

(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
2010 年 12 月 2 日(02.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/137367 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/08 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/052729
- (22) 国際出願日: 2010 年 2 月 23 日(23.02.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-125107 2009 年 5 月 25 日(25.05.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (Konica Minolta Opto, Inc.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 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): 安達 仁 (ADACHI Hitoshi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

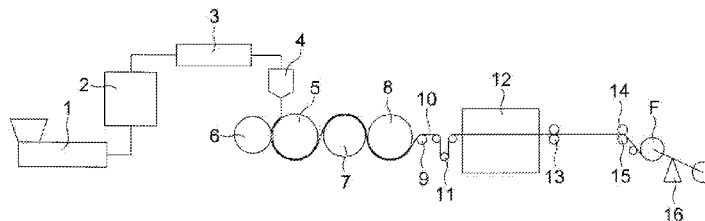
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FILM MIRROR, METHOD FOR MANUFACTURING FILM MIRROR, AND SOLAR LIGHT REFLECTING MIRROR USING FILM MIRROR

(54) 発明の名称: フィルムミラー、その製造方法、それを用いた太陽光反射用ミラー

[図1]



(57) Abstract: Provided is a film mirror, which has a metal thin film layer that is prevented from being deteriorated, is light in weight and flexible, is capable of having an increased area and being mass-produced with suppressed manufacturing cost, and has excellent beam reflectance and light/weather resistance. A method for manufacturing the film mirror, and a solar light reflecting mirror using the film mirror are also provided. The film mirror has, on a resin base material, a light reflecting layer formed of a metal thin film, and also has an inorganic oxide layer composed of an inorganic oxide film on the side which is the same side where the light reflecting layer is formed and is further from the resin base material than the light reflecting layer. The inorganic oxide film is formed of a film containing inorganic oxide particles having an average particle diameter within a range of 1 nm to 1 μm.

(57) 要約: 金属薄膜層の劣化を防止するとともに、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することが可能であり、光線反射率が良好で、かつ耐光性及び耐候性に優れたフィルムミラー及びその製造方法、及び当該フィルムミラーを用いた太陽光反射用ミラーを提供する。本発明のフィルムミラーは、樹脂基材上に金属薄膜により形成された光反射層を有し、当該光反射層と同じ側で、当該光反射層に対して当該樹脂基材から遠い側に、無機酸化物膜から成る無機酸化物層を有するフィルムミラーであって、当該無機酸化物膜が、平均粒径が 1 nm ~ 1 μm の範囲内の無機酸化物粒子を含有する塗膜で形成されたことを特徴とする。

WO 2010/137367 A1

明 細 書

発明の名称：

フィルムミラー、その製造方法、それを用いた太陽光反射用ミラー

技術分野

[0001] 本発明は、光線反射率が良好で、かつ耐光性及び耐候性に優れたフィルムミラー及びその製造方法、及び当該フィルムミラーを用いた太陽光反射用ミラーに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題への関心が高くなるとともに、太陽光を活用しようとする動きが活発になってきている。太陽光を活用する際には、太陽光を反射したり集光したりするためのミラーが通常よく用いられる。例えば、高層ビルにより太陽光を遮られてしまった低層の建物へ太陽光を当てるための採光ミラーや、建物の内部へ太陽光を導入するために用いられる光ダクト内部の反射ミラー等を例として挙げることができる。上記のようなミラーとしては、運搬、設置の際の取り扱いを容易にするために軽量で割れにくいミラーであること、採光量を確保するという観点から、大面積化や大量生産が可能なミラーであること、設置場所の形状とミラーの形状を合わせることのできる柔軟性のあるミラーであること、さらには、太陽光を反射するという観点から耐光性及び耐候性に優れたミラーであることが要求されている。

[0003] 一般に、よく用いられる光反射率が高いミラーとしては、透明なガラス基板の片面に銀を析出させて銀薄膜を形成したガラス製のミラーが知られている。しかし、ガラス製のミラーは、破損し易く、それにより鋭いエッジが露出することから、常に取り扱いに細心の注意が必要である。さらに、ガラス板はあまり薄いと製造時の取り扱いが困難であるため、ある程度の厚みが必要である。このため、特に大型品では質量が著しく増大し、その運搬、設置等に特別の配慮が必要となる。

[0004] このため、破損による怪我の危険や取り扱いの困難性を考慮して、プラス

チック樹脂を基板としたミラーが考えられている（例えば特許文献 1 参照）。特許文献 1 に記載のミラーは、板状又はフィルム状の透明なプラスチック樹脂の表面に銀薄膜層を形成したプラスチックミラーとなっている。このプラスチックミラーでは、基板をプラスチック樹脂で構成しているため、基板をガラスで構成した場合に比べ、軽量で且つ製造コストを安価にすることを可能にしている。また、プラスチック樹脂はフィルム状への加工が容易なために非常に柔軟性のあるミラーにすることを可能にしている。

[0005] また、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、金属層を可視光領域の反射率の高い銀で構成する技術が知られている。しかしながら、これらの技術では金属層が耐候性に劣り、酸素・水蒸気・硫黄などで劣化してしまうという問題がある。この問題に対しは、プラスチック基板が金属層の保護層として機能していると考えられる。しかしながら、プラスチックは空気中の水蒸気や酸素を透過しやすいため、酸化により金属層が劣化することにより、ミラーの反射率が低下するという問題も招いてしまう。

[0006] さらに、太陽光を反射する目的でミラーを使用する場合、ミラーを屋外で使用する人が多い。屋外で使用する場合には、ミラーが風雨に曝されることになり、そのような厳しい環境下では金属層の酸化劣化が早まり、ミラーの反射率の低下の問題はより顕著な問題となる。

[0007] そこで、金属層を空気中の水蒸気や酸素から保護する目的で、金属層の直上にバリア層を設け、バリア性を付与することが考えられる。このようなバリア層としては、シリカ薄膜を、蒸着法により製膜する技術が知られている（例えば特許文献 3 参照）。

[0008] しかしながら、本発明にバリア性付与の目的でシリカ蒸着を用いると、金属薄膜層、シリカ層がそれぞれ持つ内部応力と、樹脂基材も含めた線膨張係数の違いにより、屋外使用の環境下において、ミラー面に歪みが生じてしまうといった不具合が発生していた。

先行技術文献

特許文献

[0009] 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

特許文献3：特開2006-334865号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記問題にかんがみなされたものであり、その解決課題は、金属薄膜層の劣化を防止するとともに、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することが可能であり、光線反射率が良好で、かつ耐光性及び耐候性に優れたフィルムミラー及びその製造方法、及び当該フィルムミラーを用いた太陽光反射用ミラーを提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明に係る上記課題は、下記的手段により解決される。

[0012] 1. 樹脂基材上に金属薄膜により形成された光反射層を有し、当該光反射層と同じ側で、当該光反射層に対して当該樹脂基材から遠い側に、無機酸化物膜から成る無機酸化物層を有するフィルムミラーであって、当該無機酸化物膜が、平均粒径が1nm～1μmの範囲内の無機酸化物粒子を含有する塗膜で形成されたことを特徴とするフィルムミラー。

[0013] 2. 前記無機酸化物粒子が、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化ジルコニウムのうちのいずれかの化合物を含有することを特徴とする前記第1項に記載のフィルムミラー。

[0014] 3. 前記金属薄膜が、銀を主成分とする薄膜であることを特徴とする前記第1項又は第2項に記載のフィルムミラー。

[0015] 4. 前記無機酸化物層と隣接した応力緩和層を有することを特徴とする前記第1項から第3項までのいずれか一項に記載のフィルムミラー。

[0016] 5. 前記光反射層を挟み込む位置関係において、前記樹脂基材の両側に、前記無機酸化物層を有することを特徴とする前記第1項から第4項までのい

いずれか一項に記載に記載のフィルムミラー。

[0017] 6. 前記第1項から第5項までのいずれか一項に記載のフィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法であって、無機酸化物粒子を含有する無機酸化物膜から成る塗膜を50～200℃の範囲内の加熱温度で加熱処理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。

[0018] 7. 前記第1項から第5項までのいずれか一項に記載のフィルムミラー、又は請求項6に記載のフィルムミラーの製造方法により得られたフィルムミラーを用いた太陽光反射用ミラーであって、前記光反射層の光の入射側に対して反対面側に配置した粘着層を介して、基材上に当該フィルムミラーを貼り付けて形成されたことを特徴とする太陽光反射用ミラー。

