

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6087559号
(P6087559)

(45) 発行日 平成29年3月1日(2017.3.1)

(24) 登録日 平成29年2月10日(2017.2.10)

(51) Int. Cl.			F I		
G 0 2 B	5/08	(2006.01)	G 0 2 B	5/08	A
B 3 2 B	27/30	(2006.01)	B 3 2 B	27/30	D
F 2 4 J	2/10	(2006.01)	F 2 4 J	2/10	

請求項の数 11 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2012-217883 (P2012-217883)	(73) 特許権者	306037311
(22) 出願日	平成24年9月28日 (2012.9.28)		富士フイルム株式会社
(65) 公開番号	特開2014-71321 (P2014-71321A)		東京都港区西麻布2丁目26番30号
(43) 公開日	平成26年4月21日 (2014.4.21)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成26年10月22日 (2014.10.22)		弁理士 渡辺 望稔
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(74) 代理人	100152984
			弁理士 伊東 秀明
		(74) 代理人	100148080
			弁理士 三橋 史生
		(72) 発明者	山本 祐也
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィルムミラーおよびそれに用いる複合フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

樹脂基材と、金属反射層と、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する表面被覆層とを有し、前記表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比、F/Cが0.21~1.00であり、かつ前記表面被覆層のマルテンズ硬さの表面硬度が100N/mm²超であり弾性回復率が60%以上であるフィルムミラー。

【請求項2】

前記表面被覆層を形成する樹脂は、少なくとも一種類以上の含フッ素アクリレートモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系多官能アクリレートモノマーを含むモノマーの重合体を含有する請求項1に記載のフィルムミラー。

【請求項3】

前記表面被覆層を形成する樹脂は、少なくとも一種類以上の含フッ素エポキシおよび/またはオキセタンモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系エポキシおよび/またはオキセタンモノマーを含むモノマーの重合体を含有する請求項1または2に記載のフィルムミラー。

【請求項4】

前記表面被覆層を形成する樹脂が、酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む請求項1~3のいずれか1項に記載のフィルムミラー。

【請求項5】

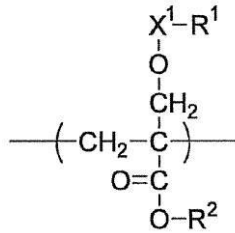
10

20

前記表面被覆層を形成する樹脂が、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む請求項4に記載のフィルムミラー。

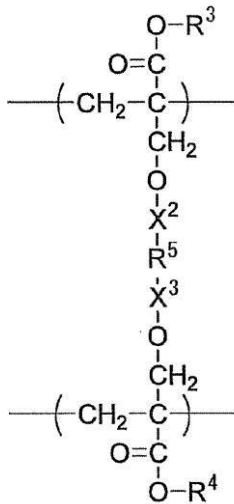
【化1】

一般式(1)



10

一般式(2)



20

[式中、R¹は水素原子または炭化水素基、R²~R⁴は各々独立に炭化水素基、R⁵は鎖中にエーテル基が挿入されていてもよいアルキレン基、X¹~X³は各々独立に単結合またはカルボニル基を表す。]

【請求項6】

30

前記樹脂基材の100における熱収縮率と前記表面被覆層の重合収縮率の差[(樹脂基材の熱収縮率)-(表面被覆層の重合収縮率)]が10%以内である請求項1~5のいずれか1項に記載のフィルムミラー。

【請求項7】

第1の樹脂基材と、金属反射層と、第2の樹脂基材と、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する表面被覆層とを有するフィルムミラーであって、前記表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比F/Cが0.21~1.00であり、かつ前記表面被覆層のマルテンス硬さが100N/mm²超であり弾性回復率が60%以上であるフィルムミラー。

【請求項8】

40

前記第2の樹脂基材と前記表面被覆層との間にプライマー層を有する請求項7に記載のフィルムミラー。

【請求項9】

太陽光集光用に用いる請求項1~8のいずれか1項に記載のフィルムミラー。

【請求項10】

樹脂基材と、金属反射層と、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する表面被覆層とを有し、前記表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比、F/Cが0.21~1.00であり、かつ前記表面被覆層のマルテンス硬さの表面硬度がマルテンス硬さで100N/mm²超であり弾性回復率が60%以上であるフィルムミラーにおいて、前記表面被覆層を積算光量95mJ/cm²以上の

50

UV露光による光硬化によって形成するフィルムミラーの製造方法。

【請求項11】

前記表面被覆層を酸素存在下において光硬化によって形成する請求項10に記載のフィルムミラーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽熱発電用フィルムミラーおよびそれに用いる複合フィルムに関する。

【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、ガラス製ミラーを樹脂製反射シート（以下、「フィルムミラー」ともいう。）に置き換えることが提案されている。

【0003】

フィルムミラーの表面層には、防汚性と耐傷性とが求められているが、耐傷性には砂嵐における砂塵粒塊との衝突で表面に傷がつかないことが求められ、また、ブラシでの洗浄の際に表面に傷がつかないことが求められる。

樹脂基材の表面層に自己修復性を有する軟質樹脂層を設けて砂塵の衝突時の傷を防ぐ複合フィルムが知られている。

軟質樹脂表面層は、細かい砂塵のような衝撃物による傷は発生しないが、弾性限界を超えるような激しい擦りの起こるブラシでの洗浄では回復不能な傷が発生してしまうという問題があった。

【0004】

特許文献1では、外光による反射を防止することができると共に防塵性においても優れる低反射フィルムであって、特に摩擦による擦り傷等で透明性を損なうことがない十分な耐擦傷性を有すると共に耐汚染性においても優れる低反射フィルムが記載されている。しかし耐擦傷性として試験されているのは、白ネルを用いて、往復擦りによる耐傷性などの

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2004-314408号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、従来技術で両立が困難であった砂塵との衝突で表面に傷がつかず、かつ、ブラシでの洗浄の際にも傷がつかない耐傷性を有し、防汚性を有するフィルムミラーを提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

すなわち本発明は、以下を提供する。

(1) 樹脂基材と、金属反射層と、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する表面被覆層とを有し、前記表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比、F/Cが0.21~1.00であり、かつ前記表面被覆層のマルテンス硬さの表面硬度が100N/mm²超であり弾性回復率が60%以上であるフィルムミラー。

10

20

30

40

50

(2) 表面被覆層を形成する樹脂は、少なくとも一種類以上の含フッ素アクリレートモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系多官能アクリレートモノマーを含むモノマーの重合体を含有する(1)に記載のフィルムミラー。

(3) 表面被覆層を形成する樹脂は、少なくとも一種類以上の含フッ素エポキシおよび/またはオキサタンモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系エポキシおよび/またはオキサタンモノマーを含むモノマーの重合体を含有する(1)または(2)に記載のフィルムミラー。

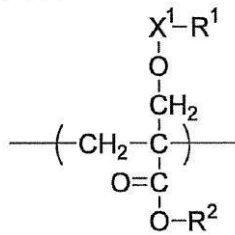
(4) 前記表面被覆層を形成する樹脂が、酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む(1)~(3)のいずれかに記載のフィルムミラー。

【0008】

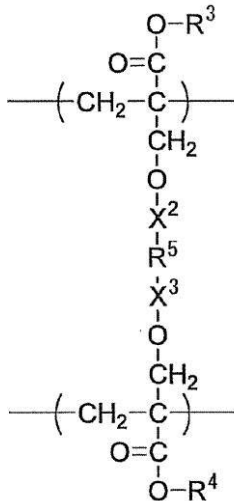
(5) 前記表面被覆層を形成する樹脂が、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む(4)に記載のフィルムミラー。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)



[式中、R¹は水素原子または炭化水素基、R²~R⁴は各々独立に炭化水素基、R⁵は鎖中にエーテル基が挿入されていてもよいアルキレン基、X¹~X³は各々独立に単結合またはカルボニル基を表す。]

