

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-509454
(P2013-509454A)

(43) 公表日 平成25年3月14日(2013.3.14)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C09K 3/10 (2006.01)	C09K 3/10 Z 4 G 06 1	
C03C 27/06 (2006.01)	C03C 27/06 Q 4 H 01 7	
H01L 31/042 (2006.01)	H01L 31/04 R 5 F 15 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2012-534370 (P2012-534370)	(71) 出願人	594093600 アドコ・プロダクツ・インコーポレーテッド A D C O P R O D U C T S I N C. アメリカ合衆国ミシガン州49254, ミシガン・センター, ページ・アベニュー 4401
(86) (22) 出願日	平成22年10月14日 (2010.10.14)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成24年6月14日 (2012.6.14)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 國際出願番号	PCT/US2010/052727	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(87) 國際公開番号	W02011/056379	(74) 代理人	100092967 弁理士 星野 修
(87) 國際公開日	平成23年5月12日 (2011.5.12)		
(31) 優先権主張番号	12/679, 250		
(32) 優先日	平成22年3月19日 (2010.3.19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	61/251, 551		
(32) 優先日	平成21年10月14日 (2009.10.14)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ソーラーモジュール用途における酸化及び熱安定性のためのカーボンブラックの使用

(57) 【要約】

2層もしくは多層の複層ガラス又はソーラーモジュールの製造用エッジシールはシーラントと結合剤を含有する。シーラントは特殊な反応性基で変性された重合体を含有しており、以下の総組成、即ち組成物全体の約10～約90重量%の量で配合されたオレフィン系重合体と、組成物全体の約10～約65重量%の量で配合された少なくとも1種の充填剤と、約2～約30%の量の熱及び酸化安定剤である少なくとも1種の無機充填剤と、組成物全体の約2.5～約25重量%の量で配合された乾燥剤及び水分捕捉剤の少なくとも1種と、組成物全体の約0～約3重量%の量で配合された酸化防止剤又はUV安定剤を含む少なくとも1種の老化防止剤からなる総組成を有する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

2層もしくは多層の複層ガラス又はソーラーモジュールの製造用エッジシールであって、前記エッジシールがシーラントと結合剤を含有しており、前記シーラントが特殊な反応性基で変性された重合体を含有しており、以下の組成：

a) 組成物全体の約10～約90重量%の量で配合されたオレフィン系重合体又はその組合せと；

b) 組成物全体の約10～約65重量%の量で配合された少なくとも1種の充填剤と；

c) 組成物全体の約2～約30重量%の量の熱及び酸化安定剤である少なくとも1種の無機充填剤と；

d) 組成物全体の約2.5～約25重量%の量で配合された乾燥剤及び水分捕捉剤の少なくとも1種と；

e) 組成物全体の約0.1～約3重量%の量で配合された酸化防止剤又はUV安定剤を含む少なくとも1種の老化防止剤

を有する前記エッジシール。

【請求項 2】

オレフィン系重合体が組成物全体の約10～約60重量%の量で配合されており、シラン変性重合体が組成物全体の約5～約35重量%の量で配合されている請求項1に記載のエッジシール。

【請求項 3】

充填剤が更に組成物全体の約5～約60重量%の量の微粒子充填剤を含む請求項2に記載のエッジシール。

【請求項 4】

オレフィン系重合体がポリイソブチレン、ポリブテン、ブチルゴム（ポリイソブチレン・イソブレン）、スチレンブロック共重合体、SBS（スチレン・ブタジエン・スチレン）、SIS（スチレン・イソブレン・スチレン）、SEBS（スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン）、SEPS（スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン）、SIBS（スチレン・イソブレン・ブタジエン・スチレン）、SPIBS（スチレン・ポリイソブチレン・スチレン）及びその変性物、並びに オレフィンの非晶質共重合体及び/又は三元共重合体（APAO）から構成される群から選択される請求項2に記載のエッジシール。

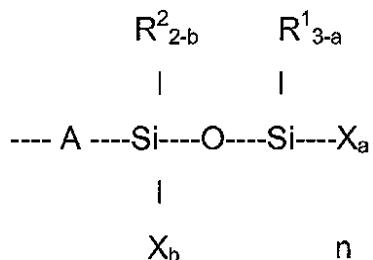
【請求項 5】

シラン変性重合体がポリイソブチレン、ポリブテン、ブチルゴム（ポリイソブチレン・イソブレン）、スチレンブロック共重合体、SBS（スチレン・ブタジエン・スチレン）、SIS（スチレン・イソブレン・スチレン）、SEBS（スチレン・エチレン・ブチレン・スチレン）、SEPS（スチレン・エチレン・プロピレン・スチレン）、SIBS（スチレン・イソブレン・ブタジエン・スチレン）、SPIBS（スチレン・ポリイソブチレン・スチレン）、並びに オレフィンの非晶質共重合体及び/又は三元共重合体（APAO）から構成される群から選択される請求項2に記載のエッジシール。

【請求項 6】

APAO重合体が式(1)：

【化1】



10

20

30

40

50

[式中、 - A - は

- (C_H₂)_m - (2)、
- S - (C_H₂)_m - (3) 又は

【化2】



||

O

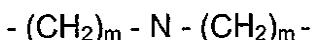
であり、

R¹及びR²は同一又は異なり、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、又は炭素原子数7～20のアラルキル基であり、

Xは水酸基又は加水分解性基であり、

aは0、1、2又は3であり、bは0、1又は2であり、aとbの和は1以上であり、nは0～18の整数であり、mは0～4の整数であり、R³は

【化3】



|

H

10

20

30

40

50

である]の少なくとも1個の基で変性されており、当該基が末端基であるか又は分子鎖内に統計的に分布している、請求項5に記載のエッジシール。

【請求項7】

シーラントの微粒子充填剤が重質及び軽質チョーク、石灰、ケイ酸塩、酸化ケイ素並びにカーボンブラックを含む群から選択される請求項3に記載のエッジシール。

【請求項8】

シーラントのチョークが表面処理された炭酸カルシウムである請求項7に記載のエッジシール。

【請求項9】

シーラントのケイ酸塩がタルク、カオリン、マイカ、酸化ケイ素、シリカ及びケイ酸カルシウム又はケイ酸マグネシウムから構成される群から選択される請求項7に記載のエッジシール。