発明の効果

[0019] 本発明の上記手段により、金属薄膜層の劣化を防止するとともに、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することが可能であり、光線反射率が良好で、かつ耐光性及び耐候性に優れたフィルムミラーとその製造方法、及び当該フィルムミラーを用いた太陽光反射用ミラーを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1] フィルム状の樹脂基板の製造装置の実施形態例を示す概略フローシート。

発明を実施するための形態

[0021] 本発明のフィルムミラーは、樹脂基材上に金属薄膜により形成された光反射層を有し、当該光反射層と同じ側で、当該光反射層に対して当該樹脂基材から遠い側に、無機酸化物膜から成る無機酸化物層を有するフィルムミラーであって、当該無機酸化物膜が、平均粒径が1nm～1μmの範囲内の無機酸化物粒子を含有する塗膜で形成されたことを特徴とする。この特徴は、請求項1から請求項7までの請求項に係る発明に共通する技術的特徴である。

[0022] 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、前記無機酸化物粒子が、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化ジ

ルコニウムの中のいずれかの化合物を含有することが好ましい。また、前記金属薄膜が、銀を主成分とする薄膜であることが好ましい。

[0023] 本発明のフィルムミラーの構成態様としては、前記無機酸化物層と隣接した応力緩和層を有する態様であることが好ましい。また、前記光反射層を挟み込む位置関係において、樹脂基材の両側に、前記無機酸化物層を有する態様であることが好ましい。

[0024] 本発明のフィルムミラーの製造方法としては、無機酸化物粒子を含有する無機酸化物膜から成る塗膜を50～200℃の範囲内の加熱温度で加熱処理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。

[0025] 本発明のフィルムミラーは、太陽光反射用ミラーに好適に用いることができる。

[0026] 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。

[0027] (フィルムミラーの基本的構成概要)

本発明のフィルムミラーは、樹脂基材上に金属薄膜よりなる光反射層と、無機酸化物粒子を含有する無機酸化物膜よりなる無機酸化物層を有し、必要に応じて、フィルムミラーの外表面に形成されたハードコート膜、防曇膜、反射防止膜や帯電防止膜等の機能性膜とから構成される。

[0028] (樹脂基材)

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。

[0029] 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。

[0030] 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 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

[0031] なお、樹脂基材の製造方法については、後述する。

[0032] (光反射層)

本発明に係る光反射層とは、可視光及び赤外光を反射する金属から構成された層のことをいう。

[0033] 本発明に係る光反射層としては、特に限定されないが、銀やアルミニウムを用いることができ、特に銀を好ましく用いることができる。銀を用いることにより、 380 nm 以上の波長の光に対して、アルミニウムよりも高い反射率を得ることができる。

[0034] 光反射層に銀又はアルミニウムを用いる場合、基本的には、銀単体又はアルミニウム単体であることが望ましいが、その性質に害を及ぼさない程度の金、銅、ニッケル、鉄、コバルト、タングステン、モリブデン、タンタル、クロム、インジウム、マンガン、チタン、パラジウムなどの金属不純物が含まれても良い。

[0035] 光反射層に銀又はアルミニウムを用いる場合、光反射層の厚さは、反射率及び資源の有効利用等の観点から、 $70 \sim 400 \text{ nm}$ が好ましく、より好ま

しくは100～300 nm、さらに好ましくは150～250 nmである。

[0036] 本発明に係る光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。湿式法とは、メッキ法の総称であり、溶液から金属を析出させ膜を形成する方法である。具体例をあげるとすれば、銀鏡反応などがある。一方、乾式法とは、真空成膜法の総称であり、具体的に例示するとすれば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法などがある。とりわけ、本発明には連続的に成膜するロールツーロール方式が可能な真空成膜法が好ましく用いられる。

[0037] また、可視光領域のみならず、赤外光領域においても高反射率が得られることから、銀が最も好ましく用いられる。また、銀により光反射層を形成した場合は、より耐候劣化が顕著となる為、本発明の構成が効果的である。

[0038] 本発明において、光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良いが、支持体が樹脂であることから、光線による樹脂劣化を防止する目的から、光線入射側に位置する方が好ましい。

[0039] (無機酸化物層)

本発明のフィルムミラーは、樹脂基材上に金属薄膜により形成された光反射層を有し、当該光反射層と同じ側で、当該光反射層に対して樹脂基材から遠い側に、無機酸化物膜から成る無機酸化物層を有するフィルムミラーであって、当該無機酸化物膜が、平均粒径が1 nm～1 μmの範囲内の無機酸化物粒子を含有する塗膜で形成されたことを特徴とする。また、実施態様として、前記光反射層を挟み込む位置関係において、樹脂基材の両側のそれぞれに、前記無機酸化物層を有する態様であることが好ましい。

[0040] 以下において、無機酸化物層の構成要素等について説明する。

[0041] 〈無機酸化物粒子〉

本発明に係る無機酸化物粒子の組成は特に制限は無いが、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化ジルコニウムのいずれかであることが好ましい。

[0042] また、平均粒径は1 nm～1 μ m、好ましくは3～300 nm、更に好ましくは5～100 nmである。通常、 μ mオーダーの無機酸化物粒子の分散液より得られた塗膜を加熱処理するだけでは強固な塗膜は得られないが、本発明のように、使用する無機酸化物粒子がnmオーダーであることにより、比表面積が増大することで反応性が向上し、加熱処理によって強固な無機酸化物を形成できる。一方で1 nm以下の粒径の無機酸化物粒子は、そのもの自体を得ることが困難であるとともに、得られても短時間で粒子同士の凝集が進行してしまい、極めて不安定なものであり、本発明に適用することが困難であった。

[0043] 〈無機酸化物粒子を含有する無機酸化物膜〉

本発明に係る「無機酸化物膜」とは、少なくとも上記の無機酸化物粒子と後述するシリカ系被膜を形成するためのポリシロキサン構造を有する化合物をその構成要素として含有する膜をいう。

[0044] 無機酸化物粒子の含有率は、無機酸化物膜の30～99 vol %が好ましく、50～80 vol %が更に好ましい。

[0045] 無機酸化物膜中の無機酸化物粒子の含有率については、フィルムの断面を透過型電子顕微鏡で観察を行い、無機酸化物膜の全断面積中に含まれる無機微粒子の面積の合計の割合で示される。無機微粒子は膜中で元の粒子界面が観察されることから、無機微粒子の存在する面積を定量することが可能である。無機酸化物膜は蒸着などとドライプロセスや、ゾルゲル法といったウェットプロセスにて成膜可能であるが、いずれも結晶の粒界面が存在するため、ガスや水蒸気に対してのバリア性が十分ではなかったが、本発明に係る無機酸化物膜中に無機酸化物粒子が含有されていることにより、バリア性を損なう原因となるクラックの発生を極小化することができるため、バリア性を向上することが可能となった。

[0046] 〈ポリシロキサン構造を有する化合物〉

本発明に係るポリシロキサン構造を有する化合物としては、従来公知の種々の化合物を用いることができるが、シロキサンポリマーを用いることが好ま

しい。

[0047] 本発明に係るシロキサンポリマーは、特に限定されず、 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 結合を有するポリマーである。このシロキサンポリマーの中でも、アルコキシシランの加水分解縮合物を好適に用いることができる。上記アルコキシシランとしては、あらゆる種類のアルコキシシランを用いることができる。このようなアルコキシシランとしては、例えば、下記一般式（a）で表される化合物を挙げることができる。

[0048] 一般式（a）： $\text{R}^1_n-\text{Si}(\text{OR}^2)_{4-n}$

（式中、 R^1 は、水素、炭素数1から20のアルキル基又はアリール基であり、 R^2 は1価の有機基であり、 n は、0～2の整数を示す。）

ここで、1価の有機基としては、例えば、アルキル基、アリール基、アリル基、グリジル基を挙げることができる。これらの中では、アルキル基及びアリール基が好ましい。アルキル基の炭素数は1～5が好ましく、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を挙げることができる。また、アルキル基は直鎖状であっても分岐状であってもよく、水素がフッ素により置換されていてもよい。アリール基としては、炭素数6～20のもが好ましく、例えばフェニル基、ナフチル基等を挙げることができる。

[0049] 上記一般式（a）で表される化合物の具体例としては、

（a1） $n=0$ の場合、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等を挙げることができ、

（a2） $n=1$ の場合、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリプロポキシシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリプロポキシシラン、モノプロピルトリメトキシシラン、モノプロピルトリエトキシシランなどのモノアルキルトリアルコキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン、モノフェニルトリエトキシシランなどのモノフェニルトリアルコキシシラン等を挙げることができ、