(6) 樹脂基材の100における熱収縮率と前記表面被覆層の重合収縮率の差[(樹脂基材の熱収縮率)-(表面被覆層の重合収縮率)]が10%以内である(1)~(5)のいずれか1に記載のフィルムミラー。

(7) 第1の樹脂基材と、金属反射層と、第2の樹脂基材と、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する表面被覆層とを有するフィルムミラーであって、前記表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比F/Cが0.21~1.00であり、かつ前記表面被覆層のマルテンス硬さが100N/mm²超であり弾性回復率が60%以上であるフィルムミラー。

(8) 前記第2の樹脂基材と前記表面被覆層との間にプライマー層を有する請求項7に記載のフィルムミラー。

10

20

30

40

50

(9) 太陽光集光用に用いる (1) ~ (8) のいずれか 1 項に記載のフィルムミラー。
 (1 0) 樹脂基材と、金属反射層と、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する表面被覆層とを有し、前記表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比、 F/C が $0.21 \sim 1.00$ であり、かつ前記表面被覆層のマルテンス硬さの表面硬度がマルテンス硬さで 100 N/mm^2 超であり弾性回復率が 60% 以上であるフィルムミラーにおいて、前記表面被覆層を積算光量 95 mJ/cm^2 以上のUV露光による光硬化によって形成するフィルムミラーの製造方法。

(1 1) 表面被覆層を酸素存在下において光硬化によって形成する (1 0) に記載のフィルムミラーの製造方法。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明は、防汚性を有し、砂塵との衝突で表面に傷がつかず、かつ、ブラシでの洗浄の際にも傷がつかない耐傷性を備えるフィルムミラーを提供する。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明のフィルムミラーの実施態様の一例を模式的に示す断面図である。

【図2】本発明の複合フィルムの実施態様の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】横軸に表面被覆層の弾性回復率、縦軸に砂塵試験後の複合フィルムのヘイズ値の上昇率(%)を示すグラフである。

【図4】横軸に表面被覆層の表面硬度、縦軸にスチールウール擦り後のヘイズ値の上昇率(%)を示すグラフである。

20

【図5】横軸に表面被覆層の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比(F/C)、縦軸にマジックはじき性を示すグラフである。

【図6】フィルムミラーに必要な性能を両立する物性の領域を示すグラフである。

【図7】本発明のフィルムミラーの別の実施態様の一例を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明の第1の態様は、樹脂基材と金属反射層と表面被覆層とを有し、表面被覆層を形成する樹脂の表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比、 F/C (以下表面フッ素量ということがある)が $0.21 \sim 1.00$ であり、且つ表面被覆層の表面硬度が 100 N/mm^2 超であり、且つ弾性回復率が 60% 以上であるフィルムミラー、である。

30

なお、表層部分とは、X線光電子分光装置により、測定するときの測定深度(約 10 nm)までの部分をいう。

以下に、図1に示すフィルムミラーの好適実施態様を用いて本発明を説明する。図1では樹脂基材1と金属反射層2と表面被覆層3とをこの順で各一層設ける例を示している。しかし、本発明は、これらの層を各々1層または2層以上有していてもよくその順は問わない。また、各層の間にプライマー層、接着層等の層を有してもよく、これら以外の他の層を有していてもよい。また、樹脂基材1の金属反射層2や表面被覆層3が設けられた側とは反対側の表面にバックコート層を設けてもよい。

【0012】

40

次に、本発明の第2の態様は、後に記載する第3の態様のフィルムミラーに用いる複合フィルムである。図2に本発明の複合フィルム10の好適実施態様を用いて説明する。図2では複合フィルム10は、樹脂基材1と表面被覆層3とを各一層設ける例で説明している。しかし本発明の複合フィルムは、これらの層を各1層または2層以上有していてもよくその順は問わない。また、各層の間にプライマー層、接着層等の層を有してもよく、これら以外の他の層を有していてもよい。

【0013】

本発明の第3の態様は、第1の樹脂基材と第2の樹脂基材とを有するフィルムミラーである。好適例を示す図7に記載のフィルムミラー30は、第1の樹脂基材11と、金属反射層12と、第2の樹脂基材13と、表面被覆層14とを有するフィルムミラーであって

50

、表面被覆層を形成する樹脂の表面フッ素量が0.21～1.00であり、かつ表面被覆層の表面硬度が100N/mm²超であり弾性回復率が60%以上であるフィルムミラーである。

第1の樹脂基材と金属反射層との間、または金属反射層と第2の樹脂基材との間にはブレンダー層または接着層が設けられていてもよい。これら以外の他の層を有していてもよい。

第2の樹脂基材と表面被覆層との間には、ブレンダー層または接着層が設けられていてもよい。これら以外の他の層を有していてもよい。

第2の樹脂基材と金属反射層との間にはバックコート層が設けられていてもよい。

第1の樹脂基材と第2の樹脂基材とは同一材料であっても異なってもよいが、第2の樹脂基材の厚さは第1の樹脂基材の厚さの1/2以下とするのが好ましい。この範囲であると透明度が確保できてしかもフィルムミラーの平坦度や機械的強度が得られるので好ましい。

10

本発明の第3の態様は、べつに製造された第1の樹脂基板上に金属反射層を有する積層体に、本発明の複合フィルムの樹脂基板を接着層を介してまたは直接熱融着するなどして接合して得られるフィルムミラーも含まれる。

【0014】

本発明は、フィルムミラーに必要な防汚性、耐傷性を以下の実験をして考察し、フィルムミラーに必要な性能を両立する物性の領域を定めて本発明に至った。

フィルムミラーの表面被覆層に必要な耐傷性は、

20

(1) 砂嵐における砂塵との衝突で傷がつかないこと。

(2) ブラシでの洗浄の際に傷がつかないこと、の2つを両立する必要がある。

【0015】

上記(1)、(2)を満足する条件および耐傷性を満たす物性を見出すために、後に実施例、比較例で示すように図2に示す複合フィルムを製造した。製造したサンプルを用い、下記表の試験を行い、結果をグラフで、図3～図5に示し、それぞれの評価項目について検討した。

【0016】

【表1】

評価項目	試験	結果
砂塵耐性評価	砂塵試験	図3
ブラシ洗浄耐性評価	スチールウール試験	図4
防汚性評価	マジックはじき試験	図5

30

【0017】

<砂塵耐性試験>

表面被覆層の弾性回復率と砂塵試験後の複合フィルムのヘイズ値の上昇率を図3に示し、砂塵耐性を評価した。図3の結果から、砂塵耐性試験によるヘイズ値の上昇率は表面被覆層の弾性回復率と相関があることがわかった。質量の小さい砂塵と表面層との衝突では弾性限界点を超える変形が起きにくく、表面被覆層のクッション性が成り立ちやすいため、表面被覆層の表面硬度よりも弾性回復率が有効に効くことがわかった。

40

【0018】

<スチールウール耐性試験(ブラシ洗浄耐性の評価)>

表面被覆層の表面硬度とスチールウール擦り後のヘイズ値の上昇率を図4に示し、ブラシ洗浄耐性を評価した。

ブラシによる洗浄のような擦りに対する耐性の評価にはスチールウール擦り試験がよく行われる。図4の結果からスチールウール耐性試験は、表面被覆層の表面硬度と相関があることがわかった。弾性限界点を超える外力が加わりやすい強制擦り試験では弾性回復率よりも単純な表面硬度が有効に効くことがわかった。

【0019】

50

<マジックはじき性(防汚性の評価)>

複合フィルムの表面に黒色マジックで線を引き、はじきを目視で確認した。泥などに対する防汚性はマジックはじき試験によって簡易評価を行うことができる。表面被覆層の表面フッ素量(F/C)とマジックはじき性とを図5に示し、表面被覆層の防汚性を評価した。マジックはじき性は表面フッ素量(F/C)と相関があることがわかった。なお、表面フッ素量(F/C)が、過剰になるとかえって目視での表面状態が悪化することがわかった。

