(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-256765
(P2012-256765A)
(43)公開日　平成24年12月27日(2012.12.27)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01L 31/042	(2006.01)	H01L	31/04	R	4F100
B32B 27/36	(2006.01)	B32B	27/36		5F151
B32B 27/20	(2006.01)	B32B	27/20	A	
B32B 27/18	(2006.01)	B32B	27/18	A	

審査請求 未請求　請求項の数 1　OL　（全 14 頁）

(21)出願番号　特願2011-129650 (P2011-129650)
(22)出願日　平成23年6月10日 (2011.6.10)

(71)出願人　000006172
三菱樹脂株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目１番１号
(72)発明者　能澤　晃太郎
滋賀県米原市井之口　３４７番地　三菱樹脂株式会社ポリエステルフィルム開発センター内
(72)発明者　三木　崇利
滋賀県米原市井之口　３４７番地　三菱樹脂株式会社ポリエステルフィルム開発センター内
(72)発明者　坂上　健
滋賀県米原市井之口　３４７番地　三菱樹脂株式会社ポリエステルフィルム開発センター内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルム

(57)【要約】
【課題】　耐加水分解性と耐紫外線性を有する、光沢性の良好な太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルムを提供する。
【解決手段】　白色顔料を含有するポリエステル層（Ｂ）を基層とし、両表層の一方のポリエステル層（Ａ）に紫外線吸収剤を０．２～５．０重量％含有し、当該ポリエステル層（Ａ）の白色顔料含有量が前記ポリエステル層（Ｂ）の白色顔料含有量よりも少ない積層ポリエステルフィルムであり、当該積層ポリエステルフィルムの極限粘度が０．６５ｄｌ／ｇ以上であり、末端カルボキシル基量が２６当量／ｔ以下であることを特徴とする太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルム。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
白色顔料を含有するポリエステル層（Ｂ）を基層とし、両表層の一方のポリエステル層（Ａ）に紫外線吸収剤を０．２～５．０重量％含有し、当該ポリエステル層（Ａ）の白色顔料含有量が前記ポリエステル層（Ｂ）の白色顔料含有量よりも少ない積層ポリエステルフィルムであり、当該積層ポリエステルフィルムの極限粘度が０．６５ｄｌ／ｇ以上であり、末端カルボキシル基量が２６当量／ｔ以下であることを特徴とする太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルム。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、耐加水分解性と耐紫外線性を有する、光沢性の良好な太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルムに関するものである。
【背景技術】
【０００２】
光電変換効果を利用して光エネルギを電気エネルギに変換する太陽光発電は、クリーンエネルギを得る手段として広く行われている。そして、太陽電池セルの光電変換効率の向上に伴って、多くの個人住宅にも太陽光発電システムが設けられるようになってきている。このような太陽光発電システムを実際のエネルギ源として用いるために、複数の太陽電池セルを電気的に直列に接続させた構成をなす太陽電池モジュールが使用されている。
【０００３】
太陽電池モジュールは、主に、太陽電池フロントシート（主にガラス）／封止材（主にＥＶＡ）／光電変換層（セル部と呼ばれる）／封止材（主にＥＶＡ）／太陽電池裏面保護用シート、が代表的な構成例である。太陽電池保護用シートには、フッ素系フィルムが用いられることが多いが、高価なためポリエステル系フィルムが用いられることが多い。
【０００４】
その太陽電池裏面保護用シート用に、ポリエステル系フィルムが用いられている技術が開示されている。ポリエステル系フィルムを、高温高湿度環境で使用すると、分子鎖中のエステル結合部位の加水分解が起こり、機械的特性が劣化することが知られている。よって、ポリエステル系フィルムを屋外で長期（例えば２０年）にわたって使用する場合、あるいは高湿度環境で使用する場合を想定して、加水分解を抑制すべく様々な検討が行われている。
【０００５】
ポリエステルの加水分解は、ポリエステル分子鎖の末端カルボキシル基量が高いほど分解が速いことが知られている。よって、特許文献１や特許文献２には、カルボン酸と反応する化合物を添加することで、分子鎖末端のカルボキシル基量を低減させることによる耐加水分解性を向上させる技術が開示されている。しかし、これらの化合物は、製膜プロセスでの溶融押出工程、または、マテリアルリサイクル工程において、ゲル化を誘発し、異物を発生させる可能性が高く、環境的にもコスト的にも好ましくない。
【０００６】
特許文献３や特許文献４には、チタン化合物とリン化合物を用いることでポリエステルの耐久性を向上させていることが述べられている。当該発明により、ポリエスエル高分子鎖の分解そのものが起因となる破壊は抑制されるため、太陽電池裏面保護用シートとしては活用できる。但し、屋外に曝露した際の耐紫外線性については、考慮されていない。
【０００７】
特許文献５や特許文献６には、白色顔料を含有した耐加水分解性を有するポリエステルフィルムに関して述べられている。当該発明により、耐加水分解性のみならず、耐紫外線性も向上したフィルムとなり、太陽電池裏面保護用シートとしては活用できる。但し、光沢性については考慮されておらず、印字した時の外観については満足するものが得られていない。

