(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
2008 年5 月15 日 (15.05.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/056545 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 14/00 (2006.01) *H01M 2/08* (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/070878

(22) 国際出願日: 2007 年10 月26 日 (26.10.2007)

(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 2006-304663
2006 年11 月10 日 (10.11.2006) JP
特願2007-110739 2007 年4 月19 日 (19.04.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 Osaka (JP). 電源開発株式会社 (ELECTRIC POWER DEVELOPMENT CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048165 東京都中央区銀座六丁目１５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 由紀 (HASEGAWA, Yuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 五十嵐 一雅 (IGARASHI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積１丁目１番２号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 日渡 賢一 (HIWATASHI, Kenichi) [JP/JP]; 〒2530041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎一丁目９番８８号 電源開発株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP). 桝山 直人 (MASUYAMA, Naoto) [JP/JP]; 〒2530041 神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎一丁目９番８８号 電源開発株式会社 技術開発センター内 Kanagawa (JP).

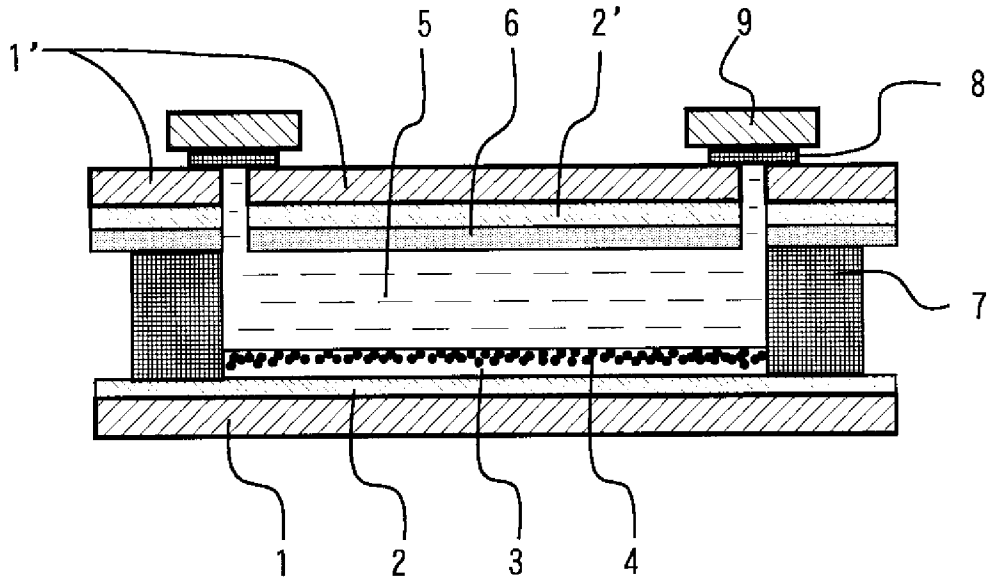
(74) 代理人: 西藤 征彦, 外(SAITOH, Yukihiko et al.); 〒5300054 大阪府大阪市北区南森町２丁目２番７号 シティ・コーポ南森町８０２ Osaka (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

[続葉有]

(54) **Title:** DYE-SENSITIZED SOLAR CELL

(54) **発明の名称:** 色素増感型太陽電池



(57) **Abstract:** Disclosed is a dye-sensitized solar cell wherein glass substrates (1, 1') provided with a transparent conductive electrode membrane are arranged opposite to each other and bonded together with a sealing material (7), and an electrolyte solution is sealed therein. The sealing material (7) is composed of a photopolymerized cured body which is obtained by photopolymerizing a photopolymerizable composition essentially containing a hydrogenated elastomer derivative having one or more (meth)acryloyl groups at at least one of the molecular ends, and portions of the glass substrates (1, 1') in contact with the sealing material (7) are covered with a (meth)acryloxyalkylsilane silane coupling agent. This dye-sensitized solar cell has high adhesive sealing properties and excellent durability.

[続葉有]

WO 2008/056545 A1

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

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(57) 要約: 透明導電電極膜が形成されたガラス基板（１），（１’）を対向してシール材（７）で貼り合わせ、電解質液を封入してなる色素増感型太陽電池である。シール材（７）が、分子両末端の少なくとも一方に、１個以上の（メタ）アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体を必須成分とする光重合性組成物を光重合させた光重合性硬化体からなり、上記シール材（７）と接するガラス基板（１），（１’）の部分が（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤で被覆されている。したがって、この色素増感型太陽電池は、接着シール性が高く、耐久性に優れるようになる。

明 細 書

色素増感型太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、透明導電電極膜が形成されたガラス基板を対向して接着シールし、電解質液を封入してなる色素増感型太陽電池に関し、シール材が耐電解質液性に富み、接着シール性が高く耐久性に優れている色素増感型太陽電池に関するものである。

背景技術

[0002] 色素が担持されたTiO_2等の半導体膜付き透明導電基板と対向電極基板との間に、レドックス系電解質液を封入した色素増感型太陽電池は、太陽光の変換効率が高いことから、次世代低価格太陽電池として有望視されている。

[0003] しかし、ヨウ素やヨウ化リチウム等のレドックス系電解質液をガラス基板やプラスチックフィルム基板に封入した場合、従来から使用されているエチレン－メタクリル酸共重合アイオノマー樹脂をシール材料として用いると、上記電解質液の液漏れや外界からの吸湿を防止することができないため、この種の色素増感型太陽電池は、耐久性に劣るという問題があった。一方、液晶シール材料として、公知のエポキシ樹脂系シール材料やウレタン樹脂系シール材料、光硬化アクリル樹脂系シール材料が用いられているが、これらシール材料は、その極性構造に由来して電解質液による膨潤が生じ、それによって色素増感型太陽電池の構造に悪影響を及ぼすという問題があった。

[0004] このようなことから、液状エポキシ樹脂やシリコーン樹脂を用い、上記電解質液を封止（シール）することが提案されている（特許文献1参照）。一方、耐電解質液性に比較的優れるエラストマーを用いた色素増感型太陽電池用シール材料として、シランカップリング剤を含有し、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を含有する、ポリイソプレン系重合体とオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを、ヒドロシリル化触媒により重合してなるシール材が提案されている（特許文献2参照）。

特許文献1:特開2000－30767号公報

特許文献2:特開2004－95248号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、上記特許文献1に記載の封止材料(シール材)は、長期にわたる封止の際に、電解質液により樹脂の膨潤や劣化等が起き、シール材として充分な性能を有していない。また、上記特許文献2に記載のシール材を硬化するには、80～150℃の加熱を必要とし、この加熱による電解質液の蒸発等によって、シール材の接着部分に剥離が生じ電解質液が液漏れしてしまうという問題が生じる。

[0006] 本発明は、このような事情に鑑みなされたもので、そのシール材が、長期にわたる封止において膨潤や劣化を生じず、しかもシール性が極めて高い色素増感型太陽電池の提供をその目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 上記の目的を達成するため、本発明の色素増感型太陽電池は、透明導電電極膜を有する一対のガラス基板が透明導電電極膜を内側にした状態で所定間隔を保って対向配設され、上記一対のガラス基板間の空隙が、それら基板の透明導電電極膜形成部の周縁部にシール材を配設することによりシールされ、そのシールされた空隙内に、電解質液が封入されてなる色素増感型太陽電池であって、上記シール材が、下記の(A)を光重合させた光重合性硬化体からなり、上記シール材と接するガラス基板の部分が(メタ)アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤で被覆されていることを要旨とする。

(A)分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体を必須成分とする光重合性組成物。

[0008] すなわち、本発明者らは、色素増感型太陽電池において、耐電解質液性および接着性に優れ、しかも高い耐久性を備えた封止を実施するため、研究を重ねた。その過程で、封止材として光重合性樹脂を有効成分とする光重合性樹脂組成物が有用であると想起し、さらに研究を重ねた。その結果、封止材として、光重合性樹脂組成物のなかでも特定のものが有効であること、さらに封止材だけでなく、それが封止する

