

(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
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/100959 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08G 63/82 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/050085
- (22) 国際出願日: 2010年1月7日(07.01.2010)
- (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 2009-053354 2009年3月6日(06.03.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋紡績株式会社(TOYO BOSEKI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 池畠 良知(IKEHATA, Yoshitomo) [JP/JP]; 〒9140047 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 敦賀事業所内 Fukui (JP). 稲垣 潤(INAGAKI, Jun) [JP/JP]; 〒9140047 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 敦賀事業所内 Fukui (JP). 伊藤 勝也(ITO, Katsuya) [JP/JP]; 〒9140047 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社 敦賀事業所内 Fukui (JP). 大橋英人(OHASHI, Hideto) [JP/JP]; 〒9140047 福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社

敦賀事業所内 Fukui (JP). 澤崎 真治(SAWAZAKI, Shinji) [JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号 東洋紡績株式会社 本社内 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, 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, 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.

- (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), ユーロシヤ(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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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))



WO 2010/100959 A1

(54) Title: POLYESTER FILM FOR SOLAR CELL, AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 太陽電池用ポリエステルフィルムおよびその製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a polyester film for solar cells, which has excellent hydrolysis resistance and excellent long-term thermal stability. Specifically disclosed is a polyester film comprising, as the main component, a polyester that is polymerized using a polycondensation catalyst comprising aluminum and/or a compound thereof and a phosphorus compound having an aromatic group in the molecule. In the polyester film, the concentration of carboxyl termini is 25 eq/ton or less relative to the amount of the polyester. The film has an intrinsic viscosity (IV) of 0.60 to 0.90 dl/g.

(57) 要約: 【課題】耐加水分解性、長期熱安定性に優れた太陽電池用ポリエステルフィルムを提供する。
【解決手段】アルミニウム及び／又はその化合物と、芳香族基を分子内に有するリン系化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し25 eq/ton以下であり、フィルムの固有粘度(IV)が0.60~0.90 dl/gであることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルム。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用ポリエステルフィルムおよびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池裏面封止シート、太陽電池保護シートなど太陽電池構成材料に好適な太陽電池用ポリエステルフィルムに関し、さらに詳しくは耐加水分解性、長期熱安定性に優れた太陽電池用ポリエステルフィルムに関する。

背景技術

- [0002] 近年、次世代のクリーンエネルギー源として太陽電池が注目を集めている。太陽電池モジュールは、太陽電池モジュールの裏面を封止する太陽電池裏面封止シートや表面保護シートなどの構成部材が使用され、これら構成部材には基材フィルムが用いられる。屋外で使用される太陽電池は長期にわたり使用されるため、これら構成部材も自然環境に対する耐久性が求められる。このような構成部材、例えば太陽電池裏面封止用のベースフィルムとしては、フッ素系フィルム、ポリエチレン系フィルム、あるいはポリエステル系フィルムが用いられる。（特許文献 1、2）
- [0003] なかでもポリエステル系フィルムとしては、種々の耐久性に改良がなされたものが提案されている。（特許文献 3、4、5、6、7、8、9）

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特開平 1 1－2 6 1 0 8 5 号公報
特許文献2：特開 2 0 0 0－1 1 4 5 6 5 号公報
特許文献3：特開 2 0 0 2－1 3 4 7 7 0 号公報
特許文献4：特開 2 0 0 2－2 6 3 5 4 号公報
特許文献5：特開 2 0 0 6－2 7 0 0 2 5 号公報
特許文献6：特開 2 0 0 7－1 5 0 0 8 4 号公報

特許文献7：特開2007-204538号公報

特許文献8：特開2008-311680号公報

特許文献9：特開2007-7885号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 従来、太陽電池用ポリエステルフィルムの耐久性としては、耐加水分解の向上が行なわれており、たとえば上記提案により耐加水分解性の向上した太陽電池用ポリエステルフィルムが提供されている。しかしながら、近年、太陽電池は従来の屋根置きから、砂漠地域など大規模な太陽光発電所での設置へと発展している。このような環境では日照時間が長く、長期に高温に曝されることとなる。さらに、太陽電池モジュールは大型化、大出力化しており、大型化による温度上昇や、大出力化による電極・コネクタ部位の温度上昇が生じている。このように長期熱安定性がますます求められる状況においては、従来の耐加水分解性による改善だけでは、十分な耐久性を奏し得ないと考えられた。

[0006] 一方、上記提案ではポリエステルの耐加水分解性を高めるために、フィルム樹脂のカルボキシル末端濃度（酸価）を低く抑えることが行われている（特許文献6、7）。また、劣化がある程度進んでも、物性を大きく低下させないために、分子量が比較的高い（IVが比較例高い）ポリエステルが用いられている（特許文献3、4、5、8）。フィルム樹脂のカルボキシル末端濃度を低く抑えるためには、原料となる樹脂のカルボキシル末端濃度を低いものにするだけでなく、フィルム製造過程でのカルボキシル末端濃度の上昇を抑制することが望ましい。フィルム製造過程で生じるカルボキシル末端濃度の上昇の要因のひとつとしては、溶融工程での熱分解が挙げられる。しかしながら、高い分子量の樹脂を用いると、押出し機において剪断発熱が生じ溶融温度が上昇する場合があった。また、熱分解を抑制する為に、溶融温度を低く設定すると、特に高い分子量の樹脂では吐出量が低下し、生産性が低下する場合があった。そのため、高い生産性を維持したまま、カルボキシル