【先行技術文献】
【特許文献】
【０００８】
【特許文献１】特開平９－２２７７６７号公報
【特許文献２】特開平８－７３７１９号公報
【特許文献３】特開２００７－２０４５３８号公報
【特許文献４】特開２０１０－１６３６１３号公報
【特許文献５】特開２０１０－１８９５５８号公報
【特許文献６】特開２０１０－１９２７４３号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
本発明は、上記実状に鑑みなされたものであって、その解決課題は、耐加水分解性と耐紫外線性を有する、光沢性の良好な太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルムを提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【００１０】
本発明者らは、上記実状に鑑み鋭意検討した結果、特定の構成からなるポリエステルフィルムを用いることにより、上述の課題を解決できることを見いだし、本発明を完成させるに至った。
【００１１】
すなわち、本発明の要旨は、白色顔料を含有するポリエステル層（Ｂ）を基層とし、両表層の一方のポリエステル層（Ａ）に紫外線吸収剤を０．２～５．０重量％含有し、当該ポリエステル層（Ａ）の白色顔料含有量が前記ポリエステル層（Ｂ）の白色顔料含有量よりも少ない積層ポリエステルフィルムであり、当該積層ポリエステルフィルムの極限粘度が０．６５ｄｌ／ｇ以上であり、末端カルボキシル基量が２６当量／ｔ以下であることを特徴とする太陽電池裏面封止用白色積層ポリエステルフィルムに存する。
【発明の効果】
【００１２】
本発明によれば、耐加水分解性と耐紫外線性を有する、光沢性の良好な太陽電池裏面保護用二軸配向ポリエステルフィルムを提供でき、本発明の工業的価値は高い。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
本発明で言うポリエステルフィルムとは、押出口金から溶融押出される、いわゆる押出法による押し出した溶融ポリエステルシートを冷却した後、延伸したフィルムである。
【００１４】
本発明において、ポリエステルフィルムに使用するポリエステルは、芳香族ジカルボン酸と脂肪族グリコールとを重縮合させて得られるものを指す。芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、２,６－ナフタレンジカルボン酸などが挙げられ、脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、１，４－シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。代表的なポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリエチレン－２，６－ナフタレンジカルボキシレート（ＰＥＮ）等が例示される。その中でも、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）が好ましい。
【００１５】
本発明のポリエステルフィルムに用いるポリエステル原料の製造触媒は、チタン含有化合物、アンチモン含有化合物元素、およびアルミニウム含有化合物、から選ばれることが好ましい。特に好ましい触媒はチタン含有化合物からなる触媒である。
【００１６】
本発明のフィルムのチタン元素含有量は通常２０ｐｐｍ以下であり、好ましくは15ｐｐｍ以下、さらに好ましくは９ｐｐｍ以下である。下限については特にないが、実際には

２ｐｐｍ程度が現在の技術では下限となる。チタン化合物の含有量が多すぎるとポリエステルを溶融押出する工程でオリゴマーが副生成しやすく、オリゴマーが表面に析出したポリエステルフィルムとなりやすい傾向がある。ポリエステルフィルムの表面オリゴマーは、製膜時に用いるロールへオリゴマーが転写されることによってロールが汚染される、またフィルム異物の発生を引き起こす、などの原因物質となることがある。一方、チタン元素を全く含まない場合、ポリエステル原料製造時の生産性が劣り、目的の重合度に達したポリエステル原料を得られないことがある。

【００１７】

本発明のフィルムのリン元素は、通常はリン酸化合物に由来するものであり、ポリエステル製造時に添加される。本発明においては、ポリエステル成分中のリン元素量は通常１７０ｐｐｍ以下の範囲であり、好ましくは１００ｐｐｍ以下、さらに好ましくは５０ｐｐｍ以下、最も好ましくは１５ｐｐｍ以下である。下限については特にないが、実際には３ｐｐｍ程度が現在の技術では下限となる。リン元素量が多すぎると、フィルム製膜時にゲル化が起こり異物となってフィルムの品質を低下させる原因となることがある。

【００１８】

リン酸化合物の例としては、リン酸、亜リン酸あるいはそのエステルホスホン酸化合物、ホスフィン酸化合物、亜ホスホン酸化合物、亜ホスフィン酸化合物など公知のものが該当し、具体例としては、正リン酸、ジメチルフォスフェート、トリメチルフォスフェート、ジエチルフォスフェート、トリエチルフォスフェート、ジプロピルフォスフェート、トリプロピルフォスフェート、ジブチルフォスフェート、トリブチルフォスフェート、ジアミルフォスフェート、トリアミルフォスフェート、ジヘキシルフォスフェート、トリヘキシルフォスフェート、ジフェニルフォスフェート、トリフェニルフォスフェート、エチルアシッドホスフェートなどが挙げられる。

【００１９】

本発明のポリエステルフィルムを構成するポリエステル成分の末端カルボキシル基量は、ポリエステルフィルム中に白色顔料を含有する場合、白色顔料を取り除いた成分に対し後述の方法で測定することができる。

【００２０】

ポリエステルフィルムの末端カルボキシル基量は２６当量／ｔ以下、好ましくは２０当量／ｔ以下である。ポリエステルフィルムを構成するポリエステル成分の末端カルボキシル基量が２６当量／ｔを超えると、ポリエステル成分の耐加水分解性が劣る。下限については特にないが、重縮合反応の効率、溶融押出工程での熱分解等の点から通常は５当量／ｔ程度である。