【0020】

以上の考察より、フィルムミラーに必要な耐傷性と防汚性を両立する物性は、図6に示す表面硬度、弾性回復率の領域でかつ表面フッ素量F/Cが0.21以上1.00以下であり、この物性を満たすような表面被覆層を設けることが必要であることがわかった。

10

表面フッ素量の好ましい範囲は、F/Cが0.25以上1.00以下であり、さらには、0.30~0.5である。これは、表面フッ素量が低すぎる場合は防汚性が不十分となり、表面フッ素量を上げすぎるとフッ素系モノマーの過剰添加に伴う塗布時のムラが生じるためである。

表面硬度の好ましい範囲は、130~600N/mm²であり、さらには、180~600N/mm²である。これは、表面高度が高いほど、スチールウール擦り試験後のヘイズ値の上昇率が小さいためである。

弾性回復率の好ましい範囲は、60~100%であり、さらには、75~100%である。これは、弾性回復率が高いほど、砂塵耐性試験によるヘイズ値の上昇率が小さいため

20

【0021】

ここで、表面被覆層の硬さ(以下、「表面硬度」ともいう。)は、ISO 14577-1(計装化押し込み硬さ)に準じて測定したマルテンス硬さをいい、例えば、超微小硬度計(DUH-201S、島津製作所社製)を用いて測定することができる。

また、表面被覆層の弾性回復率は、ISO 14577-1(計装化押し込み硬さ)において、最大押し込み深さh_{max}と荷重除荷後の押し込み深さh_fとを測定することにより、弾性回復量(h_{max}-h_f)を測定することができ、(h_{max}-h_f)/h_{max}から弾性回復率を算出することができる。例えば、超微小硬度計(DUH-201S、島津製作所社製)を用いて測定することができる。

30

【0022】

本発明の第1の態様のフィルムミラー、第2の態様の複合フィルム、第3の態様のフィルムミラーに用いる樹脂基材と金属反射層と表面被覆層との材料は基材上に塗布し硬化した後上記の物性を有するものであれば限定されない。好ましくは以下で説明する材料、寸法を用いることができる。

【0023】

〔樹脂基材〕

本発明で用いる樹脂基材は特に限定されず、その形成材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；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などのポリエステル系樹脂；ポリカーボネート系樹脂；ポリメチルメタクリレートなどのアクリル系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリイミド系樹脂；ポリ塩化ビニル系樹脂；ポリフェニレンサルファイド系樹脂；ポリエーテルサルフォン系樹脂；ポリエチレンサルファイド系樹脂；ポリフェニレンエーテル系樹脂；スチレン系樹脂；セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂；等が挙げられる。

40

これらのうち、複合フィルムの透明性や耐候性が高い理由から、上記樹脂基材はアクリル系樹脂であるのが好ましい。

【0024】

本発明においては、上記樹脂基材の形状は特に限定されず、例えば、平面、拡散面、凹面、凸面等のいずれであってもよい。

同様に、上記樹脂基材の厚さは、上記樹脂基材の形状によっても左右されるため特に限

50

定されないが、上記樹脂基材が平面形状である場合は、通常、25～200 μmであるのが好ましい。

【0025】

〔表面被覆層〕

本発明の表面被覆層を構成する樹脂は限定されないが、好ましくは、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有する。より具体的には(1)少なくとも一種類以上の含フッ素アクリレートモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系多官能アクリレートモノマーを含むモノマーの重合体、(2)少なくとも一種類以上の含フッ素エポキシおよび/またはオキセタンモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系エポキシおよび/またはオキセタンモノマーを含むモノマーの重合体、(3)酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む重合体、をより好ましく用いることができる。これらの樹脂の各種モノマー間の比および露光条件を変化させて、硬化後の表面被覆層の表面硬度が100 N/mm²超、弾性回復率が60%以上で、表面フッ素量F/C比を本発明の範囲に調製して表面被覆層塗布液を調製することができる。

10

表面被覆層に用いるアクリルモノマーの重合収縮率と樹脂基材の熱収縮率とが同程度の場合、それぞれの収縮率が相殺されて、フィルムミラーのカールが低減されるので好ましい。

【0026】

樹脂基材の100における熱収縮率と表面被覆層の重合収縮率の差

〔(樹脂基材の熱収縮率) - (表面被覆層の重合収縮率)] 10%であるのが好ましい。この範囲であると耐カール性に優れるからである。好ましくは5%以下、さらには3%以下であるのが好ましい。耐カール性は複合フィルムまたはフィルムミラーである積層体が熱履歴を受けて形状がそる変形に対する耐性をいう。後に実施例、比較例に示す方法で測定される。

20

【0027】

本発明の表面被覆層を形成する樹脂は、少なくとも一種類以上の含フッ素モノマーを含むモノマーの重合体を含有することが好ましい。含フッ素モノマーとしては、含フッ素アクリレートモノマー、含フッ素オレフィンモノマー、含フッ素アセチレンモノマー、含フッ素エポキシモノマー、含フッ素オキセタンモノマー、含フッ素ビニルエーテルモノマー等が挙げられる。

30

【0028】

(1)少なくとも一種類以上の含フッ素アクリレートモノマーと、少なくとも一種類以上の非フッ素系多官能アクリレートモノマーを含むモノマーの重合体として具体的には以下の化合物が例示できる。

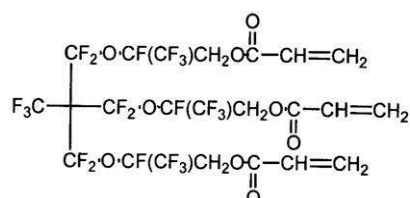
【0029】

本発明の表面被覆層に用いる該含フッ素アクリレートモノマーは、特に限定されるものではないが、具体的には、特開2006-28409号公報の段落番号〔0018〕に記載の化合物f-1～f-10、および段落番号〔0023〕から〔0027〕に記載のX-1～X-32や、下記の化合物(X-33)、(X-34)、(X-35)も好ましく用いることができる。

40

【化2】

(X-33)



ル或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はポリグリシジルエーテル等があり、その代表例としては、エチレングリコールのジグリシジルエーテル、プロピレングリコールのジグリシジルエーテル又は1,6-ヘキサジオールのジグリシジルエーテル等のアルキレングリコールのジグリシジルエーテル、グリセリン或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジ又はトリグリシジルエーテル等の多価アルコールのポリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコール或いはそのアルキレンオキサイド付加体のジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコールのジグリシジルエーテル等が挙げられる。ここでアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド等が挙げられる。

10

【0035】

芳香族エポキシモノマーとしては、特に限定はされないが、例えば、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、ビスフェノールS型のビスフェノール骨格を有するエポキシモノマー；ジシクロペンタジエンジオキソド、ジシクロペンタジエン骨格を有するフェノールノボラックエポキシモノマーなどのジシクロペンタジエン骨格を有するエポキシモノマー；1-グリシジルナフタレン、2-グリシジルナフタレン、1,2-ジグリシジルナフタレン、1,5-ジグリシジルナフタレン、1,6-ジグリシジルナフタレン、1,7-ジグリシジルナフタレン、2,7-ジグリシジルナフタレン、トリグリシジルナフタレン、1,2,5,6-テトラグリシジルナフタレン等のナフタレン骨格を有するエポキシモノマー；1,3-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)アダマンテン、2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)アダマンテン等のアダマンテン骨格を有するエポキシモノマー；9,9-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-クロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-プロモフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-フルオロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3-メトキシフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3,5-ジメチルフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3,5-ジクロロフェニル)フルオレン、9,9-ビス(4-グリシジルオキシ-3,5-ジプロモフェニル)フルオレン等のフルオレン骨格を有するエポキシモノマー、4,4'-ジグリシジルビフェニル、4,4'-ジグリシジル-3,3',5,5'-テトラメチルビフェニル等のビフェニル骨格を有するエポキシ樹脂；1,1'-バイ(2,7-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,8'-バイ(2,7-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,1'-バイ(3,7-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,8'-バイ(3,7-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,1'-バイ(3,5-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,8'-バイ(3,5-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,2'-バイ(2,7-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,2'-バイ(3,7-グリシジルオキシナフチル)メタン、1,2'-バイ(3,5-グリシジルオキシナフチル)メタン等のバイ(グリシジルオキシフェニル)メタン骨格を有するエポキシモノマー；1,3,4,5,6,8-ヘキサメチル-2,7-ビス-オキシラニルメトキシ-9-フェニル-9H-キサンテン等のキサンテン骨格を有するエポキシモノマー；アントラセン骨格やピレン骨格を有するエポキシモノマー等が挙げられる。これらのエポキシモノマーは、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。

