

(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
2018年4月12日(12.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/066584 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 23/08 (2006.01) **C08K 5/49** (2006.01)
C08K 5/13 (2006.01) **C08L 27/12** (2006.01)

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/036078

(22) 国際出願日: 2017年10月4日(04.10.2017)

(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 2016-197140 2016年10月5日(05.10.2016) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社 (**DENKA COMPANY LIMITED**) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 Tokyo (JP).

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 松本 睦 (**MATSUMOTO Mutsumi**);
〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原2
45番地 デンカ株式会社 伊勢崎工場内
Gunma (JP). 澤里 正 (**SAWASATO Tadashi**);
〒2908588 千葉県市原市五井南海岸6 デン
カ株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(74) 代理人: 渡邊 薫 (**WATANABE Kaoru**);
〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番
29号 サクセス泉岳寺ビル3階 薫風
国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION AND MEMBRANE STRUCTURE USING SAME

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びそれを用いた膜構造物

(57) **Abstract:** The present invention provides an ECTFE resin composition that is able to maintain superior transparency and is not likely to cause yellow discoloration. The present invention reduces the amount of acidic gas generated from the ECTFE resin composition during, for example, extrusion molding performed at a high temperature. The present invention pertains to an ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer resin composition that contains a bisphenol-based antioxidant, and is preferably an ethylene-chlorotrifluoroethylene copolymer resin composition that further contains a phosphorous-based antioxidant.

(57) 要約: 優れた透明性を維持でき、黄変を生じにくいECTFE樹脂組成物を提供する。高温下での押出成形時等におけるECTFE樹脂組成物からの酸性ガス発生量も低減する。ビスフェノール系酸化防止剤が含まれる、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂組成物である。好ましくは、更にリン系酸化防止剤が含まれるエチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂組成物である。



WO 2018/066584 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物及びそれを用いた膜構造物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及びそれを用いた膜構造物に関する。更に詳細には、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂組成物及びそれを用いた膜構造物に関する。

背景技術

[0002] エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体（以下、「ECTFE」と記載する）は、耐候性、耐薬品性、耐汚染性、撥水性、絶縁性、低摩擦性、電気絶縁性の他、低吸湿性、水蒸気バリア性、低薬品透過性、難燃性、耐延焼性に優れることから、半導体製造機器の構造部品、各種耐蝕ライニング等に使用されている。また、ECTFEは、フィルム成形が可能であることから、表面保護フィルム、太陽電池用部材フィルム、離形フィルム、膜構造物用フィルム等の各種用途に幅広く使用されている。

[0003] 例えば、特許文献1には、ECTFEをベースに含むポリマー組成物が開示され、また、該ポリマー組成物は食品産業及び製薬産業で使用されるフィルムを得るために用いられることが記載されている。

[0004] また、特許文献2には、エチレンと、クロロトリフルオロエチレン等から誘導された繰返し単位を有する半結晶性ポリマーに、無機紫外線遮断剤化合物の粒子を含有させた、熱可塑性フルオロポリマー組成物が開示されている。また、特許文献2には、該熱可塑性フルオロポリマー組成物は、フィルムの形状で建築用膜等に使用されることが記載されている。

[0005] 更に、特許文献3には、ECTFEタイプのエチレンフッ素含有コポリマーが開示され、該コポリマーは、高度な機械的特性を有し、シート等に用いられることが開示されている。

[0006] また更に、特許文献4には、ECTFE樹脂組成物が開示され、該組成物は、シート等を製造するのに適していることが記載されている。

[0007] このように、E C T F E は、シート等に成形されて用いられることが多く、優れた透明性が求められていた。

また、E C T F E は、シート等に押出成形するときの高温条件下で酸性ガスが発生しやすいという問題があり、酸化防止剤等の各種安定剤の添加が行われていた。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2001-270969号

特許文献2：特表2013-543027号

特許文献3：特開平10-77318号

特許文献4：特開昭60-188447号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、前記酸化防止剤は、E C T F E のようなフッ素系樹脂との相溶性が得られ難く、酸化防止剤の添加によって透明性が低下してしまうという課題があった。

また、シート成形時には透明性が優れていても、経時的に黄変し、劣化する課題があった。

[0010] よって、経時的に黄変を生じにくい酸化防止剤をE C T F E に添加することが求められる。また、E C T F E の高温下でのシート成形時における酸性ガス発生量が抑制できれば、なお好ましい。

[0011] そこで、本発明は、優れた透明性を維持でき、黄変を生じにくいE C T F E 樹脂組成物を提供することを主目的とする。更に、本発明は、高温下での押出成形時等におけるE C T F E 樹脂組成物からの酸性ガス発生量も低減することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] すなわち、本発明によれば、ビスフェノール系酸化防止剤が含まれる、E

C T F E 樹脂組成物が提供される。

前記ビスフェノール系酸化防止剤は、0.01～1.0質量%の範囲で含めることができる。

また、前記ビスフェノール系酸化防止剤は、アルキル置換ビスフェノール系酸化防止剤が好ましい。

更に、前記ビスフェノール系酸化防止剤は、3,9-ビス[2-[3-(tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)及び2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから1種類又は2種類以上選択されることが好ましい。

[0013] 本発明のE C T F E 樹脂組成物は、更にリン系酸化防止剤を含めることができる。

前記リン系酸化防止剤は0.01～1.0質量%の範囲で含めることが好ましい。

また、前記リン系酸化防止剤は、亜リン酸エステル系酸化防止剤が好ましい。

更に、前記リン系酸化防止剤は、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェリン、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジフォスファスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジフォスファスピロ[5,5]ウンデカン及びトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイトの1種類又は2種類以上選択されることが好ましい。

また更に、本発明のE C T F E は受酸剤を含まないことが好ましい。

[0014] 更に、本発明によれば、シート状のECTFE樹脂組成物が提供され、ECTFE樹脂組成物を用いた膜構造物も提供される。

また、ECTFE樹脂組成物が、屋根材、外壁材又は被覆材として用いられた建造物、ECTFE樹脂組成物が用いられた太陽電池用フロントシート又はバックシート、ECTFE樹脂組成物が用いられた農業用フィルムも提供される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、透明性に優れ、黄変しにくいECTFE樹脂組成物を提供することができる。更に、成形時の高温条件下での酸性ガス発生量が低減されたECTFE樹脂組成物を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明について詳細に説明するが、本発明は以下に示す各実施形態に限定されるものではない。