（a3） $n=2$ の場合、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシ

シラン、ジメチルジプロポキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジプロポキシシラン、ジプロピルジジメトキシシラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピルジプロポキシシランなどのジアルキルジアルコキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジフェニルジアルコキシシラン等を挙げることができる。

[0050] 本発明に係るシリカ系被膜形成用組成物において、シロキサンポリマーの重量平均分子量は、200以上50000以下であることが好ましく、1000以上3000以下であることがより好ましい。この範囲であれば、シリカ系被膜形成用組成物の塗布性を向上させることができる。

[0051] アルコキシシランの加水分解縮合は、重合モノマーとなるアルコキシシランを、有機溶媒中、酸触媒又は塩基触媒の存在下で反応させることにより得られる。重合モノマーとなるアルコキシシランは、1種のみ使用であっても、また複数種を組み合わせ縮合してもよい。

[0052] また、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチルプロポキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチルプロポキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシランなどのトリアルキルアルコキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシランなどのトリフェニルアルコキシシラン等を加水分解時に添加してもよい。

[0053] 縮合の前提となるアルコキシシランの加水分解の割合は、添加する水の量により調整することができるが、一般的には、前記一般式(a)で示されるアルコキシシランの合計モル数に対して、1.0～10.0倍モルにすることが好ましく、1.5～8.0倍モルの割合で添加することがより好ましい。水の添加量を1.0倍モル以上により加水分解度を十分大きくすることができ、被膜形成を良好にすることができる。一方で、10.0倍モル以下によりゲル化を防止することができ、保存安定性を良好にすることができる。

[0054] また、一般式（a）で示されるアルコキシシランの縮合においては、酸触媒を用いることが好ましく、用いられる酸触媒としては、特に限定されるものではなく、従来慣用的に使用されている有機酸、無機酸のいずれも使用することができる。有機酸としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の有機カルボン酸を挙げることができ、無機酸としては、塩酸、硝酸、硫酸、燐酸等が挙げられる。酸触媒は、アルコキシシランと水との混合物に直接添加するか、又は、水とともに酸性水溶液としてアルコキシシランに添加してもよい。

[0055] 加水分解反応は、通常5～100時間程度で完了する。また、室温から80℃を超えない加熱温度において、一般式（a）で示される1種以上のアルコキシシランを含む有機溶剤に酸触媒水溶液を滴下して反応させることにより、短い反応時間で反応を完了させることも可能である。加水分解されたアルコキシシランは、その後、縮合反応を起こし、その結果、Si-O-Siのネットワークを形成する。

[0056] <<シリカ系被膜の形成方法>>

シリカ系被膜の形成方法としては、まず、シリカ系被膜形成用組成物を基板上に塗布する。基板上にシリカ系被膜形成用組成物を塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピコート法、ディップコート法、ロールコート法など、任意の方法を用いることができるが、通常スピコート法が用いられる。

[0057] 次に、基板上に塗布されたシリカ系被膜形成用組成物を加熱処理する。加熱処理は、その手段、温度、時間などについては特に制限されないが、一般的には、80～300℃程度のホットプレート上で1～6分間程度加熱すればよい。

[0058] 本発明のシリカ系被膜形成用組成物によれば、加熱処理により加熱することで、酸又は塩基が発生する。この発生した酸又は塩基により加水分解が促進されるため、アルコキシ基がヒドロキシル基（水酸基）となり、アルコールが生成する。その後、2分子間でヒドロキシル基（水酸基）が重縮合することにより、Si-O-Siのネットワークが形成されるため、加熱処理に

より、緻密なシリカ系被膜を得ることができる。

[0059] また、加熱処理は、好ましくは、３段階以上、段階的に昇温することが好ましい。具体的には、大気中又は窒素などの不活性ガス雰囲気下、６０～１５０℃程度のホットプレート上で３０秒～２分間程度第１回目の加熱処理を行ったのち、１００～２２０℃程度で３０秒～２分間程度第２回目の加熱処理を行い、さらに１５０～３００℃程度で３０秒～２分間程度第３回目の加熱処理を行う。このように３段階以上、好ましくは３～６段階程度の段階的な加熱処理を行うことにより、より低い温度で、シリカ系被膜の形成をすることができる。

[0060] （応力緩和層：合成樹脂層）

本発明に係る応力緩和層は、フィルムミラー構成層が、フィルムの屈曲などでクラックが入らないようにする応力緩和機能を得ることを目的とするものである。

[0061] 本発明のフィルムミラーにおいては、当該応力緩和層を、種々の態様で配置することができるが、前記無機酸化物層と隣接した応力緩和層を有する態様のフィルムミラーであることが好ましい。

[0062] 応力緩和層を構成する材料としては、従来公知の種々の合成樹脂を用いることができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、セルロースジアセテート、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）、セルロースアセテートフタレート、セルロースナイトレート等のセルロースエステル類又はそれらの誘導体、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンビニルアルコール、シンジオタクティックポリスチレン、ポリカーボネート、ノルボルネン樹脂、ポリメチルペンテン、ポリエーテルケトン、ポリイミド、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリスルホン類、ポリエーテルケトンイミド、ポリアミド、フッ素樹脂、ナイロン、ポリメチルメタクリレート、アクリル或いはポリアリレート類

、アートン（商品名ＪＳＲ社製）或いはアペル（商品名三井化学社製）といったシクロオレフィン系樹脂等を挙げられる。

[0063] これらの樹脂のうち、特に好ましい樹脂は、シクロオレフィン系樹脂である。

[0064] シクロオレフィン系樹脂（以下「環状オレフィン系樹脂」ともいう。）としては、ノルボルネン系樹脂、単環のシクロ（環状）オレフィン系樹脂、シクロ（環状）共役ジエン系樹脂、ビニル脂環式炭化水素系樹脂、及び、これらの水素化物等を挙げることができる。これらの中で、ノルボルネン系樹脂は、透明性と成形性が良好なため、好適に用いることができる。

[0065] ノルボルネン系樹脂としては、例えば、ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体若しくはノルボルネン構造を有する単量体と他の単量体との開環共重合体又はそれらの水素化物、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体若しくはノルボルネン構造を有する単量体と他の単量体との付加重合体又はそれらの水素化物等を挙げることができる。

[0066] これらの中で、ノルボルネン構造を有する単量体の開環（共）重合体水素化物は、透明性、成形性、耐熱性、低吸湿性、寸法安定性、軽量性などの観点から、特に好適に用いることができる。

[0067] ノルボルネン構造を有する単量体としては、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプトー２－エン（慣用名：ノルボルネン）、トリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2, 5}〕デカー３, ７－ジエン（慣用名：ジシクロペンタジエン）、7, 8－ベンゾトリシクロ〔4. 3. 0. 1^{2, 5}〕デカー３－エン（慣用名：メタノテトラヒドロフルオレン）、テトラシクロ〔4. 4. 0. 1^{2, 5}. 1^{7, 10}〕ドデカー３－エン（慣用名：テトラシクロドデセン）、及びこれらの化合物の誘導体（例えば、環に置換基を有するもの）などを挙げることができる。ここで、置換基としては、例えばアルキル基、アルキレン基、極性基などを挙げることができる。また、これらの置換基は、同一又は相異なって複数個が環に結合していてもよい。ノルボルネン構造を有する単量体は１種単独で、あるいは２種以上を組み合わせ用いることができる。

- [0068] 極性基の種類としては、ヘテロ原子、又はヘテロ原子を有する原子団などが挙げられる。ヘテロ原子としては、例えば、酸素原子、窒素原子、硫黄原子、ケイ素原子、ハロゲン原子などが挙げられる。極性基の具体例としては、カルボキシ基、カルボニルオキシカルボニル基、エポキシ基、ヒドロキシ基、オキシ基、エステル基、シラノール基、シリル基、アミノ基、ニトリル基、スルホン基などが挙げられる。
- [0069] ノルボルネン構造を有する単量体と開環共重合可能な他の単量体としては、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどのモノシクロ（環状）オレフィン類及びその誘導体、シクロヘキサジエン、シクロヘプタジエンなどのシクロ（環状）共役ジエン及びその誘導体などが挙げられる。
- [0070] ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体及びノルボルネン構造を有する単量体と共重合可能な他の単量体との開環共重合体は、単量体を公知の開環重合触媒の存在下に（共）重合することにより得ることができる。
- [0071] ノルボルネン構造を有する単量体と付加共重合可能な他の単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテンなどの炭素数2～20の α -オレフィン及びこれらの誘導体；シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセンなどのシクロオレフィン及びこれらの誘導体；1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエンなどの非共役ジエンなどが挙げられる。これらの単量体は1種単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、 α -オレフィンが好ましく、エチレンがより好ましい。
- [0072] ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体及びノルボルネン構造を有する単量体と共重合可能な他の単量体との付加共重合体は、単量体を公知の付加重重合触媒の存在下に重合することにより得ることができる。
- [0073] ノルボルネン構造を有する単量体の開環重合体の水素添加物、ノルボルネン構造を有する単量体とこれと開環共重合可能なその他の単量体との開環共重合体の水素添加物、ノルボルネン構造を有する単量体の付加重合体の水素添加物、及びノルボルネン構造を有する単量体とこれと付加共重合可能なそ