20

30

40

【0036】

本発明の表面被覆層に用いる、オキセタンモノマーとしては、特に限定はされないが、例えば、単官能または2官能のオキセタンモノマーを用いることもできる。たとえば、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン(東亜合成(株)製商品名OXT101等)、ジ(1-エチル-3-オキセタニル)メチルエーテル(同OXT221等)、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル)オキセタン(同OXT212等)等を好ましく用いることができ、特に、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、ジ(1-エ

50

チル - 3 - オキシタニル)メチルエーテルなどの化合物や、特開2001-220526号公報、同2001-310937号公報に記載されている公知のあらゆる官能または2官能オキシタン化合物を使用できる。

【0037】

芳香族のオキシタンモノマーとしては、例えば、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニル)メトキシメチル]ベンゼン(同OXT121等)、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキシタン(同OXT211等)、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキシタニル)メトキシメチル]ビフェニル、1,4-ベンゼンジカルボン酸ビス[(3-エチル-3-オキシタニル)メチル]エステル、1,4-ビス[(3-エチル-3-オキシタニル)メトキシメチル]ベンゼン、オキシタン化フェノールノボラック等が挙げられる。これらのオキシタンモノマーは、1種のみが用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。これらの詳細は、特開2012-163691号公報に記載されている。

10

【0038】

<含フッ素オキシタンモノマー>

オキシタン系モノマーは、カチオン重合開始剤によって硬化できる含フッ素オキシタン化合物であれば特に限定されず、従来公知のものを用いることができる。また、その分子構造、分子量等も特に限定されない。

【0039】

本発明に用いる含フッ素オキシタンモノマーとしては、分子中の水素原子の一部又は全てがフッ素で置換された化合物が特に好ましく、例えば、3-メチル-3-[[[(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8,トリデカフルオロオクチル)オキシ]メチル]オキシタン、3-メチル-3-[[[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-ペンタデカフルオロオクチル)オキシ]メチル]オキシタン、3-メチル-3-[(2,2,2-トリフルオロエトキシ)メチル]オキシタン等が挙げられる。これらオキシタン系モノマーは、1種単独であるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

20

【0040】

含フッ素オキシタン化合物としては、特に限定されないが、具体的には、3-エチル-3-[1-ペンタフルオロエチル-2,2-ビス(トリフルオロメチル)エテニルオキシメチル]オキシタン、3-メチル-3-[1-ペンタフルオロエチル-2,2-ビス(トリフルオロメチル)エテニルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-[1,2-ジフルオロ-2-トリフルオロメチルエテニルオキシメチル]オキシタン、3-メチル-3-[1,2-ジフルオロ-2-トリフルオロメチルエテニルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-[1-トリフルオロメチル-2,2-ビス(ヘプタフルオロイソプロピル)エテニルオキシメチル]オキシタン、3-メチル-3-[1-トリフルオロメチル-2,2-ビス(ヘプタフルオロイソプロピル)エテニルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-[1,2,3-トリフルオロエテニルオキシメチル]オキシタン、3-メチル-3-[1,2,3-トリフルオロエテニルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-[2-フルオロ-1,2-ビス(トリフルオロメチル)エテニルオキシメチル]オキシタン、3-メチル-3-[2-フルオロ-1,2-ビス(トリフルオロメチル)エテニルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-{[1-(1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル)-1,2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]オキシメチル}オキシタン、3-メチル-3-{[1-(1-トリフルオロメチル-2,2,2-トリフルオロエチル)-1,2,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル]オキシメチル}オキシタン、3-エチル-3-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルオキシメチル]オキシタン、3-メチル-3-[1,1,2,3,3,3-ヘキサフルオロプロピルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-[1,3,4,4,4-ペンタフルオロ-1,3-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ヘプタフルオロイソプロピル)ブチルオキシメチル]オキシタン、3-エチル-3-[1,3,4,4,4-ペンタフルオロ-1,3-ビス(トリフルオロメチル)-2-(ヘプタフルオロイソプロピル

30

40

50

) ブチルオキシメチル] オキシタン等の一種単独または二種以上の組み合わせが挙げられる。

【0041】

本発明に用いる含フッ素エポキシ化合物としては、限定されないが、フッ素化合物とエピクロロヒドリン等のエポキシ化合物との反応物であり、例えば、グリシジル1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチルエーテル、グリシジル2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル、グリシジル2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロペンチルエーテル、3-(1H, 1H, 7H-ドデカフルオロヘプチロキシ)-1, 2-エポキシプロパン等の含フッ素グリシジルエーテルが挙げられる。その他の含フッ素エポキシ化合物としては、ヘキサフルオロプロピレンオキシド、3-パーフルオロブチル-1, 2-エポキシプロパン、3-パーフルオロヘキシル-1, 2-エポキシプロパン、1, 4-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ブタン、1, 6-ビス(2', 3'-エポキシプロピル)-パーフルオロ-n-ヘキサン、が挙げられる。これらの詳細は特開2009-224109号公報に記載されている。

10

【0042】

(1) 酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む重合体具体的には以下の化合物が例示できる。表面被覆層が酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーを含む重合体を構成樹脂として含有する場合は、酸素存在下または空気中での光硬化による表面被覆層の形成に好適である。

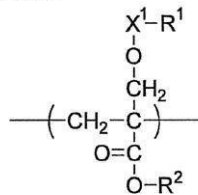
【0043】

本発明に用いる硬化時に酸素による重合阻害が小さい重合性モノマーとしては、限定されないが、下記一般式(1)または下記一般式(2)で表される構造単位を有するアクリルモノマー誘導体を重合させることが好ましい。

20

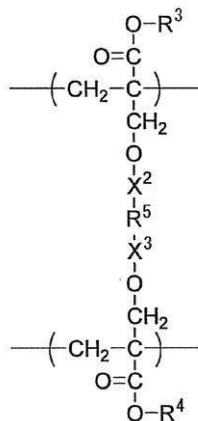
【化3】

一般式(1)



30

一般式(2)



40

[式中、R¹は水素原子または炭化水素基、R²~R⁴は各々独立に炭化水素基、R⁵は鎖中にエーテル基が挿入されていてもよいアルキレン基、X¹~X³は各々独立に単結合またはカルボニル基を表す。]

【0044】

R¹~R⁴が採りうる炭化水素基は、飽和炭化水素基でも不飽和炭化水素基でもよく、置換基を有していてもよい。そのような炭化水素基として、例えばアルキル基、アルケニル

50

基、アラアルキル基、アリール基等を挙げることができ、なかでもアルキル基が好ましい。ここでいうアルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。直鎖アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基などを挙げることができ、分岐アルキル基としては、例えばイソプロピル基、イソブチル基、イソペンチル基などを挙げることができ、環状アルキル基（シクロアルキル基）としては、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。アルキル基として好ましいのは直鎖アルキル基または分岐アルキル基であり、より好ましいのは直鎖アルキル基である。直鎖アルキル基の炭素数は、好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。上記アルケニル基の具体例としては、上記アルキル基の炭素-炭素単結合の一部が二重結合に置換されたものを挙げることができる。また、上記アリール基の具体例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基を挙げることができる。上記アラアルキル基の具体例としては、上記アルキル基の具体例であって上記アリール基の具体例のいずれかで置換されたものを挙げることができる。R¹~R⁴が採りうる炭化水素基の置換基としては、アルコキシ基、ヒドロキシル基等を挙げることができ、好ましいのはヒドロキシル基である。