末端濃度（酸価）が低く、かつ分子量が比較的高いフィルムを製造する方法が望まれていた。

[0007] 本発明の目的は、上記課題に鑑み、耐加水分解性と長期熱安定性を有する太陽電池用ポリエステルフィルムを提供するものである。また、本発明の目的は、生産性が高い太陽電池用ポリエステルの製造方法を提供するものである。

課題を解決するための手段

[0008] 本願発明者は、上記課題を解決するため、鋭意検討を行なった結果、ポリエステルの触媒種が熱劣化に影響を及ぼすことを感知し、特定の重合触媒により重合したポリエステルを用いることで、太陽電池用ポリエステルフィルムとして優れた耐加水分解性と格段に優れた長期熱安定性を発揮し、かつ、高い生産性を維持したまま高い耐久性を有する太陽電池用ポリエステルフィルムを製造できるという驚くべき効果を見出し、本願発明に至ったものである。

[0009] すなわち、本発明は、アルミニウム及び／又はその化合物と、芳香族基を分子内に有するリン系化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、フィルムの固有粘度（ IV ）が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl} / \text{g}$ であることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルムである。

[0010] また、リン化合物のアルミニウム塩を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、フィルムの固有粘度（ IV ）が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl} / \text{g}$ であることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルムである。

[0011] また、前記一般式（5）で表される化合物から選択される少なくとも 1 種を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは、カルボキシル末端濃

度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、フィルムの固有粘度（ IV ）が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl} / \text{g}$ であることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルムである。

- [0012] さらに、ポリエステルチップを押出機において溶融する溶融工程、押出機から溶融樹脂を押出すことにより未延伸フィルムを形成するフィルム化工程、未延伸フィルムの少なくとも一方向に延伸する延伸工程、および、延伸したフィルムを熱処理する熱固定工程を含む太陽電池用ポリエステルフィルムの製造方法において、溶融工程におけるポリエステル樹脂の最高温度が 280°C 以上であって、該ポリエステルチップのカルボキシル末端濃度と該太陽電池用ポリエステルフィルムのカルボキシル末端濃度との差が $6 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることを特徴とする前記いずれかの太陽電池用ポリエステルフィルムの製造方法である。

発明の効果

- [0013] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、耐加水分解性と長期熱安定性に優れる。よって、屋外で使用する太陽電池用部材、例えば、太陽電池裏面封止用のベースフィルムとして有用である。また、本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムの製造方法は高い耐久性を有する太陽電池用ポリエステルを良好な生産性をもって提供することができる。

発明を実施するための形態

- [0014] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムの主たる構成成分であるポリエステルを重合する際に使用する重縮合触媒は、アルミニウム及び／又はその化合物と、芳香族基を分子内に有するリン化合物を含有する触媒、リン化合物のアルミニウム塩を含有する触媒、または前記一般式（5）で表わされる化合物から選択される少なくとも1種を含有する触媒である。
- [0015] 前記アルミニウム及び／又はアルミニウム化合物として、金属アルミニウムのほか、公知のアルミニウム化合物を限定なく使用することができる。
- [0016] アルミニウム化合物としては、具体的には、ギ酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウム、プロピオン酸アルミニウム、蔞酸アル

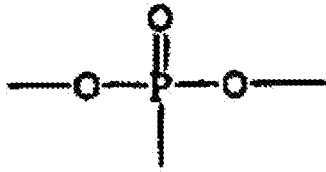
ミニウムなどのカルボン酸塩、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムなどの無機酸塩、アルミニウムメトキサイド、アルミニウムエトキサイド、アルミニウム*iso*-プロポキサイド、アルミニウム*n*-ブトキサイド、アルミニウム*t*-ブトキサイドなどアルミニウムアルコキサイド、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセテート、などのアルミニウムキレート化合物、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物およびこれらの部分加水分解物、酸化アルミニウムなどが挙げられる。これらのうちカルボン酸塩、無機酸塩およびキレート化合物が好ましく、これらの中でもさらに酢酸アルミニウム、塩化アルミニウム、水酸化アルミニウム、水酸化塩化アルミニウムおよびアルミニウムアセチルアセトネートが特に好ましい。

[0017] 前記アルミニウム及び／又はアルミニウム化合物の添加量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して0.001～0.05モル%が好ましく、さらに好ましくは、0.005～0.02モル%である。添加量が0.001モル%未満であると触媒活性が十分に発揮されない場合があり、添加量が0.05モル%以上になると、熱安定性や熱酸化安定性の低下、アルミニウムに起因する異物の発生や着色の増加が問題になる場合が発生する。この様にアルミニウム成分の添加量が少なくても本発明の重合触媒は十分な触媒活性を示す点に大きな特徴を有する。その結果、熱安定性や熱酸化安定性が優れ、アルミニウムに起因する異物や着色を低減することができる。

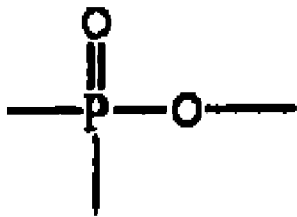
[0018] 前記重縮合触媒を構成するリン化合物としては特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。

[0019] 前記のホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物とは、それぞれ下記式（6）、（7）で表される構造を有する化合物のことである。

[0020] [化6]



[0021] [化7]

