

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 10 月 9 日(09.10.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/162879 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/049 (2014.01) *B32B 9/00* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057617
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 19 日(19.03.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-078078 2013 年 4 月 3 日(03.04.2013) JP
特願 2013-169244 2013 年 8 月 16 日(16.08.2013) JP
特願 2013-269889 2013 年 12 月 26 日(26.12.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 富澤 秀樹(TOMIZAWA, Hideki); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 松永 直裕(MATSUNAGA, Naohiro); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小糸 直希(KOITO, Naoki); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号

H K 新宿ビル 7 階 太陽国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: BACK SHEET FOR SOLAR CELLS, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池用バックシート、および太陽電池モジュール

(57) Abstract: A back sheet for solar cells, which is provided with a supporting body and a layer A that is arranged on at least one surface of the supporting body and contains at least a nonionic surfactant that has an ethylene glycol chain and no carbon-carbon triple bond. This back sheet for solar cells has a surface resistivity (SR) of from $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ to $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ (inclusive) on the side where the layer A is provided, while achieving a good balance between improved partial discharge voltage and adhesion to a sealing material that seals a solar cell element. A solar cell module which is provided with this back sheet for solar cells.

(57) 要約: 支持体と、支持体の少なくとも一方の面側に、エチレングリコール鎖を有し且つ炭素-炭素三重結合を有さないノニオン系界面活性剤を少なくとも含有する A 層と、を備え、前記 A 層が設けられた側の表面抵抗値 SR が、 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上 $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲である、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性とを両立した、太陽電池用バックシート、およびそれを備えた太陽電池モジュール。



WO 2014/162879 A1

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用バックシート、および太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池用バックシート、および太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、発電時に二酸化炭素の排出がなく環境負荷が小さい発電方式であり、近年急速に普及が進んでいる。太陽電池モジュールは、一般に太陽光が入射するオモテ面側に配置されるフロント基材と、太陽光が入射するオモテ面側とは反対側（裏面側）に配置される、いわゆるバックシートとの間に、太陽電池素子が封止材で封止された太陽電池セルが挟まれた構造を有しており、フロント基材と太陽電池セルとの間および太陽電池セルとバックシートとの間は、それぞれEVA（エチレンービニルアセテート共重合体）樹脂などで封止されている。

[0003] 太陽電池モジュールのバックシートとして、部分放電電圧の向上を目的として、表面抵抗値を所定範囲とした太陽電池用バックシートが提案されている（特開2009-147063号公報、特開2009-158952号公報、及び特開2010-92958号公報参照）。

発明の概要

[0004] 本発明の態様によれば、支持体と、支持体の少なくとも一方の面側に、エチレングリコール鎖を有し且つ炭素－炭素三重結合を有さないノニオン系界面活性剤を少なくとも含有するA層と、を備え、A層が設けられた側の表面抵抗値SRが、 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上 $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲である、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性とを両立した、太陽電池用バックシート、およびそれを備えた太陽電池モジュールが提供される。

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特開2009-147063号、特開2009-158952号、及び特開2010-92958号の太陽電池用バックシートでは、所定の表面抵抗値を得る為に、最外層にカチオン系またはアニオン系界面活性剤、導電性ポリマー（例えばポリチオフェン）、無機導電性粒子等の帯電防止材料を多量に含ませる必要がある。

一方、太陽電池モジュールは、太陽電池素子を封止する封止材面に太陽電池用バックシートを貼り合せて作製するため、太陽電池用バックシートの封止材と接触する最外層に多量の帯電防止材料を含んでいると、封止材との密着性が損なわれてしまう。

このため、太陽電池モジュールには、部分放電電圧の向上と共に、太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性をも両立する有効な手段が求められているのが現状である。

[0006] そこで、本発明の課題は、上記に鑑み、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性を両立した太陽電池用バックシート、およびそれを備える太陽電池モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1>

支持体と、

支持体の少なくとも一方の面側に、エチレングリコール鎖を有し且つ炭素-炭素三重結合を有さないアニオン系界面活性剤を少なくとも含有するA層と、

を備え、

A層が設けられた側の表面抵抗値SRが、 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上 $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ の範囲である太陽電池用バックシート。

[0008] <2>

表面抵抗値SRが、 $1.0 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以上 $1.0 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下

の範囲である＜１＞に記載の太陽電池用バックシート。

＜３＞

A層が、最外層である＜１＞または＜２＞に記載の太陽電池用バックシート。

＜４＞

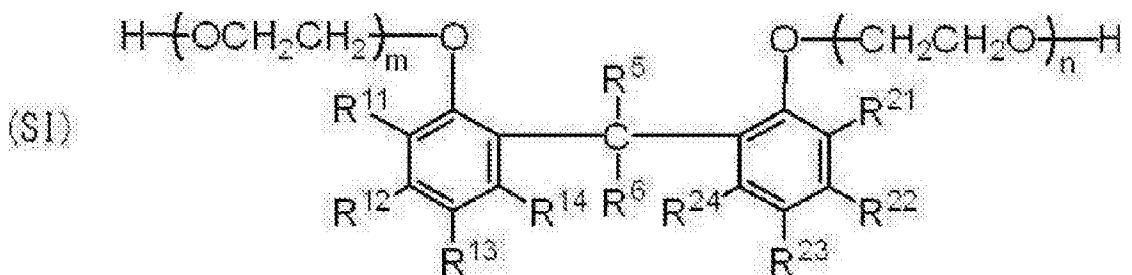
ノニオン系界面活性剤のエチレングリコール鎖の繰り返し数 n が、７以上３０以下である＜１＞～＜３＞のいずれか１項に記載の太陽電池用バックシート。

＜５＞

ノニオン系界面活性剤のエチレングリコール鎖の繰り返し数 n が、１０以上２０以下である＜１＞～＜４＞のいずれか１項に記載の太陽電池用バックシート。

＜６＞ ノニオン系界面活性剤が、下記一般式（Ｓ１）で示されるノニオン系界面活性剤、一般式（Ｓ１１）で示されるノニオン系界面活性剤、一般式（Ｓ１１１－Ａ）で示されるノニオン系界面活性剤、および一般式（Ｓ１１１－Ｂ）で示されるノニオン系界面活性剤からなる群から選択される少なくとも一種である＜１＞～＜５＞のいずれか１項に記載の太陽電池用バックシート。

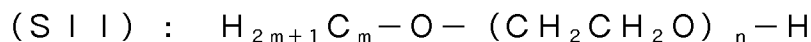
[0009] [化1]



一般式（Ｓ１）中、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{21} および R^{23} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、またはスル

ファモイル基を表し、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{22} および R^{24} は、それぞれ独立に水素原子、または置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、もしくはスルファモイル基を表し、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、または置換もしくは無置換の、アルキル基もしくはアリール基を表す。

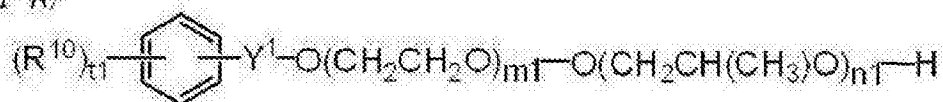
R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} および R^5 と R^6 は互いに連結して置換もしくは無置換の環を形成してもよい。 m および n は、それぞれ独立にポリオキシエチレン鎖の平均繰返し数を表し、2～50の数である。



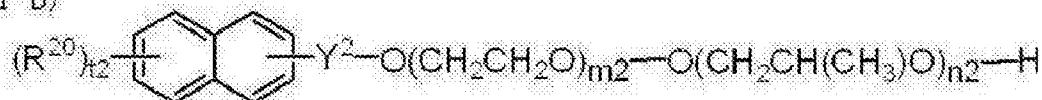
一般式(S I I)中、 m は、0～40の整数を表し、 n は、ポリオキシエチレン鎖の平均繰返し数を表し、2～50の数である。

[0010] [化2]

(SIII-A)



(SIII-B)



一般式(S I I I - A) および (S I I I - B) 中、 R^{10} および R^{20} は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～100の有機基を表し、 t_1 および t_2 は、それぞれ独立に1または2を表し、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に単結合または炭素原子数1～10のアルキレン基を表し、 m_1 および n_1 は、それぞれ独立に0または1～100の数を表し、但し m_1 は0ではなく、また n_1 が0である場合には m_1 は1ではなく、 m_2 および n_2 はそれぞれ独立に0または1～100の数を表し、但し m_2 は0ではなく、また n_2 が0である場合には m_2 は1ではない。

<7> 一般式(S I)における R^{11} 、 R^{13} 、 R^{21} および R^{23} が、それぞ

れ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、一般式 (S 1 1) における m が 0 ~ 20 の整数、 n が 7 ~ 30 の数を表し、一般式 (S 1 1 1 - A)、および一般式 (S 1 1 1 - B) における R^{10} 、及び R^{20} が、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、繰り返し単位数 5 ~ 20 のポリオキシアルキレン鎖、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、又は繰り返し単位数 5 ~ 20 のポリオキシアルキレン鎖が結合しているアリール基である<6>に記載の太陽電池用バックシート。

[0011] <8> A層におけるノニオン系界面活性剤の含有量が、A層の固形分総量に対して2.5質量%以上50質量%以下である<1>~<7>のいずれか1項に記載の太陽電池用バックシート。

<9> 支持体とA層との間に、さらに樹脂を含有する中間層を有する<1>~<8>のいずれか1項に記載の太陽電池用バックシート。

<10> 中間層が、白色色材を含有する<9>に記載の太陽電池用バックシート。

<11> 中間層が、黒色色材を含有する<9>または<10>に記載の太陽電池用バックシート。

<12> 太陽光が入射する透明性の基材と、基材上に設けられ、太陽電池素子および太陽電池素子を封止する封止材を有する素子構造部分と、素子構造部分の基材が位置する側と反対側に配置された<1>~<11>のいずれかに1項に記載の太陽電池用バックシートと、を備えた太陽電池モジュール。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性とを両立した太陽電池用バックシート、およびそれを備える太陽電池モジュールを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明の太陽電池用バックシートおよび太陽電池モジュールについて詳細に説明する。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限值および上限値として含む範囲を意味する。

[0014] [太陽電池用バックシート]

本発明の太陽電池用バックシート（以下「バックシート」と称する）は、支持体と、支持体の少なくとも一方の面側に、エチレングリコール鎖を有し且つ炭素－炭素三重結合を有さないノニオン系界面活性剤（以下「ノニオン系界面活性剤（S）」と称する）を少なくとも含有する層（以下「A層」と称する）と、を備える。

そして、本発明のバックシートのA層が設けられた側の表面抵抗値SR（以下「バックシートの表面抵抗値」とも称する）は、 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上 $5.0 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲である。

[0015] 本発明のバックシートは、A層が設けられた側の表面抵抗値SRを上記範囲とすることで、部分放電電圧が向上する。一方で、支持体の少なくとも一方の面側に設けるA層に含ませる帯電防止材料としてノニオン系界面活性剤（S）を適用すると、少量の含有量でも、表面抵抗値SRの制御が可能となる。これは、表面に局在化し易く、効率が良いと考えられるためである。

[0016] このため、A層をバックシートの最外層（太陽電池素子を封止する封止材と接する層：以下同様）とした場合、A層にノニオン系界面活性剤（S）を少量含有させれば、バックシートの表面抵抗値SRは上記範囲内となる。そして、太陽電池素子を封止する封止材と接する最外層としてのA層は、ノニオン系界面活性剤（S）の含有量が少量であることから、太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性が損なわれ難くなる。

[0017] また、A層以外の層を最外層とした場合、支持体と最外層との間の内部層となるA層にノニオン系界面活性剤（S）を含有させても、バックシートの表面抵抗値SRを上記範囲内とすることができる。この場合、A層にノニオ

ン系界面活性剤（S）を所望の量に調整すれば、表面抵抗値SRを上記範囲にしつつ、太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性が損なわれることもない。そして、太陽電池素子を封止する封止材と接する最外層は、帯電制御材料を含ませる必要がないか、または含ませた場合でも少量で済むことから、太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性が損なわれ難くなる。

[0018] 以上から、本発明のバックシートは、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性とを両立できる。

[0019] なお、従来、部分放電電圧の向上を目的として、バックシートの表面抵抗値を調整する技術では、最外層にカチオン系またはノニオン系界面活性剤、導電性ポリマー（例えばポリチオフェン）、無機導電性粒子等の帯電防止材料等を含有させている。しかし、部分放電電圧を向上させるためには、これら帯電防止材料等を所定量以上含有させる必要がある。このような部分放電電圧を向上させるに必要な所定量以上の帯電防止材料等を含有させた場合には、太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性が損なわれる。これに加え、カチオン系界面活性剤は、水塗布系のバインダー（ラテックス）を凝集させてしまうことがある。更に、ノニオン系界面活性剤においても、アセチレン基を持つアセチレングリコール構造またはアセチレンアルコール構造を持つノニオン系界面活性剤（例えば「オルフィン（日信化学工業社製）」）の場合には、自己集合し、ハジキが発生し、均一な面状を確保でき難く、密着性が損なわれ易くなる。無機導電性粒子および導電性ポリマーは、他の材料に比べ表面抵抗値SRを下げるために多量に入れなければならない、その場合、密着性が損なわれ易くなる。このため、従来のバックシートでは、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性との両立が実現され難く、この点で、本発明のバックシートは利点がある。

[0020] ここで、本発明のバックシートの表面抵抗値SRは、 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上 $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲とされるが、より部分放電電圧を向上する観点から、好ましくは $1.0 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以上 $1.0 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲、さらに好ましくは $1.0 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以上 5.0×10^{14}

$\Omega/\square$ 以下の範囲とされる。

表面抵抗値SRを $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上とすることにより、所望の部分放電電圧を確保した上で、封止材に対する密着性が確保される。一方、表面抵抗値SRを $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下とすることにより、所望の部分放電電圧が確保できる。

[0021] 表面抵抗値SRの測定方法は次の通りである。

バックシート（フィルム）を $10\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ に10枚カットし、 23°C 、 $65\% \text{Rh}$ の室内で一晩放置した後に、デジタル超高抵抗／微小電流計8340（株式会社アドバンテスト社製）およびレジスティビティ・チャンバ12702（株式会社アドバンテスト社製）を用い、表面抵抗値を作製した10枚に対して測定し、その平均値をバックシートの表面抵抗値とした。

[0022] 以下、本発明のバックシートの詳細について説明する。

本発明のバックシートは、支持体と、支持体の少なくとも一方の面側にA層を有する。A層は、最外層であってもよいし、支持体と最外層との間に介在する内部層であってもよい。また、支持体とA層の間に層があっても良い。A層が最外層である場合、A層は、太陽電池素子を封止する封止材に対する易接着性層として機能する層となる。一方、A層が内部層である場合、最外層として太陽電池素子を封止する封止材に対する易接着性層を設けることがよい。

[0023] 本発明のバックシートは、その他、必要に応じて、着色層、耐候性層、紫外線吸収層、ガスバリア層の周知の機能層が設けられていてもよい。これら機能層は、支持体のA層が設けられる面側、および当該面とは反対の面側のいずれに設けられていてもよい。また、支持体とそれと隣接するように設けるA層または機能層との間には、下塗り層を設けてもよい。なお、A層は、着色層等の機能層を兼ねる層であってもよい。

好ましい形態としては支持体とA層との間に、支持体とA層との間での物理的な特性、例えば、熱膨張率、熱収縮率応力の相違を緩衝させる機能を有

する樹脂を含有する中間層を設けることが好ましい。更に、中間層は、支持体とA層との間の密着性を向上させる機能を有するものであってもよい。

中間層は、太陽電池素子の回路等を視覚的に遮蔽する機能、反射率を向上させて、太陽電池モジュールの変換効率を向上させる機能等を有していることが好ましい。このような機能を付与するため、着色剤で着色されていることが好ましい。

[0024] 中間層に含有させる樹脂としては、溶剤可溶性樹脂であることが好ましい。溶剤可溶性の樹脂であれば、溶剤に溶解した塗布液を調製することにより、塗布方式により中間層を設けることができる。

好ましい樹脂には、アクリル樹脂、スチレン樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、オレフィン樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

[0025] 中間層に含有させる着色剤としては、白色または黒色のものが好ましい。剥離などの故障が発生した場合の検出が容易となるという効果が得られる点では白色が好ましく、太陽電池素子を見えにくくするという隠蔽性の効果が得られる点では黒色が好ましい。

白色にするための白色顔料としては、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。添加割合に対する反射率の向上の観点で酸化チタンが好ましい。黒色ではカーボンブラック、金属酸化物系黒色顔料、カーボンナノチューブ黒体が挙げられ、特にカーボンブラックが好ましい。

さらに白色と黒色の材料を両方混合しても良い。

[0026] 本発明では、前記カーボンブラックとして、少量で高い着色力を得るために、カーボンブラック粒子を使用することが好ましく、一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下のカーボンブラック粒子を使用することがより好ましく、一次粒子径が $0.1\mu\text{m}\sim 0.8\mu\text{m}$ のカーボンブラック粒子であることが特に好ましい。さらに、カーボンブラック粒子を分散剤とともに水に分散して使用することが好ましい。

なお、カーボンブラックは商業的に入手することができるものを使用する

ことができ、例えばMF-5630ブラック（大日精化（株）製）や、特開2009-132887号公報の[0035]段落に記載のものなどを用いることができる。

[0027] 中間層を設ける場合、その厚さは0.3 μm ～7.0 μm が好ましく、0.5 μm ～3.0 μm の厚さがより好ましく、0.5 μm ～2.0 μm の厚さが最も好ましい。

[0028] 以下、支持体および各層の詳細について説明する。

（支持体）

支持体は、樹脂（以下「原料樹脂」と称する）を含む。

[0029] ー原料樹脂ー

原料樹脂としては、ポリエステル、ポリスチレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンサルファイド等が挙げられるが、コスト、機械安定性や耐久性の観点からポリエステルが好ましい。

ポリエステルとしては、例えば、芳香族二塩基酸またはそのエステル形成性誘導体とジオールまたはそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルが挙げられる。線状飽和ポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（1，4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）、ポリエチレン-2，6-ナフタレートなどが挙げられる。このうち、力学的物性やコストのバランスの点で、ポリエチレンテレフタレートまたはポリエチレン-2，6-ナフタレート、ポリ（1，4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート）が特に好ましい。

ポリエステルは、単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。更に、ポリエステルに他の種類の樹脂、例えばポリイミド等を少量ブレンドしたものであってもよい。

[0030] ポリエステルの種類は、上記に限られるものではなく、公知のポリエステルを使用してもよい。公知のポリエステルとしては、ジカルボン酸成分と、ジオール成分とを用いて合成してもよいし、市販のポリエステルを用いても

よい。

[0031] ポリエステルを合成する場合は、例えば、(A) ジカルボン酸成分と、(B) ジオール成分とを、周知の方法でエステル化反応およびエステル交換反応の少なくとも一方の反応をさせることによって得ることができる。

[0032] (A) ジカルボン酸成分としては、例えば、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ダイマー酸、エイコサンジオン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、メチルマロン酸、エチルマロン酸等の脂肪族ジカルボン酸類；アダマンタンジカルボン酸、ノルボルネンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、デカリンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 8-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、フェニルインダンジカルボン酸、アントラセンジカルボン酸、フェナントレンジカルボン酸、9, 9'-ビス(4-カルボキシフェニル)フルオレン酸等の芳香族ジカルボン酸；などのジカルボン酸もしくはそのエステル誘導体が挙げられる。

[0033] (B) ジアルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール等の脂肪族ジオール類；シクロヘキサンジメタノール、スピログリコール、イソソルビドなどの脂環式ジオール類；ビスフェノールA、1, 3-ベンゼンジメタノール、1, 4-ベンゼンジメタノール、9, 9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレンなどの芳香族ジオール類；等のジオール化合物が挙げられる。

[0034] (A) ジカルボン酸成分として、芳香族ジカルボン酸の少なくとも1種を用いることが好ましい。より好ましくは、ジカルボン酸成分のうち、芳香族ジカルボン酸を主成分として含有する。なお、「主成分」とは、ジカルボン酸成分に占める芳香族ジカルボン酸の割合が80質量%以上であることをい

う。芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸成分を含んでもよい。このようなジカルボン酸成分としては、芳香族ジカルボン酸などのエステル誘導体等が挙げられる。

[0035] B) ジオール成分として、脂肪族ジオールの少なくとも1種を用いることが好ましい。脂肪族ジオールとして、エチレングリコールを含むことができ、好ましくはエチレングリコールを主成分として含有することがよい。なお、主成分とは、ジオール成分に占めるエチレングリコールの割合が80質量%以上であることをいう。

[0036] 脂肪族ジオール（例えばエチレングリコール）の使用量は、芳香族ジカルボン酸（例えばテレフタル酸）および必要に応じそのエステル誘導体の1モルに対して、1.015モル～1.50モルの範囲であるのが好ましい。脂肪族ジオールの使用量は、より好ましくは1.02モル～1.30モルの範囲であり、更に好ましくは1.025モル～1.10モルの範囲である。脂肪族ジオールの使用量は、1.015モル以上の範囲であると、エステル化反応が良好に進行し、1.50モル以下の範囲であると、例えばエチレングリコールの2量化によるジエチレングリコールの副生が抑えられ、融点やガラス転移温度、結晶性、耐熱性、耐加水分解性、耐候性など多くの特性を良好に保つことができる。

[0037] エステル化反応またはエステル交換反応には、従来から公知の反応触媒を用いることができる。反応触媒としては、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物、リン化合物などが挙げられる。通常、ポリエステル製造方法が完結する以前の任意の段階において、重合触媒としてアンチモン化合物、ゲルマニウム化合物、チタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては、例えば、ゲルマニウム化合物を例にとると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加することが好ましい。

[0038] 例えば、エステル化反応工程は、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールと

を、チタン化合物を含有する触媒の存在下で重合する。このエステル化反応では、触媒であるチタン化合物として、有機酸を配位子とする有機キレートチタン錯体を用いると共に、工程中に少なくとも、有機キレートチタン錯体と、マグネシウム化合物と、置換基として芳香環を有しない5価のリン酸エステルとをこの順序で添加する過程を設けることがよい。

[0039] 具体的には、エステル化反応工程では、まず、初めに、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオールを、マグネシウム化合物およびリン化合物の添加に先立って、チタン化合物である有機キレートチタン錯体を含有する触媒と混合する。有機キレートチタン錯体等のチタン化合物は、エステル化反応に対しても高い触媒活性を持つので、エステル化反応を良好に行なわせることができる。このとき、芳香族ジカルボン酸成分および脂肪族ジオール成分を混合した中にチタン化合物を加えてもよいし、芳香族ジカルボン酸成分（または脂肪族ジオール成分）とチタン化合物を混合してから脂肪族ジオール成分（または芳香族ジカルボン酸成分）を混合してもよい。また、芳香族ジカルボン酸成分と脂肪族ジオール成分とチタン化合物とを同時に混合するようにしてもよい。混合は、その方法に特に制限はなく、従来公知の方法により行なうことが可能である。

[0040] ここで、上記ポリエステルの重合に際し、下記の化合物を加えることも好ましい。

[0041] 5価のリン化合物として、置換基として芳香環を有しない5価のリン酸エステルの少なくとも一種が用いられる。例えば、炭素数2以下の低級アルキル基を置換基として有するリン酸エステル〔 $(OR)_3-P=O$ ；R＝炭素数1または2のアルキル基〕が挙げられ、具体的には、リン酸トリメチル、リン酸トリエチルが特に好ましい。

リン化合物の添加量としては、P元素換算値が50ppm～90ppmの範囲となる量が好ましい。リン化合物の量は、より好ましくは60ppm～80ppmとなる量であり、さらに好ましくは60ppm～75ppmとなる量である。

[0042] ポリエステルにマグネシウム化合物を含めることにより、ポリエステルの静電印加性が向上する。

マグネシウム化合物としては、例えば、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムアルコキシド、酢酸マグネシウム、炭酸マグネシウム等のマグネシウム塩が挙げられる。中でも、エチレングリコールへの溶解性の観点から、酢酸マグネシウムが最も好ましい。

マグネシウム化合物の添加量としては、高い静電印加性を付与するためには、Mg元素換算値が50ppm以上となる量が好ましく、50ppm～100ppmの範囲となる量がより好ましい。マグネシウム化合物の添加量は、静電印加性の付与の点で、好ましくは60ppm～90ppmの範囲となる量であり、さらに好ましくは70ppm～80ppmの範囲となる量である。

[0043] エステル化反応工程においては、触媒成分であるチタン化合物と、添加剤であるマグネシウム化合物およびリン化合物とを、下記式(i)から算出される値Zが下記の関係式(ii)を満たすように、添加して溶融重合させる場合が特に好ましい。ここで、P含有量は芳香環を有しない5価のリン酸エステルを含むリン化合物全体に由来するリン量であり、Ti含有量は、有機キレートチタン錯体を含むTi化合物全体に由来するチタン量である。このように、チタン化合物を含む触媒系でのマグネシウム化合物およびリン化合物の併用を選択し、その添加タイミングおよび添加割合を制御することによって、チタン化合物の触媒活性を適度に高く維持しつつも、黄色味の少ない色調が得られ、重合反応時やその後の製膜時（溶融時）などで高温下に曝されても黄着色を生じ難い耐熱性を付与することができる。

$$(i) \quad Z = 5 \times (P \text{ 含有量 [ppm]} / P \text{ 原子量}) - 2 \times (Mg \text{ 含有量 [ppm]} / Mg \text{ 原子量}) - 4 \times (Ti \text{ 含有量 [ppm]} / Ti \text{ 原子量})$$

$$(ii) \quad 0 \leq Z \leq 5.0$$

[0044] これは、リン化合物はチタンに作用のみならずマグネシウム化合物とも相互作用することから、3者のバランスを定量的に表現する指標となるもので

ある。

式 (i) は、反応可能な全リン量から、マグネシウムに作用するリン分を除き、チタンに作用可能なリンの量を表現したものである。値 Z が正の場合は、チタンを阻害するリンが余剰な状況にあり、逆に負の場合はチタンを阻害するために必要なリンが不足する状況にあるといえる。反応においては、 Ti 、 Mg 、 P の各原子 1 個は等価ではないことから、式中の各々のモル数に価数を乗じて重み付けを施してある。

なお、ポリエステル合成には特殊な合成等が不要であり、安価でかつ容易に入手可能なチタン化合物、このようなリン化合物、マグネシウム化合物を用いて、反応に必要とされる反応活性を持ちながら、色調および熱に対する着色耐性に優れたポリエステルを得ることができる。

[0045] 式 (ii) において、重合反応性を保った状態で、色調および熱に対する着色耐性をより高める観点から、 $1.0 \leq Z \leq 4.0$ を満たす場合が好ましく、 $1.5 \leq Z \leq 3.0$ を満たす場合がより好ましい。