10

この場合、一般式(1)において、R¹同士が結合した二量体構造となり得る場合も含まれる。

一般式(2)におけるR³とR⁴は同一であっても異なってもよいが、好ましいのはR³とR⁴が同一である場合である。また、一般式(2)におけるX²とX³は、ともにカルボニル基であることがより好ましい。

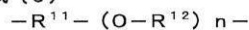
20

【0045】

R⁵は鎖中にエーテル基が挿入されていてもよいアルキレン基であり、下記の一般式(5)で表される構造を有する。

【化4】

一般式(5)



【0046】

上式において、R¹¹およびR¹²は各々独立にアルキレン基を表し、置換基を有していてもよい。アルキレン基は、直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、直鎖アルキル基としては、例えばメチレン基、エチレン基、*n*-プロピレン基、*n*-ブチレン基、*n*-ペンチレン基、*n*-ヘキシレン基などを挙げることができ、分岐アルキル基としては、例えばイソプロピレン基、イソブチレン基、イソペンチレン基などを挙げることができ、環状アルキレン基（シクロアルキレン基）としては、例えばシクロペンチレン基、シクロヘキシレン基を挙げることができる。アルキレン基として好ましいのは直鎖アルキレン基または分岐アルキレン基であり、より好ましいのは直鎖アルキレン基である。直鎖アルキレン基の炭素数は、好ましくは1~6、より好ましくは1~4である。アルキレン基の置換基としては、上記の炭化水素基の置換基として例示したものを挙げることができる。

30

一般式(5)において、*n*は0以上の整数を表す。*n*は0~6が好ましく、0~4がより好ましい。*n*が2以上であるとき、*n*個のR¹²はそれぞれ同一であっても異なってもよい。

40

【0047】

一般式(1)または一般式(2)で表される構造は、表面被覆層中に複数含まれていてもよいし、一種のみ含まれていてもよい。複数含まれている場合は、一般式(1)で表される構造が複数含まれていてもよいし、一般式(2)で表される構造が複数含まれていてもよいし、一般式(1)で表される構造と一般式(2)で表される構造が混在していてもよい。

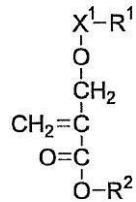
【0048】

表面被覆層を構成する重合体は、下記一般式(3)または下記一般式(4)で表されるモノマーを少なくとも1種含むモノマー混合物を重合させることによって製造することが好ましい。

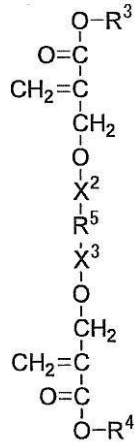
50

【化5】

一般式(3)



一般式(4)



10

20

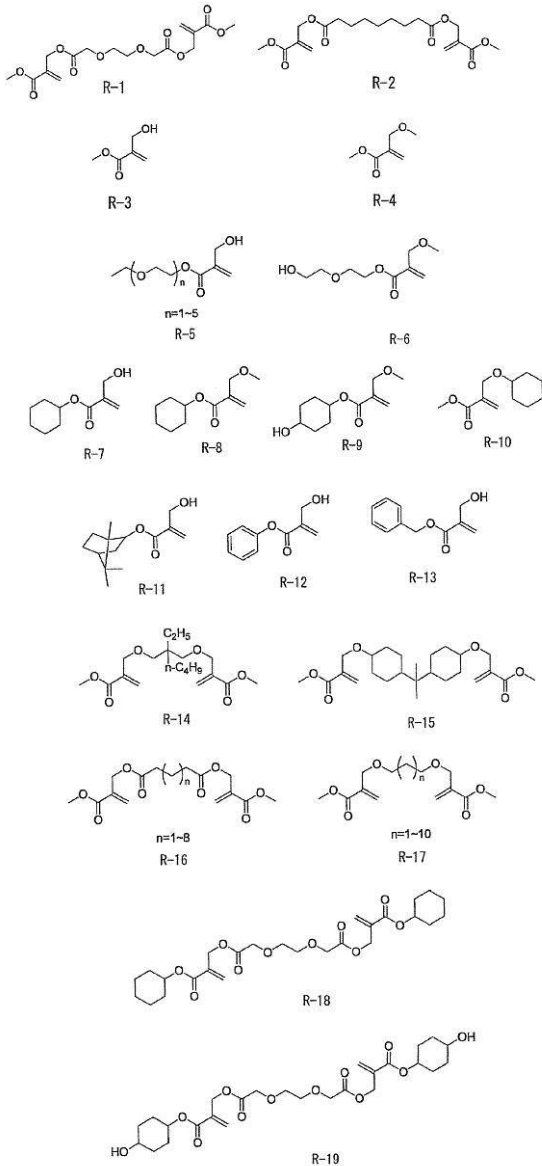
【0049】

上式中、 R^1 は水素原子または炭化水素基、 $R^2 \sim R^4$ は各々独立に炭化水素基、 R^5 は鎖中にエーテル基が挿入されていてもよいアルキレン基、 $X^1 \sim X^3$ は各々独立に単結合またはカルボニル基を表す。 $R^1 \sim R^5$ 、 $X^1 \sim X^3$ の詳細い説明と好ましい範囲は、一般式(1)および一般式(2)について記載した説明と好ましい範囲と同じである。

【0050】

一般式(3)または一般式(4)で表されるモノマーの具体例を以下に例示するが、本発明で用いることができるモノマーはこれらに限定されない。これらの詳細は、特開2009-226718号公報に記載されている。

【化6】



10

20

30

【0051】

本発明の表面被覆層には、必要な場合はシリカ粒子等のフィラーを用いてもよい。フィラーの添加により、硬度の向上と重合収縮の低下が期待できる。本発明に用いるフィラーとしては特に限定されないが、例えば、無機微粒子や有機微粒子が挙げられる。無機微粒子としては特に限定されないが、シリカ微粒子、アルミナ微粒子、ZnO微粒子等が好ましく、シリカ微粒子が好ましい。有機微粒子としては特に限定されないが、アクリル樹脂、アクリルニトリル樹脂、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド等を用いることができ、アクリル樹脂が好ましい。

40

【0052】

本発明の表面被覆層には必要な場合は溶媒、可塑剤等を用いることができる。

溶剤としては、例えば、炭化水素類、ハロゲン化水素類、エーテル類、エステル類、ケトン類等の溶剤を用いることができ、具体的には、キシレン、ジブチルエーテルを好適に用いることができる。

また、添加剤としては、例えば、光重合開始剤、帯電防止剤、レベリング剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、消泡剤、増粘剤、沈降防止剤、顔料、分散剤、シランカップリング等が挙げられる。

【0053】

モノマー重合法としては特に限定は無いが、加熱重合、光（紫外線、可視光線）重合、

50

電子ビーム重合、プラズマ重合、あるいはこれらの組み合わせが好ましく用いられる。これらのうち、光重合が特に好ましい。光重合を行う場合は、光重合開始剤を併用する。光重合開始剤の例としてはチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社から市販されているイルガキュア（Irgacure）シリーズ（例えばイルガキュア-651、イルガキュア-754、イルガキュア-184、イルガキュア-2959、イルガキュア-907、イルガキュア-369、イルガキュア-379、イルガキュア-819など）、ダロキュア（Darocure）シリーズ（例えばダロキュアTPO、ダロキュア1173など）、クオンタキュア（Quantacure）PDO、サートマー（Sartomer）社から市販されているエザキュア（Ezacure）シリーズ（例えばエザキュアTZM、エザキュアTZTなど）等が挙げられる。