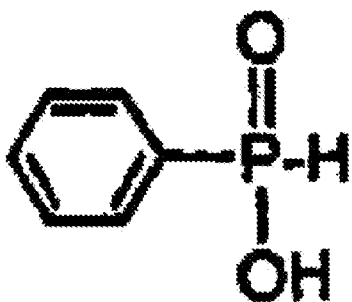


[0022] 前記のホスホン酸系化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルなどが挙げられる。

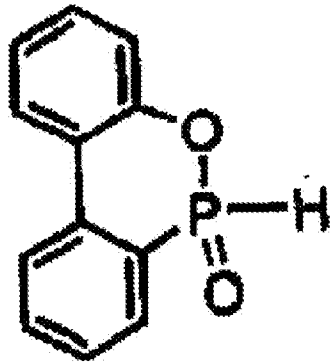
[0023] 前記のホスフィン酸系化合物としては、例えば、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。

[0024] ホスフィン酸系化合物、としては、下記式（８）、（９）で表される化合物を用いることが好ましい。

[0025] [化8]



[0026] [化9]



[0027] 本発明の重縮合触媒においては、前記のリン化合物の中でも、分子中に芳香環構造を有する化合物を用いることが、十分な触媒活性を得るためには必要である。

[0028] また、前記の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、下記一般式（１０）～（１１）で表される化合物を用いると、特に触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0029] [化10]



[0030] [化11]



[0031] （式（１０）～（１１）中、 R^1 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。）

- [0032] 前記の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、上記式（１０）～（１１）中、 R^1 、 R^4 が芳香環構造を有する基である化合物が特に好ましい。
- [0033] 前記の重縮合触媒を構成するリン化合物としては、例えば、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジメチル、フェニルホスホン酸ジエチル、フェニルホスホン酸ジフェニル、ベンジルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチル、ジフェニルホスフィン酸、ジフェニルホスフィン酸メチル、ジフェニルホスフィン酸フェニル、フェニルホスフィン酸、フェニルホスフィン酸メチル、フェニルホスフィン酸フェニルなどが挙げられる。これらのうちで、フェニルホスホン酸ジメチル、ベンジルホスホン酸ジエチルが特に好ましい。
- [0034] 前記のリン化合物の添加量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。
- [0035] 前記の重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、フェノール構造を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、フェノール部を同一分子内に有する、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらの中でも、一種または二種以上のフェノール部を同一分子内に有するホスホン酸系化合物を用いると触媒活性の向上効果が特に大きく好ましい。
- [0036] また、前記の重縮合触媒を構成するフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、下記一般式（１２）、（１３）で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式を用いると特に触媒活性が向上するため好ましい。
- [0037] [化12]



[0038] [化13]

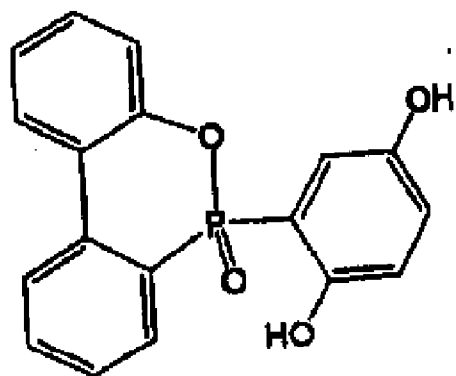


[0039] (式(12)～(13)中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基およびフェノール部を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基などの置換基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造やシクロ R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。)

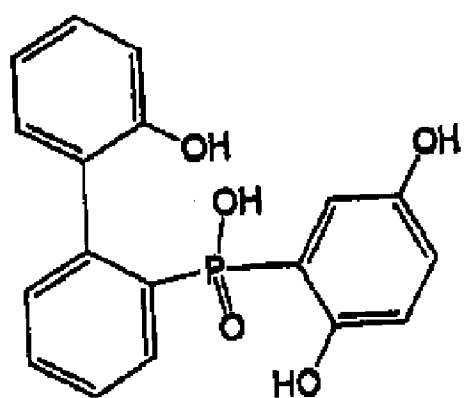
[0040] 前記のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物としては、例えば、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジエチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジフェニル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸メチル、ビス(*p*-ヒドロキシフェニル)ホスフィン酸フェニル、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸フェニル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸メチル、*p*-ヒドロキシフェニルホスフィン酸フェニルおよび下記式(14)～(17)で表される化合物などが挙げられる。これらのうちで、下記式(16)で表される化合物および*p*-ヒドロキシフェニルホスホン酸ジメチルが特に好ましい。

[0041]

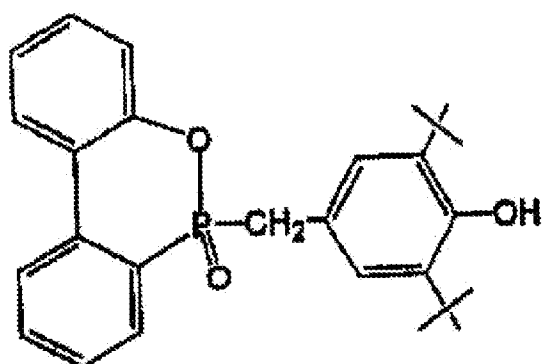
[化14]



[0042] [化15]