[0046] エステル化反応工程の好適な態様としては、エステル化反応が終了する前に、芳香族ジカルボン酸および脂肪族ジオールに、 $1 \sim 30 \text{ ppm}$ のクエン酸またはクエン酸塩を配位子とするキレートチタン錯体を添加することがよい。その後、キレートチタン錯体の存在下に、また、 $60 \text{ ppm} \sim 90 \text{ ppm}$ (より好ましくは $70 \text{ ppm} \sim 80 \text{ ppm}$) の弱酸のマグネシウム塩を添加し、該添加後にさらに、 $60 \text{ ppm} \sim 80 \text{ ppm}$ (より好ましくは $65 \text{ ppm} \sim 75 \text{ ppm}$) の、芳香環を置換基として有しない 5 価のリン酸エステルを添加することが好ましい。

[0047] エステル化反応工程は、少なくとも 2 個の反応器を直列に連結した多段式装置を用いて、エチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水またはアルコールを系外に除去しながら実施することができる。

[0048] エステル化反応工程は、一段階で行なってもよいし、多段階に分けて行なうようにしてもよい。

エステル化反応工程を一段階で行なう場合、エステル化反応温度は 230

℃～260℃が好ましく、240℃～250℃がより好ましい。

エステル化反応工程を多段階に分けて行なう場合、第一反応槽のエステル化反応の温度は230℃～260℃が好ましく、より好ましくは240℃～250℃であり、圧力は1.0～5.0 kg/cm²が好ましく、より好ましくは2.0～3.0 kg/cm²である。第二反応槽のエステル化反応の温度は230℃～260℃が好ましく、より好ましくは245℃～255℃であり、圧力は0.5 kg/cm²～5.0 kg/cm²、より好ましくは1.0 kg/cm²～3.0 kg/cm²である。さらに3段階以上に分けて実施する場合は、中間段階のエステル化反応の条件は、第一反応槽と最終反応槽の間の条件に反応温度と圧力を設定するのが好ましい。

[0049] 一方、エステル化反応で生成されたエステル化反応生成物を重縮合反応させて重縮合物を生成する。重縮合反応は、1段階で行なってもよいし、多段階に分けて行なうようにしてもよい。

[0050] エステル化反応で生成したオリゴマー等のエステル化反応生成物は、引き続いて重縮合反応に供される。この重縮合反応は、多段階の重縮合反応槽に供給することにより好適に行なうことが可能である。

[0051] 例えば、3段階の反応槽で行なう場合の重縮合反応条件は、第一反応槽は、反応温度が255℃～280℃、より好ましくは265℃～275℃であり、圧力が100 Torr～10 Torr (13.3×10^{-3} MPa～ 1.33×10^{-3} MPa)、より好ましくは50 Torr～20 Torr (6.67×10^{-3} MPa～ 2.67×10^{-3} MPa)であって、第二反応槽は、反応温度が265℃～285℃、より好ましくは270℃～280℃であり、圧力が20 Torr～1 Torr (2.67×10^{-3} MPa～ 1.33×10^{-4} MPa)、より好ましくは10 Torr～3 Torr (1.33×10^{-3} MPa～ 4.0×10^{-4} MPa)であって、最終反応槽内における第三反応槽は、反応温度が270℃～290℃、より好ましくは275℃～285℃であり、圧力が10 Torr～0.1 Torr (1.33×10^{-3} MPa～ 1.33×10^{-5} MPa)、より好ましくは5 Torr～0.5 Torr (

6. $67 \times 10^{-4} \text{ MPa} \sim 6.67 \times 10^{-5} \text{ MPa}$) である態様が好ましい。

[0052] 上記のようにして合成されたポリエステルには、光安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、易滑剤（微粒子）、核剤（結晶化剤）、結晶化阻害剤などの添加剤を更に含有させてもよい。

[0053] ポリエステルの合成では、エステル化反応により重合した後に、固相重合を行うことが好ましい。固相重合することにより、ポリエステルの含水率、結晶化度、ポリエステルの酸価、すなわち、ポリエステルの末端カルボキシル基の濃度、固有粘度を制御することができる。

特に、固相重合開始時のエチレングリコール（EG）ガス濃度を固相重合終了時のEGガス濃度よりも200ppm～1000ppmの範囲で高くすることが好ましく、より好ましくは250ppm～800ppm、さらに好ましくは300ppm～700ppmの範囲で高くして固相重合することが好ましい。この時、平均EGガス濃度（固相重合開始時と終了時のガス濃度の平均）のEGを添加することでAV（末端COOH量）を制御できる。即ちEG添加により末端COOHと反応させAVを低減できる。添加EG量は100ppm～500ppmが好ましく、より好ましくは150ppm～450ppm、さらに好ましくは200ppm～400ppmである。

[0054] また、固相重合の温度は180℃～230℃が好ましく、より好ましくは190℃～215℃、さらに好ましくは195℃～209℃である。

また、固相重合時間は10時間～40時間が好ましく、より好ましくは14時間～35時間、さらに好ましくは18時間～30時間である。

[0055] ここで、ポリエステルは、高い耐加水分解性を有することが好ましい。このためポリエステル中のカルボキシル基含量は50当量／t（t：トン）以下が好ましく、より好ましくは35当量／t以下であり、さらに好ましくは20当量／t以下である。カルボキシル基含量が50当量／t以下であると、耐加水分解性を保持し、湿熱経時したときの強度低下を小さく抑制することができる。カルボキシル基含量の下限は、ポリエステルの形成される層（

例えば着色層)との間の接着性を保持する点で、2当量/t、より好ましくは3当量/t、さらに好ましくは3当量/tが望ましい。

ポリエステル中のカルボキシル基含量は、重合触媒種、製膜条件(製膜温度や時間)、固相重合、添加剤(末端封止剤等)により調整することが可能である。

[0056] ーカルボジイミド化合物、ケテンイミン化合物ー

支持体には、その原料樹脂がポリエステルである場合などには、カルボジイミド化合物およびケテンイミン化合物の少なくとも一方が含まれていてもよい。カルボジイミド化合物およびケテンイミン化合物は各々単独で使用してよく、両者を併用してもよい。これによりサーモ後のポリエステルの劣化を抑制し、サーモ後も高い絶縁性を保つのに有効である。

[0057] カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物は、ポリエステルに対して、0.1質量%~10質量%含有されていることが好ましく、0.1質量%~4質量%含有されていることがより好ましく、0.1質量%~2質量%含有されていることがさらに好ましい。カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物の含有量を上記範囲内とすることにより、支持体の層間の密着性の密着性を高めることができる。また、支持体の耐熱性を高めることができる。

なお、カルボジイミド化合物とケテンイミン化合物が併用される場合は、2種類の化合物の含有率の合計が、上記範囲内であることが好ましい。

[0058] カルボジイミド化合物について説明する。

カルボジイミド化合物としては、分子中に1個以上のカルボジイミド基を有する化合物(ポリカルボジイミド化合物を含む)が挙げられ、具体的には、モノカルボジイミド化合物として、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、t-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-t-ブチルカルボジイミド、ジ-β-ナフチルカルボジイミド、N, N'-ジ-2, 6-ジイソプロピルフェ

ニルカルボジイミドなどが例示される。ポリカルボジイミド化合物としては、その重合度が、下限が通常2以上、好ましくは4以上であり、上限が通常40以下、好ましくは、30以下であるものが使用され、米国特許第2941956号明細書、特公昭47-33279号公報、J. Org. Chem. 28巻、p2069-2075 (1963)、およびChemical Review 1981、81巻、第4号、p. 619-621等に記載された方法により製造されたものが挙げられる。

[0059] ポリカルボジイミド化合物の製造原料である有機ジイソシアネートとしては、例えば、芳香族ジイソシアネート、脂肪族ジイソシアネート、脂環族ジイソシアネートやこれらの混合物を挙げることができ、具体的には、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルジメチルメタンジイソシアネート、1, 3-フェニレンジイソシアネート、1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートと2, 6-トリレンジイソシアネートの混合物、ヘキサメチレンジイソシアネート、シクロヘキサ-1, 4-ジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、メチルシクロヘキサジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、2, 6-ジイソプロピルフェニルイソシアネート、1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネートなどが例示される。

[0060] 工業的に入手可能な具体的なポリカルボジイミド化合物としては、カルボジライトH MV-8CA (日清紡製)、カルボジライトLA-1 (日清紡製)、スタバクゾールP (ラインケミー社製)、スタバクゾールP100 (ラインケミー社製)、スタバクゾールP400 (ラインケミー社製)、スタビライザー9000 (ラシヒケミ社製) などが例示される。

[0061] カルボジイミド化合物は単独で使用することもできるが、複数の化合物を混合して使用することもできる。

[0062] ここで、環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物は、環状封止剤として機能する。

環状カルボジイミド化合物は、国際公開2011/093478号パンフレットに記載された方法によって調製することができる。

[0063] 環状カルボジイミド化合物は、環状構造を有する。環状カルボジイミド化合物は、環状構造を複数有していてもよい。環状構造は、カルボジイミド基($-N=C=N-$)を1個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている。一つの環状構造中には、1個のカルボジイミド基のみを有するが、例えば、スピロ環など、分子中に複数の環状構造を有する場合にはスピロ原子に結合するそれぞれの環状構造中に1個のカルボジイミド基を有していれば、化合物として複数のカルボジイミド基を有していてもよい。環状構造中の原子数は、好ましくは8～50、より好ましくは10～30、さらに好ましくは10～20、特に好ましくは10～15である。

[0064] ここで、環状構造中の原子数とは、環構造を直接構成する原子の数を意味し、例えば、8員環であれば8、50員環であれば50である。環状構造中の原子数が8より小さいと、環状カルボジイミド化合物の安定性が低下して、保管、使用が困難となる場合があるためである。また反応性の観点よりは環員数の上限値に関しては特別の制限はないが、50を超える原子数の環状カルボジイミド化合物は合成上困難となり、コストが大きく上昇する場合が発生するためである。かかる観点より環状構造中の原子数は好ましくは、10～30、より好ましくは10～20、特に好ましくは10～15の範囲が選択される。

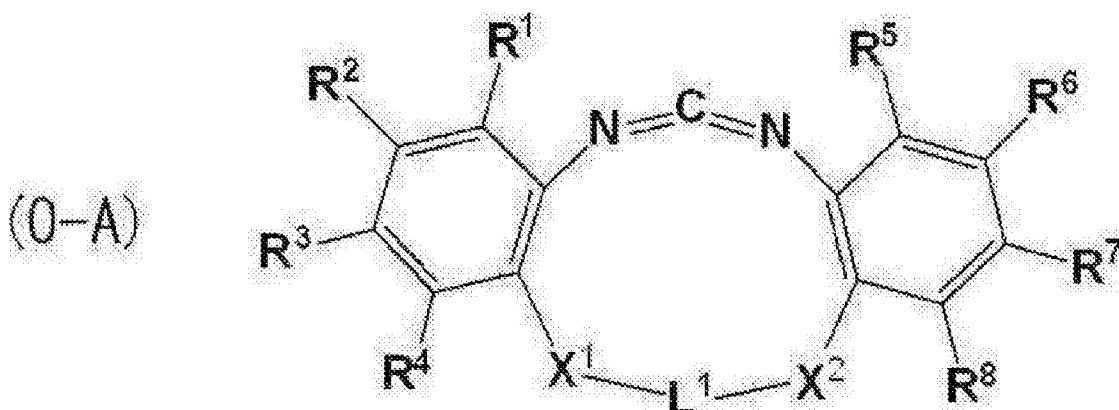
[0065] 環状カルボジイミド化合物としては、下記一般式(O-A)または一般式(O-B)で表される環状カルボジイミド化合物を用いることが好ましい。

以下、本発明の環状カルボジイミド化合物の好ましい構造について、下記一般式(O-A)と一般式(O-B)の順に説明する。

[0066] まず、一般式(O-A)で表される環状カルボジイミド化合物について説

明する。

[0067] [化3]



[0068] 一般式 (O-A) 中、R¹およびR⁵は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。R²～R⁴およびR⁶～R⁸は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。R¹～R⁸は互いに結合して環を形成してもよい。X¹およびX²は、それぞれ独立に単結合、-O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-NH-または-CH₂-を表す。L¹は2価の連結基を表す。

[0069] 一般式 (O-A) 中、R¹およびR⁵は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、アルキル基またはアリール基を表すことが好ましく、2級もしくは3級アルキル基またはアリール基を表すことがポリエステル末端に連結したイソシアエネートとポリエステル水酸基末端の反応を抑制し、増粘を抑制する観点からより好ましく、2級アルキル基を表すことが特に好ましい。

[0070] 一般式 (O-A) 中、R¹およびR⁵が表すアルキル基は、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルキル基であることが特に好ましい。R¹およびR⁵が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよいが、分枝または環状であることが、ポリエステル末端に連結したイソシアエネートとポリエステル水酸基末端の反応を抑制し、増粘を抑制

する観点から好ましい。R¹およびR⁵が表すアルキル基は2級または3級アルキル基であることが好ましく、2級アルキル基であることがより好ましい。R¹およびR⁵が表すアルキル基は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、sec-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、tert-ブチル基、sec-ブチル基、iso-ブチル基、n-ペンチル基、sec-ペンチル基、iso-ペンチル基、n-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、シクロヘキシル基、などを挙げることができ、その中でもiso-プロピル基、tert-ブチル基、iso-ブチル基、iso-ペンチル基、iso-ヘキシル基、シクロヘキシル基が好ましく、iso-プロピル基、シクロヘキシル基、tert-ブチル基がより好ましく、iso-プロピル基およびシクロヘキシル基が特に好ましい。

[0071] 一般式(O-A)中、R¹およびR⁵が表すアルキル基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。但し、R¹およびR⁵が表すアルキル基は、カルボン酸との反応性の観点から、さらに置換基を有さないことが好ましい。

[0072] 一般式(O-A)中、R¹およびR⁵が表すアリール基は、炭素数6~20のアリール基であることが好ましく、炭素数6~12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6のアリール基であることが特に好ましい。R¹およびR⁵が表すアリール基は、R¹とR²が縮合またはR⁵とR⁶が縮合して形成されたアリール基であってもよいが、R¹およびR⁵は、それぞれR²およびR⁶と縮合して環を形成しないことが好ましい。R¹およびR⁵が表すアリール基は、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基がより好ましい。

[0073] 一般式(O-A)中、R¹およびR⁵が表すアリール基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。但し、R¹およびR⁵が表すアリール基は、カルボン酸との反応性の観点から、さらに置換基を有さないことが好ましい。

[0074] 一般式(O-A)中、R¹およびR⁵が表すアルコキシ基は、炭素数1~2

Oのアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～12のアルコキシ基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルコキシ基であることが特に好ましい。R¹およびR⁵が表すアルコキシ基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよいが、分枝または環状であることが、ポリエステル末端に連結したイソシアエネートとポリエステルの水酸基末端の反応を抑制し、増粘を抑制する観点から好ましい。R¹およびR⁵が表すアルコキシ基の好ましい例は、R¹およびR⁵が表すアルキル基の末端に－O－が連結した基を挙げることがあり、好ましい範囲も同様にR¹およびR⁵が表す好ましいアルキル基の末端に－O－が連結した基である。

[0075] 一般式(O－A)中、R¹およびR⁵が表すアルコキシ基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。但し、R¹およびR⁵が表すアルコキシ基は、カルボン酸との反応性の観点から、さらに置換基を有さないことが好ましい。

[0076] 一般式(O－A)中、R¹およびR⁵は、同じであっても異なってもよいが、コストの観点から同じであることが好ましい。

[0077] 一般式(O－A)中、R²～R⁴およびR⁶～R⁸は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

一般式(O－A)中、R²～R⁴およびR⁶～R⁸が表すアルキル基、アリール基またはアルコキシ基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。

[0078] 一般式(O－A)中、R²およびR⁶がともに水素原子であることが、R¹およびR⁵に嵩高い置換基を導入しやすい観点から好ましい。ここで、WO 2010/071211号公報には、上記一般式(O－A)においてR²およびR⁶に相当する部位(カルボジイミド基に対してメタ位)にアルキル基やアリール基が置換した化合物が例示されているが、これらの化合物はポリエステル

の末端に連結したイソシアネートとポリエステルの水酸基末端との反応を抑制することができない上、一般式（O—A）において R^2 および R^6 に相当する部位（カルボジイミド基に対してオルト位）に置換基を導入することが困難である。

[0079] 一般式（O—A）中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。このときに形成される環は特に制限はないが、芳香族環であることが好ましい。例えば、 $R^1 \sim R^4$ の2以上が互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $R^1 \sim R^4$ が置換しているベンゼン環とともに炭素数10以上のアリーレン基やヘテロアリーレン基を形成してもよい。このときに形成される炭素数10以上のアリーレン基としては、ナフタレンジイル基などの炭素数10～15の芳香族基が挙げられる。

[0080] 一般式（O—A）中、同様に、例えば、 $R^5 \sim R^8$ の2以上が互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $R^5 \sim R^8$ が置換しているベンゼン環とともに炭素数10以上のアリーレン基やヘテロアリーレン基を形成してもよく、そのときの好ましい範囲は $R^1 \sim R^4$ が置換しているベンゼン環とともに炭素数10以上のアリーレン基やヘテロアリーレン基を形成するときの好ましい範囲と同様である。

但し、一般式（O—A）中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成しないことが好ましい。

[0081] 一般式（O—A）中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、—O—、—CO—、—S—、—SO₂—、—NH—および—CH₂—から選択される少なくとも1種を表し、その中でも—O—、—CO—、—S—、—SO₂—、—NH—であることが好ましく、—O—、—S—であることが合成容易性の観点からより好ましい。

[0082] 一般式（O—A）中、 L^1 は2価の連結基を表し、それぞれヘテロ原子ならびに置換基を含んでもよく、2価の炭素数1～20の脂肪族基、2価の炭素数3～20の脂環族基、2価の炭素数5～15の芳香族基、またはこれらの組み合わせであることが好ましく、2価の炭素数1～20の脂肪族基で

あることがより好ましい。

[0083] 一般式 (O-A) 中、L¹が表す2価の脂肪族基として、炭素数1~20のアルキレン基が挙げられる。炭素数1~20のアルキレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基などが挙げられ、メチレン基、エチレン基、プロピレン基がより好ましく、エチレン基が特に好ましい。これらの脂肪族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0084] 一般式 (O-A) 中、L¹が表す2価の脂環族基として、炭素数3~20のシクロアルキレン基が挙げられる。炭素数3~20のシクロアルキレン基として、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロドデシレン基、シクロヘキサデシレン基などが挙げられる。これらの脂環族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0085] 一般式 (O-A) 中、L¹が表す2価の芳香族基として、ヘテロ原子を含んで複素環構造を持っていてもよい、炭素数5~15のアリーレン基が挙げられる。炭素数5~15のアリーレン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

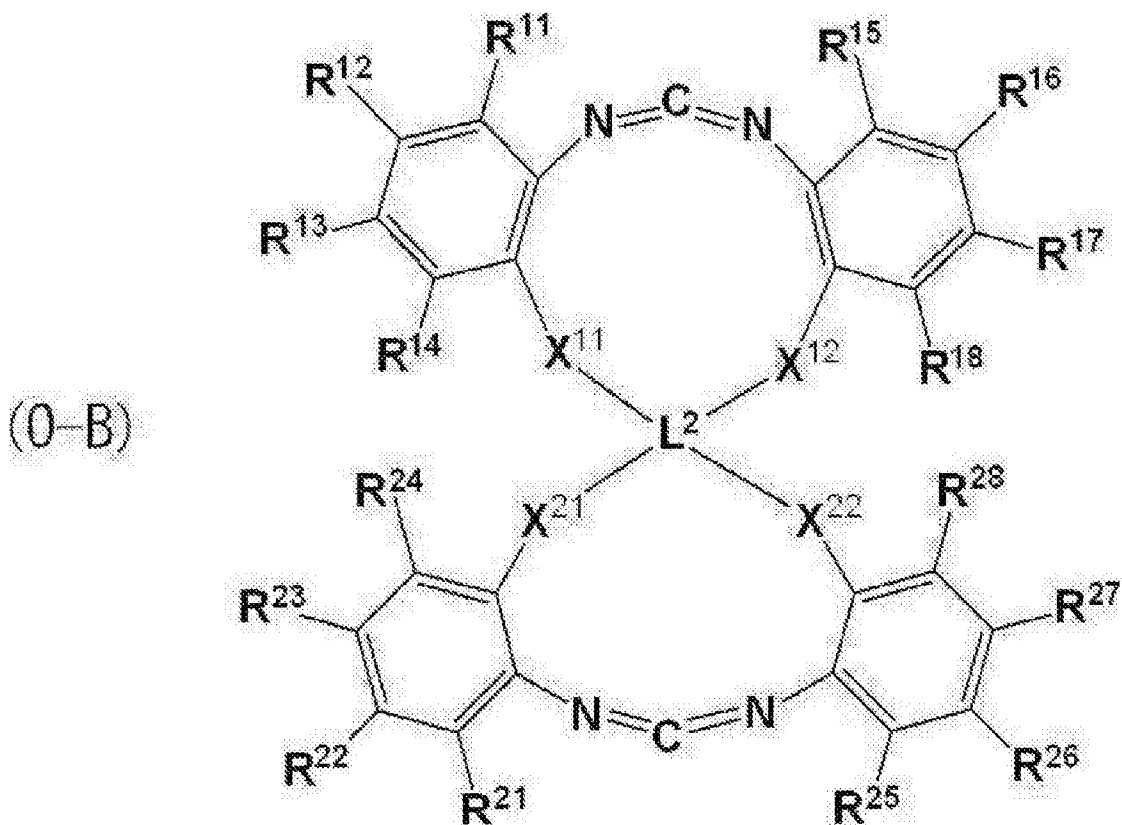
[0086] 一般式 (O-A) 中におけるカルボジイミド基を含む環状構造中の原子数は、好ましくは8~50、より好ましくは10~30、さらに好ましくは1

0～20、特に好ましくは10～15である。

[0087] ここで、カルボジイミド基を含む環状構造中の原子数とは、カルボジイミド基を含む環状構造を直接構成する原子の数を意味し、例えば、8員環であれば8、50員環であれば50である。環状構造中の原子数が8より小さいと、環状カルボジイミド化合物の安定性が低下して、保管、使用が困難となる場合があるためである。また反応性の観点よりは環員数の上限値に関しては特別の制限はないが、50を超える原子数の環状カルボジイミド化合物は合成上困難となり、コストが大きく上昇する場合が発生するためである。かかる観点より、一般式（O-A）中、環状構造中の原子数は好ましくは、10～30、より好ましくは10～20、特に好ましくは10～15の範囲が選択される。

[0088] 次に、一般式（O-B）で表される環状カルボジイミド化合物について説明する。

[0089] [化4]



[0090] 一般式 (O-B) 中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^2 は4価の連結基を表す。

[0091] 一般式 (O-B) 中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} の好ましい範囲は、上記一般式 (O-A) 中の R^1 および R^5 の好ましい範囲と同様である。

R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} が表すアリール基は、 R^{11} と R^{12} が縮合、 R^{15} と R^{16} が縮合、 R^{21} と R^{22} が縮合または R^{25} と R^{26} が縮合して形成されたアリール基であってもよいが、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ R^{12} 、 R^{16} 、 R^{22} および R^{26} と縮合して環を形成しないことが好ましい。

R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、同じであっても異なってもよいが、コストの観点から同じであることが好ましい。

[0092] 一般式 (O-B) 中、 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ の好ましい範囲は、上記一般式 (O-A) 中の $R^2 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^8$ の好ましい範囲と同様である。

$R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ 中、 R^{12} 、 R^{16} 、 R^{22} および R^{26} がともに水素原子であることが、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} に嵩高い置換基を導入しやすい観点から好ましい。

[0093] ここで、一般式 (O-B) で表される環状カルボジイミド化合物は、このようにカルボジイミド基の近傍に、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基のように嵩高い基を導入することで、カルボジイミド基とポリエステル末端カルボン酸が反応した後に生成するイソシアネート基とポリエステルの末端水酸基の反応を抑制できる。この結果、ポリエステルの高分子量化を抑制でき、上述のようなポリエステルの粘性増加による切り屑の発生を抑制できる。

- [0094] 一般式 (O-B) 中、 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよく、好ましい環の範囲は上記一般式 (O-A) 中、 $R^1 \sim R^8$ が互いに結合して形成する環の範囲と同様である。
- [0095] 一般式 (O-B) 中、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} の好ましい範囲は、上記一般式 (O-A) 中の X^1 および X^2 の好ましい範囲と同様である。
- [0096] 一般式 (O-B) 中、 L^2 は 4 価の連結基を表し、それぞれヘテロ原子ならびに置換基を含んでいてもよい、4 価の炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基、4 価の炭素数 3 ~ 20 の脂環族基、4 価の炭素数 5 ~ 15 の芳香族基、またはこれらの組み合わせであることが好ましく、4 価の炭素数 1 ~ 20 の脂肪族基であることがより好ましい。
- [0097] 一般式 (O-B) 中、 L^2 が表す 4 価の脂肪族基として、炭素数 1 ~ 20 のアルカンテトライル基などが挙げられる。炭素数 1 ~ 20 のアルカンテトライル基として、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、ヘプタンテトライル基、オクタンテトライル基、ノナンテトライル基、デカンテトライル基、ドデカンテトライル基、ヘキサデカンテトライル基などが挙げられ、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基がより好ましく、エタンテトライル基が特に好ましい。これら脂肪族基は置換基を含んでいてもよい。置換基として、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素数 6 ~ 15 のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシ基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。
- [0098] 一般式 (O-B) 中、 L^2 が表す 4 価の脂環族基として、脂環族基として、炭素数 3 ~ 20 のシクロアルカンテトライル基が挙げられる。炭素数 3 ~ 20 のシクロアルカンテトライル基として、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテトライル基、シクロデカンテトライル基、シクロドデカンテトライル基、シクロヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。これら脂

環族基は置換基を含んでいてもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリーレン基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0099] 一般式(O-B)中、 L^2 が表す4価の芳香族基として、ヘテロ原子を含んで複素環構造を持っていてもよい、炭素数5～15のアレーンテトライル基が挙げられる。炭素数5～15のアレーンテトライル基(4価)として、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0100] 一般式(O-B)中、4価の連結基である L^2 を介して、カルボジイミド基を含む環状構造が2つ含まれる。

一般式(O-B)中における各カルボジイミド基を含む環状構造中の原子数の好ましい範囲はそれぞれ、上記一般式(O-A)中におけるカルボジイミド基を含む環状構造中の原子数の好ましい範囲と同様である。