ガラス基板の部分（接触する部分）にも特殊処理を施すことが、効果の発現のために必須であることを見出し、本発明に至った。

発明の効果

[0009] このように、本発明の色素増感型太陽電池は、シール材が、分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体を必須成分とする光重合性組成物（A）を光重合させた光重合性硬化体からなり、かつ上記シール材と接するガラス基板の部分が（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤で被覆されている。すなわち、本発明では、シール材が光重合性硬化体からなるため加熱硬化が不要となり、加熱による電解質液の蒸発に伴うシール部の剥離が生じない。また、シール材としての上記光重合性硬化体は、特殊な光重合性組成物（A）からなるものであり、長期にわたる封止の際にも、電解質液による膨潤や劣化が生じない。そのうえ、ガラス基板に対する上記特定のシランカップリング剤の作用と相まって、高い接着力を発揮し、高度な耐久性を発現する。

[0010] すなわち、このシランカップリング剤は、（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤であり、その使用により、ガラス基板の表面被覆層に光重合が可能な（メタ）アクリロイル基が存在することになり、これが光重合性組成物（A）中の（メタ）アクリロイル基とともに光重合の際、同時に反応し、強固な接着性を発現する。

[0011] また、光重合性組成物（A）が層状珪酸塩または絶縁性球状無機質充填剤を含有しているときには、シール材の透湿度が低減し、長期にわたる封止においても大気中からの吸湿量が少なく、耐久性に一層優れるようになり、さらに、チクソトロピー性が増加し、シール幅の寸法精度が向上するようになる。

[0012] また、シランカップリング剤として、3－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いたときには、シール材の接着性に一層優れるようになる。

[0013] そして、水添エラストマー誘導体の主鎖として、水添ポリブタジエンまたは水添ポリイソプレンからなるものを用いたときには、主鎖の非極性構造により、電解質液に対する耐久性がより一層優れるようになる。

[0014] 水添エラストマー誘導体が、ポリイソシアネートを連結基として水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物類

とを、反応させてなる水添ポリブタジエン誘導体または水添ポリイソプレン誘導のときには、シール材の接着性により一層優れるようになり、耐久性に優れるようになる。

[0015] また、水添エラストマー誘導体が、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを、反応させてなる水添ポリブタジエン誘導体または水添ポリイソプレン誘導体のときにも上記と同様、シール材の接着性により一層優れるようになり、耐久性に優れるようになる。

[0016] そして、光重合性組成物(A)として、水添エラストマー誘導体に加えて、ポリ(メタ)アクリレート化合物類を用いるときには、シール材の架橋密度が高まり、耐久性に一層優れるようになり、また、光重合開始剤を用いるときには、UV硬化性に優れるようになる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の色素増感型太陽電池の一例を示す断面図である。

符号の説明

[0018] 1, 1' ガラス基板
7 メインシール(シール材)
8 エンドシール(シール材)
9 薄片ガラス

発明を実施するための最良の形態

[0019] つぎに、本発明を実施するための最良の形態について説明する。

[0020] 本発明の色素増感型太陽電池は、シール材が、分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体を必須成分とする光重合性組成物(A)を光重合させた光重合性硬化体からなり、上記シール材と接するガラス基板部分が(メタ)アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤で被覆されているという構成を有するものである。なお、本発明において、(メタ)アクリロイル基とは、下記に示すアクリロイル基およびそれに対応するメタクリロイル基を意味する。

[0021] [化1]

アクリロイル基　　メタクリロイル基

$CH_2=CH-CO-$　　$CH_2=C(CH_3)-CO-$

[0022] そして、本発明の色素増感型太陽電池は、通常、例えば、図1に示すような構造になっている。図1において、1および1'はガラス等からなる透明基板（以下「ガラス基板」という）、2および2'は透明導電電極膜、3は酸化チタン膜、4は酸化チタン膜3に吸着した増感色素、5は電解質液、6は白金蒸着膜、7はメインシール（シール材）、8はガラス基板1'に設けられた電解質液注入のための開口部をシールするエンドシール（シール材）、9はそれを封着する薄片ガラスである。

[0023] 上記ガラス基板1，1'としては、ガラス以外にもプラスチックなどの有機物を用いることができる。例えば、プラスチックとしては、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、塩化ビニル、シリコーン樹脂、ポリイミド等があげられる。

[0024] このガラス基板1，1'のシール材7との接触部分には、先に述べた（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤の塗布等による皮膜（図示せず）が形成されている。その（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤としては、例えば、アクリロキシアルキルシラン、メタクリロキシアルキルシラン等があげられる。好適には、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランがあげられ、より好適には、光重合反応性が高い3－アクリロキシプロピルトリメトキシシランがあげられる。これら（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤は、単独でもしくは2種以上併せて用いられる。そして、メタノールやエタノール等の有機溶媒に、上記（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤を0.01～5.0重量％の範囲で溶解させて、上記シール材7と接するガラス基板1，1'部分に塗布等し、60～150℃の範囲で加熱する。これにより、塗布した部分が表面被覆処理される。

[0025] ガラス基板1，1'の間に介装されるシール材7は、前記光重合性組成物（A）を光重合させた光重合性硬化体からなる。この光重合性組成物（A）は、水添エラストマー誘導体を必須成分とするものであり、その水添エラストマー誘導体は、分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の（メタ）アクリロイル基を有していれば、特に限定するものではないが、その水添エラストマー誘導体の主鎖が、水添ポリブタジエンまたは水添ポリイソプレンからなることが好ましい。

[0026] この水添エラストマー誘導体の主鎖となる水添ポリブタジエンとしては、例えば、水添1，4－ポリブタジエン、水添1，2－ポリブタジエン、水添1，4－ポリブタジエンと水添1，2－ポリブタジエンとの共重合体等があげられる。また、水添ポリイソプレンとしては、例えば、水添1，4－ポリイソプレン、水添1，2－ポリイソプレン、水添1，4－ポリイソプレンと水添1，2－ポリイソプレンとの共重合体等があげられる。

[0027] 上記水添エラストマー誘導体として、さらに好ましくは、ポリイソシアネートを連結基として、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物類とを、反応させて得られる水添ポリブタジエン誘導体（a1成分）または水添ポリイソプレン誘導体（a2成分）がある。また、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、（メタ）アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを、反応させて得られる水添ポリブタジエン誘導体（a3成分）または水添ポリイソプレン誘導体（a4成分）もある。

[0028] ここで、ポリイソシアネートを連結基として、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、ヒドロキシ（メタ）アクリレート化合物類とを、反応させて得られる水添ポリブタジエン誘導体（a1成分）または水添ポリイソプレン誘導体（a2成分）の合成に用いる各成分について述べる。

[0029] 上記水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールとしては、両末端に水酸基等の反応性官能基を有するテレキリックポリマーであることが好ましく、例えば、両末端に水酸基を有する水添ポリブタジエンまたは水添ポリイソプレン等があげられる。

[0030] 水添ポリブタジエンポリオールとしては、好適には数平均分子量が500～5000の液状水添ポリブタジエンポリオールがあげられ、上記水添ポリイソプレンポリオールと

しては、好適には数平均分子量が500～130000の液状水添ポリイソプレンポリオールがあげられる。

[0031] 上記連結基として作用するポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでもヘキサメチレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の飽和ジイソシアネートが好適に用いられる。

[0032] また、上記ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類としては、例えば、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2－ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2－ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、4－ブチルヒドロキシ(メタ)アクリレート、2－(メタ)アクリロイロキシエチル－2－ヒドロキシプロピルフタレート等の単官能ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類、グリセリンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート等の2官能ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類、2－ヒドロキシ－1，3－ジメタクリロキシプロパン(グリセリンジメタクリレート)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の多管能ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類が用いられ、好適には架橋密度を向上できる2官能以上の多官能ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類が用いられる。本発明において、(メタ)アクリレートとは、アクリレートおよびそれに対応するメタクリレートを意味する。