【請求項10】

無機充填剤がカーボンブラックである請求項1に記載のエッジシール。

【請求項11】

シーラントの乾燥剤又は水分捕捉剤がモレキュラーシーブ、五酸化リン、酸化カルシウム、無水塩、エポキシ化植物油、カルボジイミド、p-トルエンスルホニルイソシアネート又はその組合せから構成される群から選択される請求項1に記載のエッジシール。

【請求項12】

シーラントの乾燥剤又は水分捕捉剤が3A～10A型のモレキュラーシーブ(ゼオライト)から選択される請求項1に記載のエッジシール。

【請求項13】

シーラントの老化防止剤がヒンダードフェノール、チオエーテル、メルカプト化合物、亜リン酸エステル、ベンゾトリニアゾール、ベンゾフェノン、HALS(ヒンダードアミン系光安定剤)及び酸化防止剤を含む群から選択される請求項1に記載のエッジシール。

【請求項14】

オレフィン系重合体が約30～約50重量%の量で配合されており、約5、000D～約1,000,000Dの数平均分子量をもち、シラン変性重合体が約5～約25重量%

の量で配合されており、乾燥剤又は水分捕捉剤が組成物全体の約 15 重量 %までの量で配合されている請求項 2 に記載のエッジシール。

【請求項 15】

第 1 の基板と；
第 2 の基板と；
第 1 の基板と第 2 の基板の間に配置された少なくとも 1 個の光起電力セルと；
少なくとも 1 個の光起電力セルに水蒸気を到達させないために水蒸気バリアを形成するように第 1 の基板及び第 2 の基板と接触するシーラント
を含むソーラーモジュールであって、前記シーラントが、

オレフィン系重合体と；
シラン変性 A P A O 及びシラン変性ポリイソブチレンの少なくとも 1 種と；
少なくとも 1 種の充填剤と；
熱及び酸化安定剤である少なくとも 1 種の無機充填剤と；
水分捕捉剤及び乾燥剤の少なくとも 1 種と；
少なくとも 1 種の老化防止剤

を含有しており、

前記シーラントが光起電力セルを電気的に絶縁する前記ソーラーモジュール。

【請求項 16】

第 1 の基板と第 2 の基板の少なくとも一方がガラス、重合体及び金属の少なくとも 1 種である請求項 15 に記載のソーラーモジュール。

【請求項 17】

オレフィン系重合体が組成物全体の約 10 ~ 約 60 重量 %の量で配合されたポリイソブチレンを含み、シラン変性 A P A O 及びシラン変性ポリイソブチレンの少なくとも 1 種が組成物全体の約 5 ~ 約 30 重量 %の量で配合されており、充填剤が組成物全体の約 10 ~ 約 60 重量 %の量で配合されており、少なくとも 1 種の無機充填剤が約 2 ~ 約 30 %の量のカーボンブラックであり、水分捕捉剤及び乾燥剤の少なくとも 1 種が組成物全体の約 2 . 5 ~ 約 25 重量 %の量で配合されており、老化防止剤が組成物全体の 0 . 1 ~ 約 3 重量 %の量で配合されている請求項 15 に記載のソーラーモジュール。

【請求項 18】

カーボンブラックがファーネス法により酸化的に後処理されたものであり、シーラント組成物全体の 5 ~ 30 重量 %の量で配合されており、シーラント組成物が 1×10^{10} $\cdot \text{cm}$ を上回る体積抵抗率をもつ請求項 17 に記載のソーラーモジュール。

【請求項 19】

光起電力セルを有するソーラーモジュールで使用されるコンパウンドであって、前記コンパウンドが、

オレフィン系重合体と；
シラン変性 A P A O 及びシラン変性ポリイソブチレンの少なくとも 1 種と；
少なくとも 1 種の充填剤と；
カーボンブラックを含む熱及び酸化安定剤である少なくとも 1 種の無機充填剤と；
水分捕捉剤及び乾燥剤の少なくとも 1 種と；
少なくとも 1 種の老化防止剤

を含有しており、

前記コンパウンドが光起電力セルを電気的に絶縁する前記コンパウンド。

【請求項 20】

オレフィン系重合体がコンパウンド全体の約 10 ~ 約 60 重量 %の量で配合されたポリイソブチレンを含み、シラン変性 A P A O 及びシラン変性ポリイソブチレンの少なくとも 1 種がコンパウンド全体の約 5 ~ 約 30 重量 %の量で配合されており、充填剤がコンパウンド全体の約 10 ~ 約 60 重量 %の量で配合されており、カーボンブラックが約 2 ~ 約 30 %の量で配合されており、水分捕捉剤及び乾燥剤の少なくとも 1 種がコンパウンド全体の約 2 . 5 ~ 約 25 重量 %の量で配合されており、老化防止剤がコンパウンド全体の 0 .