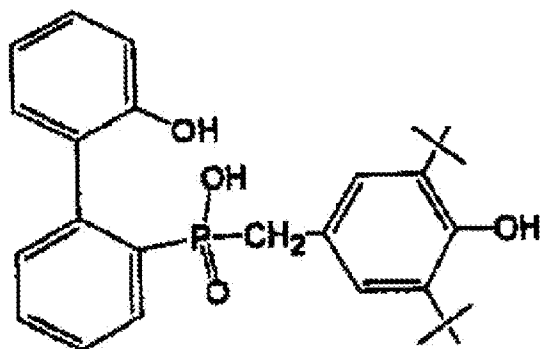


[0043] [化16]



[0044]

[化17]



[0045] 上記の式（１６）にて示される化合物としては、例えばSANKO-220（三光株式会社製）が使用可能である。

[0046] これらのフェノール部を同一分子内に有するリン化合物をポリエステル重合時に添加することによってアルミニウム化合物の触媒活性が向上するとともに、重合したポリエステルの熱安定性も向上する。

[0047] 前記のフェノール部を同一分子内に有するリン化合物の添加量としては、得られるポリエステルのジカルボン酸や多価カルボン酸などのカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して $5 \times 10^{-7} \sim 0.01$ モルが好ましく、更に好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.005$ モルである。

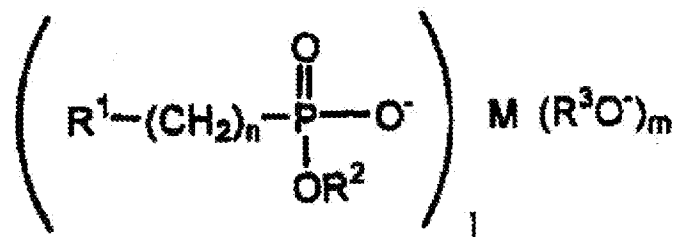
[0048] また、前記のリン化合物として、リンの金属塩化合物を用いることが好ましい。前記のリンの金属塩化合物とは、リン化合物の金属塩であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物の金属塩を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物の金属塩としては、モノ金属塩、ジ金属塩、トリ金属塩などが含まれる。

[0049] また、上記のリン化合物の中でも、金属塩の金属部分が、Li、Na、K、Be、Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgが特に好ましい。

[0050] 前記のリンの金属塩化合物として、下記一般式（１８）で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好

ましい。

[0051] [化18]



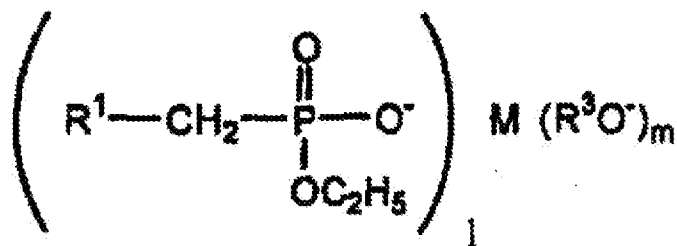
[0052] (式(18)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0053] 上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0054] 上記一般式(18)で表される化合物の中でも、下記一般式(19)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0055]

[化19]



[0056] (式(19)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0057] 上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。 R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0058] 上記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0059] 上記式(19)の中でも、 M が、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、 Mg 、 Sr 、 Ba 、 Mn 、 Ni 、 Cu 、 Zn から選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、 Li 、 Na 、 Mg がとくに好ましい。

[0060] 前記のリンの金属塩化合物としては、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、カリウム[(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[

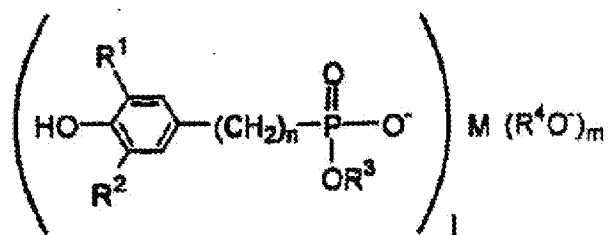
(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベリリウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ストロンチウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、マンガンビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]、ナトリウム[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-クロロベンジルホスホン酸フェニル]、マグネシウムビス[4-クロロベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、マグネシウムビス[4-アミノベンジルホスホン酸メチル]、フェニルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[フェニルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス[フェニルホスホン酸エチル]などが挙げられる。

[0061] これらの中で、リチウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、ナトリウム[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル]、リチウム[ベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム[ベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸エチル]、ベンジルホスホン酸ナトリウム、マグネシウムビス[ベンジルホスホン酸]が特に好ましい。

[0062] 前記の重縮合触媒を構成する別の好ましいリン化合物であるリンの金属塩化合物は、下記一般式(20)で表される化合物から選択される少なくとも一種からなるものである。

[0063]

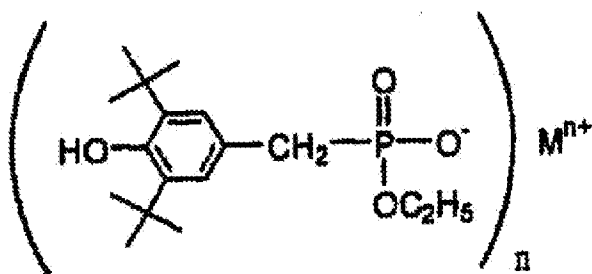
[化20]



[0064] (式(20)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^4O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は4以下である。 M は $(l+m)$ 価の金属カチオンを表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。)

