

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年5月3日(03.05.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/057005 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/08 (2006.01) *G02B 1/10* (2006.01)
F24J 2/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074227
- (22) 国際出願日: 2011年10月20日(20.10.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-240516 2010年10月27日(27.10.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社(KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2-9-70番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 熊谷 丈範 (KUMAGAI, Takenori) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2-9-70番地 コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所 (KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒

1620832 東京都新宿区岩戸町1-8番地 日交神楽坂ビル Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

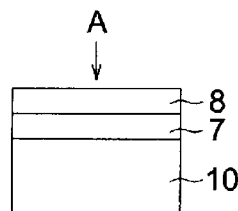
[続葉有]

(54) Title: FILM MIRROR FOR SOLAR POWER GENERATION PURPOSES, PROCESS FOR MANUFACTURING FILM MIRROR FOR SOLAR POWER GENERATION PURPOSES, AND REFLECTION DEVICE FOR SOLAR POWER GENERATION PURPOSES

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

[図2A]

FIG.2A



(57) Abstract: A film mirror for solar power generation purposes, comprising a resin base and a reflective layer arranged on the resin base, and characterized in that a stain-proof layer is provided as the outermost layer on the light incident side of the film mirror, wherein the stain-proof layer is composed of a chemically adsorptive monomolecular film which comprises a compound having at least an organic fluorinated ether group or an organic fluorinated polyether group and an alkoxysilyl group.

(57) 要約: 樹脂基材上に反射層を有する太陽熱発電用フィルムミラーにおいて、光入射側の最外層に少なくとも有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物を含む化学吸着単分子膜の防汚層が設けられていることを特徴とする太陽熱発電用フィルムミラー。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

太陽熱発電用フィルムミラー、太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法および太陽熱発電用反射装置

技術分野

[0001] 本発明は、太陽熱発電用フィルムミラー、太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法および太陽熱発電用フィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置に関する。

背景技術

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

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

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

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

[0006] 現在、太陽熱発電の反射鏡には、ガラスを基材としたミラーが用いられているが、質量が大きい、体積が大きい、輸送コストがかかる、設置が難しい、割れやすい等の問題がある。そこで、ガラスの代替として樹脂を用いた鏡

を用いれば、軽量化することができる上、割れる等の問題も発生しないため、鏡をフィルム化した製品であるフィルムミラーが注目されている。

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

[0008] 一方、太陽熱発電は砂漠地帯に建設されることが多いため、ミラー表面に砂埃が付着して反射率が低下する。そして結果的に発電効率が低下するため、ミラーの汚れが大きな問題として認識されている。実際、カルフォルニアにある太陽熱発電プラントでは、ミラーの反射率が1ヵ月で20%以上も落ちたことが観測されている。また、ミラーの反射率が1%低下すると\$185,000/yearの損失を生むことが報告されている。現状では2週間～2ヵ月に1回程度の頻度で、ミラーにイオン交換水を吹き付けて洗浄しているが、1回の洗浄コストが\$0.01/m²程度とすると、プラント全体のミラーを洗浄する場合、\$1,000～\$20,000と莫大な費用がかかる。また、これに加えて、年に数回ブラシでミラーを擦り洗いするため、ミラーの表面硬度も要求される（非特許文献1参照）。つまり、フィルムミラーの現状の課題として、最表面にハードコート性と防汚性の両方の機能を備えていることが必要とされている。

[0009] そこで、砂漠で汚れが付着する原因を我々が調査した。砂漠の汚れは、通

常の汚れとは異なり、強固な砂の膜を形成することが分かった。これは、砂がミラー表面に大量に降り積もり、さらに朝と夜の温度差が大きいことから発生する結露がミラー表面に付着し、砂粒子同士が水分中で凝集し、さらに大気中の汚染物質と反応して、不溶性の塩を生成することで、砂の膜を形成すると考えられる。このような結果から、汚れの付着は水分が大きく関与していることが分かる。以上のことを踏まえて、表面を親水性もしくは撥水性にする防汚法が考えられる。表面が親水性であれば、水が濡れ広がり、表面に付着した汚れが洗い流されるといわれているが、汚れには不溶性成分が含まれるため、水で洗浄した後でも、砂が表面に残り、砂の膜を残る。これが長期間続くと、厚い砂の膜が形成され、表面の親水機能が砂で覆われて、親水性が発現できず、防汚性が失われると考えられる。一方、撥水性の場合、砂が付着しても、朝方に発生する結露水が発生しても、砂を巻き込みながら転がり落ちるため、砂の水に対する溶解性に関わらず、ゴミを巻き込んで落とす機能があると考えられる。つまり、フィルムミラーの表面防汚膜として、撥水表面の方が、砂漠における防汚性は高く、少ない洗浄コストで、反射率が高い状態を長期間維持することができ、プラントの発電効率を向上させることができると考えられる。

[0010] 特許文献1では、太陽熱発電用フィルムミラーを報告しているが、最表層に比較的硬度の低いアクリル層を設けているため、傷つきやすい構成になっている。

特許文献2では、親水基を有するハードコートにケイ素含有フッ素系化合物から構成される防汚層が提案されているが、特に耐候性が向上させるような工夫は何もされていない。

特許文献3では、紫外線硬化型多官能アクリル樹脂系ハードコートに紫外線吸収剤を添加して耐候性を向上させているが、樹脂系はもともと紫外線に対する耐久性が低く、十分な防汚性は得られないと考えられる。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特表2009-520174号公報

特許文献2：特開2004-250474号公報

特許文献3：特開2010-106061号公報

非特許文献

[0012] 非特許文献1：Final report on the operation and maintenance improvement program for concentrating solar power plants. Printed June 1999, Gilbert E. Cohen, David W. Kearney, Gregory J. Kolb

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 太陽熱発電用フィルムミラーは、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することができる特徴があるが、砂漠のように砂塵によるフィルムミラー表面の汚染が激しく、ほとんど雨が降らない環境に長期間設置すると、正反射率が低下する。このような場合は、汚染をブラシなどで洗い流すことにより正反射率が一部回復するが、洗浄により表面に傷が付き、初期の状態より正反射率が低下する。

本発明の目的は、耐傷性、防汚性に優れ、過酷な環境に長期間設置しても、太陽光に対して良好な正反射率を長期間保ち続けることができる耐候性の優れた太陽熱発電用フィルムミラー、太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法、および太陽熱発電用フィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

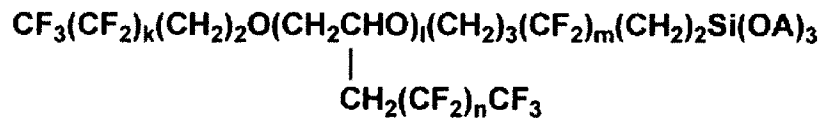
[0015] 1. 樹脂基材上に反射層を有する太陽熱発電用フィルムミラーにおいて、光入射側の最外層に少なくとも有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素

ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物を含む化学吸着単分子膜の防汚層が設けられていることを特徴とする太陽熱発電用フィルムミラー。

[0016] 2. 前記有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物が、下記一般式 (A) または (B) であることを特徴とする前記 1 に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。

[0017] [化1]

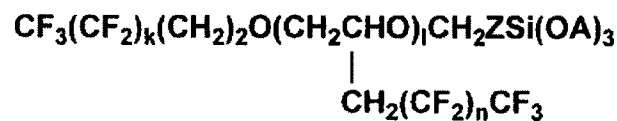
一般式(A)



[0018] (式中、Aはアルキル基を表す。kは10～50000、lは1～1000、mは1～1000、nは1～100の整数を表す。)

[0019] [化2]

一般式(B)



[0020] (式中、Aはアルキル基を表す。Zは直鎖状の官能基で $(\text{CH}_2)_m$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m$ 、または $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2)$ を表し、kは10～50000、lは1～1000、mは1～1000、nは1～100の整数を表す。)

[0021] 3. 光入射側から2層目の層としてハードコート層を有することを特徴とする前記 1 又は 2 に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。

[0022] 4. 前記ハードコート層が無機物から構成されることを特徴とする前記 3 に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。

- [0023] 5. 前記ハードコート層がポリシラザンを塗布製膜し、加熱硬化した膜からなることを特徴とする前記3又は4に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [0024] 6. 光入射面から前記反射層の間の層中に紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記1～5の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [0025] 7. 前記ハードコート層に紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記3～6の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [0026] 8. 前記ハードコート層に酸化防止剤を含有することを特徴とする前記3～7の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [0027] 9. 前記反射層が銀で形成されていることを特徴とする前記1～8の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [0028] 10. 前記反射層の光入射側に、腐蝕防止層を有することを特徴とする前記1～9の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [0029] 11. 前記1～10の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラーを製造する製造方法であって、前記銀反射層を蒸着によって形成することを特徴とする太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法。
- [0030] 12. 前記1～10の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラーを、粘着層を介し反射装置用の基材に貼りつけて形成したことを特徴とする太陽熱発電用反射装置。

発明の効果

- [0031] 本発明により、耐傷性、防汚性に優れ、過酷な環境に長期間設置しても、太陽光に対して良好な正反射率を長期間保ち続けることができる耐候性の優れた太陽熱発電用フィルムミラー、太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法および太陽熱発電用フィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置を提供することができた。

図面の簡単な説明

- [0032] [図1]反射鏡の層構成の一例。
[図2A]表面鏡の層構成の一例。

[図2B]裏面鏡の層構成の一例。

[図3A]比較例 1 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図3B]比較例 2 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4A]実施例 1 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4B]実施例 2 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4C]実施例 3 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4D]実施例 4 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4E]実施例 5 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4F]実施例 6 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

[図4G]実施例 7 の太陽熱発電用フィルムミラーの層構成。

発明を実施するための形態

[0033] 本発明の一態様にかかる太陽熱発電用フィルムミラーは、樹脂基材上に反射層を有する太陽熱発電用フィルムミラーにおいて、光入射側の最外層に少なくとも有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテルとアルコキシシリル基とを有する化合物を含む化学吸着単分子膜の防汚層が設けられていることを特徴とする。このような構成上の特徴は、請求項 1 から請求項 12 までの請求項に係る発明に共通する主な技術的特徴である。なお、前記太陽熱発電用フィルムミラーは、裏面鏡と表面鏡の形態がある。裏面鏡は、太陽光入射側と銀反射層の間に $10\mu\text{m}$ 以上の樹脂基材を有する形態であり、表面鏡は、太陽光入射側と銀反射層の間に $10\mu\text{m}$ 以上の樹脂基材を有しない形態である。

