

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 8 月 30 日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/115167 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 47/14 (2006.01) B29K 67/00 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054319
- (22) 国際出願日: 2012 年 2 月 22 日(22.02.2012)
- (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 2011-037187 2011 年 2 月 23 日(23.02.2011) JP
特願 2011-259763 2011 年 11 月 29 日(29.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社(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; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 山田 晃
(YAMADA, Akira) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄
上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フィルム株式
会社内 Kanagawa (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POLYESTER FILM, AND POLYESTER FILM FOR SOLAR CELLS

(54) 発明の名称: ポリエステルフィルムの製造方法及び太陽電池用のポリエステルフィルム

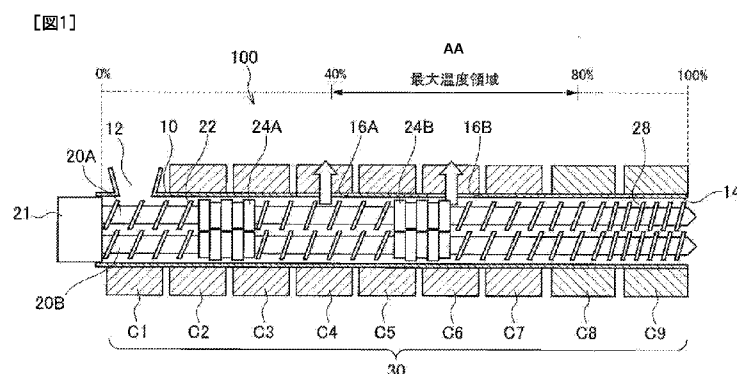


FIG. 1:
AA MAXIMUM TEMPERATURE REGION

(57) Abstract: Provided is a method for producing polyester film, the method comprising: a step in which polyester resin is fed to a biaxial extruder (100), and extruded with the resin temperature inside the extruder controlled at a maximum value from 295 to 320°C at a position of 40% to 80% of the entire length of the extruder from the upstream end, and the resin temperature at the extruder outlet (14) within the range of 275 to 285°C; and a step in which the molten-extruded polyester resin is formed into a film. The resultant polyester film has high resistance to thermal decomposition, and generates minimal unmelted impurities during molten extrusion.

(57) 要約: 本発明は、ポリエステル樹脂を二軸押出機 100 に供給し、該押出機内の樹脂温度が該押出機の上流端から押出機全長の 40%~80% の位置に 295°C~320°C の範囲の最大値を有し、かつ、該押出機出口 14 の樹脂温度を 275°C~285°C の範囲に制御して溶融押出する工程と、前記溶融押出したポリエステル樹脂をフィルム状に成形する工程と、を有し、溶融押出時の未溶融異物の発生を抑えたとともに高い耐加水分解性を有するポリエステルフィルムの製造方法を提供する。

WO 2012/115167 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリエステルフィルムの製造方法及び太陽電池用のポリエステルフィルム 技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルフィルムの製造方法及び太陽電池用のポリエステルフィルムに関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽電池モジュールの太陽光入射側とは反対側に配されるバックシートには、ポリエステルなどの樹脂材料が使用されるに至っている。ポリエステルには、通常はその表面にカルボキシル基や水酸基が多く存在しており、水分が存在する環境では加水分解を起こしやすく、経時で劣化する傾向がある。そのため、屋外等の常に風雨に曝されるような環境におかれる太陽電池モジュール等に用いられるポリエステルは、その加水分解性が抑えられていることが求められる。

[0003] ポリエステル樹脂に耐加水分解性を付与するには、加水分解反応の触媒となる末端 COOH を低減することが考えられる。末端 COOH は熔融時の加熱で発生するため、可塑化熔融押出機で熔融製膜する場合には、熔融時の熱履歴を緩和することが重要になる。しかし、単純に押出機を低温化しただけでは、温度ムラによる未熔融樹脂が生じ、その後の延伸工程でフィルム状にするときに異物となって破断の原因となる。

[0004] 上記の状況に関連して、押出機をタンデム配置にし、２段目の押出機で樹脂を冷却することにより熱履歴を緩和する技術が開示されている（例えば、特開平１０－１１９１１２号公報参照）。

また、発熱を抑えて大量生産を達成するため、シリンダーの内径が１４０mm以上のベント式二軸押出機を使用し、単位時間当たりの押出量 Q とスクリュ回転数 N との比 Q/N が一定の範囲内となる条件下で熔融押出しを行うポリエステルシートの製造方法が開示されている（例えば、特許第３５７７

178号公報参照)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、溶融押出時の未溶融異物の発生を抑えるとともに高い耐加水分解性を有するポリエステルフィルムを製造する方法及びそれにより製造された太陽電池用のポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 前記目的を達成するため、以下の発明が提供される。

<1> ポリエステル樹脂を二軸押出機に供給し、該押出機内の樹脂温度が該押出機の上流端から押出機全長の40%～80%の位置に295℃～320℃の範囲の最大値を有し、かつ、該押出機出口の樹脂温度を275℃～285℃の範囲に制御して溶融押出する工程と、

前記溶融押出したポリエステル樹脂をフィルム状に成形する工程と、
を有するポリエステルフィルムの製造方法。

<2> 前記押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの少なくとも一部の部分の温度が、前記ポリエステル樹脂の融点未満である<1>に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

<3> 前記押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの少なくとも一部の部分の温度を、液体の熱媒によって制御する<2>に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

<4> 前記溶融押出したポリエステル樹脂をギアポンプを経て、フィルタを通過させる工程を更に有する、<1>～<3>のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法。

<5> 前記フィルム状に成形する工程の前に、前記溶融押出したポリエステル樹脂をダイを通過させる工程を、更に有する<1>～<4>のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法。

[0007] <6> 前記ポリエステル樹脂として、ペレットとフラフを、該フラフの質量比率を60%以下にして前記押出機に供給する<1>～<5>のいずれか

に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

<7> 前記ポリエステル樹脂の原料の極限粘度が0.6～0.8の範囲内である<1>～<6>のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法。

<8> 示差走査熱量測定により求められる前記ポリエステル樹脂原料の融点 T_m が、250℃～260℃の範囲内である<1>～<7>のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法。

<9> 前記<1>～<8>のいずれかに記載のポリエステルフィルムの製造方法により製造されたポリエステルフィルム中のポリエステルの末端COOH量が2eq/t～20eq/tの範囲内であるポリエステルフィルム。

<10> <1>～<8>のいずれかに記載の製造方法により製造されたポリエステルフィルム。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、溶融押出時の未溶融異物の発生を抑えるとともに高い耐加水分解性を有するポリエステルフィルムを製造する方法が提供される。また、本発明によれば、太陽電池のバックシート等に好適な太陽電池用のポリエステルフィルムが提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明に係るポリエステルフィルムの製造方法を実施するための二軸押出機の構成例を示す概略図である。

[図2]本発明に係るポリエステルフィルムの製造方法を実施するフローの一例を示す図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のポリエステルフィルムの製造方法について詳細に説明する。なお、本願明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用される。