[0065] これらの中でも、下記一般式(21)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0066] [化21]



[0067] (式(21)中、 M^{n+} は n 価の金属カチオンを表す。 n は1、2、3または4を表す。)

[0068] 上記式(20)または(21)の中でも、 M が、 Li 、 Na 、 K 、 Be 、

Mg、Sr、Ba、Mn、Ni、Cu、Znから選択されたものを用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。これらのうち、Li、Na、Mgが特に好ましい。

[0069] 前記の特定のリンの金属塩化合物としては、リチウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、カリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸]、ベリリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル]、ストロンチウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、バリウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル]、マンガンビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ニッケルビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、銅ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、亜鉛ビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]などが挙げられる。これらの中で、リチウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、ナトリウム [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]、マグネシウムビス [3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル]が特に好ましい。

[0070] 本発明の別の実施形態は、リン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種を含むことを特徴とするポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

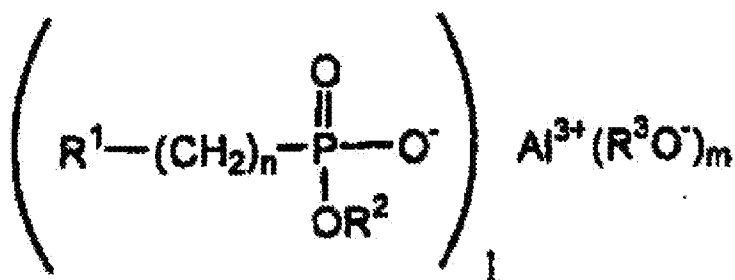
[0071] 前記の重縮合触媒を構成する好ましい成分であるリン化合物のアルミニウ

ム塩とは、アルミニウム部を有するリン化合物であれば特に限定はされないが、ホスホン酸系化合物のアルミニウム塩を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。リン化合物のアルミニウム塩としては、モノアルミニウム塩、ジアルミニウム塩、トリアルミニウム塩などが含まれる。

[0072] 上記リン化合物のアルミニウム塩の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0073] 上記の重合触媒を構成するリン化合物のアルミニウム塩としては、下記一般式（34）で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。

[0074] [化22]



[0075] （式（22）中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 l は1以上の整数、 m は0または1以上の整数を表し、 $(l+m)$ は3である。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでもよい。）

[0076] 上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長鎖の脂肪族

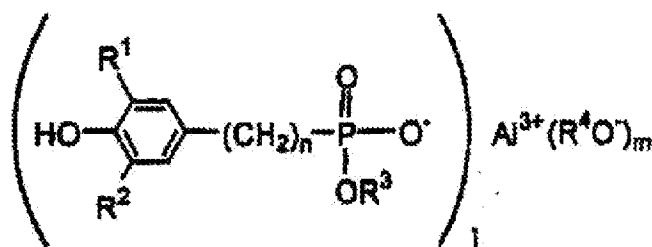
基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。上記の R^3O^- としては例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

[0077] 前記のリン化合物のアルミニウム塩としては、（１－ナフチル）メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、（１－ナフチル）メチルホスホン酸のアルミニウム塩、（２－ナフチル）メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸のアルミニウム塩、（９－アンスリル）メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、４－ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、２－メチルベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、４－クロロベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、４－アミノベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、４－メトキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、フェニルホスホン酸エチルのアルミニウム塩などが挙げられる。

[0078] これらの中で、（１－ナフチル）メチルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、ベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩が特に好ましい。

[0079] また、別の実施形態は、下記一般式（２３）で表されるリン化合物のアルミニウム塩から選択される少なくとも一種からなるポリエステル重合触媒である。リン化合物のアルミニウム塩に、他のアルミニウム化合物やリン化合物やフェノール系化合物などを組み合わせて使用しても良い。

[0080] [化23]

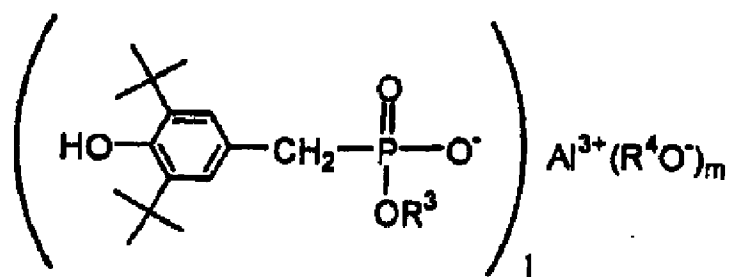


[0081] （式（２３）中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～３０の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはアル

コキシル基を含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。R⁴は、水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。l は 1 以上の整数、m は 0 または 1 以上の整数を表し、(l + m) は 3 である。n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0082] これらの中でも、下記一般式 (24) で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

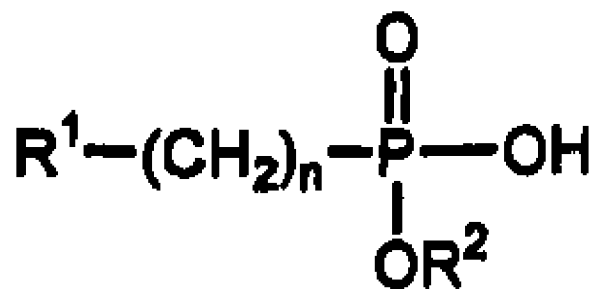
[0083] [化24]