[0034] 砂漠では、通常的地域で観察されるような汚れとは異なり、砂の付着による汚れが大きい。また、昼夜の温度差が大きいことで発生する結露水により砂汚れが水中で凝集反応を促進し、さらに不溶性の塩が生成し、強固にミラー表面に付着する。このような現象から太陽熱発電用フィルムミラーには、表面に砂汚れが付着しにくくなる防汚処理が必要である。防汚膜として、表面が親水性と撥水性を示すものがあるが、我々が鋭意研究を重ねた結果、長期砂漠地域に放置した場合、表面が親水性だと結露水が防汚層全体を覆い、

それが日中にかけて乾燥すると、水中に溶け込んでいた砂が、薄い膜が形成し、表面の防汚層を覆い、親水性防汚層が発現しにくくなることが分かった。それに対して、表面が撥水性であれば、発生した結露水が表面から転がり落ちる中で、付着した砂汚れを巻き込み、取り去る効果がある。そのため、砂漠のような地域で防汚層を付与する場合は、表面が撥水性を示す方が効果的であることが分かった。また、表面が撥水性を示すだけでは、長期間高い反射率を維持することができない。定期的にミラー表面を水やブラシで洗浄する必要があり、表面に耐傷性を備えている必要がある。さらに、長期間太陽光に暴露されること、フィルムの各層の中でも太陽光に最も近く位置すること、反射層があるため、太陽光が倍の行程を通ること等の理由により、高い耐候性が必要とされる。つまり、太陽熱発電用フィルムミラーの最表層には、防汚性・耐傷性・耐候性の3機能を併せ持つ必要があると考えられる。

[0035] 本発明では、有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物を含む化学吸着単分子を用いることによって、高い防汚性と耐候性が得られる。これは、以下の理由により高い防汚性と耐候性が得られると考えられる。本特許でいう化学吸着単分子化合物とは、一分子中に機能部位、鎖部位、反応部位に分かれた分子で、下地の官能基と化学結合を形成し、機能部位が膜表面に配向するような膜を形成し、膜表面の機能性を発揮する。下地近傍においてのみ、化学結合が形成されるため、膜は一分子分の厚さ（数 nm）しか形成されない。このような分子で防汚膜を形成した場合、非常に薄い防汚層が形成されるため、紫外線によるダメージを最小限まで抑えられる。また、本分子がハードコート表面の水酸基と反応し、紫外線による傷害のほとんどないシラノール結合を形成するため、紫外線によるダメージが非常に小さい。また、防汚層の下にハードコート層を有する好ましい態様においては、ハードコート表面の水酸基を多く生成し、さらにシラノール結合を促進するような処理を施すことによって、非常に密な防汚膜を形成することができるため、高い防汚性が得られる。

[0036] 前記ハードコートとして、表面が水の接触角 70° 以下の親水性を示すも

のが好ましく、より好ましくは、水の接触角 35° 以下が好ましい。また、無機ハードコートであれば、硬度、耐候性が高い上に、親水性であることから、前記化学吸着単分子防汚膜を形成しやすく、構成として好ましい。より好ましくは、ハードコート中に紫外線吸収剤を含有することが好ましく、さらに酸化防止剤を含有すればなお好ましい。

[0037] また、前記腐蝕防止層が、銀吸着性腐蝕防止剤（銀に対する吸着性基を有する腐蝕防止剤）を含有することが好ましい。また、該腐蝕防止剤が、酸化防止剤であることも好ましい。

[0038] 前記腐蝕防止層の表面側（光入射側）に、ガスバリア層を有する構成とすることが好ましい。さらに前記腐蝕防止層の表面側に、紫外線吸収剤層を有する構成とするか、又は前記銀反射層の表面側に設けられた構成層のうちいずれか一層に、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。

[0039] 前記太陽熱発電用フィルムミラーを製造するフィルムミラーの製造方法としては、前記銀反射層を銀蒸着によって形成する工程を有する態様の製造方法であることが好ましい。

[0040] 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。

[0041] （太陽熱発電用フィルムミラーの構成概要）

本発明の太陽熱発電用フィルムミラーの構成部材である反射フィルムの構成の一例を図 1 を用いて説明する。また、太陽熱発電用フィルムミラーの構成概要を図 2 A、図 2 B を用いて説明する。

[0042] 反射フィルム 10 は、樹脂基材 1 上に銀反射層 3 が設けられたフィルムであって、構成層として、紫外線吸収層 5、腐蝕防止層 4、腐蝕防止層 2 を設けることも好ましい態様である。より好ましくは、ガスバリア層 6 が紫外線吸収層 5 上に形成されることが好ましい。

[0043] 太陽熱発電用フィルムミラーに関し、図 2 A は表面鏡の構成の一例を示し、太陽光入射面と銀反射面の間に $10\ \mu\text{m}$ 以上の厚い樹脂層が存在しない構成を示す。図 2 B は裏面鏡の構成の一例を示し、太陽光入射面と銀反射面の

間に $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚い樹脂層が存在する構成を示す。図 2 B において、樹脂基材 1' は例えば $10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さの樹脂層を示す。本発明の構成は、表面鏡および裏面鏡のどちらでも有効である。

この太陽熱発電用フィルムミラーは、ハードコート層 7 を備え、光入射側の最外層には、防汚層 8 が設けられている。

[0044] (防汚層)

本発明に係る防汚層は、請求項 1 に記載のように、有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物（以下、化学吸着単分子化合物ともいう）を含む化学吸着単分子を有することを特徴とする。

[0045] 上記化学吸着単分子化合物としては、例えば、信越化学社製 KBM7803（ヘプタデカトリフルオロデシルトリメトキシシラン）、KBM7103（トリフルオロプロピルトリメトキシシラン）、オプツール（ダイキン工業社製）、フロロテクノロジー社製 FG-5020 などが市販品として挙げることができる。

[0046] また、前記化学吸着単分子化合物の中でも、シラン化合物中のフルオロアルキル基が、Si 原子 1 つに対し、1 つ以下の割合で Si 原子と結合されており、残りは加水分解性基もしくはシロキサン結合基であるシラン化合物が好ましい。

[0047] ここでいう加水分解性の基としては、例えばアルコキシ基等の基であり、加水分解によりヒドロキシル基となり、それにより化学吸着単分子化合物は重縮合物を形成する。

[0048] 例えば、上記シラン化合物は水と（必要なら酸触媒の存在下）、副生するアルコールを留去しながら、通常、室温～ 100°C の範囲で反応させる。これによりアルコキシシランは（部分的に）加水分解し、一部縮合反応が起こり、ヒドロキシル基を有する加水分解物として得ることができる。加水分解、縮合の程度は、反応させる水の量により適宜調節することができるが、本発明においては、防汚処理に用いるシラン化合物溶液に積極的に水は水を添加

せず、調製後、主として乾燥時に、空気中の水分等により加水分解反応を起こさせるため溶液の固形分濃度を薄く希釈して用いることが好ましい。

[0049] 上記化学吸着単分子化合物を、防汚層形成用組成物として用いて、これを基材フィルム上に塗布し、加水分解、重縮合を基材上で進行させることで、撥水性の性質を基材フィルム表面に付与する、本発明に係わる防汚層を基材上に形成することができる。

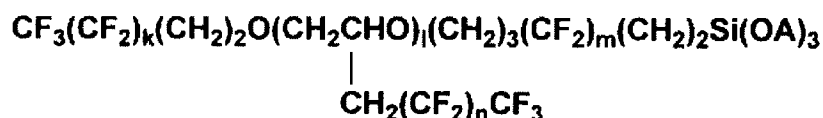
[0050] 上記化学吸着単分子化合物の塗設する方法としては、スピンコート塗布、ディップ塗布、エクストルージョン塗布、ロールコート塗布スプレー塗布、グラビア塗布、ワイヤーバー塗布、エアナイフ塗布等、特に制限されないが、シランカップリング剤を溶剤で希釈し、その中に樹脂もしくは樹脂積層体を浸漬して塗布するディップコート法が簡便であり好ましい。

[0051] 本特許でいう単分子膜とは、自己組織化単分子膜（（Self-Assembled Monolayer (SAM)）に代表されるような物質であり、分子中の一官能基が基板と化学結合を形成し、その他の部分は分子間で化学結合を形成せず、一分子分の厚みの膜しか形成されないものである。

[0052] 好ましくは、前記防汚層形成用組成物において、前記有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化学吸着単分子化合物は、下記一般式（A）または一般式（B）で表される化合物であることが好ましい。

[0053] [化3]

一般式(A)

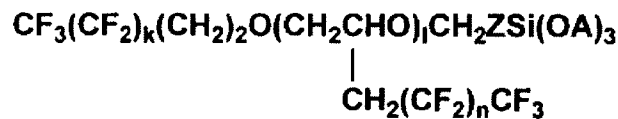


[0054] （式中、Aはアルキル基を表す。kは10～50000、lは1～1000、mは1～1000、nは1～100の整数を表す。）

[0055]

[化4]

一般式(B)



[0056] (式中、Aはアルキル基を表す。Zは直鎖状の官能基で $(\text{CH}_2)_m$ 、 $\text{O}(\text{CH}_2)_m$ 、または $(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_m\text{O}(\text{CH}_2)$ を表し、kは10～50000、lは1～1000、mは1～1000、nは1～100の整数を表す。)

前記一般式(A)で表される化合物中、Aは炭素原子数3つ以下であり炭素と水素のみからなるアルキル基、例えば、メチル、エチル、イソプロピル等の基が好ましい。

[0057] これら本発明において好ましく用いられる化学吸着単分子化合物としては、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{OC}_3\text{H}_7$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCH}_3(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}(\text{CH}_2)_2\text{OCONH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)$

$(OC_2H_5)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(CH_3)(OC_3H_7)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(C_2H_5)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(C_2H_5)(OC_3H_7)_2$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OC_2H_5)_2$ 、 $CF_3(CH_2)_2Si(CH_3)(OC_3H_7)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(CH_3)(OC_3H_7)_2$ 、 $CF_3(CF_2)_2O(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OC_3H_7)$ 、 $C_7F_{15}CH_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_8F_{17}SO_2O(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_8F_{17}(CH_2)_2OCHO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ などが挙げられるが、この限りでない。