[0033] 上記合成時における、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオール，ポリイソシアネート，およびヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類の配合割合は、つぎの通りである。

[0034] 上記ポリイソシアネートは、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールの水酸基当量(水酸基1個当たりの平均分子量)の1当量に対して、2～10当量の割合で配合することが好ましく、より好ましくは4～8当量の範囲である。すなわち、2当量未満では直鎖状高分子量ポリマーが生成しやすくなる傾向があり、10当

量を超えると、多量の未反応のイソシアネート基が残存しやすくなる傾向がみられるからである。

[0035] また、上記ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類は、上記ポリイソシアネートのイソシアネート当量(イソシアネート基1個当たりの分子量)の1当量に対して、1～2当量に設定するのが好ましく、より好ましくは1．1～1．3当量の範囲である。すなわち、1当量未満では、イソシアネート基が残存する傾向があり、2当量を超えると、多量のヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類が残存しやすくなる傾向がみられるからである。

[0036] 前記水添ポリブタジエン誘導体(a1成分)または水添ポリイソプレン誘導体(a2成分)の合成は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールとポリイソシアネートとを、チタン，スズ等の金属やジブチル錫ラウレート等の有機金属塩等の触媒下において反応させる。そして、上記水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールの水酸基とイソシアネート基との反応が充分終了した後、ヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類を加えて残余のイソシアネート基を反応させることで水添エラストマー誘導体が得られる。生成する水添エラストマー誘導体が、高粘調や半固体状な場合は、30～80℃に加温したり、または、トルエンやキシレン等の溶媒を反応系に加える。これにより反応が円滑になり、合成が一層容易になる。

[0037] 上記の合成反応の進行度合いは、例えば、赤外吸収スペクトルにおいて、反応の進行とともに、イソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が減少することから、このイソシアネート基由来の特性吸収帯を測定することにより確認することができる。また、合成反応の終点は、イソシアネート基由来の特性吸収帯が消失することで確認することができる。

[0038] そして、反応終了後、アセトニトリル等の溶剤で可溶分を洗浄，除去し、その後エバポレーター等で溶剤除去などの公知の方法により、本発明の、分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体が得られる。

[0039] 他方、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを、反応させてなる水添ポリブタジエン

誘導体(a3成分)または水添ポリイソプレン誘導体(a4成分)の合成に用いる各成分ついて述べる。

[0040] 上記水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールとしては、両末端に水酸基等の反応性官能基を有するテレキリックポリマーであることが好ましく、例えば、両末端に水酸基を有する水添ポリブタジエンまたは水添ポリイソプレン等があげられる。

[0041] 水添ポリブタジエンポリオールとしては、好適には数平均分子量が500～5000の液状水添ポリブタジエンポリオールがあげられ、水添ポリイソプレンポリオールとしては、好適には数平均分子量が500～130000の液状水添ポリイソプレンポリオールがあげられる。

[0042] 上記(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類としては、例えば、2－(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネート、1，1－ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート等があげられる。

[0043] 上記合成時における、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオール、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類の配合割合は、つぎの通りである。

[0044] 上記(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類は、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールの水酸基当量(水酸基1個当たりの平均分子量)の1当量に対して、1～3当量の割合で配合するのが好ましく、より好ましくは1．2～2当量の範囲である。すなわち、1当量未満では未反応の水酸基が残存しやすくなる傾向がみられ、3当量を超えると、未反応のイソシアネート基が残存しやすくなる傾向がみられるからである。

[0045] ここで、前記水添ポリブタジエン誘導体(a3成分)または水添ポリイソプレン誘導体(a4成分)の合成は、例えば、つぎのようにして行われる。すなわち、水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールと、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを、チタン，スズ等の金属やジブチル錫ラウレート等の有機金属塩等の触媒下において反応させることにより行われる。上記水添ポリブタジエンポリオールまたは水添ポリイソプレンポリオールの水酸基と、(メタ)アクリロイル基含有イソシ

アネート化合物類のイソシアネート基とを、反応させることで水添エラストマー誘導体が得られる。生成する水添エラストマー誘導体が、高粘調や半固体状な場合は、30～80℃に加温したり、または、トルエンやキシレン等の溶媒を反応系に加える。これにより反応が円滑になり、合成が一層容易になる。

[0046] 上記の合成反応の進行度合いは、例えば、赤外吸収スペクトルにおいて、反応の進行とともに、イソシアネート基由来の特性吸収帯（2260cm^{-1}近傍）が減少することから、このイソシアネート基由来の特性吸収帯を測定することにより確認することができる。また、合成反応の終点は、イソシアネート基由来の特性吸収帯が消失することで確認することができる。

[0047] そして、反応終了後、アセトニトリル等の溶剤で可溶分を洗浄，除去し、その後エバポレーター等で溶剤除去などの公知の方法により、本発明の、分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体が得られる。

[0048] このような、上記水添エラストマー誘導体の含有量は、本発明における光重合性組成物（A）全体に対して、1～99重量％の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは10～90重量％の範囲である。

[0049] 本発明において、シール材7に用いる光重合性組成物（A）は、先に述べた各種の水添エラストマー誘導体を必須成分とするものであり、層状珪酸塩，絶縁性球状無機質充填剤を任意成分として含有させることができる。これらは単独でもしくは併せて用いられる。

[0050] 上記層状珪酸塩は、層間に交換性陽イオンを有する珪酸塩鉱物を意味し、天然物であっても合成物であってもよい。上記層状珪酸塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、モンモリロナイト、サポナイト、ヘクトライト、バイデライト、スティブンサイトおよびノントロライト等のスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカ、バーミキュライト、ハロイサイト等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、層間のNaイオンを陽イオンでイオン交換した有機溶媒との親和性に優れる有機化処理した膨潤性マイカおよび親油性スメクタイトの少なくとも一方が好適に用いられる。

[0051] 上記層状珪酸塩の形状としては、特に限定されるものではないが、平均長さが0．005～10μm、厚みが0．001～5μmの結晶粒子であることが好ましく、そのアスペクト比は、10～500であることが好ましい。

[0052] 上記層状珪酸塩は、層間にNaイオンなどの金属カチオンが配位した構造を有する層状粘土鉱物であり、このNaイオンを、塩化ジメチルジステアリルアンモニウム，塩化アミノラウリン酸，4級アンモニウム塩，4級ホスホニウム塩等でイオン交換した有機化処理層状珪酸塩が好ましく用いられる。このようなNaイオンをイオン交換した上記有機化処理層状珪酸塩は、樹脂との親和性が高まることにより、3本ロールやボールミル等の高せん断分散機によって、樹脂中へ容易に分散するようになる。

[0053] また、上記絶縁性球状無機質充填剤は、例えば、シリカ粉末、アルミナ粉末、酸化チタン粉末、炭酸カルシウム粉末、珪酸カルシウム粉末等の絶縁性球状無機質充填剤があげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。なかでも、水添エラストマー誘導体への分散性において、充填剤表面を疎水性から親水性まで任意に設計が可能であり、樹脂成分との親和性を向上しやすいという点から、上記シリカ粉末を用いることが好ましく、特に好ましくは溶融球状シリカ粉末を用いることである。

[0054] 上記絶縁性球状無機質充填剤は、平均粒子径が0．01～1μmであり、最大粒子径が10μm以下のものが好ましく、より好ましくは平均粒子径が0．05～1μmであり、最大粒子径が1μm以下である。すなわち、平均粒子径が0．01μm未満では比表面積が大きくなりすぎて、硬化体の透湿度の低減効果が不充分であり、平均粒子径が1μmを超えるとシール材の紫外線透明性が損なわれ、光硬化性が損なわれる傾向がみられるからである。また、最大粒子径においても10μmを超えると、同様に紫外線透明性が損なわれ、光硬化性が損なわれる傾向がみられる。