[0101] ここで、環状カルボジイミド化合物は、分子内に2つ以上のカルボジイミド基の第一窒素と第二窒素とが連結基により結合した環構造を有さない芳香族カルボジイミドであること、すなわち環状カルボジイミド化合物は単環であり、上記一般式(O-A)で表されることが、増粘し難い観点から好ましい。

但し、揮散を抑制でき、製造時のイソシアネートガスの発生を抑制できる観点からは、本発明の環状カルボジイミド化合物は環状構造を複数有し、上記一般式(O-B)で表されることも好ましい。

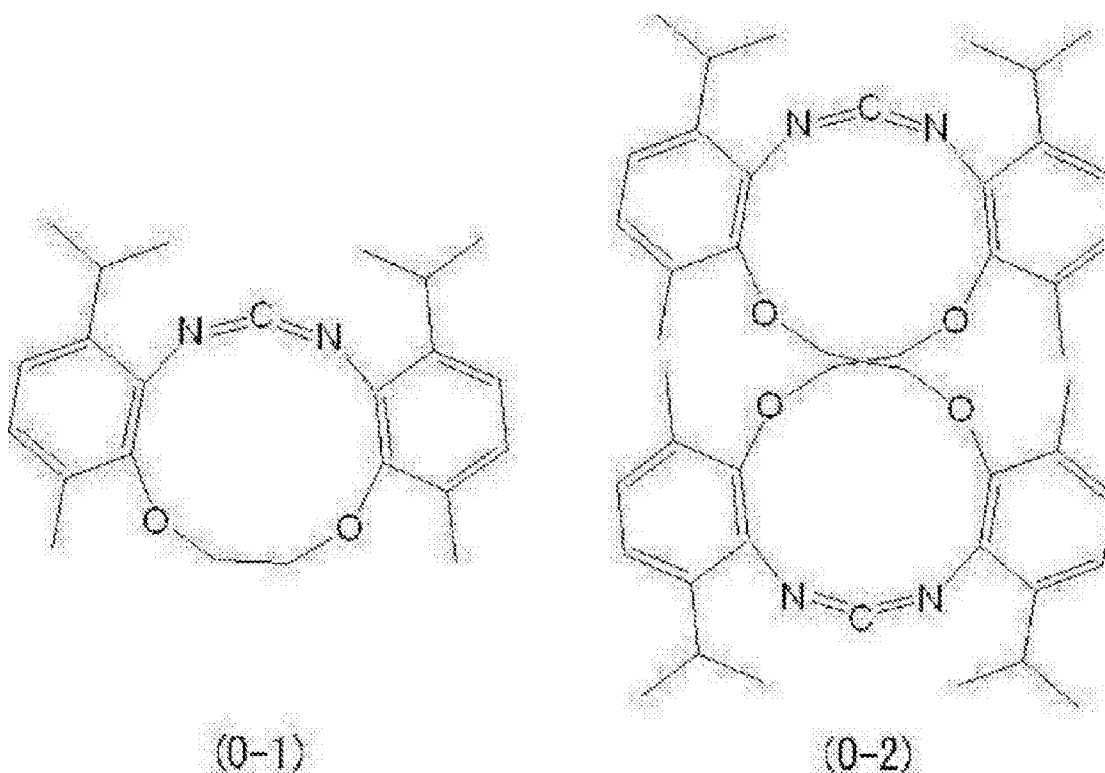
[0102] 環状カルボジイミド化合物の分子量は、重量平均分子量で400～1500が好ましい。環状カルボジイミド化合物の分子量は、400以上であると、揮散性が小さく、製造時のイソシアネートガスの発生を抑制できるため好

ましい。また、環状カルボジイミド化合物の分子量の上限は特に限定はないが、カルボン酸との反応性の観点から、1500以下が好ましい。

環状カルボジイミド化合物の分子量は、500～1200であることがより好ましい。

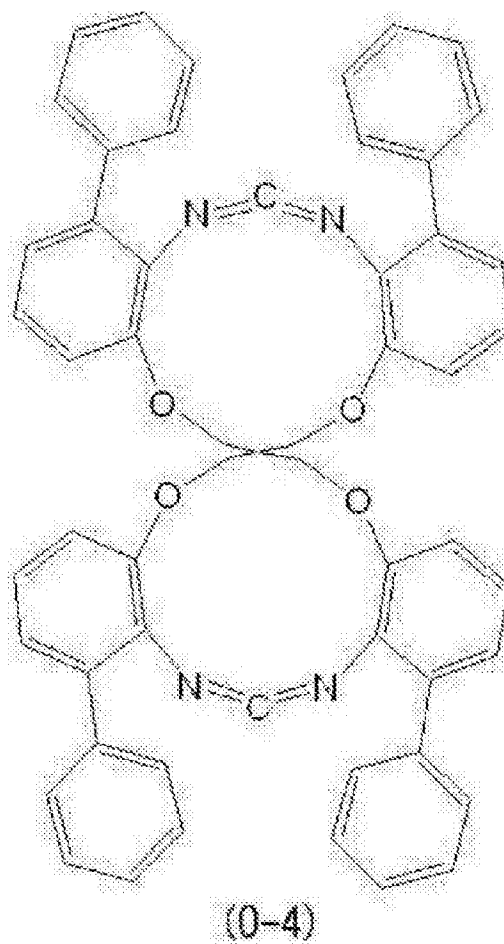
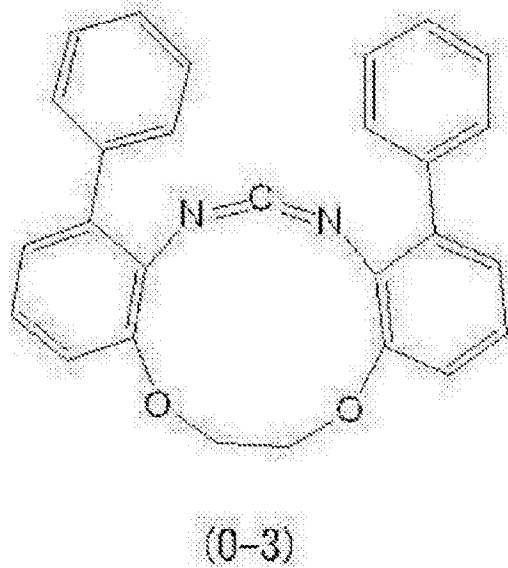
[0103] 一般式（O-A）または一般式（O-B）で表される環状カルボジイミド化合物の具体例の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。但し、本発明は以下の具体例により限定されるものではない。

[0104] [化5]



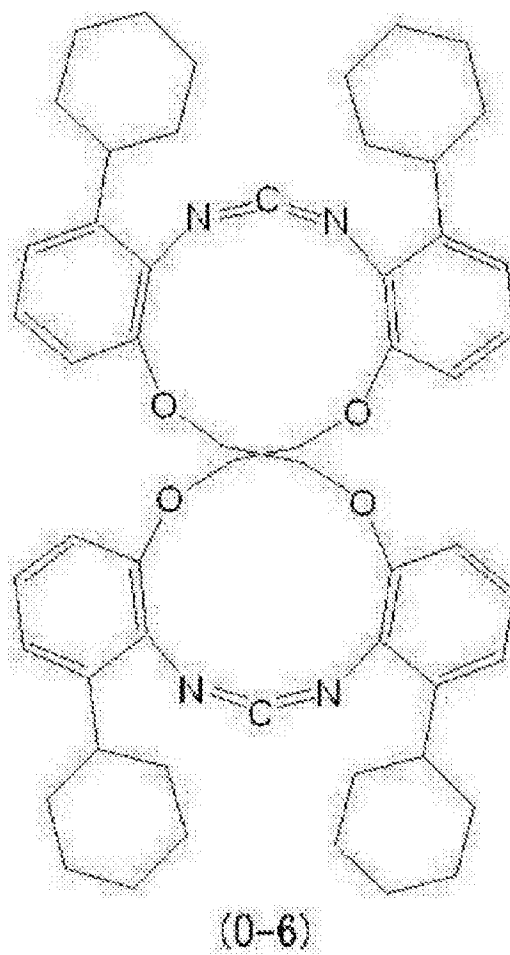
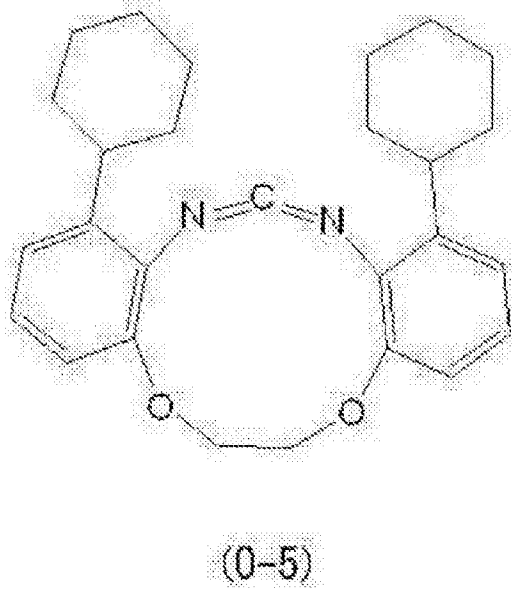
[0105]

[化6]



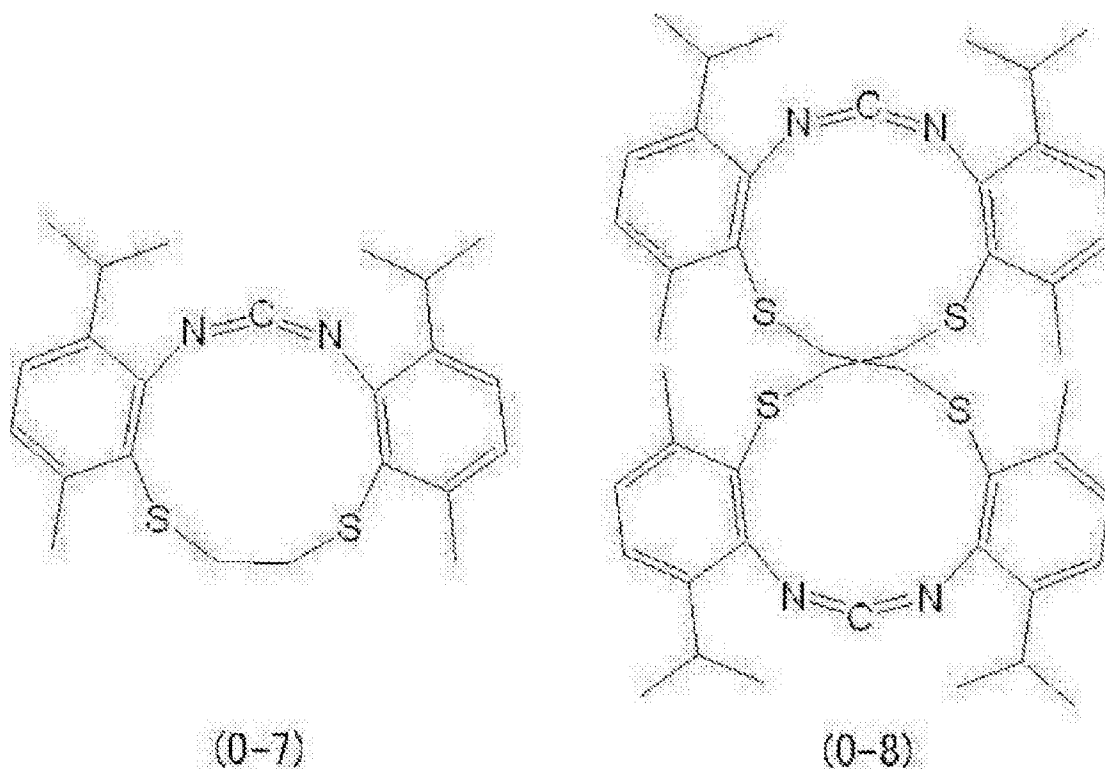
[0106]

[化7]



[0107]

[化8]



[0108] 環状カルボジイミド化合物は、芳香環に隣接して $-N=C=N-$ で表される構造（カルボジイミド基）を少なくとも1つ有する化合物であることが好ましく、例えば、適当な触媒の存在下に、有機イソシアネートを加熱し、脱炭酸反応で製造できる。また、本発明の環状カルボジイミド化合物は、特開2011-256337号公報に記載の方法などを参考にして合成することができる。

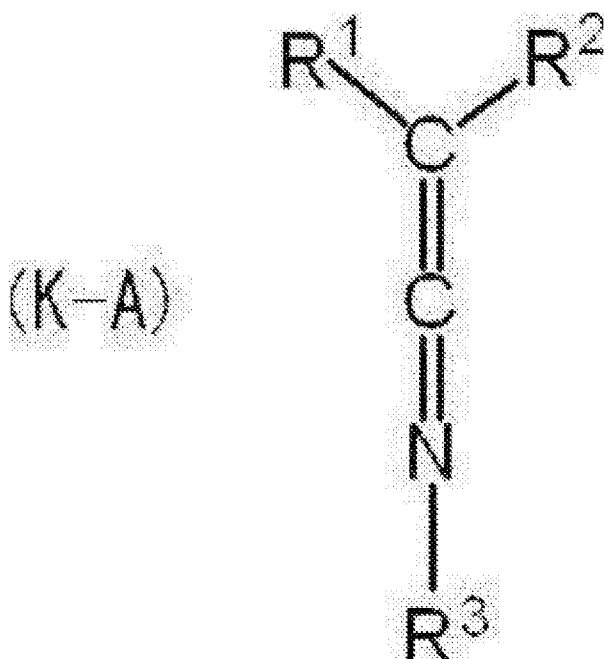
[0109] 環状カルボジイミド化合物を合成するにあたり、カルボジイミド基の第一窒素と第二窒素に隣接するアリーレン基のオルト位に特定の嵩高い置換基を導入する方法としては特に制限はないが、例えば既知の方法でアルキルベンゼンをニトロ化することで、アルキル基が置換されたニトロベンゼンを合成することができ、それを元にWO2011/158958に記載の方法で環状カルボジイミドを合成することができる。

[0110] ケテンイミン化合物について説明する。

ケテンイミン化合物としては、下記一般式（K-A）で表されるケテンイ

ミン化合物を用いることが好ましい。

[0111] [化9]



[0112] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 R^3 はアルキル基またはアリール基を表す。

[0113] ここで、ケテンイミン化合物の窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は 320 以上であることが好ましい。すなわち、一般式 (K-A) では、 $R^1-C(=C)-R^2$ 基の分子量は 320 以上であることが好ましい。ケテンイミン化合物の窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は、320 以上であることが好ましく、500～1500 であることがより好ましく、600～1000 であることがさらに好ましい。このように、窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量を上記範囲内とすることにより、支持体とそれと接する層との密着性を高めることができる。これは、窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分が一定範囲の分子量を有することで、ある程度の嵩高さ

をもったポリエステル末端が支持体に接する層に拡散し投錨効果を発揮するためである。

[0114] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 で表されるアルキル基は、炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルキル基であることがより好ましい。 R^1 および R^2 が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R^1 および R^2 が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、などを挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*iso*-ブチル基、シクロヘキシル基とすることがより好ましい。

[0115] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアルキル基はさらに置換基を有していてもよい。ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されることはなく、上記の置換基を同様に例示することができる。なお、 R^1 および R^2 が表すアルキル基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0116] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアリール基は、炭素数 6 ~ 20 のアリール基であることが好ましく、炭素数 6 ~ 12 のアリール基であることがより好ましい。 R^1 および R^2 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。

[0117] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアリール基にはヘテロアリール基が含まれるものとする。ヘテロアリール基とは、芳香族性を示す 5 員、6 員または 7 員の環またはその縮合環の環構成原子の少なくとも 1 つがヘテロ原子に置換されたものをいう。ヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カ

ルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子または窒素原子であることが好ましい。

[0118] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアリール基またはヘテロアリール基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、 R^1 および R^2 が表すアリール基またはヘテロアリール基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0119] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアルコキシ基は、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数 1 ~ 12 のアルコキシ基であることがより好ましく、炭素数 2 ~ 6 のアルコキシ基であることが特に好ましい。 R^1 および R^2 が表すアルコキシ基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R^1 および R^2 が表すアルコキシ基の好ましい例としては、 R^1 および R^2 が表すアルキル基の末端に -O- が連結した基を挙げることができる。 R^1 および R^2 が表すアルコキシ基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、 R^1 および R^2 が表すアルコキシ基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0120] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアルコキシカルボニル基は、炭素数 2 ~ 20 のアルコキシカルボニル基であることが好ましく、炭素数 2 ~ 12 のアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、炭素数 2 ~ 6 のアルコキシカルボニル基であることが特に好ましい。 R^1 および R^2 が表すアルコキシカルボニル基のアルコキシ部としては、上述したアルコキシ基の例を挙げることができる。

[0121] 一般式 (K-A) 中、 R^1 および R^2 が表すアミノカルボニル基は、炭素数 1 ~ 20 のアルキルアミノカルボニル基、炭素数 6 ~ 20 のアリールアミノカルボニル基であることが好ましい。アルキルアミノカルボニル基のアルキルアミノ部の好ましい例としては、 R^1 および R^2 が表すアルキル基の末端に

—NH—が連結した基を挙げることができる。R¹およびR²が表すアルキルアミノカルボニル基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。炭素数6～20のアリールアミノカルボニル基のアリールアミノ部の好ましい例としては、R¹およびR²が表すアリール基の末端に—NH—が連結した基を挙げることができる。R¹およびR²が表すアリールアミノカルボニル基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、R¹およびR²が表すアルキルアミノカルボニル基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0122] 一般式(K—A)中、R¹およびR²が表すアリールオキシ基は、炭素数6～20のアリールオキシ基であることが好ましく、炭素数6～12のアリールオキシ基であることがより好ましい。R¹およびR²が表すアリールオキシ基のアリール部としては、上述したアリール基の例を挙げることができる。

[0123] 一般式(K—A)中、R¹およびR²が表すアシル基は、炭素数2～20のアシル基であることが好ましく、炭素数2～12のアシル基であることがより好ましく、炭素数2～6のアシル基であることが特に好ましい。R¹およびR²が表すアシル基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、R¹およびR²が表すアシル基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0124] 一般式(K—A)中、R¹およびR²が表すアリールオキシカルボニル基は、炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基であることが好ましく、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基であることがより好ましい。R¹およびR²が表すアリールオキシカルボニル基のアリール部としては、上述したアリール基の例を挙げることができる。

[0125] 一般式(K—A)中、R³はアルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12

のアルキル基であることがより好ましい。R³が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。R³が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、などを挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、シクロヘキシル基とすることがより好ましい。

[0126] 一般式 (K-A) 中、R³が表すアルキル基はさらに置換基を有していてもよい。ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されることはなく、上記の置換基を同様に例示することができる。

[0127] 一般式 (K-A) 中、R³が表すアリール基は、炭素数 6~20 のアリール基であることが好ましく、炭素数 6~12 のアリール基であることがより好ましい。R³が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。

[0128] 一般式 (K-A) 中、R³が表すアリール基にはヘテロアリール基が含まれるものとする。ヘテロアリール基とは、芳香族性を示す 5 員、6 員または 7 員の環またはその縮合環の環構成原子の少なくとも 1 つがヘテロ原子に置換されたものをいう。ヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子または窒素原子であることが好ましい。

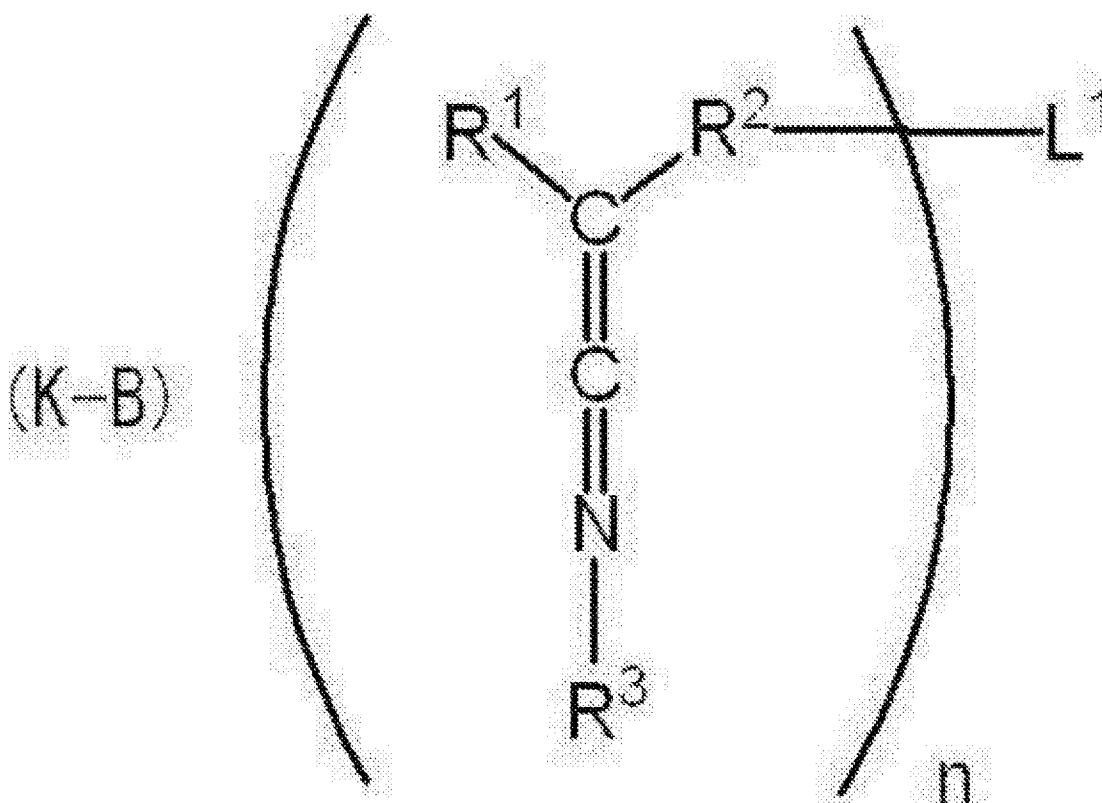
[0129] 一般式 (K-A) 中、R³が表すアリール基またはヘテロアリール基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性

を低下させない限り、置換基は特に制限されない。

[0130] なお、一般式 (K-A) は、繰り返し単位を含んでいてもよい。この場合、 R^1 または R^3 の少なくとも一方が繰り返し単位であり、この繰り返し単位には、ケテンイミン部が含まれることが好ましい。

[0131] ケテンイミン化合物としては、下記一般式 (K-B) で表されるケテンイミン化合物を用いることも好ましい。

[0132] [化10]



[0133] 一般式 (K-B) 中、 R^1 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオシカルボニル基を表す。 R^2 は置換基として L^1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオシカルボニル基を表す。 R^3 はアルキル基またはアリール基を表す。 n は 2 ~ 4 の整数を表し、 L^1 は n 個の連結基を表す。 $(R^1 - C(=C) - R^2 -)_n - L^1$ 基の分子

量は320以上であることが好ましい。

[0134] 一般式 (K-B) 中、 R^1 は、一般式 (K-A) における R^1 と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0135] 一般式 (K-B) 中、 R^2 は、 n 価の連結基である L^1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基としては、一般式 (K-A) におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0136] 一般式 (K-B) 中、 R^3 は、一般式 (K-A) における R^3 と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0137] 一般式 (K-B) 中、 L^1 は n 価の連結基を表し、 n は2～4の整数を表す。

[0138] 一般式 (K-B) 中、 L^1 が表す二価の連結基の具体例としては、例えば、 $-NR^8-$ (R^8 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい) で表される基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、アルキニレン基、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ および $-SO-$ ならびにこれらを2つ以上組み合わせ得られる基が挙げられる。

一般式 (K-B) 中、 L^1 が表す三価の連結基の具体例としては、例えば、二価の連結基の例として挙げた連結基のうち置換基を有するものから1つの水素原子を取り除いた基が挙げられる。

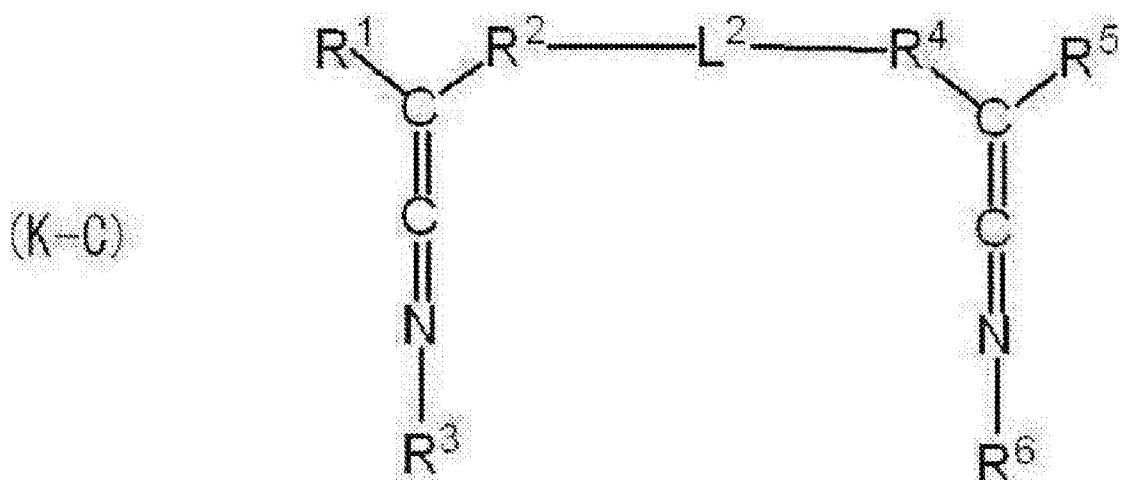
一般式 (K-B) 中、 L^1 が表す四価の連結基の具体例としては、例えば、二価の連結基の例として挙げた連結基のうち置換基を有するものから2つの水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0139] 一般式 (K-B) 中、 L^1 が表す連結基の n 価を 2~4 とすることにより、ケテンイミン部を一分子中に 2 以上有する化合物とすることができ、より優れた末端封止効果を発揮することができる。また、ケテンイミン部を一分子中に 2 以上有する化合物とすることにより、ケテンイミン基当たりの分子量を低くすることができ、効率よくケテンイミン化合物とポリエステル末端カルボキシル基を反応させることができる。さらに、ケテンイミン部を一分子中に 2 以上有することにより、ケテンイミン化合物やケテン化合物が揮散することを抑制することができる。

[0140] 一般式 (K-B) 中、 n は 3 または 4 であることがより好ましい。 n を 3 または 4 とすることにより、ケテンイミン部を一分子中に 3 または 4 有する化合物とすることができ、より優れた末端封止効果を発揮することができる。また、 n を 3 または 4 とすることにより、一般式 (K-B) 中の R^1 または R^2 の置換基のモル分子量を小さくした場合であっても、ケテンイミン化合物の揮散を抑制することができる。