の他の単量体との付加共重合体の水素添加物は、これらの重合体の溶液に、ニッケル、パラジウムなどの遷移金属を含む公知の水素添加触媒を添加し、炭素－炭素不飽和結合を好ましくは90%以上水素添加することによって得ることができる。

- [0074] ノルボルネン系樹脂の中でも、繰り返し単位として、X：ビシクロ〔3.3.0〕オクタン－2，4－ジイル－エチレン構造と、Y：トリシクロ〔4.3.0.1^{2,5}〕デカン－7，9－ジイル－エチレン構造とを有し、これらの繰り返し単位の含有量が、ノルボルネン系樹脂の繰り返し単位全体に対して90質量%以上であり、かつ、Xの含有割合とYの含有割合との比が、X：Yの質量比で100：0～40：60であるものが好ましい。
- [0075] 本発明に用いるシクロ（環状）オレフィン樹脂の分子量は使用目的に応じて適宜選定される。溶媒としてシクロヘキサン（重合体樹脂が溶解しない場合はトルエン）を用いるゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーで測定したポリイソプレン又はポリスチレン換算の重量平均分子量（M_w）で、通常20,000～150,000である。好ましくは25,000～100,000、より好ましくは30,000～80,000である。重量平均分子量がこのような範囲にあるときに、フィルムの機械的強度及び成型加工性が高度にバランスされ好適である。
- [0076] シクロ（環状）オレフィン樹脂のガラス転移温度は、使用目的に応じて適宜選択されればよい。好ましくは130～160℃、より好ましくは135～150℃の範囲である。
- [0077] 本発明に用いられる上記シクロオレフィン系樹脂の具体例としては、例えば、J S R株式会社製 商品名：ARTON；日本ゼオン株式会社製 商品名：ゼオノア；積水化学工業株式会社製 商品名：エスシーナ等を挙げることができる。
- [0078] また、応力緩和層として用いられる合成樹脂層には、無機フィラーを含有することも好ましく用いられる。
- [0079] 上記発明によれば、無機フィラーの入った無機フィラー含有層（応力緩和

層)により、蒸着膜を外部応力から護ることで、環境変化による圧縮／膨張応力によっても性能が劣化しないガスバリアフィルムを提供することができる。

[0080] 外部応力を緩衝する作用としては、無機フィラーが導入された無機フィラー含有層にて、無機フィラーと通常含まれる樹脂との境界に微細な空孔が存在し、その空孔が外部応力を吸収緩和し、蒸着膜への負荷を低減させ、蒸着膜へのクラック導入を阻止し、バリア性を維持することが考えられる。

[0081] また、透明プライマー層を設ける形態では、プラスチック基材と無機蒸着層との密着性を高めることができる。

[0082] なお、本発明のミラーフィルムには、必要に応じて、各層に対して、特に基材に対して、充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、抗菌剤、顔料等を添加することができる。

[0083] (加熱処理工程)

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、種々の態様の方法を探り得るが、無機酸化物粒子を含有する無機酸化物膜から成る塗膜を50～200℃の範囲内の加熱温度で加熱処理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。

[0084] 本発明において、加熱処理する温度は、周辺基材の耐熱性が高い場合には、高温で処理することが、処理時間を短縮できるという点から本来は好ましいが、本発明のフィルムミラーには基材として合成樹脂を用いるという観点から、50～200℃が好ましい。さらには、70～150℃が好ましい。

[0085] 加熱方法には、一般的に用いられる加熱手段はどんなものでも適用できるが、単時間の加熱を断続的に繰り返すことで加熱する方法も好ましく用いられる。

[0086] 加熱方法としては、無機酸化物粒子を含有する分散物の塗膜(「塗布層」ともいう。)に局所的加熱をすることにより防湿層を形成することが好ましい。

[0087] ここで、塗膜の「局所的加熱」とは、樹脂基材を実質的に加熱劣化させる

ことなく、実質的に塗布層を（樹脂基材より 10°C 以上、好ましくは 20°C 以上高温に）加熱することをいう。このための局所的加熱方法としては、従来公知の種々の方法を採用することができる。例えば、赤外線ヒーターによる加熱、熱風、マイクロ波、超音波加熱、誘導加熱などを、適宜選択することができる。これらのうち、赤外線の断続照射やマイクロ波等の電磁波及び超音波を用いる方法が好ましい。

[0088] 赤外線の照射手段としては、赤外線ランプ、赤外線ヒーター等の照射装置を用いることができる。無機酸化物層を形成することができれば、赤外線照射装置による照射は一回で行われてもよいが、塗布層を局所的に加熱するためには単時間の赤外線照射を断続的に繰り返す方法が好ましく用いられる。短時間の赤外線照射を断続的に繰り返す方法としては、例えば、赤外線照射装置のオンオフを短時間で繰り返す方法、赤外線照射装置と非照射物との間に遮蔽板を設けて、遮蔽板を動かすことで繰り返し照射する方法、非照射物（樹脂フィルム）の搬送方向の複数個所に赤外線照射装置を設け、非照射物を搬送させることで赤外線照射を繰り返し行う方法などが挙げられる。

[0089] マイクロ波は、周波数 $1\text{GHz} \sim 3\text{THz}$ 、波長 $0.1 \sim 300\text{mm}$ 位の $\text{UHF} \sim \text{EHF}$ 帯の総称で、 2.45GHz の周波数のマイクロ波発生装置が一般的であるが、 $1 \sim 100\text{GHz}$ の周波数のマイクロ波を用いることができる。例えば、 2.45GHz マイクロ波照射機（四国計測工業（株）製 $\mu\text{-reactor}$ ）、 2.45GHz のマイクロ波を照射するマイクロ波発生装置（マグネトロン）等を挙げることができる。

[0090] 本願において、「超音波」とは、 10kHz 以上の振動数の弾性振動波（音波）をいう。本発明に係る超音波による加熱方法としては、ホーンの周波数は、 50kHz 以下の範囲の周波数で、赤外線照射と同様に単時間の加熱を断続的に繰り返し加熱することが好ましい。

[0091] マイクロ波や超音波を用いて塗布層の加熱を行う場合も、赤外線照射と同様に単時間の加熱を断続的に繰り返すことで、樹脂基材の劣化を引き起こすことなく樹脂塗布層のみを局所的に加熱する方法が好ましく用いられる。

[0092] (樹脂基材の製造方法)

本発明に係る樹脂基材の製造方法としては、通常のインフレーション法、ターダイ法、カレンダー法、切削法、流延法、エマルジョン法、ホットプレス法等の製造法が使用できるが、着色抑制、異物欠点の抑制、ダイラインなどの光学欠点の抑制などの観点から流延法による溶液流延法、熔融流延法が好ましい。

[0093] 以下、典型的例として、フィルム状樹脂基材として、作製する場合の製造方法について詳述する。

[0094] <溶液流延法による樹脂基材の製造方法>

(有機溶媒)

本発明に係る樹脂基材を溶液流延法で製造する場合、ドープを形成するのに有用な有機溶媒は、セルロースエステル樹脂等の熱可塑性樹脂を溶解するものであれば制限なく用いることができる。

[0095] 例えば、塩素系有機溶媒としては、塩化メチレン、非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、1, 4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1, 3-ジフルオロ-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン、乳酸エチル、乳酸、ジアセトンアルコール等を挙げることができ、塩化メチレン、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、乳酸エチル等を好ましく使用し得る。

[0096] ドープには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有させてもよい。ドープ中のアルコールの比率が高くなるとウェブがゲル化し、金属支持体からの剥離が容易になり、また、アルコールの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒系での熱可塑性樹脂の溶解を促進する役割もある。