【００２１】

本発明のポリエステルフィルムの極限粘度は、ポリエステルフィルム中に白色顔料を含有する場合、白色顔料を取り除いた成分に対し後述の方法で測定することができる。

【００２２】

本発明のポリエステルフィルムの極限粘度は、０．６５ｄｌ／ｇ以上、好ましくは０．６８ｄｌ／ｇ以上である。ポリエステルフィルムを構成するポリエステル成分の極限粘度を０．６５ｄｌ／ｇ以上とすると、長期耐久性や耐加水分解性が良好なフィルムが得られる。一方、ポリエステルフィルムの極限粘度の上限はないが、重縮合反応の効率、溶融押出工程での圧力上昇防止の点から０．９０ｄｌ／ｇ程度である。

【００２３】

本発明のポリエステルフィルムは、耐紫外線性を向上させるために、無機系の白色顔料をポリエステル中に添加する。白色顔料としては、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム等を用いることができる。これらの中から選ばれた少なくとも１種以上が用いられれば良いが、湿熱処理後の白色度の低下抑制防止の観点から、本発明においては、二酸化チタンを使用することがより好ましい。また、白色顔料は多孔質や中空多孔質等の形態であってもよく、さらには、樹脂に対する分散性を良くするために表面処理が施されたものを用いてもよい。

【００２４】
本発明の白色顔料を含有する白色ポリエステル層（Ｂ）中の白色顔料の平均粒子径は、０．０５～５．０μｍが好ましく、０．１～３．０μｍの範囲にあるものがより好ましい。平均粒子径が上記範囲外では均一分散化が難しくなり、フィルム表面の平滑性が悪化する場合がある。
【００２５】
また、白色ポリエステル層（Ｂ）中の白色顔料の添加量は特に限定されないが、１～１６重量％の範囲が好ましく、２～１２重量％の範囲にあるものがより好ましく、３～１０重量％の範囲にあるものがさらに好ましい。添加量が上記範囲未満ではフィルムの光学濃度、白色度等の特性を向上させることが難しくその結果として耐紫外線性に劣ってしまう。逆に上記範囲以上では耐加水分解性が劣ってしまう。
【００２６】
本発明において、積層ポリエステルフィルムの光沢性を向上させるために、ポリエステル層（Ａ）中の粒子含有量を前述白色ポリエステル層（Ｂ）のそれよりも少なくすることが必要である。ポリエステル層（Ａ）中の粒子含有量が前述白色ポリエステル層（Ｂ）を超えると光沢性が悪化し、各種の不都合を生じるので好ましくない。ポリエステル層（Ａ）中の粒子含有量は、白色ポリエステル層中の含有量の５０％以下、好ましくは２０％以下にあるものが、光沢性がより良好となるので望ましい。含有する微粒子の種類、大きさは白色ポリエステル層（Ｂ）と同じでも異なっていてもよい。
【００２７】
本発明では、本発明の積層ポリエステルフィルムを屋外用基材等に用いたとき、紫外線による基体フィルム層の劣化や退色、変色等を防止するためにポリエステル層（Ａ）に紫外線吸収剤を含有させることが必要である。
【００２８】
本発明で使用する紫外線吸収剤は、耐熱性に優れ、前述ポリエステルとの相溶性が良く均一分散できるとともに、着色が少なく樹脂に悪影響を及ぼさないものを用いることが望ましい。特に、耐熱性の目安となる紫外線吸収剤５重量％の減量温度が２５０℃以上のものが製膜性やフィルム特性面で好適である。
【００２９】
紫外線吸収剤としては、例えば、ベンゾオキサジン系もしくはトリアジン系等の各種の適応が可能である。ベンゾオキサジン系であれば、２，２‘－（１，４フェニレン）ビス［４Ｈ－３，１－ベンゾオキサジン－４－オン］：ＣＡＳ　Ｎｕｍｂｅｒ１８６００－５９－４で表される化合物（例えばＣｙｔｅｃのＣＹＡＳＯＲＢ　ＵＶ－３６３８Ｆ）、トリアジン系であれば、２－［４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）１，３，５－トリアジン－２－イル］－５－（オクチロキシ）フェノール：ＣＡＳ　Ｎｕｍｂｅｒ２７２５－２２－６で表される化合物（例えばＣｙｔｅｃのＣＹＡＳＯＲＢ　ＵＶ－１１６４）や、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５トリアジン－２－イル）－５－［（ヘキシル）オキシ］　－フェノール：ＣＡＳ　Ｎｕｍｂｅｒ　１４７３１５－５０－２（例えばＣｉｂａのＴｉｎｕｖｉｎ１５７７ＦＦ）を用いることができる。
【００３０】
紫外線吸収剤は、特に限定されるものではなく、単独で使用、場合によっては２種以上の併用であってもよい。
【００３１】
ポリエステル層（Ａ）における紫外線吸収剤の含有量は０．２～５．０重量％であり、０.３～３．０重量％の範囲にあるものがより好ましい。紫外線吸収剤の含有量が上記範囲未満では、ポリエステル層（Ａ）に十分な耐紫外線性が得られず、芯層のポリエステル層（Ｂ）の耐紫外線性は良好だとしても、フィルム全体としては耐紫外線性に劣ってしまう。また、紫外線吸収剤の含有量が上記範囲を超えると、耐加水分解性の低下を招きやすい。
【００３２】

ポリエステル層（Ａ）には、多孔質シリカ粒子やアルミナ粒子等の白色顔料以外の微粒子が、フィルムの光沢を落とさない程度に表層に含有されていることが望ましい。表層に多孔質シリカ粒子やアルミナ粒子等の微粒子がない場合、フィルム製膜時において、フィルムとロールとの摩擦が激しく、フィルム表面にキズが発生しやすい。これら微粒子の中では、一時粒子の凝集粒子である多孔質シリカ粒子が特に好ましい。多孔質シリカ粒子はフィルムの延伸時に粒子周辺にボイドが発生しにくいため、フィルムの光沢性を低下させない特長を有する。