本発明者は、低温押出しと均一溶融を両立するため研究を重ねたところ、二軸押出機を用い、押出機の中央手前から後半において押出機内部の樹脂温

度が最大となるように短時間で熔融温度以上の特定の温度範囲に昇温した後、押出機の出口までに樹脂を冷却して出口の樹脂温度を比較的低い温度に制御することにより、従来の方法では未熔融異物が残るような吐出温度においても、ポリエステル樹脂を均一に熔融して押出することができ、これにより、未熔融樹脂の発生を抑制するとともに末端COOHの増加を効果的に抑えて耐加水分解性の高いフィルムを得ることができることを見出した。

[0011] 本発明のポリエステルフィルムの製造方法は、ポリエステル樹脂を二軸押出機に供給し、該押出機内の樹脂温度が該押出機の上流端から押出機全長の40%～80%の位置に295℃～320℃の範囲の最大値を有し、かつ、該押出機出口の樹脂温度を275℃～285℃の範囲に制御して熔融押出する工程と、前記熔融押出したポリエステル樹脂をフィルム状に成形する工程と、を有する。

以下、各工程について説明する。

[0012] (熔融押出し工程)

本発明では、原料となるポリエステル樹脂を二軸押出機に供給し、該押出機内の樹脂温度が該押出機の上流端から押出機全長の40%～80%の位置に295～320℃の範囲の最大値を有し、かつ、該押出機出口の樹脂温度を275℃～285℃に制御して熔融押出を行う。

まず、本発明で用いることができる二軸押出機について説明する。図1は、本発明に係るポリエステルフィルムの製造方法を実施する際に使用する二軸押出機の構成の一例を概略的に示している。図2は、本発明に係るポリエステルフィルムの製造方法を実施するフローの一例を示している。

図1に示す二軸押出機は、供給口12及び押出機出口14を有するシリンダー10（バレル）と、シリンダー10内で回転する2つのスクリュ20A、20Bと、シリンダー10の周囲に配置され、該シリンダー10内の温度を制御する温度制御手段30と、を備えている。供給口12の手前には原料供給装置46が設けられている。また、押出機出口14の先には、図2に示すようにギアポンプ44と、フィルタ42と、ダイ40が設けられている。

[0013] シリンダー

シリンダー 10 は原料樹脂を供給するための供給口 12 と、加熱溶融された樹脂が押し出される押出機出口 14 を有する。

シリンダー 10 の内壁面は、耐熱、耐磨耗性、及び腐食性に優れ、樹脂との摩擦が確保可能な素材を用いることが必要である。一般的には内面を窒化処理した窒化鋼が使用されているが、クロムモリブデン鋼、ニッケルクロムモリブデン鋼、ステンレス鋼を窒化処理して用いることもできる。特に耐磨耗性、耐食性を要求される用途では、遠心鑄造法によりニッケル、コバルト、クロム、タングステン等の耐腐食性、耐磨耗性素材合金をシリンダー 10 の内壁面にライニングさせたバイメタリックシリンダーを用いることや、セラミックの溶射皮膜を形成させることが有効である。

[0014] シリンダー 10 には真空を引くためのベント 16 A, 16 B が設けられている。ベント 16 A, 16 B を通じて真空引きをすることでシリンダー 10 内の樹脂中の水分等の揮発成分を効率的に除去することができる。ベント 16 A, 16 B を適正に配置することにより、未乾燥状態の原料（ペレット、パウダー、フレークなど）や製膜途中で出たフィルムの粉砕屑（フラフ）等をそのまま原料樹脂として使用することができる。

ベント 16 A, 16 B は脱気効率との関係で、開口面積やベントの数を適正にすることが求められる。本発明で用いる二軸押出機 100 は、1 箇所以上のベント 16 A, 16 B を有することが望ましい。なお、ベント 16 A, 16 B の数が多過ぎると、溶融樹脂がベントから溢れ出るおそれ、滞留劣化異物増加の懸念があるので、ベントは 1 箇所又は 2 箇所設けることが好ましい。

また、ベント付近の壁面に滞留した樹脂や析出した揮発成分が押出機 100（シリンダー 10）の内部に落下すると、製品に異物として顕在化する可能性があり、注意が必要である。滞留については、ベント蓋の形状の適正化や、上部ベント、側面ベントの適正な選定が有効であり、揮発成分の析出は、配管等の加熱で析出を防止する手法が一般的に用いられる。

[0015] 例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）を押出す場合、加水分解、熱分解、酸化分解の抑制が製品（フィルム）の品質に大きな影響を及ぼす。

例えば、樹脂供給口12を真空化したり、窒素パージを行うことで酸化分解を抑えることができる。

また、ベント16A、16Bを複数箇所に設けることで、原料水分量が2000ppm程度の場合でも、50ppm以下に乾燥した樹脂を単軸で押出した場合と同様の押出しが可能である。

剪断発熱による樹脂分解を抑えるため、押出と脱気が両立できる範囲でニーディング等のセグメントは極力設けないことが好ましい。

また、スクリュ出口（押出機出口）14の圧力が大きいほど剪断発熱が大きくなるため、ベント16A、16Bによる脱気効率と押出の安定性が確保できる範囲内で、押出機出口14の圧力は極力低くすることが好ましい。

[0016] ベント16A、16Bを通じて真空引きをすることでシリンダー内の樹脂中の水分等の揮発成分を効率的に除去することができる。ベント圧力が低過ぎると溶融樹脂がシリンダー10の外に溢れ出るおそれがあり、ベント圧力が高過ぎると揮発成分の除去が不十分となり、得られたフィルムの加水分解が生じ易くなるおそれがある。溶融樹脂がベント16A、16Bから溢れ出ることを防ぐとともに揮発成分を選択的に除去する観点から、ベント圧力は0.01Torr～5Torr（1.333Pa～666.5Pa）とすることが好ましく、0.01Torr～4Torr（1.333Pa～533.2Pa）とすることがより好ましい。

[0017] 一軸スクリュ

シリンダー10内には、モータおよびギアを含む駆動手段21によって回転する2つのスクリュ20A、20Bが設けられている。スクリュ径Dが大きくなるほど、大量生産が可能である一方、溶融ムラが生じ易い。スクリュ径Dは、30～250mmが好ましく、より好ましくは50～200mmである。

[0018] 二軸押出機は、２つのスクリュ２０Ａ、２０Ｂの噛み合い型と非噛み合い型に大別され、噛み合い型のほうが、非噛み合い型よりも混練効果大きい。本発明では、噛み合い型と非噛み合い型のいずれのタイプでも良いが、原料樹脂を十分混練して溶融ムラを抑制する観点から、噛み合い型を用いることが好ましい。

２つのスクリュ２０Ａ、２０Ｂの回転方向もそれぞれ同方向と異方向に分かれる。異方向回転スクリュ２０Ａ、２０Ｂは同方向回転型よりも混練効果が高く、同方向回転型は自己清掃効果を持っているため、押出機内の滞留防止には有効である。