[0058] 本発明の防汚層形成用組成物においては、酸を添加してpHを5.0以下に調整し用いることが好ましい。酸は前記シラン化合物の加水分解を促し、重縮合反応の触媒として作用するので、基材表面にシラン化合物の重縮合膜の形成を容易にし、防汚性を高めることができる。pHは1.5～5.0の範囲が良く、1.5以下では溶液の酸性が強すぎて、容器や配管をいためる恐れがあり、5以上では反応が進行しにくい。好ましくはpH2.0～4.0の範囲である。

[0059] 本発明においては、防汚処理に用いるシラン化合物溶液に積極的に水は添加せず、調製後、主として乾燥時に、空気中の水分等により加水分解反応を起こさせる。そのために溶液の固形分濃度を希釈したところで用いる。処理液に水を添加しすぎると、その分ポットライフが短くなる。

[0060] 本発明においては硫酸、塩酸、硝酸、次亜塩素酸、ホウ酸、フッ酸。好ましくは塩酸、硝酸等の無機酸のほか、スルホ基（スルホン酸基ともいう）またはカルボキシル基を有する有機酸、例えば、酢酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、メチルスルホン酸等が用いられる。有機酸は1分子内に水酸基とカルボキシル基を有する化合物であればいい。好ましくは、例えば、クエン酸または酒石酸等のヒドロキシジカルボン酸が用いられる。また、有機酸は水溶性の酸であることが更に好ましく、例

例えば上記クエン酸や酒石酸の他に、レブリン酸、ギ酸、プロピオン酸、リンゴ酸、コハク酸、メチルコハク酸、フマル酸、オキサロ酢酸、ピルビン酸、2-オキソグルタル酸、グリコール酸、D-グリセリン酸、D-グルコン酸、マロン酸、マレイン酸、シュウ酸、イソクエン酸、乳酸等が好ましく用いられる。また、安息香酸、ヒドロキシ安息香酸、アトロバ酸等も適宜用いることができる。

[0061] 添加量は、前記シラン化合物の部分加水分解物100質量部に対して0.1質量部～10質量部、好ましくは0.2質量部～5質量部がよい。また、水の添加量については部分加水分解物が理論上100%加水分解し得る量以上であればよく、100%～300%相当量、好ましくは100%～200%相当量を添加するのがよい。

[0062] このようにして得られた防汚層用の塗布組成物は極めて安定である。

[0063] 本発明に係わる防汚処理方法においては、このように得られた前記防汚層用の塗布組成物を基材フィルム上に均一に塗布して、防汚層を形成する。塗布方法としては、何れの方法でもよく、通常のディップコーター、グラビアコーター、リバースロールコーター、押し出しコーター等を用いる方法が挙げられる。また、より防汚層の防汚機能や膜付き、その他の物性をより良好なものにするために、紫外線照射、加熱処理、プラズマ処理等を行ってもよい。

[0064] また、防汚層用の塗布組成物調製後、熟成工程を設けることより、有機珪素化合物の加水分解、縮合による架橋が充分に進み、得られた被膜の特性が優れたものとなる。熟成は、前記化学吸着単分子化合物を溶解し、pH等を調整して、調製した塗布組成物溶液を放置すればよい。放置する時間は、上述の架橋が所望の膜特性を得るのに十分な程度進行する時間である。具体的には用いる触媒の種類にもよるが、硝酸では室温で1時間以上、酢酸では数時間以上、8時間～1週間程度で充分であり、通常3日前後である。熟成温度は熟成時間に影響を与え、極寒地では20℃付近まで加熱する手段をとった方がよいこともある。一般に高温では熟成が早く進むが、100℃以上に

加熱するとゲル化が起こるので、せいぜい50～60℃までの加熱が適切である。

[0065] フッ素含有のシラン化合物を基材フィルムに適用することによって、防汚層の低屈折率化及び撥水・撥油性付与の点で好ましいのみでなく、耐傷性が高く、またフィルム同士のブロッキングに特に優れるという効果がある。

[0066] 本発明においては、前記化学吸着単分子化合物、フッ素を含まない有機溶媒溶液に、更に、アルコキシシラン、アルキルアルコキシシランを添加して成した組成物を用いると更に好ましい。

[0067] これらのフッ素を含有しないアルコキシシラン、アルキルアルコキシシランの例としては、公知のいずれのシラン化合物でもよいが、代表的な例を以下に挙げる。

[0068] これらの例としては、テトラアルコキシシラン（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等）、アルキルトリアルコキシシラン（メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン等）、ジアルキルジアルコキシシラン等が挙げられる。

[0069] これらのアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン類は、前記防汚層用の塗布組成物調製の際に、前記フッ素を含有のシラン化合物に加えて、前記0.01～15質量%の範囲で混合して用いればよく、同様に加水分解、縮合することで、前記フッ素を含有のシラン化合物と共に重縮合した一体となった膜を形成する。

[0070] これらのアルコキシシラン、アルキルアルコキシシラン類を前記フッ素を含有のシラン化合物と混合して用いることで、膜強度を高め、耐傷性や重ねたときのブロッキング防止に更に効果がある。

[0071] <接触角試験>

JIS-R3257に基づいて、接触角計DM300（協和界面化学）を用いて測定した。水を3 μ L滴下してフィルムミラーの（防汚層の）表面の接触角を測定した。

[0072] （ハードコート層）

本発明においては、光入射側から２層目にハードコート層を有することが好ましい。前述したように、化学吸着単分子化合物とハードコート表面の水酸基と反応し、非常に緻密な防汚膜を形成することができる。

[0073] ハードコート層の形成材料としては、親水性基を有し、かつ、透明性と適度な硬度と機械的強度とがあれば、特に限定されるものではない。電子線や紫外線の照射により硬化する樹脂や熱硬化性の樹脂等を使用でき、特にアルコキシシラン系化合物の部分加水分解オリゴマーからなる熱硬化型シリコン系ハードコート、熱硬化型のポリシロキサン樹脂からなるハードコート又は不飽和基を有するアクリル系化合物からなる紫外線硬化型アクリル系ハードコート、熱硬化型無機材料であることが好ましい。また、ハードコート層には、後述する酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0074] 該ハードコート層として用いることができる材料として、水性コロイダルシリカ含有アクリル樹脂（特開２００５－６６８２４号公報）、ポリウレタン系樹脂組成物（特開２００５－１１０９１８号公報）、水性シリコン化合物をバインダーとして用いた樹脂膜（特開２００４－１４２１６１号公報）、酸化チタン等の光触媒性酸化物含有シリカ膜もしくはアルミナ、アスペクト比の高い酸化チタンもしくは酸化ニオブなどの光触媒膜（特開２００９－６２２１６）、光触媒含有フッ素樹脂コーティング（ピアレックス・テクノロジーズ社）、有機／無機ポリシラザン膜、有機／無機ポリシラザンに親水化促進剤（ＡＺエレクトロニクス社）を用いた膜、等が挙げられる。この中でも、表面が親水性を示すハードコートの方が、該防汚層を形成しやすく、防汚性・耐候性の観点から有利であるため、ハードコート層が無機物から構成されることが好ましい。

[0075] 熱硬化型シリコン系ハードコート層には公知の方法によって合成したアルコキシシラン化合物の部分加水分解オリゴマーを使用できる。その合成方法の１例は以下の通りである。まずアルコキシシラン化合物としてテトラメトキシシラン、又はテトラエトキシシランを用い、これを塩酸、硝酸等の酸触媒の存在下に所定量の水を加えて、副生するアルコールを除去しながら室温

から80℃で反応させる。この反応によりアルコキシシランは加水分解し、更に縮合反応により一分子中にシラノール基又はアルコキシ基を2個以上有し、平均重合度4～8のアルコキシシラン化合物の部分加水分解オリゴマーが得られる。次にこれに酢酸、マレイン酸等の硬化触媒を添加し、アルコール、グリコールエーテル系の有機溶剤に溶解させて熱硬化型シリコン系ハードコート液が得られる。そしてこれを通常の塗料における塗装方法により透明プラスチック成型品の外面に塗布し、80～140℃の温度で加熱硬化することによってハードコート塗膜を形成させる。但しこの場合、プラスチック成型品の熱変形温度以下での硬化温度の設定が前提となる。

[0076] 上記のテトラアルコキシシランの代わりにジ（アルキルまたはアリール）ジアルコキシシラン、並びに／或いはモノ（アルキルまたはアリール）トリアルコキシシランを使用することにより、同様にポリシロキサン系ハードコートを製造することが可能である。

[0077] 紫外線硬化型アクリル系ハードコート塗膜には、不飽和基を有するアクリル系化合物として、例えばペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールテトラ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート混合物等を使用することができ、これにベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾフェノン等の光重合開始剤を配合して用いる。そしてこれを透明プラスチック成型品の外面に塗布し、紫外線硬化することによってハードコート塗膜が形成される。

[0078] 該ハードコートの表面処理によって、親水性を促すことは好ましい。例えば、コロナ処理（特開平11-172028）、プラズマ表面処理、紫外線・オゾン処理、表面突起物形成（2009-226613）、表面微細加工処理などを挙げることができる。

[0079] 作製方法としては、グラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法等、従来公知のコーティング方法が使用できる。

[0080] 該ハードコート層が無機物からなる場合、例えば酸化シリコン、酸化アル

ミニウム、窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化ランタン、窒化ランタン等の場合は、真空製膜法により製膜することができる。該真空製膜法としては、例えば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法などがある。

[0081] 該ハードコート層が無機物の場合、ポリシラザンを塗布製膜し、加熱硬化した膜からなることが好ましい。前記前駆体が、ポリシラザンを含有する場合は、下記式(1)で表されるポリシラザン及び有機溶剤中に必要に応じて触媒を含む溶液を塗布し、この溶剤を蒸発させて除去し、それによって樹脂基材上に0.05～3.0 μmの層厚を有するポリシラザン層を残し、そして、水蒸気を含む雰囲気中で酸素、活性酸素、場合によっては、及び窒素の存在下に、上記のポリシラザン層を、局所的加熱することによって、当該樹脂基材上にガラス様の透明な被膜を形成する方法を採用することが好ましい。