【００３３】

この多孔質シリカ粒子を構成する一次粒子の平均粒径は、０．００１～０．１μｍの範囲であることが好ましい。一次粒子の平均粒径が０．００１μｍ未満では、スラリー段階で解砕により極微細粒子が生成し、これが凝集体を形成して、ヘーズが高くなる原因となることがある。一方、一次粒子の平均粒径が０．１μｍを超えると、粒子の多孔性が失われ、その結果、ボイド発生が少ない特長が失われることがある。

【００３４】

さらに、凝集粒子の細孔容積は、通常０．５～２．０ｍｌ／ｇ、好ましくは０．６～１．８ｍｌ／ｇの範囲である。細孔容積が０．５ｍｌ／ｇ未満では、粒子の多孔性が失われ、ボイドが発生しやすくなり、フィルムの透明性が低下する傾向がある。細孔容積が２．０ｍｌ／ｇより大きいと、解砕、凝集が起こりやすく、粒径の調整を行うことが困難となる場合がある。

【００３５】

本発明におけるポリエステルフィルムに多孔質シリカ粒子を添加する方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を採用し得る。例えば、ポリエステルを製造する任意の段階において添加することができるが、好ましくはエステル化の段階、もしくはエステル交換反応終了後重縮合反応開始前の段階でエチレングリコール等に分散させたスラリーとして添加し重縮合反応を進めてもよい。また、ベント付き混練押出機を用い、エチレングリコールまたは水などに分散させた粒子のスラリーとポリエステル原料とをブレンドする方法、または、混練押出機を用い、乾燥させた粒子とポリエステル原料とをブレンドする方法などによって行われる。

【００３６】

なお、本発明のポリエステルフィルム中には、上述の粒子以外に必要に応じて従来公知の酸化防止剤、熱安定剤、潤滑剤、帯電防止剤、染料を添加することができる。

【００３７】

本発明のポリエステルフィルムの厚みは、フィルムとして製膜可能な範囲であれば特に限定されるものではないが、通常１０μｍ～５００μｍ、好ましくは１５～４００μｍ、さらに好ましくは２０～３００μｍの範囲である。

【００３８】

本発明においては、ポリエステルの溶融押出機を２台または３台以上用いて、いわゆる共押出法により３層以上の積層フィルムとすることが好ましい。層の構成としては、ポリエステル層（Ａ）に用いる原料とポリエステル層（Ｂ）に用いる原料とを用いて、Ａ／Ｂ／Ａ構成とすることが好ましい。また、ポリエステル層（Ａ）の厚みは、１（μｍ）～５０（μｍ）の範囲であることが好ましい。

【００３９】

以下、本発明のポリエステルフィルムの製造方法に関して具体的に説明するが、本発明の要旨を満足する限り、本発明は以下の例示に特に限定されるものではない。

【００４０】

すなわち、公知の手法により乾燥したまたは未乾燥のポリエステルチップ（ポリエステル成分）を混練押出機に供給し、ポリエステル成分の融点以上である温度に加熱し溶融する。次いで、溶融したポリエステルをダイから押出し、回転冷却ドラム上でガラス転移温度以下の温度になるように急冷固化し、実質的に非晶状態の未配向シートを得る。この場合、シートの平面性を向上させるため、シートと回転冷却ドラムとの密着性を高めること

が好ましく、本発明においては静電印加密着法および/または液体塗布密着法が好ましく採用される。溶融押出工程においても、条件により末端カルボキシル基量が増加するので、本願発明においては、押出工程における押出機内でのポリエステルの滞留時間を短くすること、一軸押出機を使用する場合は原料をあらかじめ水分量が５０（ｐｐｍ）以下、好ましくは３０（ｐｐｍ）以下になるように十分乾燥すること、二軸押出機を使用する場合はベント口を設け、４０ヘクトパスカル以下、好ましくは３０ヘクトパスカル以下、さらに好ましくは２０ヘクトパスカル以下の減圧を維持すること等の方法を採用する。

【００４１】

本発明においては、このようにして得られたシートを２軸方向に延伸してフィルム化する。延伸条件について具体的に述べると、前記未延伸シートを好ましくは縦方向に７０℃～１４５℃で２～６倍に延伸し、縦１軸延伸フィルムとした後、横方向に９０℃～１６０℃で２～６倍延伸を行い、１８０～２４５℃にて熱固定工程に移る。

【００４２】

ポリエステルフィルムの耐加水分解性と透明性は、フィルム全体に関連する特性である。本願発明による共押出による積層構造を有するフィルムについては、当該フィルムを構成するポリエステル成分全体として、末端カルボキシル基量、極限粘度、リン元素、チタン元素、マグネシウム元素、微粒子の含有される層の構成について、上記の範囲であることが好ましい。

【００４３】

本発明において、ポリエステルフィルム中のポリエステル成分の末端カルボキシル基量を特定範囲とするため、例えば、ポリエステルチップの押出工程における押出機内でのポリエステル成分の滞留時間を短くすることなどによってポリエステルフィルムは得られる。また、低末端カルボキシル基量のポリエステルチップを製膜することで、末端カルボキシル基量が特定範囲のポリエステルフィルムを得てもよい。また、フィルム製造において、溶融工程を経た再生原料を配合するとポリエステル成分の末端カルボキシル基量が特定範囲から外れて増大する傾向があるので、本願発明においてはかかる再生原料を配合しないことが好ましい。また、再生原料を配合するとしても、自ら得られたフィルムを粉砕することで得られたフレークをそのまま用いることが好ましく、量については通常４０重量％以下、好ましくは２０重量％以下である。