さらに軸方向も平行と斜交があり、強いせん断を付与する場合に用いられるコニカルタイプの形状もある。

[0019] 本発明で用いる二軸押出機では、様々な形状のスクリュセグメントを用いることができる。スクリュ２０Ａ、２０Ｂの形状としては、例えば、等ピッチの１条のらせん状フライト２２が設けられたフルフライトスクリュが用いられる。

加熱溶融部に、ニーディングディスクやローターなどの剪断を付与するセグメントを用いることで、原料樹脂をより確実に溶融することができる。また、逆スクリュやシールリングを用いることにより、樹脂をせき止め、ベント１６Ａ、１６Ｂを引く際のメルトシールを形成することができる。例えば、図１に示すように、ベント１６Ａ、１６Ｂ付近に、上記のような原料樹脂の溶融を促進する混練部２４Ａ（可塑化混練部）、２４Ｂ（脱気促進混練部）を設けることができる。

[0020] 押出機１００の出口付近では溶融樹脂を冷却するための温調ゾーン（冷却部）が有効である。剪断発熱よりもシリンダー１０の伝熱効率が高い場合は、例えば、温調ゾーン（冷却部）にピッチの短いスクリュ２８を設けることで、シリンダー１０壁面の樹脂移動速度が高まり、温調効率を上げることができる。

[0021] ー温度制御手段ー

シリンダー１０の周囲には、温度制御手段３０が設けられている。図１に示す押出機１００では、原料供給口１２から押出機出口１４に向けて長手方向に９つに分割された加熱／冷却装置Ｃ１～Ｃ９が温度制御手段３０を構成している。このようにシリンダー１０の周囲に分割して配置された加熱／冷却装置Ｃ１～Ｃ９によって、例えば加熱溶融部Ｃ１～Ｃ７と冷却部Ｃ８，Ｃ９の各領域（ゾーン）に区画し、シリンダー１０内を領域ごとに所望の温度に制御することができる。

[0022] 加熱は、通常バンドヒーターまたはシーズ線アルミ鑄込みヒーターが用いられるが、これらに限定されず、例えば熱媒循環加熱方法も用いることができる。一方、冷却はブロワーによる空冷が一般的であるが、シリンダー１０の周囲に巻き付けたパイプ（通水路）に水または油を流す方法もある。

[0023] ーダイー

シリンダー１０の押出機出口１４の先には、押出機出口１４から押出された溶融樹脂をフィルム状（帯状）に吐出するためのダイ４０が設けられている。また、シリンダー１０の押出機出口１４とダイ４０との間には、フィルムに未溶融樹脂や異物が混入することを防ぐためのフィルタ４２が設けられている。

[0024] ーギアポンプー

厚み精度を向上させるためには、押出量の変動を極力減少させることが重要である。押出量の変動を極力減少させるために押出機１００とダイ４０との間にギアポンプ４４を設けてもよい。ギアポンプ４４から一定量の樹脂を供給することにより、厚み精度を向上させることができる。特に、二軸スクリュ押出機を用いる場合には、押出機自身の昇圧能力が低いため、ギアポンプ４４による押出安定化を図ることが好ましい。

[0025] ギアポンプ４４を用いることにより、ギアポンプ４４の２次側の圧力変動を１次側の１／５以下にすることも可能であり、樹脂圧力変動幅を±１％以内にできる。その他のメリットとしては、スクリュ先端部の圧力を上げることなしにフィルタによる濾過が可能なことから、樹脂温度の上昇の防止、輸

送効率の向上、及び押出機内での滞留時間の短縮が期待できる。また、フィルタの濾圧上昇が原因で、スクリュから供給される樹脂量が経時変動することも防止できる。ただし、ギアポンプ44を設置すると、設備の選定方法によっては設備の長さが長くなり、樹脂の滞留時間が長くなることと、ギアポンプ部のせん断応力によって分子鎖の切断を引き起こすことがあり注意が必要である。

[0026] ギアポンプ44は1次圧力（入圧）と2次圧力（出圧）の差を大きくし過ぎると、ギアポンプ44の負荷が大きくなり、せん断発熱が大きくなる。そのため、運転時の差圧は20MPa以内、好ましくは15MPa、更に好ましくは10MPa以内とする。また、フィルム厚みの均一化のために、ギアポンプ44の一次圧力を一定にするために、押出機のスクリュ回転を制御したり、圧力調節弁を用いたりすることも有効である。

[0027] ー原料樹脂ー

原料樹脂は、最終的に要求されるポリエステルフィルムに求められる物性等を考慮して選択すればよいが、例えば、極限粘度IVが0.5～0.9であるポリエステル樹脂を用いることが好ましく、IVが0.6～0.8であるポリエステル樹脂を用いることがより好ましい。ポリエステル樹脂の押出し工程では、発熱し易く、末端COOHが増加し易いが、上記のような低IVのポリエステル樹脂を用いれば、加熱溶融部において原料樹脂を十分混練して溶融させることができるとともに、冷却部において過剰な加熱を抑制し、末端COOHの増加を効果的に抑制することができる。特にIVが0.6以上であれば、末端COOHが十分に少ないフィルムを得ることが可能であり、0.8以下であれば、過剰な発熱を抑制することが可能である。

原料樹脂のIVは、重合方式および重合条件によって調整することができる。具体的には、液相重合の後に固相重合を行う際、処理温度、処理時間、処理雰囲気水分、酸素濃度の調節によって極限粘度IVが0.6～0.8のポリエステル樹脂を得ることができる。

尚、極限粘度（IV）は、溶液粘度（ η ）と溶媒粘度（ η_0 ）の比 η_r （ $=\eta$

$/\eta_0$ ；相対粘度）から1を引いた比粘度（ $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ ）を濃度で割った値を濃度がゼロの状態に外挿した値である。IVは、ウベローデ型粘度計を用い、ポリエステルを1，1，2，2-テトラクロロエタン／フェノール（＝2／3〔質量比〕）混合溶媒に溶解させ、25℃の溶液粘度から求めた。

[0028] また、原料樹脂は、末端COOH量（AV）が20eq／t（当量／トン）以下であることが好ましく、15eq／t以下がより好ましい。末端COOH量が少ない原料樹脂を用いれば、より高い耐加水分解性を有するポリエステルフィルムが得られる。ただし、例えば被着物との間の密着性が得られる観点から、原料樹脂の末端COOH量は2eq／t以上であることが望ましい。なお、本明細書中において、「当量／トン（eq／t）」は1トンあたりのモル当量を表す。

[0029] 末端COOH量は、以下の方法により測定される値である。すなわち、原料樹脂0.1gをベンジルアルコール10mlに溶解後、さらにクロロホルムを加えて混合溶液を得、これにフェノールレッド指示薬を滴下する。この溶液を、基準液（0.01N KOH－ベンジルアルコール混合溶液）で滴定し、滴下量から末端カルボキシル基量を求める。