10

20

30

40

50

1～約3重量%の量で配合されている請求項19に記載のコンパウンド。

【請求項21】

2層もしくは多層の複層ガラス又はソーラーモジュールの製造用エッジシールであって、前記エッジシールがシーラントと結合剤を含有しており、前記シーラントが特殊な反応性基で変性された重合体を含有しており、以下の組成：

a) 組成物全体の約30～約90重量%の量で配合されたオレフィン系重合体又はその組合せと；

b) 組成物全体の約10～約65重量%の量で配合された少なくとも1種の充填剤と；

c) 組成物全体の約5重量%を上回る量で配合されたカーボンブラックと；

d) 組成物全体の約2.5～約25重量%の量で配合された乾燥剤及び水分捕捉剤の少なくとも1種と；

e) 組成物全体の約0.1～約3重量%の量で配合された酸化防止剤又はUV安定剤を含む少なくとも1種の老化防止剤

を有する前記エッジシール。

【請求項22】

カーボンブラックがファーネス法により酸化的に後処理されたものであり、シーラント組成物全体の5～20重量%の量で配合されており、シーラントが $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ を上回る体積抵抗率をもつ請求項21に記載のエッジシール。

【請求項23】

結合剤とシーラントが外部からの高温及び熱サイクリングの影響に対して実質的に安定なシールを形成するように相溶性である請求項21に記載のエッジシール。

【請求項24】

第1の基板と第2の基板を有するソーラーモジュール用シーリングコンパウンドであって、前記シーリングコンパウンドが第1の基板と第2の基板の間に配置されており、前記シーリングコンパウンドが、

コンパウンド全体の約30重量%を上回る量のオレフィン系重合体と；

コンパウンド全体の35重量%未満の量のシラン変性APAO及びシラン変性重合体の少なくとも1種と；

充填剤と；

コンパウンド全体の約5重量%を上回る量で配合されたカーボンブラックと；

水分捕捉剤及び乾燥剤の少なくとも1種と；

老化防止剤

を含有する前記シーリングコンパウンド。

【請求項25】

カーボンブラックがファーネス法により酸化的に後処理されたものであり、コンパウンド全体の5～20重量%の量で配合されており、シーリングコンパウンドが $1 \times 10^6 \cdot \text{cm}$ を上回る体積抵抗率をもつ請求項24に記載のシーリングコンパウンド。

【請求項26】

シーリングコンパウンドが110℃を上回る温度に4000時間暴露後に酸化安定である請求項24に記載のシーリングコンパウンド。

【請求項27】

シーリングコンパウンドが外部からの高温及び熱サイクリングの影響に対して実質的に安定なシールを形成する請求項24に記載のシーリングコンパウンド。

【請求項28】

第1の基板と第2の基板を有するソーラーモジュール用シーリングコンパウンドであって、前記シーリングコンパウンドが第1の基板と第2の基板の間に配置されており、前記シーリングコンパウンドが、

オレフィン系重合体と；

シラン変性APAO及びシラン変性重合体の少なくとも1種と；

充填剤と；

10

20

30

40

50

熱及び酸化安定剤としてのカーボンブラックと；
水分捕捉剤及び乾燥剤の少なくとも1種と；
老化防止剤
を含有しており、

前記シーリングコンパウンドが少なくとも約105の温度インデックス(relative thermal index)をもつ前記シーリングコンパウンド。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]

10

(関連特許出願とのクロスリファレンス)

本願は2009年10月14日付け米国仮特許出願第61/251,551号の優先権主張出願であり、2007年9月20日付けドイツ出願第DE/10 2007 045

104.2号の優先権主張出願である2008年9月22日付け国際出願第PCT/DE/2008/001564号の更に優先権主張出願である2010年3月19日付け同時係属米国特許出願第12/679,250号の一部継続出願である。上記各出願の内容全体を本願に援用する。

【0002】

[0002]

20

(技術分野)

本発明はソーラーモジュール用エッジシールに関し、非導電性を維持しながら熱及び熱酸化安定性のためにカーボンブラックを含有するシーラントを提供する。

【背景技術】

【0003】

[0003]

30

2層又は多層の板ガラスを含む複層ガラスユニットの製造は知られている。各層の板ガラスに加え、この目的にはシーラント及び/又は接着剤、スペーサー並びに乾燥剤又は水分捕捉剤を使用するのが標準的な方法である。2枚の板ガラスをシート状金属及び/又はプラスチックフィルムで部分的又は完全に置き換える以外は、ソーラーモジュールガラス(光起電力ソーラーモジュール及び温水用ソーラーモジュールの両者)も同様に組立てられる。

【0004】

[0004]

40

スペーサーは主に金属(通常はアルミニウム)から構成され、板ガラスの周縁部に配置され、2枚の板ガラスを所望の間隔に維持する機能をもつ。板ガラス間に閉じ込められた空気又はガスを乾燥状態に維持するために中空スペーサーの内側に更に乾燥剤(例えばモレキュラーシーブ)を加える。乾燥剤が水分を完全に吸収できるようにするために、スペーサーには板ガラス間スペースに面した側に小孔(長手方向細孔列)を設ける。この構成により、水分が低温の周囲温度で板ガラスの内面に凝縮して複層ガラスユニットの透明度を低下させるのを防いでいる。

【0005】

[0005]

50

板ガラスに面したスペーサーの面と板ガラスの内面の間にはポリイソブチレン及び/又はブチルゴム系のシールを設ける。このシールは一般に一次シールと呼ばれる。一次シールの機能は複層ガラス用板ガラスの製造中では、後続製造段階中にアセンブリを一体化するために、一次シーラントをプレコートしておいたスペーサーに板ガラスを固定しながら1種の「組立補助材」として機能することであり、その後の複層ガラスユニットの使用期間中では、外部から板ガラス間スペースに水分が侵入するのを防ぐ水蒸気バリアを形成し、複層ガラスユニットにガスが充填されている場合には、このガスが板ガラス間スペースから外部に漏出するのを防ぐことである。

【0006】

[0006]

スペーサーの外周縁部は板ガラスの外周縁部の数ミリメートル内側に配置されるので、「チャネル」が形成され、一般に知られているような二次シーラントをこのチャネルに注入する。二次シールの主な目的は複層ガラスユニット（板ガラスとスペーサー）の周縁部と弾性結合することであり、更に外部からの水及び水蒸気と内部（板ガラス間スペース）からのガスに対するシール（ある程度まで付加的なシール）を形成することである。原則として、二次シールはポリサルファイド、ポリウレタン又はシリコーンを主成分とする室温硬化性2液型シーラント及び／又は接着剤から構成される。例えばシリコーンを主成分とする1液系や、高温の間に塗布するホットメルトブチル接着剤も可能である。

10

【0007】

[0007]

しかし、上記システムには所定の欠点もある。複層ガラスユニットの製造中には、一連の複雑でコスト集約的段階で多数の材料を処理しなければならず、中には同時に実施する段階も存在する。