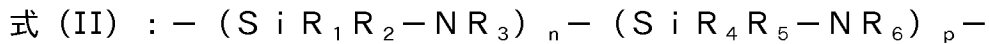
[0082] 式(1)：
$$-(SiR_1R_2-NR_3)_n-$$

(式中、 R_1 、 R_2 、及び R_3 は、同一か又は異なり、互いに独立して、水素、あるいは場合によっては置換されたアルキル基、アリール基、ビニル基又は(トリアルコキシシリル)アルキル基、好ましくは水素、メチル、エチル、プロピル、*i*so-プロピル、ブチル、*i*so-ブチル、*tert*-ブチル、フェニル、ビニル又は3-(トリエトキシシリル)プロピル、3-(トリメトキシシリルプロピル)からなる群から選択される基を表し、この際、 n は整数であり、そして n は、当該ポリシラザンが150～150,000 g/モルの数平均分子量を有するように定められる。)

触媒としては、好ましくは、塩基性触媒、特にN,N-ジエチルエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリエチルアミン、3-モルホリノプロピルアミン又はN-複素環式化合物が使用される。触媒濃度は、ポリシラザンを基準にして通常0.1～10モル%、好ましくは0.5～7モル%の範囲である。

[0083] 好ましい態様の一つでは、 R_1 、 R_2 及び R_3 のすべてが水素原子であるパーヒドロポリシラザンを含む溶液が使用される。

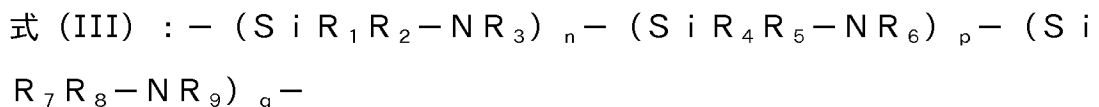
[0084] さらに別の好ましい態様の一つでは、本発明によるコーティングは、次式 (II) の少なくとも一種のポリシラザンを含む。



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

[0085] 特に好ましいものは、 R_1 、 R_3 及び R_6 が水素を表し、そして R_2 、 R_4 及び R_5 がメチルを表す化合物、 R_1 、 R_3 及び R_6 が水素を表し、そして R_2 、 R_4 がメチルを表し、そして R_5 がビニルを表す化合物、 R_1 、 R_3 、 R_4 及び R_6 が水素を表し、そして R_2 及び R_5 がメチルを表す化合物である。

[0086] また、次式 (III) の少なくとも一種のポリシラザンを含む溶液も同様に好ましい。



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

[0087] 特に好ましいものは、 R_1 、 R_3 及び R_6 が水素を表し、そして R_2 、 R_4 、 R_5 及び R_8 がメチルを表し、 R_9 が（トリエトキシシリル）プロピルを表し、そして R_7 がアルキル又は水素を表す化合物である。

[0088] 溶剤中のポリシラザンの割合は、一般的には、ポリシラザン1～80質量%、好ましくは5～50質量%、特に好ましくは10～40質量%である。

- [0089] 溶剤としては、特に、水及び反応性基（例えばヒドロキシル基又はアミン基）を含まずそしてポリシラザンに対して不活性の有機系で好ましくは非プロトン性の溶剤が好適である。これは、例えば、脂肪族又は芳香族炭化水素、ハロゲン炭化水素、エステル、例えば酢酸エチル又は酢酸ブチル、ケトン、例えばアセトン又はメチルエチルケトン、エーテル、例えばテトラヒドロフラン又はジブチルエーテル、並びにモノー及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（ジグリム類）又はこれらの溶剤からなる混合物である。
- [0090] 上記ポリシラザン溶液の追加の成分は、塗料の製造に慣用されているもののような更に別のバインダーであることができる。これは、例えば、セルロースエーテル及びセルロースエステル、例えばエチルセルロース、ニトロセルロース、セルロースアセテート又はセルロースアセトブチレート、天然樹脂、例えばゴムもしくはロジン樹脂、又は合成樹脂、例えば重合樹脂もしくは縮合樹脂、例えばアミノプラスト、特に尿素樹脂及びメラミンホルムアルデヒド樹脂、アルキド樹脂、アクリル樹脂、ポリエステルもしくは変性ポリエステル、エポキシド、ポリイソシアネートもしくはブロック化ポリイソシアネート、又はポリシロキサンである。
- [0091] 当該ポリシラザン調合物の更に別の成分は、例えば、調合物の粘度、下地の濡れ、成膜性、潤滑作用又は排気性に影響を与える添加剤、あるいは無機ナノ粒子、例えば SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 又は Al_2O_3 であることができる。
- [0092] 形成される被膜の厚さは、 $10\text{ nm} \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内にすることが好ましい。
- [0093] このようにして用いたポリシラザンハードコートは、酸素、水蒸気バリア膜としても用いることができる。
- [0094] 前記ハードコート層は、屈曲性があり、反りが生じないことが好ましい。上記最表層は、密な架橋構造を形成する場合があります、その場合フィルムが反り曲がる場合や屈曲性がなく、クラックが入りやすいような場合があります、取

り扱いが困難になる。このような場合、組成中の無機物の量を調整するなど、柔軟性があり、平面性が得られるように設計することが好ましい。

[0095] (ガスバリア層)

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

[0096] 当該ガスバリア層の防湿性としては、40℃、90%RHにおける水蒸気透過度が、 $1\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、好ましくは $0.5\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、更に好ましくは $0.2\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下となるように当該ガスバリア層の防湿性を調整することが好ましい。また、酸素透過度としては、測定温度23℃、湿度90%RHの条件下で、 $0.6\text{ ml/m}^2/\text{day/atm}$ 以下であることが好ましい。

[0097] 本発明に係るガスバリア層に関しては、その形成方法において特に制約は無いが、無機酸化物の前駆体を塗布した後に、塗布膜を加熱及び／又は紫外線照射により、無機酸化物膜を形成する方法が好ましく用いられる。

[0098] 〈無機酸化物〉

前記無機酸化物は、前記有機金属化合物を原料とするゾルから局所的加熱により形成されたものであることを特徴とする。したがって、有機金属化合物に含有されているケイ素(Si)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、タンタル(Ta)、亜鉛(Zn)、バリウム(Ba)、インジウム(In)、スズ(Sn)、ニオブ(Nb)等の元素の酸化物であることを特徴とする。

[0099] 例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム等である。これらのうち、好ましくは、酸化ケイ素である。

[0100] 本発明において、無機酸化物を形成する方法としては、いわゆるゾルゲル法またはポリシラザン法を用いることが好ましい。該ゾルゲル法は無機酸

化物の前駆体である有機金属化合物から無機酸化物を形成する方法であり、ポリシラザン法は無機酸化物の前駆体であるポリシラザンから無機酸化物を形成する方法である。

[0101] 〈無機酸化物の前駆体〉

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

[0102] 〈有機金属化合物〉

前記有機金属化合物は、ケイ素 (S i)、アルミニウム (A l)、リチウム (L i)、ジルコニウム (Z r)、チタン (T i)、タンタル (T a)、亜鉛 (Z n)、バリウム (B a)、インジウム (I n)、スズ (S n)、ランタン (L a)、イットリウム (Y)、及びニオブ (N b) のうちの少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。特に、当該有機金属化合物が、ケイ素 (S i)、アルミニウム (A l)、リチウム (L i)、ジルコニウム (Z r)、チタン (T i)、亜鉛 (Z n)、及びバリウム (B a) のうちの少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。さらに、ケイ素 (S i)、アルミニウム (A l)、及びリチウム (L i) のうちの少なくとも一つの元素を含有することが好ましい。

[0103] 該有機金属化合物としては、加水分解が可能なものであればよく、特に限定されるものではないが、好ましい有機金属化合物としては、金属アルコキシドが挙げられる。

[0104] 前記金属アルコキシドは、下記式 (IV) で表される。

[0105] 式 (IV) : $MR^2_m(OR^1)_{n-m}$

前記式 (IV) において、Mは、酸化数 n の金属を表す。R¹ 及び R² は、各々独立に、アルキル基を表す。m は、0 ~ (n - 1) の整数を表す。R¹ 及び R² は、同一でもよく、異なってもよい。R¹ 及び R² としては、炭素原子 4 個以下のアルキル基が好ましく、例えば、メチル基 CH₃。(以下、Me で表

す。)、エチル基 C_2H_5 (以下、E tで表す)、プロピル基 C_3H_7 (以下、P rで表す。)、イソプロピル基i - C_3H_7 (以下、i - P rで表す。)、ブチル基 C_4H_9 (以下、B uで表す)、イソブチル基i - C_4H_9 (以下、i - B uで表す)等の低級アルキル基がより好ましい。

[0106] 前記式(IV)で表される金属アルコキシドとしては、例えば、リチウムエトキシドL i O E t、ニオブエトキシドN b (O E t)₅、マグネシウムイソプロポキシドM g (O P r - i)₂、アルミニウムイソプロポキシドA l (O P r - i)₃、亜鉛プロポキシドZ n (O P r)₂、テトラエトキシシランS i (O E t)₄、チタンイソプロポキシドT i (O P r - i)₄、バリウムエトキシドB a (O E t)₂、バリウムイソプロポキシドB a (O P r - i)₂、トリエトキシボランB (O E t)₃、ジルコニウムプロポキシドZ n (O P r)₄、ランタンプロポキシドL a (O P r)₃、イットリウムプロポキシドY (O P r)₃、鉛イソプロポキシドP b (O P r - i)₂等が好適に挙げられる。これらの金属アルコキシドは何れも市販品があり、容易に入手することができる。また、金属アルコキシドは、部分的に加水分解して得られる低縮合物も市販されており、これを原料として使用することも可能である。

[0107] 〈ゾルーゲル法〉

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

[0108] 具体的には、下記工程を有するゾルーゲル法で、無機酸化物を製造することが好ましい。

[0109] すなわち、少なくとも水及び有機溶媒を含有する反応液中で、ホウ素イオン存在下にてハロゲンイオンを触媒として、p Hを4. 5～5. 0に調整しながら、有機金属化合物を加水分解及び脱水縮合して反応生成物を得る工程

、及び該反応生成物を200℃以下の温度で加熱してガラス化する工程、を有するゾルーゲル法により製造されてなることが、高温熱処理による微細孔の発生や膜の劣化等が発生しないという観点から、特に好ましい。

[0110] 前記ゾルーゲル法において、原料として用いられる有機金属化合物としては、加水分解が可能なものであればよく、特に限定されるものではないが、好ましい有機金属化合物としては、前記金属アルコキシドが挙げられる。