【００４４】

本発明においては、前記延伸工程においてまたはその後に、フィルムに接着性、帯電防止性、滑り性、離型性等を付与するために、フィルムの片面または両面に塗布層を形成したり、コロナ処理等の放電処理を施したりすることなどもできる。

【実施例】

【００４５】

以下、実施例によって本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はその趣旨を超えない限り、この実施例に限定されるものではない。なお、フィルムの諸物性の測定および評価方法を以下に示す。

【００４６】

（１）二酸化チタン含有量（重量％）

蛍光Ｘ線分析装置（島津製作所社製型式「ＸＲＦ－１８００」）を用いて、下記表１に示す条件下で、フィルム中もしくは原料ポリエステル中のチタン元素量を求めた。積層フィルムの表層と芯層のチタン含有量については、積層フィルムの表層と芯層をやすりで分離後、各々のサンプルを蛍光Ｘ線分析装置で測定することにより、チタン元素（Ｔｉ）の各層に対する含有量を測定する。積層フィルム全体および原料ポリエステルのチタン（Ｔｉ）元素含有量：Ｃ（重量％）は、フィルムを溶融してディスク状に成型した物に対して測定することにより得られる。チタン元素量から、各層、フィルム全体、原料ポリエステル中の二酸化チタンの重量％を求めた。

【００４７】

【表１】

	Ti
X線管ターゲット	Rh 4.0kW
電圧[kV]	40
電流[mA]	95
分光結晶	LiF
検出器	SC
2Θ[deg]	86.14
測定時間[秒] 2点ﾊﾞｯｸｸﾞﾗｳﾝﾄﾞ 各20秒	40

【００４８】

（２）末端カルボキシル基量(当量／ｔ)

粉砕したポリエステル原料、もしくはポリエステルフィルムに対し、熱風乾燥機にて１４０℃で１５分間乾燥させ、デシケーター内で室温まで冷却した試料から、上述で得られた二酸化チタン含有量C（重量％）を用いて、ポリエステルフィルムもしくは粉砕したポリエステル原料を１．０ｇ×１００／（１００－C）を精秤して試験管に採取し、ベンジルアルコール３０ｍｌを加えて、乾燥窒素ガスを吹き込みながら１９５℃、３分間で溶解させ、次いで、クロロホルム５０ｍｌを徐々に加えて室温まで冷却した。遠心分離により二酸化チタンのみを沈降させた後、上済み液を取り出した。上澄み液にフェノールレッド指示薬を１～２滴加え、乾燥窒素ガスを吹き込みながら攪拌下に、０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液で滴定し、黄色から赤色に変じた時点で終了とした。なお、上澄み液中には１．０ｇのポリエステル原料が含まれていると仮定する。また、ブランクとして、ポリエステル樹脂試料抜きで同様の操作を実施し、以下の式によって酸価を算出した。

【００４９】

酸価（当量／ｔ）＝（Ａ－Ｂ）×０．１×ｆ／Ｗ

〔ここで、Ａは、滴定に要した０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の量（μｌ）、Ｂは、ブランクでの滴定に要した０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の量（μｌ）、Ｗは、ポリエステル樹脂試料の量（ｇ）、ｆは、０．１（Ｎ）の苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の力価である〕

なお、０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の力価（ｆ）は、試験管にメタノール５ｍｌを採取し、フェノールレッドのエタノール溶液を指示薬として１～２滴加え、０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液０．４ｍｌで変色点まで滴定し、次いで、力価既知の０．１Ｎの塩酸水溶液を標準液として０．２ｍｌ採取して加え、再度、０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液で変色点まで滴定した（以上の操作は、乾燥窒素ガス吹き込み下で行った）。以下の式によって力価（ｆ）を算出した。

【００５０】

力価（ｆ）＝０．１Ｎの塩酸水溶液の力価×０．１Ｎの塩酸水溶液の採取量（μｌ）／０．１Ｎの苛性ソーダのベンジルアルコール溶液の滴定量（μｌ）

【００５１】

（３）極限粘度（ｄｌ／ｇ）

粉砕したポリエステル原料、もしくはポリエステルフィルムに対し、フェノール／テトラクロロエタン＝５０／５０（重量比）の中に、上述で得られた二酸化チタン含有量C（重量％）を用いて、ポリエステルフィルムもしくは粉砕したポリエステル原料が、１．０×１００／（１００－C）（ｇ/ｄｌ）となるよう精秤して添加する。１２０℃で１０分間かけて溶解させた後、徐々に室温まで冷却させた。遠心分離により二酸化チタンのみを沈降させた後、上済み液を取り出し、上済み液の流下時間、および、溶媒のみの流下時間を測定し、それらの時間比率から、Ｈｕｇｇｉｎｓの式を用いて、極限粘度（ｄｌ／ｇ）を算出した。その際、Ｈｕｇｇｉｎｓ定数を０．３３と仮定した。なお、上済み液中のポリエステル原料の濃度は、１．０ｇ／ｄｌとした。

