル樹脂のフィルム又はポリイミド樹脂のフィルムが挙げられる。

また、樹脂以外にも、アルミ基板やSUS基板なども、支持体 1 2 として使用することができる。

[0016] 図 1 では、支持体 1 2 の形状は平面状であるが、その形状は図 1 の形態に特に限定されず、例えば、拡散面、凹面、凸面等、各種のフィルムミラーにおいてフィルム基材として求められる形状であればよい。

支持体 1 2 の厚みとしては、10～5mm程度が好ましい。厚みがこの範囲において、生産時のハンドリングが良好であり、容易に任意の形状に成形が可能である。支持体 1 2 の厚みは、より好ましくは、20～1mmであり、更に好ましくは25～500μmである。

[0017] 支持体 1 2 は、この支持体 1 2 上に設けられるポリマー層 1 4 との密着性を向上することや、不純物の混入を抑制すること等を目的として、表面処理

を施してもよい。

表面処理としては、UV照射、オゾン処理、プラズマ処理、コロナ処理、火炎処理などの表面を分解活性化させる処理や、ヒドラジン、N-メチルピロリドン、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液のようなアルカリ性溶液での処理、あるいは、硫酸、塩酸、硝酸のような酸性溶液での処理などが挙げられる。

また、支持体12表面の汚れを落として清浄にする処理としては、メタノール、エタノール、トルエン、酢酸エチル、アセトン等の有機溶剤による処理や、付着したゴミを落とすための水洗等が挙げられる。

これらの表面処理は複数種を組み合わせてもよい。

[0018] フィルムミラー10の反射能を向上させる目的から、支持体12の表面粗さ(Ra)が50nm以下であるものを用いることが好ましく、Raが20nm以下であることがより好ましい。更に好ましくは、平均粗さ(Ra)が、5nm以下であることである。

[0019] <樹脂中間層>

本実施形態のフィルムミラー10は、支持体12上に、この支持体12と銀反射層16との密着性を向上させる目的で、樹脂中間層を有する。

樹脂中間層としては、金属を接着しやすくするための易接着層28や、銀反射層16をめっき法により形成する場合に有用なポリマー層14などが挙げられ、これらは単層構成であっても2層以上の複数層から構成されるものであってもよい。第一の実施形態に係るフィルムミラー10は、ポリマー層14を備える。以下、樹脂中間層の一態様であるポリマー層14について説明する。

[0020] [めっき下塗りポリマー層]

ポリマー層14は、めっき下塗りポリマーを少なくとも有する。ポリマー層14は、還元された金属粒子を含んでも良い。

ポリマー層14を形成する方法としては、金属前駆体とめっき下塗りポリマーとを含む組成物を用いて、支持体12上に塗布等の方法により金属前駆

体を含むポリマー層 14 を形成する方法が挙げられる。

あるいは、ポリマー層形成用組成物を用いて支持体 12 上に層を形成し、その後、支持体 12 上に設けたこの層に浸漬等の方法によって金属前駆体を含む組成物を接触させることにより「金属前駆体を含むポリマー層 14」を形成し、次いで、この「金属前駆体を含むポリマー層 14」が有する金属前駆体を還元する方法が挙げられる。このようにして、還元された金属粒子を含むポリマー層 14 を形成する。

ポリマー層 14 に含まれる金属粒子の含有量（総量）は、このポリマー層 14 を有する樹脂基材を濃硫酸等へ浸漬することにより、めっき下塗りポリマー中の金属粒子を溶解後、得られた溶解液を ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）（島津製作所製、ICP-1000IV）を用いて元素分析することにより測定できる。

ポリマー層 14 の形成後に、後述するように、このポリマー層 14 に銀腐食防止剤 20 を付与する。

[0021] （めっき下塗りポリマー）

ポリマー層 14 を形成するために用いられるめっき下塗りポリマーについて説明する。

ポリマー層 14 を形成するために用いられるめっき下塗りポリマーは、重合性基、及び金属前駆体と相互作用する官能基（以後、適宜「相互作用性基」と称する。）を少なくとも有する。

めっき下塗りポリマーの主骨格としては、アクリルポリマー、ポリエーテル、アクリルアミド、ポリアミド、ポリイミド、アクリルポリマー、ポリエステル等が好ましく、アクリルポリマーであることがより好ましい。

めっき下塗りポリマーは、目的に応じて、重合性基を含む構成単位、及び相互作用性基を含む構成単位以外の構成単位を含んでいてもよい。重合性基を含む構成単位、及び相互作用性基を含む構成単位以外の構成単位を含むことによって、ポリマー層形成用組成物としたときに、水又は有機溶剤への溶解性に優れ、均一なめっき下塗り層を形成することができる。「ポリマー層

形成用組成物」とは、めっき下塗りポリマーを含み、ポリマー層 14 を形成するための組成物である。

[0022] めっき下塗りポリマーの好ましい態様として、相互作用性基としての酸性基と重合性基とを側鎖に有するアクリルポリマーが挙げられる。

以下、めっき下塗りポリマーに含まれる重合性基、相互作用性基、及びその特性等について詳述する。

[0023] ー重合性基ー

めっき下塗りポリマーが有する重合性基は、エネルギー付与により、ポリマー同士、又は、ポリマーと下地層（支持体 12 若しくは支持体 12 上に設けられた易接着層 28 又は下塗り層）との間で化学結合を形成し得る官能基であればよい。重合性基としては、例えば、ラジカル重合性基、カチオン重合性基等が挙げられる。なかでも、反応性の観点から、ラジカル重合性基が好ましい。

ラジカル重合性基としては、例えば、メタクリロイル基、アクリロイル基、イタコン酸エステル基、クロトン酸エステル基、イソクロトン酸エステル基、マレイン酸エステル基、スチリル基、ビニル基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基等が挙げられる。なかでも、メタクリロイル基、アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アクリルアミド基、及びメタクリルアミド基が好ましい。中でも、ラジカル重合反応性、及び合成汎用性の点から、メタクリロイル基、アクリロイル基、アクリルアミド基、及びメタクリルアミド基が好ましく、耐アルカリ性の観点からアクリルアミド基、及びメタクリルアミド基が更に好ましい。

アクリルポリマーに導入される重合性基としては、（メタ）アクリレート基又は（メタ）アクリルアミド基等の（メタ）アクリル基、カルボン酸のビニルエステル基、ビニルエーテル基、アリルエーテル基等の各種重合性基が好ましい。

[0024] ー相互作用性基ー

めっき下塗りポリマーが有する相互作用性基は、金属前駆体と相互作用す

る官能基（例えば、配位性基、金属イオン吸着性基等）であり、金属前駆体と静電相互作用を形成可能な官能基、あるいは、金属前駆体と配位形成可能な含窒素官能基、含硫黄官能基、含酸素官能基等を使用することができる。

相互作用性基としてより具体的には、アミノ基、アミド基、イミド基、ウレア基、トリアゾール環、イミダゾール基、ピリジン基、ピリミジン基、ピラジン基、トリアジン基、ピペリジン基、ピペラジン基、ピロリジン基、ピラゾール基、アルキルアミン構造を含む基、シアノ基、シアネート基（ $R-O-CN$ ）等の含窒素官能基；エーテル基、水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基、カーボネート基、カルボニル基、エステル基、 N -オキシド構造を含む基、 S -オキシド構造を含む基、 N -ヒドロキシ構造を含む基等の含酸素官能基；チオフェン基、チオール基、チオウレア基、スルホキシド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル構造を含む基等の含硫黄官能基；ホスフォート基、ホスフォロアミド基、ホスフィン基、リン酸エステル構造を含む基等の含リン官能基；塩素、臭素等のハロゲン原子を含む基等が挙げられ、塩構造をとり得る官能基においては、それらの塩も使用することができる。

相互作用性基としては、非解離性官能基であっても、イオン性極性基であってもよく、これらが同時に含まれていてもよい。なかでも、相互作用性基としては、イオン性極性基が好ましい。

[0025] イオン性極性基からなる相互作用性基としては、上記相互作用性基の中でも、めっき下塗りポリマーの支持体 12（支持体 12 上に上記易接着層 28 が形成されている場合には、易接着層 28）に対する密着性の観点から、カルボン酸基、スルホン酸基、リン酸基、及びボロン酸基が挙げられ、中でも適度な酸性（他の官能基を分解しない）を有する点、他の官能基に影響を与える懸念が少ない点、めっき層との親和性に優れる点、及び原料が入手容易であるという点から、カルボン酸基が特に好ましい。

[0026] カルボン酸基等のイオン性極性基は、酸性基を有するラジカル重合性化合物を共重合させることにより、めっき下塗りポリマーに導入することができる。

る。

めっき下塗りポリマーの好適な構成については、ラジカル重合性基と非解離性官能基からなる相互作用性基を有するポリマーとして、特開2009-007540号公報の段落[0106]～[0112]に記載のポリマー等が使用できる。また、ラジカル重合性基とイオン性極性基からなる相互作用性基とを有するポリマーとしては、特開2006-135271号公報の段落[0065]～[0070]に記載のポリマー等が使用できる。ラジカル重合性基と、非解離性官能基からなる相互作用性基と、イオン性極性基からなる相互作用性基とを有するポリマーとしては、特開2010-248464号公報の段落[0010]～[0128]、特開2010-84196号公報、及び米国特許出願公開2010-080964号明細書の段落[0030]～[0108]に記載のポリマー等が使用できる。

[0027] なお、後述する金属前駆体は、ポリマー層14形成後に付与してもよく、また、ポリマー層形成用組成物に当初から含有させてもよい。ポリマー層形成用組成物に金属前駆体を含有させる場合の金属前駆体の含有量としては、組成物全量に対して、0.5～100質量%が好ましく、1～50質量%がより好ましい。

[0028] ポリマー層形成用組成物は、エネルギー付与に対する感度を高めるために、光重合開始剤、熱重合開始剤等のラジカル重合開始剤を含有することが好ましい。ラジカル重合開始剤としては、特に限定されず、一般に公知のものが使用される。

但し、エネルギー付与により、めっき下塗りポリマーが支持体12や易接着層28と相互作用する活性点を生成し得る場合、即ち、上述したポリマー骨格中に重合開始部位を有するポリマーを用いるような場合には、これらのラジカル重合開始剤を添加しなくてもよい。