[0097] 特に、メチレンクロライド、及び炭素数 1～4 の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールを含有する溶媒に、熱可塑性樹脂は、少なくとも計 10～45 質量%溶解させたドープ組成物であることが好ましい。

[0098] 炭素原子数 1～4 の直鎖又は分岐鎖状の脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*s*o*-プロパノール、*n*-ブタノール、*s*e*c*-ブタノール、*t*e*r**t*-ブタノールを挙げることができる。これらの内ドープの安定性、沸点も比較的低く、乾燥性もよいこと等からエタノールが好ましい。

[0099] 以下、本発明に係るフィルム状樹脂基板（以下、単に「フィルム」ともいう。）の好ましい製膜方法について説明する。

[0100] 1) 溶解工程

熱可塑性樹脂に対する良溶媒を主とする有機溶媒に、溶解釜中で熱可塑性樹脂、熱収縮材料、その他の添加剤を攪拌しながら溶解しドープを形成する工程である。

[0101] 熱可塑性樹脂の溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、特開平 9-95544 号公報、特開平 9-95557 号公報、又は特開平 9-95538 号公報に記載の如き冷却溶解法で行う方法、特開平 11-21379 号公報に記載の如き高圧で行う方法等種々の溶解方法を用いることができるが、特に主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法が好ましい。

[0102] 返材とは、フィルムを細かく粉砕した物で、フィルムを製膜するときに発生する、フィルムの両サイド部分を切り落とした物や、擦り傷などでスペックアウトしたフィルム原反のことをいい、これも再使用される。

[0103] 2) 流延工程

ドープを、送液ポンプ（例えば、加圧型定量ギヤポンプ）を通して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイスリットからドープを流延する工程である。

[0104] ダイの口金部分のスリット形状を調整でき、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好ましい。加圧ダイには、コートハンガーダイやＴダイ等があり、いずれも好ましく用いられる。金属支持体の表面は鏡面となっている。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に２基以上設け、ドープ量を分割して重層してもよい。あるいは複数のドープを同時に流延する共流延法によって積層構造のフィルムを得ることも好ましい。

[0105] ３）溶媒蒸発工程

ウェブ（流延用支持体上にドープを流延し、形成されたドープ膜をウェブと呼ぶ）を流延用支持体上で加熱し、溶媒を蒸発させる工程である。

[0106] 溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び／又は支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により表裏から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱方法の乾燥効率が良く好ましい。又、それらを組み合わせる方法も好ましく用いられる。流延後の支持体上のウェブを４０～１００℃の雰囲気下、支持体上で乾燥させることが好ましい。４０～１００℃の雰囲気下に維持するには、この温度の温風をウェブ上面に当てるか赤外線等の手段により加熱することが好ましい。

[0107] 面品質、透湿性、剥離性の観点から、３０～１２０秒以内で該ウェブを支持体から剥離することが好ましい。

[0108] ４）剥離工程

金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。

[0109] 金属支持体上の剥離位置における温度は好ましくは１０～４０℃であり、さらに好ましくは１１～３０℃である。

[0110] なお、剥離する時点での金属支持体上でのウェブの剥離時残留溶媒量は、乾燥の条件の強弱、金属支持体の長さ等により５０～１２０質量％の範囲で剥離することが好ましいが、残留溶媒量がより多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損ね、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易いため、経済速度と品質との兼ね合いで剥離時の残留溶媒量が決め

られる。

[0111] ウェブの残留溶媒量は下記式で定義される。

[0112] 残留溶媒量 (%) = (ウェブの加熱処理前質量 - ウェブの加熱処理後質量) / (ウェブの加熱処理後質量) × 100

なお、残留溶媒量を測定する際の加熱処理とは、115℃で1時間の加熱処理を行うことを表す。

[0113] 金属支持体とフィルムを剥離する際の剥離張力は、通常、196～245 N/mであるが、剥離の際に皺が入り易い場合、190 N/m以下の張力で剥離することが好ましく、さらには、剥離できる最低張力～166.6 N/m、次いで、最低張力～137.2 N/mで剥離することが好ましいが、特に好ましくは最低張力～100 N/mで剥離することである。

[0114] 本発明においては、当該金属支持体上の剥離位置における温度を-50～40℃とするのが好ましく、10～40℃がより好ましく、15～30℃とするのが最も好ましい。

[0115] 5) 乾燥及び延伸工程

剥離後、ウェブを乾燥装置内に複数配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置35、及び／又はクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター延伸装置34を用いて、ウェブを乾燥する。

[0116] 乾燥手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。余り急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。高温による乾燥は残留溶媒が8質量%以下くらいから行うのがよい。全体を通し、乾燥は概ね40～250℃で行われる。特に40～160℃で乾燥させることが好ましい。

[0117] テンター延伸装置を用いる場合は、テンターの左右把持手段によってフィルムの把持長（把持開始から把持終了までの距離）を左右で独立に制御できる装置を用いることが好ましい。また、テンター工程において、平面性を改善するため意図的に異なる温度を持つ区画を作ること好ましい。

[0118] また、異なる温度区画の間にそれぞれの区画が干渉を起こさないように、

ニュートラルゾーンを設けることも好ましい。

[0119] なお、延伸操作は多段階に分割して実施してもよく、流延方向、幅手方向に二軸延伸を実施することも好ましい。また、二軸延伸を行う場合には同時二軸延伸を行ってもよいし、段階的に実施してもよい。

[0120] この場合、段階的とは、例えば、延伸方向の異なる延伸を順次行うことも可能であるし、同一方向の延伸を多段階に分割し、かつ異なる方向の延伸をそのいずれかの段階に加えることも可能である。即ち、例えば、次のような延伸ステップも可能である。

[0121] ・流延方向に延伸－幅手方向に延伸－流延方向に延伸－流延方向に延伸
・幅手方向に延伸－幅手方向に延伸－流延方向に延伸－流延方向に延伸
また、同時2軸延伸には、一方向に延伸し、もう一方を、張力を緩和して収縮させる場合も含まれる。同時2軸延伸の好ましい延伸倍率は幅手方向、長手方向ともに $\times 1.01$ 倍 $\sim \times 1.5$ 倍の範囲でとることができる。

[0122] テンターを行う場合のウェブの残留溶媒量は、テンター開始時に20～100質量%であるのが好ましく、かつウェブの残留溶媒量が10質量%以下になる迄テンターを掛けながら乾燥を行うことが好ましく、さらに好ましくは5質量%以下である。

[0123] テンターを行う場合の乾燥温度は、30～160℃が好ましく、50～150℃がさらに好ましく、70～140℃が最も好ましい。

[0124] テンター工程において、雰囲気幅手方向の温度分布が少ないことが、フィルムの均一性を高める観点から好ましく、テンター工程での幅手方向の温度分布は、 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内が好ましく、 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 以内がより好ましく、 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 以内が最も好ましい。

[0125] 6) 巻き取り工程

ウェブ中の残留溶媒量が2質量%以下となってからフィルムとして巻き取り機37により巻き取る工程であり、残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることができる。特に0.00～0.10質量%で巻き取ることが好ましい。

[0126] 巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

[0127] 本発明に係るフィルムは、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～5000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1.3～4mであることが好ましく、1.4～2mであることがより好ましい。

[0128] 本発明に係るフィルムの膜厚に特に制限はないが、20～200 μ mであることが好ましく、25～150 μ mであることがより好ましく、30～120 μ mであることが特に好ましい。

[0129] <溶融流延製膜法による基板の製造方法>

本発明に係る樹脂基材を、フィルム状樹脂基材として、溶融流延製膜法により製造する場合の方法について説明する。

[0130] <溶融ペレット製造工程>

溶融押出に用いる熱可塑性樹脂、熱収縮材料からなるフィルムを構成する組成物は、通常あらかじめ混練してペレット化しておくことが好ましい。

[0131] ペレット化は、公知の方法でよく、例えば、乾燥した熱可塑性樹脂と熱収縮材料等からなる添加剤をフィーダーで押出機に供給し1軸や2軸の押出機を用いて混練し、ダイからストランド状に押出し、水冷又は空冷し、カッティングすることでできる。

[0132] 原材料は、押出する前に乾燥しておくことが原材料の分解を防止する上で重要である。特にセルロースエステルは吸湿しやすいので、除湿熱風乾燥機や真空乾燥機で70～140℃で3時間以上乾燥し、水分率を200ppm以下、さらに100ppm以下にしておくことが好ましい。

[0133] 添加剤は、押出機に供給押出機合しておいてもよいし、それぞれ個別のフィーダーで供給してもよい。酸化防止剤等少量の添加剤は、均一に混合するため、こと前に混合しておくことが好ましい。