[0055] 上記平均粒子径や最大粒子径は、例えばレーザー回折散乱式粒度分布測定器を用いて測定することができる。そして、上記平均粒子径や最大粒子径は、母集団から任意に抽出される試料を用い、上記測定装置を利用して導出される値である。

[0056] また、上記層状珪酸塩の中でも有機化処理された層状珪酸塩と、絶縁性球状無機質充填剤とは、その表面を化学的に修飾することが好ましい。これにより、水添エラストマー誘導体等の樹脂成分との親和性がより向上し、未硬化溶液の粘度低下や層状

珪酸塩，絶縁性球状無機質充填剤の分散性向上に寄与するからである。

[0057] このような化学修飾に用いられる化合物としては、有機化処理層状珪酸塩および絶縁性球状無機質充填剤の表面に存在する水酸基やカルボキシル基等の官能基と反応できるものであれば、特に限定されるものではないが、より好ましくはシランカップリング剤，シリル化剤などの反応性シラン化合物、チタネート化合物、イソシアネート化合物などがあげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0058] 上記化学修飾に用いられる化合物は、有機溶媒中での表面処理方法など従来公知の無機質充填剤の表面処理方法と同様の方法で用いられる。

[0059] 上記シランカップリング剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、2－(3,4－エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3－グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p－スチリルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、N－2－(アミノエチル)－3－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N－2－(アミノエチル)－3－アミノプロピルトリメトキシシラン、N－2－(アミノエチル)－3－アミノプロピルトリエトキシシラン、3－アミノプロピルトリメトキシシラン、3－トリエトキシシリル－N－(1,3－ジメチル－ブチリデン)プロピルアミン、N－フェニル－3－アミノプロピルトリエトキシシラン、N－(ビニルベンジル)－2－アミノエチル－3－アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、3－ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3－クロロプロピルトリメトキシシラン、3－メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビス(トリエトキシシリルプロピル)テトラスルフィド、3－イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどがあげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0060] 上記シリル化剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、メチルトリクロロシラン、メチルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、トリフロロプロピルトリクロロシラン、ヘキサメチルジシラザンなどがあげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0061] 上記チタネート化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、テトライソプ

ロピルチタネート、テトラーnーブチルチタネートなどのテトラアルキルチタネート化合物やその低分子量縮合物などがあげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0062] 上記イソシアネート化合物としては、特に限定されるものではなく、例えば、2ーイソシアネートエチルメタクリレート、2ーイソシアネートエチルアクリレート、1，1ービス(アクリロキシメチル)エチルイソシアネートなどの(メタ)アクリロキシイソシアネート化合物などがあげられ、これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0063] 上記(A)成分中の層状珪酸塩の配合量は、シール材全体の合計に対して0．1～20重量%であることが好ましく、より好ましくは1～10重量%である。すなわち、0．1重量%未満ではシール材の透湿度の低下が不充分であり、20重量%を超えると未硬化シール材の液粘度が極度に高くなり、塗工に支障をきたす傾向がみられるからである。

[0064] また、上記(A)成分中の絶縁性球状無機質充填剤の配合量は、シール材全体の合計に対して30～70重量%であることが好ましく、より好ましくは40～60重量%である。すなわち、30重量%未満ではシール材の透湿度の低下が不充分である傾向がみられ、70重量%を超えると未硬化シール材の液粘度が極度に高くなり、塗工に支障をきたす傾向がみられるからである。

[0065] この光重合性組成物(A)には、必要に応じて、ポリ(メタ)アクリレート化合物類(b成分)および光重合開始剤(c成分)を任意成分として含有させることができる。

[0066] 上記ポリ(メタ)アクリレート化合物類(b成分)は、本発明の光重合性組成物(A)中の水添エラストマー誘導体に対し、成分配合時には希釈剤として、硬化時には架橋剤として作用する。このポリ(メタ)アクリレート化合物類として、例えば、多官能(メタ)アクリレートがあげられる。

[0067] この多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、1，4ーブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1，6ーヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1，9ーノナンジ(メタ)アクリレート、1，10ーデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1，12ードデカンジオールジ(メタ)アクリレート、1，12ーオクタデカンジオールジ(メタ)アクリレート、2ーnーブチルー2ーエチルー1，3ープロパンジオールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ

(メタ)アクリレート、ノルボルネンジ(メタ)アクリレート、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレート等の2官能(メタ)アクリレート類、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等の3官能(メタ)アクリレート類、およびその他ポリ(メタ)アクリレート化合物があげられ、単独でもしくは2種以上併せて用いられる。好適には水添エラストマー誘導体との相溶性が良好な点で、ジメチロールジシクロペンタンジ(メタ)アクリレートが賞用される。

[0068] なお、本発明においては、色素増感型太陽電池のシール構成による接着性を低下させない範囲で、ポリ(メタ)アクリレート化合物類(b成分)として、上記多官能(メタ)アクリレートとともに単官能(メタ)アクリレートを併用してもよい。

[0069] この単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、イソブチル(メタ)アクリレート、t−ブチル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステリル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート等の単官能(メタ)アクリレート類があげられ、それぞれ単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0070] また、上記ポリ(メタ)アクリレート化合物類(b成分)の配合量は、本発明の光重合性組成物(A)全体に対して、1～99重量%の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは10～90重量%の範囲である。

[0071] 上記光重合開始剤(c成分)としては、公知の光ラジカル発生剤が用いられる。例えば、2,2−ジメトキ−1,2−ジフェニルエタン−1−オン、1−ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2−ヒドロキシ−2−メチル−1−フェニル−プロパン−1−オン、2−メチル−1−(4−メチルチオフェニル)−2−モルフォリノプロパン−1−オン、ビス(2,4,6−トリメチルベンゾイル)−フェニルホスフィンオキサイド等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0072] 上記光重合開始剤(c成分)の含有量は、本発明の光重合性組成物(A)全体に対して、0.1～30重量%の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは0.5～20重量%の範囲である。すなわち、0.1重量%未満では、重合度が不充分となる傾向があり、30重量%を超えると、分解残渣が多くなり、シール材の耐久性が低下する傾向がみられるからである。

[0073] 本発明においてシール材7に用いる光重合性組成物(A)には、上記成分以外にその用途に応じて、他の添加剤である、酸化防止剤、消泡剤、界面活性剤、着色剤、無機質充填剤、有機質充填剤、各種スペーサー、溶剤等を必要に応じ、適宜に配合することができる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0074] このようにして得られる光重合性組成物(A)は、例えば、UVランプ等により紫外線を照射した後、必要に応じて所定の温度でのポストキュアーを行なうことにより硬化させ、シール材7とされる。

[0075] また、本発明において他のシール材8においても、上記と同様の光重合性組成物、および硬化方法を用いることができる。

[0076] なお、図1において、透明導電電極膜2および2'、酸化チタン膜3、増感色素4、電解質液5、白金蒸着膜6、薄片ガラス9は、従来公知のものが用いられる。

[0077] つぎに、上記色素増感型太陽電池の製法について述べる。すなわち、前記図1に示した色素増感型太陽電池は、例えば、つぎのようにして作製することができる。まず、ガラス基板1上の透明導電電極膜2の上面に、増感色素4を吸着した酸化チタン膜3が形成されているガラス基板1を準備し、シール材7と接するこのガラス基板1部分に、(メタ)アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤を用いて表面被覆処理する。他方、このガラス基板1と対向配設され、透明導電電極膜2'を有する他のガラス基板1'において、この基板1'上の透明導電電極膜2'上面に白金蒸着膜6を蒸着形成し、シール材7と接するこのガラス基板1'部分にも、上記と同様に、(メタ)アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤を塗布して表面被覆処理をする。そして、予め作製された上記光重合性組成物(A)を、ガラス基板1および1'の少なくとも一方の所定部分に塗布し、シール材7の未硬化物とする。そして、透明導電電極膜2および2'を内側にした状態で、ガラス基板1および1'をシール材7により貼り合せ、紫外線照射してメインシール材7とする。そして、貼り合せたガラス基板1'の開口部より、電解質液5を注入し、さらに、上記シール材7と同様の組成物を塗布した薄片ガラス9を載せ、上記と同様に、紫外線照射しシール材化させて封口(エンドシール8)を行なう。このようにして、図1のような色素増感型太陽電池が得られる。