[0029] ポリマー層形成用組成物に含有させるラジカル重合開始剤の量は、このポリマー層形成用組成物の構成に応じて選択される。一般的には、ラジカル重合開始剤の量は、ポリマー層形成用組成物中に、0.05～30質量%程度

であることが好ましく、0.1～10.0質量%程度であることがより好ましい。

[0030] ポリマー層14は、ポリマー層形成用組成物を支持体12上、或いは該支持体12表面に形成された易接着層28上に塗布し、エネルギーを付与することにより形成することができる。

支持体12上に、ポリマー層14を直接設ける場合には、予め支持体12の表面にエネルギーを付与する等の易接着処理を施しておくことが好ましい。

支持体12上にポリマー層14を設ける方法は特に限定されず、ポリマー層形成用組成物中に支持体12を浸漬する方法や、このポリマー層形成用組成物を支持体12上に塗布する方法などが挙げられる。得られるポリマー層14の厚みを制御しやすい点から、ポリマー層形成用組成物を支持体12上に塗布する方法が好ましい。

[0031] ポリマー層形成用組成物の塗布量は、後述する金属前駆体との十分な相互作用形成性の観点から、固形分換算で0.05～10g/m²が好ましく、特に0.3～5g/m²が好ましい。

支持体12等へ塗布したポリマー層形成用組成物の塗布液は、20～60℃で1秒から2時間乾燥した後、60℃を超える温度で1秒～2時間乾燥することが好ましく、20～60℃で1秒～20分乾燥した後、60℃を超える温度で1秒～20分乾燥することがより好ましい。

[0032] ポリマー層形成用組成物は、支持体12、あるいは、支持体12上に設けられた易接着層28と接触させた後、エネルギーを付与することで、エネルギー付与領域においてポリマーが有する重合性基同士、あるいは、ポリマーが有する重合性基と、支持体12あるいは支持体12上に設けられた易接着層28との間に相互作用が形成される。そして、支持体12上に（あるいは、易接着層28を介して支持体12上に）固定化されたポリマー層14が形成される。これにより、支持体12とポリマー層14とが強固に密着する。

[0033] エネルギー付与方法としては、例えば、加熱や露光が挙げられる。

露光によるエネルギー付与方法としては、具体的には、UVランプ、可視光線等による光照射が可能である。露光で使用する光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線等がある。また、g線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。

露光パワーは、重合を容易に進行させるため、ポリマーの分解を抑制するため、あるいは、ポリマーが良好な相互作用を形成するため、といった観点から $10 \sim 8000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲であることが好ましく、 $100 \sim 3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ の範囲であることがより好ましい。

なお、露光は、窒素、ヘリウム、二酸化炭素等の不活性ガスによる置換を行ない、酸素濃度を 600 ppm 以下、好ましくは 400 ppm 以下に抑制した雰囲気中に行なってもよい。

[0034] 加熱によるエネルギー付与は、例えば、一般の熱ヒートローラー、ラミネーター、ホットスタンプ、電熱板、サーマルヘッド、レーザー、送風乾燥機、オーブン、ホットプレート、赤外線乾燥機、加熱ドラム等により行なうことができる。

加熱によりエネルギー付与を行なう場合、その温度は、重合を容易に進行させるため、あるいは、支持体の熱変性を抑制するため、 $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲であることが好ましく、 $40 \sim 120^\circ\text{C}$ の範囲であることがより好ましい。

[0035] エネルギー付与後は、適宜、未反応のポリマーを除去する工程を更に設けてもよい。

ポリマー層14の膜厚は、特に限定されないが、支持体12等との密着性の観点から、 $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.3 \sim 5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。

また、上記方法により得られるポリマー層14の表面粗さ（Ra）は、反射性能の観点から、 20 nm 以下であることが好ましく、 10 nm 以下であ

ることがより好ましい。

[0036] (金属前駆体)

ポリマー層 1 4 は、還元された金属粒子を含むことが好ましい。ポリマー層 1 4 に含まれる還元された金属粒子は、ポリマー層 1 4 に、金属前駆体を付与し、この金属前駆体を還元して、金属前駆体を還元された金属粒子とすることによって得られる。金属前駆体をポリマー層 1 4 に付与すると、上記相互作用性基に、金属前駆体が相互作用により付着する。ポリマー層 1 4 に含まれる還元された金属粒子の量は、 $0.01 \sim 5 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 1 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

[0037] 金属前駆体は、還元反応により金属に変化させることで電極として機能するものであれば、特に限定されない。また、金属前駆体としては、金属反射層の形成において、めっきの電極として機能するものが好ましく挙げられる。そのため、金属前駆体は、金属に還元させることで電極として機能するものが好ましい。

具体的には、金属前駆体としては、Au、Pt、Pd、Ag、Cu、Ni、Al、Fe、Coなどの金属イオンが用いられる。金属前駆体である金属イオンは、ポリマー層形成用組成物に含まれている場合、支持体 1 2 上に層を形成した後、還元反応によって0価の金属粒子となる。

金属前駆体である金属イオンは、金属塩としてポリマー層形成用組成物に含まれることが好ましい。

金属イオンとしては、配位可能な官能基の種類、数、及び触媒能の点で、Agイオン、Cuイオン、Pdイオンが好ましい。

Agイオンとしては、以下に示す銀化合物が解離したものを好適に用いることができる。銀化合物の具体例としては、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、炭酸銀、シアン化銀、チオシアン酸銀、塩化銀、臭化銀、クロム酸銀、クロラニル酸銀、サリチル酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀、ジエチルジチオカルバミド酸銀、p-トルエンスルホン酸銀が挙げられる。この中でも、水溶性の観点から硝酸銀が好ましい。

Cuイオンとしては、以下に示す銅化合物が解離したものを好適に用いることができる。銅化合物の具体例としては、硝酸銅、酢酸銅、硫酸銅、シアニ化銅、チオシアン酸銅、塩化銅、臭化銅、クロム酸銅、クロラニル酸銅、サリチル酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミド酸銅、p-トルエンスルホン酸銅が挙げられる。この中でも、水溶性の観点から硫酸銅が好ましい。

[0038] 金属前駆体は、分散液又は溶液（金属前駆体液）として、ポリマー層14に付与されることが好ましい。

分散液または溶液中の金属前駆体の粒子径は、1～200nmが好ましく、1～100nmがより好ましく、1～60nmであることが更に好ましい。金属前駆体をこの粒子径とすることで、還元された金属粒子の粒子径を所望の大きさに制御することができる。

なお、ここで粒子径とは、平均1次粒子径（体積換算）を意味し、SEM（S-5200、（株）日立ハイテクマニファクチャ&サービス製）の画像から読み取ることで測定される。

[0039] ポリマー層14に付与した金属前駆体である金属イオンは、金属活性化液（還元液）により還元する。金属活性化液は、金属前駆体（主に金属イオン）を0価金属に還元できる還元剤と、該還元剤を活性化するためのpH調整剤からなる。

金属活性化液全体に対する還元剤の濃度は、0.05～50質量%であることが好ましく、0.1～30質量%であることがより好ましい。

還元剤としては、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボランのようなホウ素系還元剤、ホルムアルデヒド、次亜リン酸等の還元剤を用いることが可能である。特に、ホルムアルデヒドを含有するアルカリ水溶液で還元することが好ましい。

[0040] 金属活性化液全体に対するpH調整剤の濃度は、0.05～10質量%であることが好ましく、0.1～5質量%であることがより好ましい。

pH調整剤としては、酢酸、塩酸、硫酸、硝酸、炭酸水素ナトリウム、ア

ンモニア水、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を使用することが可能である。

還元時の温度は、 $10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $20 \sim 70^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。

これら濃度や温度は、還元の際の、金属前駆体の粒子径、ポリマー層14の表面粗さ、導電性（表面抵抗値）、還元液の劣化の観点から、この範囲であることが好ましい。

[0041] ポリマー層14に含まれる還元された金属粒子の粒子径は、反射性能の観点から、 $1 \sim 200 \text{ nm}$ が好ましく、 $1 \sim 100 \text{ nm}$ がより好ましく、 $1 \sim 60 \text{ nm}$ であることが更に好ましい。この範囲内にあることで、めっき後の反射率が良好となる。

粒子径は、SEM（日立ハイテクマニファクチャ&サービス社製 S-5200）画像から読み取ることで測定される。

[0042] 還元された金属粒子を含むポリマー層14の表面抵抗値は、 $0.001 \Omega/\square$ 以上 $100 \Omega/\square$ 以下であることが好ましく、 $0.03 \Omega/\square$ 以上 $50 \Omega/\square$ 以下であることがより好ましい。この範囲内であると、均一及び平滑にめっき面が形成され反射率が良好となる。

また、還元された金属粒子を含むポリマー層14の表面粗さ（ R_a ）は、反射性能の観点から、 20 nm 以下が好ましく、 10 nm 以下がより好ましい。

このようにして得られた金属粒子を含むポリマー層14は、以下に詳述する銀反射層16を湿式法であるめっき法により形成する際に好適に用いられる。ポリマー層14を用いてめっき法により形成された銀反射層16は、樹脂基板との密着性及び表面平滑性に優れる。

[0043] [銀腐食防止剤]

本実施形態では、腐食防止剤20は、ポリマー層14（好ましくは、還元された金属粒子を含むポリマー層）に銀腐食防止剤20を直接、又はこれを適切な溶剤中に溶解分散させた状態で接触させることで付与される。

銀腐食防止剤 20 の付与された態様を図 1 ～図 3 に示す。図 2 及び図 3 は、第一の実施形態の別の例を示す。

図 1 に示すように、銀腐食防止剤 20 は、ポリマー層 14 表面の全面に亘って付着してもよい。

図 2 に示すように、銀腐食防止剤 20 は、ポリマー層 14 の表面の少なくとも一部に島状に付着してもよい。

また、めっき下塗りポリマー層 14 は層中に空隙を有するため、銀腐食防止剤 20 を接触させた場合、図 3 に示す第 1 の態様の別の例にあるように、本実施形態のミラーフィルム 24 では、銀腐食防止剤 20 は、めっき下塗りポリマー層 14 の表層、即ち、めっき下塗りポリマー層 14 の表面より 200 nm 程度の深さの領域に至るまで付与されて存在する。この態様においては、図 3 に示すように、銀腐食防止剤 20 は、ポリマー層 14 と銀反射層 16 との界面の少なくとも一部に島状に分布していてもよい。図 3 に示す形態では、ポリマー層 14 は、めっき触媒やめっき液の浸透に因って空隙（連続気泡）が形成される。このため、銀腐食防止剤 20 がポリマー層 14 の表面及び表層のみならず、このポリマー層 14 中のさらなる深部にも点在する場合がある。しかし、銀腐食防止剤 20 は、ポリマー層 14 の表面及び表層の少なくともいずれかに付着していればよく、ポリマー層 14 のより深部に銀腐食防止剤 20 がさらに存在していてもかまわない。