[0134] 酸化防止剤の混合は、固体同士で混合してもよいし、必要により、酸化防

止剤を溶剤に溶解しておき、熱可塑性樹脂に含浸させて混合してもよく、あるいは噴霧して混合してもよい。

[0135] 真空ナウターミキサーなどが乾燥と混合を同時にできるので好ましい。また、フィーダー部やダイからの出口など空気と触れる場合は、除湿空気や除湿した N_2 ガスなどの雰囲気下にすることが好ましい。

[0136] 押出機は、せん断力を抑え、樹脂が劣化（分子量低下、着色、ゲル生成等）しないようにペレット化可能でなるべく低温で加工することが好ましい。例えば、2軸押出機の場合、深溝タイプのスクリーを用いて、同方向に回転させることが好ましい。混練の均一性から、噛み合いタイプが好ましい。

[0137] 以上のようにして得られたペレットを用いてフィルム製膜を行う。ペレット化せず、原材料の粉末をそのままフィーダーで押出機に供給し、そのままフィルム製膜することも可能である。

[0138] 〈溶融混合物をダイから冷却ロールへ押し出す工程〉

まず、作製したペレットを1軸や2軸タイプの押出機を用いて、押し出す際の溶融温度 T_m を $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 程度とし、リーフディスクタイプのフィルターなどでろ過し異物を除去した後、 T ダイからフィルム状に共押し出し、冷却ロール上で固化し、弾性タッチロールと押圧しながら流延する。

[0139] 供給ホッパーから押出機へ導入する際は真空下又は減圧下や不活性ガス雰囲気下にして酸化分解等を防止することが好ましい。なお、 T_m は、押出機のダイ出口部分の温度である。

[0140] ダイに傷や可塑剤の凝結物等の異物が付着するとスジ状の欠陥が発生する場合がある。このような欠陥のことをダイラインとも呼ぶが、ダイライン等の表面の欠陥を小さくするためには、押出機からダイまでの配管には樹脂の滞留部が極力少なくなるような構造にすることが好ましい。ダイの内部やリップにキズ等が極力無いものを用いることが好ましい。

[0141] 押出機やダイなどの溶融樹脂と接触する内面は、表面粗さを小さくしたり、表面エネルギーの低い材質を用いるなどして、溶融樹脂が付着し難い表面加工が施されていることが好ましい。具体的には、ハードクロムメッキやセ

ラミック溶射したものを表面粗さ0.2 S以下となるように研磨したものが挙げられる。

[0142] 本発明において冷却ロールには特に制限はないが、高剛性の金属ロールで内部に温度制御可能な熱媒体又は冷媒体が流れるような構造を備えるロールであり、大きさは限定されないが、熔融押し出されたフィルムを冷却するのに十分な大きさであればよく、通常冷却ロールの直径は100mmから1m程度である。

[0143] 冷却ロールの表面材質は、炭素鋼、ステンレス、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。さらに表面の硬度を上げたり、樹脂との剥離性を改良するため、ハードクロムメッキや、ニッケルメッキ、非晶質クロムメッキなどや、セラミック溶射等の表面処理を施すことが好ましい。

[0144] 冷却ロール表面の表面粗さは、Raで0.1 μm以下とすることが好ましく、さらに0.05 μm以下とすることが好ましい。ロール表面が平滑であるほど、得られるフィルムの表面も平滑にできるのである。もちろん表面加工した表面はさらに研磨し上述した表面粗さとすることが好ましい。

[0145] 本発明において、弾性タッチロールとしては、特開平03-124425号、特開平08-224772号、特開平07-100960号、特開平10-272676号、WO97/028950号、特開平11-235747号、特開2002-36332号、特開2005-172940号や特開2005-280217号公報に記載されているような表面が薄膜金属スリーブ被覆シリコンゴムロールを使用することができる。

[0146] 冷却ロールからフィルムを剥離する際は、張力を制御してフィルムの変形を防止することが好ましい。

[0147] 〈延伸工程〉

本発明では、上記のようにして得られたフィルムは冷却ロールに接する工程を通過後、さらに少なくとも1方向に1.01～3.0倍延伸することもできる。

[0148] 好ましくは縦（フィルム搬送方向）、横（巾方向）両方向にそれぞれ1.

1～2. 0倍延伸することが好ましい。

[0149] 延伸する方法は、公知のロール延伸機やテンターなどを好ましく用いることができる。

[0150] 巾方向に延伸することで光学フィルムの遅相軸は巾方向になる。

[0151] 通常、延伸倍率は1. 1～3. 0倍、好ましくは1. 2～1. 5倍であり、延伸温度は、通常、フィルムを構成する樹脂の $T_g \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g \sim T_g + 50^\circ\text{C}$ の温度範囲で行われる。

[0152] 延伸は、長手方向もしくは幅手方向で制御された均一な温度分布下で行うことが好ましい。好ましくは $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内、さらに好ましくは $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内、特に好ましくは $\pm 0. 5^\circ\text{C}$ 以内である。

[0153] 上記の方法で作製したフィルム状樹脂基板を光学フィルムとして用いる場合、当該光学フィルムのレターデーション調整や寸法変化率を小さくする目的で、フィルムを長手方向や幅手方向に収縮させてもよい。

[0154] 長手方向に収縮するには、例えば、巾延伸を一時クリップアウトさせて長手方向に弛緩させる、又は横延伸機の隣り合うクリップの間隔を徐々に狭くすることによりフィルムを収縮させるという方法がある。

[0155] 遅相軸方向の均一性も重要であり、フィルム巾方向に対して、角度が $-5 \sim +5^\circ$ であることが好ましく、さらに $-1 \sim +1^\circ$ の範囲にあることが好ましく、特に $-0. 5 \sim +0. 5^\circ$ の範囲にあることが好ましく、特に $-0. 1 \sim +0. 1^\circ$ の範囲にあることが好ましい。これらのばらつきは延伸条件を最適化することで達成できる。

[0156] 本発明のフィルム状樹脂基材は、長尺フィルムであることが好ましく、具体的には、100m～5000m程度のものを示し、通常、ロール状で提供される形態のものである。また、フィルムの幅は1. 3～4mであることが好ましく、1. 4～2mであることがより好ましい。

[0157] 本発明に係るフィルム状樹脂基板の膜厚に特に制限はなく、目的に応じて変化させることが好ましい。

[0158] 〈可撓性樹脂基板の製造装置〉

図 1 は、本発明に係る樹脂基材の製造装置の一例の全体構成を示す概略フローシートである。図 1 において、可撓性樹脂基板の製造方法は、熱可塑性樹脂等のフィルム材料を混合した後、押出し機 1 を用いて、流延ダイ 4 から第 1 冷却ロール 5 上に溶融押し出し、第 1 冷却ロール 5 に外接させるとともに、更に、第 2 冷却ロール 7、第 3 冷却ロール 8 の合計 3 本の冷却ロールに順に外接させて、冷却固化してフィルム 10 とする。次いで、剥離ロール 9 によって剥離したフィルム 10 を、次いで延伸装置 12 によりフィルムの両端部を把持して幅方向に延伸した後、巻取り装置 16 により巻き取る。また、平面性を矯正するために溶融フィルムを第 1 冷却ロール 5 表面に挟圧するタッチロール 6 が設けられている。このタッチロール 6 は表面が弾性を有し、第 1 冷却ロール 5 との間でニップを形成している。

[0159] 本発明において、製造装置には、ベルト及びロールを自動的に清掃する装置を付加させることが好ましい。清掃装置については特に限定はないが、例えば、ブラシ・ロール、吸水ロール、粘着ロール、ふき取りロール等をニップする方式、清浄エアーを吹き掛けるエアーブロー方式、レーザーによる焼却装置、あるいはこれらの組み合わせなどがある。

[0160] 清掃用ロールをニップする方式の場合、ベルト線速度とローラ線速度を変えると清掃効果が大きい。

[0161] (太陽光反射用ミラー)

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、樹脂基材を挟んで光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光反射用ミラーとして用いることである。

[0162] 太陽光反射用ミラーとして用いる場合、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為、本発明のフィルムミラーが特に好適に用いられる。

[0163] 〈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、ホットメルト剤などのいずれもが用いられる。

[0164] 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、ニトリルゴムなどが用いられる。

[0165] 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。

[0166] 粘着層の厚さは、粘着効果、乾燥速度等の観点から、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 程度の範囲であることが好ましい。