[0030] なお、複数の種類の樹脂を混合して用いる場合は、前記原料樹脂の末端COOH量は、混合状態での量を表す。例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）として、そのペレットの1種又は2種以上やPETフィルムの粉砕屑であるフラフなどを混合する場合、ペレットの末端COOH量の総量、又はペレットの末端COOH量とフラフの末端COOH量との合計量である。

[0031] また、原料樹脂の融点 T_m は、250℃～260℃の範囲であることが好ましい。前記融点 T_m は示差走査熱量測定により求められる値である。複数の樹脂の混合であるときは融点の平均値が上記範囲内にあることが好ましい。

[0032] 原料樹脂の嵩比重としては、0.6～0.8の範囲が好ましい。この嵩比重が0.6以上であると、押出しをより安定的に行なうことができる。嵩比

重が0.8以下であると、局所的な発熱を効果的に抑制することができる。

原料樹脂の嵩比重とは、粉末を一定容積の容器の中に一定状態に入れる等して、所定形状にした粉末の質量を、そのときの体積で除算して求められる比重（単位体積あたりの質量）をいい、嵩比重が小さいほど嵩張る。

上記の中でも、押出時の発熱の抑制により末端COOHの増加をより抑える点で、原料樹脂の嵩比重は0.7～0.75の範囲が特に好ましい。

[0033] 原料樹脂を構成するポリエステル樹脂としては、ジカルボン酸又はそのエステル誘導体と、ジオール化合物とを公知の方法でエステル化反応及び／又はエステル交換反応させることによって得ることができる。

前記ジカルボン酸又はそのエステル誘導体としては、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、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又はそのエステル誘導体が挙げられる。

[0034] 前記ジオール化合物としては、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が挙げられる。

[0035] エステル化反応及び／又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。通常は、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挙げると、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。

[0036] 好ましいポリエステルは、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレン-2,6-ナフタレート（PEN）であり、より好ましくはPETである。PETは、ゲルマニウム（Ge）系触媒、アンチモン（Sb）系触媒、アルミニウム（Al）系触媒、及びチタン（Ti）系触媒から選ばれる1種又は2種以上を用いて重合されるものが好ましく、より好ましくはTi系触媒である。

[0037] 前記Ti系触媒は、反応活性が高く、重合温度を低くすることができる。そのため、特に重合反応中にPETが熱分解し、COOHが発生するのを抑制することが可能である。本発明においては、ポリエステルフィルムの末端COOH量を30eq／トン以下の範囲に調整するのに好適である。

[0038] Ti系触媒を用いた重合により得たTi触媒系PETの製造には、例えば、特開2005-340616号公報、特開2005-239940号公報、特開2004-319444号公報、特許3436268号公報、特許3979866号公報、特許3780137号公報、特開2007-204538号公報等に記載の重合方法を用いることができる。

[0039] チタン（Ti）系化合物を、1ppm以上30ppm以下、より好ましくは2ppm以上20ppm以下、さらに好ましくは3ppm以上15ppm以下の範囲で用いて重合を行なうことが好ましい。この場合、本発明の方法

によって製造されるポリエステルフィルムには、1 ppm以上30 ppm以下のチタンが含まれる。

Ti系触媒の量は、1 ppm以上であると好ましいIVが得られ、30 ppm以下であると、末端COOHを低く抑えることができ、耐加水分解性の向上に有利である。

[0040] また、原料樹脂の形態としては、ペレット、フラフ、それらの混合物などを用いることができ、フラフの質量比率を60%以下にしてペレットと混合したものが好ましい。このようにペレットとフラフを混ぜ合わせたものを用いることで、原料樹脂の溶融の仕方や熱履歴を調整することができる。フラフは、例えば不要となったフィルムを粉砕して小片（いわゆるチップ）や屑片等にした粉砕物であり、フラフ比率を高めることは、リサイクル比率が高く、原料のコストダウンが可能である。一方で、フラフ比率増加は嵩高さを与え、嵩比重を例えばペレットのみの場合よりも低下させることができる。フラフを得るための樹脂フィルムとしては、ポリエステルフィルムが好適であり、原料樹脂中のポリエステル樹脂と同種のポリエステルのフィルムが好ましい。フラフの割合を60質量%以下にすることで、得られるポリエステルフィルムの末端COOH量の変動幅を低く抑えることができる。中でも、同様の理由から、フラフの質量比率は10～40%がより好ましく、20～30%が特に好ましい。

[0041] フラフのサイズとしては、嵩変化が与えられる範囲であれば制限はないが、フラフの厚みが20～5000 μm であるものが好ましい。中でも、嵩比重が小さくなり過ぎて充填率が低下しすぎないようにし、溶融不足を回避する観点から、フラフの厚みが100～1000 μm の範囲、更には100～500 μm の範囲がより好ましい。

[0042] また、製膜されるポリエステルフィルムの末端COOH量をより低減する点で、フラフのサイズのばらつきは小さい方が好ましく、例えばフラフの厚みのばらつきは $\pm 100\%$ 以内であることが好ましく、より好ましくは $\pm 50\%$ 以内であり、更には $\pm 10\%$ 以内である。フラフを用いる場合、厚みな

どサイズばらつきを小さく抑えることで、得られるポリエステルフィルムの末端COOH量の変動を低く抑えることができる。

[0043] フラフの嵩比重としては、原料樹脂の嵩比重が前記範囲を満たす範囲において、0.3～0.7の範囲であることが好ましい。嵩比重は、既述の原料樹脂の嵩比重と同義であり、既述の方法と同様にして測定される。

[0044] - 加熱溶融 -

温度制御手段30によりシリンダー10を加熱するとともにスクリュを回転させ、供給口12からポリエステル樹脂の原料（原料樹脂）を供給する。なお、供給口12は、原料樹脂のペレット等が加熱されて融着しないようにすることと、モータなどのスクリュ駆動設備を保護するため、伝熱防止として冷却することが好ましい。

[0045] シリンダー内に供給された原料樹脂は、温度制御手段30による加熱のほか、スクリュ20A、20Bの回転に伴う樹脂同士の摩擦、樹脂とスクリュ20A、20Bやシリンダー10との摩擦などによる発熱によって溶融されるとともに、スクリュの回転に伴って押出機出口14に向けて徐々に移動する。

シリンダー内に供給された原料樹脂は融点 T_m （℃）以上の温度に加熱されるが、樹脂温度が低過ぎると溶融押出時の溶融が不足し、ダイ40からの吐出が困難になるおそれがあり、樹脂温度が高過ぎると熱分解によって末端COOHが著しく増加して耐加水分解性の低下を招くおそれがある。

本発明では、温度制御手段30による加熱温度及びスクリュ20A、20Bの回転数を調整することにより、押出機内の樹脂温度が押出機の上流端から押出機全長の40%～80%の位置に295～320℃の最大値を有し、かつ、押出機出口の樹脂温度が275℃～285℃となるように溶融押出しを行う。なお、押出機の上流端とは、スクリュの溝がある根元の位置を意味する。