[0017] <ECTFE樹脂組成物>

ECTFEは、エチレン（以下、「Et」と記載する）とクロロトリフルオロエチレン（別名「三フッ化塩化エチレン」、以下、「CTFE」と記載する）の共重合体である。

本発明において、ECTFE樹脂組成物は、Etモノマー及びCTFEモノマーからなる共重合体に限定されない。前記Etモノマー、CTFEモノマーの他に、例えば、（パーフルオロヘキシル）エチレン、（パーフルオロブチル）エチレン、（パーフルオロオクチル）エチレン、[4-（ヘプタフルオロイソプロピル）パーフルオロブチル]エチレン等を、第3モノマーとして使用した共重合体等も含まれる。

[0018] EtとCTFEとの共重合におけるモノマー比（モル比）は、特に限定されないが、好ましくは $Et/CTFE = 30/70 \sim 70/30$ 、より好ましくは $40/60 \sim 60/40$ である。Etモノマー比率が70以下であると、相対的にCTFEのモノマー比率が低下し過ぎないため、フッ素樹脂の特徴である透明性、耐候性、防汚性等を損なわないようにすることができる。

。また、C T F E モノマー比率が 70 以下であると、高温使用時における酸性ガス発生量が高くなり過ぎないようにすることができる。

[0019] 本発明に用いる E C T F E は、任意の E t / C T F E 比の E C T F E を単独で使用してもよいし、2 種類以上の異なる E t / C T F E 比の E C T F E と混合して使用してもよい。

更に、本発明の E C T F E 樹脂組成物の透明性を阻害しない範囲で、必要に応じ E C T F E 以外の樹脂を添加してもよい。E C T F E 以外の樹脂として、例えば、エチレンとクロロトリフルオロエチレンとそれ以外の第 3 モノマーとのターポリマー、ポリクロロトリフルオロエチレン (P C T F E)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体 (E T F E)、ポリフッ化ビニル (P V F)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリヘキサフルオロプロピレン (H F P)、ポリパーフルオロアルキルビニルエーテル (P F A)、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンのターポリマー等が挙げられる。

[0020] 本発明の E C T F E 樹脂組成物は、ビスフェノール系酸化防止剤を含有する。

ビスフェノール系酸化防止剤は、本発明において特に限定されないが、例えばアルキル置換ビスフェノール系酸化防止剤が好ましい。このうち、特に、3, 9-ビス [2- [3- (t e r t-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニロキシ)] -1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、4, 4'-ブチリデンビス (3-メチル-6-t e r t-ブチルフェノール)、及び 2, 2'-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン等が好ましい。これらのビスフェノール系酸化防止剤を E C T F E に添加することにより、高い耐熱性と、E C T F E との相溶性とを両立することができる。

ビスフェノール系酸化防止剤は、1 種類を単独で用いてもよく、2 種類以

上を併用してもよい。

[0021] また、本発明に用いるビスフェノール系酸化防止剤は、融点が好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃である。融点が100℃以上であると、製膜時にビスフェノール系酸化防止剤がシート表面にブリードアウトするおそれや、ビスフェノール系酸化防止剤の分解による着色のおそれを回避することができる。

[0022] ビスフェノール系酸化防止剤のECTFE樹脂組成物への添加方法としては、ECTFE原料の造粒工程で予め添加してもよいし、ECTFE樹脂組成物のシートを製造する工程で、未添加のECTFE原料と熔融混合しながら添加してもよい。

ビスフェノール系酸化防止剤のECTFE樹脂組成物への添加量は、本発明において特に限定されないが、好ましくは0.01～1.0質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%である。1.0質量%以下であると、ECTFE樹脂組成物の黄変を抑えかつ透明性が低下し過ぎること防ぐことができる。0.01質量%以上であると、十分な酸性ガス低減効果が得られる。

[0023] また、本発明のECTFE樹脂組成物は、リン系酸化防止剤を更に含有することができる。ビスフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤は、樹脂の酸化防止機構が異なるため、それらを併用することが酸性ガス発生量低減の観点からより好ましい。

[0024] リン系酸化防止剤は、本発明において特に限定されないが、例えば、分子構造内に3価の有機リン骨格を有するものがある。また、酸化防止剤の中には、分子構造内に3価の有機リン骨格に加えてフェノール骨格を有するものがあるが、ここでは、便宜上、リン系酸化防止剤に分類する。

なお、本発明に用いるリン系酸化防止剤は、骨格の単位数を特に制限するものではない。

[0025] リン系酸化防止剤は、例えば垂リン酸エステル系酸化防止剤が挙げられる。このうち、特に、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メ

チルフェノキシ) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ [5, 5] ウンデカン、6- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサフォスフェリン、亜リン酸トリス (2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)、3, 9-ビス (オクタデシルオキシ) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ [5, 5] ウンデカン、亜リン酸トリス (4-ノニルフェニル)、亜リン酸ジフェニル (2-エチルヘキシル)、ジフェニルイソデシルホスファイト等が好ましい。

なお、リン系酸化防止剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0026] 特に、3, 9-ビス (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ) - 2, 4, 8, 10-テトラオキサ-3, 9-ジフォスファスピロ [5, 5] ウンデカンを用いると、酸性ガス発生量の低減、高透明性、酸化防止剤の耐熱性、耐候性、黄変のし難さに優れる。

また、特に、6- [3- (3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロポキシ] - 2, 4, 8, 10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ [d, f] [1, 3, 2] ジオキサフォスフェリンを用いると、黄変のし難さに優れ、かつ酸性ガス発生量低減効果と高透明性とを両立することができる。

[0027] 本発明で使用するリン系酸化防止剤は、融点が好ましくは100℃以上、より好ましくは150℃である。融点が100℃以上であると、製膜時にリン系酸化防止剤がシート表面にブリードアウトするおそれや、リン系酸化防止剤の分解による着色のおそれを回避することができる。

[0028] リン系酸化防止剤のECTFE樹脂組成物への添加方法としては、ECTFE原料の造粒工程で予め添加してもよいし、ECTFE樹脂組成物のシートを製造する工程で、未添加のECTFE原料と熔融混合しながら添加してもよい。