【0054】

10

照射する光は、通常、高圧水銀灯もしくは低圧水銀灯による紫外線である。照射エネルギーは 95 mJ/cm^2 以上が好ましく、 100 mJ/cm^2 以上がより好ましい。一般にアクリレート、メタクリレートは、空気中の酸素によって重合阻害を受けるため、重合時の酸素濃度もしくは酸素分圧を低くすることが好ましい。重合時の酸素阻害を受け難いモノマーを用いる場合は、特に減圧や窒素置換による酸素濃度の低減を図らなくてもよいが、酸素濃度は50%以下が好ましく、30%以下が更に好ましく、大気中が通常含有する酸素濃度である21%以下が特に好ましい。

【0055】

表面被覆層の厚さは、防汚性、耐傷性の観点から、 $0.1\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ である。

20

【0056】

表面被覆層の形成方法は、グラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法、ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、スクリーンコーター、バーコーター、カーテンコーター等、従来公知のコーティング方法が使用できる。

【0057】

〔金属反射層〕

本発明に用いる金属反射層は、上述したように、フィルムミラーに用いる観点から、上記樹脂基材の表面、または裏面に設けられる層である。

【0058】

ここで、上記金属反射層の形成材料は、可視光および赤外光を反射する金属材料であれば特に限定されず、その具体例としては、銀、アルミニウム等が挙げられる。

30

なお、上述した銀、アルミニウムを用いる場合、その反射特性に影響がない程度の他の金属（例えば、金、銅、ニッケル、鉄、パラジウム等）を含有していてもよい。

【0059】

本発明においては、上記金属反射層の厚さは特に限定されないが、反射率等の観点から、 $50\sim 500\text{ nm}$ が好ましく、 $100\sim 300\text{ nm}$ であるのが好ましい。

【0060】

また、本発明においては、上記金属反射層の形成方法は特に限定されず、湿式法およ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として公知の方法が挙げられる。

40

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等が挙げられる。

【0061】

〔プライマー層〕

本発明に用いるプライマー層は、上述したように、樹脂基材と表面被覆層、樹脂基材と金属反射層、金属反射層と表面被覆層、またはこれらの組合せ以外の任意の層間との密着性の観点から設けられる任意の層である。

【0062】

ここで、プライマー層の形成材料は、樹脂基材と表面被覆層との密着性を向上させることができる材料であれば特に限定されず、その具体例としては、ポリエステル樹脂、ウレ

50

タン樹脂、アクリル樹脂、ウレタンアクリル樹脂、ポリアミド樹脂、シクロオレフィンポリマー樹脂等の樹脂材料が挙げられる。

これらのうち、樹脂基材と金属反射層または表面被覆層との密着性がより向上し、かつ、表面被覆層の硬化収縮を抑制し、耐カール性が良好となる理由から、親水性基を有する樹脂を用いて形成されるのが好ましく、具体的には、ウレタンアクリレート；エポキシアクリレート；ポリエステルアクリレート；水酸基、カルボキシ基、アミノ基といった親水基を有するポリアクリレート；であるのがより好ましい。

【0063】

本発明においては、プライマー層の厚さは特に限定されないが、0.1～50 μmであるのが好ましく、1～30 μmであるのがより好ましい。

【0064】

また、本発明においては、プライマー層の形成方法は特に限定されないが、例えば、ウレタンアクリル樹脂をプライマー層とする場合は、ウレタンアクリレート（例えば、ダイセル・サイテック社製のEBCRYL8402など）と光重合開始剤（例えば、チバスペシャリティケミカルズ製のイルガキュア184など）との混合溶液を上樹脂基材の表面に塗布した後、紫外線照射により光硬化させる方法等が挙げられる。

【0065】

〔接着層〕

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、アクリレート系樹脂、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、耐候性の点からアクリレート系樹脂、ポリエステル系樹脂とメラミン系樹脂と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。

特にアクリレート系樹脂を用いることが好ましい。具体的には、ポリアクリレート、ポリ（メチルメタクリレート）（「PMMA」アクリル樹脂）のようなポリメタクリレート等が挙げられる。

【0066】

接着層の厚さは、密着性、平滑性、反射率等の観点から、0.01～5 μmが好ましく、より好ましくは0.1～2 μmである。

【0067】

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、ブレードコーター、ロールコーター、エアナイフコーター、スクリーンコーター、バーコーター、カーテンコーター等、従来公知のコーティング方法が使用できる。

【0068】

接着層を構成する素材としては、例えば、天然ゴム系、合成ゴム系、アクリル樹脂系、シリコン樹脂系、ポリオレフィン樹脂系、ポリビニルエーテル樹脂系、ウレタン樹脂系、等から選択できるが、アクリル樹脂系、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂が好ましく用いられる。また、水中に接着剤成分を分散させたエマルジョン系も用いることができるが、透明性、接着剤の残り低減の点から有機溶剤系が好ましく用いられる。

【0069】

具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、アクリロニトリル、ヒドロキシエチルアクリレート、イソノニルアクリレート、ステアリルアクリレート等の単独重合体もしくは共重合体が挙げられる。またポリビニルエーテル樹脂系の具体例ではポリビニルエーテル、ポリビニルイソブチルエーテルが挙げられる。シリコン系の具体例ではジメチルポリシロキサン、フルオロシリコン等を利用できる。

【0070】

〔バックコート層〕

本発明に用いるバックコート層は、フィルムミラーまたは複合フィルムのカールを調整

10

20

30

40

50

する観点から、樹脂基材の表面被覆層が設けられた側とは反対側の表面に設けられる任意の層である。

【0071】

本発明においては、フィルムミラーまたは複合フィルムのカールを調整することができる理由から、表面被覆層における硬化収縮率に対してバックコート層は±30%以内の硬化収縮率を有しているのが好ましい。

このようなバックコート層の形成材料は特に限定されず、例えば、ウレタン樹脂や、上述した表面被覆層に用いられるモノマーや樹脂等が挙げられる。

また、隣接する材料（樹脂基材や金属反射層）との密着性や接着性が良好となる理由から、接着剤成分を含有していてもよい。

10

【0072】

本発明においては、上記バックコート層の厚さは特に限定されないが、0.5~50 μmであるのが好ましく、1~30 μmであるのがより好ましい。

【0073】

また、本発明においては、上記バックコート層の形成方法は特に限定されないが、例えば、光硬化性樹脂および/または熱硬化性樹脂をバックコート層とする場合は、これらの樹脂を生成する低分子化合物（例えば、ウレタンアクリレート）等を含む硬化性組成物を樹脂基材の裏面に塗布した後、紫外線照射による光硬化や加熱による加熱硬化する方法等が挙げられる。

【実施例】

20

【0074】

（実施例1~6、比較例1~2、6、7）

樹脂基材として、：PMMAフィルム（アクリプレンHBS010、板厚75 μm）またはアクリルゴムフィルム（アクリプレンHBS006、板厚50 μm）を用い表2に示す表面被覆層を形成する塗布液として、：OC-1、OC-2、OC-3、OC-5を以下の条件で調製した。OC-4は、光硬化性ウレタンアクリレート塗布液として市販されている（商品名：UV自己治癒、ナトコ株式会社製）ものを用いた。

樹脂基材上に上記で調製した表面被覆層塗布液を塗布バーで塗布し、80℃で1分乾燥後、紫外線照射して硬化させ、約7 μm厚さの表面被覆層を形成し実施例1~6、比較例1、2、6、7の複合フィルムを製造した。実施例1~4では、モノマー比および露光条件を変化させて、表面被覆層の表面硬度が100 N/mm²超、弾性回復率が60%以上で、表2に示す値となるように調製した。