[0078] 上記図1の色素増感型太陽電池について、電解質液層、シール材等は、目的およ

び用途により、適宜、適当な厚み（基板間）および幅にして用いることができ、通常、幅が1～5mm程度，厚みが50～500μmである。

[0079] つぎに、実施例について、比較例と併せて説明する。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

実施例

[0080] まず、実施例に先立ち、下記に示す各成分の材料を準備ないし合成した。

[0081] 〔（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤〕

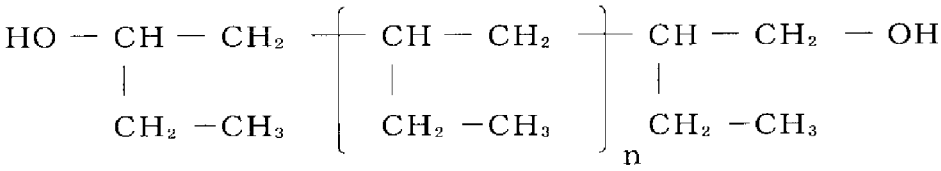
（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤として、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを準備した。

[0082] 〔エラストマー誘導体の合成〕

（1）水添エラストマー誘導体aの合成

下記一般式（1）で示される両末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン（数平均分子量：約1500、水酸基価：75KOHmg／g、ヨウ素価：10I_2 mg／100g、粘度30Pa・s／25℃）15g（0．01mol）、ノルボルネンジイソシアネート10．2g（0．05mol）、トルエン20gをそれぞれガラス製反応器にとり、窒素ガス気流下、50℃に加温した。その後、5重量％ジブチルチンラウレートの酢酸エチル溶液0．4gを加え、50℃で6時間反応させた。その後、ハイドロキノン0．001g、2－ヒドロキシ－1，3－ジメタクリロキシプロパン（グリセリンジメタクリレート）20．7g（0．09mol）を加え、60℃でさらに6時間反応させた。つぎに反応物を過剰のアセトニトリル中に投入・撹拌して洗浄し、固液分離、その後減圧乾燥により目的の水添エラストマー誘導体aを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル（FT－IR：サーモエレクトロン社製、Nicolet IR200）のイソシアネート基由来の特性吸収帯（2260cm^{-1}近傍）が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC：東ソー社製、HLC－8120）での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、6150であった。

[0083] [化2]



… (1)

〔式（1）において、nは正の整数である。〕

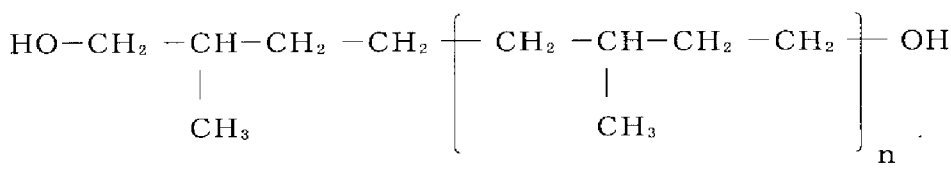
[0084] (2)水添エラストマー誘導体bの合成

上記水添エラストマー誘導体aの合成に用いた数平均分子量約1500の水添ポリブタジエンを、上記一般式(1)で示される両末端に水酸基を有する水添ポリブタジエン(数平均分子量:約3000、水酸基価:30KOHmg／g、ヨウ素価:10I_2 mg／100g、粘度80Pa・s／25℃)15g(0．005mol)に換えて用いた以外は、上記水添エラストマー誘導体aと同様に合成し、水添エラストマー誘導体bを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、7500であった。

[0085] (3)水添エラストマー誘導体cの合成

上記水添エラストマー誘導体aの合成に用いた水添ポリブタジエンを、下記一般式(2)で示される両末端に水酸基を有する水添ポリイソプレン(数平均分子量:約2800、水酸基価:4KOHmg／g、ヨウ素価:40I_2 mg／100g、粘度1500Pa・s／25℃)140g(0．05mol)に換えて用いた以外は、上記水添エラストマー誘導体aと同様に合成し、水添エラストマー誘導体cを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、28800であった。

[0086] [化3]



… (2)

〔式（2）において、nは正の整数である。〕

[0087] (4)水添エラストマー誘導体dの合成

上記水添エラストマー誘導体aの合成に用いた数平均分子量約1500の水添ポリブタジエン15g(0.01mol)、(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類である1,1－ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート7g(0.03mol)、5重量%ジブチルチンラウレートの酢酸エチル溶液0.3gを加え、窒素ガス気流下、50℃で6時間反応させた。つぎに反応物を過剰のアセトニトリル中に投入・撹拌して洗浄し、固液分離、その後減圧乾燥により目的の水添エラストマー誘導体dを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、5020であった。

[0088] (5)水添エラストマー誘導体eの合成

上記水添エラストマー誘導体dの合成に用いた数平均分子量約1500の水添ポリブタジエンを、上記水添エラストマー誘導体bの合成に用いた数平均分子量約3000の水添ポリブタジエン30g(0.01mol)に換え、トルエン15gを用いた以外は、上記水添エラストマー誘導体dと同様に合成し、水添エラストマー誘導体eを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、7290であった。

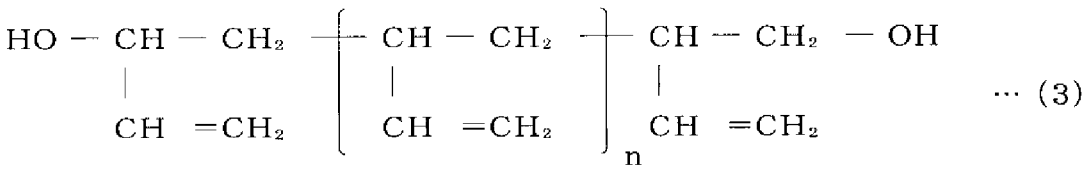
[0089] (6)水添エラストマー誘導体fの合成

上記水添エラストマー誘導体dの合成に用いた数平均分子量約1500の水添ポリブタジエンを、上記一般式(2)で示される両末端に水酸基を有する水添ポリイソプレン(数平均分子量:約2500、水酸基価:50KOHmg／g、臭素価5g／100g、粘度75Pa・s／30℃)30g(0.012mol)に換え、トルエン15gを用いた以外は、上記水添エラストマー誘導体dと同様に合成し、水添エラストマー誘導体fを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、9790であった。

[0090] (7)不飽和エラストマー誘導体gの合成

上記水添エラストマー誘導体aの合成に用いた水添ポリブタジエンを、下記一般式(3)で示される両末端に水酸基を有する不飽和ポリブタジエン(数平均分子量:約1500、水酸基価:70KOHmg／g、粘度90Pa・s／25℃)30g(0．02mol)に換えて用いた以外は、上記水添エラストマー誘導体aと同様に合成し、不飽和エラストマー誘導体gを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、5900であった。

[0091] [化4]



… (3)

〔式(3)において、nは正の整数である。〕

[0092] (8)不飽和エラストマー誘導体hの合成

上記水添エラストマー誘導体dの合成に用いた水添ポリブタジエンを、上記不飽和エラストマー誘導体gの合成に用いた数平均分子量約1500の不飽和ポリブタジエン15g(0．01mol)に換えて用いた以外は、上記水添エラストマー誘導体dと同様に合成し、不飽和エラストマー誘導体hを得た。得られた反応物は、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のイソシアネート基由来の特性吸収帯(2260cm^{-1}近傍)が消失し、また、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)での標準ポリスチレン換算重量平均分子量は、4900であった。