本発明で使用するリン系酸化防止剤の添加量としては、本発明において特に限定されないが、好ましくは0.01～1.0質量%、より好ましくは0.01～0.5質量%である。1.0質量%以下であると、ECTFE樹脂組成物の黄変を抑えかつ透明性が低下し過ぎることを防ぐことができる。0.01質量%以上であると、十分な酸性ガス低減効果が得られる。

[0029] 更に、本発明のECTFE樹脂組成物は、必要に応じて公知の熱安定剤や安定化助剤等を含有してもよい。熱安定剤としては、有機イオウ系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、ヒドロキシアミン、有機スズ化合物、 β -ジケトンなどが挙げられる。

なお、熱安定剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0030] 熱安定剤、安定化助剤等のECTFE樹脂組成物への添加方法としては、ECTFE原料の造粒工程で予め添加してもよいし、ECTFE樹脂組成物のシートを製造する工程で、未添加のECTFE原料と熔融混合しながら添加してもよい。

熱安定剤、安定化助剤の添加量としては、総量として0.01～1.0質量%とすることができる。1.0質量%以下であると、ECTFE樹脂組成物の透明性が低下し過ぎることを防ぐことができる。0.01質量%以上であると、十分な酸性ガス低減効果が得られる。

[0031] 本発明のECTFE樹脂組成物は、透明性、色調、光沢性、耐熱性、耐候性、黄変のし難さ及びシート外観等を、実用上損なわない範囲で、可塑剤、滑剤、帯電防止剤、防曇剤、流滴剤、親水剤及び撥液剤等を添加することができる。添加方法としては、樹脂組成物を混練する際に添加してもよいし、ECTFE樹脂組成物からシートを製造した後、シート表面に塗布してもよい。

[0032] また、本発明のECTFE樹脂組成物は、黄変のし難さ及び透明性を損なわない範囲で、必要に応じ顔料を添加することができる。好適な顔料としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛等の金属酸化物、炭酸カルシウム等の炭

酸金属塩、シリカ、カーボンブラック、アセチレンブラック、クロムイエロー、フタロシアニンブルー及びフタロシアニングリーン等が挙げられるが、特に限定されない。

[0033] なお、本発明のECTFE樹脂組成物は、金属石鹼等の受酸剤を含まないことが好ましい。受酸剤を含むと、ECTFE樹脂組成物を高温条件下で押出成形等を行ったときに、顕著に酸性ガスの発生を抑制できるが、ECTFE樹脂組成物の耐候性や意匠性が低下することがある。

[0034] <シート製造方法>

本発明のECTFE樹脂組成物は、様々な形状に成形することができる。ここでは、シートの製造方法について述べる。

[0035] シートの製造方法としては、公知の方法を用いることができるが、例えば、押出機とフィードブロックダイ又はマルチマニホールダイ等の各種Tダイを用いた熔融押出し法等により成形する方法が挙げられる。押出機としては、単軸スクリー型、二軸スクリー型、タンデム型等が一般的なものとして使用できるが、押出機系内における樹脂の滞留を防止する点で、単軸スクリー型押出機が好ましい。

[0036] 前記単軸押出機に使用するスクリー形状としては、過度なせん断発熱を伴わない構成であれば、特に限定されないが、過剰なせん断をかけずに熔融押出しする上で、フルフライトスクリーがより好ましい。

[0037] 前記スクリーの圧縮比の範囲は、好ましくは1.8～3.0、より好ましくは2.1～2.7である。1.8を下回ると、ECTFEが十分に可塑化されず、一部の樹脂が未熔融物のままスクリーンメッシュに捕捉され、目が詰まる事で樹脂圧が上がり易くなる他、シート中にも未熔融物が欠点として混入することがある。3.0を上回ると、過剰なせん断発熱により、酸性ガス発生量が多くなり過ぎてしまうことがある。

[0038] 前記押出機のスクリー長(L)とスクリー(バレル)径の比(L/D)は、ECTFEの可塑化に必要十分なL/Dを備えた押出機であれば、特に限定されないが、好ましくは20～40、より好ましくは25～35であ

る。L/Dが20を下回ると、樹脂がスクリー領域で十分可塑化しきらず、未熔融物が発生し、欠点としてシート中に混入することがある。L/Dが40を超えると、過剰なせん断を与え易くなり、酸性ガス発生量の増加に繋がることもある。

[0039] 押出機のスクリー先端と前記Tダイとの間には、ブレーカープレートを用意する。ブレーカープレートの開口率は好ましくは40～60%、より好ましくは42～58%である。ブレーカープレートの開口率を40%以上とすることで、樹脂への背圧を抑え樹脂の押出機内の滞留を抑えることができる。また、開口率を60%以下とすることで、シートの欠点数を長時間に渡り、安定的に低く保つことが可能となる。

なお、開口率とは押出機の樹脂流通部に露出する部分を基準とし、樹脂貫通孔も含めた全体の面積に対して、樹脂貫通孔が形成された部分の面積を意味する。

[0040] ブレーカープレートの樹脂貫通口径は、好ましくは3.7～7.0mmである。樹脂貫通口径を3.7mm以上とすることで、樹脂への背圧を抑え樹脂の押出機内の滞留を抑えることができる。また7.0mm以下とすることで、シートの欠点数を長時間に渡り、安定的に低く保つことが可能となる。

[0041] ブレーカープレートに配置されたスクリーンメッシュは、目開きが異なる2枚以上のスクリーンメッシュを組み合わせることが好ましい。スクリーンメッシュは、目開きが同じスクリーンメッシュを併用することもできる。一般には樹脂流通部の上流側（スクリー近傍側）から下流側（ブレーカープレート開口側）に向かい、目開きの大きいスクリーンメッシュ、目開きの小さいスクリーンメッシュの順に配置することが好ましい。更に、目開きが最少のメッシュの下流には、樹脂圧力によるメッシュの破れを防止する目的で、当該メッシュより粗いメッシュを配置することが好ましい。本発明のECTFE樹脂組成物のシート製造では、スクリーンメッシュの最小の目開きは、好ましくは0.03～0.2mm、より好ましくは0.03～0.15mmである。スクリーンメッシュの最小の目開きを0.03mm以上とするこ