30

【0075】

<表面被覆層塗布液の調整>

以下の成分量は質量%である。

（1）表面被覆層塗布液OC-1（質量%）

ディフェンサ FH-700（DIC（株）製）	45.00	
イソプロピルアルコール（IPA）分散シリカ IPA-ST、日産化学（株）製）	16.67	
イソプロピルアルコール（以下、IPAと記載する）	38.33	40

（2）表面被覆層塗布液OC-2（質量%）

ディフェンサ FH-700（DIC（株）製）	6.43
KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）	38.13
IPA分散シリカ IPA-ST、日産化学（株）製）	16.67
IRGACURE 184（BASF製）	0.44
IPA	38.33

（3）表面被覆層塗布液OC-3（質量%）

KAYARAD DPHA（日本化薬（株）製）	32.89
IPA分散シリカ IPA-ST、日産化学（株）製）	16.67
IRGACURE 184（BASF製）	0.44

50

I P A	5 0 . 0 0	
【 0 0 7 6 】		
(4) 表面被覆層塗布液 O C - 4 (質量 %)		
光硬化性ウレタンアクリレート塗布液 (商品名 : U V 自己治癒、ナトコ株式会社製)	1 0 0 . 0 0	
(5) 表面被覆層塗布液 O C - 5 (質量 %)		
ディフェンサ F H - 7 0 0 (D I C (株) 製)	5 0 . 0 0	
I P A	5 0 . 0 0	
(6) 表面被覆層塗布液 O C - 6 (質量 %)		
ディフェンサ F H - 7 0 0 (D I C (株) 製)	4 0 . 0 0	10
I P A 分散シリカ (I P A - S T、日産化学 (株) 製)	1 6 . 6 7	
フッ素系界面活性剤 (メガファック F - 5 5 4、D I C (株) 製)	5 . 0 0	
I P A	3 8 . 3 3	
【 0 0 7 7 】		
(比較例 3)		
樹脂基材上に光硬化性ウレタンアクリレートを含む塗布液 O C - 4 を、アプリケーションで塗工し、8 0 で 5 分乾燥後、紫外線照射して硬化させ、厚さ約 1 5 μ m の表面被覆層を形成した。樹脂基材 : P M M A フィルム (H B S 0 1 0、7 5 μ m 厚さ)、表面被覆層 : 表面被覆層塗布液 O C - 4 を用いた。砂塵試験後のヘイズ値の上昇率は低かったが、スチールウール擦り試験後のヘイズ値の上昇率は高かった。		20
【 0 0 7 8 】		
(比較例 4)		
基材として P M M A の代わりにガラス基板 (0 . 7 m m 厚さ) を使い、表面被覆層は形成せず基材のみを評価した。U V 硬化条件については、行っていないので表 2 に「 - 」と記載した。		
(比較例 5)		
P M M A フィルム (H B S 0 1 0、7 5 μ m 厚さ) を樹脂基材として表面被覆層は形成せず、基材のみを評価した。比較例 4 と同様に表 2 に「 - 」と記載した。		
【 0 0 7 9 】		
作製した各複合フィルムについて、表面硬度、弾性回復率、表面被覆層の表面フッ素量、ヘイズ値を砂塵試験の前後、スチールウール試験の前後にそれぞれ測定しヘイズ値の上昇率 (%) を求めた。また、マジック弾き性、耐カール性、表面の性状を以下に示す方法により評価し、それらの結果を下記表 2 および表 3 に示す。		30
【 0 0 8 0 】		
(1) 表面硬度、弾性回復率		
超微小硬度計 (D U H - 2 0 1 S : (株) 島津製作所製) を用いて、試料片に押し込まれた圧子の侵入量および押し込み直後の試料表面の回復率を測定することにより、微小硬度 (表面硬度) および弾性回復率を算出した。表面硬度、弾性回復率における表面とは、測定深度 (約 1 0 n m) までの部分をいう。		
(2) ヘイズ測定		40
下記に示す砂塵試験前後およびスチールウール擦り試験前後の複合フィルムについて、C 光源におけるヘイズ率 (%) をヘイズメーター (日本電色工業社製) にて測定した。		
(3) 砂塵試験		
J I S H 8 5 0 3 : 1 9 8 9 に記載された「砂落とし磨耗試験方法」に準じておこなった。具体的には、作製した各複合フィルムを 3 c m 角に切り出し、4 5 度の角度から S i C 粒子が衝突するように固定した後、2 0 0 g の S i C 粒子を 1 0 0 c m の高さから自由落下させて衝突させ、これを 5 回繰り返した。その後、試料を純水中で超音波洗浄し、付着した粒子を取り除いた。砂塵試験前後のヘイズ値の差 (H) が 2 . 0 % 以内であれば、耐傷性に優れていると評価することができる。		
【 0 0 8 1 】		50

(4) スチールウール擦り試験

500gの加重をかけて、スチールウール(#0000)で試料表面を10往復擦った。その後、試料を純水中で超音波洗浄し、付着したスチールウールを取り除いた。

スチールウール擦り試験前後のヘイズ値の差(H)が1.0%以内であれば、耐傷性に優れていると評価することができる。

(5) 表面フッ素量測定

試料表面のフッ素原子数および炭素原子数をESCA(XPS)にて測定し、表層部分の炭素原子数に対するフッ素原子数の比、F/Cを求めた。

(6) マジックはじき性試験

複合フィルムサンプル表面に黒色マジックで線を引き、はじきを目視で確認した。完全にはじく場合A、部分的にはじく場合B、全くはじかない場合をCとした。

(7) 耐カール性

下記カール試験で評価した。

水平な台の上に複合フィルムを置き、四隅の浮きの平均が10mm未満である場合A、10mm超である場合C、ほぼ10mm前後である場合Bとした。

【0082】

<実施例、比較例の評価の説明>

実施例1～4は表面フッ素量が十分あり過剰でもなく、表面硬度、弾性回復率が所定値であるので、防汚性、表面性状に優れ、耐傷性も高い。

実施例2の樹脂基材の100における熱収縮率と表面被覆層の重合収縮率の差を測定した結果4.6%であった。

実施例5は、表面フッ素量が比較的少ないのでマジック弾き性が部分的にはじく評価であった。

実施例6は、樹脂基材の100における熱収縮率と表面被覆層の重合収縮率の差が、実施例1～4より大きいので耐カール性がB評価であった。

比較例1ではUV照射量が低く表面フッ素量が低下する硬化条件のため、マジックはじき性が全く弾かない、評価となり、防汚性に劣る。比較例2では含フッ素モノマーを含まないOC-3の表面被覆層塗布液を用いているため、マジックはじき性が全く弾かない評価となり、防汚性に劣る。比較例3では、表面硬度が低いのでスチールウール擦り試験後のヘイズ値の上昇率が高くマジックはじき性が全く弾かない評価となり、耐傷性、防汚性に劣る結果となった。比較例4ではガラス基材が表面層でありスチールウール擦り試験後のヘイズ値の上昇率は低かったが砂塵試験後のヘイズ値の上昇率が高く耐傷性が不十分であった。比較例6では基材の熱収縮率と表面被覆層との重合収縮率の差が大きいため、カールが生じ、耐カール性に劣る。比較例7ではフッ素系界面活性剤の過剰添加によって表面にムラが発生し、表面性状に劣る結果となった。

【0083】

【表2】

	樹脂基材	被覆層塗布液	UV照射量 (mJ/cm ²)	表面硬さ (N/mm)	弾性回復率 (%)	被覆層の表面フッ素量 F/C原子比
実施例1	PMMA	OC-1	224	201	76	0.47
実施例2	PMMA	OC-1	135	157	68	0.47
実施例3	PMMA	OC-1	95	137	63	0.46
実施例4	PMMA	OC-2	224	153	76	0.30
実施例5	PMMA	OC-2	135	139	71	0.22
実施例6	アクリルゴム	OC-5	224	155	76	0.47
比較例1	PMMA	OC-2	95	77	37	0.18
比較例2	PMMA	OC-3	135	186	75	0
比較例3	PMMA	OC-4	135	2	88	0.58
比較例4	ガラス板	なし	—	601	57	0
比較例5	PMMA	なし	—	79	38	0
比較例6	アクリルゴム	OC-1	224	201	76	0.47
比較例7	PMMA	OC-6	224	185	72	1.05