[0167] 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、光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、アクリルフィルム又はシート、ポリカーボネートフィルム又はシート、ポリアリレートフィルム又はシート、ポリエチレンナフタレートフィルム又はシート、ポリエチレンテレフタレートフィルム又はシート、フッ素フィルムなどのプラスチックフィルム又はシート、又は酸化チタン、シリカ、アルミニウム粉、銅粉などを練り込んだ樹脂フィルム又はシート、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などの表面加工を施した樹脂フィルム又はシートが用いられる。

[0168] 貼り合わせフィルム又はシートの厚さは、特に制限はないが通常 $12 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

[0169] 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。

[0170] 〈金属基材〉

本発明に係る太陽光反射用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、ステンレス鋼板など熱伝導率の高い金属材料を用いることができる。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、アルミニウム板などにすることが好ましい。

実施例

[0171] 以下、本発明について実施例及び比較例を用いて具体的に説明する。

[0172] [比較例 1]

(真空蒸着によるアルミニウム蒸着膜の形成)

基材として、2軸延伸ポリエステルフィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム、厚み $175\mu\text{m}$ ）を用いた。次に、アルミニウムには純度99.9%のものを使用し、巻き取り式の真空蒸着装置を用い、チャンバーの到達真空度が $0.5 \times 10^{-4} \text{ torr}$ ($6.7 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)になるまで排気した後、膜厚が 100 nm となるまで真空蒸着を行った。真空加工時はガスの発生も無く、蒸着されたアルミニウムの蒸着金属膜の外観も鏡面状のものが得られた。

[0173] [比較例 2]

比較例1で得られたアルミニウム蒸着膜を形成したサンプルを、巻き取り式の真空蒸着装置を用い、チャンバーの到達真空度が $3.0 \times 10^{-5} \text{ torr}$ ($4.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)になるまで排気した後、酸素ガスをコーティングドラムの上流に、チャンバー内の圧力を $3.0 \times 10^{-4} \text{ torr}$ ($4.0 \times 10^{-2} \text{ Pa}$)に保って導入し、蒸発源の一酸化ケイ素をピアス型電子銃により、約 10 kw の電力で加熱して蒸着させ、コーティングドラム上を 120

m/minの速度で走行しながら、厚さが1 μ mの酸化ケイ素の防湿層を形成し、比較例2のサンプルを作製した。

[0174] [比較例3]

アルミニウムに代えて純度99.9%の銀を使用し、比較例1と同様の方法で100nmの膜厚で銀蒸着膜を形成した。更に銀蒸着膜の上に、比較例2と同様の方法にて、厚さが1 μ mの酸化ケイ素の防湿層を形成し、比較例3のサンプルを作製した。

[0175] [実施例1]

(無機酸化物粒子含有塗布液-1)

1Lのステンレスポットに純水400gを入れ、ウルトラタックス T25 デジタル (IKA社)を用いて6000rpmにて、酸化珪素(電気化学工業株式会社製 商品名: SFP-30M 平均粒径700nm) 600gを5分かけて添加し、その後30分間分散を行った。その後、1000gのMEKを添加し、バス温40°C、 2.0×10^2 torr (2.7×10^4 Pa)の減圧下にて残質量が800gとなるまでエバポレーターにより溶媒除去する操作を3回繰り返し、最後にMEKを200g加えて総質量を1000gとし、分散液-1を得た。次にテトラエトキシシラン($\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$)を20質量部と、フェニルトリエトキシシラン($\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$)を80質量部とをエチルアルコール100質量部に混合し、蟻酸を触媒として反応させ、酸性の溶液を得た。次に、その酸性溶液をトリエチルアミン($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$)によって中和し、中和溶液を得た。そして、中和溶液をメチルエチルケトンで溶剤置換し、樹脂不揮発分濃度60%、粘度400cpの樹脂溶液-1を得た。分散液-1の30gと樹脂溶液-1の70gを混合し、無機酸化物粒子塗布液-1を100g得た。

[0176] (実施例1の塗布サンプル作製)

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175 μ m)の片面側に、比較例1と同様の方法でアルミニウム蒸着膜を真空蒸着にて形成した。続いて、上記無機酸化物粒子含有塗布液-1を、

乾燥後の膜の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ となるようにバーコーティングし、ドライオーブンにて 150°C 、30分加熱乾燥し、実施例1のサンプルを作製した。

[0177] [実施例2]

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 $175\text{ }\mu\text{m}$ ）の片面側に、アルミニウムに代えて純度99.9%の銀を使用し、比較例1と同様の方法で 100 nm の膜厚で銀蒸着膜を形成した。続いて上記無機酸化物粒子含有塗布液-1を、乾燥後の膜の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ となるようにバーコーティングし、ドライオーブンにて 150°C 、30分加熱乾燥し、実施例2のサンプルを作製した。

[0178] [実施例3]

無機酸化物粒子含有塗布液-1に対して、酸化珪素を電気化学工業株式会社製 商品名：SFP-20M（平均粒径： 300 nm ）に替えた以外は全て同じ操作にて、無機酸化物粒子含有塗布液-2を得た。更に実施例2と同様の操作を行い、実施例3のサンプルを作製した。

[0179] [実施例4]

無機酸化物粒子含有塗布液-1に対して、酸化珪素をコアフロント株式会社製 商品名：sicastar（平均粒径： 70 nm ）に替えた以外は全て同じ操作にて、無機酸化物粒子含有塗布液-3を得た。更に実施例2と同様の操作にて、実施例4のサンプルを作製した。

[0180] [実施例5]

1Lのステンレスポットに酸化アルミニウムの水分散物（株式会社テツタニ製 商品名：NANOBYK-3600 平均粒径： 40 nm ）と 1000 g のMEKを添加し、バス温 40°C 、 $2.0\times 10^2\text{ torr}$ （ $2.7\times 10^4\text{ Pa}$ ）の減圧下にて残質量が 800 g となるまでエバポレーターにより溶媒除去する操作を3回繰り返し、最後にMEKを 200 g 加えて総質量を 1000 g とし、分散液を得た。この分散液の 30 g と樹脂溶液-1の 70 g を混合することで、無機酸化物粒子含有塗布液-4を調製した。更に実施例2と同様の操作にて、実施例5のサンプルを作製した。

[0181] [実施例 6]

無機酸化物粒子含有塗布液－１に対して、酸化珪素を平均粒径 50 nm の酸化チタンに替えた以外は全て同様の操作にて無機酸化物粒子含有塗布液－５を調製した。更に実施例 2 と同様の操作にて、実施例 6 のサンプルを作製した。

[0182] [実施例 7]

(応力緩和層塗布液－１の調製)

2 L のステンレスビーカーに 1000 g のシクロヘキサンを秤量し、マグネティックスターラーにて攪拌しながら、シクロオレフィンポリマー（日本ゼオン製 ZEONOR 1060R）を 200 g 添加し、完全に溶解したことを確認し、応力緩和層塗布液－１とした。

[0183] (実施例 7 のサンプル作製)

実施例 2 のサンプルの防湿層の上に、上記応力緩和層塗布液－１を、乾燥膜厚が 3 μ m となるように塗布した後に、ドライオーブンにて 75℃ 20 分乾燥し、実施例 7 のサンプルを得た。

[0184] [実施例 8]

実施例 7 の銀蒸着膜と反対面の PET 基材上に、上記無機酸化物粒子含有塗布液－３を、乾燥後の膜の厚さが 1 μ m となるようにバーコーティングし、ドライオーブンにて 150℃、30 分加熱乾燥し、更にその上から上記応力緩和層塗布液－１を、乾燥膜厚が 3 μ m となるように塗布した後に、ドライオーブンにて 75℃ 20 分乾燥し、実施例 8 のサンプルを得た。

[0185] [実施例 9]

無機酸化物粒子含有塗布液－１に対して、酸化珪素を平均粒径 20 nm の酸化亜鉛（堺化学工業社製 ナノファイン）に替えた以外は全て同様の操作にて、無機酸化物粒子含有塗布液－６を調製した。実施例 2 と同様の操作により銀蒸着膜の上に、上記無機酸化物粒子含有塗布液－６を用いて防湿層を形成した後、更に防湿層の上に、上記応力緩和層塗布液－１を乾燥膜厚が 3 μ m となるように塗布し、ドライオーブンにて 75℃ 20 分乾燥した。