[0141] ケテンイミン化合物としては、下記一般式 (K-C) で表されるケテンイミン化合物を用いることも好ましい。

[0142] [化11]



[0143] 一般式 (K-C) 中、 R^1 および R^5 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、

アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。R²およびR⁴は置換基としてL²を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。R³およびR⁶はアルキル基またはアリール基を表す。L²は単結合または二価の連結基を表す。R¹-C(=C)-R²-L²-R⁴-C(=C)-R⁵基の分子量は320以上であることが好ましい。

[0144] 一般式(K-C)中、R¹は、一般式(K-A)におけるR¹と同意であり、好ましい範囲も同様である。また、R⁵は、一般式(K-A)におけるR¹と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0145] 一般式(K-C)中、R²は、一般式(K-B)におけるR²と同意であり、好ましい範囲も同様である。また、R⁴は、一般式(K-B)におけるR²と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0146] 一般式(K-C)中、R³は、一般式(K-A)におけるR³と同意であり、好ましい範囲も同様である。また、R⁶は、一般式(K-A)におけるR³と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0147] 一般式(K-C)中、L²は、単結合または二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、一般式(K-B)のL¹で例示した連結基を挙げることができる。

[0148] ここで、ケテンイミン化合物の窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は320以上であることが好ましい。ケテンイミン化合物の窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は320以上であれば良く、400以上であることが好ましく、500以上であることがさらに好ましい。また、一分子中のケテンイミン部の数に対するケテンイミン化合物のモル分子量(モル分子量/ケテンイミン部の数)は、1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、400以下であることがさらに好ましい。ケテンイミン化合物のケテンイミン部炭素上の置換基の分子量およびケテンイミン部の数に対するケテンイミン化合物のモル分子量を上記範囲内とすることにより、ケテンイミン化合物

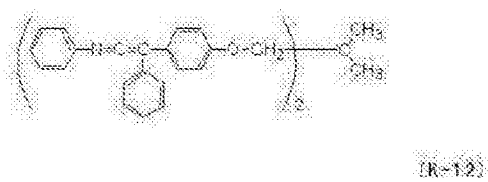
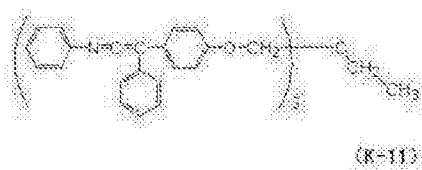
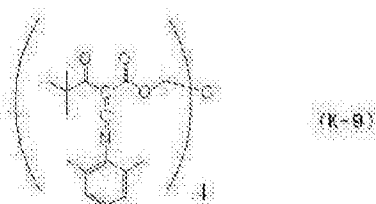
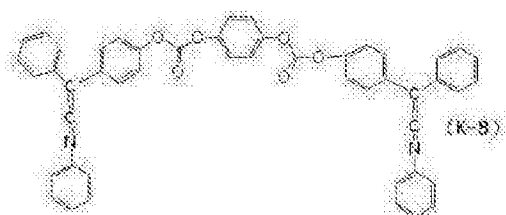
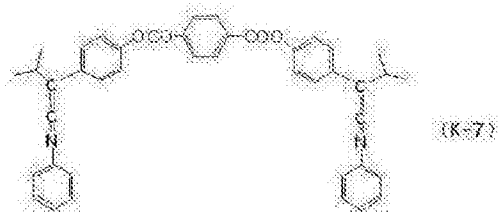
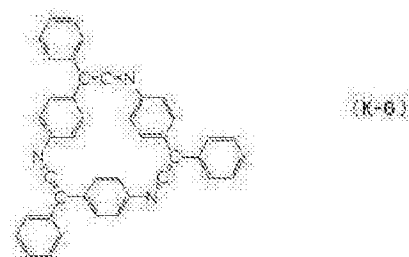
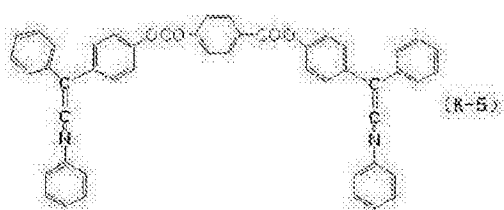
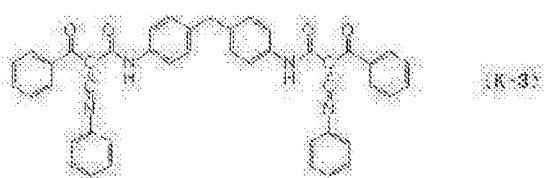
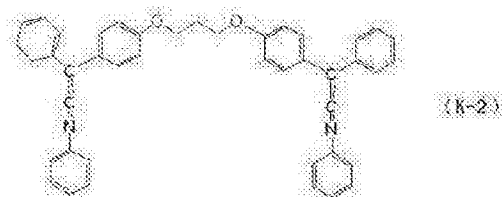
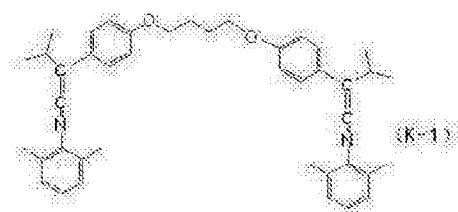
自体の揮散を抑制し、ポリエステル末端カルボキシル基を封止する際に生じるケテン化合物の揮散を抑制し、さらにポリエステルの末端カルボキシル基の封止を低添加量のケテンイミン化合物にて行うことができる。

[0149] ケテンイミン基を少なくとも1つ有するケテンイミン化合物は、例えば、
J. Am. Chem. Soc., 1953, 75 (3), pp. 657-660に記載の方法などを参考にして合成することができる。

[0150] 以下、一般式 (K-A) ~ (K-C) で表されるケテンイミン化合物の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

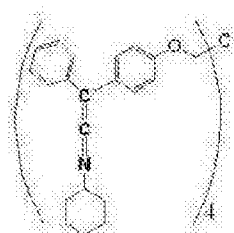
[0151]

[化12]

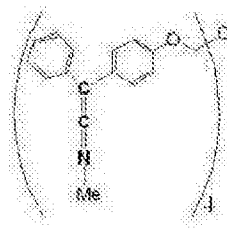


[0152]

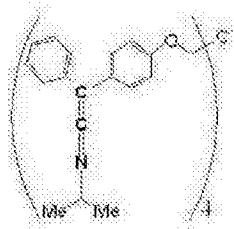
[化13]



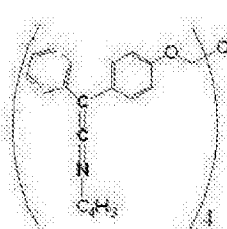
(K-13)



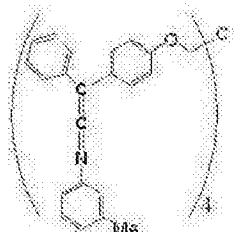
(K-14)



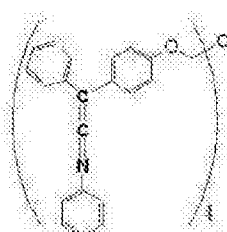
(K-15)



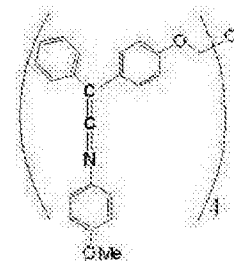
(K-16)



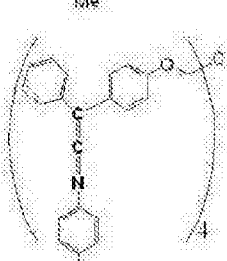
(K-17)



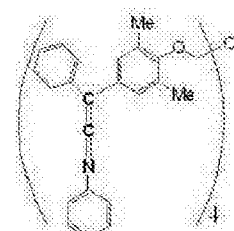
(K-18)



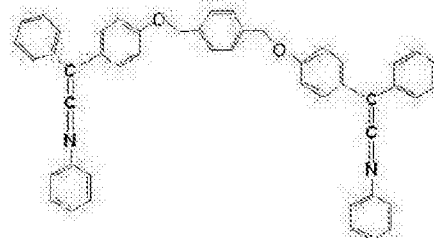
(K-19)



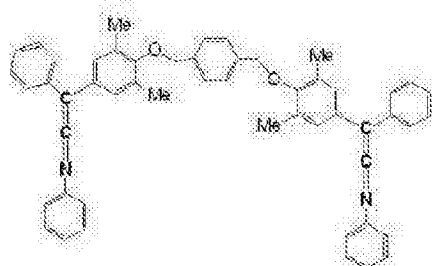
(K-20)



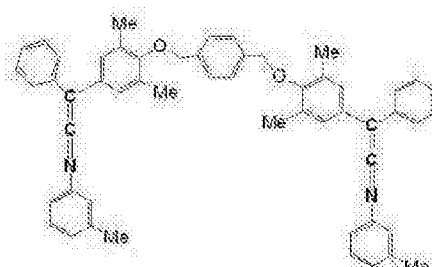
(K-21)



(K-22)



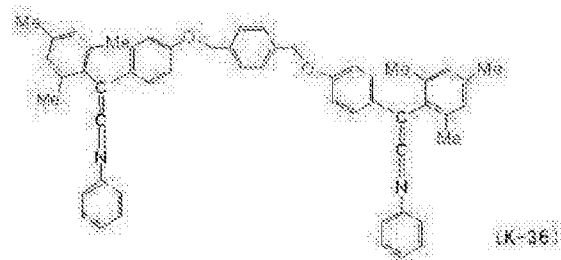
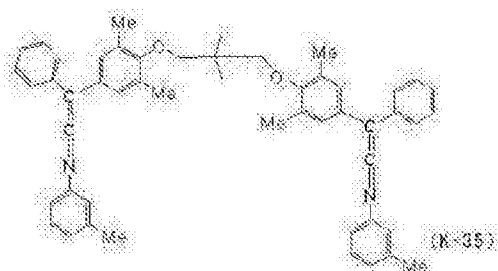
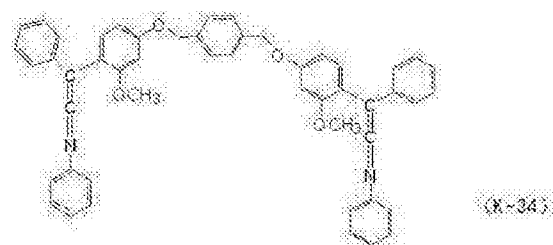
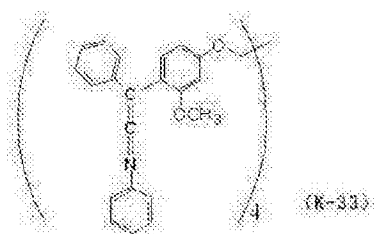
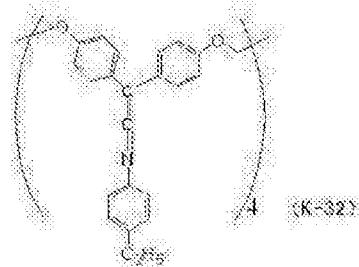
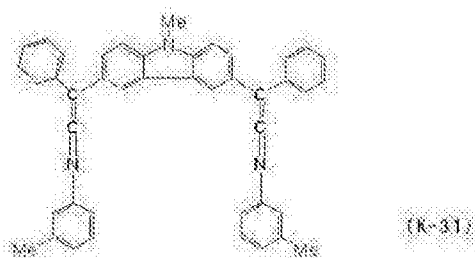
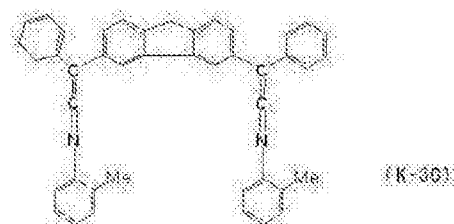
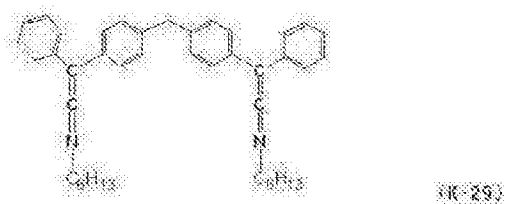
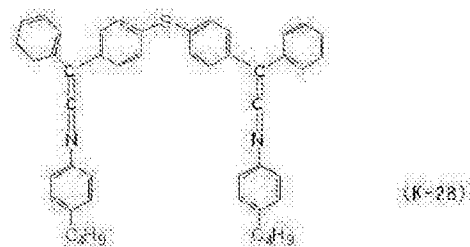
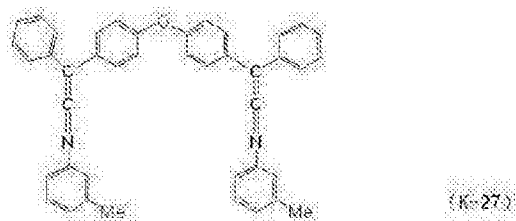
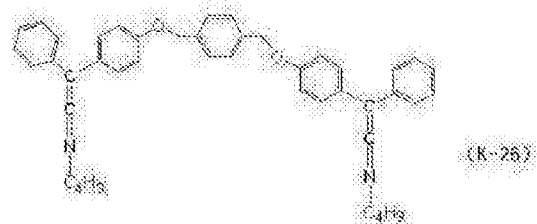
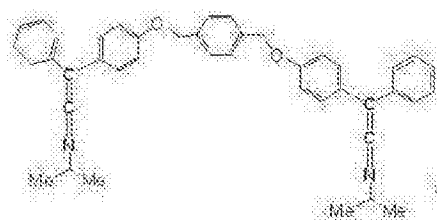
(K-23)



(K-24)

[0153]

[化14]



[0154] 上記例示化合物に示されているように、ケテンイミン化合物は、3官能または4官能であることがより好ましい。これにより、末端封止効果をより高めることができ、ケテンイミン化合物やケテン化合物の揮散を効果的に抑制することができる。

また、例示化合物（K-6）のようにケテンイミン部を環骨格として環状構造を有する場合、一般式（K-A）～（K-C）中、 R^1 と R^3 は連結して環状構造を形成し、 R^3 は、環骨格のアルキレン基またはアリーレン基からなる。この場合、 R^1 はケテンイミン部を含む連結基を有する。

例示化合物（K-10）は一般式（K-A）～（K-C）の繰り返し数 n の繰り返し単位を示し、 n は3以上の整数を表す。例示化合物（K-10）に示される左末端は水素原子であり、右末端はフェニル基である。

[0155] ー支持体の製造方法ー

以下、支持体の製造方法の好ましい態様について、支持体がポリエステルである場合を例に挙げて説明する。

[0156] 支持体は、例えば、上記のポリエステルをフィルム状に溶融押出を行った後、キャストイングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、この未延伸フィルムをガラス転移点（ T_g ：単位 $^{\circ}C$ ）以上（ $T_g + 60^{\circ}C$ ）以下で長手方向に1回もしくは2回以上合計の倍率が3倍～6倍になるよう延伸し、その後 T_g 以上（ $T_g + 60^{\circ}C$ ）以下で幅方向に倍率が3倍～5倍になるように延伸した2軸延伸フィルムであることが好ましい。

さらに、必要に応じて $180^{\circ}C \sim 230^{\circ}C$ で1秒間～60秒間の熱処理を行ったものでもよい。

[0157] 以下、支持体の製造方法の好ましい態様として、ポリエステルフィルムの製造方法の一例について説明する。

[0158] ・ポリエステルフィルム形成工程：

ポリエステルフィルム形成工程、すなわちポリエステルフィルムを製膜する工程では、樹脂組成物に含まれるポリエステルとケテンイミン化合物およびカルボジイミド化合物の少なくとも一方とを溶融させた溶融体をギアポン

プや濾過器を通し、その後、ダイを介して冷却ロールに押出し、これを冷却固化させることで（未延伸）フィルムを形成することができる。溶融は押出し機を用いて行なうが、単軸押出し機を用いてもよく、2軸押出し機を用いてもよい。

[0159] カルボジイミド化合物やケテンイミン化合物は、直接これらの押出し機に添加してもよいが、予めポリエステルとマスターバッチを形成し押出し機に投入することが、押出し安定性の観点から好ましい。マスターバッチを形成する場合は、ケテンイミン化合物を含むマスターバッチの供給量に上記変動を与えることが好ましい。なお、マスターバッチケテンイミンの濃度は濃縮したものを使用することが好ましく、製膜後のフィルム中の濃度の2～100倍、より好ましくは5～50倍にすることがコストの観点から好ましい。

[0160] 押出しは真空排気や不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。これによりケテンイミン、カルボジイミド化合物等の分解を抑止できる。押出し機の温度は使用するポリエステルの融点から融点+80℃以下で行なうことが好ましく、より好ましくは融点+10℃以上、融点+70℃以下、さらに好ましくは融点+20℃以上、融点+60℃以下である。この範囲未満では十分に樹脂が融解せず、一方この範囲を超えるとポリエステルやケテンイミン化合物、カルボジイミド化合物等が分解し好ましくない。なお、この押出しの前に、ポリエステルやケテンイミン化合物、カルボジイミド化合物等のマスターバッチを乾燥しておくことが好ましく、好ましい含水率は10ppm～300ppm、より好ましくは20ppm～150ppmである。

[0161] なお、押出された溶融体は、ギアポンプ、濾過機、多層ダイを通してキャストドラム上に流涎される。多層ダイの方式はマルチマニホールダイ、フィードブロックダイ、どちらも好適に用いることができる。ダイの形状はTダイ、ハンガーコートダイ、フィッシュテール、いずれでも構わない。このようなダイの先端（ダイリップ）に上述のような温度変動を付与することが好ましい。キャストドラム上では、溶融樹脂（メルト）を、静電印加法を用いて冷却ロールに密着させることができる。この際、キャストドラムの駆

動速度に上記のような変動を与えることが好ましい。キャストドラムの表面温度は、おおよそ 10°C ～ 40°C とすることができる。キャストドラムの直径は 0.5 m 以上 5 m 以下が好ましく、より好ましくは 1 m 以上 4 m 以下である。キャストドラムの駆動速度（最外週の線速度）は $1\text{ m}/\text{分}$ 以上 $50\text{ m}/\text{分}$ 以下が好ましく、より好ましくは $3\text{ m}/\text{分}$ 以上 $30\text{ m}/\text{分}$ 以下である。

[0162] ・延伸工程：

フィルム形成工程によって形成された（未延伸）フィルムは、延伸工程において、延伸処理を施すことができる。延伸は縦方向（MD）、横方向（TD）の少なくとも一方に行なうことが好ましく、より好ましくは、MD、TDの両方延伸を行なうことが、フィルムの物性にバランスが取れ好ましい。このような2方向延伸は、縦、横逐次におこなってもよく、同時に実施してもよい。延伸工程においては、冷却ロールで冷却固化させた（未延伸）フィルムに1つまたは2つの方向に延伸されることが好ましく、2つの方向に延伸されることがより好ましい。2つの方向への延伸（二軸延伸）は、長手方向（MD：Machine Direction）の延伸（以下「縦延伸」ともいう）および幅方向（TD：Transverse Direction）の延伸（以下、「横延伸」ともいう）であることが好ましい。当該縦延伸、横延伸は各々1回で行ってもよく、複数回に亘って実施してもよく、同時に縦、横に延伸してもよい。

延伸処理は、フィルムのガラス温度（ T_g ：単位 $^{\circ}\text{C}$ ）以上（ $T_g + 60^{\circ}\text{C}$ ）以下で行うのが好ましく、より好ましくは（ $T_g + 3^{\circ}\text{C}$ ）以上（ $T_g + 40^{\circ}\text{C}$ ）以下、さらに好ましくは（ $T_g + 5^{\circ}\text{C}$ ）以上（ $T_g + 30^{\circ}\text{C}$ ）以下である。この時、上述のように温度分布を付与することが好ましい。

[0163] 好ましい延伸倍率は少なくとも一方に 280% ～ 500% 、より好ましくは 300% ～ 480% 、さらに好ましくは 320% ～ 460% である。二軸延伸の場合、縦、横均等に延伸してもよいが、一方の延伸倍率を他方より大きくし不均等に延伸するほうがより好ましい。縦（MD）、横（TD）いずれを大きくしてもよい。ここで云う延伸倍率は、以下の式を用いて求めたも

のである。

延伸倍率 (%) = $100 \times \{ (\text{延伸後の長さ}) / (\text{延伸前の長さ}) \}$

[0164] 二軸延伸処理は、例えば、フィルムのガラス転移温度である (T_{g1}) °C ~ ($T_{g1} + 60$) °C で長手方向に 1 回もしくは 2 回以上、合計の倍率が 3 倍 ~ 6 倍になるよう延伸し、その後、(T_{g1}) °C ~ ($T_g + 60$) °C で幅方向に倍率が 3 ~ 5 倍になるよう施すことができる。

[0165] 縦二軸延伸処理は出口側の周速を速くした 2 対以上のニップロールを用いて、長手方向に延伸することができ (縦延伸)、またチャックで幅方向を把持した後、このチャック間の長手方向の間隔を広げることで延伸してもよい。

横延伸はフィルムの両端をチャックで把持しこれを直交方向 (長手方向と直角方向) に広げておこなうことができる (横延伸)。

同時延伸は、チャックで把持したあと、長手方向にチャック間隔を拡げる操作と、幅方向にチャック間隔を拡げる操作を組み合わせることで実施できる。

[0166] これらの延伸工程に、後述する下塗り層の塗布工程を組み合わせることが好ましい。下塗り層は、このような延伸工程の前や延伸工程の間の工程において、塗布によりポリエステルフィルムの表面に形成されることが好ましい。すなわち、本発明では、ポリエステルフィルム基材を少なくとも 1 回延伸することが好ましい。

[0167] 例えば、延伸工程と塗布工程は、下記のような組合せで実施することができる。

- (a) 縦延伸 → 塗布 → 横延伸
- (b) 塗布 → 縦延伸 → 横延伸
- (c) 塗布 → 縦、横同時延伸
- (d) 縦延伸 → 横延伸 → 塗布 → 縦延伸
- (e) 縦延伸 → 横延伸 → 塗布 → 横延伸

[0168] この中で好ましいのが (a)、(b)、(c) であり、さらに好ましいの

が（a）である。この手法が最も密着力が高く、設備もコンパクトとなり好ましい。

[0169] 延伸工程においては、延伸処理の前またはその後、好ましくは延伸処理後に、フィルムに熱処理を施すことができる。熱処理を施すことによって、微結晶を生成し、力学特性や耐久性を向上させることができる。180℃～240℃程度（更に好ましくは、200～230℃）で1秒間～60秒間（更に好ましくは2秒間～30秒間）の熱処理をフィルムに施してもよい。

[0170] 延伸工程においては、熱処理後、熱緩和処理を施すことができる。熱緩和処理とは、フィルムに対して応力緩和のために熱を加えて、フィルムを収縮させる処理である。熱緩和処理は、フィルムのMDおよびTDの両方向に施すことが好ましい。熱緩和処理における諸条件は、熱処理温度より低い温度で処理することが好ましく、130℃～220℃が好ましい。また、熱緩和処理は、フィルムの熱収縮率（150℃）がMDおよびTDがいずれも-1%～12%であることが好ましく、0%～10%が更に好ましい。尚、熱収縮率（150℃）は、測定方向350mm、幅50mmのサンプルを切り出し、サンプルの長手方向の両端近傍300mm間隔に標点を付け、150℃の温度に調整されたオープンに一端を固定、他端をフリーで30分間放置し、その後、室温で標点間距離を測定し、この長さをL（mm）とし、かかる測定値を用いて、下記式にて熱収縮率を求めることができる。

$$150^{\circ}\text{C熱収縮率}(\%) = 100 \times (300 - L) / 300$$

また、熱収縮率が正の場合は縮みを、負は伸びを表わす。

[0171] 以上の工程を経て、支持体としてのポリエステルフィルムが製造される。

—その他事項—

支持体の厚みは、30μm以上350μmが好ましいが、耐電圧の観点から、160μm以上300μm以下がより好ましく、さらに好ましくは180μm以上280μm以下である。

[0172] 支持体は、120℃、相対湿度100%の条件で50時間保存した後の破断伸びが、保存前の破断伸びに対して50%以上であるものが好ましい（以

下、当該条件により湿熱処理した支持体の処理前後における破断伸びの保持率を、単に「破断伸び保持率」ともいう。) 。破断伸び保持率が50%以上であることで、加水分解に伴う変化が抑えられ、長期使用の際に塗布層との密着界面での密着状態が安定的に保持されることにより、経時での剥離等が防止される。これにより、バックシートが、例えば屋外等の高温、高湿環境や曝光下に長期に亘り置かれる場合でも、高い耐久性能を示す。より好ましくは破断伸び保持率が50%に達する時間が70時間以上200時間以下が好ましく、より好ましくは75時間以上180時間以下である。

支持体は180℃で50時間熱処理した後の破断強度が、熱処理前の破断強度の50%以上であることが好ましい。より好ましくは180℃で80時間熱処理した後の破断強度が熱処理前の破断強度の50%以上であり、さらに好ましくは180℃で100時間熱処理した後の破断強度が熱処理前の破断強度の50%以上である。これにより高温に曝されたときの耐熱性を良好にすることができる。

[0173] 支持体は150℃で30分間熱処理をした時の熱収縮がMD, TDとも1%以下、より好ましくは0.5%以下であることが好ましい。熱収縮を1%以下に保つことにより、太陽電池モジュールを形成した時の反りを防止することができる。

[0174] 支持体は必要に応じてコロナ放電処理、火炎処理、グロー放電処理のような表面処理を行ってもよい。これらのうちでコロナ放電処理は低コストで行うことができる、好ましい表面処理方法である。

コロナ放電処理は、通常誘導体を被膜した金属ロール（誘電体ロール）と絶縁された電極間に高周波、高電圧を印加して、電極間の空気の絶縁破壊を生じさせることにより、電極間の空気をイオン化させて、電極間にコロナ放電を発生させる。そして、このコロナ放電の間を、支持体を通過させることにより行う。

本発明で用いる好ましい処理条件は、電極と誘電体ロールのギャップクリアランス1～3mm、周波数1～100kHz、印加エネルギー0.2～5

$kV \cdot A \cdot \text{分} / m^2$ 程度が好ましい。

[0175] グロー放電処理は、真空プラズマ処理またはグロー放電処理とも呼ばれる方法で、低圧雰囲気中の気体（プラズマガス）中での放電によりプラズマを発生させ、基材表面を処理する方法である。本発明の処理で用いる低圧プラズマはプラズマガスの圧力が低い条件で生成する非平衡プラズマである。本発明の処理は、この低圧プラズマ雰囲気内に被処理フィルムを置くことにより行われる。