[0111] 上記ゾルーゲル法において、前記有機金属化合物は、そのまま反応に用いてもよいが、反応の制御を容易にするため溶媒で希釈して用いることが好ましい。希釈用溶媒は、前記有機金属化合物を溶解することができ、かつ水と均一に混合することができるものであればよい。そのような希釈用溶媒としては、脂肪族の低級アルコール、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、及びそれらの混合物が好適に挙げられる。また、ブタノールとセロソルブとブチルセロソルブの混合溶媒、あるいはキシロールとセロソルブアセテートとメチルイソブチルケトンとシクロヘキサンの混合溶媒などを使用することもできる。

[0112] 前記有機金属化合物において、金属がCa、Mg、Al等である場合には、反応液中の水と反応して水酸化物を生成したり、炭酸イオン CO_3^{2-} が存在すると炭酸塩を生成して沈殿を生ずるため、反応液に隠蔽剤としてトリエタノールアミンのアルコール溶液を添加することが好ましい。溶媒に混合溶解するときの前記有機金属化合物の濃度としては、70質量%以下が好ましく、5～70質量%の範囲に希釈して使用することがより好ましい。

[0113] 前記ゾルーゲル法において用いられる反応液は、少なくとも水及び有機溶媒を含有する。前記有機溶媒としては、水及び酸、アルカリと均一な溶液をつくるものであればよく、通常、前記有機金属化合物の希釈に用いる脂肪族の低級アルコール類と同様のものが好適に挙げられる。前記脂肪族の低級アルコール類の中でも、メタノール、エタノールより、炭素数の多いプロパノール、イソプロパノール、ブタノール、及びイソブタノールが好ましい。こ

れは、生成する金属酸化物ガラスの膜の成長が安定であるためである。前記反応液において、水の割合としては、水の濃度として $0.2 \sim 50 \text{ mol/L}$ の範囲が好ましい。

[0114] 前記ゾルーゲル法においては、前記反応液中において、ホウ素イオンの存在下にて、ハロゲンイオンを触媒として、有機金属化合物を加水分解する。前記ホウ素イオン B^{3+} を与える化合物としては、トリアルコキシボラン $B(OR)_3$ が好適に挙げられる。その中でも、トリエトキシボラン $B(OEt)_3$ がより好ましい。また、前記反応液中の B^{3+} イオン濃度としては、 $1.0 \sim 10.0 \text{ mol/L}$ の範囲が好ましい。

[0115] 前記ハロゲンイオンとしては、フッ素イオン及び／又は塩素イオンが好適に挙げられる。即ち、フッ素イオン単独、塩素イオン単独でもよく、これらの混合物でもよい。用いる化合物としては、上記反応液中でフッ素イオン及び／又は塩素イオンを生ずるものであればよく、例えば、フッ素イオン源として、フッ化水素アンモニウム $NH_4HF \cdot HF$ 、フッ化ナトリウム NaF 等が好適に挙げられ、塩素イオン源として、塩化アンモニウム NH_4Cl 等が好適に挙げられる。

[0116] 前記反応液中の前記ハロゲンイオンの濃度としては、製造しようとする無機マトリックスを有する無機組成物からなるフィルムの膜厚や、その他の条件によって異なるが、一般的には、触媒を含む前記反応液の合計質量に対して、 $0.001 \sim 2 \text{ mol/kg}$ 、特に $0.002 \sim 0.3 \text{ mol/kg}$ の範囲が好ましい。ハロゲンイオンの濃度が 0.001 mol/kg より低いと、有機金属化合物の加水分解が十分に進行し難くなり、膜の形成が困難となる。又はハロゲンイオンの濃度が 2 mol/kg を超えると、生成する無機マトリックス（金属酸化物ガラス）が不均一になり易いため、いずれも好ましくない。

[0117] なお、反応時に使用したホウ素に関しては、得られる無機マトリックスの設計組成中に B_2O_3 成分として含有させる場合は、その含有量に応じた有機ホウ素化合物の計算量を添加したまま生成物とすればよく、またホウ素を除

去したいときは、成膜後、溶媒としてのメタノールの存在下、又はメタノールに浸漬して加熱すればホウ素はホウ素メチルエステルとして蒸発させて除去することができる。

[0118] 前記有機金属化合物を、加水分解及び脱水縮合して反応生成物を得る工程においては、通常所定量の前記有機金属化合物を所定量の水及び有機溶媒を含有する混合溶媒に混合溶解した主剤溶液、ならびに所定量の前記ハロゲンイオンを含有する所定量の反応液を、所定の比で混合し十分に攪拌して均一な反応溶液とした後、酸又はアルカリで反応溶液のpHを希望の値に調整し、数時間熟成することにより進行させて反応生成物を得る。前記ホウ素化合物は、主剤溶液又は反応液に予め所定量を混合溶解しておく。また、アルコキシボランを用いる場合は、他の有機金属化合物と共に主剤溶液に溶解するのが有利である。

[0119] 前記反応溶液のpHは、目的によって選択され、無機マトリックス（金属酸化物ガラス）を有する無機組成物からなる膜（フィルム）の形成を目的とするときは、例えば、塩酸等の酸を用いてpHを4.5～5の範囲に調整して熟成するのが好ましい。この場合は、例えば、指示薬としてメチルレッドとブロモクレゾールグリーンとを混合したもの等を用いると便利である。

[0120] なお、前記ゾルーゲル法においては、同一成分の同一濃度の主剤溶液、及び反応液（ B^{3+} 及びハロゲンイオンを含む。）を所定のpHに調整しながら、逐次同一割合で追加添加することにより簡単に継続して、反応生成物を製造することもできる。なお、前記反応溶液の濃度は±50質量%の範囲で、水（酸又はアルカリを含む。）の濃度は、±30質量%の範囲で、及びハロゲンイオンの濃度は±30質量%の範囲で変化させることができる。

[0121] 次に、前工程で得られた反応生成物（熟成後の反応溶液）を、200℃以下の温度に加熱して乾燥しガラス化させる。加熱にあたって、特に50～70℃の温度区間を注意して徐々に昇温して、予備乾燥（溶媒揮散）工程を経た後さらに昇温することが好ましい。この乾燥は、膜形成の場合、無孔化膜とするために重要である。予備乾燥工程後、加熱し乾燥する温度としては、

70～150℃が好ましく、80～130℃がより好ましい。

[0122] (反射層)

本発明に係る反射層は、太陽光を反射する機能を有する金属等からなる層である。反射層の表面反射率は好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上である。反射層は、Al、Ag、Cr、Cu、Ni、Ti、Mg、Rh、Pt及びAuからなる元素群の中から選ばれるいずれかの元素を含む材料により形成されることが好ましい。中でも、反射率、耐食性の観点からAlまたはAgを主成分としていることが好ましく、このような金属の薄膜を二層以上形成するようにしてもよい。本発明においては、特に銀を主成分とする銀反射層とすることが好ましい。

[0123] 前記銀反射層の形成法としては、湿式法及び乾式法のどちらも使用することができる。

[0124] 湿式法とは、めっき法の総称であり、溶液から金属を析出させ膜を形成する方法である。具体例をあげるとすれば、銀鏡反応などがある。

[0125] 一方、乾式法とは、真空製膜法の総称であり、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製膜するロールツーロール方式が可能な蒸着法が好ましく用いられる。すなわち、前記太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法としては、前記銀反射層を銀蒸着によって形成する製造方法であることが好ましい。

[0126] 前記銀反射層の厚さは、反射率等の観点から、10～200nmが好ましく、より好ましくは30～150nmである。

[0127] 前記銀反射層は光線入射側（表面側）にあっても、その反対側（裏面側）にあっても良いが、基材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。

[0128] (樹脂基材)

前記樹脂基材としては、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、アクリルフィルムが好ましい。

[0129] 特にポリエステル系フィルム、アクリル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。

[0130] 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。

[0131] （接着層）

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

[0132] 該接着層の厚さは、密着性、平滑性、反射材の反射率等の観点から、0.01～3 μm が好ましく、より好ましくは0.1～1 μm である。

[0133] 該接着層が樹脂である場合、前記樹脂として、上記の密着性、耐熱性、及び平滑性の条件を満足するものであれば特に制限はなく、ポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、塩化ビニル系樹脂、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体系樹脂等の単独またはこれらの混合樹脂が使用でき、耐候性の点からポリエステル系樹脂とメラミン系樹脂の混合樹脂が好ましく、さらにイソシアネート等の硬化剤を混合した熱硬化型樹脂とすればより好ましい。該接着層の形成方法は、グラビアコート法、リバースコート法、ダイコート法等、従来公知のコーティング方法が使用できる。

[0134] 該接着層が金属酸化物である場合、例えば酸化シリコン、酸化アルミニウム、窒化シリコン、窒化アルミニウム、酸化ランタン、窒化ランタン等、各種真空製膜法により製膜することができる。例えば、抵抗加熱式真空蒸着法、電子ビーム加熱式真空蒸着法、イオンプレーティング法、イオンビームアシスト真空蒸着法、スパッタ法などがある。

[0135] (腐蝕防止層)

前記腐蝕防止層は前記銀反射層に隣接して設けられることが好ましく、より好ましくは反射層の光入射側に隣接して設けられており、腐蝕防止層を有する銀に対する腐蝕防止剤を含有する。該腐蝕防止剤としては、大別して、銀に対する吸着性基を有する腐蝕防止剤と酸化防止能を有する腐蝕防止剤（酸化防止剤とも言う）が好ましく用いられる。

[0136] ここで、「腐蝕」とは、金属（銀）がそれを取り囲む環境物質によって、化学的または電気化学的に浸食されるか若しくは材質的に劣化する現象をいう（JIS Z0103-2004参照）。

[0137] 前記太陽熱発電用フィルムミラーは、前記腐蝕防止層が銀に対する吸着性基を有する腐蝕防止剤または酸化防止剤を含有している態様であることが好ましい。

[0138] なお、腐蝕防止剤の含有量は、使用する化合物によって最適量は異なるが、一般的には、 $0.1 \sim 1.0 / \text{m}^2$ の範囲内であることが好ましい。

[0139] 〈銀に対する吸着性基を有する腐蝕防止剤〉

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

[0140] アミン類およびその誘導体としては、エチルアミン、ラウリルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*O*-トルイジン、ジフェニルアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、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、2*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、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0141] ピロール環を有する物としては、*N*-ブチル-2,5-ジメチルピロール、*N*-フェニル-2,5-ジメチルピロール、*N*-フェニル-3-ホルミル-2,5-ジメチルピロール、*N*-フェニル-3,4-ジホルミル-2,5-ジメチルピロール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