【００５２】
（４）耐加水分解性試験
パーソナルプレッシャークッカー装置（平山製作所社製）を用いて、ポリエステルフィルムを１２０℃－１００％ＲＨの雰囲気にてフィルムを処理する。オートグラフＡＧ－Ｉ（島津製作所社製）にて、得られたフィルムの製膜方向とは垂直方向（ＴＤ）に対し、２００ｍｍ／分の速度で、フィルムの機械的特性として引張破断伸度を測定し、引張破断伸度維持率を求める。なお、引張破断伸度維持率は、下記式、すなわちパーソナルプレッシャークッカー処理前後の引張破断伸度の商から得られる。
【００５３】
引張破断伸度維持率[％]＝「パーソナルプレッシャークッカー処理後の引張破断伸度」÷「パーソナルプレッシャークッカー処理前の引張破断伸度」×１００
引張破断伸度維持率が１０％未満に達した時間から、下記の基準で評価した。
◎：引張破断伸度維持率が１０％未満に達した時間：９６ｈｒ以上
○：引張破断伸度維持率が１０％未満に達した時間：６０ｈｒ以上９６ｈｒ未満
△：引張破断伸度維持率が１０％未満に達した時間：７２ｈｒ以上８４ｈｒ未満
×：引張破断伸度維持率が１０％未満に達した時間：７２ｈｒ未満
【００５４】
（５）耐紫外線性
・紫外線照射装置
スガ試験機製スーパーキセノンウェザーメーター：ＳＸ７５
・紫外線照射装置条件
放射照度：１８０Ｗ／ｍ^2（３００～４００nmの範囲）
フィルター：インナー／アウター＝石英／＃２７５
ブラックパネル温度：スプレー時／非スプレー時＝非制御／６３℃
試験槽内温度：スプレー時／非スプレー時＝２８℃／非制御
試験槽内湿度：スプレー時／非スプレー時＝９５％RH／５０％RH
サイクル時間：スプレー時／非スプレー時＝１８分／１０２分
【００５５】
・評価方法
スーパーキセノンウェザーメーター：ＳＸ７５（スガ試験機製）を用いて、ポリエステルフィルムを上述の条件で処理をする。オートグラフＡＧ－Ｉ（島津製作所社製）にて、得られたフィルムの製膜方向とは同方向（ＭＤ）に対し、２００ｍｍ／分の速度で、フィルムの機械的特性として引張破断伸度を測定し、引張破断伸度維持率を求める。なお、引張破断伸度維持率は、下記式、すなわち紫外線照射前後の引張破断伸度の商から得られる。
【００５６】
引張破断伸度維持率[％]＝「スーパーキセノンウェザーメーター処理後の引張破断伸度」÷「スーパーキセノンウェザーメーター処理前の引張破断伸度」×１００
引張破断伸度維持率が４０％未満に達した時間から、下記の基準で評価した。
○：引張破断伸度維持率が４０％未満に達した時間：２００ｈｒ以上
△：引張破断伸度維持率が４０％未満に達した時間：１００ｈｒ以上２００ｈｒ未満
×：引張破断伸度維持率が４０％未満に達した時間：１００ｈｒ未満
【００５７】
（６）光沢
日本電色（株）社製グロスメーター：ＶＧ－１０７型を用いて、ＪＩＳ　Ｚ－８７４１の方法に準じて光沢度を測定した。入射角，反射角６０度に於ける黒色標準板の反射率を基準に試料の反射率を求め光沢度とした。光沢度評価値から、下記の基準で評価した。
○：光沢値１００以上
△：光沢値８０以上１００未満
×：光沢値８０未満

【００５８】
＜ポリエステル（１）の製造法＞
１個のスラリー調製槽、およびそれに直列に接続された２段のエステル化反応槽、および２段目のエステル化反応槽に直列に接続された３段の溶融重縮合槽からなる連続式重合装置を用い、スラリー調製槽に、テレフタル酸とエチレングリコールを重量比で１００：４５の割合で連続的に供給すると共に、エチルアシッドホスフェートのエチレングリコール溶液を、生成ポリエステル樹脂に対してリン原子としての含有量が４重量ｐｐｍとなる量で連続的に添加して、攪拌、混合することによりスラリーを調製し、このスラリーを、窒素雰囲気下で２６７℃、相対圧力１００ｋＰａ、平均滞留時間４時間に設定され、反応生成物が存在する第１段目のエステル化反応槽に連続的に流量１２０ｋｇ/ｈｒで供給し、次いで、第１段目のエステル化反応生成物を、窒素雰囲気下で２６５℃、相対圧力５ｋＰａ、平均滞留時間２時間に設定された第２段目のエステル化反応槽に連続的に移送して、さらにエステル化反応させた。その際、第２段エステル化反応槽に設けた上部配管を通じて、エチレングリコールを生成するポリエステル樹脂に対して３２２モル／トンになる量を連続的に供給した。この場合、第２段エステル化反応槽におけるエステル化率は９７％であった。
【００５９】
上述のエステル化反応生成物を、移送配管を経由して第１段重縮合反応槽に連続的に供給した。このとき移送配管に設けた移送ポンプの吐出圧は５００ｋＰａであった。移送配管中のエステル化反応生成物に、酢酸マグネシウム４水和物のエチレングリコール０．６重量％溶液を、生成ポリエステル樹脂に対してマグネシウム原子としての含有量が７重量ｐｐｍとなる量で連続的に添加した。添加配管を使用して、テトラ－ｎ－ブチルチタネートのエチレングリコール溶液を生成ポリエステル樹脂に対してチタン原子としての含有量が４重量ｐｐｍとなる量だけ連続的に添加した。
【００６０】
溶融重縮合の反応条件は、第１段重縮合反応槽が２６９℃、絶対圧力４ｋＰａ、平均滞留時間１時間であり、第２段重縮合反応槽は２７４℃、絶対圧力０．４ｋＰａ、平均滞留時間０．９時間、第３段重縮合反応槽は２７７℃、絶対圧力０．２ｋＰａ、平均滞留時間１時間であった。第３段重縮合反応槽から取り出した溶融重縮合反応生成物は、ダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断して１個の重さが平均粒重２４ｍｇのポリエステル樹脂チップ：ポリエステル（１）とした。ポリエステル（１）の極限粘度は０．６４ｄｌ／ｇ、末端カルボキシル基量は１４当量／ｔであった。
【００６１】
＜ポリエステル（２）の製造法＞
ポリエステル（１）を出発原料とし、窒素雰囲気下で約１６０℃に保持された攪拌結晶化機内に滞留時間が約６０分となるようにチップが重ならないようにした状態で連続的に供給して結晶化させた後、塔型の固相重縮合装置に連続的に供給し、窒素雰囲気下２１５℃で、得られるポリエステル樹脂の極限粘度が０．８３ｄｌ／ｇとなるように滞留時間を調整して固相重縮合させ、ポリエステル（２）を得た。末端カルボキシル基量は６当量／ｔであった。
【００６２】
＜ポリエステル（３）の製造法＞
テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール２００重量部とを出発原料とし、エステル交換触媒として、酢酸マグネシウム・４水和物を得られるポリエステル樹脂１ｔあたりのマグネシウム含有量が４６ｇ／樹脂ｔとなる量で、加えて反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。
【００６３】
この反応混合物を重縮合槽に移し、平均粒子径２．５μｍのシリカ粒子、エチルアシッドホスフェート、酢酸マグネシウム・４水和物、そしてテトラ－ｎ－ブチルチタネートと