グロー放電処理において、プラズマを発生させる方法としては、直流グロー放電、高周波放電、マイクロ波放電等の方法を利用することができる。放電に用いる電源は直流でも交流でもよい。交流を用いる場合は $30\text{Hz} \sim 20\text{MHz}$ 程度の範囲が好ましい。

交流を用いる場合には 50 または 60Hz の商用の周波数を用いてもよいし、 $10\text{kHz} \sim 50\text{kHz}$ 程度の高周波を用いてもよい。また、 13.56MHz の高周波を用いる方法も好ましい。

グロー放電処理で用いるプラズマガスとして、酸素ガス、窒素ガス、水蒸気ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の無機ガスを使用することができ、特に、酸素ガス、または、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスが好ましい。具体的には、酸素ガスとアルゴンガスとの混合ガスを使用することが望ましい。酸素ガスとアルゴンガスを用いる場合、両者の比率としては、分圧比で酸素ガス：アルゴンガス＝ $100:0 \sim 30:70$ 位、より好ましくは、 $90:10 \sim 70:30$ 位が好ましい。また、特に気体を処理容器に導入せず、リークにより処理容器にはいる大気や被処理物から出る水蒸気などの気体をプラズマガスとして用いる方法も好ましい。

[0176] ここで、プラズマガスの圧力としては、非平衡プラズマ条件が達成される低圧が必要である。具体的なプラズマガスの圧力としては、 $0.005\text{Torr} \sim 10\text{Torr}$ 、より好ましくは $0.008\text{Torr} \sim 3\text{Torr}$ 程度の範囲が好ましい。プラズマガスの圧力が 0.005Torr 未満の場合は接着性改良効果が不十分な場合があり、逆に 10Torr を超えると電流が

増大して放電が不安定になる場合がある。

プラズマ出力としては、処理容器の形状や大きさ、電極の形状などにより一概には言えないが、100W～2500W程度、より好ましくは、500W～1500W程度が好ましい。

[0177] グロー放電処理の処理時間は0.05秒間～100秒間、より好ましくは0.5秒間～30秒間程度が好ましい。処理時間が0.05秒間未満の場合には接着性改良効果が不十分な場合があり、逆に100秒間を超えると被処理フィルムの変形や着色等の問題が生じる場合がある。

グロー放電処理の放電処理強度はプラズマ出力と処理時間によるが、0.01kV・A・分/m²～10kV・A・分/m²の範囲が好ましく、0.1kV・A・分/m²～7kV・A・分/m²がより好ましい。放電処理強度を0.01kV・A・分/m²以上とすることで十分な接着性改良効果が得られ、10kV・A・分/m²以下とすることで被処理フィルムの変形や着色といった問題を避けることができる。

[0178] グロー放電処理では、あらかじめ被処理フィルムを加熱しておくことも好ましい。この方法により、加熱を行わなかった場合に比べ、短時間で良好な接着性が得られる。加熱の温度は40℃以上（被処理フィルムの軟化温度+20℃）以下の範囲が好ましく、70℃以上被処理フィルムの軟化温度以下の範囲がより好ましい。加熱温度を40℃以上とすることで十分な接着性の改良効果が得られる。また、加熱温度を被処理フィルムの軟化温度以下とすることで処理中に良好なフィルムの取り扱い性が確保できる。

真空中で被処理フィルムの温度を上げる具体的方法としては、赤外線ヒーターによる加熱、熱ロールに接触させることによる加熱などが挙げられる。

[0179] (A層)

A層は、ノニオン系界面活性剤(S)を含む層であり、例えば、バインダーと、帯電防止材料としてノニオン系界面活性剤(S)とを含めて構成される。

なお、A層は、必要に応じて、その他の添加剤が含まれていてもよい。

[0180] バインダー

バインダーとしては、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂から選ばれる１種類以上のポリマーが挙げられる。これらの樹脂は密着力を得やすいため好ましく用いられる。さらに具体的には、例えば以下の樹脂が挙げられる。

[0181] アクリル樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート等を含有するポリマー等が好ましい。アクリル樹脂として、アクリルとシリコンとの複合樹脂も好ましい。アクリル樹脂としては上市されている市販品を用いてもよく、例えば、ＡＳ－５６３Ａ（ダイセルフアインケム（株）製）、ジュリマーＥＴ－４１０、同ＳＥＫ－３０１（ともに日本純薬工業（株）製）が挙げられる。アクリルとシリコンとの複合樹脂としては、セラネートＷＳＡ１０６０、同ＷＳＡ１０７０（ともにＤＩＣ（株）製）、およびＨ７６２０、Ｈ７６３０、Ｈ７６５０（ともに旭化成ケミカルズ（株）製）が挙げられる。

ポリエステル樹脂としては、変性ポリエステル樹脂等が好ましい。ポリエステル樹脂としては上市されている市販品を用いてもよく、例えば、バイロナールＭＤ－１２４５（東洋紡（株）製）を好ましく用いることができる。

ポリウレタン樹脂としては、例えば、カーボネート系ウレタン樹脂が好ましく、例えば、スーパーフレックス４６０（第一工業製薬（株）製）を好ましく用いることができる。

[0182] ポリオレフィン樹脂としては、例えば、変性ポリオレフィン共重合体が好ましい。ポリオレフィン樹脂としては上市されている市販品を用いてもよく、例えば、アローベースＳＥ－１０１３Ｎ、ＳＤ－１０１０、ＴＣ－４０１０、ＴＤ－４０１０（ともにユニチカ（株）製）、ハイテックＳ３１４８、Ｓ３１２１、Ｓ８５１２（ともに東邦化学（株）製）、ケミパールＳ－１２０、Ｓ－７５Ｎ、Ｖ１００、ＥＶ２１０Ｈ（ともに三井化学（株）製）などを挙げることができる。その中でも、低密度ポリエチレン、アクリル酸エステル、無水マレイン酸の三元共重合体である、アローベースＳＥ－１０１３

N、ユニチカ（株）製を用いることが密着性を向上させる上で好ましい。

[0183] これらのポリオレフィン樹脂は単独で用いても2種以上併用して用いてもよく、2種以上併用する場合は、アクリル樹脂とポリオレフィン樹脂の組合せ、ポリエステル樹脂とポリオレフィン樹脂の組合せ、ウレタン樹脂とポリオレフィン樹脂の組合せが好ましく、アクリル樹脂とポリオレフィン樹脂の組合せがより好ましい。

アクリル樹脂とポリオレフィン樹脂の組合せで用いる場合、A層中のポリオレフィン樹脂とアクリル樹脂の合計に対するアクリル樹脂の含有量は、3質量%～50質量%であることが好ましく、5質量%～40質量%であることがより好ましく、7質量%～25質量%であることが特に好ましい。

[0184] これらのポリオレフィン樹脂に、ポリエステル樹脂（例えば、バイロナールMD-1245（東洋紡（株）製）を好ましく組合せて用いることができる。またポリオレフィン樹脂にポリウレタン樹脂を加えることも好ましく、例えば、カーボネート系ウレタン樹脂が好ましく、例えば、スーパーフレックス460（第一工業製薬（株）製）を好ましく用いることができる。

[0185] ー架橋剤ー

バインダー（樹脂）は、架橋剤により架橋されていてもよい。架橋させると密着性を向上することができ、より好ましい。架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。その中でも本発明では、架橋剤がオキサゾリン系架橋剤であることが好ましい。オキサゾリン基を有する架橋剤として、エポクロスK2010E、同K2020E、同K2030E、同WS-500、同WS-700（いずれも日本触媒化学工業（株）製）等を利用することができる。

[0186] 架橋剤の添加量は、バインダーに対して0.5質量%～50質量%が好ましく、より好ましくは3質量%～40質量%であり、特に好ましくは5質量%以上30質量%未満である。特に架橋剤の添加量は、0.5質量%以上であると、A層の強度および接着性を保持しながら十分な架橋効果が得られ、

50質量%以下であると、塗布液のポットライフを長く保て、40質量%未満であると塗布面状を改良できる。

[0187] ー架橋剤の触媒ー

架橋剤と共に、架橋剤の触媒をさらに併用してもよい。架橋剤の触媒を含有することで、バインダー（樹脂）と架橋剤との架橋反応が促進され、耐溶剤性の向上が図られる。また、架橋が良好に進むことで、A層の密着性も改善できる。

特に、架橋剤としてオキサゾリン基を有する架橋剤（オキサゾリン系架橋剤）を用いる場合、架橋剤の触媒を使用することがよい。

[0188] 架橋剤の触媒としては、オニウム化合物を挙げることができる。

オニウム化合物としては、アンモニウム塩、スルホニウム塩、オキソニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ニトロニウム塩、ニトロソニウム塩、ジアゾニウム塩等が好適に挙げられる。

[0189] オニウム化合物の具体例としては、リン酸一アンモニウム、リン酸二アンモニウム、塩化アンモニウム、硫酸アンモニウム、硝酸アンモニウム、p-トルエンスルホン酸アンモニウム、スルファミン酸アンモニウム、イミドジスルホン酸アンモニウム、塩化テトラブチルアンモニウム、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、四フッ化ホウ素テトラブチルアンモニウム、六フッ化燐テトラブチルアンモニウム、過塩素酸テトラブチルアンモニウム、硫酸テトラブチルアンモニウム等のアンモニウム塩；

ヨウ化トリメチルスルホニウム、四フッ化ホウ素トリメチルスルホニウム、四フッ化ホウ素ジフェニルメチルスルホニウム、四フッ化ホウ素ベンジルテトラメチレンスルホニウム、六フッ化アンチモン2-ブテニルテトラメチレンスルホニウム、六フッ化アンチモン3-メチル-2-ブテニルテトラメチレンスルホニウム等のスルホニウム塩；四フッ化ホウ素トリメチルオキソニウム等のオキソニウム塩；

塩化ジフェニルヨードニウム、四フッ化ホウ素ジフェニルヨードニウム等

のヨードニウム塩；

六フッ化アンチモンシアノメチルトリブチルホスホニウム、四フッ化ホウ素エトキシカルボニルメチルトリブチルホスホニウム等のホスホニウム塩；

四フッ化ホウ素ニトロニウム等のニトロニウム塩；四フッ化ホウ素ニトロソニウム等のニトロソニウム塩；

塩化4-メトキシベンゼンジアゾニウム等のジアゾニウム塩；
等が挙げられる。

[0190] これらの中でも、オニウム化合物は、硬化時間の短縮の点で、アンモニウム塩、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩がより好ましく、これらの中ではアンモニウム塩が更に好ましく、安全性、pH、およびコストの観点からは、リン酸系、塩化ベンジル系のものが好ましい。オニウム化合物が第二リン酸アンモニウムであることがより特に好ましい。

[0191] 架橋剤の触媒は、1種のみであってもよいし、2種以上を併用してもよい。

架橋剤の触媒の添加量は、架橋剤に対して、0.1質量%以上15質量%以下の範囲が好ましく、0.5質量%以上12質量%以下の範囲がより好ましく、1質量%以上10質量%以下の範囲が特に好ましく、2質量%以上7質量%以下がより特に好ましい。架橋剤に対する架橋剤の触媒の添加量が0.1質量%以上であることは、架橋剤の触媒を積極的に含有していることを意味し、架橋剤の触媒の含有によりバインダーと架橋剤の間の架橋反応がより良好に進行し、より優れた耐溶剤性が得られる。また、架橋剤の触媒の含有量が15質量%以下であることで、溶解性、ろ過性、密着の点で有利である。

[0192] 帯電防止材料ー

帯電防止材料としては、ノニオン系界面活性剤（S）を含有する。また、帯電防止材料としては、ノニオン系界面活性剤（S）以外の他の帯電防止材料を併用してもよい。

[0193] ノニオン系界面活性剤（S）は、エチレングリコール鎖（ポリオキシエチ

レン鎖； $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ を有し且つ炭素-炭素三重結合（アルキン結合）を有さないノニオン系界面活性剤である。つまり、ノニオン系界面活性剤（S）は、ポリエチレンオキサイド構造を有し、アセチレン基を有さないノニオン系界面活性剤である。

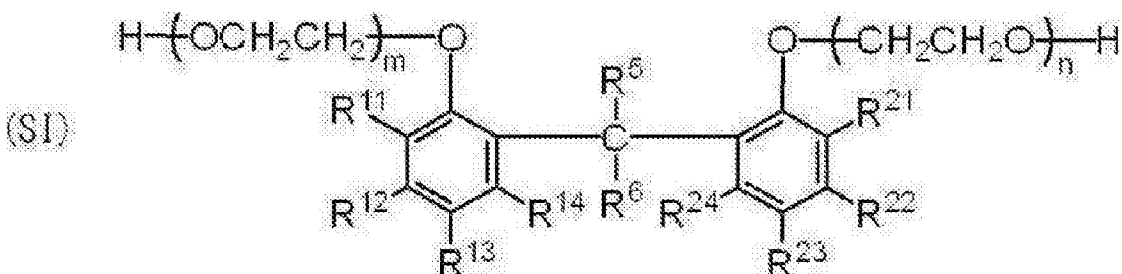
[0194] ノニオン系界面活性剤（S）のエチレングリコール鎖の繰返し数 n は、5 以上 30 以下が好ましく、より好ましくは 7 以上 30 以下、さらに好ましくは 10 以上 20 以下である。なお、エチレングリコール鎖の繰返し数 n とは、「 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-$ 」構造の「 n 」の数であり、エチレングリコールの平均重合度を示す。

エチレングリコール鎖の繰返し数 n を 5 以上とすると、水やアルコール溶剤（メタノール、エタノール等）への溶解性が高まり易くなる。エチレングリコール鎖の繰返し数 n を 30 より大きくすると、A 層の表面への析出が悪くなり、所望の部分放電電圧を確保するのが難しくなることがある。

[0195] ノニオン系界面活性剤（S）として、具体的には、一般式（S I）、一般式（S I I）、一般式（S I I I - A）、および一般式（S I I I - B）で示されるノニオン系界面活性剤からなる群から選択される少なくとも一種が挙げられる。

[0196] まず、一般式（S I）で示されるノニオン系界面活性剤について説明する。

[0197] [化15]



[0198] 一般式（S I）中、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{21} および R^{23} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原

子、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、またはスルファモイル基を表し、置換もしくは無置換基の、アルキル基、アリール基、またはアルコキシ基が好ましく、最も好ましくは置換もしくは無置換のアルキル基である。

R^{12} 、 R^{14} 、 R^{22} および R^{24} は、それぞれ独立に水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、またはスルファモイル基を表し、好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基である。

R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは無置換の、アルキル基、またはアリール基を表し、好ましくは水素原子、または置換もしくは無置換のアルキル基である。

R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} および R^5 と R^6 は互いに連結して置換もしくは無置換の環を形成してもよい。 m および n は、それぞれ独立にポリオキシエチレン鎖の繰り返し数（平均重合度）を表し、2～50の数である。なお、一般式（S1）中の2つのフェニル環の置換基は左右対象であってもよいし、左右非対称でもよい。

[0199] 一般式（S1）中、 R^{11} ～ R^{14} 、および R^{21} ～ R^{24} は、好ましくはメチル、エチル、*i*-プロピル、*t*-ブチル、*t*-アミル、*t*-ヘキシル、*t*-オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリクロロメチル、トリブロモメチル、1-フェニルエチル、2-フェニル-2-プロピル等の炭素数1～20の置換または無置換のアルキル基；フェニル基、*p*-クロロフェニル基等の置換または無置換のアリール基； $-OR^{33}$ （ここで R^{33} は炭素数1～20の置換または無置換の、アルキル基またはアリール基を表す。以下同じである）で表される置換または無置換のアルコキシ基またはアリールオキシ基；塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子； $-COR^{33}$ で表されるアシル基； $-NR^{34}COR^{33}$ （ここで R^{34} は水素原子または炭素数1～20のアルキル基を表す。以下同じ）で表されるアミド基； $-NR^{34}SO_2R^{33}$ で表わされるスルホン

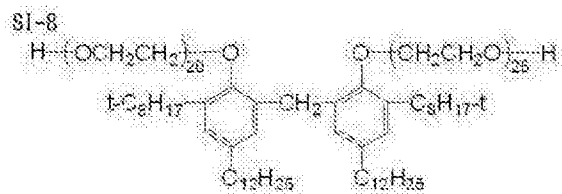
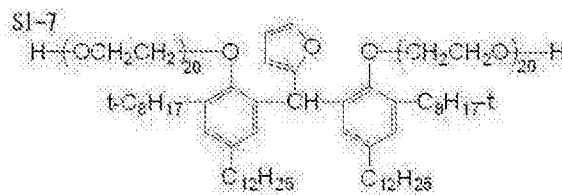
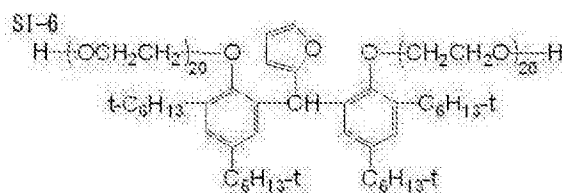
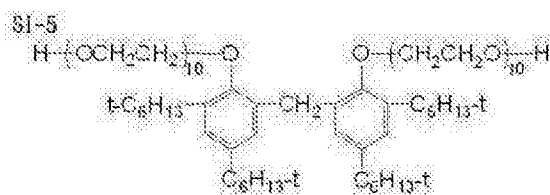
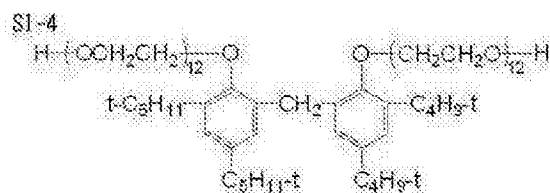
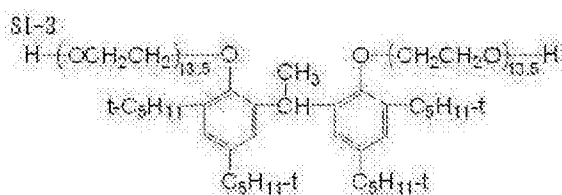
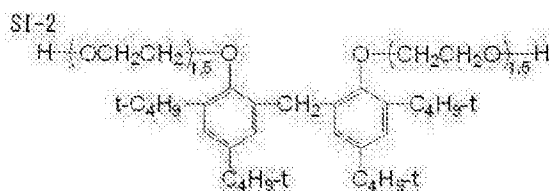
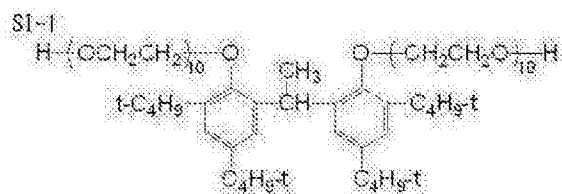
アミド基； $-\text{CON}(\text{R}^{34})_2$ で表されるカルバモイル基；または $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}^{34})_2$ で表されるスルファモイル基である。但し、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{22} および R^{24} は水素原子であってもよい。 $\text{R}^{11} \sim \text{R}^{14}$ 、および $\text{R}^{21} \sim \text{R}^{24}$ は、好ましくは置換もしくは無置換基のアルキル基である。

[0200] これらのうち、一般式 (S 1) 中、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{21} および R^{23} は、好ましくはアルキル基またはハロゲン原子であり、特に好ましくは、かさ高い *t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基等の 3 級アルキル基である。 R^{12} および R^{14} 、 R^{22} および R^{24} は特に好ましくは水素原子である。 R^5 および R^6 は、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ヘプチル基、1-エチルアミル基、*n*-ウンデシル基、トリクロロメチル基、トリブロモメチル基等の置換もしくは無置換のアルキル基； α -フリル基、フェニル基、ナフチル基、*p*-クロロフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-ニトロフェニル基等の置換もしくは無置換のアリール基である。 R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} および R^5 と R^6 は互いに連結して置換もしくは無置換の環を形成してもよく、例えば、シクロヘキシル環を形成してもよい。これらのうち、 R^5 と R^6 は特に好ましくは、水素原子、炭素数 1～8 のアルキル基、フェニル基、フリル基である。 m および n は好ましくは 5～30 の数（より好ましくは 7 以上 30 以下、さらに好ましくは 10 以上 20 以下）である。 m と n は同じでも異なってもよい。

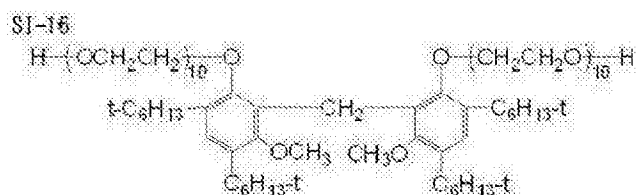
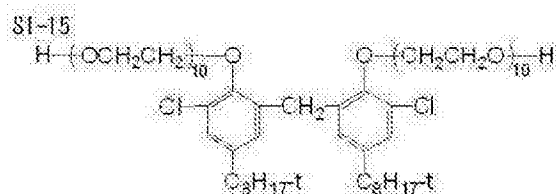
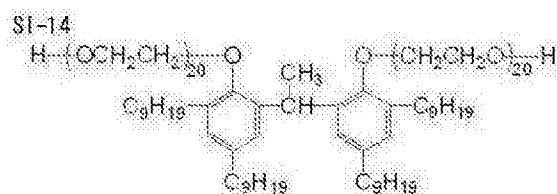
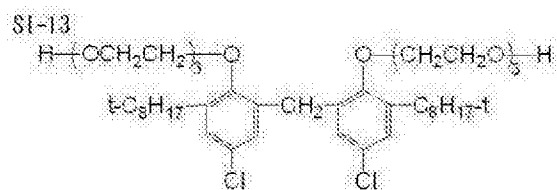
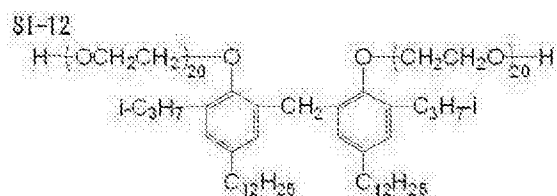
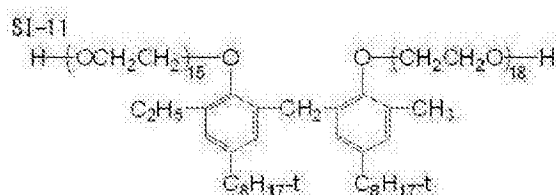
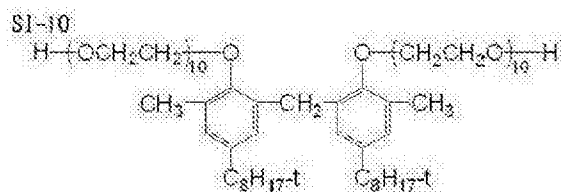
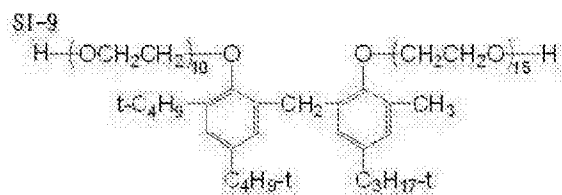
[0201] 以下、一般式 (S 1) で示されるノニオン系界面活性剤の具体的を示すが、これに限られるわけではない。

[0202]

[化16]

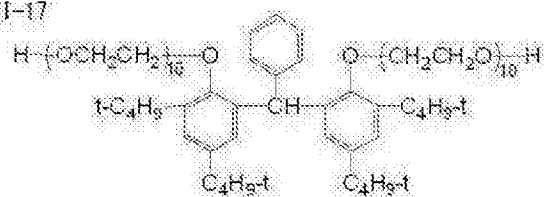


[0203] [化17]

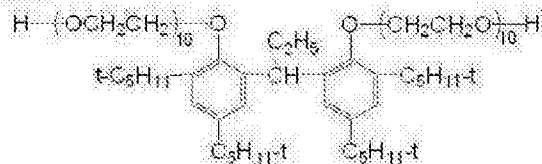


[0204] [化18]

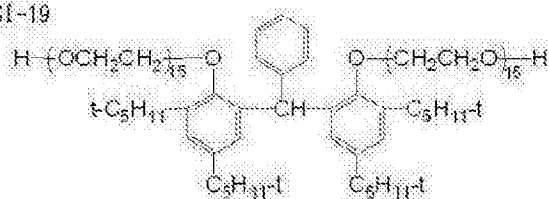
SI-17



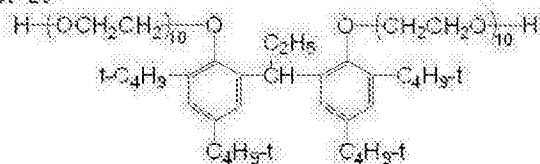
SI-18



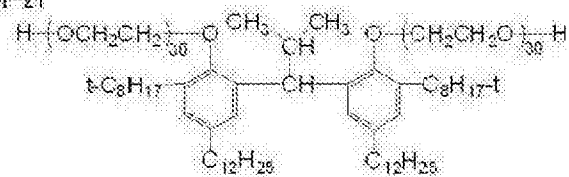
SI-19



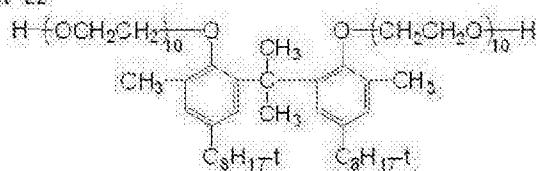
SI-20



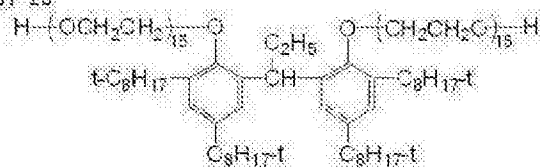
SI-21



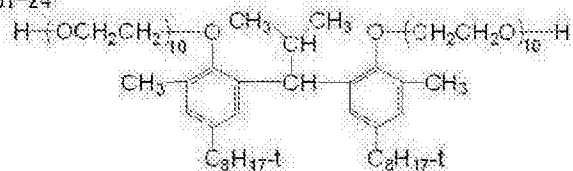
SI-22



SI-23

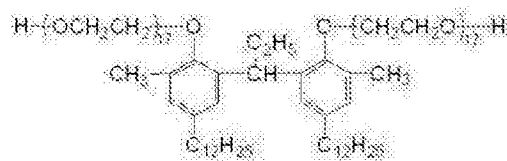


SI-24

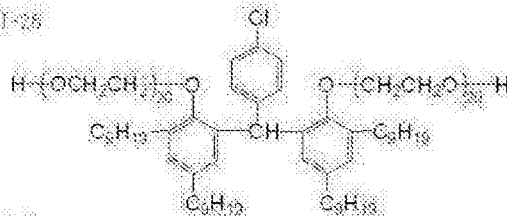


[0205] [化19]