【0008】

[0008]

エッジシールの断熱性に関する限り、複層ガラスの板ガラスはK値を低くすることが望ましく、2層又は多層の複層ガラスの場合には、近年では板ガラス間スペースに不活性ガスを充填すると共に低放射（低E）層をコーティングした板ガラスを使用することにより実質的に改善されているが、エッジシールで使用される金属スペーサーは熱良導体であるため、このK値に負の影響があるという欠点がある。

20

【0009】

[0009]

特に第2の欠点の結果として、最近では、スペーサーとしてアルミニウムの代わりに既製ステンレス鋼プロファイル（壁厚を減らすことが可能であるため、ヒートフローが低下する）、又は既製プラスチックプロファイル、又は既製熱可塑性プロファイル、又は熱可塑性材料を板ガラスの1枚に直接押出成形した押出成形コンパウンドを使用した複層ガラスシステムが益々多く出回っている。エッジシールの断熱性の改善により、これらのシステムは「ウォームエッジシステム」とも呼ばれている。上記の例はEP 517 067

30

A2に記載されており、その例と適用機構はEP 714 964 A1、EP 17 6 388 A1及びEP 823 531 A2に記載されている。

【0010】

[0010]

DE 196 24 236 A1はシラン官能性ポリイソブチレン、水素化ポリブタジエン及び／又はポリオレフィンを主成分とする少なくとも1種の反応性結合剤と、ブチルゴム、ポリオレフィン、ジエン系重合体、ポリブテン又はスチレンブロック共重合体を含む群からなる非反応性結合剤の混合物を含有する複層ガラス用ホットメルト接着剤組成物を記載しており、この組成物は複層ガラスの製造で1液型又は2液型接着剤／シーラントとして使用することができる。ここでは金属又はプラスチックプロファイルを含む別のスペーサーは不要であり、他の二次シーラントも不要である。

40

【0011】

[0011]

DE 198 21 355 A1は多層の複層ガラス製造用シーリングコンパウンドを記載しており、このコンパウンドはシラン変性ブチルゴムを含有しており、多層の複層ガラスの個々の板ガラス間のスペーサーとして機能する。ここでも二次シーラントは不要である。

【0012】

[0012]

特に板ガラスの1枚に直接押出成形したスペーサーは製法に関する問題も解決する。そ

50

の結果、融通性が著しく高く、生産性も高い自動化製法を使用して複層ガラス用板ガラスを製造することができる。

【0013】

[0013]

ソーラーモジュール製造分野でも、このようにモジュール周縁部にスペーサーを直接設けると、多くの利点があることが分かっている。例えば、予め押出成形したブチルテープを手動又は半自動で貼り付ける方法と比較して、この方法は光学的利点のみならず、生産性の利点もあり、更に、水蒸気侵入とガス漏洩に対してより確実で長期的なバリアを形成し易くなる。E P 1 6 1 5 2 7 2 A 1 (またはD E 1 0 2 0 0 4 0 3 2 6 0 4 A 1) はソーラーモジュールを組立てるための典型的な方法と装置に関する記載も含んでいる。

10

【0014】

[0014]

使用される熱可塑性材料はスペーサーの機能と所謂一次シールの機能を兼備する。乾燥剤も含有する。TPSシステム (TPS = 熱可塑性スペーサー) はこのようなシステムの1例である。

【0015】

[0015]

これらのシステムでも、スペーサーの外周縁部は板ガラスの外周縁部の数ミリメートル内側に配置され、隙間のスペースにはユニットと弾性結合する所謂二次シールが充填される。

20

【0016】

[0016]

TPSシステム等の熱可塑性スペーサーと二次シーラントとしてシリコーンを併用する場合には、不活性ガスを充填したものを含めて複層ガラスユニットを実質的に高い信頼性で製造することができ、多数の耐候性サイクル後でもエッジシールでその気密性を維持できることができ分かっている (E P 9 1 6 8 0 1 A 2)。標準一次シール及びシリコーン系二次シールと金属スペーサーを併用する場合には安定して低いガス漏洩速度を得ることは非常に困難である。

30

【0017】

[0017]

ポリサルファイドを二次シーラントとして併用した場合、TPSシステムは過去十年間では複層ガラス窓用途で全く問題ないことが分かっている。

【0018】

[0018]

一方、シリコーンを二次シーラントとして使用する場合には欠点があり、場合により、複層ガラスユニットの内側で光学欠陥として現れる場合もある。

a) 外部からの影響により、複層ガラスエッジシールに対して非相溶性になる材料 (例えばウェザーシール、E P D M ガラスプロファイル等) 、

b) 不適切な設計に起因する複層ガラスユニットのガラス領域の製造ミス (ガラス実接ぎ溝の通気 / 排水の不良) 、及び

c) 設置状況に起因する極限暴露 (複層ガラス用板ガラスとエッジシールの特に高温暴露)

40

といった要因が重なると、熱可塑性スペーサープロファイルが板ガラス間スペース内に変形又は移動する可能性がある。この現象はドイツ語で「G i r l a n d e n - E f f e k t」とも呼ばれる。使用するTPSシーラントの品質 (組成 / 製法) に応じて、a) ~ c) に記載した外部からの影響に対する感受性は著しく異なる。シリコーンを二次シーラントとして使用する場合には、TPSシーラントと二次シールの間の接着性の欠如と、主に物理的相互作用のみに依存するTPSシーラントとガラスの接着不良が主な理由であると考えられる。この結合は多かれ少なかれ、ガラス / TPSシーラント界面に移動する物質

50

により容易に弱まると思われる。

【0019】

[0019]