- [0142] トリアゾール環を有する化合物としては、1, 2, 3-トリアゾール、1, 2, 4-トリアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、3-ヒドロキシ-1, 2, 4-トリアゾール、3-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、1-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、1-メチル-3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、4-メチル-1, 2, 3-トリアゾール、ベンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4, 5, 6, 7-テトラヒドロトリアゾール、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、3-アミノ-5-メチル-1, 2, 4-トリアゾール、カルボキシベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。
- [0143] ピラゾール環を有する化合物としては、ピラゾール、ピラゾリン、ピラゾロン、ピラゾリジン、ピラゾリドン、3, 5-ジメチルピラゾール、3-メチル-5-ヒドロキシピラゾール、4-アミノピラゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。
- [0144] チアゾール環を有する化合物としては、チアゾール、チアゾリン、チアゾロン、チアゾリジン、チアゾリドン、イソチアゾール、ベンゾチアゾール、2-N, N-ジエチルチオベンゾチアゾール、P-ジメチルアミノベンザルロダニン、2-メルカプトベンゾチアゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。
- [0145] イミダゾール環を有する化合物としては、イミダゾール、ヒスチジン、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエ

チル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロメチルイミダゾール、2-フェニル-4, 5ジヒドロキシメチルイミダゾール、4-フォルミルイミダゾール、2-メチル-4-フォルミルイミダゾール、2-フェニル-4-フォルミルイミダゾール、4-メチル-5-フォルミルイミダゾール、2-エチル-4-メチル-5-フォルミルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-4-フォルミルイミダゾール、2-メルカプトベンゾイミダゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0146] インダゾール環を有する化合物としては、4-クロロインダゾール、4-ニトロインダゾール、5-ニトロインダゾール、4-クロロ-5-ニトロインダゾール等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0147] 銅キレート化合物類としては、アセチルアセトン銅、エチレンジアミン銅、フタロシアニン銅、エチレンジアミンテトラアセテート銅、ヒドロキシキノリン銅等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0148] チオ尿素類としては、チオ尿素、グアニルチオ尿素等、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0149] 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、あるいはこれらの混合物が挙げられる。

[0150] ナフタレン系としては、チオナリド等が挙げられる。

[0151] 〈酸化防止剤〉

前記腐蝕防止層に含有される腐蝕防止剤としては、酸化防止剤を用いることもできる。

[0152] 酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、チオール系酸化防止剤お

よびホスファイト系酸化防止剤を使用することが好ましい。

[0153] フェノール系酸化防止剤としては、例えば、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、2, 2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンジル)-*S*-トリアジン-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)トリオン、ステアリル- β -(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3, 9-ビス[1, 1-ジ-メチル-2- β -(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ]エチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキオキサスピロ[5, 5]ウンデカン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン等が挙げられる。特に、フェノール系酸化防止剤としては、分子量が550以上のものが好ましい。

[0154] チオール系酸化防止剤としては、例えば、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオプロピオネート)等を挙げられる。

[0155] ホスファイト系酸化防止剤としては、例えば、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、ジ(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス-(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)-ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)4, 4'-ビフェニレンジホスホナイト、2, 2'-メチレ

ンビス（４，６－ジ－ｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。

[0156] なお、本発明においては、前記酸化防止剤と下記の光安定剤を併用することもできる。

[0157] ヒンダードアミン系の光安定剤としては、例えば、ビス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロネート、１－メチル－８－（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－セバケート、１－〔２－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕エチル〕－４－〔３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオニルオキシ〕－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、４－ベンゾイルオキシ－２，２，６，６－テトラメチルピペリジン、テトラキス（２，２，６，６－テトラメチル－４－ピペリジル）－１，２，３，４－ブタン－テトラカルボキシレート、トリエチレンジアミン、８－アセチル－３－ドデシル－７，７，９，９－テトラメチル－１，３，８－トリアザスピロ〔４，５〕デカン－２，４－ジオン等が挙げられる。

[0158] 特にヒンダードアミン系の光安定剤としては、３級のアミンのみを含有するヒンダードアミン系の光安定剤が好ましく、具体的には、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－セバケート、ビス（１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジル）－２－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－２－ｎ－ブチルマロネート、または１，２，２，６，６－ペンタメチル－４－ピペリジノール／トリデシルアルコールと１，２，３，４－ブタンテトラカルボン酸との縮合物が好ましい。

[0159] その他、前記光安定剤としてニッケル系紫外線安定剤も使用可能であり、該ニッケル系紫外線安定剤として、〔２，２’－チオビス（４－ｔ－オクチルフェノレート）〕－２－エチルヘキシルアミンニッケル（ⅠⅠ）、ニッケル

ルコンプレックスー3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル・リン酸モノエチレート、ニッケル・ジブチルジチオカーバメート等が挙げられる。

[0160] (金属層)

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

[0161] 該金属層の製造方法はめっき法で総称される湿式法で形成してもよく、前述の真空製膜法を用いてもが、真空製膜法を用いることが好ましい。

[0162] 該金属層の膜厚は、銀の犠牲防食機能を有することを考慮して、 $10\mu\text{m}$ ～ $500\mu\text{m}$ で範囲内である。好ましくは $50\sim300\mu\text{m}$ 、更に好ましくは $100\sim200\mu\text{m}$ である。

[0163] (紫外線吸収層)

本発明においては、太陽光や紫外線による劣化防止の目的で、紫外線吸収剤を添加した層を設けることができる。前記樹脂基材上に設けられた構成層のうちいずれか一層に、紫外線吸収剤を含有するか、前記腐蝕防止層の表面側に紫外線吸収剤層を設けることが好ましい。好ましくは前記ハードコート層に紫外線吸収剤を含有することである。

[0164] 紫外線吸収剤としては、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、トリアジン系等が挙げられ、また無機系として酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、酸化鉄等が挙げられる。

[0165] ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシーベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-メトキシーベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-n-オクトキシーベンゾフェノン、2-ヒドロキシー-4-ドデシロ

キシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクタデシロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン等が挙げられる。

[0166] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-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'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

[0167] サリチル酸フェニル系紫外線吸収剤としては、フェニルサルチレート、2-4-ジ-tert-ブチルフェニル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等が挙げられる。ヒンダードアミン系紫外線吸収剤としては、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバケート等が挙げられる。

[0168] トリアジン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン等が挙げられる。

[0169] 紫外線吸収剤としては、上記以外に紫外線の保有するエネルギーを、分子

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

[0170] 通常の紫外線防止剤を使用する場合は、可視光でラジカルを発生する光重合開始剤を使用することが有効である。

[0171] 紫外線吸収剤の使用量は、0.1～20質量%、好ましくは1～15質量%、さらに好ましくは3～10質量%である。20質量%よりも多いと密着性が悪くなり、0.1質量%より少ないと耐候性改良効果が小さい。

[0172] (フィルムミラー全体の厚さ)

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

[0173] (粘着層)

本発明の太陽熱発電用反射装置は、太陽熱発電用フィルムミラーを他の基材、特に金属支持体上に粘着層を介して貼り合せる。

[0174] 本発明に係る粘着層の構成としては、特に制限されず、例えば、ドライラミネート剤、ウエットラミネート剤、粘着剤、ヒートシール剤、ホットメルト剤等のいずれもが用いられる。粘着剤としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アクリル系樹脂、ニトリルゴム等が用いられる。

[0175] ラミネート法は、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。

[0176] 粘着層の厚さは、粘着効果、乾燥速度等の観点から、通常1～100 μm 程度の範囲であることが好ましい。

[0177] 本発明の太陽熱発電用フィルムミラーと貼り合せられる他の基材としては

、銀反射層の保護性を付与できるものであればよく、例えば、アクリルフィルムまたはシート、ポリカーボネートフィルムまたはシート、ポリアリレートフィルムまたはシート、ポリエチレンナフタレートフィルムまたはシート、ポリエチレンテレフタレートフィルムまたはシート、フッ素フィルム等のプラスチックフィルムまたはシート、または酸化チタン、シリカ、アルミニウム粉、銅粉等を練り込んだ樹脂フィルムまたはシート、これらを練り込んだ樹脂をコーティングして金属蒸着等の表面加工を施した樹脂フィルムまたはシートが用いられる。

[0178] 貼り合わせフィルムまたはシートの厚さは、特に制限はないが通常12～250 μ mの範囲であることが好ましい。

[0179] また、これらの他基材は本発明の太陽熱発電用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。

[0180] 〈金属支持体〉

本発明の太陽熱発電用反射装置に用いられる金属支持体（反射装置用の基材）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。

[0181] 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。

[0182] 〔太陽熱発電用反射装置〕

本発明の太陽熱発電用反射装置は太陽熱発電用フィルムミラーを、粘着層を介し反射装置用の基材（例えば、金属支持体）に貼りつけて形成されたものである。太陽熱発電用フィルムミラーは、太陽光を集光する目的において、好ましく使用できる。

[0183] 太陽熱発電用反射装置として用いる場合、反射装置の形状を樋状（半円筒状）として、半円の中心部分に内部に流体を有する筒状部材を設け、筒状部

材に太陽光を集光させることで内部の流体を加熱し、その熱エネルギーを変換して発電する形態が一形態として挙げられる。また、平板状の反射装置を複数個所に設置し、それぞれの反射装置で反射された太陽光を一枚の反射鏡（中央反射鏡）に集光させて、反射鏡により反射して得られた熱エネルギーを発電部で変換することで発電する形態も一形態として挙げられる。特に後者の形態においては、用いられる反射装置に高い正反射率が求められる為、本発明の太陽熱発電用フィルムミラーが特に好適に用いられる。

実施例

[0184] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0185] 以下、本発明について図1～図4Gを参照し、実施例および比較例を用いて具体的に説明する。

[0186] [反射フィルムの作成方法]

樹脂基材1として、二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25 μ m）を用いた。前記ポリエステルフィルムの片面に、ポリエステル系樹脂（ポリエステル SP-181、日本合成化学社製）とTDI（トリレンジイソシアネート）系イソシアネート（2,4-トリレンジイソシアネート）を樹脂固形分比率で10:2に混合し、溶媒としてメチルエチルケトンを加え、更に腐蝕防止剤としてグリコールジメルカプトアセテート（和光純薬製）10質量%となるよう調製した量を混合し、グラビアコート法によりコーティングして、厚さ60nmの腐蝕防止剤層2を得た。