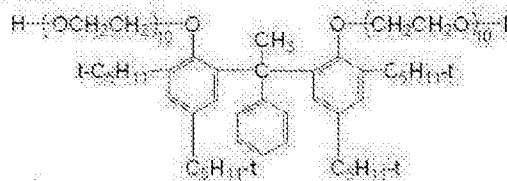
SI-25



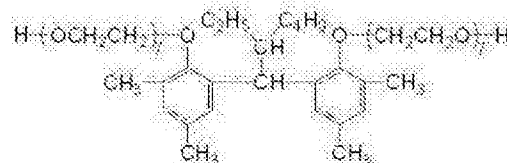
SI-26



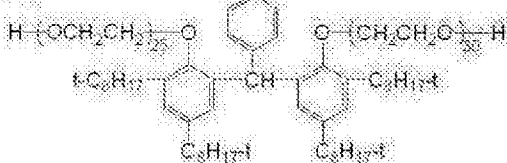
SI-27



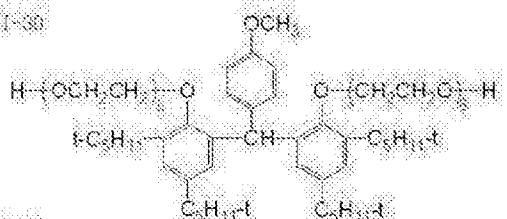
SI-28



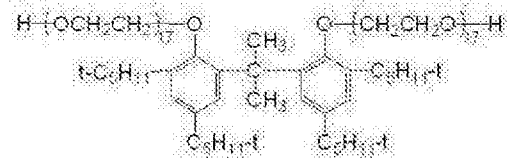
SI-29



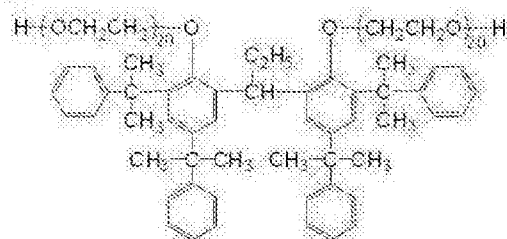
SI-30



SI-31

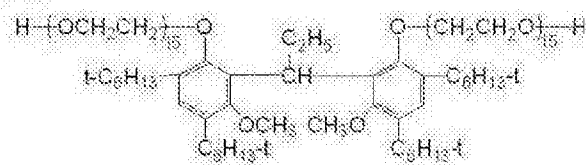


SI-32

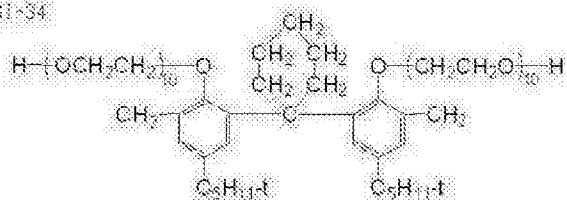


[0206] [化20]

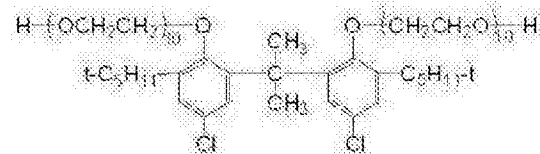
SI-33



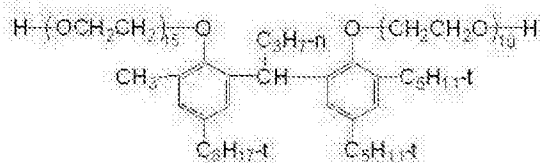
SI-34



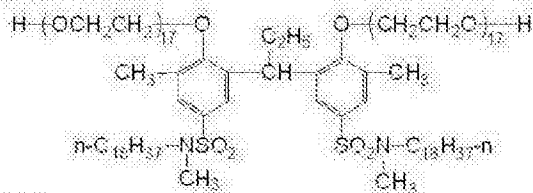
SI-35



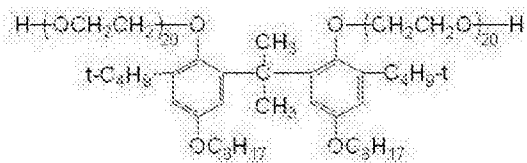
SI-36



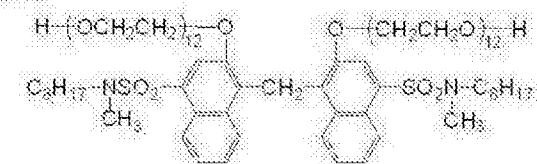
SI-37



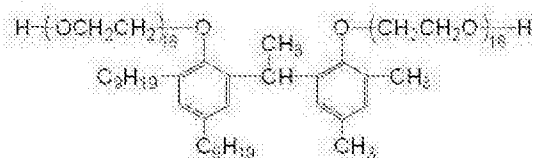
SI-38



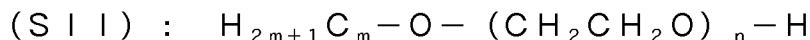
SI-39



SI-40



[0207] 一般式 (S I I) で示されるノニオン系界面活性剤について説明する。



[0208] 一般式 (S I I) 中、 m は、0～40の整数（好ましくは0～30の整数、より好ましくは0～20の整数）を表す。 n は、ポリオキシエチレン鎖の繰り返し数（平均重合度）を表し、2～50の数（好ましくは5～50の数、より好ましくは7以上30以下、さらに好ましくは10以上20以下）である。

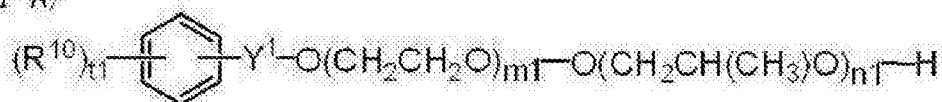
[0209] 以下、一般式 (S I I) で示されるノニオン系界面活性剤の具体的を示すが、これに限られるわけではない。

- ・ (S I I-1) : ヘキサエチレングリコールモノドデシルエーテル
- ・ (S I I-2) : 3, 6, 9, 12, 15-ペンタオキサヘキサデカン-1-オール
- ・ (S I I-3) : ヘキサエチレングリコールモノメチルエーテル
- ・ (S I I-4) : テトラエチレングリコールモノドデシルエーテル
- ・ (S I I-5) : ペンタエチレングリコールモノドデシルエーテル
- ・ (S I I-6) : ヘプタエチレングリコールドデシルエーテル
- ・ (S I I-7) : オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル

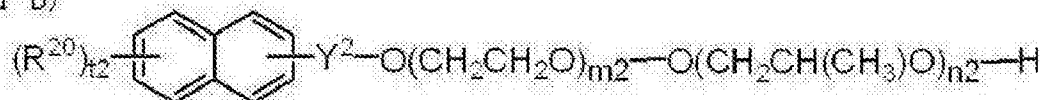
[0210] 一般式 (S I I I-A)、一般式 (S I I I-B) で示されるノニオン系界面活性剤について説明する。

[0211] [化21]

(S I I I-A)



(S I I I-B)



[0212] 一般式 (S I I I-A) および (S I I I-B) 中、 R^{10} および R^{20} は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数1～100の有機基を表し、 $t1$

および t_2 は、それぞれ独立に 1 または 2 を表し、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に単結合または炭素原子数 1 ～ 10 のアルキレン基を表し、 m_1 および n_1 は、それぞれ 0 または 1 ～ 100 の数を表し、但し m_1 は 0 ではなく、また n_1 が 0 である場合には m_1 は 1 ではなく、 m_2 および n_2 はそれぞれ 0 または 1 ～ 100 の数を表し、但し m_2 は 0 ではなく、また n_2 が 0 である場合には m_2 は 1 ではない。

[0213] 一般式 (S | | | - A) 中、 t_1 が 2 を表し、 R^{10} が炭素原子数 1 ～ 100 の有機基であるとき、2 つ存在する R^{10} は同一でも異なってもよく、2 つの R^{10} が互いに結合して環を構成していてもよい。

一般式 (S | | | - B) 中、 t_2 が 2 を表し、 R^{20} が炭素原子数 1 ～ 100 の有機基であるとき、2 つ存在する R^{20} は同一でも異なってもよく、2 つの R^{20} が互いに結合して環を構成していてもよい。

[0214] 一般式 (S | | | - A) および (S | | | - B) 中、 R^{10} または R^{20} で表される、炭素原子数 1 ～ 100 の有機基の具体例としては、飽和でも不飽和でもよく直鎖でも分岐鎖でもよい脂肪族炭化水素基、芳香族炭化水素基が挙げられ、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ラルキル基などがある。

[0215] 一般式 (S | | | - A) および (S | | | - B) 中、好ましい R^{10} 、 R^{20} としては、水素原子または炭素原子数 1 ～ 10 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素原子数 1 ～ 10 のアルコキシ基、アルコシカルボニル基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、繰り返し単位数 5 ～ 20 程度のポリオキシアリレン鎖、炭素原子数 6 ～ 20 のアリール基、繰り返し単位数 5 ～ 20 程度のポリオキシアリレン鎖が結合しているアリール基などが挙げられる。

[0216] 一般式 (S | | | - A) および (S | | | - B) で示されるノニオン系界面活性剤において、ポリオキシエチレン鎖の繰り返し単位数は 3 ～ 50 (好ましくは 5 ～ 50 の数、より好ましくは 7 以上 30 以下、さらに好ましくは

10以上20以下)) がよい。ポリオキシプロピレン鎖の繰り返し単位数は好ましくは0~10、より好ましくは0~5である。ポリオキシエチレン部とポリオキシプロピレン部の配列は、ランダムであってもブロックであってもよい。

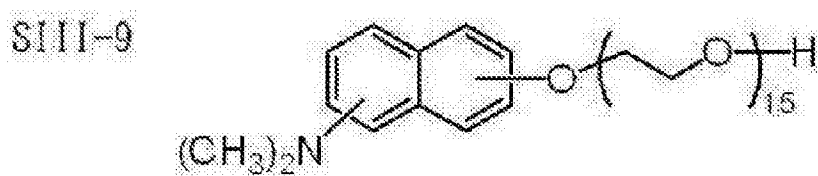
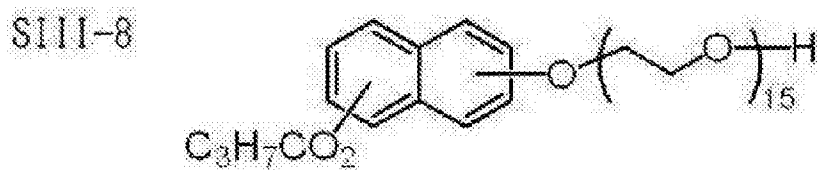
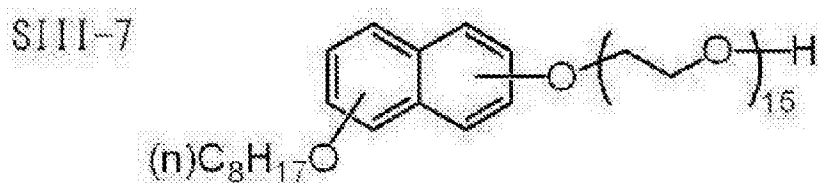
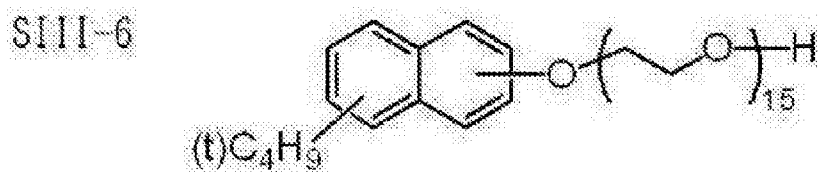
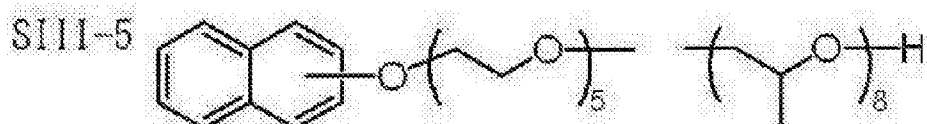
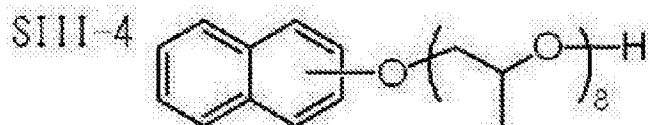
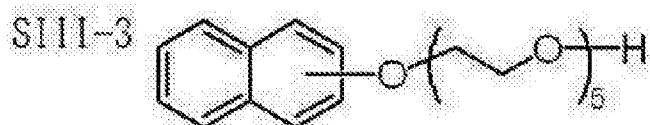
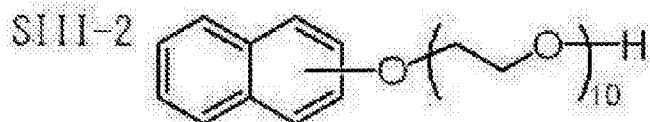
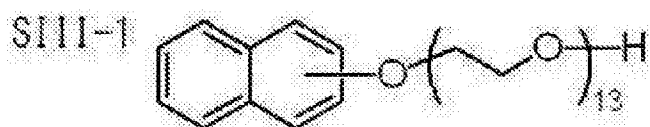
[0217] 一般式 (S I I I - A) で示されるノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンメチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

一般式 (S I I I - B) で示されるノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンナフチルエーテル、ポリオキシエチレンメチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルナフチルエーテル、ポリオキシエチレンノニルナフチルエーテル等が挙げられる。

[0218] 以下に、一般式 (S I I I - A) または一般式 (S I I I - B) で示されるノニオン系界面活性剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

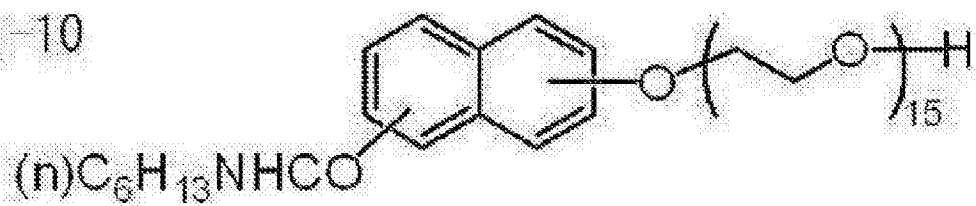
[0219]

[化22]

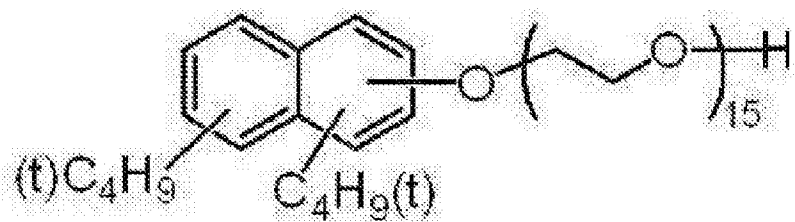


[0220] [化23]

SIII-10



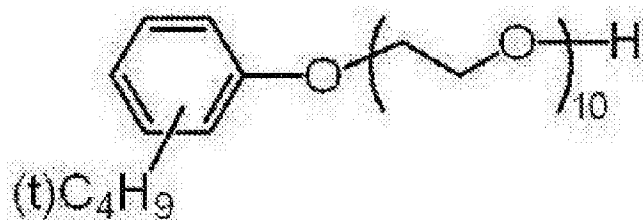
SIII-11



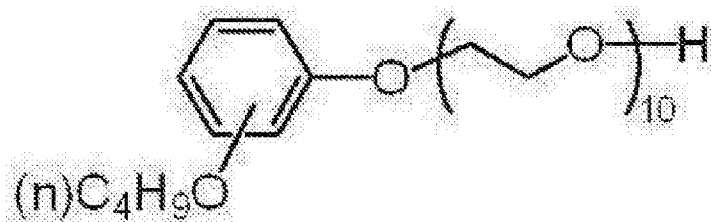
SIII-12



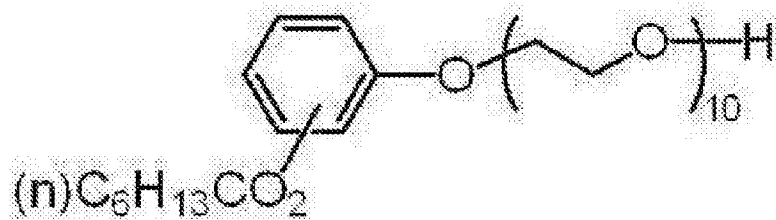
SIII-13



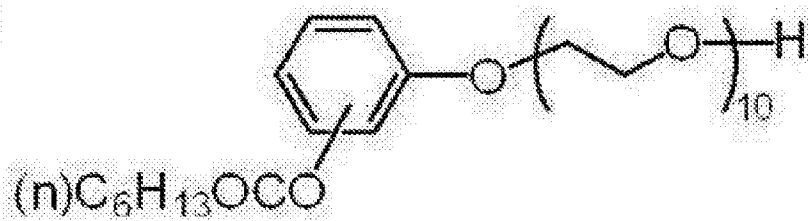
SIII-14



SIII-15

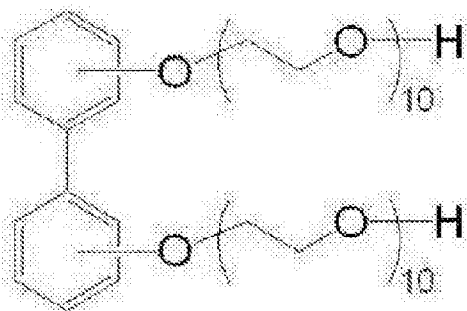


SIII-16

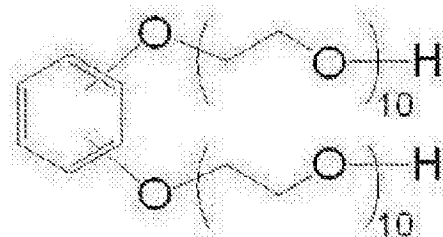


[0221] [化24]

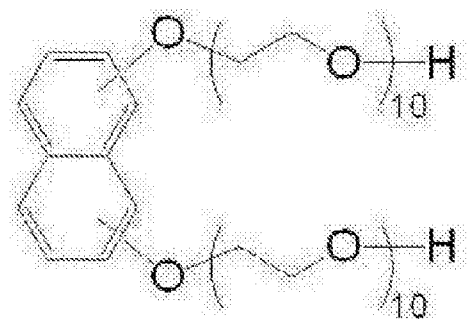
SI11-17



SI11-18



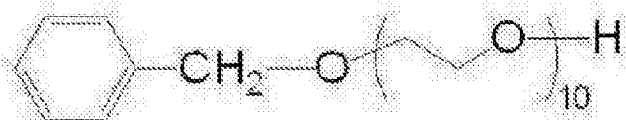
SI11-19



SI11-20



SI11-21



SI11-22



[0222] 以上説明したノニオン系界面活性剤（S）の含有量は、A層が最外層の場合、A層の総質量を基準に、2.5質量%以上50質量%以下であることが好ましく、5.0質量%以上40質量%以下がより好ましく、10質量%以上30質量%以下がさらにより好ましい。

ノニオン系界面活性剤（S）の含有量を2.5質量%以上とすると、部分放電電圧の低下が抑制される。ノニオン系界面活性剤（S）の含有量を50質量%以下とすることにより、太陽電池素子を封止する封止材に対する封止材（例えば、EVA：エチレンービニルアセテート共重合体）との良好な密着性が確保される。

[0223] ここで、ノニオン系界面活性剤（S）以外の他の帯電防止材料としては、例えば、有機系導電性材料、無機系導電性材料、有機系／無機系複合導電性材料が挙げられる。

[0224] 有機系導電性材料としては、例えば、分子中にアンモニウム基、アミン塩基、四級アンモニウム基などのカチオン性の置換基を有するカチオン系導電性化合物；スルホン酸塩基、リン酸塩基、カルボン酸塩基などのアニオン性を有するアニオン系導電性化合物；アニオン性の置換基、カチオン性置換基の両方を有する両性系導電性化合物等のイオン性の導電性材料；共役したポリエン系骨格を有するポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリパラフェニレンビニレン、ポリピロールなどの導電性高分子化合物等が挙げられる。

[0225] 無機系導電性材料としては、例えば、金、銀、銅、白金、ケイ素、硼素、パラジウム、レニウム、バナジウム、オスミウム、コバルト、鉄、亜鉛、ルテニウム、プラセオジウム、クロム、ニッケル、アルミニウム、スズ、亜鉛、チタン、タンタル、ジルコニウム、アンチモン、インジウム、イットリウム、ランタニウム、マグネシウム、カルシウム、セリウム、ハフニウム、バリウム、等の無機物群を主たる成分とするものを酸化、亜酸化、次亜酸化させたもの；上記無機物群と上記無機物群を酸化、亜酸化、次亜酸化させたものの混合物（以後これらを称して無機酸化物とする）；上記無機物群を主

たる成分とするものを窒化、亜窒化、次亜窒化させたもの；上記無機物群と上記無機物群を窒化、亜窒化、次亜窒化したものとの混合物（以後これらを称して無機窒化物とする）；上記無機物群を主たる成分とするものを酸窒化、亜酸窒化、次亜酸窒化させたもの；上記無機物群と上記無機物群を酸窒化、亜酸窒化、次亜酸窒化させたものの混合物（以後これらを称して無機酸窒化物とする）；上記無機物群を主たる成分とするものを炭化、亜炭化、次亜炭化させたもの；上記無機物群と上記無機物群を炭化、亜炭化、次亜炭化させたものとの混合物（以後これらを称して無機炭化物とする）；上記無機物群を主たる成分とするものをフッ化、塩素化、臭化およびヨウ化の少なくとも一つのハロゲン化、亜ハロゲン化、次亜ハロゲン化させたもの；上記無機物群と上記無機物群をハロゲン化、亜ハロゲン化、次亜ハロゲン化させたものとの混合物（以後これらを称して無機ハロゲン化物とする）；上記無機物群を硫化、亜硫化、次亜硫化させたもの；上記無機物群と上記無機物群を硫化、亜硫化、次亜硫化させたものとの混合物（以後これらを称して無機硫化物とする）；無機物群に異元素をドーピングしたもの；グラファイト状カーボン、ダイヤモンドライクカーボン、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレンなどの炭素系化合物（以後これらを称し炭素系化合物とする）；これらの混合物などが挙げられる。

[0226] ーその他の添加剤ー

その他の添加剤としては、A層に付与する機能に応じて、例えば、着色剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、微粒子（例えばシリカ、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化錫等の無機粒子）等が挙げられる。

[0227] ーA層の厚みー

A層の厚みは、A層が最外層の場合、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ である。A層の $5.0\mu\text{m}$ 以下すると、太陽電池素子を封止する封止材にバックシートを密着させたとき、A層の伸度が上がり

、支持体表面への応力集中により、支持体表面が封止材側へ遷移する現象が抑制される。

なお、A層は、ノニオン系界面活性剤（S）が層表面に局在化させる観点から薄い方がよい。このため、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性とを両立を実現させ易い観点から、A層の厚みは0.3 μm 以下が最も好ましい。

[0228] − A層の形成方法 −

A層の形成方法としては、塗布による方法がある。塗布による方法は、簡便でかつ均一性の高い薄膜での形成が可能である点で好ましい。塗布方法としては、例えば、グラビアコーターやバーコーターなどの公知の方法を利用することができる。塗布に用いる塗布液の溶媒としては、水でもよいし、トルエンやメチルエチルケトンのような有機溶媒でもよい。溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0229] A層を塗布により形成する場合は、熱処理後の乾燥ゾーンにおいて塗膜の乾燥と熱処理を兼ねることが好ましい。なお、後述する着色層やその他の機能性層を塗布により形成する場合も同様である。また、A層を塗布する前に、コロナ放電処理、グロー処理、大気圧プラズマ処理、火炎処理、UV処理等の表面処理を被塗布材表面に対して行うことも好ましい。

[0230] A層形成用の塗布液を塗布した後は、塗膜を乾燥させる工程を設けることが好ましい。乾燥工程は、塗膜に乾燥風を供給する工程である。乾燥風の平均風速は、5 m/秒〜30 m/秒であることが好ましく、7 m/秒〜25 m/秒であることがより好ましく、9 m/秒〜20 m/秒以下であることがさらに好ましい。

[0231] （耐候性層）

耐候性層は、必要に応じて、バックシートに設けられ、バックシートに耐候性を付与するための層である。このため、耐候性層は、支持体のA層が設けられる面とは反対側の面に設けることがよい。

耐候性層は、フッ素系樹脂およびシリコン系複合ポリマー（以下「複合

ポリマー」と称する)の少なくとも一方を含む。ただし、耐候性層の組成は、その限りでは無い。耐候性層は、複合ポリマーを含むと隣接する層(支持体含む)との接着性を特に良好にすることが可能になり、長期間経時させても接着性の低下を小さく保つことが可能になる。

[0232] フッ素樹脂ー

フッ素系樹脂は、例えば、クロロトリフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン・エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体が挙げられる。中でも、溶解性、および耐候性の観点から、ビニル系化合物と共重合させたクロロトリフルオロエチレン・ビニルエーテル共重合体が好ましい。

[0233] フッ素系樹脂としては、オブリガートSW0011F〔AGCコーテック(株)製〕、ルミフロンLF200(旭硝子(株)製)、ゼッフルGK570(ダイキン工業(株)製)等が挙げられる。

[0234] フッ素系樹脂の含有量は、耐候性と膜強度の観点から、耐候性層の全固形分質量に対して、40質量%~90質量%であることが好ましく、50質量%~80質量%であることがより好ましい。

[0235] ー複合ポリマーー

複合ポリマーは、分子中に $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 部分(以下「ポリシロキサン部分」と称する)と該部分に共重合するポリマー構造部分を含むポリマーである。このポリシロキサン部分と共重合するポリマー構造部分としては、特に制限されるものではなく、アクリル系ポリマー、ポリウレタン系ポリマー、ポリエステル系ポリマー、ゴム系ポリマーなどが挙げられるが、このうち、耐久性の観点からアクリル系ポリマーは特に好ましい。つまり、複合ポリマーは、アクリルとシリコーンの複合樹脂であることが特に好ましい。

複合ポリマーのポリシロキサン部分($-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」の部分において、 R^1 および R^2 は同一でも異なってもよく、 Si 原子と共