とで、樹脂の剪断発熱による劣化を抑制することができる。また、スクリーンメッシュの最小の目開きを0.2 mm以下とすることで、樹脂中に混入するコンタミネーション、原料の劣化物等を低減することができる。

目開きの大きいスクリーンメッシュは、粗大な欠点を取り除く役割を担い、目開きは、好ましくは0.15～0.6 mmである。更に、スクリーンメッシュが樹脂圧により破けるのを防ぐ目的で、目開きが最小のスクリーンメッシュの下流側に、それより目開きが大きい粗いスクリーンメッシュを導入してもよい。前記スクリーンメッシュの配置位置としては、スクリー先端部から10～100 mm下流側に設置されることが好ましい。

[0042] シート製造に用いるTダイの流路は、樹脂が滞留し難い仕様であれば、その形状において特に限定されないが、好適に使用することが可能な例として、コートハンガーダイが挙げられる。樹脂の吐出方向としては、水平方向に横出しする形態と水平方向に直行する方向に下出しする形態が主なものとして挙げられるが、どちらの形態も好適に用いることができる。

[0043] シート製造に係る押出機の温度設定は、ECTFE原料の種類と流動性によって様々であるが、押出機下流部において、好ましくは220～300℃、より好ましくは230～290℃である。220℃を下回ると、十分に樹脂を可塑化させることが困難なことがあり、300℃を上回ると過剰な加熱により酸性ガスの発生量が高くなり過ぎることがある。

[0044] こうしてTダイより押し出されたシートは、直ぐにダイスに近接した冷却ロールに接触し、冷却されながら引き取られることにより、冷却される。ECTFEは結晶性樹脂であることから、優れた透明性を発現する上で、熔融状態から結晶化が進行する前に冷却ロールで急冷させることが好ましい。Tダイの出口とシートが冷却ロールに接触する点を最短距離で結んだ距離は、好ましくは150 mm以下、より好ましくは100 mm以下である。200 mmを上回ると、必要以上に結晶化が進行し、シートの透明性が低下することがある。

[0045] 冷却ロールによる冷却方式としては、ハードクロムメッキ等の硬質表面の

ロール2本を、任意のシート厚みを得るのに適した隙間を設け、その間にシート状の熔融樹脂を接触させながら引き取ることで冷却する方法、前記硬質表面のロールとシリコン等のゴムロールを圧着させ、その間にシート状の熔融樹脂を接触させながら引き取ることで冷却する方法のいずれも用いることができる。

[0046] 本発明の樹脂シート製造に用いるロール材料は、特に限定されないが、表面粗さの一つの指標となる最大高さ（ R_y ）が、好ましくは1 μm 以下、より好ましくは0.3 μm 未満である。 R_y が1 μm を上回ると、シート状の熔融樹脂を冷却ロールに接触させた際、ロールの凹凸形状がシート表面に転写し易くなり、外部ヘイズが高くなることがある。

[0047] 前述する冷却ロールの温度は、好ましくは20℃～150℃、より好ましくは50℃～120℃である。20℃を下回ると、ロール表面が結露し易くなり、シート外観を損なう危険性が高くなる他、周囲の雰囲気温度低下に繋がり、優れた透明性が得られ難くなることがある。150℃を上回ると、シートが十分冷却されずにロールに粘着することがある。

[0048] 前述のようにして引き取られたシートは、シート表面に傷を与えない範囲で、適宜ガイドロールを通過し、任意のシート幅にスリットした後、十分冷却された状態で紙管に巻き取られる。紙管の材質については特に限定されないが、ロール保管後に再使用する際の巻き癖が発生し難い径の紙管を適用することが好ましい。

[0049] シートの厚さは、特に限定されないが、好ましくは0.005～1.0 mm、より好ましくは0.01～0.5 mmである。厚みが0.005 mmを下回るとシートが破れ易くなり実用に供せないことがある。厚みが1.0 mmを上回るとシートの透明性が低下し過ぎてしまうことがある。

[0050] なお、本明細書において「シート」とは、一般的に「フィルム」と呼ばれるものを含み、シートは厚め、フィルムは薄めのものを指すにとどまり、「シート」と「フィルム」を明確に区別しない。

[0051] シートの幅は、特に限定されないが、通常300 mm～3000 mmの範

囲が取扱いの点から好ましい。

[0052] <ECTFE樹脂組成物シート>

ECTFE樹脂組成物を主体とする樹脂シートは、例えば、以下の物性を示す：

- 示唆走査熱量分析において、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 23°C から 300°C 迄の昇温過程で得られる結晶融解熱量が 30 J/g 未満、
- JIS K 7105に従い、測定されるヘイズ値が10未満、
- JIS K 7374に従い、入射角 60° で測定される光沢度が100以上。

[0053] 前記結晶融解熱量が 30 J/g 未満であると、シートの結晶性の増加に伴い、透明性の低下を抑えることができる。

[0054] ヘイズメーターによりJIS K 7105に準拠して測定されるシートのヘイズ値は、好ましくは10%未満、より好ましくは5%未満である。ヘイズ値が10%以上では、膜構造物、太陽電池用フロントシートをはじめとした高透明性が求められる用途における意匠性の低下、集光効率の低下に繋がる可能性がある。

[0055] グロスメーターによりJIS K 7374に準拠して測定される光線入射角 60° における光沢度が、好ましくは100以上、より好ましくは120以上である。光沢度が100を下回ると、膜構造物をはじめとする優れた意匠性を求める用途に好適でないことがある。

[0056] 本発明のECTFE樹脂組成物シートは、融点 100°C 以上のビスフェノール系酸化防止剤を、樹脂シート100質量%中に対し0.01～1.0質量%含有する。ビスフェノール系酸化防止剤は、例えば、3,9-ビス[2-[3-(tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカンである。

[0057] また、該シートは、融点 100°C 以上のリン系酸化防止剤を、樹脂シート100質量%中に対し0.01～1.0質量%含有する。リン系酸化防止剤

は、例えば、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェリンである。

[0058] ECTFE樹脂組成物シートは優れた可視光透過性能、意匠性が求められる用途に好適に使用することができる。その中でも特に、建造物として屋根材、外壁材、被覆材等にシートを使用する膜構造物に使用できる。シートは、単味をそのまま膜構造物用シートとして用いることも可能であり、他の基材との積層物として用いることも可能である。また、積層したシート同士の一部を結着させて、結着していない部分のシート間に空気を入れて膨らませ、種々の形状を作ることできる。