[0186] 更に銀蒸着膜と反対面のPET基材上に、上記無機酸化物粒子含有塗布液-6を、乾燥後の膜の厚さが $1\mu\text{m}$ となるようにバーコーティングし、ドライオーブンにて 150°C 、30分加熱乾燥し、更にその上から上記応力緩和層塗布液-1を、乾燥膜厚が $3\mu\text{m}$ となるように塗布した後に、ドライオーブンにて 75°C 20分乾燥し、実施例9のサンプルを得た。

[0187] [実施例10]

無機酸化物粒子含有塗布液-1に対して、酸化珪素を平均粒径 40nm の酸化ジルコニウム（住友大阪セメント製）に替えた以外は全て同様の操作にて、無機酸化物粒子含有塗布液-7を調製した。実施例9と同様の操作により、基材の片側に銀蒸着膜を、基材の両側に防湿層と応力緩和層を形成し、実施例10のサンプルを得た。

[0188] （太陽光集光ミラーの作製）

厚さ 0.1mm で、たて 4cm ×よこ 5cm のステンレス（SUS304）板上に、上記サンプルを、厚さ $3\mu\text{m}$ の粘着層を介して貼り付け、太陽光反射用ミラーを作製した。

[0189] [評価]

上記で得た太陽光反射用ミラーについて、下記の方法により光線反射率及び耐候性、耐屈曲性の測定をそれぞれ行った。

[0190] <光線反射率測定>

島津製作所社製の分光光度計「UV265」に、積分球反射付属装置を取り付けたものを用い、基準板としては硫酸バリウム粉末を押し固めたものを用いた。評価は、人の目の感度が最も高い波長である 555nm における光線反射率について測定した。

[0191] <光線反射率の耐候性試験>

温度 85°C 、湿度 $85\%\text{RH}$ の条件で30日間放置後のフィルムミラーの反射率を、上記光線反射率測定と同様の方法により測定し、強制劣化前のフィルムミラーの反射率と強制劣化後のフィルムミラー反射率から、キセノンランプ照射前後における反射率の低下率を算出した。以下に耐候性試験の評

価基準を記す。

- [0192] 5 : 反射率の低下率が 5 % 未満
 4 : 反射率の低下率が 5 % 以上 10 % 未満
 3 : 反射率の低下率が 10 % 以上 15 % 未満
 2 : 反射率の低下率が 15 % 以上 20 % 未満
 1 : 反射率の低下率が 20 % 以上

<耐屈曲性試験>

理学工業（株）製ゲルボーフレックステスター装置を用いて、23℃、50%RH 雰囲気条件にてサンプルの屈曲試験を行ない、屈曲 10 回後に上記光線反射率の耐候性試験と同様の試験を実施した。

- [0193] 得られたフィルムミラーの内容を下記表 1 に、特性を評価した結果を下記表 2 に示す。

- [0194] [表1]

	蒸着金属種	無機酸化物膜			応力緩和層
		組成	形成方法	粒径	
比較例 1	アルミニウム	—	—	—	無し
比較例 2	アルミニウム	酸化珪素	蒸着(金属面側)	—	無し
比較例 3	銀	酸化珪素	蒸着(金属面側)	—	無し
実施例 1	アルミニウム	酸化珪素	塗布(金属面側)	700nm	無し
実施例 2	銀	酸化珪素	塗布(金属面側)	700nm	無し
実施例 3	銀	酸化珪素	塗布(金属面側)	300nm	無し
実施例 4	銀	酸化珪素	塗布(金属面側)	70nm	無し
実施例 5	銀	酸化アルミニウム	塗布(金属面側)	40nm	無し
実施例 6	銀	酸化チタン	塗布(金属面側)	50nm	無し
実施例 7	銀	酸化珪素	塗布(金属面側)	70nm	有り
実施例 8	銀	酸化珪素	塗布(両側)	70nm	有り
実施例 9	銀	酸化亜鉛	塗布(両側)	20nm	有り
実施例 10	銀	酸化シリコン	塗布(両側)	40nm	有り

- [0195]

[表2]

	光線反射率 %	耐候性 ランク	屈曲性 ランク
比較例 1	85	1	1
比較例 2	83	2	1
比較例 3	92	1	1
実施例 1	85	3	2
実施例 2	92	3	2
実施例 3	94	3	3
実施例 4	95	4	3
実施例 5	95	4	3
実施例 6	95	4	3
実施例 7	94	5	4
実施例 8	94	5	5
実施例 9	94	5	4
実施例 10	94	5	5

[0196] 表 2 に示した結果から明らかなように、本発明のフィルムミラーは、光線反射率が高い上に、耐候性及び屈曲性において優れていることが分かる。

符号の説明

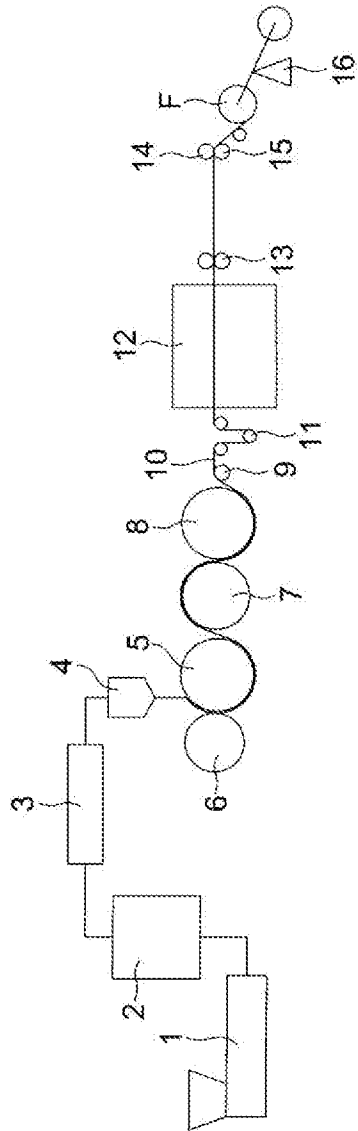
- [0197]
- 1 押出し機
 - 2 フィルター
 - 3 スタチックミキサー
 - 4 流延ダイ
 - 5 回転支持体（第 1 冷却ロール）
 - 6 挟圧回転体（タッチロール）
 - 7 回転支持体（第 2 冷却ロール）
 - 8 回転支持体（第 3 冷却ロール）
 - 9 剥離ロール
 - 10 フィルム
 - 11、13、14 搬送ロール
 - 12 延伸機
 - 15 スリッター
 - 16 巻き取り機

F 本発明に係るフィルム状樹脂基材

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂基材上に金属薄膜により形成された光反射層を有し、当該光反射層と同じ側で、当該光反射層に対して当該樹脂基材から遠い側に、無機酸化物膜から成る無機酸化物層を有するフィルムミラーであって、当該無機酸化物膜が、平均粒径が $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内の無機酸化物粒子を含有する塗膜で形成されたことを特徴とするフィルムミラー。
- [請求項2] 前記無機酸化物粒子が、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化チタン及び酸化ジルコニウムのうちのいずれかの化合物を含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] 前記金属薄膜が、銀を主成分とする薄膜であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のフィルムミラー。
- [請求項4] 前記無機酸化物層と隣接した応力緩和層を有することを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載のフィルムミラー。
- [請求項5] 前記光反射層を挟み込む位置関係において、前記樹脂基材の両側に、前記無機酸化物層を有することを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載のフィルムミラー。
- [請求項6] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載のフィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法であって、無機酸化物粒子を含有する無機酸化物膜から成る塗膜を $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲内の加熱温度で加熱処理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7] 請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載のフィルムミラー、又は請求項6に記載のフィルムミラーの製造方法により得られたフィルムミラーを用いた太陽光反射用ミラーであって、前記光反射層の光の入射側に対して反対面側に配置した粘着層を介して、基材上に当該フィルムミラーを貼り付けて形成されたことを特徴とする太陽光反射用ミラー。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/052729

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/08(2006.01)i, B32B9/00(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, B32B9/00, 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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2005-227469 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), entire text (Family: none)	1-7
Y	JP 2006-326971 A (Toray Industries, Inc.), 07 December 2006 (07.12.2006), entire text (Family: none)	1-7

☐

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
30 March, 2010 (30.03.10)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2010 (13.04.10)

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, B32B9/00(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, B32B9/00, 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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 2005-227469 A（旭硝子株式会社）2005.08.25, 全文（ファミリーなし）	1 - 7
Y	JP 2006-326971 A（東レ株式会社）2006.12.07, 全文（ファミリーなし）	1 - 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

3 0 . 0 3 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 4 . 2 0 1 0

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）

藤岡 善行

2 0

9 2 2 5

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