有結合可能な1価の有機基を表す。

[0236] 複合ポリマーのポリシロキサン部分において、 R^1 および R^2 が表す「Si原子と共有結合可能な1価の有機基」としては、例えば、置換または無置換のアルキル基（例：メチル基、エチル基など）、置換または無置換のアリール基（例：フェニル基など）、置換または無置換のアラルキル基（例：ベンジル基、フェニルエチルなど）、置換または無置換のアルコキシ基（例：メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など）、置換または無置換のアリーロキシ基（例：フェノキシ基など）、置換または無置換のアミノ基（例：アミノ基、ジエチルアミノ基など）、メルカプト基、アミド基、水素原子、ハロゲン原子（例：塩素原子など）等が挙げられる。

中でも、 R^1 、 R^2 としてはそれぞれ独立に、無置換のまたは置換された炭素数1～4のアルキル基（特にメチル基、エチル基）、無置換のまたは置換されたフェニル基、メルカプト基、無置換のアミノ基、アミド基が好ましい。

[0237] 複合ポリマーのポリシロキサン部分の具体例としては、ジメチルジメトキシシランの加水分解縮合物、ジメチルジメトキシシラン／ γ -メタクリロキシトリメトキシシランの加水分解縮合物、ジメチルジメトキシシラン／ビニルトリメトキシシランの加水分解縮合物、ジメチルジメトキシシラン／2-ヒドロキシエチルトリメトキシシランの加水分解縮合物、ジメチルジメトキシシラン／3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランの加水分解縮合物、ジメチルジメトキシシラン／ジフェニル／ジメトキシシラン／ γ -メタクリロキシトリメトキシシランの加水分解縮合物等が挙げられる。

[0238] 複合ポリマーのポリシロキサン部分は線状構造であってもよいし、分岐構造でもよい。さらに分子鎖の一部が環を形成してもよい。複合ポリマーのポリシロキサン部分の比率は、複合ポリマーの全質量に対して15～85質量%が好ましく、その中でも20～80質量%の範囲が特に好ましい。

ポリシロキサン部位の比率を15質量%以上とすると湿熱環境下に曝された際の接着性の低下を抑制し、ポリシロキサン部位の比率を85質量%以下

とすると耐候性層形成用の塗布液が不安定になることを抑制する。

複合ポリマーのポリシロキサン部分の分子量はポリスチレン換算重量平均分子量で30000～1000000程度であるが、50000～300000程度がより好ましい。

[0239] 複合ポリマーのポリシロキサン部分の合成方法には特に制限はなく公知の合成方法を用いることができる。具体的にはジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシランのようなアルコキシシラン化合物の水溶液に酸を加えて加水分解した後に縮合させる等の方法がある。

[0240] 一方、複合ポリマーのポリマー構造部分であるアクリル系ポリマーを形成するモノマーとしては、アクリル酸のエステル（例：エチルアクリレート、ブチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等）またはメタクリル酸のエステル（例：メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート等）から成るポリマーを挙げることができる。さらに、モノマーとしてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボン酸、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、アクリルアミド、ジビニルベンゼン等が挙げられる。アクリル系ポリマーはこれらのモノマーの1種以上を重合したポリマーでホモポリマーでもコポリマーでもよい。アクリル系ポリマーの合成方法には特に制限はなく公知の合成方法を用いることができる。

アクリル系ポリマーの具体例としては、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸共重合体、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタアクリレート／メタクリル酸共重合体、メチルメタクリレート／ブチルアクリレート／2-ヒドロキシエチルメタアクリレート／メタクリル酸／γ-メタクリロキシトリメトキシシラン共重合体、メチルメタクリレート／エチルアクリレート／グリシジルメタクリレート／アクリル酸共重合体等が挙げられる。

[0241] 複合ポリマーのポリマー構造部分であるポリウレタン系ポリマーとしては

、トルエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのポリイソシアネートとジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのポリオールとをモノマーとして用いたポリウレタン系ポリマーが挙げられる。ポリウレタン系ポリマーの合成方法には特に制限はなく公知の合成方法を用いることができる。

ポリウレタン系ポリマーの具体例としては、トルエンジイソシアネートとジエチレングリコールから得られるウレタン、トルエンジイソシアネートとジエチレングリコール／ネオペンチルグリコールから得られるウレタン、ヘキサメチレンジイソシアネートとジエチレングリコールから得られるウレタン等が挙げられる。

[0242] 複合ポリマーのポリマー構造部分であるポリエステル系ポリマーとしては、テレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、スルホイソフタル酸などのポリカルボン酸とポリウレタンのところで述べたポリオールとを用いたポリエステル系ポリマーが挙げられる。ポリエステル系ポリマーの作製方法には特に制限はなく公知の合成方法を用いることができる。

ポリエステル系ポリマーの具体例としては、テレフタル酸／イソフタル酸とジエチレングリコールから得られるポリエステル、テレフタル酸／イソフタル酸／スルホイソフタル酸とジエチレングリコールから得られるポリエステル、アジピン酸／イソフタル酸／スルホイソフタル酸とジエチレングリコールから得られるポリエステル等が挙げられる。

[0243] 複合ポリマーのポリマー構造部分であるゴム系ポリマーとしては、ブタジエン、イソプレン、クロロプレンなどのジエン系モノマーから得られるポリマーと、これらのジエン系モノマーとこれと共重合可能なスチレンなどのモノマーのコポリマーが挙げられる。ゴム系ポリマーの合成方法にも特に制限はなく公知の合成方法を用いることができる。

ゴム系ポリマーの具体例としては、ブタジエン／スチレン／メタクリル酸からなるゴム系ポリマー、ブタジエン／メチルメタクリレート／メタクリル

酸からなるゴム系ポリマー、イソプレン／メチルメタクリレート／メタクリル酸からなるゴム系ポリマー、クロロプレン／アクリロニトリル／メタクリル酸からなるゴム系ポリマー等が挙げられる。

[0244] 複合ポリマーのポリマー構造部分であるポリマーは、一種単独でもよいし、2種以上の併用であってもよい。さらに個々のポリマーはホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

複合ポリマーのポリマー構造部分の分子量はポリスチレン換算重量平均分子量で3000～1000000程度であるが、5000～300000程度がより好ましい。

[0245] 複合ポリマーにおいて、ポリシロキサン部分とこの部分に共重合するポリマー構造部分とを化学的に結合させる方法には特に制限はなく、例えばポリシロキサン部分とこの部分に共重合するポリマー構造部分を別々に重合し、各々のポリマーを化学結合させる方法、ポリシロキサン部分を予め重合しておきこれにグラフト重合する方法、共重合ポリマー部分を予め重合しておきこれにポリシロキサン部分をグラフト重合する方法等がある。後者の2方法は合成が容易で好ましい。例えば、ポリシロキサン部分にアクリルポリマーを共重合する方法として、 γ -メタクリロキシトリメチルシラン等を共重合したポリシロキサン部分を作成し、これとアクリルモノマーをラジカル重合する方法がある。また、アクリルポリマー部分にポリシロキサンを共重合させる方法として γ -メタクリロキシトリメチルシランを含むアクリルポリマーの水分散物にアルコキシシラン化合物を加えて加水分解と縮重合を起こさせる方法がある。

[0246] 複合ポリマーにおいて、ポリシロキサン部分と共重合するポリマー構造部分がアクリル系ポリマーの場合には、乳化重合、塊状重合などの公知の重合方法を用いることができるが、合成のしやすさや水系のポリマー分散物が得られる点から乳化重合は特に好ましい。

また、グラフト重合に用いる重合開始剤には特に制限はなく、過硫酸カリ、過硫酸アンモニウム、アゾビスイソブチロニトリルなどの公知の重合開始

剤を用いることができる。

[0247] 複合ポリマーは、水系のポリマー分散物（いわゆるラテックス）の形態で使用するものが好ましい。複合ポリマーのラテックスの好ましい粒径は50～500nm程度であり、好ましい濃度は15質量%～50質量%程度である。

[0248] 複合ポリマーは、水系のポリマーをラテックスの形態とする場合、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミド基などの水親和性の官能基を持つものであることが好ましい。シリコン系複合ポリマーがカルボキシル基を持つ場合、カルボキシル基はナトリウム、アンモニウム、アミンなどで中和されていてもよい。

また、ラテックスの形態で使用する場合、そのラテックスには、安定性を向上させるために界面活性剤（例：アニオン系やノニオン系界面活性剤）、ポリマー（例：ポリビニルアルコール）等の乳化安定剤を含有させてもよい。さらに、必要に応じてpH調整剤（例：アンモニア、トリエチルアミン、炭酸水素ナトリウム等）、防腐剤（例：1、3、5-ヘキサヒドロ-（2-ヒドロキシエチル）-s-トリアジン、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール等）、増粘剤（例：ポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロース等）、造膜助剤（例：ブチルカルビトールアセテート等）等のラテックスの添加剤として公知の化合物を添加してもよい。

[0249] 複合ポリマーは、市販されているものもある。複合ポリマーのうち、シリコン-アクリル複合樹脂の市販品の具体例としては、例えば、セラネートWSA1060、1070（以上DIC（株）製）、ポリデュレックスH7620、H7630、H7650（以上、旭化成ケミカルズ（株）製）等がある。

[0250] 複合ポリマーの含有量は、耐候性と膜強度の観点から、耐候性層の全固形分に対して、40質量%～90質量%であることが好ましく、50質量%～80質量%であることがより好ましい。

[0251] 耐候性層は、紫外線吸収剤、酸化防止剤、微粒子（例えばシリカ、炭酸カ

ルシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化錫等の無機粒子)、界面活性剤等の種々の添加剤を含有していてもよい。

[0252] 耐候性層の厚みは、 $0.5\ \mu\text{m}$ ～ $15\ \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ であることがより好ましい。耐候性層の厚みを $0.5\ \mu\text{m}$ 以上とすることで、耐候性を十分に発現することができ、耐候性層の厚みを $15\ \mu\text{m}$ 以下とすることで面状悪化を抑制することができる。

なお、耐候性層は、単層でもよいし、2層以上を積層した構成としてもよい。

[0253] 耐候性層の形成方法は、特に制限はないが、塗布により形成することが好ましい。塗布方法としては、たとえばグラビアコーターやバーコーターを利用することができる。

耐候性層形成用の塗布液の溶媒としては好ましくは水が用いられ、塗布液に含まれる溶媒中の60質量%以上が水であることが好ましい。水系の塗布液は、環境に負荷かけにくい点で好ましく、また水の割合が60質量%以上であることにより、防爆性、および安全性の点で有利である。耐候性層形成用の塗布液中の水の割合は、環境負荷の観点からは、さらに多い方が望ましく、水が全溶媒の70質量%以上含まれる場合がより好ましい。

[0254] ここで、各層には、紫外線吸収剤を含んでもよいが、この紫外線吸収剤としては、例えば、有機系紫外線吸収剤、無機系紫外線吸収剤、およびこれらの併用が挙げられ、有機系の紫外線吸収剤として、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤、およびヒンダードアミン系等の紫外線安定剤などが挙げられる。繰り返し紫外線吸収に対する耐性が高いという点で、トリアジン系紫外線吸収剤がより好ましい。紫外線吸収剤は、バインダーとともに、溶解、分散させて用いることが好ましい。

[0255] (ガスバリア層)

ガスバリア層は、ポリエステルへの水やガスの浸入を防止する防湿性の機能を与える層である。このため、ガスバリア層は、防水、防湿等の観点から

、支持体のA層を設ける側とは反対の面側に設けることがよい。

ガスバリア層の水蒸気透過量（透湿度）としては、 $10^2 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-6} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ が好ましく、より好ましくは $10^1 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-5} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ であり、さらに好ましくは $10^0 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-4} \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ である。

[0256] このような透湿度を有するガスバリア層を形成するには、乾式法が好適である。乾式法によりガスバリア性のガスバリア層を形成する方法としては、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、誘導加熱蒸着、およびこれらにプラズマやイオンビームによるアシスト法などの真空蒸着法、反応性スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、ECR（電子サイクロトロン）スパッタリング法などのスパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理的气相成長法（PVD法）、熱や光、プラズマなどを利用した化学的气相成長法（CVD法）などが挙げられる。中でも、真空下で蒸着法により膜形成する真空蒸着法が好ましい。

[0257] ここで、ガスバリア層を形成する材料が無機酸化物、無機窒化物、無機酸窒化物、無機ハロゲン化物、無機硫化物などを主たる構成成分とする場合は、1) 揮発源として、形成するバリア層と同一組成の材料を用い、無機酸化物の場合は酸素ガスを、無機窒化物の場合は窒素ガスを、無機酸窒化物の場合は酸素ガスと窒素ガスの混合ガスを、無機ハロゲン化物の場合はハロゲン系ガスを、無機硫化物の場合は硫黄系ガスを、それぞれ系内に補助的に導入しながら揮発させる方法、2) 揮発源として無機物群を用い、これを揮発させながら、上記と同じように酸素ガス、窒素ガス、酸素ガスと窒素ガスの混合ガス、ハロゲン系ガス、または硫黄系ガスをそれぞれ系内に導入し、無機物と導入したガスを反応させながら基材表面に堆積させる方法、3) 揮発源として用いる無機物群を揮発させ、無機物群の層を形成後、それを無機酸化物の場合は酸素ガス雰囲気下、無機窒化物の場合は窒素ガス雰囲気下、無機酸窒化物の場合は酸素ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気下、無機ハロゲン化物の場合はハロゲン系ガス雰囲気下、無機硫化物の場合は硫黄系ガス雰囲気

下で保持することで無機物層と導入したガスを反応させる方法、等が挙げられる。

これらのうち、揮発源からの揮発が容易である点で、2) または3) が好ましい。さらには、膜質の制御が容易である点で2) が好ましい。また、バリア層が無機酸化物の場合は、揮発源として無機物群を用い、これを揮発させて無機物群の層を形成後、空気中で放置することで無機物群を自然酸化させる方法が形成容易の観点から好ましい。

なお、アルミ箔を貼り合わせてガスバリア層としてもよい。

[0258] ガスバリア層の厚みは、1 μm 以上30 μm 以下が好ましい。厚みは、1 μm 以上であると経時（サーモ）中に支持体中に水が浸透し難く耐加水分解性に優れ、30 μm 以下であると無機層が厚くなり過ぎず、無機層の応力で支持体にベコが発生することもない。

[0259] （下塗り層）

下塗り層は、必要に応じて、支持体とA層との間に設けられる層である。下塗り層は、支持体のA層が設けられる面とは反対の面に機能層を設ける場合、支持体とその機能層との間に設けてもよい。

[0260] 下塗り層は、ポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂から選ばれる1種類以上のポリマーを含有することが好ましい。好ましくはポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂であり、最も好ましくはポリオレフィン樹脂、アクリル樹脂である。

[0261] ポリオレフィン樹脂としては、例えば、変性ポリオレフィン共重合体が好ましい。ポリオレフィン樹脂としては上市されている市販品を用いてもよく、例えば、アローベースSE-1013N、SD-1010、TC-4010、TD-4010（ともにユニチカ（株）製）、ハイテックS3148、S3121、S8512（ともに東邦化学（株）製）、ケミパールS-120、S-75N、V100、EV210H（ともに三井化学（株）製）などを挙げることができる。その中でも、本発明では、低密度ポリエチレン、アクリル酸エステル、無水マレイン酸の三元共重合体である、アローベースS

E-1013N、ユニチカ（株）製を用いることが好ましい。

[0262] アクリル樹脂としては、例えば、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレート等を含有するポリマー等が好ましい。アクリル樹脂としては上市されている市販品を用いてもよく、例えば、AS-563A（ダイセルフアインケム（株）製）を好ましく用いることができる。

ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）等が好ましい。ポリエステル樹脂としては上市されている市販品を用いてもよく、例えば、バイロナルMD-1245（東洋紡（株）製）を好ましく用いることができる。

ポリウレタン樹脂としては、例えば、カーボネート系ウレタン樹脂が好ましく、例えば、スーパーフレックス460（第一工業製薬（株）製）を好ましく用いることができる。

[0263] これらの中でも、支持体とこれに隣接する層との接着性を確保する観点から、ポリオレフィン樹脂を用いることが好ましい。また、これらのポリマーは単独で用いても2種以上併用して用いてもよく、2種以上併用する場合は、アクリル樹脂とポリオレフィン樹脂の組合せが好ましい。

[0264] バインダー（樹脂）は、架橋剤により架橋されていてもよい。バインダー（樹脂）が架橋されていると、下塗り層の耐久性を向上することができるため、より好ましい。架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。その中でも、架橋剤としては、オキサゾリン基を有する架橋剤（オキサゾリン系架橋剤）であることが好ましい。オキサゾリン系架橋剤としては、エポクロスK2010E、同K2020E、同K2030E、同WS-500、同WS-700（いずれも（株）日本触媒製）等を利用することができる。

[0265] 架橋剤の添加量は、バインダーに対して0.5～30質量%が好ましく、より好ましくは5～20質量%であり、特に好ましくは3質量%以上15質

量%未満である。特に架橋剤の添加量は、0.5質量%以上であると、下塗り層の強度および接着性を保持しながら十分な架橋効果が得られ、30質量%以下であると、塗布液のポットライフを長く保て、15質量%未満であると塗布面状を改良できる。

[0266] 下塗り層は、アニオン系やノニオン系等の界面活性剤を含有することが好ましい。界面活性剤としては、例えば、アニオン系、カチオン系、ノニオン系等の公知の界面活性剤を利用することができ、具体的には、デモールEP〔花王（株）製〕、ナロアクティーCL95〔三洋化成工業（株）製〕等を挙げることができる。中でもアニオン系界面活性剤が好ましい。界面活性剤は、単独種を用いても複数種を用いてもよい。

[0267] 界面活性剤の塗布量は、 $0.1\text{ mg/m}^2 \sim 10\text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.5\text{ mg/m}^2 \sim 3\text{ mg/m}^2$ である。界面活性剤の塗布量は、 0.1 mg/m^2 以上であると、ハジキの発生を抑えて良好な層形成が得られ、 10 mg/m^2 以下であると、支持体とそれに隣接する層との接着を良好に行なうことができる。

[0268] 下塗り層の厚みは、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m} \sim 2\text{ }\mu\text{m}$ であり、更に好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m} \sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ である。下塗り層の厚みを $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上とすると、塗布ムラを生じ難く、下塗り層の厚みを $2\text{ }\mu\text{m}$ 以下とすると、層のベタツキが抑制され、加工性が高まる。

[0269] 下塗り層の形成方法は、下塗り層形成用の塗布液をコーティングする公知のコーティング方法が適宜採択される。例えば、リバースロールコーター、グラビアコーター、ロッドコーター、エアドクタコーター、スプレーあるいは刷毛を用いたコーティング方法等の方法がいずれも使用できる。また、支持体を下塗り層形成用の塗布液に浸漬して行ってもよい。また、コストの点から、下塗り層形成用の塗布液を、支持体製造工程内で支持体にコーティングする、いわゆるインラインコート法により塗布するのが好ましい。具体的には、例えば、支持体の作製において、支持体の原料樹脂を、例えば押し出し、静電密着法等を併用しつつ冷却ドラム上にキャストしてシートを得た後

に縦方向に延伸し、次いで当該縦延伸後の支持体の片面に、下塗り層形成用の塗布液を塗布した後に横方向に延伸するなどの方法を使用することができる。コート時の乾燥、熱処理の条件はコート厚み、装置の条件にもよるが、コート後直ちに直角方向の延伸工程に送入し、延伸工程の予熱ゾーンあるいは延伸ゾーンで乾燥させることが好ましい。このような場合、通常50～250℃程度で行う。なお、支持体にコロナ放電処理、その他の表面活性化処理を施してもよい。

[0270] なお、下塗り層形成用の塗布液中の固形分濃度は、30質量%以下であることが好ましく、特に好ましくは10質量%以下である。固形分濃度の下限は1質量%が好ましく、さらに好ましくは3質量%、特に好ましくは5質量%である。上記範囲により、面状が良好な下塗り層を形成することができる。

[0271] [太陽電池モジュール]

本発明の太陽電池モジュールは、例えば、太陽光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池素子を、太陽光が入射する透明性の基板と太陽電池用バックシートとの間に配置し、該基板とバックシートとの間をエチレン酢酸ビニル共重合体などの封止材で封止している。

具体的には、本発明の太陽電池モジュールは、太陽光が入射する透明性の基材と、基材上に設けられ、太陽電池素子および太陽電池素子を封止する封止材を有する素子構造部分と、素子構造部分の基材が位置する側と反対側に配置された太陽電池用バックシートと、を備える。そして、太陽電池用バックシートとして、本発明のバックシートが適用される。

太陽電池モジュール、太陽電池セル、バックシート以外の部材については、例えば、「太陽光発電システム構成材料」（杉本栄一監修、（株）工業調査会、2008年発行）に詳細に記載されている。

[0272] 透明性のフロント基板は、太陽光が透過し得る光透過性を有していればよく、光を透過する基材から適宜選択することができる。発電効率の観点からは、光の透過率が高いものほど好ましく、このような基板として、例えば、

ガラス基板、アクリル樹脂などの透明樹脂などを好適に用いることができる。

[0273] 太陽電池素子としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、銅－インジウム－ガリウム－セレン、銅－インジウム－セレン、カドミウム－テルル、ガリウム－砒素などのⅢ－Ⅴ族やⅢ－ⅤⅠ族化合物半導体系など、各種公知の太陽電池素子を適用することができる。

実施例

[0274] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」、「％」および「比」は質量基準である。

[0275] (支持体の作製)

－ポリエステルの合成－

高純度テレフタル酸（三井化学（株）製）100kgとエチレングリコール（日本触媒（株）製）45kgのスラリーを、予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約123kgが仕込まれ、温度250℃、圧力1.2×10⁵Paに保持されたエステル化反応槽に、4時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに1時間かけてエステル化反応を行なった。その後、得られたエステル化反応生成物123kgを重縮合反応槽に移送した。

[0276] 引き続いて、エステル化反応生成物が移送された重縮合反応槽に、エチレングリコールを、得られるポリマーに対して0.3％添加した。5分間攪拌した後、酢酸コバルトおよび酢酸マンガンのエチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対してそれぞれ30ppm、15ppmとなるように加えた。更に5分間攪拌した後、チタンアルコキシド化合物の2％エチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対して5ppmとなるように添加した。その5分後、ジエチルホスホ酢酸エチルの10％エチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対して5ppmとなるように添加した。その後、低重合体を30rpmで攪拌しながら、反応系を250℃から285℃まで徐

々に昇温するとともに、圧力を40Paまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに60分とした。所定の攪拌トルクとなった時点で反応系を窒素パージし、常圧に戻し、重縮合反応を停止した。そして、冷水にストランド状に吐出し、直ちにカッティングしてポリマーのペレット（直径約3mm、長さ約7mm）を作製した。なお、減圧開始から所定の攪拌トルク到達までの時間は3時間であった。

[0277] 但し、チタンアルコキシド化合物には、特開2005-340616号公報の段落番号[0083]の実施例1で合成しているチタンアルコキシド化合物（Ti含有量=4.44%）を用いた。

[0278] ー固相重合ー

上記で得られたペレットを、40Paに保たれた真空容器中、220℃の温度で30時間保持して、固相重合を行った。

[0279] ーベース形成ー

以上のように固相重合を経た後のペレットを、280℃で溶融して金属ドラムの上にキャストし、厚さ約3mmの未延伸ベースを作製した。その後、90℃で縦方向に3.4倍に延伸し、下記条件でコロナ放電処理を行い、次いで、下記組成のA層形成用塗布液をポリエチレンテレフタレート支持体のコロナ処理面に、塗布量が5.1ml/m²となるように、MD延伸後、TD延伸前にインラインコート法にて塗布を行い、厚み0.1μmのA層を形成した。なお、TD延伸温度は、105℃で、TD方向に4.5倍に延伸し、膜面200℃で15秒間の熱処理を行い、190℃でMD緩和率5%、・TD緩和率11%でMD・TD方向に熱緩和を行い、A層が形成された厚み250μmの2軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体（以下、「A層付きPET支持体」と称する。）を得た。

[0280] （コロナ放電処理）

PET支持体の一方の面に行ったコロナ放電処理の条件は以下の通りである。

・電極と誘電体ロールギャップクリアランス：1.6mm

- ・処理周波数：9.6 kHz
- ・処理速度：20 m/分
- ・処理強度：0.375 kV・A・分/m²

[0281] (A層形成塗布液の組成)

- ・ポリオレフィン樹脂水分散液 3.74部
[アローベースSE-1013N、ユニチカ(株)製、固形分：20.2%]
- ・アクリル樹脂水分散液 0.3部
[AS-563A、ダイセルファインケム(株)製、固形分：28%のラテックス]
- ・水溶性オキサゾリン系架橋剤 0.85部
[エポクロスWS-700、日本触媒(株)製、固形分：25%]
- ・添加剤 表1～2に記載
- ・蒸留水 100部

[0282] 以上のようにして、比較例1～14の太陽電池用バックシート、および実施例1～36の太陽電池用バックシートを作製した。

[0283] [実施例37の電池用バックシートの作製]

太陽電池用バックシート30の作製と同様にして、A層の形成までを行った。この膜厚0.5 μmのA層表面を730 J/m²の条件でコロナ放電処理を行った後、比較例1の太陽電池用バックシートの作製に使用したA層形成塗布液を厚さ0.1 μmとなるように塗布し、その後は、比較例1の太陽電池用バックシートの作製と同様に処理して、実施例37の太陽電池用バックシートを作製した。

[0284] [実施例38の太陽電池用バックシートの作製]

PET支持体を、各々、搬送速度80 m/分で搬送し、PET面を730 J/m²の条件でコロナ放電処理を行った後、下記組成の中間層1形成用塗布液を塗布量17.25 cc/m²となるように塗布し、170℃で2分間乾燥することでPET基材上に1 μmの厚さの中間層1を設けた。この中間層1

の表面を 730 J/m^2 の条件でコロナ放電処理を行った後、太陽電池用バックシート 34 における A 層の形成方法と同様にして、A 層を形成して、実施例 38 の太陽電池用バックシートを作製した。

[0285] (中間層 1 形成用塗布液の組成)

- ・ アクリル樹脂水分散液 11.8 部
 [ボンロン XPS002、三井化学(株)製、固形分：45.0%]
- ・ 水溶性オキサゾリン系架橋剤 1.6 部
 [エポクロス WS-700、日本触媒(株)製、固形分：25.0%]
- ・ アニオン系界面活性剤 0.4 部
 [ナトリウム-1,2- {ビス(3,3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルカルボニル)} エタンスルホナート]
 [固形分 2.0%：水/エタノール=2：1 で溶解]
- ・ 蒸留水 86.3 部

[0286] [実施例 39 の太陽電池用バックシートの作製]

太陽電池用バックシート 38 の作製と同様にして、但し、中間層 1 に代えて、下記組成の中間層 2 形成用塗布液を用いて、白色の中間層 2 を形成して、実施例 39 の太陽電池用バックシートを作製した。

(中間層 2 形成用塗布液の組成)