[0084] (式 (24) 中、R³は、水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。R⁴は、水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。l は 1 以上の整数、m は 0 または 1 以上の整数を表し、(l + m) は 3 である。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

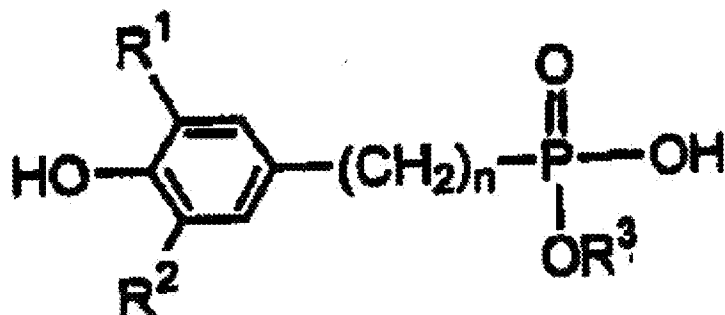
[0085] 上記の R³としては、例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、-CH₂CH₂OH で表される基などが挙げられる。上記の R⁴O⁻としては、例えば、水酸化物イオン、アルコラートイオン、エチレングリコラートイオン、アセテートイオンやアセチルアセトンイオンなどが挙げられる。

- [0086] 前記のリン化合物のアルミニウム塩としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸のアルミニウム塩などが挙げられる。
- [0087] これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチルのアルミニウム塩、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルのアルミニウム塩が特に好ましい。
- [0088] また、前記リン化合物としてP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物を用いることが好ましい。P-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物とは、分子内にP-OHを少なくとも一つ有するリン化合物であれば特に限定はされない。これらのリン化合物の中でも、P-OH結合を少なくとも一つ有するホスホン酸系化合物を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。
- [0089] 上記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。
- [0090] 前記の重縮合触媒を構成するP-OH結合を少なくとも一つ有するリン化合物として、下記一般式(25)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると、触媒活性の向上効果が大きく好ましい。
- [0091] [化25]



- [0092] (式(25)中、 R^1 は水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)
- [0093] 上記の R^1 としては、例えば、フェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、9-アンスリル、4-ビフェニル、2-ビフェニルなどが挙げられる。上記の R^2 としては例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。
- [0094] 上記のリン化合物の中でも、芳香環構造を有する化合物を用いると触媒活性の向上効果が大きく好ましい。
- [0095] $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有するリン化合物としては、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、(1-ナフチル)メチルホスホン酸、(2-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸、(9-アンスリル)メチルホスホン酸エチル、4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、2-メチルベンジルホスホン酸エチル、4-クロロベンジルホスホン酸フェニル、4-アミノベンジルホスホン酸メチル、4-メトキシベンジルホスホン酸エチルなどが挙げられる。これらの中で、(1-ナフチル)メチルホスホン酸エチル、ベンジルホスホン酸エチルが特に好ましい。
- [0096] また、好ましいリン化合物としては、 $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物が挙げられる。重縮合触媒を構成する好ましいリン化合物である $P-OH$ 結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物とは、下記一般式(26)で表される化合物から選択される少なくとも一種の化合物のことを意味する。

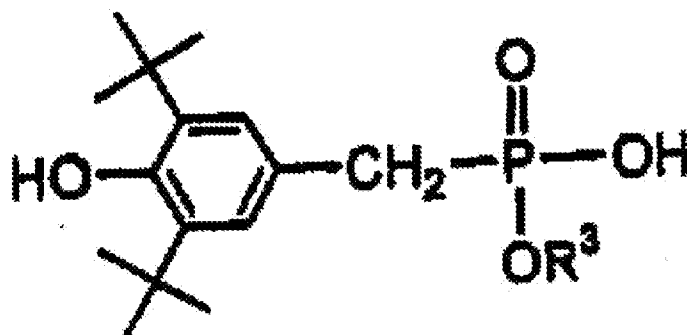
[0097] [化26]



[0098] (式(26)中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～30の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 n は1以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0099] これらの中でも、下記一般式(27)で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いることが好ましい。

[0100] [化27]



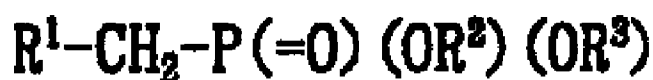
[0101] (式(27)中、 R^3 は、水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0102] 上記の R^3 としては、例えば、水素、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、長

鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ で表される基などが挙げられる。

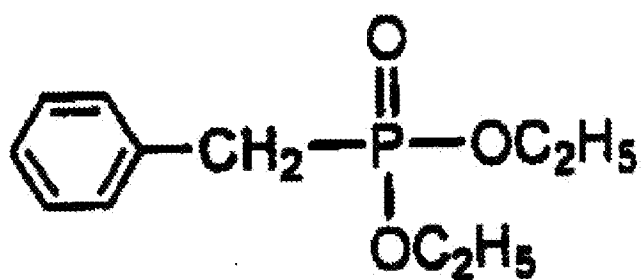
- [0103] 前記のP-OH結合を少なくとも一つ有する特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸イソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸フェニル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸オクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸などが挙げられる。これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸エチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸メチルが特に好ましい。
- [0104] 好ましいリン化合物としては、化学式(28)であらわされるリン化合物が挙げられる。

[0105] [化28]