図 1 ～図 3 のいずれの態様においても、めっき法により銀反射層 16 が形成されると、銀反射層 16 と銀腐食防止剤 20 とが接触する。このため、銀反射層 16 の腐食が効果的に抑制される。

銀反射層 16 は、ミクロには空隙を有する。このため、ポリマー層 14 表面に付着した銀腐食防止剤 20 は、銀反射層 16 表面に接触するのみならず、銀反射層 16 表層（16A：図 6 参照）に浸透して付着する場合もありうる。いずれの場合においても、銀腐食防止剤 20 が銀反射層 16 を構成する銀と接触することで、銀反射層 16 の銀の腐食が効果的に防止される。

[0044] 図 1 ～図 3 のいずれの態様においても、銀腐食防止剤 20 は、後述する付

着量を満たす量で存在することが好ましい。

樹脂中間層 14 や銀反射層 16 表面に凹凸がある場合でも、銀腐食防止剤 20 が腐食防止に十分な量を付与されていれば、例えば、銀反射層 16 表面の凹凸の凹部に銀腐食防止剤 20 が付着する態様であってもよく、逆に、凸部に銀腐食防止剤 20 が付着する態様であってもよい。また、銀腐食防止剤 20 が層状に配置される場合は、いわゆる単分子層であってもよい。

ここで、「腐食」とは、銀がそれを取り囲む環境物質によって、化学的若しくは電気化学的に浸食されるか、又は、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）。

[0045] 図 1 においては、樹脂中間層としてのポリマー層 14 の表面の一部と、ポリマー層 14 の内部に銀腐食防止剤 20 が配置された態様を記載した。しかし、詳細には、ポリマー層 14 の同一の領域中に、銀反射層 16 を構成する成分（例えば、銀）と、銀腐食防止剤 20 とが混合して存在している場合もある。即ち、ポリマー層 14 中に、還元された銀粒子と銀腐食防止剤 20 とが混在し、還元された銀粒子を基点としてめっきにより銀反射層 16 が形成された場合、ポリマー層 14 中では、粒状の銀が充填した状態で含まれ、その粒状の銀間の隙間に腐食防止剤が含まれるという態様もとりうる。

「表層」とは、銀反射層 16 の樹脂中間層としてのポリマー層 14 側の表面上から深さ方向で 50 nm の位置までの表面に近い領域、或いは、ポリマー層 14 の銀反射層 16 側の表面上から深さ方向 200 nm の位置までの表面に近い領域を意味する。

銀反射層 16 の表層に銀腐食防止剤 20 が含まれる場合、銀反射層 16 の反射特性に影響を与え難いという観点からは、銀腐食防止剤 20 が銀反射層 16 のポリマー層 14 側の表面上から深さ方向 30 nm の位置までの領域のみに存在することが好ましい。

[0046] 銀腐食防止剤 20 の含有量は、銀反射層 16 に含まれる銀 100 質量部に対して 0.01 ～ 5 質量部の範囲であることが好ましい。なかでも、ポリマー層 14 と銀反射層 16 との密着性及びフィルムミラー 10 の耐光性がより

良好になるという観点からは、銀反射層 16 に含まれる銀 100 質量部に対して、0.03～0.8 質量部の範囲であることが好ましく、0.05～0.6 質量部の範囲であることがより好ましい。ここで、銀腐食防止剤 20 の含有量とは、フィルムミラー 10 全体に含まれる銀腐食防止剤 20 の合計量を意味する。

例えば、銀腐食防止剤 20 を銀反射層 16 の表面のみに有する場合及び銀腐食防止剤 20 を銀反射層 16 の表層 16A のみに有する場合は、表面又は表層それぞれに存在する銀腐食防止剤 20 の量（付着量）が上記範囲内であればよい。また、表面及び表層のいずれにも銀腐食防止剤 20 を有する場合は、表面上の銀腐食防止剤 20 の量及び銀反射層 16 表層中の銀腐食防止剤 20 の量の合計量が上記範囲内であればよい。

銀腐食防止剤 20 の量の測定方法は、25%塩酸の酸溶液などで表面及び表層の腐食防止剤を溶出して UV-Vis 吸収スペクトルの吸光度によって測定する方法や、XPS など表面元素解析を行う方法で測定することができる。

銀腐食防止剤 20 が、ポリマー層 14、銀反射層 16 のいずれの深さまで存在するかについては、SAICAS（登録商標、ダイプラ・ウィンテス（株）製）で斜め切削した後、得られた層の切切断面を、TOF-SIMS 法（飛行時間型二次イオン質量分析法）にて解析することで、測定される。

[0047] 銀腐食防止剤 20 は、樹脂中間層であるポリマー層 14 の形成後に付与されることで、このポリマー層 14 の表面及び表層の少なくともいずれかに存在し、銀反射層 16 と高密度で接触することになる。他方、従来技術のように、バインダー樹脂中に銀腐食防止剤 20 を添加したものを樹脂中間層として用いた場合、本発明の効果を奏し得ない。具体的には、樹脂中間層の形成前（即ち、ポリマー層形成用塗布液中）に銀腐食防止剤 20 を添加し、その後、エネルギーを付与してポリマー層 14 を形成した場合、銀腐食防止剤 20 が樹脂中間層全域に亘り均一に分散される。このため、隣接する銀反射層 16 と接触する銀腐食防止剤 20 の量が少なくなる。したがって、腐食防止

効果が十分に得られない。

[0048] 銀腐食防止剤 20 の種類は特に制限されず、銀の腐食を抑制できる化合物であればよい。なかでも、銀に対する吸着性基を有することが好ましい。

銀に対する吸着性基（例えば、アミノ基、複素環基などの窒素含有基、メルカプト基、 $S=C<$ などの硫黄含有基）を有する銀腐食防止剤としては、例えば、アミン類及びその誘導体、ピロール環を有する化合物、ベンゾトリアゾール等の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、チオエーテル類（スルフィド結合を有する化合物）、ナフタレン系の化合物のうち、少なくとも一種又はこれらの混合物から選ばれることが望ましい。ベンゾトリアゾール等の化合物においては、紫外線吸収剤が腐食防止剤を兼ねる場合もある。また、銀腐食防止剤 20 としてシリコーン変性樹脂を用いることも可能である。シリコーン変性樹脂として特に限定されない。

[0049] アミン類及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、*N,N*-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、又はこれらの混合物が挙げられる。

[0050] ピロール環を有する化合物としては、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、又はこれらの混合物が挙げられる。

[0051] 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、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)フェノール] (分子量659; 市販品の例としては株式会社ADEKAのLA31)、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4, 6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール (分子量447.6; 市販品の例としてはチバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社のチヌビン234) などが挙げられる。又は、これらの混合物が挙げられる。

[0052] ピラゾール環を有する化合物としては、ピラゾール、ピラズリン、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。

[0053] 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、又はこれらの混合物が挙げられる。

[0054] 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、又はこれらの混合物が挙げられる。

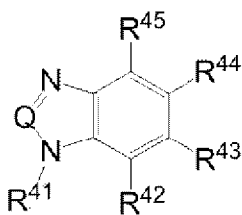
[0055] インダゾール環を有する化合物としては、4-クロロインダゾール、4-ニトロインダゾール、5-ニトロインダゾール、4-クロロ-5-ニトロインダゾール等、又はこれらの混合物が挙げられる。

[0056] 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、又はこれらの混合物が挙げられる。

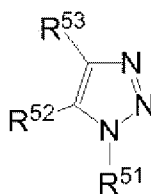
- [0057] チオ尿素類としては、チオ尿素、グアニルチオ尿素等、又はこれらの混合物が挙げられる。
- [0058] メルカプト基を有する化合物としては、すでに上記に記載した材料も加えれば、メルカプト酢酸、チオフェノール、1, 2-エタンジオール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、1-メチル-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール、グリコールジメルカプトアセテート、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等、又はこれらの混合物が挙げられる。
- [0059] チオエーテル類としては、3, 3'-チオジプロピオン酸ジドデシル、3, 3'-チオジプロピオン酸ジステアシル、3, 3'-チオビスプロピオン酸ジトリデシル、ビス[3-(ドデシルチオ)プロピオン酸] 2, 2-ビス[[3-(ドデシルチオ)-1-オキソプロピルオキシ]メチル]-1, 3-プロパンジイル、テトラキス-(7-メルカプト-2, 5-ジチアヘプチル)メタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、ジフェニルジスルフィド等、又はこれらの混合物が挙げられる。
- [0060] ナフタレン系の化合物としては、チオナリド等が挙げられる。
- [0061] なお、銀腐食防止剤20のより具体的な例としては、以下の式(D)～式(J)で表される化合物が挙げられる。
- [0062]

[化1]

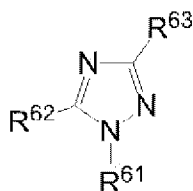
(D)



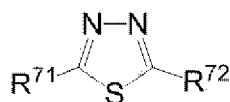
(E)



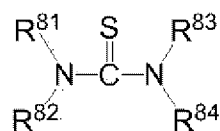
(F)



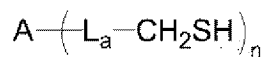
(G)



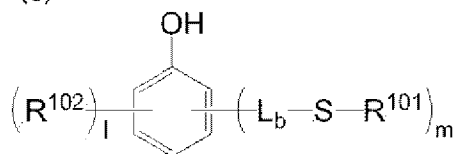
(H)



(I)



(J)



[0063] 式 (D) 中、 $R^{41} \sim R^{45}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。

置換基としては、例えば、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子等）、アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ヒドロキシエチル基、メトキシメチル基、トリフルオロメチル基、*t*-ブチル基等）、シクロアルキル基（例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、アラルキル基（例えば、ベンジル基、2-フェネチル基等）、アリール基（例えば、フェニル基、ナフチル基、*p*-トリル基、*p*-クロロフェニル基等）、アルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等）、アリールオキシ基（例えば、フェノキシ基等）、アシルアミノ基（例えば、アセチルアミノ基、プロピオニルアミノ基等）、アルキ