[0046] 二軸押出機内の樹脂温度の最大値が295℃未満であると、溶融樹脂の一部が固化して未溶融樹脂が発生し、320℃を超えると末端COOHが増大

して耐加水分解性が大きく低下してしまう。このような観点から、本発明では、二軸押出機内の樹脂温度の最大値は $295 \sim 320^{\circ}\text{C}$ とし、 $300 \sim 315^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $305 \sim 310^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0047] また、二軸押出機内の樹脂温度の最大値が押出機の上流端から押出機全長の 40% 未満の位置にあると、発熱が大きくなり、出口樹脂温度を十分に低くすることが困難となり、 80% を超える位置にあると、冷却による樹脂冷却効果が不十分となる。このような観点から、本発明では、二軸押出機内の樹脂温度の最大値は、押出機の上流端から押出機全長の $40\% \sim 80\%$ の位置とし、押出機全長の $45\% \sim 70\%$ の位置にあることが好ましく、 $50\% \sim 60\%$ の位置にあることがより好ましい。

[0048] 一方、二軸押出機出口の樹脂温度については、従来の一般的な溶融押出しでは、通常、 300°C 程度で押出されるが、本発明では $275^{\circ}\text{C} \sim 285^{\circ}\text{C}$ となるように制御する。押出機出口の樹脂温度が 275°C 未満では未溶融異物が発生し、 285°C を超えると末端 COOH が増大して耐加水分解性が大きく低下してしまう。このような観点から、本発明では、押出機出口の樹脂温度は $275^{\circ}\text{C} \sim 285^{\circ}\text{C}$ とし、 $278 \sim 283^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $280 \sim 282^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0049] 押出機出口の樹脂温度を $275^{\circ}\text{C} \sim 285^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御する手段としては、空冷してもよいが、シリンダーの出口の温度を液体の熱媒によって制御することが好ましい。例えば、シリンダーの出口付近に配置されている加熱／冷却装置C9において、シリンダーを囲むように通水路を設け、通水路内に水等の液体を通すことで押出機出口の樹脂温度を効率的に低下させ、精度良く制御することができる。

[0050] 押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの少なくとも一部の部分の温度は、ポリエステル樹脂の融点未満であることが好ましい。前記押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの少なくとも一部の部分の温度をポリエステル樹脂の融点未満に制御すれば、押出機出口の樹脂を効率的に冷却して樹脂温度を $275^{\circ}\text{C} \sim 285^{\circ}\text{C}$ に

制御することができる。ただし、シリンダー温度が低すぎると、溶融樹脂の固化を招くおそれがあるため、押出機出口側の前記押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの温度は、（ポリエステル樹脂の融点－１５０℃）以上とすることが好ましく、（ポリエステル樹脂の融点－１００℃）以上とすることがより好ましい。

[0051] スクリュの仕事は摩擦熱として樹脂に伝わり、樹脂温度に大きく関わる。本発明では、押出量（ kg/h ）を Q 、ポリエステル樹脂の熱容量（ J/kg K ）を C_p としたときに、ポリエステル樹脂の熱交換量 E_{poly} に対して、下記の関係式（１）を満たすことが好ましい。

$$E_{poly} + 20QC_p < E_{sp} < E_{poly} + 50QC_p \quad (1)$$

なお、ポリエステル樹脂に対する押出機の比動力は、スクリュの仕事量として、スクリュ電流、電圧から算出することができる。

また、ポリエステル樹脂の熱交換量 E_{poly} （ J/s ）は下記式により算出される。

$$E_{poly} = QC_p (T_{out} - T_{in}) + QE$$

（ Q ：樹脂の吐出量（ kg/s ）、 C_p ：樹脂の熱容量（ $\text{J/kg}^\circ\text{C}$ ）、 T_{out} ：押出機出口樹脂温度（ $^\circ\text{C}$ ）、 T_{in} ：原料温度（ $^\circ\text{C}$ ）、 E ：融解潜熱（ J/kg ））

[0052] なお、理論上はポリエステル樹脂の熱交換量 E_{poly} を与えることで溶融することになるが、未溶融樹脂の残存及び溶融樹脂の固化を確実に抑制しつつ、末端 COOH の増加を確実に抑制する観点から、ポリエステル樹脂の熱交換量に熱量（仕事量）を一定の範囲で上乗せすることが好ましい。

ポリエステル樹脂に対する押出機の比動力 E_{sp} が（ $E_{poly} + 20QC_p$ ）よりも大きければ、未溶融樹脂の残存及び溶融樹脂の固化を抑制することができ、一方、（ $E_{poly} + 50QC_p$ ）よりも小さければ末端 COOH の増加を抑制することができる。このよう観点から、ポリエステル樹脂に対する押出機の比動力 E_{sp} は下記式（２）の関係を満たすことがより好

ましく、式（３）の関係を満たすことがさらに好ましい。

$$E_{poly} + 25 Q_{Cp} < E_{sp} < E_{poly} + 40 Q_{Cp} \quad (2)$$

$$E_{poly} + 25 Q_{Cp} < E_{sp} < E_{poly} + 35 Q_{Cp} \quad (3)$$

[0053] また、本発明では、ポリエステル樹脂を二軸押出機で熔融押出した後、水冷したストランドの昇温結晶化温度 T_c (°C) が $130 < T_c < 150$ であることが好ましい。前記のように二軸押出機内の樹脂温度と押出機出口の樹脂温度を制御して熔融押出したポリエステル樹脂を水中に入れて得たもの（ストランド）について、DSC（示差走査熱量測定）によって昇温結晶化温度 T_c (°C) を測定する。未熔融樹脂が残存していれば T_c は低く（120°C程度）なるが、 T_c が130°Cより大きければ未熔融樹脂がほとんどなく、 T_c が150°C未満であれば樹脂の分解を抑えて十分な耐候性を得ることが可能となる。

[0054] （フィルム成形工程）

シリンダー10の押出機出口14から押し出された樹脂をフィルタ42に通してダイ40から（例えば冷却ロールに）押し出してフィルム状に成形する。

ダイ40からメルト（熔融樹脂）を押し出した後、冷却ロールに接触させるまでの間（エアギャップ）は、湿度を5%RH～60%RHに調整することが好ましく、15%RH～50%RHに調整することがより好ましい。エアギャップでの湿度を上記範囲にすることで、フィルム表面のCOOH量やOH量を調節することが可能であり、低湿度に調節することで、フィルム表面のカルボン酸量を減少させることができる。

フィルム厚は、2mm～8mmが好ましく、より好ましくは2.5mm～7mmであり、さらに好ましくは3mm～6mmである。フィルムの厚みを厚くすることで、押し出されたメルトがガラス転移温度（ T_g ）以下に冷却するまでの所要時間を長くすることができる。この間に、フィルム表面のCO

OH基はポリエステル内部に拡散され、表面COOH量を低減することができる。なお、T_gはガラス転移温度を表し、JIS K7121 或いはASTM D3418-82等に基づいて測定することができる。例えば、本発明では、島津製作所社製の示差走査熱量測定装置(DSC)を用いて測定する。