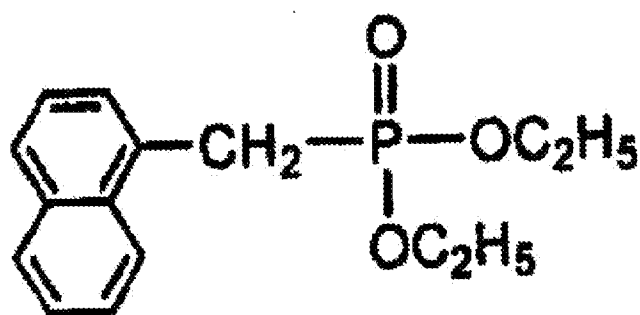


- [0106] (式(28)中、 R^1 は炭素数1~49の炭化水素基、または水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1~49の炭化水素基を表し、 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1~50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1~50の炭化水素基を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)
- [0107] また、更に好ましくは、化学式(28)中の R^1 、 R^2 、 R^3 の少なくとも一つが芳香環構造を含む化合物である。
- [0108] 前記リン化合物の具体例を以下に示す。
- [0109]

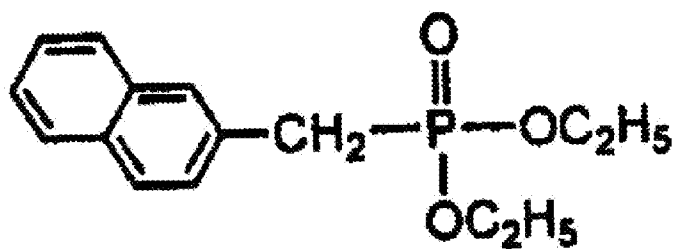
[化29]



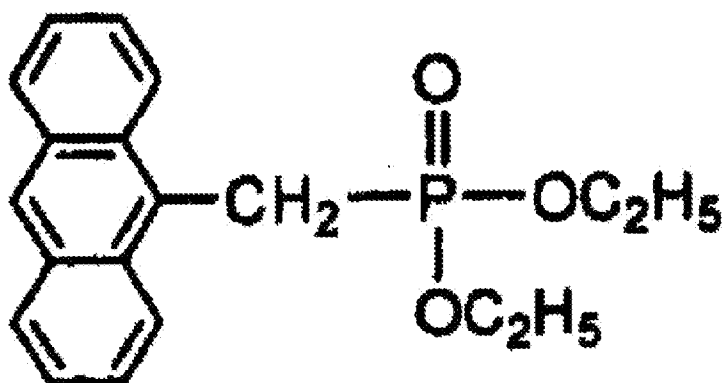
[0110] [化30]



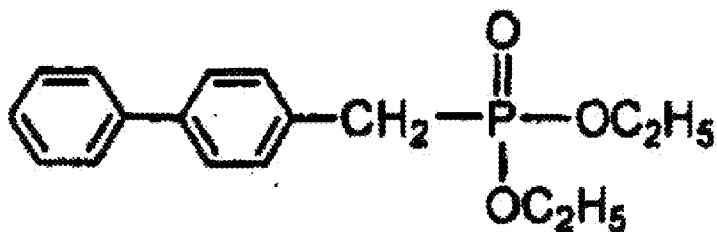
[0111] [化31]



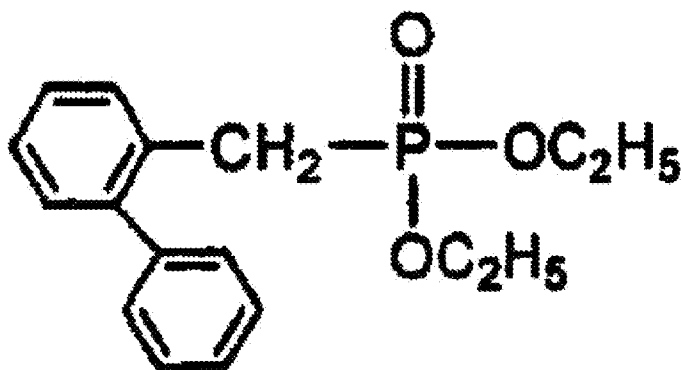
[0112] [化32]



[0113] [化33]



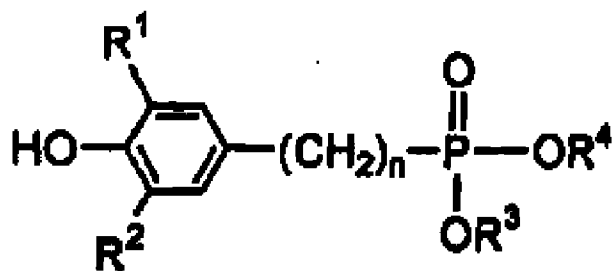
[0114] [化34]



[0115] また、前記リン化合物は、分子量が大きいものの方が重合時に留去されにくいためより好ましい。

[0116] 重縮合触媒として使用することが好ましい別のリン化合物は、下記一般式（３５）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[0117] [化35]

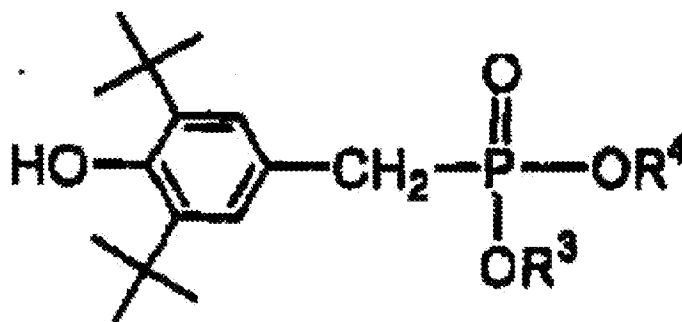


[0118] （上記式（３５）中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～３０の炭化水素基を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～５０の炭化水素