[0093] 〔ポリ(メタ)アクリレート化合物類〕

ポリ(メタ)アクリレート化合物類として、ジメチロールジシクロペンタンジメタクリレート、1，6－ヘキサンジオールジアクリレートを準備した。

[0094] 〔光重合開始剤〕

光重合開始剤として、チバスペシャルティケミカルズ社製、イルガキュア651の光ラジカル重合開始剤を準備した。

[0095] 〔有機化処理した層状珪酸塩〕

(1)有機化処理した膨潤性マイカ

マイカ層間のNaイオンをテトラアルキルアンモニウム化合物で置換した。これにより、平均長さ:5μm、厚さ:0.1～0.5μm、アスペクト比:20～30、真比重:2.5の有機化処理した膨潤性マイカを得た。

[0096] (2)有機化処理した合成スメクタイト

スメクタイト層間の交換性陽イオン(Na^+、Mg^{2+}、Li^+等)をテトラアルキルアンモニウム化合物で置換した。これにより、長さ:0.1～2μm、厚さ:0.001～0.025μm、アスペクト比:80～1000、真比重:2.7の有機化処理した合成スメクタイトを得た。

[0097] 〔有機化処理した絶縁性球状無機質充填剤〕

(1)有機化処理した球状シリカα

水冷冷却管のついたガラス製フラスコに、表面水酸基濃度が0.002mmol／g、比表面積28.6m^2／gである平均粒子径0.1μm、最大粒子径2μmの球状合成シリカ20g、ヘキサメチレンジシラザン12.91g、ヘキサン100gを投入し、ヘキサンの沸点近傍(65～69℃)で、2時間環流させた。その後、この球状合成シリカを濾紙を用いて濾別し、40℃で6時間減圧乾燥させて有機化処理した球状シリカαを得た。得られた有機化処理した球状シリカαは、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のメチル基由来の特性吸収帯(2960cm^{-1}近傍)の吸収を確認した。

[0098] (2)有機化処理した球状シリカβ

水冷冷却管のついたガラス製フラスコに、表面水酸基濃度が0.002mmol／g、比表面積28.6m^2／gである平均粒子径0.1μm、最大粒子径2μmの球状合成シリカ20g、3－アクリロキシプロピルトリメトキシシラン2.7g、メタノール100g、酢酸0.054gを投入し、室温近傍(22～26℃)で12時間撹拌した。その後、この球状合成シリカを濾紙を用いて濾別し、遮光下、60℃で12時間減圧乾燥させて有機化処理した球状シリカβを得た。得られた有機化処理した球状シリカβは、赤外吸収スペクトル(FT－IR)のアクリロイル基由来の特性吸収帯(1620cm^{-1}近傍、1720cm^{-1}近傍)の吸収を確認した。

[0099] (3)有機化処理した球状シリカγ

水冷冷却管のついたガラス製フラスコに、表面水酸基濃度が0.002mmol／g、比

表面積28．6m^2／gである平均粒子径0．1μm、最大粒子径2μmの球状合成シリカ20g、2－イソシアネートエチルメタクリレート22．34g、トルエン100g、5重量%ジブチルチンラウレートの酢酸エチル溶液2．3gを加え、遮光下、50℃で6時間反応させた。その後、この球状合成シリカを濾紙を用いて濾別し、遮光下、60℃で12時間減圧乾燥させて有機化処理した球状シリカγを得た。得られた有機化処理した球状シリカγは、赤外吸収スペクトル（FT－IR）のイソシアネート基由来の特性吸収帯（2260cm^{-1}近傍）の消失とともに、アクリロイル基由来の特性吸収帯（1620cm^{-1}近傍、1720cm^{-1}近傍）の吸収を確認した。

[0100] 〔実施例1〕

下記の(I) ～(II)に示す材料を作製し、それらを(III) に示すように組み立てた。

[0101] (I) 透明導電電極膜が形成されたシール材と接するガラス基板等に、（メタ）アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤で被覆したガラス基板等の作製

ITO透明導電電極膜の上面に、L－4，4’－ジカルボキシ－2，2’－ビピリジル（N3色素）を吸着した酸化チタン半導体膜が形成されているガラス基板において、シール材と接するガラス基板部分に、1重量%の3－アクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布し、100℃で10分間乾燥し、シランカップリング剤で表面被覆処理したガラス基板を作製した。

[0102] また、このガラス基板と対向配設される透明導電電極膜を有するガラス基板において、この基板上の透明導電電極膜上面を白金蒸着し、シール材と接するガラス基板部分にも、上記と同様に、1重量%の3－アクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布し、100℃で10分間乾燥し、シランカップリング剤で表面被覆処理したガラス基板を作製した。

[0103] さらに、シール材と接する薄片ガラスに、1重量%の3－アクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布し、150℃で10分間乾燥し、シランカップリング剤で表面被覆処理した薄片ガラスを作製した。

[0104] (II) 分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の（メタ）アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体を必須成分とする光重合性組成物の作製

水添エラストマー誘導体として、上記水添エラストマー誘導体aを3g、ジメチロール

ジシクロペンタンジメタクリレートを7g、および光ラジカル重合開始剤を0．5g配合して、光重合性組成物（A）を作製した。

[0105] (III) 色素増感型太陽電池の組み立て

シール材と接するガラス基板部分に、ディスペンサーを用いて上記光重合性組成物（A）を塗布し、その後もう一方の透明導電電極膜を有するガラス基板と、透明導電電極膜を内側にした状態で対向して貼り合せ、窒素気流下、紫外線照射（3J／cm^2）してメインシールを行なった。その後、対向して貼り合せたガラス基板の開口部より、電解質液である0．05mol%ヨウ素のアセトニトリル溶液を注入し、さらに、上記シール材を塗布した薄片ガラスを載せ、上記と同様に、窒素気流下、紫外線照射（3J／cm^2）して封口してエンドシールを行ない、目的とする色素増感型太陽電池を組み立てた。このセルを後記の耐久性試験に供した。以下の実施例、比較例でも同様である。

[0106] 〔実施例2〕

シランカップリング剤として、シール材と接するガラス基板部分に、1重量%の3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0107] 〔実施例3〕

光重合性組成物（A）として、上記水添エラストマー誘導体aを7g、ジメチロールジシクロペンタンジメタクリレートを3g、および光ラジカル重合開始剤を0．5g配合した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0108] 〔実施例4〕

水添エラストマー誘導体aを、水添エラストマー誘導体bに換えた以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0109] 〔実施例5〕

光重合性組成物（A）として、上記水添エラストマー誘導体aを5g、1，6－ヘキサンジオールジアクリレートを5g、および光ラジカル重合開始剤を0．5g配合した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0110] 〔実施例6〕

水添エラストマー誘導体aを、水添エラストマー誘導体cに換えた以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0111] 〔実施例7〕

水添エラストマー誘導体aを、水添エラストマー誘導体dに換えた以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0112] 〔実施例8〕

シランカップリング剤として、シール材と接するガラス基板部分に、1重量%の3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布した以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0113] 〔実施例9〕

光重合性組成物(A)として、上記水添エラストマー誘導体dを7g、ジメチロールジシクロペンタンジメタクリレートを3g、および光ラジカル重合開始剤を0．5g配合した以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0114] 〔実施例10〕

水添エラストマー誘導体dを、水添エラストマー誘導体eに換えた以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0115] 〔実施例11〕

光重合性組成物(A)として、上記水添エラストマー誘導体dを5g、1，6－ヘキサンジオールジアクリレートを3g、および光ラジカル重合開始剤を0．5g配合した以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0116] 〔実施例12〕

水添エラストマー誘導体dを、水添エラストマー誘導体fに換えた以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0117] 〔実施例13〕

有機化処理した膨潤性マイカ1gを、実施例1の光重合性組成物(A)に加え、3本ロールを用いて10回通し(ロールギャップ0．1μm)した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0118] 〔実施例14〕

有機化処理した合成スメクタイト15gを実施例1の光重合性組成物(A)に加え、3本ロールを用いて10回通し(ロールギャップ0．1μm)した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0119] 〔実施例15〕