[0059] ここで、膜構造物にECTFE樹脂組成物シートを単味で適用する場合、長期間の屋外曝露に耐え得る耐候性能が求められる。

耐候性能を判断する方法としては、例えば、波長300~400nm、強度123mW/cm²の紫外線を照射しながら、(i)温度63℃、相対湿度50%RHの条件下で紫外線を8時間照射、(ii)シャワー20秒、(iii)結露2時間、(iv)シャワー20秒からなるサイクルを200時間繰り返し行う、紫外線照射による老化促進試験が挙げられる。試験方法は、これに限定されないが、屋外で長期間使用する事を反映させた試験であることが好ましい。

本発明のECTFE樹脂組成物シートの耐候性能は、前記紫外線照射による老化促進試験後のヘイズ変化が好ましくは10%未満、より好ましくは5%未満である。

[0060] また、ECTFE樹脂組成物シートは、前記紫外線照射による老化促進試験後におけるシートにおいて、色差計よりJIS K7373に準拠して測定されるシートの黄変度(YI)が、好ましくは4.0未満、より好ましくは2.0未満である。YIが4.0以上であると、巨視的にもシート自身の黄色度が認められることがある他、膜構造物用シートとして使用する際も意匠性の低下に繋がることもある。

[0061] 更に、E C T F E樹脂組成物シートの意匠性は、例えば、シートを隔てた向かい側の像の鮮明さで判断することができる。膜構造物用のシートとして用いる上で、意匠性の好ましい指標の一例としては、シートより1 m離れた観察像の輪郭、及び色合いがぼやけずに視認できるかどうかが挙げられる。

[0062] 更にまた、E C T F E樹脂組成物シートを押出成形等の高温下で製造するときの酸性ガスの発生低減効果は、任意の場所における酸性ガス濃度を測定する装置を用いて確認することができる。装置は、十分な定量精度を有するものであれば、特に限定されない。使用可能な測定装置の一例としては、ガラス管内に酸性ガスの吸収剤が充填され、ガスの定量回収およびそのガス濃度を得られる酸性ガス濃度検知器が挙げられる。

[0063] 前記酸性ガス濃度の測定は、具体的には、前述のE C T F E樹脂組成物のシート製造に用いるTダイのリップから、直線距離で100 mm離れた箇所における酸性ガスの合算濃度を計測することにより行う。酸性ガス濃度は、好ましくは15 ppm未満、より好ましくは10 ppm未満である。15 ppm以上になると、ダイスを含む周辺の設備鋼材に腐食を生じ易くなり、長時間に渡り安定的な生産に供することができないことがある。

[0064] <膜構造物>

本発明のE C T F E樹脂組成物を成形して得られたシートは、高い透明性と耐候性、難燃性を実現し、意匠性に優れ、膜構造物に好適に使用することができる。

膜構造物には、例えば、プール、アスレチック、サッカースタジアム、ベースボールスタジアム、体育館等のスポーツ施設、自動車、船、空港、駅、高速道路、歩道、バスターミナル、バスおよびタクシー乗り場、カーポート、倉庫、集会場、展示場、養殖施設、園芸施設等の屋根材、外壁材、被覆材等が挙げられる。

なお、前記E C T F E樹脂組成物を成形して得られたシートは、透明性、色調、光沢性、耐熱性、耐候性、黄変のし難さ及びシート外観等を実用上損なわない範囲で、印刷等を施してもよい。印刷方法としては、予め、コロナ

処理、プラズマ処理を印刷面に施した E C T F E 樹脂組成物のシートの表面に、グラビア印刷、フレキソ印刷、オフセット印刷等の、目的と用途の適性にあった印刷方法を選択し、印刷を行う方法が挙げられる。

印刷を施すことにより、シートや膜構造物に審美性等を付与することができる。

[0065] <太陽電池用途>

本発明の E C T F E 樹脂組成物を成形して得られたシートは、高い透明性と耐候性と共に、高い難燃性を有しているため、太陽電池部材として、具体的には太陽電池のフロントシートやバックシートとして好適に使用できる。本シートは、例えば、特開 2 0 1 3 - 1 4 5 8 0 7 号公報、特開 2 0 1 2 - 2 5 4 5 2 9 号公報、特開 2 0 0 0 - 2 9 4 8 1 3 号公報に記載のフロントシートやバックシートに、適用することが可能である。特に従来のガラスを代替するフロントシートとして、アモルファスシリコン系や化合物系、その他薄膜系太陽電池に適用した場合、耐候性とフレキシブル性を併せ有する太陽電池を提供できる。

[0066] <農業用フィルム>

本発明の E C T F E 樹脂組成物を成形して得られたシートは、高い透明性、耐候性、難燃性だけでなく、農業用大型グリーンハウス、パイプハウスを含めた園芸施設全般に展張可能な柔軟性及び自然災害に対して強い耐久性を有しているため、農業用フィルムとして有用であると考えられる。具体的には、特開平 1 1 - 3 3 5 4 2 2 号公報、特開平 1 1 - 3 4 3 3 1 6 号公報、WO 2 0 1 0 / 0 9 2 9 9 0 号パンフレット、特表 2 0 1 3 - 5 2 3 4 9 0 号公報に記載の農業用フィルムとして本発明のシートは有用である。

実施例

[0067] 以下に実施例をもって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら制限されるものではない。

[0068] <原料>

本実施例及び比較例に使用した原料を以下に示す。

(ECTFE)

Solvay社製 “Halar ECTFE 700HC”

融点202℃, MFR 9.0g/10min

(ASTM D1238 275℃/2.16kg荷重)

[0069] (酸化防止剤)

ビスフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤は以下の表1に示す市販品を使用した。

[0070] [表1]

安定剤	製品名	物質名
ビスフェノール系 酸化防止剤	住友化学社 スミライザーGA80	3,9-ビス[2-[3-(tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン
	大内新興化学社 ノラックスNS-30	4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)
	三菱化学社 ビスフェノールA	2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン
リン系 酸化防止剤	住友化学社 スミライザーGP	6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェリン
	ADEKA社 アデカスタブPEP-36	3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジフォスファスピロ[5,5]ウンデカン
	豊通ケミプラス社 IRGAFOS168	亜りん酸トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)
フェノール系 酸化防止剤	ADEKA社 アデカスタブAO-40	4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)