押出成形T P Sプロファイルの横断面を特殊な形状にすることにより機械的固定又は摩擦接合を確保するような結合をT P Sとシリコーン二次シールの間に形成する方法が提案されている(D E 1 0 2 0 4 1 7 4 A 1)が、このようなプロファイル横断面を押出成形するのに適した形状のダイを得ることができないため、残念ながら実現できない。この方法の別の未解決の問題は言うまでもなく板ガラス上に押出成形したスペーサープロファイルの先端部と後端部を如何にして接合するかという点である。通常の長方形横断面では、これはE P 8 2 3 5 3 1 A 2に記載され、解決されている。この方法には二次シーラントの塗布中に如何にして気泡を混入せずにT P Sストランド内の部分的に凸状の空隙を完全に塞ぐかという問題もある。従って、結局のところ、この方法は日常的製法でそのまま実施することができないため、所望の目的を果たせない。

10

【0020】

[0020]

伝統的なシラン系接着促進剤を一方及び/又は両方のシーラントに選択的に添加することによりT P Sシーラントとシリコーンシーラントの間に化学的接着を確保しようとする試みも失敗に終わっている。このため、残念ながら他の所望の性質(例えばT P Sシーラントの作業コンステンシー)に負の影響があったり、後でユニットを設置してから複層ガラスに曇りを生じるような品質及び量を使用することが必要になる。

20

【0021】

[0021]

優れたエッジシールは高湿、高温及び温度サイクリングを含む苛酷な外気暴露後でも環境からソーラーモジュールの感湿性内部領域への水分の移動を強く阻止する。従って、良好な酸化及び熱安定性と低導電率を示すエッジシーラントを得ることが重要である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0022】

【特許文献1】欧州特許出願第 5 1 7 0 6 7 号明細書

30

【特許文献2】欧州特許出願第 7 1 4 9 6 4 号明細書

【特許文献3】欧州特許出願第 1 7 6 3 8 8 号明細書

【特許文献4】欧州特許出願第 8 2 3 5 3 1 号明細書

【特許文献5】独国特許出願第 1 9 6 2 4 2 3 6 号明細書

【特許文献6】独国特許出願第 1 9 8 2 1 3 5 5 号明細書

【特許文献7】欧州特許出願第 1 6 1 5 2 7 2 号明細書(または独国特許出願第 1 0 2 0 0 4 0 3 2 6 0 4 号明細書)

【特許文献8】欧州特許出願第 9 1 6 8 0 1 号明細書

【特許文献9】独国特許出願第 1 0 2 0 4 1 7 4 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0023】

[0022]

本発明は上記欠点がなく、特に高ストレス(非相溶性材料による外部からの影響、極高温及びU V照射)下でもT P Sエッジシールの永続的安定性を確保し、その結果、板ガラス間スペース内への熱可塑性スペーサープロファイルの移動変形を確実に防止するエッジシールを提供する。更に、エッジシールは酸化及び熱安定性と非導電性のためにカーボンブラックを含有する。

【課題を解決するための手段】

【0024】

[0023]

50

1形態において、2層もしくは多層の複層ガラス又はソーラーモジュールの製造用エッジシールはシーラントと結合剤を含有する。シーラントは特殊な反応性基で変性された重合体を含有しており、以下の総組成、即ち組成物全体の約10～約90重量%の量で配合されたオレフィン系重合体又はその組合せと、組成物全体の約10～約65重量%の量で配合された少なくとも1種の充填剤と、約2～約30%の量の熱及び酸化安定剤である少なくとも1種の無機充填剤と、組成物全体の約2.5～約25重量%の量で配合された乾燥剤又は水分捕捉剤の少なくとも1種と、組成物全体の約0.1～約3重量%の量で配合された酸化防止剤又はUV安定剤を含む少なくとも1種の老化防止剤からなる総組成を有する。

【0025】

10

[0024]

本発明の他の特徴、利点及び適用分野は本願に開示する記載から理解されよう。当然のことながら、本願の記載と特定の実施例は例証のみを目的とし、本発明の範囲を制限するものではない。

【発明を実施するための形態】

【0026】

[0025]

本発明の原理によると、エッジシールは特殊な基で変性された重合体を含有しており、以下の総組成：

- a) 数平均分子量400～1,000,000D、好ましくは5,000～300,000Dのオレフィン系重合体30～60重量%、好ましくは40～50重量%、
- b) 変性重合体2～35重量%、好ましくは5～25重量%、
- c) 微粒子不活性充填剤5～40重量%、好ましくは10～30重量%、
- d) 水結合性物質5～25重量%、好ましくは10～15重量%、
- e) 老化防止剤、特に酸化防止剤又はUV安定剤0～3重量%

20

を有する一次シーラントを含み、二次シーラントはシリコーン系シーラントである。

【0027】

30

[0026]

一次シーラントの重合体組成物の一部と結合した反応性基の働きにより、本発明のシーリングコンパウンドは従来のシーリングコンパウンドの場合よりも著しく良好に他の材料、特にガラス、金属及びプラスチックと接着する。本発明では、従来技術におけるガラス接着の根幹を成す純物理的相互作用以外に、変性重合体成分と基板表面の化学活性基(-Z-OH)の間の加水分解・縮合反応により化学結合が形成される。二次シーラントとしてシリコーンを使用する場合には、シーリングコンパウンドと硬化中のシリコーンシーラントの界面の架橋により2種類のシーラントも相互に結合する。その結果、TPSシーラントとシリコーン二次シーラントは高温及び交互温度変化の条件下でも外部からの影響(例えば非相溶性材料からの可塑剤移動)に対して実質的により安定なシールを形成でき、「花輪模様」(「Girlande」)の形成が完全に妨げられる。

【0028】

40

[0027]

所定態様において、オレフィン系重合体はポリイソブチレン、ポリブテン、ブチルゴム(ポリイソブチレン・イソブレン)、スチレンプロック共重合体、特にSBS、SIS、SEBS、SEPS、SIBS、SBIKS及びその変性物、並びにオレフィンの非晶質共重合体及び/又は三元共重合体(APAO)を含む群から選択される。

【0029】

50

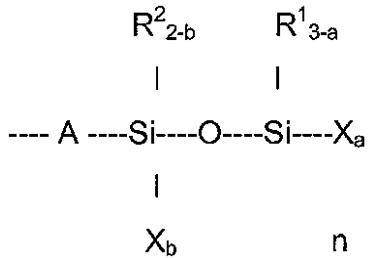
[0028]