- ・ アクリル樹脂水分散液 10.6 部
 [ボンロン XPS002、三井化学(株)製、固形分：45.0%]
- ・ 水溶性オキサゾリン系架橋剤 1.4 部
 [エポクロス WS-700、日本触媒(株)製、固形分：25%]
- ・ アニオン系界面活性剤 0.4 部
 [ナトリウム-1,2- {ビス(3,3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルカルボニル)} エタンスルホナート]
 [固形分 2.0%：水/エタノール=2：1 で溶解]
- ・ 酸化チタン分散液 4.4 部

〔酸化チタン分散液の調製方法：ダイノミル分散機を用いて二酸化チタンの平均粒径が0.45になるよう分散して二酸化チタン分散液を調製した。なお、二酸化チタンの平均粒子径はハネウェル社製、マイクロトラックFRAを用いて測定した。〕

〔二酸化チタン分散液の組成：二酸化チタン・・・455.8部（タイペークCR-95、石原産業（株）製、粉黛）、PVA水溶液・・・227.9部（デモールEP、花王（株）製、濃度25%）、蒸留水・・・310.8部）〕

・蒸留水 83.2部

[0287] 〔実施例40の太陽電池用バックシートの作製〕

太陽電池用バックシート38の作製と同様にして、但し、中間層1に代えて、下記組成の中間層3形成用塗布液を用いて、黒色の中間層3を形成して、実施例40の太陽電池用バックシートを作製した。

〔中間層3形成用塗布液の組成〕

・アクリル樹脂水分散液 11.7部

〔ボンロンXPS002、三井化学（株）製、固形分：45.0%〕

・水溶性オキサゾリン系架橋剤 1.6部

〔エポクロスWS-700、日本触媒（株）製、固形分：25%〕

・アニオン系界面活性剤 0.4部

〔ナトリウム-1.2-〔ビス（3,3,3,4,4,5,5,6,6,6-ナノフルオロヘキシルカルボニル）〕エタンスルホナート〕

〔固形分2.0%：水／エタノール＝2：1で溶解〕

・カーボンブラック分散液 0.4部

〔MF5630ブラック、大日精化工業（株）製、固形分：31.5%〕

・蒸留水 86.0部

[0288] 〔評価〕

各例で得られた太陽電池用バックシートについて、既述の方法に従ってバックシートのA層が設けられた側の面の表面抵抗値SRを測定すると共に、

以下の評価を行った。

[0289] (部分放電電圧)

太陽電池用バックシートを23℃、65%Rhの室内で一晩放置した後に、部分放電試験器KPD2050（菊水電子工業製）を用い、部分放電電圧を10回測定し、その平均値をバックシートの部分放電電圧とした。なお試験条件は下記のとおりとする。

- ・出力シートにおける出力電圧印加パターンは、1段階目が0Vから所定の試験電圧までの単純に電圧を上昇させるパターン、2段階目が所定の試験電圧を維持するパターン、3段階目が所定の試験電圧から0Vまでの単純に電圧を降下させるパターンの3段階からなるパターンのものを選択する。

- ・周波数は50Hzとする。

- ・試験電圧は1kVとするが、部分放電が観測されなかった場合には、1kVずつ試験電圧を上昇させて、部分放電が観測されるまで測定する。

- ・1段階目の時間T1は10sec、2段階目の時間T2は2sec、3段階目の時間T3は10secとする。

- ・パルスカウントシートにおけるカウント方法は「+」（プラス）、検出レベルは50%とする。

[0290] そして、部分放電電圧の測定後、その値に基いて、以下のランクで評価した。

ランク1：0.82～0.87kV

ランク2：0.88～0.93kV

ランク3：0.94～0.99kV

ランク4：1.00～1.05kV

ランク5：1.06～1.11kV

[0291] (EVA密着力)

各例で得られた太陽電池用バックシートをMD方向8.0cm、TD方向3.0cmにカットした。次に、ガラス板の上に封止材として使用されるEVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）のフィルムを乗せ、その上にEVA

側にA層形成面を向けるようにして、バックシートのカット品を重ねた後、
 145℃、真空引き4分、加圧10分の条件下で日清紡メカトロニクス社製
 真空ラミネート装置（LAMINATOR0505S）を用いて、ラミネ
 ートする。その後、23℃50%の条件で24h以上、調湿したのち、バッ
 クシートのMD方向にカッターで10mm幅になるように2本の切り込みを
 入れる。

上記、切り込みを入れた太陽電池用バックシートの10mm幅の部分を1
 00mm/minの速度でテンシロン（A&D Company, Limited社製 RTF-1310）により180°で引っ張り、太陽電池用バ
 ックシートがEVA表面から剥離する際の力（単位：N/mm）に基いて、
 以下のランクで評価した。

ランク1：3N/mm以下

ランク2：3N/mm～5N/mm

ランク3：5N/mm～7N/mm

ランク4：7N/mm～9N/mm

ランク5：9N/mm以上

[0292] 以下、各例の詳細と共に、評価結果を表1および表2に示す。なお、表中
 、「EO鎖長」は、界面活性剤が持つエチレングリコール鎖におけるオチレ
 ンオキサイドの繰り返し数nを示している。

[0293] 以下、各表の商品名等の略称等の詳細について示す。

・EMAL EX102：一般式（S11）中、 $m=16$ 、 $n=2$ の例示化
 合物（日本エマルジョン（株）社製）

・EMAL EX105：一般式（S11）中、 $m=16$ 、 $n=5$ の例示化
 合物（日本エマルジョン（株）社製）

・EMAL EX110：一般式（S11）中、 $m=16$ 、 $n=10$ の例示
 化合物（日本エマルジョン（株）社製）

・EMAL EX120：一般式（S11）中、 $m=16$ 、 $n=20$ の例示
 化合物（日本エマルジョン（株）社製）

・ E M A L E X 1 3 0 : 一般式 (S I I) 中、 $m = 16$ 、 $n = 30$ の例示化合物 (日本エマルジョン (株) 社製)

[0294] ・ B a y t r o n : 導電性ポリマー「非水溶性ポリチオフェン系導電性高分子水分散体 (B a y e r 社製 / H. C. S t a r k 社製)」

・ ペレックス N B L : アニオン系界面活性剤「アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム (花王 (株) 製)」

・ デントール W K - 5 0 0 : 無機導電性材料「針状 $T i O_2$ 粒子 (大塚化学 (株) 製)」

・ B O N D E I P - P M : 非水溶性カチオン系導電性材料の水分散体 (コニシ油脂 (株) 製)

・ オルフィン E X P 4 1 5 0 F : アセチレン基を持つノニオン系界面活性剤 (日信化学工業 (株) 製)

[0295]

[表1]

太陽電池用 バックシート	A層中の界面活性剤等の添加剤			A層の 膜厚 (μm)	評価結果		
	化合物	EO鎖長	添加量 (A層の固形分総 量に対する質 量%)		表面抵抗値 ($\Omega/\square$)	部分放電 電圧	EVA 密着力
比較例1	—	—	—	(0.1)	9.8×10^{15}	1	5
比較例2	例示化合物SI-3	13.5	0.1	0.1	7.8×10^{15}	1	5
実施例1	例示化合物SI-3	13.5	2.5	0.1	4.8×10^{15}	2	5
実施例2	例示化合物SI-3	13.5	5	0.1	9.7×10^{14}	4	5
実施例3	例示化合物SI-3	13.5	7.5	0.1	6.4×10^{14}	4	5
実施例4	例示化合物SI-3	13.5	10	0.1	4.5×10^{14}	5	5
実施例5	例示化合物SI-3	13.5	15	0.1	3.0×10^{14}	5	5
実施例6	例示化合物SI-3	13.5	20	0.1	5.1×10^{13}	5	5
実施例7	例示化合物SI-3	13.5	30	0.1	5.0×10^{12}	5	5
実施例8	例示化合物SI-3	13.5	40	0.1	2.7×10^{11}	4	3
実施例9	例示化合物SI-3	13.5	50	0.1	1.5×10^{10}	3	2
比較例3	例示化合物SI-3	13.5	60	0.1	9.5×10^9	1	1
実施例10	例示化合物SI-2	1.5	20	0.1	4.4×10^{15}	3	5
実施例11	例示化合物SI-5	10	20	0.1	8.2×10^{13}	5	5
実施例12	例示化合物SI-2.1	30	20	0.1	5.4×10^{15}	4	5
実施例13	例示化合物SI-3と 例示化合物SI-5の 質量比1:1混合物	13.5 10	20	0.1	8.2×10^{13}	5	5
実施例14	例示化合物SI-3と 例示化合物SI-5と 例示化合物SI-2.1の 質量比1:1:1混合物	13.5 10 30	20	0.1	5.4×10^{15}	4	5
実施例15	EMALEX110	10	2.5	0.1	3.9×10^{15}	2	5
実施例16	EMALEX110	10	5	0.1	8.8×10^{14}	3	5
実施例17	EMALEX110	10	7.5	0.1	6.8×10^{14}	4	5
実施例18	EMALEX110	10	10	0.1	5.0×10^{14}	5	5
実施例19	EMALEX110	10	15	0.1	3.4×10^{14}	5	5
実施例20	EMALEX110	10	20	0.1	6.5×10^{13}	5	5
実施例21	EMALEX110	10	30	0.1	7.9×10^{12}	5	5
実施例22	EMALEX110	10	40	0.1	5.3×10^{11}	4	4
実施例23	EMALEX110	10	50	0.1	2.6×10^{10}	3	3
実施例24	EMALEX102	2	20	0.1	5.0×10^{15}	2	4
実施例25	EMALEX105	5	20	0.1	3.3×10^{15}	2	4
実施例26	EMALEX120	20	20	0.1	6.8×10^{13}	5	5
実施例27	EMALEX130	30	20	0.1	6.5×10^{14}	4	5
実施例28	EMALEX110と EMALEX120の 質量比1:1混合物	10 20	20	0.1	7.5×10^{13}	5	5

[0296]

[表2]

太陽電池用 パッケージ	A層中の界面活性剤等の添加剤			A層の 膜厚 (μm)	評価結果			備考
	化合物	EO鎖長	添加量 (A層の固形 分総量に對 する質量%)		表面抵抗値 ($\Omega/\square$)	部分放電 電圧	EVA 密着性	
比較例4	Baytron(ポリオキソリン)	無し	2.5	0.1	7.9×10^{14}	1	4	導電性ポリマ
比較例5	Baytron(ポリオキソリン)	無し	40	0.1	7.9×10^{14}	5	1	導電性ポリマ
比較例6	アルキルアクリレートNa	無し	2.5	0.1	7.9×10^{14}	1	4	アニオン系界面活性剤
比較例7	アルキルアクリレートNa	無し	40	0.1	7.9×10^{12}	5	1	アニオン系界面活性剤
比較例8	デニールWK-500	無し	2.5	0.1	7.9×10^{12}	1	3	導電性無機材料
比較例9	デニールWK-500	無し	40	0.1	7.9×10^{10}	4	1	導電性無機材料
比較例10	BONDEIP-PM	無し	2.5	0.1	7.9×10^{12}	2	4	カチオン系界面活性剤
比較例11	BONDEIP-PM	無し	40	0.1	7.9×10^{10}	5	1	カチオン系界面活性剤
比較例12	オルフィンEXP4150F	-	0.1	0.1	8.1×10^{15}	1	4	ノニオン系界面活性剤(炭素-炭素三重結合を有する)
比較例13	オルフィンEXP4150F	-	2.5	0.1	7.5×10^{15}	2	4	ノニオン系界面活性剤(炭素-炭素三重結合を有する)
比較例14	オルフィンEXP4150F	-	40	0.1	9.0×10^{15}	5	1	ノニオン系界面活性剤(炭素-炭素三重結合を有する)
実施例29	例示化合物SI-3	13.5	20	0.3	4.8×10^{14}	5	5	
実施例30	例示化合物SI-3	13.5	20	0.5	1.0×10^{14}	5	4	
実施例31	例示化合物SI-3	13.5	20	1.0	9.0×10^{13}	5	3	
実施例32	例示化合物SI-3	13.5	20	1.5	2.2×10^{12}	5	2	
実施例33	EMALEX110	10	20	0.3	3.9×10^{14}	5	5	
実施例34	EMALEX110	10	20	0.5	2.1×10^{14}	5	4	
実施例35	EMALEX110	10	20	1.0	7.5×10^{13}	5	3	
実施例36	EMALEX110	10	20	1.5	3.0×10^{12}	5	2	
実施例37	例示化合物SI-3(下層) なし(表面層)	13.5 -	20 -	0.5 0.1	3.5×10^{15}	4	5	実施例30のA層の表面に、 比較例1のA層(厚さ0.1 μm)を有する。
実施例38	なし(下層) EMALEX110(表面層)	- 10	- 20	1.0 0.5	2.0×10^{13}	5	5	実施例34のA層(表面層)とPET支持体との間に、 下層として中間層1(厚さ1.0 μm)を有する。
実施例39	なし(下層) EMALEX110(表面層)	- 10	- 20	1.0 0.5	2.0×10^{13}	5	5	実施例34のA層(表面層)とPET支持体との間に、 下層として中間層2(白色、厚さ1.0 μm)を有する。
実施例40	なし(下層) EMALEX110(表面層)	- 10	- 20	1.0 0.5	6.1×10^{12}	5	5	実施例34のA層(表面層)とPET支持体との間に、 下層として中間層3(黒色、厚さ1.0 μm)を有する。

太陽電池用 バックシート	A層中の界面活性剤等の添加剤			A層の 膜厚 (μm)	評価結果			備考
	化合物	EO鎖長	添加量 (A層の固形 分総量に対 する質量%)		表面抵抗値 ($\Omega/\square$)	部分放電 電圧	EVA 密着力	
比較例4	Baytron(ホリチオフェン)	無し	2.5	0.1	7.9×10^{14}	1	4	導電性ポリマ
比較例5	Baytron(ホリチオフェン)	無し	40	0.1	7.9×10^{14}	5	1	導電性ポリマ
比較例6	アルキルナフタレンスルホン酸Na	無し	2.5	0.1	7.9×10^{14}	1	4	アニオン系界面活性剤
比較例7	アルキルナフタレンスルホン酸Na	無し	40	0.1	7.9×10^{12}	5	1	アニオン系界面活性剤
比較例8	デニールWK-500	無し	2.5	0.1	7.9×10^{12}	1	3	導電性無機材料
比較例9	デニールWK-500	無し	40	0.1	7.9×10^{10}	4	1	導電性無機材料
比較例10	BONDEIP-PM	無し	2.5	0.1	7.9×10^{12}	2	4	カチオン系界面活性剤
比較例11	BONDEIP-PM	無し	40	0.1	7.9×10^{10}	5	1	カチオン系界面活性剤
比較例12	オルフィンEXP4150F	-	0.1	0.1	8.1×10^{15}	1	4	ノニオン系界面活性剤(炭素-炭素三重結合を有する)
比較例13	オルフィンEXP4150F	-	2.5	0.1	7.5×10^{15}	2	4	ノニオン系界面活性剤(炭素-炭素三重結合を有する)
比較例14	オルフィンEXP4150F	-	40	0.1	9.0×10^{13}	5	1	ノニオン系界面活性剤(炭素-炭素三重結合を有する)
実施例29	例示化合物SI-3	13.5	20	0.3	4.8×10^{14}	5	5	
実施例30	例示化合物SI-3	13.5	20	0.5	1.0×10^{14}	5	4	
実施例31	例示化合物SI-3	13.5	20	1.0	9.0×10^{13}	5	3	
実施例32	例示化合物SI-3	13.5	20	1.5	2.2×10^{12}	5	2	
実施例33	EMALEX110	10	20	0.3	3.9×10^{13}	5	5	
実施例34	EMALEX110	10	20	0.5	2.1×10^{14}	5	4	
実施例35	EMALEX110	10	20	1.0	7.5×10^{13}	5	3	
実施例36	EMALEX110	10	20	1.5	3.0×10^{12}	5	2	
実施例37	例示化合物SI-3(下層) なし(表面層)	13.5 -	20 -	0.5 0.1	3.5×10^{10}	4	5	実施例30のA層の表面に、 比較例1のA層(厚さ0.1 μm)有する。
実施例38	EMALEX110(表面層) なし(下層)	10 -	20 -	0.5 1.0	2.0×10^{12}	5	5	実施例34のA層(表面層)とPET支持体との間に、 下層として中間層1(厚さ1.0 μm)を有する。
実施例39	EMALEX110(表面層) なし(下層)	10 -	20 -	0.5 1.0	2.0×10^{13}	5	5	実施例34のA層(表面層)とPET支持体との間に、 下層として中間層2(白色、厚さ1.0 μm)を有する。
実施例40	EMALEX110(表面層) なし(下層)	10 -	20 -	0.5 1.0	6.1×10^{12}	5	5	実施例34のA層(表面層)とPET支持体との間に、 下層として中間層3(黒色、厚さ1.0 μm)を有する。

[0297] 上記結果から、本実施例では、部分放電電圧、および封止材(EVA)と

の密着力の評価について共に良好な結果が得られたことがわかる。これにより、本発明の太陽電池用バックシートは、部分放電電圧の向上と太陽電池素子を封止する封止材に対する密着性とを両立できることがわかる。

[0298] 本発明の具体的態様の記述は、記述と説明の目的で提供するものである。開示された、まさにその形態に本発明を限定することを企図するものでもなく、或いは網羅的なものを企図するものでもない。明らかに、当業者が多くの修飾や変形をすることができることは自明である。該態様は、本発明の概念やその実際の応用を最もよく説明するために選定されたものであって、それによって、当業者の他者が企図する特定の用途に適合させるべく種々の態様や種々の変形をなすことができるように、当業者の他者に本発明を理解せしめるためのものである。

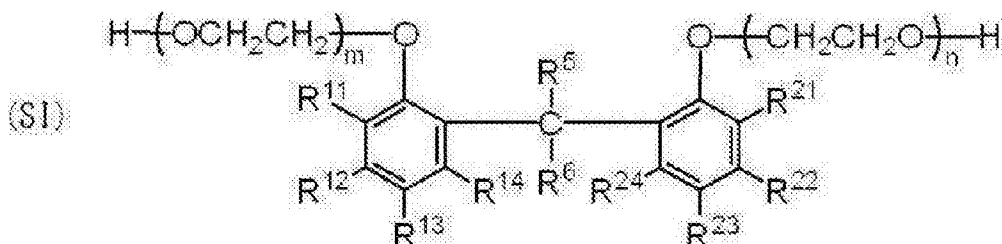
[0299] 2013年4月3日出願の日本特許出願第2013-078078号公報、2013年8月16日出願の日本特許出願第2013-169244号公報、および2013年12月26日出願の日本特許出願第2013-269889号公報は、その開示全体がここに参照文献として組み込まれるものである。

本明細書に記述された全ての刊行物や特許出願、並びに技術標準は、それら個々の刊行物や特許出願、並びに技術標準が引用文献として特別に、そして個々に組み込むことが指定されている場合には、該引用文献と同じ限定範囲においてここに組み込まれるものである。本発明の範囲は下記特許請求の範囲及びその等価物に拠って決定されることを企図するものである。

請求の範囲

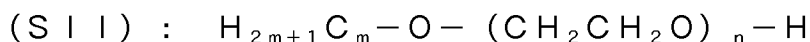
- [請求項1] 支持体と、
前記支持体の少なくとも一方の面側に、エチレングリコール鎖を有し且つ炭素－炭素三重結合を有さないノニオン系界面活性剤を少なくとも含有するA層と、
を備え、
太陽電池用バックシートの前記A層が設けられた側の表面抵抗値SRが、 $1.0 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以上 $5.5 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲である太陽電池用バックシート。
- [請求項2] 前記表面抵抗値SRが、 $1.0 \times 10^{11} \Omega/\square$ 以上 $1.0 \times 10^{15} \Omega/\square$ 以下の範囲である請求項1に記載の太陽電池用バックシート。
- [請求項3] 前記A層が、最外層である請求項1または請求項2に記載の太陽電池用バックシート。
- [請求項4] 前記ノニオン系界面活性剤のエチレングリコール鎖の繰り返し数nが、7以上30以下である請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の太陽電池用バックシート。
- [請求項5] 前記ノニオン系界面活性剤のエチレングリコール鎖の繰り返し数nが、10以上20以下である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の太陽電池用バックシート。
- [請求項6] 前記ノニオン系界面活性剤が、下記一般式(SI)で示されるノニオン系界面活性剤、一般式(SII)で示されるノニオン系界面活性剤、一般式(SIII-A)で示されるノニオン系界面活性剤、および一般式(SIII-B)で示されるノニオン系界面活性剤からなる群から選択される少なくとも一種である請求項1～請求項5のいずれか1項に記載の太陽電池用バックシート。

[化1]



一般式 (S1) 中、 R^{11} 、 R^{13} 、 R^{21} および R^{23} は、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、またはスルファモイル基を表し、 R^{12} 、 R^{14} 、 R^{22} および R^{24} は、それぞれ独立に水素原子、または置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子、アシル基、アミド基、スルホンアミド基、カルバモイル基、もしくはスルファモイル基を表し、 R^5 および R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、または置換もしくは無置換の、アルキル基もしくはアリール基を表す。

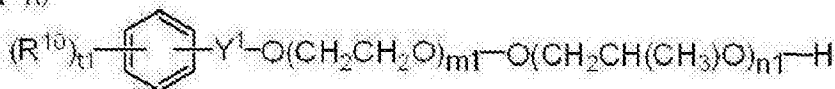
R^{11} と R^{12} 、 R^{13} と R^{14} 、 R^{21} と R^{22} 、 R^{23} と R^{24} および R^5 と R^6 は互いに連結して置換もしくは無置換の環を形成してもよい。 m および n は、それぞれ独立にポリオキシエチレン鎖の平均繰り返し数を表し、2～50の数である。



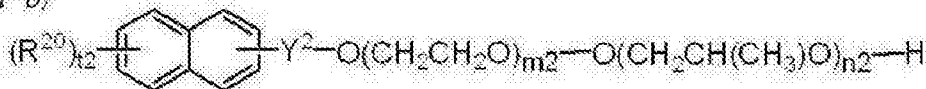
一般式 (S11) 中、 m は、0～40の整数を表し、 n は、ポリオキシエチレン鎖の平均繰り返し数を表し、2～50の数である。

[化2]

(SIII-A)



(SIII-B)



一般式 (S I I I - A) および (S I I I - B) 中、 R^{10} および R^{20} は、それぞれ独立に水素原子または炭素原子数 1 ~ 100 の有機基を表し、 t_1 および t_2 は、それぞれ独立に 1 または 2 を表し、 Y^1 および Y^2 は、それぞれ独立に単結合または炭素原子数 1 ~ 10 のアルキレン基を表し、 m_1 および n_1 は、それぞれ独立に 0 または 1 ~ 100 の数を表し、但し m_1 は 0 ではなく、また n_1 が 0 である場合には m_1 は 1 ではなく、 m_2 および n_2 はそれぞれ独立に 0 または 1 ~ 100 の数を表し、但し m_2 は 0 ではなく、また n_2 が 0 である場合には m_2 は 1 ではない。

[請求項7] 前記一般式 (S I) における R^{11} 、 R^{13} 、 R^{21} および R^{23} が、それぞれ独立に、置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基、又はアルコキシ基を表し、一般式 (S I I) における m が 0 ~ 20 の整数、 n が 7 ~ 30 の数を表し、一般式 (S I I I - A)、および一般式 (S I I I - B) における R^{10} 、及び R^{20} が、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数 1 ~ 10 の直鎖または分岐鎖のアルキル基、炭素原子数 1 ~ 10 のアルコキシ基、アルコキシカルボニル基、N-アルキルアミノ基、N, N-ジアルキルアミノ基、N-アルキルカルバモイル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、繰り返し単位数 5 ~ 20 のポリオキシアルキレン鎖、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、又は繰り返し単位数 5 ~ 20 のポリオキシアルキレン鎖が結合しているアリール基である請求項 6 に記載の太陽電池用バックシート。

[請求項8] 前記 A 層における前記ノニオン系界面活性剤の含有量が、A 層の固形分総量に対して 2.5 質量%以上 50 質量%以下である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載の太陽電池用バックシート。

[請求項9] 前記支持体と前記 A 層との間に、さらに樹脂を含有する中間層を有する請求項 1 ~ 請求項 8 のいずれか 1 項に記載の太陽電池用バックシート。

- [請求項10] 前記中間層が、白色色材を含有する請求項9に記載の太陽電池用バックシート。
- [請求項11] 前記中間層が、黒色色材を含有する請求項9または請求項10に記載の太陽電池用バックシート。
- [請求項12] 太陽光が入射する透明性の基材と、
前記基材上に設けられ、太陽電池素子および前記太陽電池素子を封止する封止材を有する素子構造部分と、
前記素子構造部分の前記基材が位置する側と反対側に配置された請求項1～請求項11のいずれか1項に記載の太陽電池用バックシートと、
を備えた太陽電池モジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/049(2014.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(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)

H01L31/042-31/056, B32B1/00-43/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2011-146659 A (Fujifilm Corp.), 28 July 2011 (28.07.2011), paragraphs [0084] to [0135] & US 2012/0295101 A1 & EP 2526142 A1 & WO 2011/087156 A1 & CN 102712774 A & KR 10-2012-0125460 A	1-3, 8-10, 12 11 4-7
Y A	JP 2012-209461 A (Lintec Corp.), 25 October 2012 (25.10.2012), paragraphs [0126] to [0131]; fig. 1 to 8 & EP 2693490 A1 & US 2014/0069495 A1 & TW 201302466 A & WO 2012/132921 A1 & CN 103460400 A	11 1-10, 12

☒ 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
23 May, 2014 (23.05.14)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/057617

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2013-021188 A (Fujifilm Corp.), 31 January 2013 (31.01.2013), paragraphs [0002] to [0008] (Family: none)	11 1-10, 12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/049(2014.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(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. H01L31/042-31/056, B32B1/00-43/00

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-146659 A（富士フイルム株式会社） 2011.07.28, 【0084】 - 【0135】	1-3, 8-10, 12
Y	& US 2012/0295101 A1 & EP 2526142 A1 & WO 2011/087156 A1 & CN 102712774 A & KR 10-2012-0125460 A	11
A		4-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 6 . 2 0 1 4

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）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

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

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 2012-209461 A (リンテック株式会社)	11
A	2012.10.25, 【0126】 - 【0131】, 【図1】 - 【図8】 & EP 2693490 A1 & US 2014/0069495 A1 & TW 201302466 A & WO 2012/132921 A1 & CN 103460400 A	1-10, 12
Y	JP 2013-021188 A (富士フイルム株式会社)	11
A	2013.01.31, 【0002】 - 【0008】 (ファミリーなし)	1-10, 12