ルチオ基（例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、ブチルチオ基等）、アリアルチオ基（例えば、フェニルチオ基等）、スルホニルアミノ基（例えば、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等）、ウレイド基（例えば、3-メチルウレイド基、3,3-ジメチルウレイド基、1,3-ジメチルウレイド基等）、スルファモイルアミノ基（例えば、ジメチルスルファモイルアミノ基等）、カルバモイル基（例えば、メチルカルバモイル基、エチルカルバモイル基、ジメチルカルバモイル基等）、スルファモイル基（例えば、エチルスルファモイル基、ジメチルスルファモイル基等）、アルコキシカルボニル基（例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等）、アリアルオキシカルボニル基（例えば、フェノキシカルボニル基等）、スルホニル基（例えば、メタンスルホニル基、ブタンスルホニル基、フェニルスルホニル基等）、アシル基（例えばアセチル基、プロパノイル基、ブチロイル基等）、アミノ基（メチルアミノ基、エチルアミノ基、ジメチルアミノ基等）、ヒドロキシ基、ニトロ基、ニトロソ基、アミノオキシド基（例えば、ピリジン-オキシド基）、イミド基（例えば、フタルイミド基等）、ジスルフィド基（例えば、ベンゼンジスルフィド基、ベンゾチアゾリル-2-ジスルフィド基等）、カルボキシル基、シアノ基、メルカプト基、スルホ基、ヘテロ環基（例えば、ピロール基、ピロリジル基、ピラゾリル基、イミダゾリル基、ピリジル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、ベンズオキサゾリル基等）、又はこれらを組み合わせた基が挙げられる。これらの置換基はさらに置換されてもよい。

なかでも、耐光性がより優れる点で、 $R^{41} \sim R^{45}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アミノ基、及びメルカプト基からなる群から選ばれることが好ましい。

[0064] 式(D)中、Qは、窒素原子又は CR^{46} を表す。 R^{46} は、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、式(D)の $R^{41} \sim R^{45}$ で表される置換基と同義である。

なかでも、 R^{46} は、水素原子が好ましい。

[0065] 式 (E) 中、 $R^{51} \sim R^{53}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、式 (D) の $R^{41} \sim R^{45}$ で表される置換基と同義である。

なかでも、耐光性がより優れる点、 $R^{51} \sim R^{53}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アミノ基、及びメルカプト基からなる群から選ばれることが好ましい。

[0066] 式 (F) 中、 $R^{61} \sim R^{63}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、式 (D) の $R^{41} \sim R^{45}$ で表される置換基と同義である。

なかでも、耐光性がより優れる点で、 $R^{61} \sim R^{63}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アミノ基、及びメルカプト基からなる群から選ばれることが好ましい。

[0067] 式 (G) 中、 $R^{71} \sim R^{72}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、式 (D) の $R^{41} \sim R^{45}$ で表される置換基と同義である。

なかでも、耐光性がより優れる点で、 $R^{71} \sim R^{72}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アミノ基、メルカプト基、及びアルキルスルフィド基からなる群から選ばれることが好ましい。

[0068] 式 (H) 中、 $R^{81} \sim R^{84}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、式 (D) の $R^{41} \sim R^{45}$ で表される置換基と同義である。

なかでも、耐光性がより優れる点で、 $R^{81} \sim R^{84}$ は、それぞれ独立に、水素原子及びアルキル基からなる群から選ばれることが好ましい。

[0069] 式 (I) 中、Aは、炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を表す。

L aは、アルキレン基、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-O-$ 、又は、これらを組み合わせた基（例えば、 $-アルキレン基-S-アルキレン基-$ 、 $-COO-アルキレン基$ ）を表す。

nは、2～4の整数を表す。

[0070] 式 (J) 中、 R^{101} 及び R^{102} は、それぞれ独立に、水素原子又は置換基を表す。置換基としては、式 (D) の $R^{41} \sim R^{45}$ で表される置換基と同義である。

なかでも、耐光性がより優れる点で、 R^{101} は、水素原子及びアルキル基か

らなる群から選ばれることが好ましい。R¹⁰²は、水素原子、メルカプト基、アミノ基、及びアルキル基からなる群から選ばれることが好ましい。

L^bは、アルキレン基を表す。

mは1～5の整数を表し、lは0～4の整数を表し、mとlはm+l=5の関係を満たす。

[0071] 銀腐食防止剤20の付与方法は特に制限されないが、銀腐食防止剤20を直接ポリマー層14に接触させてもよく、適切な溶剤に溶解又は分散させた液をポリマー層14に接触させてもよい。

ポリマー層14に銀腐食防止剤20を接触させることで、銀腐食防止剤20がポリマー層14の表面に付着したり、ポリマー層14の表層に浸透してめっき下塗りポリマーが有する相互作用基に付着（吸着）したりする。特に、銀腐食防止剤20が銀に対する吸着性基を有する場合、吸着性基を介してめっきにより形成される銀反射層16と密に接触することになる。

接触条件は、上述した銀腐食防止剤20の付着量となる条件であれば特に制限されない。なかでも、生産性の点から、10℃～50℃の条件下で、0.2分間～60分間接触させることが好ましい。

[0072] なお、銀腐食防止剤20の溶解及び分散に使用される溶媒の種類は特に制限されないが、銀腐食防止剤20を溶解しうる溶媒であることが好ましい。

溶剤（溶媒又は分散媒）としては、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのアルコール系溶媒、酢酸などの酸、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン系溶媒、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド系溶媒、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系溶媒、酢酸メチル、酢酸エチルなどのエステル系溶媒、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、この他にも、エーテル系溶媒、グリコール系溶媒、アミン系溶媒、チオール系溶媒、ハロゲン系溶媒などが挙げられる。

また、銀腐食防止剤 20 を溶剤の中に溶解及び分散させる場合の銀腐食防止剤 20 の含有量は特に制限されない。なかでも、溶液又は分散液を接触させることで、ポリマー層 14 や銀反射層 16 に効率よく銀腐食防止剤 20 を付与できるという観点からは、溶剤 100 質量部に対して、銀腐食防止剤 20 の含有量が 0.0001～5 質量部であることが好ましく、0.01～1 質量部であることがより好ましい。

[0073] なお、銀腐食防止剤 20 をポリマー層 14 に付与した後、銀反射層 16 を形成する工程に先だって、必要に応じて、銀腐食防止剤 20 を付与したポリマー層 14 を有する樹脂製支持体 12 を溶媒で洗浄する工程を実施してもよい。この工程を実施することにより、余分な銀腐食防止剤 20 を除去することができ、ポリマー層 14 と、該ポリマー層 14 上に形成される銀反射層 16 との密着性がより向上する。

洗浄に使用される溶媒の種類は特に制限されず、使用される銀腐食防止剤 20 の種類に応じて選択される。例えば、上述した銀腐食防止剤 20 の溶解及び分散に使用される溶媒が挙げられる。なかでも、水、アルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノールなど）、ケトン類（MEK、アセトンなど）、シクロヘキサノン又はその混合溶媒がより好ましい。

[0074] 溶媒で洗浄する方法は特に制限されず、銀腐食防止剤 20 を付与したポリマー層 14 付き支持体 12 上に溶媒を塗布する方法や、銀腐食防止剤 20 を付与したポリマー層 14 付き支持体 12 を溶媒中に浸漬する方法が挙げられる。

洗浄条件は特に制限されないが、余分な銀腐食防止剤 20 をより効率よく除去できる点で、10～50℃の溶媒と0.1～5分間接触させることが好ましい。

[0075] [銀反射層]

銀反射層 16 は、ポリマー層 14 上に設けられる層であり、入射される光を反射する機能を有する。銀、又は銀を含む合金は、フィルムミラー 10 の可視光領域での反射率を高め、入射角による反射率の依存性を低減できる。

可視光領域とは、400～700 nmの波長領域を意味する。ここで、入射角とは膜面に対して垂直な線に対する角度を意味する。

銀反射層16における銀の含有量は、銀と他の金属との合計（100原子%）中、90原子%～99.8原子%が好ましい。また、他の金属の含有量は、耐久性の点から0.2原子%～10原子%が好ましい。

銀反射層16には、耐久性が向上する点から、銀反射層16の反射特性に影響がない程度に銀以外の他の金属が含まれていてもよく、他の金属としては、例えば、金、銅、ニッケル、鉄、パラジウムなどが挙げられる。

なお、銀反射層16のポリマー層14側の表面及び銀反射層表層16Aの少なくともいずれかにも銀腐食防止剤20が含まれていてもよい。

以下、ポリマー層14上に銀反射層16を電気めっき法により形成する場合について、説明する。

電気めっき法としては、従来公知の方法を用いることができる。

本発明においては、ポリマー層14に含まれる金属粒子が電極としての機能を有するため、ポリマー層14に対して電気めっきを行なうことにより、樹脂製支持体との密着性に優れた銀反射層16を形成することができる。

めっきに用いられる金属化合物としては、例えば、硝酸銀、酢酸銀、硫酸銀、炭酸銀、メタンスルホン酸銀、アンモニア銀、シアン化銀、チオシアン酸銀、塩化銀、臭化銀、クロム酸銀、クロラニル酸銀、サリチル酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸銀、ジエチルジチオカルバミド酸銀、p-トルエンスルホン酸銀等の銀化合物が挙げられる。これらの中でも、環境影響や平滑性の観点から、メタンスルホン酸銀が好ましい。

[0076] なお、ポリマー層14と銀反射層16との間には、例えば、銅、ニッケル、クロム、鉄等の他の金属を含有する金属層を下地金属層として有していてもよい。

また、電気めっき法により得られる銀反射層16の膜厚は、めっき浴中に含まれる金属濃度、又は、電流密度を調整することで制御することができる。適切な厚みの下地金属層を入れることで、表面平滑化による反射率向上や

ピンホール低減が可能となる。

[0077] また、還元された金属粒子を含むポリマー層 14 を利用して真空蒸着等の乾式めっきを行なうことにより、銀反射層 16 を形成してもよい。この方法によれば、ポリマー層 14 の表面が金属で覆われているため、通常の蒸着等よりも密着性がよく、かつ、熱に対しても強い銀反射層 16 を形成することができる。