変性重合体はポリイソブチレン、ポリブテン、ブチルゴム(ポリイソブチレン・イソブレン)、スチレンプロック共重合体、特にSBS、SIS、SEBS、SEPS、SIBS、SBIKS及びその変性物、並びにオレフィンの非晶質共重合体及び/又は三元共重合体(APAO)を含む群から選択することができ、前記重合体は式(1)の少なくと

も1個の基で変性されており、当該基は末端基であるか又は分子鎖内に統計的に分布されている。

【0030】

【化1】



10

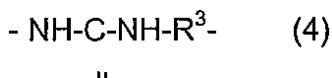
【0031】

〔式中、 -A- は

- (C H₂)_m - (2)、
- S - (C H₂)_m - (3) 又は

【0032】

【化2】



20

【0033】

であり、

R¹ 及び R² は同一又は異なり、炭素原子数 1 ~ 20 のアルキル基、炭素原子数 6 ~ 20 のアリール基、又は炭素原子数 7 ~ 20 のアラルキル基であり、

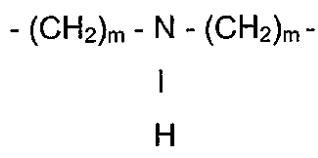
X は水酸基又は加水分解性基であり、

a は 0、1、2 又は 3 であり、b は 0、1 又は 2 であり、a と b の和は 1 以上であり、n は 0 ~ 18 の整数であり、m は 0 ~ 4 の整数であり、R³ は

30

【0034】

【化3】



【0035】

である。〕

[0029]

40

充填剤は重質及び軽質チョーク、ケイ酸塩、酸化ケイ素、石灰並びにカーボンブラック又はススを含む群から選択することができる。これに関連して、本発明はチョークを表面処理することも包含する。他方、表面処理していないチョークを使用することも可能である。

【0036】

[0030]

更に、所定形態において、組成物は例えば、カーボンブラック等の熱及び酸化安定性無機充填剤を含有する。

【0037】

[0031]

50

ケイ酸塩はタルク、カオリン、マイカ、酸化ケイ素、シリカ及びケイ酸カルシウム又はケイ酸マグネシウムを含む群から選択することができる。水結合性物質を3A～10A型モレキュラーシーブ(ゼオライト)から選択することも本発明の範囲内である。当然のことながら、化学的又は物理的に水と結合する他の物質も使用できる。このような物質としては、限定されないが、シリカゲル、アルミナ、硫酸カルシウム、塩化カルシウム、硫酸マグネシウム及び炭酸カリウム等の他の乾燥剤と、酸化カルシウム等の水分捕捉剤が挙げられる。

【0038】

[0032]

1液型シーリングコンパウンド又は2液型シーリングコンパウンドとしてシーリングコンパウンドを処方することが可能である。1液型シーリングコンパウンドの場合には、製造工程中に全成分を混合する。2液型シーリングコンパウンドの場合には、オレフィン系重合体(a)を微粒子不活性充填剤(c)及び水結合性充填剤(d)の一部と混合して第1液(例えばA液)とし、微粒子不活性充填剤の一部とオレフィン系重合体(a)の一部及び/又は変性重合体(b)と老化防止剤(e)の全量から第2液(B液)を製造する。その後、塗布直前に2液のコンパウンドを混合する。

10

【0039】

[0033]

本発明はヒンダードフェノール、チオエーテル、メルカプト化合物、亜リン酸エステル、ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、HALS及びオゾン劣化防止剤を含む群から老化防止剤を選択することも包含する。

20

【0040】

[0034]

更に、窓、温室、構造及び屋根ガラス、陸上車両、船舶及び航空機のガラス用の複層ガラスの製造、並びに熱電ソーラーモジュールを含むソーラーモジュールの製造に本発明のシーリングコンパウンドを使用することも本発明の範囲に含まれる。

【0041】

[0035]

以下、比較例と本発明の数種の実施例を参照して本発明の原理を更に詳細に説明する。

30

【実施例】

【0042】

[実施例1]

比較例1(従来技術)

組成:

- a) MW 60, 000 の PIB 50重量%
- b) カーボンブラック 20重量%
- c) CaCO₃ 14重量%
- d) A3型モレキュラーシーブ 15重量%
- e) フェノール系酸化防止剤 1重量%。

【0043】

40

[実施例2]

本発明の実施例

組成:

- a) PIB 42重量%
- b) シラン変性APAO又はPIB 12重量%
- c) CaCO₃ 10重量%
- d) カーボンブラック 20重量%
- e) A3型モレキュラーシーブ 15重量%
- f) フェノール系酸化防止剤 1重量%。

【0044】

50

[0 0 3 6]

従来技術と比較した本発明のシーリングコンパウンドの効果は以下の比較試験から明白になる。

【 0 0 4 5 】

[0 0 3 7]

供試用の $500 \times 350 \text{ mm}$ 複層ガラス用板ガラスをフロートガラス 4 mm / 板ガラス間スペース 16 mm / フロートガラス 4 mm で配置し、更に、一方の場合には、

1) 熱可塑性スペーサーとして比較例 1 のシーリングコンパウンドと、二次シーラントとして従来の 2 液型シリコーンから構成されるエッジシールを配置し、他方の場合には、
 2) 熱可塑性スペーサーとして本発明の実施例 2 のシーリングコンパウンドと、二次シーラントとして 1) と同一の従来の 2 液型シリコーンから構成されるエッジシールを配置した。シリコーン可塑剤含有率の高い 1 液型シリコーンシーラントを使用し、ガラス用途で常用されているような鉛油約 20 % の可塑剤含有率の E P D M プロファイルを前記板ガラスの各々の一方の長縁部に結合し、こうして前記プロファイルをエッジシールシーラントと直接接触させた。このように作製した供試用板ガラスを次に耐候性サイクル試験（相対湿度 $95 \sim 100\%$ で $-20 / +80$, 1 サイクル 8 時間, 1 日 3 サイクル）に供した。
10