[0187] 続いて真空蒸着により銀反射層3を80nmになるように製膜した。次に金属（銀）反射層上に、前記腐蝕防止剤層2のグリコールジメルカプトアセテートの代わりにTinuvin234（チバ・ジャパン社製）を用いた以外は同じように作成し、腐蝕防止剤層4を形成した。

[0188] 紫外線吸収ポリマー「ニューコートUVA-204W」（新中村化学製）

を厚さ $5\ \mu\text{m}$ になるようにグラビアコート法によりコーティングして、紫外線吸収層 5 を形成した。

[0189] 次に真空蒸着法により $100\ \text{nm}$ のアルミナ層を形成し、ガスバリア層 6 を形成し、図 1 と同様の反射フィルム 10 a を作成した。

[0190] [比較例 1]

図 3 A に比較例 1 の構成を示す。

[0191] 前記反射フィルム上に接着剤 TBS-730 (大日本インキ社製) を厚さ $5\ \mu\text{m}$ になるようにグラビアコート法によりコーティングして接着層 (図 3 A の 9 a) を作成し、その上からアクリル樹脂住友化学 S001 ($75\ \mu\text{m}$) をロール方式により貼り合わせた。ジブチルエーテル中にポリシラザン 20 質量% を分散させた NN320 (AZ Electronic Materials 製) を $7\ \mu\text{m}$ の厚さになるように押し出し塗布し、 70°C 、90% RH で 30 分間乾燥させ、 70°C 、24 時間加熱硬化させて、ハードコート層 1 (図 3 A の 7 a) を形成し、比較例 1 を作製した。

[0192] [比較例 2]

図 3 B に比較例 2 の構成を示す。

[0193] 比較例 1 で得られたサンプル上に ZX-007-c と前記 TDI 系イソシアネートを 10 : 1 の割合で混合し、メチルエチルケトンで固形分 10% になるまで希釈した後、グラビアコート法によりコーティングして、 70°C で 30 分加熱硬化させて、厚さ $0.3\ \mu\text{m}$ の防汚層 1 (図 3 B の 8 a) を形成し、比較例 2 を作成した。

[0194] 図 4 A ~ 図 4 G はそれぞれ実施例 1 ~ 7 の構成を示す。

[0195] [実施例 1]

前記反射フィルム 10 a 上に接着剤 TBS-730 (大日本インキ社製) を厚さ $5\ \mu\text{m}$ になるようにグラビアコート法によりコーティングして、その上からアクリル樹脂住友化学 S001 ($75\ \mu\text{m}$) をロール方式により貼り合わせた。次にアクリル樹脂表面をコロナ処理を施し、オプツーDSX (ダイキン工業社製) をディップコートし、防汚層 2 (図 4 A の 8 b) を形成し

、実施例 1 を作成した。

[0196] [実施例 2]

実施例 1 のサンプルのアクリル樹脂上に、69 質量%のアクリレート系樹脂に 30 質量%のアモルファスシリカ、3 質量%の光開始剤を混合した溶液を、乾燥膜厚が 3 μm になるようにバーコーティングし、75℃でプレ乾燥させた後、紫外線硬化させることで、ハードコート層 2 (図 4 B の 7 b) を形成し、その後実施例と同様の方法により、防汚層 2 (図 4 B の 8 b) を形成し、実施例 2 を作成した。

[0197] [実施例 3]

実施例 2 のハードコート層 2 (図 4 B の 7 b) の代わりに、アルミナを真空蒸着により膜厚 1 μm のハードコート層 3 (図 4 C の 7 c) を用いた以外は、同様にして作成し、実施例 3 を作成した。

[0198] [実施例 4]

実施例 3 のハードコート層 3 (図 4 C の 7 c) の代わりに、ジブチルエーテル中にポリシラザン 20 質量%を分散させた NN320 (AZ Electronic Materials 製) を 7 μm の厚さになるように押し出し塗布し、70℃、90%RH で 30 分間乾燥させ、70℃、24 時間加熱硬化させて、ハードコート層 1 (図 4 D の 7 a) を形成し、実施例 4 を作成した。

[0199] [実施例 5]

実施例 4 において、反射フィルム 10 a 上の接着層に紫外線吸収剤としてイルガノックス 176 (チバジャパン社製) を 0.01 g/m² となるように含有させ (図 4 E の 9 b)、他は同様にして作成し、実施例 5 を作成した。

[0200] [実施例 6]

実施例 5 において、ハードコート層 1 中に紫外線吸収剤として、イルガノックス 176 (チバジャパン社製) を 0.01 g/m² となるように含有させてハードコート層 4 (図 4 F の 7 d) を形成し、他は同様にして作成し、実施例 6 を作成した。

[0201] [実施例 7]

実施例 6 において、ハードコート層 4 中に酸化防止剤として、2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ-tert-ブチルフェニル)オクチルホスファイト(チバジャパン社製)を 0.01 g/m^2 となるように含有させ、ハードコート層 5 (図 4 G の 7 e) を形成し、他は同様にして作成し、実施例 7 を作成した。

[0202] [評価]

上記で得たフィルムミラーについて、下記の方法により正反射率及び耐候性、紫外線耐性、耐傷性の試験としてスチールウール試験、及び防汚性の尺度として接触角、転落角の測定をそれぞれ行った。

[0203] <正反射率の測定>

島津製作所社製の分光光度計「U-4000」を用いて、反射面の法線に対して、入射光の入射角を 5° の正反射率を測定した。評価は、 250 nm から 2500 nm までの平均反射率として測定した。

[0204] <スチールウール試験>

耐傷性の試験として、往復摩耗試験機(新東科学(株)製 HEIDON-14DR)に摩耗材としてスチールウール(#0000)を取り付け、荷重 500 g/cm^2 の条件で各撥水・防汚性物品の表面を速度 10 mm/sec で10回往復させた。その時の傷本数を評価した。また、キセノンランプ照射(UV照射)下、温度 75°C 、湿度 $85\%\text{ RH}$ の条件で3カ月間放置後の耐傷性を、前記同様スチールウール試験で測定し、その時の傷本数を評価した。

[0205] <接触角試験>

JIS-R3257に基づいて、水 $3\text{ }\mu\text{L}$ 滴下してフィルムミラーの表面の接触角を接触角計DM300(協和界面化学)を用いて測定した。接触角の大きい方が、撥水性が高く、防汚性に優れ、汚れが付きにくく好ましい。

[0206] <転落角>

接触角計DM501(協和界面化学)に滑落法キット DM-SA01を

取り付けて、水 50 μ l 滴下してフィルムミラーの表面の転落角を測定した。転落角の小さい方が汚れが落ちやすく防汚性に優れ好ましい。

[0207] <屋外暴露試験>

実施例にて作成したサンプルをアルミ基材に貼り付けて太陽熱発電用反射装置を作製し、サハラ砂漠に地面との角度が 45 度となるように設置し、1 年間放置し、上記条件で正反射率を測定した。また、所定のブラシと水でフィルム最表面を洗浄した後の同様に測定した。

[0208] 得られた各種特性を評価した結果を下記表 1 に示す。

[0209]

[表1]

試料番号	初期 正反射率 (%)	スチールウール試験: 傷本数		接触角 (度)	転落角 (度)	屋外放置後 反射率 (%)	屋外放置後 反射率: 洗浄後 (%)
		UV照射前	UV照射後				
比較例 1	94	0 本	0 本	83	38	41	81
比較例 2	93	30 本	60 本以上	99	21	76	58
実施例 1	95	17 本	40 本	107	15	88	81
実施例 2	93	0 本	18 本	108	16	93	90
実施例 3	94	0 本	3 本	112	8	93	94
実施例 4	94	0 本	6 本	111	7	90	95
実施例 5	95	0 本	5 本	111	7	92	95
実施例 6	95	0 本	0 本	114	8	92	95
実施例 7	95	0 本	0 本	113	7	94	85

[0210] 表 1 に示した評価結果から明らかなように本発明に係る実施例の各種特性は、比較例に対して優れていることが分かる。特に屋外放置サンプルを洗浄した後の結果について、比較例 1 は、防汚層がないため、表面が汚れ、反射率が低下してしまった。比較例 2 に関しては、防汚層として比較的厚めの樹

脂防汚剤を用いているため、耐候性が低く、洗浄後に反射率が大きく低下した。実施例1では、ハードコート層はないが、下地のアクリルの硬度と単分子化学吸着防汚層の影響で、比較的反射率が低下していない。無機ハードコートを用いた実施例3～7は高い性能を維持しており、長期間の耐候性、防汚性、耐傷性を維持できていることが分かる。すなわち、本発明の上記手段により、反射層の劣化による正反射率の低下を防止するとともに、軽量で柔軟性があり、製造コストを抑え大面積化・大量生産することのでき、耐傷性、防汚性に優れ、過酷な環境に長期間設置しても、太陽光に対して良好な正反射率を長期間保ち続けることができる耐候性の優れた太陽熱発電用フィルムミラー、太陽熱発電用反射装置を提供することができることが分かる。

産業上の利用可能性

[0211] 本発明は、以上のように構成されていることから、太陽熱発電用フィルムミラー、太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法およびその太陽熱発電用フィルムミラーを用いた太陽熱発電用反射装置として利用できる。

符号の説明

- [0212] 1、1'、1 a 樹脂基材
2、4 腐蝕防止層
3 反射層
5 紫外線吸収層
6 ガスバリア層
7、7 a、7 b、7 c、7 d、7 e ハードコート層
8、8 a、8 b 防汚層
9、9 a、9 b 接着層
10、10 a 反射フィルム
A 光入射側

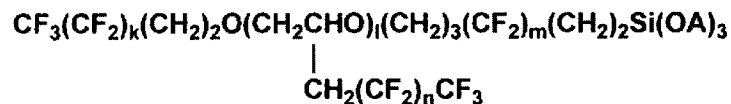
請求の範囲

[請求項1] 樹脂基材上に反射層を有する太陽熱発電用フィルムミラーにおいて、光入射側の最外層に少なくとも有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物を含む化学吸着単分子膜の防汚層が設けられていることを特徴とする太陽熱発電用フィルムミラー。

[請求項2] 前記有機含フッ素エーテル基または有機含フッ素ポリエーテル基とアルコキシシリル基とを有する化合物が、下記一般式（A）または（B）であることを特徴とする請求項1に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。

[化1]

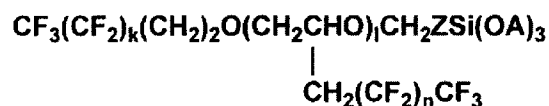
一般式(A)