[0078] 電気めっきの後、銀反射層 16 の反射性能や耐久性を向上させるために、銀反射層 16 を強酸や強アルカリ等で処理してもよい。また、金属表面に、無機皮膜や金属酸化皮膜を形成してもよい。

[0079] 銀反射層 16 の厚さは特に限定されないが、反射率の観点から、50～500 nm が好ましく、80～300 nm がより好ましい。

[0080] 銀反射層 16 の形成方法は特に限定されず、湿式法及び乾式法のいずれも採用することができる。

湿式法としては、例えば、いわゆる金属めっき法（無電解めっき、又は、電気めっき）として公知の方法が挙げられる。

また、乾式法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法などが挙げられる。

銀反射層 16 に含まれる銀の含有量（総量）は、銀反射層 16 を濃硫酸等へ浸漬することにより、銀反射層 16 中の銀を溶解後、得られた溶液を ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）（島津製作所製、ICP-1000ⅠV）を用いて元素分析することにより測定できる。

[0081] <樹脂保護層>

樹脂保護層 18 は、銀反射層 16 上に配置される層であり、銀反射層 16 の入射光側の表面上に設けられる。樹脂保護層 18 は、太陽光、雨水、砂塵等によって銀反射層 16、支持体 12、あるいは、ポリマー層 14 などが劣化または破損するのを防止し、鏡面性の安定化を図る。

〔樹脂〕

樹脂保護層 18 の形成に用いられる樹脂材料としては、フィルム又は層を

形成しうる樹脂であって、形成されたフィルム又は層の強度、耐久性、空気や水分の遮断性、さらには、この樹脂保護層 18 と隣接する層（例えば、銀反射層 16 や表面被覆層等）との密着性に加え、透明性に優れる樹脂が好ましい。樹脂保護層 18 としては、特に、フィルムミラー 10 が必要とする波長の光に対する高い透過性を有する樹脂が好ましい。

[0082] 具体的には、例えば、セルロースエステル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリスルホン（ポリエーテルスルホンも含む）系樹脂、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樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロースジアセテート樹脂、セルローストリアセテート樹脂、セルロースアセテートプロピオネート樹脂、セルロースアセテートブチレート樹脂、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、エチレンビニルアルコール樹脂、エチレン酢酸ビニル樹脂、及びエチレンアクリル酸エステル共重合体、ポリカーボネート、ノルボルネン系樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド、フッ素系樹脂、ポリメチルメタクリレート、アクリル樹脂、オレフィン系樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。

これらのなかでも、樹脂保護層 18 と銀反射層 16 との密着性の観点から、樹脂保護層 18 に含有される樹脂としては、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、エチレン酢酸ビニル樹脂、及びエチレンアクリル酸エステル共重合体から選ばれる 1 種以上の樹脂が好ましい。

[0083] [架橋剤]

樹脂保護層 18 は、架橋剤を更に含有することが好ましい。架橋剤を含有することで、樹脂保護層 18 中に架橋構造が形成される。これにより、樹脂保護層 18 の強度がより向上するとともに、隣接する銀反射層 16 との密着性がより向上するなどの利点を有することになる。

架橋剤としては、樹脂保護層 18 を構成する樹脂との相関により選択することができる。架橋剤としては、例えば、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、オキサタン化合物、メラミン化合物、ビス

ビニルスルオン化合物などが挙げられ、効果の観点からは、カルボジイミド化合物、イソシアネート化合物、及びエポキシ化合物からなる群より選ばれ少なくとも１種の架橋剤が好ましい。

樹脂保護層１８には、各成分に加え、例えば、紫外線吸収剤、光重合開始剤、帯電防止剤、塗布助剤（レベリング剤）、酸化防止剤、消泡剤等の添加剤が含有されていてもよい。

[0084] 樹脂保護層１８の形成方法としては、特に制限はなく、例えば、以下の方法が挙げられる。

この樹脂保護層１８を形成するための組成物（以下、適宜「保護像形成用組成物」と称する）を溶剤に溶解させ、銀反射層１６上に塗布した後、溶剤を減じて樹脂保護層１８を形成する方法。

また、保護層形成用組成物に含まれる樹脂が溶融する温度まで加熱して、銀反射層１６上にキャストして樹脂保護層１８を形成する方法。

あるいは、保護層形成用組成物を用いて予めフィルム状に成形し、得られたフィルムを、接着剤を介して銀反射層１６に貼り合わせるか、或いは、熱ラミネート等の方法で銀反射層１６に融着させるなどの方法により樹脂保護層１８を形成する方法。

[0085] 密着性に優れた樹脂保護層１８を均一に形成するという観点からは、保護層形成用塗布液組成物の固形分濃度は、１～３０質量％の範囲であることが好ましい。

銀反射層１６の表面に塗布した樹脂の膜を硬化させる方法は、特に限定されず、加熱やＵＶ照射等、樹脂保護層１８を形成するために用いた樹脂材料に応じた方法を適宜選択すればよい。

[0086] 樹脂保護層１８の膜厚は、必要な保護機能と耐久性とを達成し、且つ、光反射能低減を抑制するといった観点から、３～３０μｍの範囲であることが好ましく、５～１０μｍの範囲であることがより好ましい。

[0087] 樹脂保護層１８には、銀腐食防止剤２０が実質的に含まれないことが好ましい。特に、樹脂保護層１８が硬化性樹脂組成物により形成される場合、銀

腐食防止剤 20 が含まれると硬化が阻害されるおそれがある。

なお、実質的に含まれないとは、樹脂保護層 18 全量に対して、銀腐食防止剤 20 の含有量が 0.02 質量%以下であることを意図し、0.01 質量%以下であることが好ましい。

[0088] 樹脂保護層 18 には、紫外線吸収剤が含まれていてもよい。紫外線吸収剤が含まれることにより、フィルムミラー 10 の耐光性がより向上する。

紫外線吸収剤の種類は特に制限されないが、有機系として、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、ベンゾエート系などが挙げられ、また無機系として、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄などが挙げられる。なお、紫外線吸収剤を多量に含有させた際にブリードアウトしてしまうという問題を低減するためには、分子量の 1000 以上の高分子の紫外線吸収剤を用いることが好ましい。好ましくは、分子量 1000 以上、3000 以下である。

[0089] <表面被覆層>

フィルムミラー 10 は、樹脂保護層 18 上に、さらに表面被覆層を有していてもよい。表面被覆層を有することで、フィルムミラー 10 の耐候性及び耐傷性がより向上する。表面被覆層は、樹脂保護層 18 表面に存在することで、フィルムミラー 10 表面の物理的或いは化学的な損傷を防止しうるものであれば、公知の樹脂層などを任意に使用しうる。

表面被覆層は、硬さが 100 N/mm² 以下であり、かつ、弾性回復率が 60% 以上である軟質な層であってもよく、表面が硬質な、所謂ハードコート層であってもよい。

軟質な表面被覆層を形成する場合の厚さは特に限定されないが、フィルムミラー 10 の耐傷性がより良好となり、ヘイズ値及び反射率の維持率もより高くなる理由から、1~50 μ m であることが好ましく、3~30 μ m であることがより好ましい。

また、硬質な表面被覆層を形成する場合の厚さは、防汚性及び耐傷性の観点から、0.1~50 μ m が好ましく、より好ましくは 0.1~10 μ m で

ある。

[0090] [フィルムミラー]

フィルムミラー１０の用途は特に限定されないが、耐久性に優れることから、太陽光を集光する目的（太陽光集光用）において、好ましく使用できる。即ち、太陽電池や太陽熱発電などの太陽光用部材として好適に使用できる。

[0091] <第二の実施形態>

以下に、本発明のフィルムミラーの第二の実施形態について図面を参照して説明する。図４に、本発明のフィルムミラーの第二の実施形態の断面図を示す。

図４に示すように、本実施形態のフィルムミラー２６は、支持体１２と、樹脂中間層である易接着層２８と、銀腐食防止剤２０と、銀反射層１６と、樹脂保護層１８とをこの順で有する。

フィルムミラー２６は、図１に示すフィルムミラー１０において、樹脂中間層としてポリマー層１４に代えて易接着層２８を備える点を除いて、フィルムミラー１０と同様の構成を有するものである。

第二の実施形態における製造方法には特に制限はなく、第一の実施形態と同様に、支持体１２上に易接着層２８を形成し、この易接着層２８に銀腐食防止剤２０を付与した後、めっき法又は気相法にて銀反射層１６を形成し、その表面に樹脂保護層１８を形成してもよい。また、以下に詳述するように、まず、樹脂保護層１８上に、銀反射層１６を形成し、銀腐食防止剤２０を接触させ、その後、易接着層２８を介して支持体１４を貼付してもよい。

第二の実施形態では、第一の実施形態と同一の構成要素には同一の参照符号を付し、その説明を省略する。

第二の実施形態においては、上記製造方法のうち、第一の実施形態とは異なる製造方法により製造する態様について詳述する。

本実施形態の製造方法の一例では、まず、樹脂保護層１８を形成する。樹脂保護層１８の態様は第一の実施形態にて説明したとおりである。

その後、樹脂保護層 18 表面に銀反射層 16 を形成する。本実施形態における銀反射層 16 の製造方法は特に限定されず、湿式法又は乾式法のいずれを採用してもよい。

湿式法としては、例えば、電気めっき法が挙げられる。

乾式法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等が挙げられる。

銀反射層 16 は第一の実施形態にて説明したものと同様であり、好ましい態様も同じである。

[0092] 銀反射層 16 が形成された後、その表面に銀腐食防止剤 20 を接触させ、銀反射層 16 の表面及び銀反射層 16 の表層（銀反射層表層 16 A）の少なくともいずれかに銀腐食防止剤 20 が付与される。

銀腐食防止剤 20 は、図 4 に示すフィルムミラー 26 のように、銀反射層 16 の表面全域に亘って有していてもよいが、別の例として、図 5 に示すフィルムミラー 30 のように、銀反射層 16 の表面の一部に銀腐食防止剤 20 が島状に付着した態様であってもよい。