有機化処理した球状シリカα10gを、実施例1の光重合性組成物(A)に加え、3本ロールを用いて10回通し(ロールギャップ0．1μm)した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0120] 〔実施例16〕

有機化処理した球状シリカβ10gを、実施例1の光重合性組成物(A)に加え、3本ロールを用いて10回通し(ロールギャップ0．1μm)した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0121] 〔実施例17〕

有機化処理した球状シリカγ10gを、実施例1の光重合性組成物(A)に加え、3本ロールを用いて10回通し(ロールギャップ0．1μm)した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0122] 〔比較例1〕

シール材と接するガラス基板部分に、何ら表面被覆処理をしなかった以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0123] 〔比較例2〕

シランカップリング剤として、シール材と接するガラス基板部分に、1重量%の3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布した以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0124] 〔比較例3〕

エラストマー誘導体として、水添エラストマー誘導体aに換えて、不飽和エラストマー誘導体gを用いた以外は、実施例1と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0125] 〔比較例4〕

シール材と接するガラス基板部分に、何ら表面被覆処理をしなかった以外は、実施

例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0126] 〔比較例5〕

シランカップリング剤として、シール材と接するガラス基板部分に、1重量%の3－グリシドキシプロピルトリメトキシシランのメタノール溶液を塗布した以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0127] 〔比較例6〕

エラストマー誘導体として、水添エラストマー誘導体dに換えて、不飽和エラストマー誘導体hを用いた以外は、実施例7と同様にして、色素増感型太陽電池を組み立てた。

[0128] このようにして得られた各色素増感型太陽電池を用いて、40℃、90%RH(相対湿度)の恒温槽に50日間放置する試験を行った。そして、下記に示す方法にしたがって、耐久性測定を行ない、その結果を後記の表1に示す。

[0129] 〔液漏れ性〕

色素増感型太陽電池を上面から見た時の電解質液の充填面積について、試験後の充填面積を、組み立て直後における充填面積に対して、面積%として計測し、これを、液漏れ性の指標とした。液漏れがない場合には、100面積%となり、数値が小さくなる程、液漏れの度合いが大きくなる。これは、電解質液が液漏れすると、液漏れ分だけ空間ができ、この部分には上記電解質液がなく、試験前に比べ試験後の電解質液の面積が減少することから、このように測定したものである。

[0130] 〔膨潤性〕

組み立てた色素増感型太陽電池内にある電解質液(ヨウ素を含有させたもの)に接触するシール材について、電解質液がシール材に浸透すると、シール材の幅方向(基板と平行に内側から外側に向かう方向)に、ヨウ素の着色が生じることから、その幅方向への、ヨウ素による着色長さを測定し、その着色長さを電解質液によるシール材の膨潤性(電解質液が浸透する結果、膨潤する)の指標とした。この着色長さが短いほど、膨潤しないことを示す。ここで、シール材の幅は、最大で5mmであることから、ヨウ素による着色長さも最大で5mmとなる。

[0131] [表1]

	液漏れ性（面積：%）	膨潤性（着色長さ：mm）
実施例１	１００	０．３
実施例２	１００	０．３
実施例３	９５	１．８
実施例４	９５	０．５
実施例５	９５	０．４
実施例６	１００	０．３
実施例７	１００	０．３
実施例８	１００	０．３
実施例９	９５	１．８
実施例１０	９５	０．５
実施例１１	９５	０．４
実施例１２	１００	０．３
実施例１３	１００	０．２
実施例１４	１００	０．２
実施例１５	１００	０．０５以下
実施例１６	１００	０．０５以下
実施例１７	１００	０．０５以下
比較例１	０	５．０（全幅）
比較例２	１０	５．０（全幅）
比較例３	７０	５．０（全幅）
比較例４	０	５．０（全幅）
比較例５	１０	５．０（全幅）
比較例６	７０	５．０（全幅）

[0132] 上記表1より、実施例品は、液漏れ性の結果について、全て95面積%以上の充填面積を保っており、電解質液の液漏れはほとんどないといえる。また、膨潤性の結果についても、実施例3および実施例9のみ1．8mmの着色長さとなっているものの、

他の実施例品は全て0．5mm以下であり、膨潤も少ないことから、各実施例品において、優れたシール性を有する色素増感型太陽電池が得られたといえる。

[0133] これに対して、比較例品は、液漏れ性の結果について、0～70面積%の充填面積となっており、電解質液が液漏れしていることが明らかである。さらに、膨潤性の結果についても、比較例品は全て最大着色長さである5mmの着色長さとなり、大きな膨潤性を示す悪い結果となった。

[0134] また、上記色素増感型太陽電池のシール材となる、硬化前の光重合性組成物(A)(実施例1における(II)に相当する材料)を用いて、下記に示す方法にしたがって、流動性およびシール幅寸法精度の測定を行い、その結果を後記の表2に示す。

[0135] 〔流動性〕

上記光重合性組成物(A)(実施例1および実施例15～17のみ)について、東京計器社製EM型回転粘度計を用いて、25℃、5rpmでの粘度を測定した。併せて、チクソトロピー指数(0．5rpm粘度／5rpm粘度)を算出した。

[0136] 〔シール幅寸法精度〕

上記光重合性組成物(A)(実施例1および実施例15～17のみ)を、シール材と接するガラス基板部分にディスペンサーを用いて塗布し、その後もう一方の透明導電電極膜を有するガラス基板と、透明導電電極膜を内側にした状態で対向して貼り合わせ、窒素気流下、紫外線照射(3J／cm^2)してメインシールを行った際のシール部分のシール幅を測定した。

[0137] [表2]

	流　　動　　性		シール幅寸法精度
	粘度 (dPas) 測定条件：25℃、5rpm	チクソトロピー指数 (0.5rpm粘度/5rpm 粘度) 測定条件：25℃、5rpm	最大幅－最小幅 (mm)
実施例１	１００	１．０	３．５
実施例１５	４４８	３．７	０．４
実施例１６	６６０	４．９	０．３
実施例１７	７５２	５．４	０．３

[0138] 上記表2の結果より、実施例15～17の光重合性組成物は、絶縁性球状無機質充填剤を添加したことによりチクソトロピー性が特に増加し、シール幅の寸法精度が向上したことがわかる。特に、有機化処理した球状シリカαを添加した実施例15の光重合性組成物が、絶縁性球状無機質充填剤を添加した系において、最も低粘度であることから、ディスペンサーを用いた塗布作業性が向上し、優れたシール性を有する色素増感型太陽電池が得られるものである。

[0139] 上記の結果から、各実施例品は、液漏れ性および膨潤性ともに低く、シール材等が耐電解質液性、接着性等の耐久性に優れている。また、実施例15～17品においては、シール幅の寸法精度も特に向上している。したがって、これらを用いた色素増感型太陽電池は、長期保存および長期使用に耐えうる極めて優れたものとなる。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明の色素増感型太陽電池は、シール材が特定の光重合性組成物からなる光重合性硬化体であるため、加熱硬化が不要となり、加熱による電解質液の蒸発に伴うシール部の剥離が生じず、長期にわたる封止の際にも、電解質液による膨潤や劣化が生じないものである。そのうえ、ガラス基板に対する上記特定のシランカップリング剤の作用と相まって、高い接着力を発揮し、高度な耐久性を発現する。したがって、特に耐久性が要求される色素増感型太陽電池の分野において、高い信頼性を有するものとして広く適用することができる。

請求の範囲

[1] 透明導電電極膜を有する一対のガラス基板が透明導電電極膜を内側にした状態で所定間隔を保って対向配設され、上記一対のガラス基板間の空隙が、それら基板の透明導電電極膜形成部の周縁部にシール材を配設することによりシールされ、そのシールされた空隙内に、電解質液が封入されてなる色素増感型太陽電池であって、上記シール材が、下記の(A)を光重合させた光重合性硬化体からなり、上記シール材と接するガラス基板の部分が(メタ)アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤で被覆されていることを特徴とする色素増感型太陽電池。