の混合物からなるエチレングリコールスラリー溶液を添加し、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。

【００６４】

なお、エチレングリコールスラリー溶液中の各化合物の量は、得られるポリエステルに対する含有量について、シリカ粒子は３．０重量％となるように、エチルアシッドホスフェートについてはリン元素量として７４ｇ／樹脂ｔとなるように、酢酸マグネシウム・４水和物については、マグネシウム元素量とし４６ｇ／樹脂ｔとなるように（エステル交換時に添加したマグネシウムも含めて、マグネシウム元素量として合計９２ｇ／樹脂ｔとなる）、テトラ－ｎ－ブチルチタネートについてはチタン元素量として５ｇ／樹脂ｔとなるように、調整してある。

【００６５】

反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度０．６０に相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステル（３）を得た。極限粘度は０．６０ｄｌ／ｇ、末端カルボキシル基量は２１当量／ｔであった。

【００６６】

＜ポリエステル（４）の製造法＞

テレフタル酸ジメチル１００重量部とエチレングリコール６０重量部とを出発原料とし、触媒としてテトラ－ｎ－ブチルチタネートを得られるポリエステル樹脂１ｔ当たりのチタン原子としての含有量が５ｇ／樹脂ｔとなる量で加えて反応器にとり、反応開始温度を１５０℃とし、メタノールの留去とともに徐々に反応温度を上昇させ、３時間後に２３０℃とした。４時間後、実質的にエステル交換反応を終了させた。この反応混合物を重縮合槽に移し、４時間重縮合反応を行った。すなわち、温度を２３０℃から徐々に昇温し２８０℃とした。一方、圧力は常圧より徐々に減じ、最終的には０．３ｍｍＨｇとした。反応開始後、反応槽の攪拌動力の変化により、極限粘度０．５５ｄｌ／ｇに相当する時点で反応を停止し、窒素加圧下ポリマーを吐出させ、ポリエステルのチップを得た。上記で、得られたポリエステルチップを真空下２２０℃で固相重合し、ポリエステル（４）を得た。極限粘度は０．７５ｄｌ／ｇ、末端カルボキシル基量は２５当量／ｔであった。

【００６７】

＜ポリエステル（５）の製造法＞

ベント付二軸押出機にて、ポリエステル（２）を溶融混練しながら、平均粒径が０．４５μｍの二酸化チタン粒子を二酸化チタン濃度が５０重量％となるように添加した。ダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断してマグネシウムマスターバッチとしてポリエステル（５）を得た。ポリエステル成分について、極限粘度は０．５０ｄｌ／ｇ、末端カルボキシル基量は８０当量／ｔであった。

【００６８】

＜ポリエステル（６）の製造法＞

ベント付二軸押出機にて、ポリエステル（２）を溶融混練しながら、ベンゾオキサジン系紫外線吸収剤であるＣｙｔｅｃのＣＹＡＳＯＲＢ　ＵＶ－３６３８Ｆが１０重量％となるように添加した。ダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断してマグネシウムマスターバッチとしてポリエステル（６）を得た。ポリエステル成分について、極限粘度は０．６７ｄｌ／ｇ、末端カルボキシル基量は２０当量／ｔであった。

【００６９】

＜ポリエステル（７）の製造法＞

ベント付二軸押出機にて、ポリエステル（２）を溶融混練しながら、トリアジン系紫外線吸収剤であるＣｉｂａのＴｉｎｕｖｉｎ１５７７ＦＦが１０重量％となるように添加した。ダイからストランド状に押出して冷却固化し、カッターで切断してマグネシウムマスターバッチとしてポリエステル（７）を得た。ポリエステル成分について、極限粘度は０．６７ｄｌ／ｇ、末端カルボキシル基量は２０当量／ｔであった。