また、銀反射層 16 は、その形成方法に係わらず、微細な空隙を多数有する。このため、図 6 に示すフィルムミラー 32 のように、銀腐食防止剤 20 を直接、或いは、既述の適切な溶剤に溶解又は分散させて接触させることにより、銀反射層表層 16 A に銀腐食防止剤 20 が含まれる状態となりうるが、このような状態であってもよい。より具体的には、図 6 に示す銀反射層表層 16 A には、銀反射層 16 を構成する成分（例えば、銀）と、銀腐食防止剤 20 とが混合して存在する。混合状態は特に制限されず、例えば、銀反射層表層 16 A 中に粒状の銀が充填した状態で含まれ、その粒状の銀の隙間に銀腐食防止剤 20 が含まれる態様が挙げられる。

銀反射層表層 16 A とは、銀反射層 16 の易接着層 28 側の表面上から深さ方向 50 nm の位置までの領域を意味する。なお、銀反射層表層 16 A に銀腐食防止剤 20 が含まれる場合、銀反射層 16 の表面反射特性がより優れる点で、銀腐食防止剤 20 は銀反射層 16 の易接着層 28 側の表面上から深

さ方向 30 nm の位置までの領域のみに存在することが好ましい。

既述のように、銀反射層 16 の表面のみならず、銀反射層表層 16 A に銀腐食防止剤 20 が存在することで、銀反射層 16 の腐食がより効果的に防止される。

[0093] なお、銀腐食防止剤 20 を銀反射層 16 に付与した後、樹脂中間層である易接着層 28 を形成する工程に先だって、必要に応じて、銀腐食防止剤 20 を付与した銀反射層 16 を有する樹脂保護層 18 を溶媒で洗浄する工程を実施してもよい。この工程を実施することにより、余分な銀腐食防止剤 20 を除去することができ、銀反射層 16 と、該銀反射層 16 上に形成される易接着層 28 との密着性がより向上する。洗浄工程は既述の方法で行えばよい。

その後、樹脂保護層 18、銀反射層 16、及び銀腐食防止剤 20 を有する積層体は、樹脂中間層である易接着層（プライマー層）28 を介して支持体 12 に接着され、図 4～図 6 に示されるようなフィルムミラー 26、30、32 が得られる。

[0094] [易接着層]

本実施形態においては、支持体 12 と銀反射層 16 との接着性を向上させるために易接着層 28 を設ける。この易接着層 28 は、既述のポリマー層 14 の下層として設け、支持体 12 とポリマー層 14 との接着性を向上させてもよい。

[0095] 本実施形態において、易接着層 28 は、隣接する支持体 12 との密着性の観点から、支持体 12 を構成する樹脂と同じ樹脂、或いは、支持体 12 を構成する樹脂と親和性を有する樹脂を含んでいることが好ましい。

易接着層 28 に含まれる樹脂は、例えば、熱硬化性樹脂でも熱可塑性樹脂でもまたそれらの混合物でもよい。熱硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ビスマレイミド樹脂、ポリオレフィン系樹脂、イソシアネート系樹脂等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、フェノキシ樹脂、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンサルファイド

ド、ポリフェニルエーテル、ポリエーテルイミド等が挙げられる。

熱可塑性樹脂と熱硬化性樹脂とは、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上併用してもよい。2種以上の樹脂の併用は、それぞれの欠点が補うことでより優れた効果を発現させる目的で行われる。

[0096] 易接着層28を、ポリマー層14と支持体12との間に設ける場合には、既述のポリマー層14に含まれる相互作用性基及び重合性基を有する高分子化合物との間で、相互作用し得る活性点を発生する活性種を含有することが好ましい。このような易接着層28は、例えば、ラジカル重合開始剤を含有する重合開始層や、重合開始可能な官能基を有する樹脂からなる重合開始層であることが好ましい。より具体的には、易接着層28は、高分子化合物とラジカル重合開始剤とを含む層や、重合性化合物とラジカル重合開始剤とを含む層、又は重合開始可能な官能基を有する樹脂からなる層が好ましい。

重合開始可能な官能基を有する樹脂からなる層としては例えば、特開2005-307140号公報の段落[0018]～[0078]に記載の重合開始部位を骨格中に有するポリイミドが挙げられる。

[0097] さらに、易接着層28を形成する際に、層内での架橋を進めるために重合性の二重結合を有する化合物、具体的には、アクリレート化合物、メタクリレート化合物を用いてもよく、特に、多官能のものを用いることが好ましい。その他、重合性の二重結合を有する化合物として、熱硬化性樹脂、又は熱可塑性樹脂、例えば、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリイミド樹脂、ポリオレフィン樹脂、フッ素樹脂等に対し、その一部を、メタクリル酸やアクリル酸等を用いて、(メタ)アクリル化させた樹脂を用いてもよい。

[0098] 易接着層28には、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、接着性付与剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を1種又は2種以上添加してもよい。

易接着層28の厚みは、一般に、0.1～10 μ mの範囲であることが好ましく、0.2～5 μ mの範囲であることがより好ましい。

図6に示す本実施形態では、易接着層28を介して、易接着層28側の表

面に銀腐食防止剤 20 を有する銀反射層 16 と、支持体 12 とが密着されてフィルムミラー 32 が得られる。密着方法は公知の手段を採用できる。

また、第二の実施形態においても、樹脂保護層 18 表面には、さらに既述の表面被覆層などを形成してもよい。

[0099] 第一の実施形態及び第二の実施形態のいずれにおいても、銀反射層 16 の表面及び銀反射層表層 16 A、銀反射層 16 に隣接する樹脂中間層の表面及び表層の少なくともいずれかに高濃度の銀腐食防止剤 20 を有することから、銀反射層 16 の酸化が抑制され、長期間に亘り優れた反射性能及び樹脂中間層と銀反射層 16 との密着性が維持される。

実施例

[0100] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0101] <実施例 1>

1. めっき下塗りポリマー層（樹脂中間層）の形成

支持体 12 として、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（TOYOBO 社製、コスモシャイン A4300）を準備した。

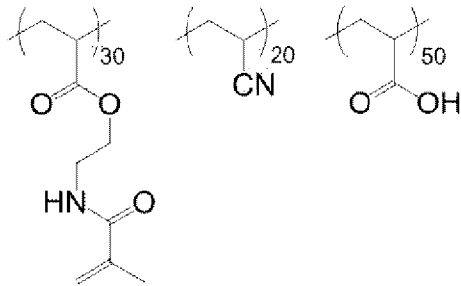
ーめっき下塗りポリマー層形成用塗布液の調製ー

下記構造のアクリルポリマー 1（7 質量部）、1-メトキシ-2-プロパノール（74 質量部）、及び水（19 質量部）の混合溶液に、光重合開始剤（エサキュア KTO-46、ランベルディー社製）（0.35 質量部）を添加し、攪拌することにより、めっき下塗りポリマー（アクリルポリマー 1）を含む塗布液を調製した。

得られためっき下塗りポリマーを含む塗布液を、上記支持体 12 表面に、乾燥後の膜厚が約 0.55 μm となるように、バーコート法により塗布し、25℃で10分間乾燥し、続けて80℃で5分間乾燥した。その後、UV照射装置（GSユアサ社製、UVランプ：メタルハライドランプ）により、254 nm の波長において 1000 mJ/cm² で紫外線露光を行い、支持体 12 上にポリマー層 14 を形成した。

ポリマー層 1 4 が形成された支持体 1 2 を、1 質量%の炭酸水素ナトリウム水溶液に 5 分間浸漬させた後、さらに純水で 1 分間掛け流しにより洗浄して、未反応のポリマーを除去した。

[0102] [化2]



(アクリルポリマー 1)

[0103] ーめっき下塗りポリマー層への銀イオンの付与ー

銀を含む溶液として、硝酸銀の 1 質量%水溶液（硝酸銀溶液）を調製した。上記工程で得られた「ポリマー層 1 4 が形成された支持体 1 2」を、調製した硝酸銀溶液に 25℃で 5 分間浸漬させた後、純水で 1 分間掛け流しにより洗浄して、ポリマー層 1 4 へ銀イオンを付与した。

ー銀イオンの還元ー

還元液として、ホルムアルデヒドを 0.25 質量%及び水酸化ナトリウムを 0.14 質量%含む水溶液を調製した。ポリマー層 1 4 に銀イオンが付与された支持体 1 2 を、調製した還元液に 25℃で 10 分間浸漬させた後、純水で 1 分間掛け流しにより洗浄して、銀イオンの還元を行った。

ポリマー層 1 4 中に含まれる銀量を、既述の方法で ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）（島津製作所製、ICP-1000IV）を用いた元素分析により測定した。

[0104] 2. 銀腐食防止剤の付与

銀腐食防止剤 20 として 3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを用い、この 3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールの 0.3 質量%水溶液（銀腐食防止剤溶液）を調製した。上記工程で得られた「還元された銀が付与されたポリマー層 1 4 付きの支持体 1 2」を、調製した銀腐食防止剤溶液

に 25℃で3分間浸漬させた後、純水で1分間掛け流しにより洗浄して、ポリマー層14へ銀腐食防止剤20を付与した。

洗浄後のポリマー層14における銀腐食防止剤20の付着量を、25% HClを用いた方法により算出した。より具体的には、「銀腐食防止剤20が付与されたポリマー層14付き支持体12」を25% HClに浸漬して銀腐食防止剤20を溶出し、UV-3100（商品名：島津製作所社）を用いてUV吸収スペクトルを測定することにより、銀腐食防止剤20の付着量を算出した。

[0105] 3. 電気めっきによる銀反射層の形成

電気めっき液として、ダイニシルバーブライトPL50（主成分 メタンスルホン酸銀、大和化成社製）を用い、8M水酸化カリウムによりpH7.8に調整した。「銀腐食防止剤20が付与されたポリマー層14付き支持体12」を、電気めっき液に浸漬し、0.5 A/dm²、にて20秒間めっきした。

電気めっき後処理として、めっき後の支持体12を、ダイニシルバーACC（主成分 メタンスルホン酸、大和化成社製）の10質量%水溶液に90秒間浸漬させた後、数回洗浄した。このようにして、ポリマー層14上に銀反射層16を形成した。

銀反射層16を形成した後、この銀反射層16及びポリマー層14中に含まれる銀の総量を、ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析装置）（島津製作所製、ICP-1000IV）を用いた元素分析により測定した。測定した銀の総量から、ポリマー層14中の銀の量を差し引くことで、銀反射層16中に含まれる銀量を算出した。