具体的には、試料としてポリエステル等のポリマーを10mg秤量し、アルミパンにセットし、昇温速度10℃/minで、室温から最終温度300℃まで昇温しながら、DSC装置で、温度に対する熱量を測定したとき、DSC曲線が屈曲する温度をガラス転移温度とした。

[0055] また、得られたフィルム状のポリエステル樹脂は、その後延伸工程において、二軸延伸を行うことで所望の厚みを有するポリエステルフィルムとすることができる。

尚、本発明の方法により製造されるポリエステルフィルム中のポリエステルの末端COOH量は、2eq/t～20eq/tの範囲内であることが好ましく、2eq/t～15eq/tの範囲内であることがより好ましい。

[0056] このように本発明の方法により製造されるポリエステルフィルムは、光安定化剤、酸化防止剤などの添加剤を更に含有することができる。

[0057] 光安定化剤を含有すると、紫外線劣化を防ぐことができる。光安定化剤とは、紫外線などの光線を吸収して熱エネルギーに変換する化合物、樹脂が光吸収して分解して発生したラジカルを捕捉し、分解連鎖反応を抑制する材料などが挙げられる。光安定化剤として好ましくは、紫外線などの光線を吸収して熱エネルギーに変換する化合物である。このような光安定化剤を含有することで、長期間継続的に紫外線の照射を受けても、部分放電電圧の向上効果を長期間高く保つことが可能になったり、樹脂中の紫外線による色調変化、強度劣化等が防止される。

[0058] 例えば紫外線吸収剤は、ポリエステルの他の特性が損なわれない範囲であれば、有機系紫外線吸収剤、無機系紫外線吸収剤、及びこれらの併用のいずれも、特に限定されることなく好適に用いることができる。一方、紫外線吸

収剤は、耐湿熱性に優れ、樹脂中に均一分散できることが望まれる。

[0059] 紫外線吸収剤の例としては、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、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤及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。具体的には、例えば、サリチル酸系の *p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、*p*-オクチルフェニルサリシレート、ベンゾフェノン系の 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン、ベンゾトリアゾール系の 2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2Hベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]、シアノアクリレート系のエチル- α -シアノ- β , β -ジフェニルアクリレート、トリアジン系として 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、ヒンダードアミン系のビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン重縮合物、そのほかに、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、及び 2, 4-ジ・*t*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ・*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、などが挙げられる。

これらの紫外線吸収剤のうち、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。なお、これらの紫外線吸収剤は、上述の紫外線吸収剤単体でフィルムに添加してもよいし、有機系導電性材料や、非水溶性樹脂に紫外線吸収剤能を有するモノマーを共重合させた形態で導入してもよい。

[0060] 光安定化剤のポリエステルフィルム中における含有量は、ポリエステルフ

ィルムの全質量に対して、0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、より好ましくは0.3質量%以上7質量%以下であり、さらに好ましくは0.7質量%以上4質量%以下である。これにより、長期経時での光劣化によるポリエステルの分子量低下を抑止でき、その結果発生するフィルム内の凝集破壊に起因する密着力低下を抑止できる。

[0061] 更に、本発明のポリエステルフィルムは、前記光安定化剤の他にも、例えば、易滑剤（微粒子）、着色剤、核剤（結晶化剤）、難燃化剤などを必要に応じて含有することができる。

[0062] <用途>

本発明の方法により製造されるポリエステルフィルムは、太陽電池部材用ポリエステルフィルム、具体的には、太陽電池発電モジュールの太陽光入射側とは反対側の裏面に配置される裏面保護シート（いわゆるバックシート）、バリアフィルム基材等の用途に好適である。

[0063] 太陽電池発電モジュールの用途では、電気を取り出すリード配線で接続された発電素子（太陽電池素子）をエチレン・酢酸ビニル共重合体系（EVA系）樹脂等の封止剤で封止し、これを、ガラス等の透明基板と、本発明のポリエステルフィルム（バックシート）との間に挟んで互いに張り合わせることで構成される態様が挙げられる。

太陽電池素子の例としては、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、銅ーインジウムーガリウムーセレン、銅ーインジウムーセレン、カドミウムーテルル、ガリウムー砒素などのIII-V族やII-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

[0064] 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。

[0065] （実施例1）

- 二軸押出機 -

押出機として、図 1 に示すように 2 箇所へベントが設けられたシリンダー内に下記構成のスクリュを備え、シリンダーの周囲には長手方向に 9 つのゾーンに分割して温度制御を行うことができるヒータ（温度制御手段）を備えたダブルベント式同方向回転噛合型の二軸押出機を準備した。

スクリュ径 D : 65 mm

長さ L [mm] / スクリュ径 D [mm] : 31.5 (1 ゾーンの幅 : 3.5 D)

スクリュ形状 : 第 1 ベント直前に可塑化混練部、第 2 ベント直前に脱気促進混練部

[0066] 二軸押出機の押出機出口以降には、図 2 に示すように、下記構成のギアポンプ、金属繊維フィルタおよびダイを接続し、ダイを加熱するヒータの設定温度は 280℃とし、平均滞留時間は 10 分とした。

ギアポンプ : 2 ギアタイプ

フィルタ : 金属繊維焼結フィルタ (孔径 20 μm)

ダイ : リップ間隔 4 mm

[0067] - 原料 -

原料樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（融点 T_m : 257℃、極限粘度 IV : 0.78、末端 COOH 量 : 15 eq / t、 C_p : 2300 J / kg K、ヘンシェルミキサーにて 160℃で結晶化）のペレットを用いた。PET ペレットには、平均長径 : 4.5 mm、平均短径 : 1.8 mm、平均長さ : 4.0 mm のサイズのものを用いた。

[0068] - 溶融押出し -

各ゾーン (C1 ~ C9) は以下の表 1 に示すように温度設定して溶融押出を行った。

スクリュの回転数を 110 rpm に設定し、供給口 12 から原料樹脂を供給して加熱溶融し、押出量を 250 kg / h に設定して溶融押出を行った。

[0069] 押出機出口から押出された溶融体（メルト）をギアポンプ、金属繊維フィルタ (孔径 20 μm) を通した後、ダイから冷却（チル）ロールに押出した

。押出されたメルトは、静電印加法を用いて冷却ロールに密着させた。冷却ロールは、中空のチルロールを用い、この中に熱媒として水を通して温調できるようにになっている。

なお、ダイ出口から冷却ロールまでの搬送域（エアギャップ）は、この搬送域を囲い、この中に調湿空気を導入することにより、湿度を30%RHに調節してある。押出機の押出量及びダイのスリット幅の調整により、フィルム厚みを3000 μ mとした。