【 0 0 4 6 】

[0 0 3 8]

僅か約 4 ~ 5 週間の耐候性サイクル試験後に、供試用板ガラス 1) は板ガラス間スペース内への熱可塑性スペーサープロファイルの変形、即ち移動を示した。これは非相溶性反応（E P D M プロファイルと 1 液型シリコーンシーラントからの可塑剤の移行）により生じた。
20

【 0 0 4 7 】

[0 0 3 9]

他方、供試用板ガラス 2) は 50 週間を越える耐候性サイクル試験後でもエッジシールの欠陥を全く示さなかった。

【 0 0 4 8 】

[0 0 4 0]

同様に、ガラス接着性とエッジシールは 4,000 時間を越える U V 灯（O s r a m U l t r a v i t a l u x ）照射と板ガラス表面を 110° までの温度に暴露した後も認識可能な欠陥を全く示さなかった。
30

【 0 0 4 9 】

[0 0 4 1]

以上のように、この種のストレスに耐えることができるエッジシールは、特に要件の厳しい状況における複層ガラス用途（例えばファサードや屋根のフレームレスガラス（構造ガラスと呼ばれる）のみならず、例えば、ソーラーモジュールにおけるエッジシールにも適している。

【 0 0 5 0 】

[0 0 4 2]

反応性ブチルコンパウンドのストランドの 1 回目の塗布に加え、ソーラーモジュールを圧着する前に第 2 のブチルストランドを塗布することも可能である。これはモジュールに含まれる光起電力セルの電気接点がエッジシールを貫通して外側まで延びるように形成されている場合に特に有用な方法である。第 1 のストランドを塗布後、通常では薄いテープ状の接点を外部に引き出した後、第 2 のブチルストランドを第 1 のストランドの上に直接押出成形する。従って、接点はブチルコンパウンドに埋込まれるため、完成後のソーラーモジュールでエッジシールを通って外側まで延びる接点リードは気密になり、水蒸気に対して非透過性になる。接点は通常では非絶縁金属テープ状であるため、エッジシールは導電性を示すべきでなく、導電性の場合には接点間に漏電や短絡を生じる可能性がある。シリコーン系二次シールの場合には、シリコーンは通常では体積抵抗率が非常に高く、大半
40

10

20

30

40

50

の場合には $> 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ であり、従って電気絶縁体の部類に入るので、これは問題ない。しかし、ここに記載する反応性ブチルコンパウンドの場合のようにカーボンブラック充填剤含有率の高いブチルシーラントは体積抵抗率が $< 10^6 \text{ cm}$ であるため、コンパウンドは導電性となる。

【0051】

[0043]

カーボンブラック含有率を減らすと、体積抵抗率は明らかに増加するが、多くの欠点も伴う。機械的強化と粘度調節以外に、ブチルシーラントのカーボンブラック含有率を高める目的は混合物を高温とUV照射に対して特に安定にすることである。体積抵抗率の理由からカーボンブラック含有率を実質的に低下させるならば、この目的に適わなくなり、ブチルシーリングコンパウンドはソーラーモジュール分野の用途、即ち高温と太陽放射を伴う用途に必要な長期安定性を示さなくなる。しかし、ブチルシーラントで一般に使用されているカーボンブラックの代わりに特殊カーボンブラックを使用することにより、必要な全性質を備える反応性ブチルコンパウンドを得ることが可能である。ファーネス法により製造され、50~60 nm の範囲の一次粒径をもつ、酸化的に後処理されたカーボンブラックを選択することにより、安定化、機械的強化及び粘度調節に必要な 20 重量 %までの充填剤含有率で反応性ブチルコンパウンドに添加できると同時に、反応性ブチルシーリングコンパウンドに必要な電気絶縁効果に完全に十分な $> 10^{10} \text{ cm}^{-1}$ の体積抵抗率を実現するカーボンブラックが得られることが判明した。

10

【0052】

[0044]

更に、無機充填剤としてカーボンブラックを使用すると、エッジシーラント内の熱安定性と酸化安定性が助長されることも判明した。Nurox カーボンブラックを使用することにより、低導電率を維持しながらカーボンブラック含有率を上げることができる。より具体的には、ポリブテンとポリイソブチレンを含有する重合体ブレンドにおいて、カーボンブラックは熱・酸化安定剤として作用する。カーボンブラックは UV と可視光の吸収による反応を抑えるために処方に加えたので、これらの結果は予想外であった。

20

【0053】

[0045]

熱重量分析 / 質量分析法 (TGA - MS) 及び熱分解ガスクロマトグラフィー / 質量分析法 (熱分解 - GC - MS) によると、カーボンブラックは不活性雰囲気中で各種重合体の熱分解に影響を与えることができる。重合体の炭化水素鎖上の置換基の種類により、カーボンブラックとの混合物の熱挙動は異なる。ポリメタクリル酸メチル (PMMA) は重合体鎖中に第4級炭素原子をもち、解重合により分解するが、カーボンブラックはその分解に影響を示さない。カーボンブラックの存在下でポリプロピレン (PP) の分解は促進されるが、ポリエチレン (PE)、ポリスチレン (PS) 及びポリアクリロニトリル (PAN) の分解は抑制される。PAN の炭化収率は有意に増すが、カーボンブラックは炭化物を形成しない重合体の残渣の量には影響を与えない。熱分解物の分析によると、カーボンブラックは分子鎖切断反応と H 移動反応を介して作用する。PP では分解温度が低下すると共に一次マクロラジカルに由来する生成物の形成が増加することから、分子鎖切断反応が促進すると判断される。カーボンブラックは連鎖反応の終結にも関与しているようであり、従って、ビニル重合体からのオリゴマーの収率は有意に低い。水素化物収率の増加も、カーボンブラックが H 移動反応に関与することを裏付けている。

30

40

【0054】

[0046]