[0071] (受酸剤)

比較例で用いた受酸剤は以下のとおりである。

- ・受酸剤：協和化学工業社製 キョーワマグMF-150
- ・受酸剤：協和化学工業社製 DHT-4C
- ・受酸剤：協和化学工業社製 アルカマイザーP93

[0072] <実施例1>

ECTFE原料“700HC”100質量%に対し、住友化学社製スミライザーGA80を0.2質量%予備混合した後、フルフライトスクリュウ（圧縮比2.3）の50mm単軸押出機（L/D=25）を用い、250℃で溶融混合しストランド状に押出した後、冷却し、ペレタイザーで均一に混合されたペレットを作製した。溶融混合したペレットは、前述する方法で、厚み0.25mmのシートを得た。

[0073] シート製膜は以下のようにして行った。

まず、前述のE C T F E と酸化防止剤とを溶融混合したペレットを、65 mmの単軸押出機（GMエンジニアリング社製、L/D=25）で、圧縮比2.3のフルフライトスクリーを用い、十分な可塑化が可能な押出機の設定温度で、溶融混練した後、コートハンガー方式のTダイ（シート幅1160 mm、下方吐出方式）を用いて作製し、溶融樹脂シートを得た。

[0074] 次に、熱媒温度70℃にコントロールしたハードクロムメッキ（Ry：0.2 s）を施した硬質ロールとシリコンゴムロール（持田商工株式会社製 MWミラーロール）との圧着点（Tダイ吐出口との直線距離100 mmに設定）に接触する形で引き取った後、常温まで冷却し紙管に巻き取り、樹脂シートを得た。

[0075] <実施例2～20、比較例1～5、参考例1～6>

前記実施例1の方法に従い、シートを作製した。実施例で使用了各原料、添加量を下記表3～5に示す。また、比較例、参考例で用いた各原料、添加量を、それぞれ下記表6、7に示す。更に、シート評価、耐候性評価についても、下記表3～5、及び表6、7に示した。

[0076] <シート評価>

（ヘイズ）

樹脂シートの透明性は、JIS K7105に従い、日本電色工業株式会社製 ヘイズ Meter “NDH7000” を使用し、測定したヘイズ値をもとに、以下の基準に従い判定した。なお、測定に際しては、樹脂シートから任意の5点より切り出した試料を用い、その算術平均値を採用した。下記表2の基準で評価した。

[0077] （酸性ガス濃度の測定）

株式会社GASTEC社製検知管式気体測定器GV-100Sを用い、光明理化学工業株式会社製 北川式ガス検知管を使用し、Tダイ中央部より10 cm上部の酸性ガス濃度を測定した。得られた測定値は、下記表2の基準で性能を判定した。

[0078] <耐候性の評価>

(試験方法)

樹脂シートの耐候性試験は、超促進耐候性試験機（ダイプラ・ウィンテス社製、メタルウェザーKW-R5TP）を用い、波長300～400nm、強度123mW/cm²の紫外線を照射しながら、（i）温度63℃、相対湿度50%RHの条件下で紫外線を8時間照射、（ii）シャワー20秒、（iii）結露2時間、（iv）シャワー20秒からなるサイクルを200時間繰り返し行うことにより評価した。JIS K7105に従い、日本電色工業株式会社製ヘイズMeter“NDH7000”を使用し、全光線透過率、ヘイズを測定した。計測したヘイズ値について、下記の表2の基準で性能を判定した。

[0079] (黄変度の評価)

樹脂シートの耐候性試験は、スガ試験機社製Colour Cute iを使用し、黄変度YI値を測定した。計測したYI値については、下記の表2の基準で性能を判定した。

[0080] (意匠性の評価)

樹脂シートの意匠性は、シートを水平方向に対し垂直に立てた後、シートより1m先に赤色の円を描いた紙を設置し、非観察体とシートを隔てて逆方向に1m離れた位置からその像の視認性を下記の表2の基準に従い判定した。

[0081] [表2]

		A(優)	B(良)	C(可)	D(不可)
シート評価	HAZE	3.0%未満	3.0%以上5.0%未満	5.0%以上10%未満	10%以上
	酸性ガス濃度	5ppm未満	5ppm以上10ppm未満	10ppm以上15ppm未満	15ppm以上
耐候性評価	HAZE	3.0%未満	3.0%以上5.0%未満	5.0%以上10%未満	10%以上
	YI	1.5未満	1.5以上2.0未満	2.0以上4.0未満	4.0以上
意匠性		円の境界線が明瞭であり、且つ色調変化無く、鮮明に視認できる	円の境界線がやや不明瞭であるが、色調変化無く、概ね鮮明に視認できる	円の境界線がやや不明瞭であり、色調変化も認められる	円の境界線が不明瞭であり、色調変化も認められる

[0082]

[表3]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ビスフェノール系 酸化防止剤	化合物	住友化学社製 スミライザーGA80	住友化学社製 スミライザーGA80	住友化学社製 スミライザーGA80	住友化学社製 スミライザーGA80	大内新興化学社製 ノラックスNS-30	大内新興化学社製 ノラックスNS-30
	添加量(%)	0.01	0.5	1	1.2	0.1	1
リン系 酸化防止剤	化合物	—	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—	—
受酸剤	化合物	—	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—	—
シート評価	HAZE(%)	0.9	1.9	2.2	4.1	1.5	3
	判定	A	A	A	B	A	B
	シート成形時の 酸性ガス濃度	12	6	7.5	5	13	9
	判定	C	B	B	B	C	B
耐候性評価	HAZE(%)	1.2	1.8	2.6	5.1	1.9	3.2
	判定	A	A	A	C	A	B
	YI	3.5	1.7	1.9	2.3	3.6	2.6
	判定	C	B	B	C	C	C
意匠性		C	B	B	C	C	B

[0083] [表4]