以上のようにして、PETフィルムを得た。

[0070] - 末端COOH量の測定 -

原料ペレットと得られたPETフィルムについては、0.1gの試料をベンジルアルコール10mlに溶解後、さらにクロロホルムを加えて混合溶液を得、これにフェノールレッド指示薬を滴下した。この溶液を、基準液（0.01N KOH-ベンジルアルコール混合溶液）で滴定し、フェノールレッド指示薬の色が黄色から赤色に変わる直前の基準液の滴下量から末端カルボキシル基量を求めた。原料樹脂とフィルムについてそれぞれ求めたAVの差 ΔAV を求めた。結果を下記表2に示す。

[0071] - 破断伸度の測定 -

冷却ロールにより冷却されたPETフィルムを二軸延伸（3.4 $\times$ 3.8倍）して、二軸延伸後のフィルムの湿熱条件下（120 $^{\circ}$ C $\times$ 100%RH）での破断伸度が半減する時間で判定する。85時間以上で良好な耐候性（耐加水分解性）を示すものと判定する。結果を下記表2に示す。

[0072] - 未溶融異物の残留評価 -

延伸前フィルム（厚み3000 μ m）のヘイズを指標とした。2.0%以下であれば延伸性が良好であると評価することができる。なお、ヘイズの測定は、JIS K 7136に基づき測定した。結果を下記表2に示す。

[0073] （実施例2～10）

実施例1に対し、バレル温度、冷却方法、原料IV、チップ比率などの条件を表1に示すように変更したこと以外は、実施例1と同様にしてフィルム

を製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

[0074] (比較例 1 ～ 5)

実施例 1 に対し、バレル温度、チップ比率、原料 I V などの条件を表 1 に示すように変更したこと以外は、実施例 1 と同様にしてフィルムを製造し、実施例 1 と同様に評価を行った。結果を下記表 2 に示す。

[0075]

[表1]

No	吐出量 Q kg/h	スクリー 回転数 N rpm	Q/N	バレル温度									シリンダ 冷却方法	樹脂 温度		Tmax 位置 入口から %	チップ 比率 %	原料 IV
				C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9		Tmax	Tout			
実施例1	250	110	2.3	70	270	300	300	300	300	270	260	260	空冷	303	282	75	0	0.78
実施例2	250	110	2.3	70	270	310	310	310	310	270	260	260	空冷	315	285	75	0	0.78
実施例3	250	110	2.3	70	270	295	295	295	295	270	260	260	空冷	298	281	75	0	0.78
実施例4	250	110	2.3	70	270	300	300	280	260	260	260	260	空冷	298	280	50	0	0.78
実施例5	250	110	2.3	70	270	290	290	290	260	260	260	260	空冷	299	281	85	0	0.78
実施例6	250	110	2.3	70	270	300	300	300	300	270	200	200	水冷	303	278	75	0	0.78
実施例7	250	110	2.3	70	270	300	300	300	300	270	200	200	水冷	300	277	75	20	0.77
実施例8	250	110	2.3	70	270	300	300	300	300	270	200	200	水冷	297	275	75	50	0.77
実施例9	250	190	1.3	70	270	300	300	300	300	270	200	200	水冷	300	276	75	0	0.62
実施例10	250	150	1.7	70	270	300	300	300	300	270	200	200	水冷	302	277	75	0	0.68
比較例1	250	110	2.3	70	270	320	320	320	320	270	260	260	空冷	330	290	75	0	0.78
比較例2	250	110	2.3	70	270	290	290	290	290	270	260	260	空冷	290	279	75	0	0.78
比較例3	250	110	2.3	70	270	300	300	300	300	300	300	300	空冷	305	305	100	0	0.78
比較例4	250	110	2.3	70	340	340	270	270	270	270	260	260	空冷	303	275	30	0	0.78
比較例5	250	110	2.3	70	270	300	300	300	300	270	260	260	空冷	290	274	75	80	0.77

[0076]

[表2]

No	原料 AV	Δ AV	フィルム AV	フィルム ヘイズ	破断伸度 半減時間	備考
				2%以下で合格	85h以上で合格	
	eq/t	eq/t	eq/t	%	h	
実施例1	15	2.2	17.2	0.6	99	
実施例2	15	2.8	17.8	0.5	90	
実施例3	15	1.9	16.9	0.7	107	
実施例4	15	1.8	16.8	1.2	110	
実施例5	15	1.8	16.8	1	110	
実施例6	15	2.0	17.0	0.9	104	
実施例7	15	1.8	16.8	1.3	110	
実施例8	15	1.4	16.4	1.6	118	
実施例9	18	1.0	19.0	1.1	89	
実施例10	16	1.5	17.5	1	108	
比較例1	15	7.0	22.0	0.2	65	
比較例2	15	1.5	16.5	5	—	延伸時に破断
比較例3	15	6	21.0	0.3	70	
比較例4	15	5.5	20.5	6.5	—	延伸時に破断
比較例5	15	2.1	17.1	5.3	—	延伸時に破断

[0077] 表2に示すように、実施例では、末端COOH量がいずれも20eq/t以下であり、加熱溶融による末端COOHの増加が抑制され、耐加水分解性に優れたポリエステルフィルムを得ることができた。また、実施例では、延伸前フィルムのヘイズは2.0%以下であり、未溶融異物の残存が抑制されていた。

一方、比較例1、3、4では、末端COOH量がいずれも20eq/tを超えており、加熱溶融によって末端COOHが大きく増加することで耐加水分解性が低下し、耐久性が不足していた。

また、比較例2、4、5では、フィルム延伸時に破断が生じ、製品に適するフィルム成形が不可能であった。

[0078] 本発明の具体的態様の前記記述は、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。

[0079] 2011年2月23日出願の日本特許出願第2011-037187号公報、2011年11月29日出願の日本特許出願第2011-259763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