【００７０】

実施例１：

上記ポリエステル（２）、ポリエステル（３）およびポリエステル（６）を９０：４：６の比率で混合したポリエステル混合物を、ベント付き二軸押出機A（サブ）に投入するとともに、上記ポリエステル（２）、およびポリエステル（５）を９３：７の比率で混合したポリエステル混合物をベント付き二軸押出機B（メイン）に投入した。双方の原料を二軸押出機中、２９０℃で溶融、混練し、得られた溶融体を多層Ｔダイ内でＡ／Ｂ／Ａ＝５／９０／５の構成比となるように合流さしてスリット状に押出しする。静電印加密着法を用いて表面温度を４０℃に設定したキャスティングドラム上で急冷固化させて未延伸の２種３層からなる積層シートを得た。得られたシートを縦方向に８３℃で３．３倍延伸した後、予熱／横延伸／熱固定１／熱固定２／熱固定３／冷却の各ゾーンにおける温度［℃］を９５／１１０／２００／２２１／１８０／１２５℃に設定したテンターに導くことでフィルム製膜を行った。なお、この時の製膜速度を１６ｍ／分とした。得られたフィルムの平均厚さは１２５μｍであり、表層／芯層／表層の厚み（μｍ）は、６．２５／１１２．５０／６．２５であった。得られたフィルムの特性および評価結果を下記表２に示す。

【００７１】

実施例２～実施例７：

ベント付き二軸押出機A（サブ）とベント付き二軸押出機Ｂ（メイン）とに投入するポリエステル原料を表２に示す配合に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法でフィルムを得た。得られたフィルムの特性および評価結果を下記表２に示す。

【００７２】

比較例１～比較例６：

ベント付き二軸押出機A（サブ）とベント付き二軸押出機Ｂ（メイン）とに投入するポリエステル原料を表３に示す配合に変更したこと以外は、実施例１と同様の方法でフィルムを得た。得られたフィルムの特性および評価結果を下記表３に示す。

【００７３】

【表２】

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7	
層厚み[μm]	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層
	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50
ポリエステル(1)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエステル(2)	90.0	93.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	88.0	80.0	78.0	90.0	78.0	90.0
ポリエステル(3)	4.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0
ポリエステル(4)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエステル(5)	0.0	7.0	2.0	10.0	2.0	10.0	2.0	10.0	0.0	20.0	0.0	10.0	0.0	10.0
ポリエステル(6)	6.0	0.0	3.0	0.0	3.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	20.0	0.0	0.0	0.0
ポリエステル(7)	0.0	0.0	3.0	0.0	3.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	0.0
フィルム表層の白色顔料[重量%]	0.00		1.00		1.00		1.00		0.00		0.00		0.00	
フィルム芯層の白色顔料[重量%]	3.50		5.00		5.00		5.00		10.00		5.00		5.00	
フィルム全体の白色顔料濃度[重量%]	3.15		4.60		4.60		4.60		9.00		4.50		4.50	
末端カルボキシル基量[当量/t]	15		19		19		19		24		19		19	
極限粘度[dl/g]	0.70		0.68		0.68		0.68		0.66		0.68		0.69	
表層での紫外線吸収剤濃度[重量%]	0.60		0.60		0.60		0.60		1.00		2.00		2.00	
耐加水分解性	◎		○		○		○		△		○		○	
耐紫外線性	△		○		○		○		○		○		○	
光沢	○		△		△		△		○		○		○	

【００７４】

【表３】

	比較例1		比較例2		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
層厚み[μm]	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層	表層	芯層
	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50	6.25	112.50
ポリエステル(1)	0.0	0.0	40.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエステル(2)	32.0	30.0	50.0	50.0	90.0	60.0	96.0	90.0	90.0	99.2	82.0	86.0
ポリエステル(3)	4.0	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0	2.0	0.0
ポリエステル(4)	60.0	60.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ポリエステル(5)	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0	40.0	0.0	10.0	0.0	0.8	14.0	14.0
ポリエステル(6)	4.0	0.0	6.0	0.0	6.0	0.0	0.0	0.0	6.0	0.0	2.0	0.0
ポリエステル(7)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
フィルム表層の白色顔料[重量%]	0.00		0.00		0.00		0.00		0.00		7.00	
フィルム芯層の白色顔料[重量%]	5.00		5.00		20.00		5.00		0.40		7.00	
フィルム全体の白色顔料濃度[重量%]	4.50		4.50		18.00		4.50		0.36		7.00	
末端カルボキシル基量[当量/t]	29		21		35		14		14		21	
極限粘度[dl/g]	0.65		0.62		0.60		0.70		0.72		0.66	
表層での紫外線吸収剤濃度[重量%]	0.40		0.60		0.60		0.00		0.60		0.20	
耐加水分解性	×		×		×		◎		◎		△	
耐紫外線性	△		△		○		×		×		○	
光沢	○		○		○		○		○		×	

【産業上の利用可能性】

【００７５】

本発明のポリエステルフィルムは、太陽電池裏面封止用の白色フィルムとして好適に利用することができる。

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F100 AK41A AK41B AK41C CA07A CA13A CA13B CA13C CA23A CA23B CA23C
EH202 EJ383 GB48 JL09 JL10A JL10B JL10C JN21
5F151 BA18 JA05