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ビスフェノール系 酸化防止剤	化合物	三菱化学社製 ビスフェノールA	三菱化学社製 ビスフェノールA	住友化学社製 スミライザーGA80	住友化学社製 スミライザーGA80	住友化学社製 スミライザーGA80	住友化学社製 スミライザーGA80
	添加量(%)	0.1	1	0.5	0.5	0.5	0.5
リン系 酸化防止剤	化合物	—	—	住友化学社製 スミライザーGP	住友化学社製 スミライザーGP	住友化学社製 スミライザーGP	住友化学社製 スミライザーGP
	添加量(%)	—	—	0.01	0.5	1	1.2
受酸剤	化合物	—	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—	—
シート評価	HAZE(%)	2.2	3.1	2	0.9	1	7.5
	判定	A	B	A	A	A	C
	シート成形時の酸性 ガス濃度	9	8	6	3	2.5	3
	判定	B	B	B	A	A	A
耐候性評価	HAZE(%)	2.8	3.6	2	1.2	1.5	10.4
	判定	A	B	B	A	A	D
	YI	2.6	1.4	1.9	1.6	1.4	2
	判定	C	B	B	B	A	C
意匠性		B	B	B	A	A	C

[0084] [表5]

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
ビスフェノール系 酸化防止剤	化合物	大内新興化学社製 ノラックスNS-30	三菱化学社製 ビスフェノールA	住友化学社製 スミライザーGA80	大内新興化学社製 ノラックスNS-30	三菱化学社製 ビスフェノールA	住友化学社製 スミライザーGA80	大内新興化学社製 ノラックスNS-30	三菱化学社製 ビスフェノールA
	添加量(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
リン系 酸化防止剤	化合物	住友化学社製 スミライザーGP	住友化学社製 スミライザーGP	ADEKA社製 アデカスタブPEP-38	ADEKA社製 アデカスタブPEP-38	ADEKA社製 アデカスタブPEP-38	豊通ケミプラス社製 IRGAPOS168	豊通ケミプラス社製 IRGAPOS168	豊通ケミプラス社製 IRGAPOS168
	添加量(%)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
受酸剤	化合物	—	—	—	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—	—	—	—
シート評価	HAZE(%)	1.9	2.1	1	2.5	1.3	3	7.2	4
	判定	A	A	A	A	A	B	C	B
	シート成形時の 酸性ガス濃度	2	3	12	4	9	11	3	9
	判定	A	A	C	A	B	C	A	B
耐候性評価	HAZE(%)	2.4	1.6	2.3	3.6	2	3.5	7.9	5.2
	判定	A	A	A	B	A	B	C	C
	YI	0.2	1.9	1.8	1	1.9	1.9	0.9	2
	判定	A	B	B	A	B	B	A	C
意匠性		A	A	B	A	B	C	B	B

[0085]

[表6]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ビスフェノール系 酸化防止剤	化合物	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—
リン系 酸化防止剤	化合物	住友化学社製 スミライザーGP	ADEKA社製 アデカスタブPEP-36	豊通ケミプラス社製 IRGAFOSI 68	—	—
	添加量(%)	0.5	0.5	0.5	—	—
受酸剤	化合物	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—
フェノール系 酸化防止剤	化合物	—	—	—	ADEKA社製 アデカスタブAO-40	—
	添加量(%)	—	—	—	0.5	—
シート評価	HAZE(%)	6.7	9.7	7.5	7	1.5
	判定	C	C	C	B	A
	シート成形時の 酸性ガス濃度	8	7.5	13	12	13
	判定	B	B	C	C	C
耐候性評価	HAZE(%)	12	8.9	13	14.5	40.1
	判定	D	C	D	D	D
	YI	3.9	4.8	5.1	4.2	3.9
	判定	C	D	D	D	C
	意匠性	D	D	D	D	D

[0086] [表7]

		参考例1	参考例2	参考例3	参考例4	参考例5	参考例6
ビスフェノール系 酸化防止剤	化合物	住友化学社製 スミライザーGA80	大内新興化学社製 ノラックスNS-30	三菱化学社製 ビスフェノールA	住友化学社製 スミライザーGA80	大内新興化学社製 ノラックスNS-30	三菱化学社製 ビスフェノールA
	添加量(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
リン系 酸化防止剤	化合物	—	—	—	住友化学社製 スミライザーGP	ADEKA社製 アデカスタブPEP-36	豊通ケミプラス社製 IRGAFOSI 68
	添加量(%)	—	—	—	0.2	0.2	0.2
受酸剤	化合物	【酸化マグネシウム】 協和化学工業社製 キョーワマグ8	【合成ハイドロタルサイト】 協和化学工業社製 DHT-4A#	【合成ハイドロタルサイト】 協和化学工業社製 アルカマイザーP93	【酸化マグネシウム】 協和化学工業社製 キョーワマグ8	【合成ハイドロタルサイト】 協和化学工業社製 DHT-4A#	【合成ハイドロタルサイト】 協和化学工業社製 アルカマイザーP93
	添加量(%)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
フェノール系 酸化防止剤	化合物	—	—	—	—	—	—
	添加量(%)	—	—	—	—	—	—
シート評価	HAZE(%)	11	10.4	21.2	14	15	19
	判定	D	D	D	D	D	D
	シート成形時の 酸性ガス濃度	0.5	0	0	0	0.5	0
	判定	A	A	A	A	A	A
耐候性評価	HAZE(%)	18	16	35	16	21	25
	判定	D	D	D	D	D	D
	YI	3.8	4.2	4.5	3.2	3.5	4.7
	判定	C	D	D	C	C	D
	意匠性	D	D	D	D	D	D

[0087] 実施例1～8の結果から、ビスフェノール系酸化防止剤をECTFEに添加することにより、透明性に優れ、耐候性評価における黄変（YI）の抑制及び／又はシート形成時の酸性ガス濃度の低減効果が認められた。

また、実施例9～20の結果から、ビスフェノール系酸化防止剤に加えてリン系酸化防止剤も添加することにより、透明性に優れ、耐候性評価における黄変抑制及び／又はシート評価における酸性ガス濃度の低減効果が認めら

れた。

更に、実施例 1 ～ 20 にわたって、3 種類のビスフェノール系酸化防止剤、3 種類のリン系酸化防止剤を用いて評価を行ったが、種々の組み合わせで良好な結果が得られることが分かった。