(A)分子両末端の少なくとも一方に、1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する水添エラストマー誘導体を必須成分とする光重合性組成物。

[2] 上記(A)の光重合性組成物が、層状珪酸塩を含有する請求項1記載の色素増感型太陽電池。

[3] 上記(A)の光重合性組成物が、絶縁性球状無機質充填剤を含有する請求項1または請求項2記載の色素増感型太陽電池。

[4] 上記(メタ)アクリロキシアルキルシラン類シランカップリング剤が、3－(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシランである請求項1～3のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

[5] 上記(A)中の水添エラストマー誘導体の主鎖が、水添ポリブタジエンからなる請求項1～4のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

[6] 上記(A)中の水添エラストマー誘導体の主鎖が、水添ポリイソプレンからなる請求項1～4のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

[7] 上記(A)中の水添エラストマー誘導体が、ポリイソシアネートを連結基として水添ポリブタジエンポリオールとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類とを反応させてなる水添ポリブタジエン誘導体である請求項1～5のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

[8] 上記(A)中の水添エラストマー誘導体が、ポリイソシアネートを連結基として水添ポリイソプレンポリオールとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類とを反応させてなる水添ポリイソプレン誘導体である請求項1～4および請求項6のいずれか一項に記載の色

素増感型太陽電池。

[9] 上記(A)の光重合性組成物が、その組成物中の水添エラストマー誘導体として下記の(a1)成分を用い、これに下記の(b)成分および(c)成分を含有させてなるものである請求項1～5のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

(a1)ポリイソシアネートを連結基として水添ポリブタジエンポリオールとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類とを反応させてなる水添ポリブタジエン誘導体。

(b)ポリ(メタ)アクリレート化合物類。

(c)光重合開始剤。

[10] 上記(A)の光重合性組成物が、その組成物中の水添エラストマー誘導体として下記の(a2)成分を用い、これに下記の(b)成分および(c)成分を含有させてなるものである請求項1～4および請求項6のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

(a2)ポリイソシアネートを連結基として水添ポリイソプレンポリオールとヒドロキシ(メタ)アクリレート化合物類とを反応させてなる水添ポリイソプレン誘導体。

(b)ポリ(メタ)アクリレート化合物類。

(c)光重合開始剤。

[11] 上記(A)中の水添エラストマー誘導体が、水添ポリブタジエンポリオールと(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを反応させてなる水添ポリブタジエン誘導体である請求項1～5のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

[12] 上記(A)中の水添エラストマー誘導体が、水添ポリイソプレンポリオールと(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを反応させてなる水添ポリイソプレン誘導体である請求項1～4および請求項6のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

[13] 上記(A)の光重合性組成物が、その組成物中の水添エラストマー誘導体として下記の(a3)成分を用い、これに下記の(b)成分および(c)成分を含有させてなるものである請求項1～5のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

(a3)水添ポリブタジエンポリオールと(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを反応させてなる水添ポリブタジエン誘導体。

(b)ポリ(メタ)アクリレート化合物類。

(c)光重合開始剤。

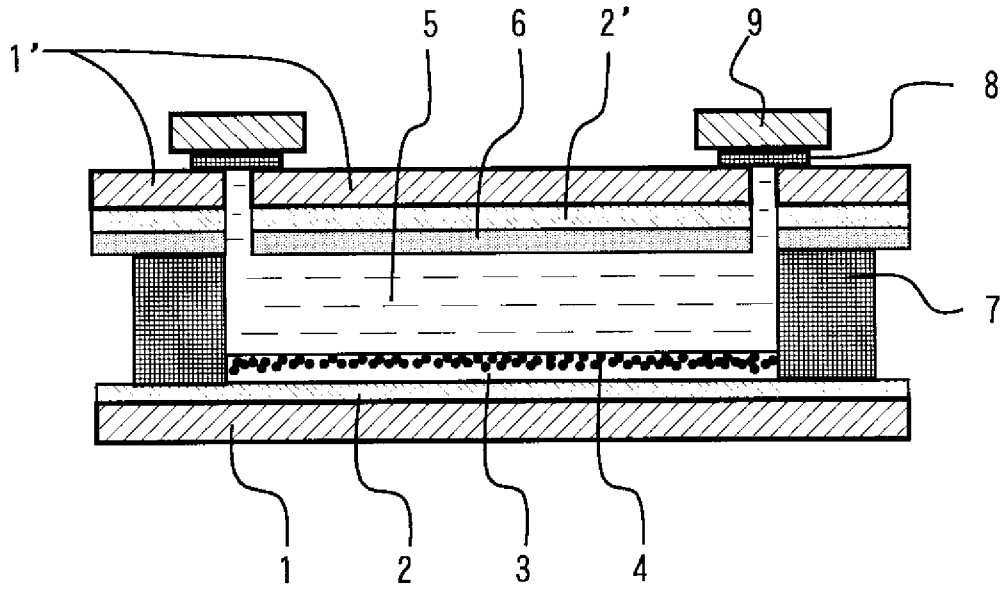
[14] 上記(A)の光重合性組成物が、その組成物中の水添エラストマー誘導体として下記の(a4)成分を用い、これに下記の(b)成分および(c)成分を含有させてなるものである請求項1～4および請求項6のいずれか一項に記載の色素増感型太陽電池。

(a4)水添ポリイソプレンポリオールと(メタ)アクリロイル基含有イソシアネート化合物類とを反応させてなる水添ポリイソプレン誘導体。

(b)ポリ(メタ)アクリレート化合物類。

(c)光重合開始剤。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M14/00(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i, *H01M2/08*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M14/00, H01L31/04, H01M2/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2006-185646 A (Three Bond Co., Ltd.), 13 July, 2006 (13.07.06), Claims; Par. Nos. [0031] to [0050] (Family: none)	1-5,7,9,11, 13 6,8,10,12,14
Y	JP 2006-12673 A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 12 January, 2006 (12.01.06), Claims; Par. Nos. [0054] to [0058]; Fig. 1 (Family: none)	1-5,7,9,11, 13
Y	JP 2001-89616 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Claims; Par. No. [0016] (Family: none)	2

☒ 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	Date of mailing of the international search report
11 January, 2008 (11.01.08)	22 January, 2008 (22.01.08)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/070878

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-298208 A (Kaneka Corp.), 26 October, 2001 (26.10.01), Claims; Par. No. [0060] (Family: none)	6,8,10,12,14
A	JP 5-335612 A (Kaneka Corp.), 17 December, 1993 (17.12.93), Claims; Par. No. [0018] (Family: none)	6,8,10,12,14

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００７／０７０８７８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01M2/08(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M14/00, H01L31/04, H01M2/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００７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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００６－１８５６４６　Ａ（株式会社スリーボンド）２００６．０７．１３【特許請求の範囲】、【００３１】－【００５０】（ファミリーなし）	1-5, 7, 9, 11, 13
Ａ		6, 8, 10, 12, 14
Ｙ	ＪＰ　２００６－１２６７３　Ａ（信越ポリマー株式会社）２００６．０１．１２【特許請求の範囲】、【００５４】－【００５８】、【図１】（ファミリーなし）	1-5, 7, 9, 11, 13

☑　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	国際調査報告の発送日
１１．０１．２００８	２２．０１．２００８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　２９３０
前田　寛之
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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	関連する請求の範囲の番号
Ｙ	ＪＰ　２００１－８９６１６　Ａ（三井・デュポンポリケミカル株式会社）２００１．０４．０３【特許請求の範囲】、【００１６】（ファミリーなし）	2
Ａ	ＪＰ　２００１－２９８２０８　Ａ（鐘淵化学工業株式会社）２００１．１０．２６【特許請求の範囲】、【００６０】（ファミリーなし）	6, 8, 10, 12, 14
Ａ	ＪＰ　５－３３５６１２　Ａ（鐘淵化学工業株式会社）１９９３．１２．１７【特許請求の範囲】、【００１８】（ファミリーなし）	6, 8, 10, 12, 14