（式中、Aはアルキル基を表す。kは10～50000、lは1～1000、mは1～1000、nは1～100の整数を表す。）

[化2]

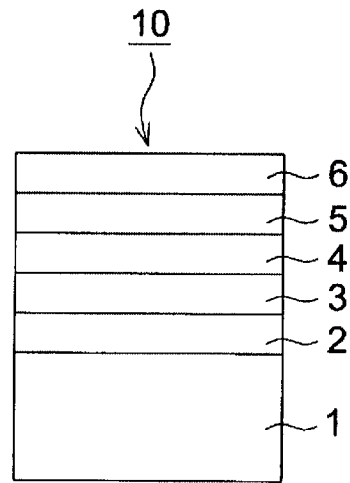
一般式(B)



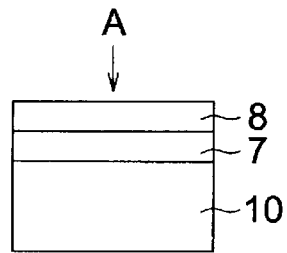
（式中、Aはアルキル基を表す。Zは直鎖状の官能基で（CH₂）_m、O（CH₂）_m、または（CH₂）₂O（CH₂）_mO（CH₂）を表し、kは10～50000、lは1～1000、mは1～1000、nは1～100の整数を表す。）

- [請求項3] 光入射側から２層目の層としてハードコート層を有することを特徴とする請求項１又は２に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項4] 前記ハードコート層が無機物から構成されることを特徴とする請求項３に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項5] 前記ハードコート層がポリシラザンを塗布製膜し、加熱硬化した膜からなることを特徴とする請求項３又は４に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項6] 光入射面から前記反射層の間の層中に紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項１～５の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項7] 前記ハードコート層に紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項３～６の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項8] 前記ハードコート層に酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項３～７の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項9] 前記反射層が銀で形成されていることを特徴とする請求項１～８の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項10] 前記反射層の光入射側に、腐蝕防止層を有することを特徴とする請求項１～９の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラー。
- [請求項11] 請求項１～１０の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラーを製造する製造方法であって、前記銀反射層を蒸着によって形成することを特徴とする太陽熱発電用フィルムミラーの製造方法。
- [請求項12] 請求項１～１０の何れか一項に記載の太陽熱発電用フィルムミラーを、粘着層を介し反射装置用の基材に貼りつけて形成したことを特徴とする太陽熱発電用反射装置。

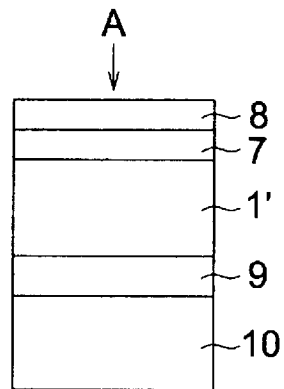
[図1]

FIG. 1

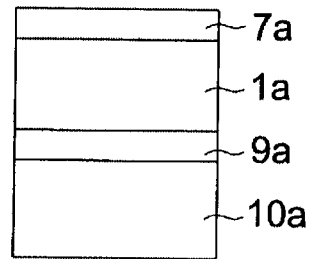
[図2A]

FIG. 2A

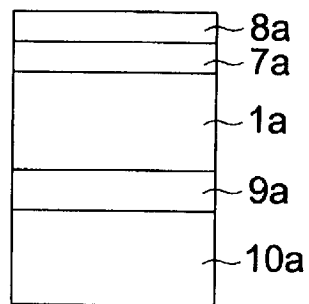
[図2B]

FIG. 2B

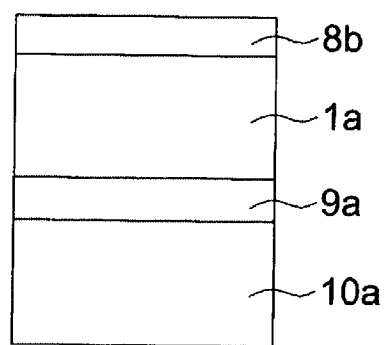
[図3A]

FIG.3A

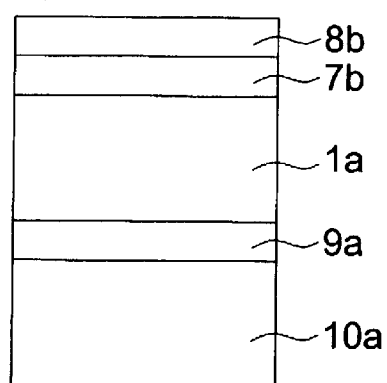
[図3B]

FIG.3B

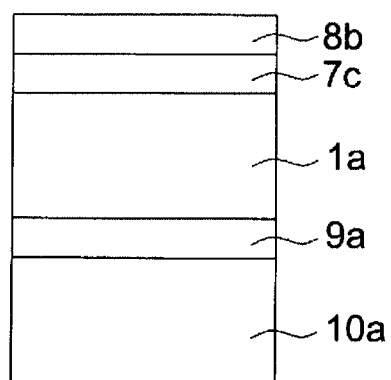
[図4A]

FIG.4A

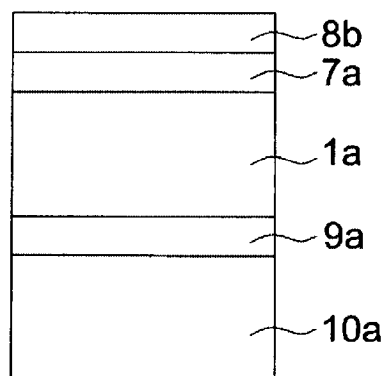
[図4B]

FIG.4B

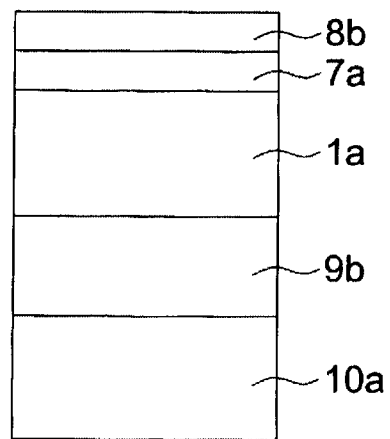
[図4C]

FIG.4C

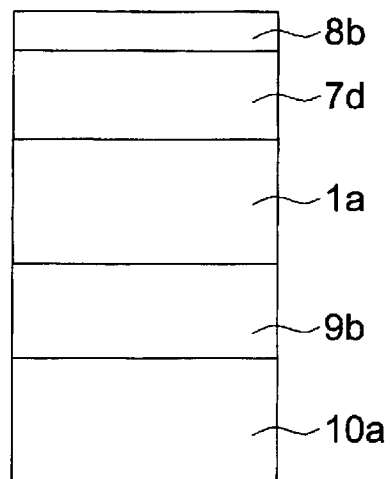
[図4D]

FIG.4D

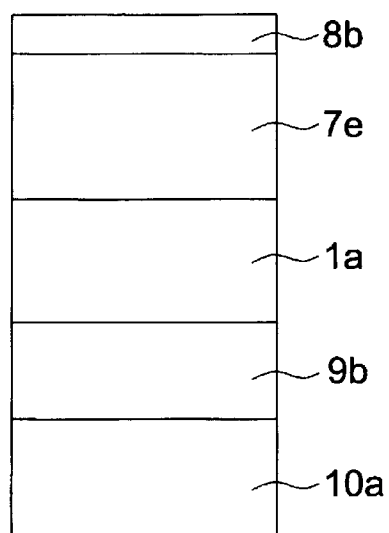
[図4E]

FIG.4E

[図4F]

FIG.4F

[図4G]

FIG.4G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074227

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/08(2006.01)i, F24J2/10(2006.01)i, G02B1/10(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, G02B1/10

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/106844 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 23 September 2010 (23.09.2010), claims 1, 2; paragraphs [0198], [0200] (Family: none)	1-12
Y	JP 2004-258348 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 16 September 2004 (16.09.2004), claim 1; paragraphs [0209], [0210], [0359], [0366] (Family: none)	1-12
Y	JP 2010-237415 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 21 October 2010 (21.10.2010), claim 1; paragraphs [0036], [0063], [0074] & US 2010/0245991 A1	3-5



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
25 November, 2011 (25.11.11)

Date of mailing of the international search report
06 December, 2011 (06.12.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/074227

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 8-127098 A (Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.), 21 May 1996 (21.05.1996), claims 1 to 3; paragraph [0029] (Family: none)	5
Y	JP 2009-520174 A (Midwest Research Institute), 21 May 2009 (21.05.2009), claim 1; paragraphs [0005], [0006], [0008] & US 2006/0181765 A1 & EP 1969283 A & WO 2007/076282 A2 & WO 2000/007818 A1 & KR 10-2008-0086507 A & CA 2634054 A & HR 20080351 A & CN 101365968 A & EA 200801546 A & ZA 200806093 A & CR 10146 A & AU 2006330706 A & IL 192191 D & MA 30154 B & AU 5338999 A	6-8, 10, 12

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, G02B1/10(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, G02B1/10

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/106844 A1（コニカミノルタオプト株式会社）2010.09.23, 【請求項1】，【請求項2】，【0198】，【0200】（ファミリーなし）	1-12
Y	JP 2004-258348 A（コニカミノルタホールディングス株式会社） 2004.09.16, 【請求項1】，【0209】，【0210】，【0359】， 【0366】（ファミリーなし）	1-12

☒ 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

2 5 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号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）

吉田 邦久

20

4750

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2010-237415 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2010. 10. 21, 【請求項 1】, 【0 0 3 6】, 【0 0 6 3】, 【0 0 7 4】 & US 2010/0245991 A1	3-5
Y	JP 8-127098 A (三井東圧化学株式会社) 1996. 05. 21, 【請求項 1】 - 【請求項 3】, 【0 0 2 9】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2009-520174 A (ミッドウエスト リサーチ インスティテュート) 2009. 05. 21, 【請求項 1】, 【0 0 0 5】, 【0 0 0 6】, 【0 0 0 8】 & US 2006/0181765 A1 & EP 1969283 A & WO 2007/076282 A2 & WO 2000/007818 A1 & KR 10-2008-0086507 A & CA 2634054 A & HR 20080351 A & CN 101365968 A & EA 200801546 A & ZA 200806093 A & CR 10146 A & AU 2006330706 A & IL 192191 D & MA 30154 B & AU 5338999 A	6-8, 10, 12