[0088] 比較例 1 ～ 3 の結果から、リン系酸化防止剤の添加のみでは、酸性ガス濃度の低減効果は見られるものの、リン系酸化防止剤の種類によっては、比較例 2 及び 3 のように、十分な黄変抑制効果が得られないことが分かった。

また、比較例 4 において、ビスフェノール系酸化防止剤の代わりにフェノール系酸化防止剤を ECTFE に添加したところ、酸性ガス濃度低減効果は見られたものの、十分に黄変抑制できず、意匠性も低いことが分かった。

また、比較例 5 において、ビスフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、受酸剤のいずれも添加しなかったところ、耐候性評価での透明性が著しく悪く、本発明の膜構造物に適さないシートであることが分かった。

[0089] 参考例 1 ～ 3 のビスフェノール系酸化防止剤と受酸剤とを添加したもの、参考例 4 ～ 6 のビスフェノール系酸化防止剤とリン系酸化防止剤と受酸剤とを添加したものでは、いずれも十分な酸性ガス濃度低減効果があった。しかし、黄変抑制効果は、ビスフェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤又は受酸剤の種類によって多少変化した。

[0090] 本発明の樹脂シートは、優れた透明性を損なうことなく、高温使用時ににおける酸性ガス濃度を低減できることが分かった。更に、耐候性試験後においても優れた透明性、耐黄変性が保持され、意匠性にも優れることから、長期間、屋外に曝される膜構造物用途においても好適に使用することができる。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明の樹脂組成物は、膜構造物の他に、太陽電池モジュール、特に太陽電池のフロントシート又はバックシート用フィルム、農業用フィルム等の用途にも適用できる。

請求の範囲

- [請求項1] ビスフェノール系酸化防止剤が含まれる、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ビスフェノール系酸化防止剤は0.01～1.0質量%の範囲で含まれる、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ビスフェノール系酸化防止剤は、アルキル置換ビスフェノール系酸化防止剤である、請求項1又は2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記ビスフェノール系酸化防止剤は、3,9-ビス[2-[3-(tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]]-1,1-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)及び2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンから少なくとも1種類選択される、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] リン系酸化防止剤が含まれる、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記リン系酸化防止剤は0.01～1.0質量%の範囲で含まれる、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記リン系酸化防止剤は、亜リン酸エステル系酸化防止剤である、請求項5又は6に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記リン系酸化防止剤は、6-[3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロポキシ]-2,4,8,10-テトラ-tert-ブチルジベンゾ[d,f][1,3,2]ジオキサフォスフェリン、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジフォスファスピロ[5,5]ウンデカン、3,9-ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノキシ)-2,4,8,10-テトラオキサ-3,9-ジフォスファスピロ[5,5]ウンデカン

及び亜リン酸トリス（２，４－ジ－*t e r t*－ブチルフェニル）の少なくとも１種類選択される、請求項５～７のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項９] 受酸剤が含まれていない、請求項１～８のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項１０] シート状である、請求項１～９のいずれか１項に記載の樹脂組成物。

[請求項１１] 請求項１～１０のいずれかに記載の樹脂組成物が用いられた、膜構造物。

[請求項１２] 請求項１から１０のいずれか１項に記載の樹脂組成物が、屋根材、外壁材又は被覆材として用いられた、建造物。

[請求項１３] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の樹脂組成物が用いられた、太陽電池用フロントシートまたはバックシート。

[請求項１４] 請求項１～１０のいずれか１項に記載の樹脂組成物が用いられた、農業用フィルム。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036078

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C08L23/08 (2006.01) i, C08K5/13 (2006.01) i, C08K5/49 (2006.01) i,
C08L27/12 (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)

Int.Cl. C08L23/08, C08K5/13, C08K5/49, C08L27/12, C08F14/00-14/28,
C08F214/00-214/28

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2017
Registered utility model specifications of Japan	1996-2017
Published registered utility model specifications of Japan	1994-2017

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 47-033137 A (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) 17 November 1972, claims, table 3 (Family: none)	1-3, 5-6, 9-14 4, 7-8
X A	JP 53-074552 A (ALLIED CHEMICAL CORPORATION) 03 July 1978, claims, table I & US 4070341 A (claims, table I)	1-3, 5-6, 9-14 4, 7-8

☒ 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

"I" 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
15 November 2017 (15.11.2017)

Date of mailing of the international search report
28 November 2017 (28.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/036078

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 07-316375 A (AUSIMONT USA, INC.) 05 December 1995, entire text & EP 683204 A2, (whole document) & ES 2131233 T & AT 178342 T	1-14
A	JP 2016-518512 A (SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.) 23 June 2016, (whole document) & US 2016/0102199 A1, entire text & WO 2014/187758 A1 & EP 2999745 A1 & CN 105658724 A	1-14
A	JP 2004-031445 A (DU PONT MITSUI POLYCHEMICALS CO., LTD.) 29 January 2004, entire text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L23/08(2006.01)i, C08K5/13(2006.01)i, C08K5/49(2006.01)i, C08L27/12(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. C08L23/08, C08K5/13, C08K5/49, C08L27/12, C08F14/00-14/28, C08F214/00-214/28

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 47-033137 A (アライド・ケミカル・コーポレーション) 1972.11.17, 特許請求の範囲、表3 (ファミリーなし)	1-3, 5-6, 9-14 4, 7-8
X A	JP 53-074552 A (アライド・ケミカル・コーポレーション) 1978.07.03, 特許請求の範囲、表I & US 4070341 A (Claims, tableI)	1-3, 5-6, 9-14 4, 7-8

☒ 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

15.11.2017

国際調査報告の発送日

28.11.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

柳本 航佑

4 J

5080

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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
A	JP 07-316375 A (アウシモント、ユー．エス．エイ．インコーポレーテッド) 1995.12.05, 全文 & EP 683204 A2 (whole document) & ES 2131233 T & AT 178342 T	1-14
A	JP 2016-518512 A (ソルベイ スペシャルティ ポリマーズ イタリー エス．ピー．エー．) 2016.06.23, 全文 & US 2016/0102199 A1 (whole document) & WO 2014/187758 A1 & EP 2999745 A1 & CN 105658724 A	1-14
A	JP 2004-031445 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2004.01.29, 全文 (ファミリーなし)	1-14