銀反射層16に含まれる銀100質量部に対する銀腐食防止剤20の含有比率（質量部）を、測定した銀腐食防止剤20の付着量から算出した値を下記表1に示した。

[0106] 4. 樹脂保護層の形成

樹脂保護層18を形成するための樹脂保護層形成用塗布液として、アクリ

ル樹脂（ダイヤナールBR-102、三菱レーヨン（株）製）（21質量部）、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（Sumisorb250、住友化学（株）製）（4質量部）、シクロヘキサノン（5質量部）、メチルエチルケトン（70質量部）、フッ素系界面活性剤（メガファックF-780F、固形分：30質量%、DIC（株）製）（0.04質量部）の混合溶液を調製した。

得られた樹脂保護層形成用塗布液を、上記銀反射層16上に、乾燥後の膜厚が10 μ mとなるようにバーコート法により塗布し、130℃で1分間乾燥した。これにより、銀反射層16上に樹脂保護層18を形成した。

[0107] 5. 表面被覆層の形成

表面被覆層を形成するための表面被覆層形成用塗布液として、フッ素系UV硬化樹脂（ディフェンサFH-700、固形分：91質量%、DIC（株）製）（22質量部）、シクロヘキサノン（5質量部）、メチルエチルケトン（72質量部）、フッ素系界面活性剤（メガファックF-780F、固形分：30質量%、DIC（株）製）（0.04質量部）の混合溶液を調製した。

得られた表面被覆層形成用塗布液を、上記樹脂保護層18の上に、乾燥膜厚が15 μ mとなるようにバーコート法により塗布し、130℃で1分間乾燥した。その後、UV照射装置（GSユアサ社製、UVランプ：メタルハライドランプ）により、254nmの波長において500mJ/cm²で紫外線露光を行った。これにより、樹脂保護層18上に表面被覆層を形成した。このようにして、フィルムミラー10を形成した。

[0108] （腐食防止剤の分布解析）

ポリマー層14を備えたフィルムミラー10をSAICAS（商品名：ダイプラ・ウィンテス社製）で斜め切削した後、得られたポリマー層14の斜め切削断面をTOF-SIMS法にて解析した。その結果、銀腐食防止剤20がポリマー層14及び銀反射層16の表層（ポリマー層14との界面近傍）に存在することを確認した。

[0109] (密着性評価)

ポリマー層 14、銀反射層 16 及び樹脂保護層 18 を形成した支持体 12 (フィルムミラー 10 から表面被覆層を除いた状態) を用いて、密着性評価を行った。樹脂保護層 18 に対して、1 mm 間隔で縦横各 11 本ずつの支持体 12 に達する切り傷をカッターで基盤目状につけた。この樹脂保護層 18 の上に粘着テープ (J I S K 5 4 0 0 に準拠したセロテープ (登録商標)) を貼って、このセロテープを引きはがした。その後の樹脂保護層 18 及び銀反射層 16 の支持体 12 への付着状態を目視によって観察し、以下の基準に従って評価した。実用上、A 又は B であることが必要である。

「A」: 剥がれなし

「B」: 1 ~ 74 マス剥がれる場合

「C」: 75 マス以上剥がれる場合

[0110] (耐光性評価)

ポリマー層 14、銀反射層 16 及び樹脂保護層 18 を形成した支持体 12 (フィルムミラー 10 から表面被覆層を除いた状態) を用いて、耐光性評価を行った。得られたフィルムミラー 10 を、キセノンランプ耐光性試験機 (ATLAS 社製、Ci 5000、パワー: 180W、Black Panel Temperature: 83℃) 内に配置して、500 時間放置した後、このフィルムミラー 10 の反射率の低下 (放置前の反射率 (%) - 放置後の反射率 (%)) を評価した。なお、反射率は、紫外可視近赤外分光光度計 UV-3100 (島津製作所社製) を用いて測定した。

以下の基準に従って耐光性を評価した。実用上、A ~ C であることが好ましい。

「A」: 反射率の低下が 3 % 未満

「B」: 反射率の低下が 3 % 以上 5 % 未満

「C」: 反射率の低下が 5 % 以上 10 % 未満

「D」: 反射率の低下が 10 % 以上

[0111] <実施例 2>

銀腐食防止剤 20 の付与時に用いた銀腐食防止剤溶液について、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールの濃度を、0.3 質量%から0.1 質量%に変えたものを用いた以外は、実施例 1 と同様に、実施例 2 のフィルムミラーを作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

<実施例 3>

銀腐食防止剤 20 として、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールに変えて、ベンゾトリアゾールを用いたこと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 3 のフィルムミラーを作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0112] <比較例 1>

実施例 1 で用いためっき下塗りポリマーを含む塗布液に代えて、このめっき下塗りポリマーを含む塗布液に 3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを 3 質量%添加した塗布液を用いてポリマー層 14 を形成し、かつ、実施例 1 で行った銀腐食防止剤 20 の付与を行わなかった以外は、実施例 1 と同様に、比較例 1 のフィルムミラーを作製し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 1 に示す。

[0113] <実施例 4>

1. 蒸着による銀反射層の形成

樹脂保護層 18 として UV 吸収剤含有 PMMA フィルム（住友化学社製、S001G）を用い、これを蒸着基板として、真空蒸着法（真空度 5×10^{-2} Pa、成膜速度 40 m/分）により、この樹脂保護層 18 上に厚さ 100 nm の銀反射層 16 を形成した。

2. 銀腐食防止剤の付与

銀腐食防止剤 20 として 3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールを用い、この 3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾールの 0.3 質量%水溶液（銀腐食防止剤溶液）を調製した。上記工程で得られた、銀反射層 16 が形成された PMMA フィルム（樹脂保護層 18）を、調製した銀腐食防止剤溶

液に 25℃で 3 分間浸漬させた後、純水で 1 分間掛け流しにより洗浄した。

これにより、銀反射層 16 の支持体 12 を形成する側の表面へ銀腐食防止剤 20 を付与した。

3. 支持体との貼りあわせ

酢酸エチルに、接着剤として L I S-825（東洋インキ社製）を 4.4 質量%及び L C R-901（東洋インキ社製）を 4.4 質量%溶解させて、接着剤溶液を調製した。

[0114] 得られた接着剤溶液を、支持体 12 であるポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（TOYOBO 社製、コスモシャイン A4300）に、乾燥後の膜厚が約 10 μ m となるようにバーコート法により塗布し、室温で 2 分乾燥し、続けて 80℃で 10 分間乾燥した。これにより、接着剤を含む易接着層（樹脂中間層）28 を支持体 12 上に形成した。

この支持体 12 の易接着層 28 側と、表面に銀腐食防止剤 20 を付与した銀反射層 16 とを重ね合わせて、ラミネーターにより貼り合わせた。ラミネート速度は 0.1 m/min、ラミネート圧力は 0.5 MPa とした。その後、60℃で 12 時間後加熱することで易接着層 28 を硬化させ、支持体 12、易接着層 28、銀腐食防止剤 20、銀反射層 16 及び樹脂保護層 18 をこの順に有する、実施例 4 のフィルムミラー 32 を得た。実施例 4 のフィルムミラー 32 は、図 6 に示すように構成されている。得られたフィルムミラー 32 を実施例 1 と同様にして評価した。結果を下記表 1 に示す。

*下記表 1 中、銀腐食防止剤の付着量における「質量部」は、銀反射層 16 に含まれる銀 100 質量部に対する銀腐食防止剤 20 の含有比率を表す。

[0115]

[表1]

	銀腐食防止剤			評価結果	
	種類	付着量* [質量部]	付与方法	密着性	耐光性
実施例1	3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.32	浸漬 樹脂中間層に付与	A	A
実施例2	3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.095	浸漬 樹脂中間層に付与	A	B
実施例3	ベンゾトリアゾール	0.32	浸漬 樹脂中間層に付与	A	B
比較例1	3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	9.5	樹脂中間層中にバイ ンダーと共に含有	C	D
実施例4	3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール	0.32	浸漬 銀反射層に付与	B	A

[0116] 表1に示すように、実施例1～4のフィルムミラーは、支持体12と銀反射層16との密着性が良好であり、且つ、長期間に亘り優れた耐光性を示すことがわかる。また、銀腐食防止剤20は、樹脂中間層であるポリマー層14表面に付与した場合でも、銀反射層16の表面に付与した場合においても、良好な効果を奏する。

他方、比較例1のように、同じ銀腐食防止剤20を用いても、ポリマー層14中に樹脂と共に分散させて用いた場合には、密着性及び耐光性について、実用上好ましい評価が得られなかった。これは、単位面積当たりの銀腐食防止剤20の含有量が多いものの、銀反射層16に接する濃度が低くなるためであると推測される。

符号の説明

[0117] 10、22、24 フィルムミラー（第一の実施形態）

12 支持体（樹脂製支持体）

14 めっき下塗りポリマー層（樹脂中間層）

16 銀反射層

16A 銀反射層表層

18 樹脂保護層

20 銀腐食防止剤

26、30、32 フィルムミラー（第二の実施形態）

28 易接着層（樹脂中間層）

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、樹脂中間層と、銀を含有する反射層と、樹脂保護層と、をこの順に有し、
- 前記樹脂中間層の前記反射層側の表面、前記樹脂中間層の前記反射層側の表層、前記反射層の前記樹脂中間層側の表面、及び前記反射層の前記樹脂中間層側の表層のうち少なくともいずれかに銀腐食防止剤を有するフィルムミラー。
- [請求項2] 前記銀腐食防止剤は、前記反射層に含まれる銀 100 質量部に対して 0.01～5 質量部の範囲で含まれる、請求項 1 に記載のフィルムミラー。
- [請求項3] 前記銀腐食防止剤が、トリアゾール環を含む化合物から選択される 1 種以上の化合物を含む、請求項 1 又は請求項 2 に記載のフィルムミラー。
- [請求項4] 太陽光集光用である、請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項に記載のフィルムミラー。
- [請求項5] 支持体上に、樹脂中間層を形成する工程と、
- 前記樹脂中間層表面に、銀腐食防止剤を溶剤に溶解又は分散させた液を接触させることで、前記樹脂中間層の表面及び表層のうち少なくともいずれかに銀腐食防止剤を付与する工程と、
- 前記銀腐食防止剤を付与した前記樹脂中間層上に、銀を含有する反射層を形成する工程と、
- 形成された前記反射層の表面に樹脂保護層を形成する工程と、
- を含む、フィルムミラーの製造方法。
- [請求項6] 前記反射層を形成する工程が、めっき液を前記樹脂中間層に接触させて、めっき法により銀を含有する層を形成する工程を含む、請求項 5 に記載のフィルムミラーの製造方法。
- [請求項7] 樹脂保護層上に、銀を含有する反射層を形成する工程と、
- 前記反射層の表面に、銀腐食防止剤を溶剤に溶解又は分散させた液