【 0 0 8 4 】

【 表 3 】

	砂塵試験後 ヘイズ値の 上昇率 (%)	スチールウール 試験後ヘイズ 値の上昇率 (%)	マジック弾き 性	耐カール性	表面の性状
実施例1	0.99	0.70	A	A	A
実施例2	1.83	0.70	A	A	A
実施例3	1.62	0.70	A	A	A
実施例4	1.41	0.70	A	A	A
実施例5	1.79	0.72	B	A	A
実施例6	1.66	0.70	A	B	A
比較例1	15.5	2.86	C	A	A
比較例2	1.43	0.70	C	B	A
比較例3	0.96	40.42	C	A	A
比較例4	10.30	0.12	C	A	A
比較例5	39.1	43.58	C	A	A
比較例6	0.99	0.60	A	C	A
比較例7	1.02	0.70	A	A	C

10

【 0 0 8 5 】

< 実施例 7 および 8 >

実施例 1 と実施例 6 のそれぞれの樹脂基材と表面被覆層との間に電気めっきにて銀含有金属反射層を設けて本発明のフィルムミラーを製造した。ただし実施例 1 の表面被覆層中には一般式 (3) のモノマー R - 1 を重合した重合体を 6 0 質量% 混合し 2 5 % の酸素存在下で光重合し実施例 7 のフィルムミラーを製造した。製造したフィルムミラーの反射率を分光光度計 (UV - 3 1 0 0 P C、島津製作所製) を用いて測定したところ、可視域から近赤外域の波長において高い反射性能を有することが分かった。

20

< 実施例 9 および 1 0 >

P E T フィルム (7 0 μ m 厚さ) 上に電気めっきにて銀含有金属反射層を設けた上に、実施例 1 と実施例 6 に記載の表面被覆層付き樹脂基材で、但し P M M A フィルム厚さ 3 5 μ m とした複合フィルムを接着剤を 1 2 0 および荷重 0 . 5 P a の条件で、熱圧着により貼り合わせ、本発明のフィルムミラーを製造した。製造したフィルムミラーの反射率を分光光度計 (UV - 3 1 0 0 P C、島津製作所製) を用いて測定したところ、可視域から近赤外域の波長において高い反射性能を有することが分かった。

30

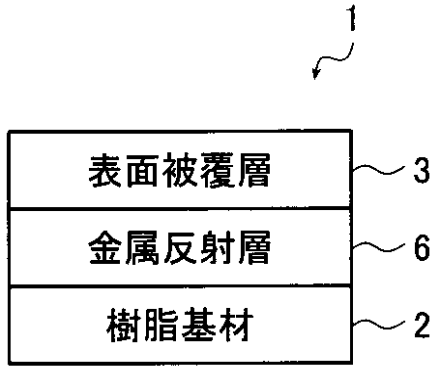
【 符号の説明 】

【 0 0 8 6 】

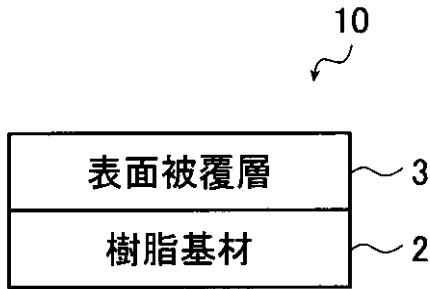
- 1、3 0 フィルムミラー
- 2 樹脂基材
- 3 表面被覆層
- 6 金属反射層
- 1 0 複合フィルム
- 1 1 第 1 の樹脂基材
- 1 2 金属反射層
- 1 3 第 2 の樹脂基材
- 1 4 表面被覆層

40

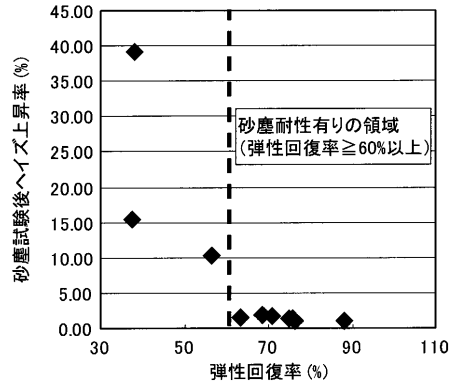
【図1】



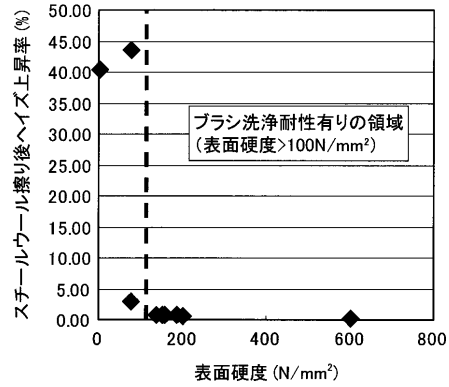
【図2】



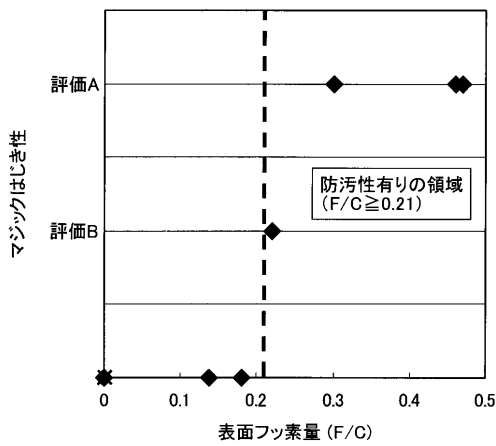
【図3】



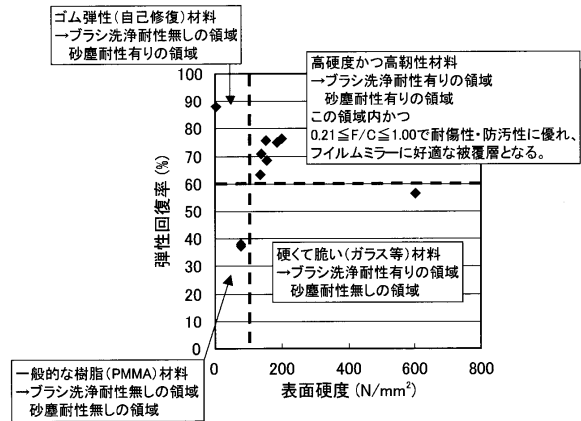
【図4】



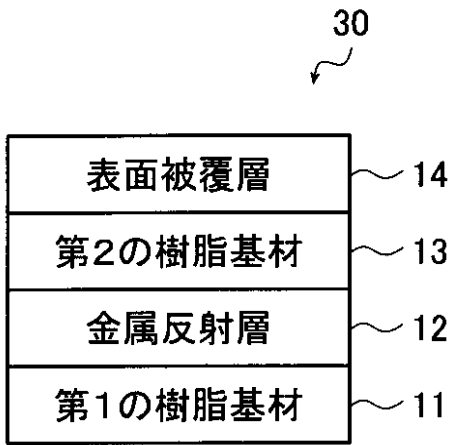
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 阿形 祐也

神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開2010-237415(JP,A)
国際公開第00/020489(WO,A1)
特開2011-077397(JP,A)
特開2010-034513(JP,A)
特開2009-215179(JP,A)
特開2011-169987(JP,A)
特開2012-121999(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/08

B32B 27/30

F24J 2/10