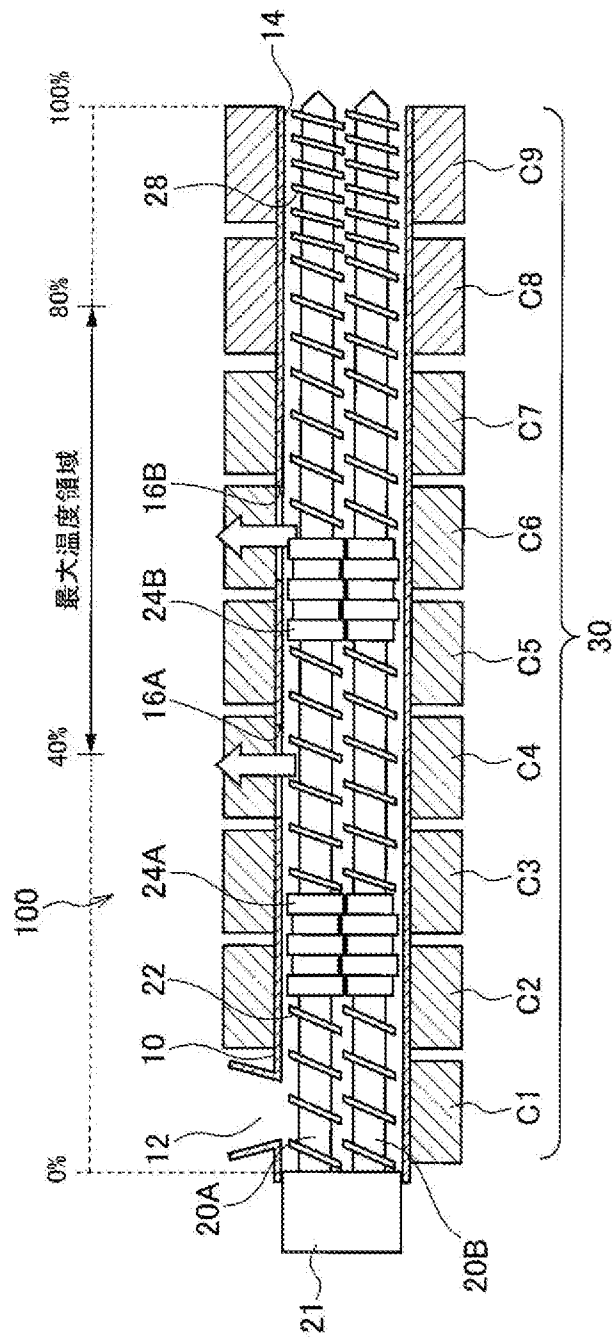
- [請求項1] ポリエステル樹脂を二軸押出機に供給し、該押出機内の樹脂温度が該押出機の上流端から押出機全長の40%～80%の位置に295℃～320℃の範囲の最大値を有し、かつ、該押出機出口の樹脂温度を275℃～285℃の範囲に制御して熔融押出する工程と、
前記熔融押出したポリエステル樹脂をフィルム状に成形する工程と、
を有するポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項2] 前記押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの少なくとも一部の部分の温度が、前記ポリエステル樹脂の融点未満である請求項1に記載のポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項3] 前記押出機内の樹脂温度が最大値となる位置よりも下流側のシリンダーの少なくとも一部の部分の温度を、液体の熱媒によって制御する請求項2に記載のポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項4] 前記熔融押出したポリエステル樹脂をギアポンプを経て、フィルタを通過させる工程を更に有する請求項1に記載のポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項5] 前記フィルム状に成形する工程の前に、前記熔融押出したポリエステル樹脂をダイを通過させる工程を、更に有する請求項1に記載のポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項6] 前記ポリエステル樹脂として、ペレットとフラフを、該フラフの質量比率を60%以下にして前記押出機に供給する請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項7] 前記ポリエステル樹脂の原料の極限粘度が0.6～0.8の範囲内である請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項8] 示差走査熱量測定により求められる前記ポリエステル樹脂原料の融点 T_m が、250℃～260℃の範囲内である請求項1～請求項5の

いずれか一項に記載のポリエステルフィルムの製造方法。

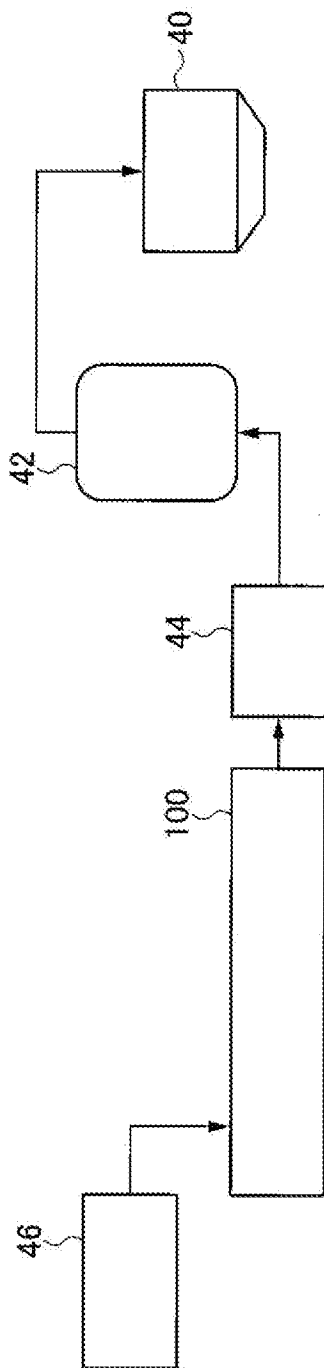
[請求項9] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載のポリエステルフィルムの製造方法により製造されたポリエステルフィルム中のポリエステルの末端COOH量が $2 \text{ eq/t} \sim 20 \text{ eq/t}$ の範囲内であるポリエステルフィルム。

[請求項10] 請求項1～請求項5のいずれか一項に記載の製造方法により製造された太陽電池用のポリエステルフィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054319

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C47/14(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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)

B29C47/14, C08J5/18, H01L31/042, B29K67/00, B29L7/00

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	JP 9-85795 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 31 March 1997 (31.03.1997), claim 1; paragraphs [0024], [0035], [0036], [0038] (Family: none)	1-2, 5, 7-8 3-4, 6
X	JP 9-1687 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 07 January 1997 (07.01.1997), paragraphs [0040], [0041] (Family: none)	9-10
Y	JP 10-180844 A (Toray Industries, Inc.), 07 July 1998 (07.07.1998), claims 1, 7, 9, 10; paragraphs [0052], [0074], [0075] (Family: none)	3-4



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
16 May, 2012 (16.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054319

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-86543 A (Sumitomo Heavy Industries, Ltd.), 26 March 2002 (26.03.2002), paragraphs [0020], [0021], [0024], [0025]; fig. 3 (Family: none)	6
A	JP 58-28360 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 19 February 1983 (19.02.1983), claims; page 3, upper right column, line 1 to lower left column, line 2; page 5, upper left column, line 16 to lower right column, line 2; fig. 1 & JP 58-28360 A & US 4409167 A & EP 56293 A2 & DE 3278315 D & CA 1175623 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B29C47/14(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, B29K67/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n

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. B29C47/14, C08J5/18, H01L31/042, B29K67/00, B29L7/00

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	JP 9-85795 A (三菱化学株式会社) 1997.03.31, 【請求項1】、【0024】、【0035】、【0036】、【0038】 (ファミリーなし)	1-2, 5, 7-8 3-4, 6
X	JP 9-1687 A (三菱化学株式会社) 1997.01.07, 【0040】、【0041】 (ファミリーなし)	9-10
Y	JP 10-180844 A (東レ株式会社) 1998.07.07, 【請求項1】、【請求項7】、【請求項9】、【請求項10】、【0052】、【0074】、【0075】 (ファミリーなし)	3-4

☒ 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

1 6 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

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)

鏡 宣宏

4 F

5 0 8 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

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 2002-86543 A (住友重機械工業株式会社) 2002.03.26, 【0020】、【0021】、【0024】、【0025】、【図3】 (ファミリーなし)	6
A	JP 58-28360 A (イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 1983.02.19, 特許請求の範囲、第3頁右上欄第1行～左下欄第2行、第5頁左上欄第16行～右下欄第2行、第1図 & JP 58-28360 A & US 4409167 A & EP 56293 A2 & DE 3278315 D & CA 1175623 A	1-10