を接触させることで、前記銀を含有する反射層の表面及び表層のうち少なくともいずれかに銀腐食防止剤を付与する工程と、

前記銀腐食防止剤が付与された前記反射層の表面に樹脂中間層を形成する工程と、

形成された樹脂中間層上に支持体を形成する工程と、

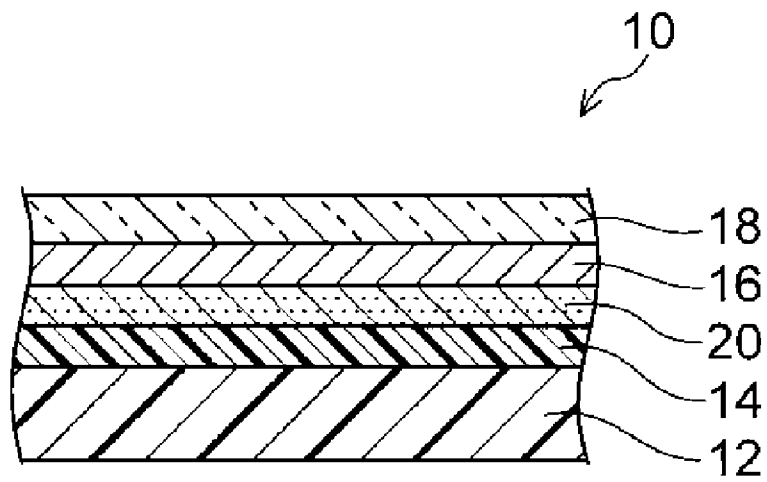
を含む、フィルムミラーの製造方法。

[請求項8]

前記銀腐食防止剤を溶剤に溶解又は分散させた液の接触が、

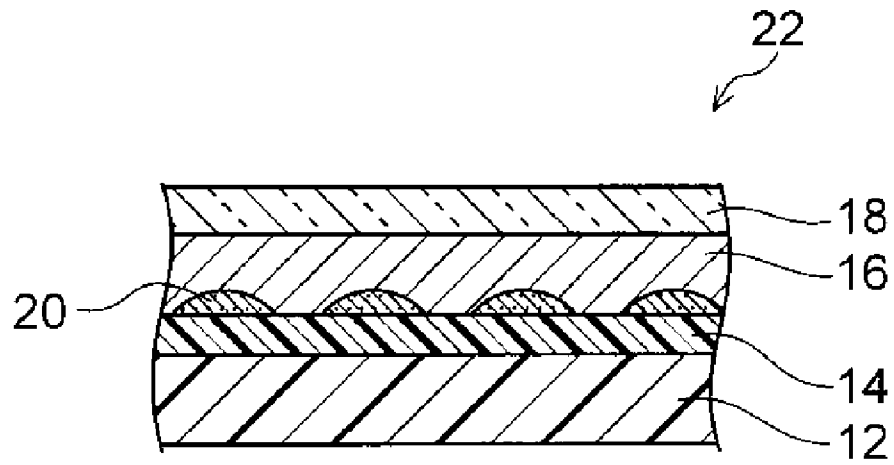
前記樹脂中間層に前記液を塗布することにより、又は、前記樹脂中間層を前記液に浸漬することにより、行われる請求項5～請求項7のいずれか1項に記載のフィルムミラーの製造方法。

[図1]

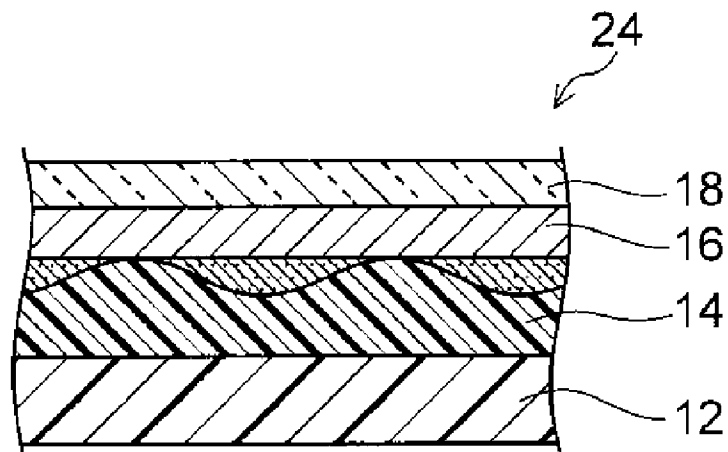
FIG. 1

[図2]

FIG. 2

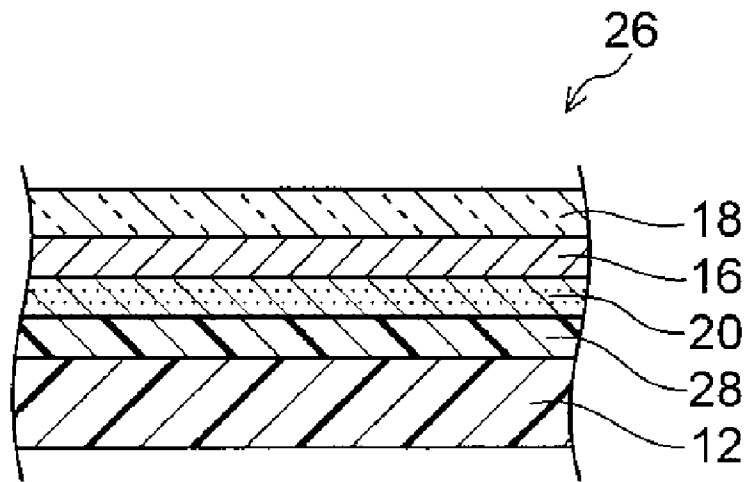


[図3]

FIG.3

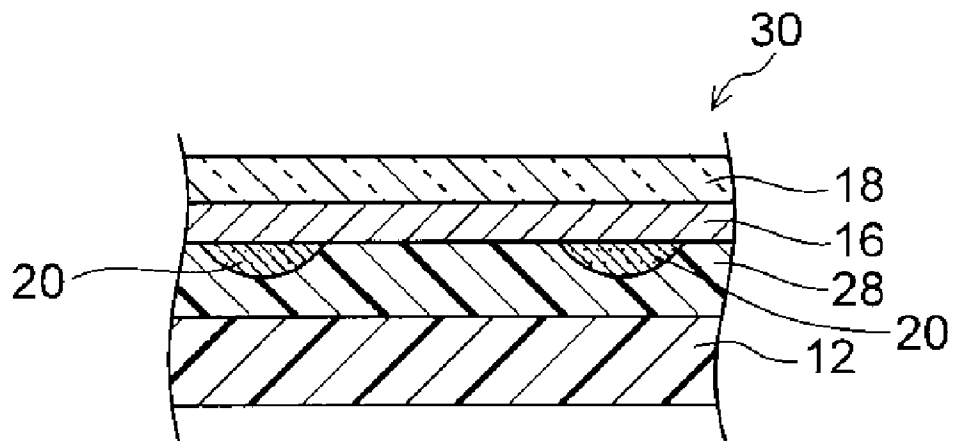
[図4]

FIG. 4



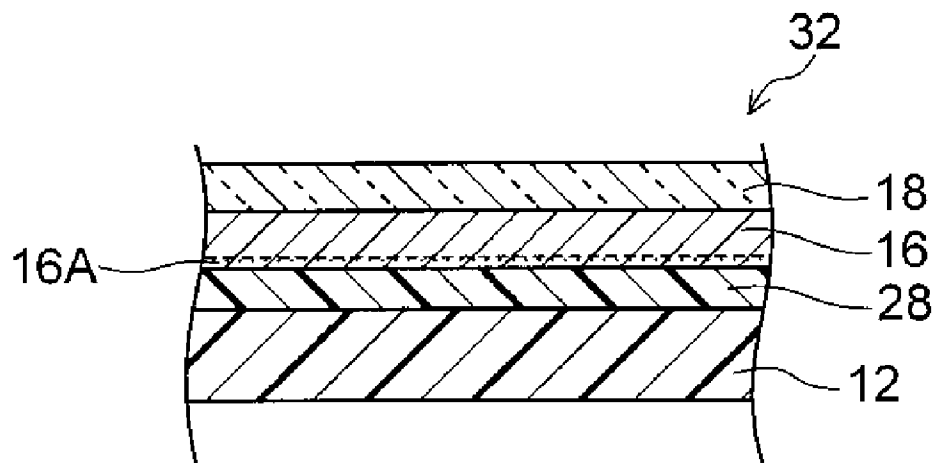
[図5]

FIG. 5



[図6]

FIG. 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/064142

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
X	WO 2011/096320 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 11 August 2011 (11.08.2011), paragraphs [0105] to [0106], [0117] to [0124], [0156] to [0164]; fig. 1(b), (c) & US 2012/0287521 A1 & EP 2533076 A1	1-6, 8
X	JP 2012-181301 A (Konica Minolta Advanced Layers, Inc.), 20 September 2012 (20.09.2012), paragraphs [0041] to [0045], [0071]; fig. 3 (Family: none)	1-4, 7

☐ 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
17 June, 2014 (17.06.14)

Date of mailing of the international search report
01 July, 2014 (01.07.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

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, 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（I P C））

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	1971-2014年
日本国実用新案登録公報	1996-2014年
日本国登録実用新案公報	1994-2014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
X	WO 2011/096320 A1（コニカミノルタオプト株式会社）2011.08.11, 段落【0105】-【0106】，【0117】-【0124】，【0156】-【0164】， 図1(b), (c) & US 2012/0287521 A1 & EP 2533076 A1	1-6, 8
X	JP 2012-181301 A（コニカミノルタアドバンストレイヤー株式会社） 2012.09.20, 段落【0041】-【0045】，【0071】，図3 (ファミリーなし)	1-4, 7

☐ 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

17.06.2014

国際調査報告の発送日

01.07.2014

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100-8915
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）

加藤 昌伸

20

3700

電話番号 03-3581-1101 内線 3271