熱安定性の効果はカーボンブラックの揮発分含有率に依存することが判明した。揮発分含有率の高いカーボンブラックは PP と PIB の分解を開始することが可能であるが、揮発分含有率の低いカーボンブラックはこれらの重合体の熱安定性を増す。カーボンブラックは重合体の生成物分布に影響を与え、変化の度合はカーボンブラックの揮発分含有率の増加と共に増加する。PE / カーボンブラック複合体から少量の , - アルカジエンと

50

多量の n - アルカンが放出されることから、水素化プロセスが発生していると判断される。

【 0 0 5 5 】

[0 0 4 7]

本発明の原理によると、酸化・熱安定剤としてカーボンブラックをシーラント又はシリングコンパウンドに添加することにより、少なくとも約 105 の温度インデックス (R T I) をもつシーラント又はシリングコンパウンドが得られることが Underwriters Laboratories Inc. (登録商標) (UL) により確認された。

【 0 0 5 6 】

[0 0 4 8]

以下の実施例は本発明の原理に従い、酸化・熱安定性のためにカーボンブラックを使用したものである。

【 0 0 5 7 】

[実施例 3]

本発明の実施例

組成 :

- a) P I B 40 重量 %
- b) シラン変性 A P A O 又は P I B 10 重量 %
- c) C a C O₃ 20 重量 %
- d) 特殊カーボンブラック 17 重量 %
- e) A 3 型モレキュラーシープ 12 重量 %
- f) フェノール系酸化防止剤 1 重量 %。

10

20

30

【 0 0 5 8 】

[実施例 4]

本発明の実施例

【 0 0 5 9 】

【表 1】

材料	重量%
オレフィン系重合体	10~60
シラン変性ポリオレフィン	5~30
カーボンブラック	2~30
不活性充填剤	10~60
水分捕捉剤	2.5~25
老化防止剤	0~3

【 0 0 6 0 】

[実施例 5]

本発明の実施例

【 0 0 6 1 】

40

【表2】

材料	重量%
オレフィン系重合体	20~60
シラン変性ポリオレフィン	5~25
カーボンブラック	2~25
不活性充填剤	20~60
水分捕捉剤	2.5~25
老化防止剤	0~3

10

【0062】

[実施例6]

本発明の実施例

【0063】

【表3】

材料	重量%
オレフィン系重合体	30~60
シラン変性ポリオレフィン	10~25
カーボンブラック	2~25
不活性充填剤	30~60
水分捕捉剤	2.5~25
老化防止剤	0~2

20

【0064】

実施例の各々で成分は以下のものから選択される：オレフィン系重合体としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリイソブテン、ブチルゴム（ポリイソブテン・イソブレン）、スチレンプロック共重合体（及びその変性物）が挙げられ、全オレフィン系重合体は分子量（数平均分子量）100~1,000,000Da、好ましくは100~300,000Daであり、シランとしては、DFDA-5451NT（Dow Chemical社製シラングラフトPE）、DFDA-5481NT（Dow Chemical社製湿気硬化触媒）、非晶質ポリオレフィン（限定されないが、例えばVestoplast 206、Vestoplast 2412）、アルコキシシラン、アミノシランが挙げられ、不活性充填剤としては、軽質及び重質チョーク、ケイ酸塩、石灰、酸化ケイ素、カーボンブラック、CaCO₃、Ca(OH)₂、二酸化チタン、ケイ酸塩が挙げられ、ケイ酸塩はタルク、カオリン、マイカ、酸化ケイ素、シリカ及びケイ酸カルシウム又はケイ酸マグネシウムを含む群から選択され、水分捕捉剤（例えばCaO）又は乾燥剤（例えばモレキュラーシーブ、シリカゲル及び硫酸カルシウム）が挙げられ、老化防止剤としては、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン、チオエーテル、メルカプト化合物、亜リン酸エステル、ベンゾトリシアゾール、ベンゾフェノン及びオゾン劣化防止剤が挙げられる。

30

40

【0065】

[0049]

以上の本発明の説明は本質的に例示に過ぎず、本発明の要旨から逸脱しない変形も本発明の範囲に含むものとする。このような変形は本発明の趣旨及び範囲から逸脱するとみなすべきではない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/052727
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC(8) - C09J 183/00 (2010.01) USPC - 524/492 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED <small>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)</small> IPC(8) - C09J 183/00 (2010.01) USPC - 136/244, 251; 524/505, 495, 492, 514, 513		
<small>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</small>		
<small>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</small> Patbase, Google Scholar		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4,587,289 A (COMERT et al) 06 May 1986 (06.05.1986) entire document	1-28
Y	US 2004/0216778 A1 (FERRI et al) 04 November 2004 (04.11.2004) entire document	1-28
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/>		
<small>* Special categories of cited documents:</small> "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		
<small>"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</small>		
Date of the actual completion of the international search 29 November 2010	Date of mailing of the international search report 08 DEC 2010	
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US, Commissioner for Patents P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. 571-273-3201	Authorized officer: Blaine R. Copenheaver <small>PCT Helpdesk: 571-272-4300 PCT OSP: 571-272-7774</small>	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

(74)代理人 100129311

弁理士 新井 規之

(72)発明者 ベッカー,ハラルト

ドイツ国 6 7 7 0 5 シュテツツエンベルク,シュトルツエンブルクシュトラーセ 3 2

(72)発明者 ブリュッヒャー,ハイケ

ドイツ国 6 6 8 8 7 ラートシュバイラー,リヒテンベルガーシュトラーセ 4 アー

(72)発明者 ショット,ノルベルト

ドイツ国 6 6 4 8 2 ツヴァイブリュッケン,アウグスト-シュミット-シュトラーセ 1 5

Fターム(参考) 4G061 AA23 BA01 BA02 BA10 CA02 CB04 CD02 CD21 CD25 DA26

DA32 DA43 DA44

4H017 AA04 AA24 AA25 AA27 AA29 AB07 AB15 AB17 AC05 AC06

AC07 AC11 AC15 AC17 AC19 AD06 AE05

5F151 JA04 JA06