基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。 n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

[0119] 上記一般式 (35) の中でも、下記一般式 (36) で表される化合物から選択される少なくとも一種を用いると触媒活性の向上効果が高く好ましい。

[0120] [化36]



[0121] (上記式 (36) 中、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。炭化水素基はシクロヘキシル等の脂環構造や分岐構造やフェニルやナフチル等の芳香環構造を含んでいてもよい。)

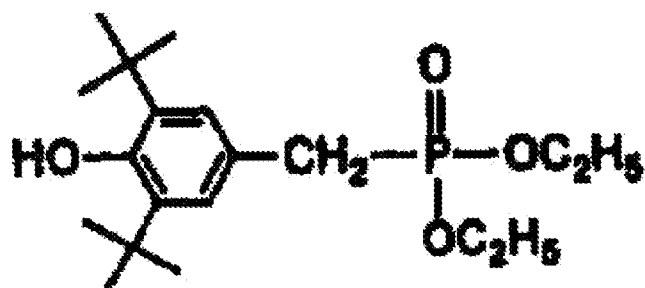
[0122] 上記の R^3 、 R^4 としては例えば、水素、メチル基、ブチル基等の短鎖の脂肪族基、オクタデシル等の長鎖の脂肪族基、フェニル基、ナフチル基、置換されたフェニル基やナフチル基等の芳香族基、 $-CH_2CH_2OH$ で表される基などが挙げられる。

[0123] 前記の特定のリン化合物としては、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジイソプロピル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジ-n-ブチル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルなどが挙げられる。

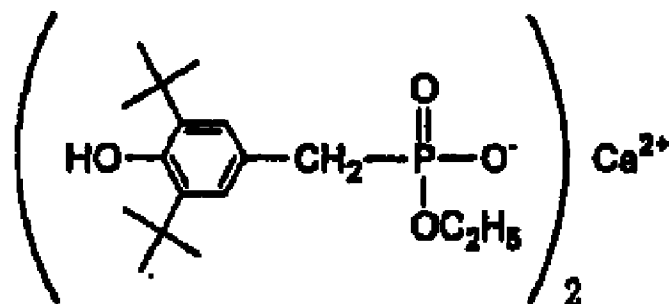
[0124] これらの中で、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジオクタデシル、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホン酸ジフェニルが特に好ましい。

[0125] 重縮合触媒として使用することが好ましい別のリン化合物は、化学式（３７）、化学式（３８）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種のリン化合物である。

[0126] [化37]



[0127] [化38]



[0128] 上記の化学式（３７）で示される化合物としては、Irganox 1222（チバ・スペシャルティケミカルズ社製）が市販されている。また、化学式（３８）にて示される化合物としては、Irganox 1425（チバ・スペシャルティケミカルズ社製）が市販されている。

[0129] リン化合物は、一般に酸化防止剤としてはよく知られていたが、これらのリン化合物を従来の金属含有ポリエステル重合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合を大きく促進することは知られていない。実際に、ポリエステル重合の代表的な触媒であるアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物あるいはゲルマニウム化合物を重合触媒としてポリエステルの熔融重合する際に、リン化合物を添加しても、実質的に有用なレベルまで重合が促進されることは認められない。

- [0130] 即ち、前記のリン化合物を併用することにより、ポリエステル重合触媒中のアルミニウムの含有量が少量でも、十分な触媒効果を発揮することができる。
- [0131] 前記のリン化合物の添加量は、ポリエステルを構成するジカルボン酸成分の全構成ユニットのモル数に対して、0.0001～0.1モル%が好ましく、0.005～0.05モル%であることがさらに好ましい。リン化合物の添加量が0.0001モル%未満の場合には添加効果が発揮されない場合がある。一方、0.1モル%を超えて添加すると、逆にポリエステル重合触媒としての触媒活性が低下する場合がある。また、その低下の傾向は、アルミニウムの添加量等により変化する。
- [0132] リン化合物を使用せず、アルミニウム化合物を主たる触媒成分とし、アルミニウム化合物の添加量を低減し、さらにコバルト化合物を添加することにより、アルミニウム化合物を主触媒とした場合の熱安定性の低下による着色を防止することが検討されているが、コバルト化合物を十分な触媒活性を有する程度に添加するとやはり熱安定性が低下する。従って、この技術では両者を両立することは困難である。
- [0133] 前記の特定の化学構造を有するリン化合物の使用により、熱安定性の低下、異物発生等の問題を起こさず、しかも金属含有成分のアルミニウムとしての添加量が少量でも十分な触媒効果を有する重縮合触媒が得られ、この重縮合触媒により重合したポリエステルを使用することにより、熔融成形後のポリエステルフィルムの熱安定性が改善される。
- [0134] また、前記リン化合物に代えてリン酸やトリメチルリン酸等のリン酸エステルを添加しても、前記添加効果は見られない。さらに、前記のリン化合物を前記好ましい添加量の範囲で、従来のアンチモン化合物、チタン化合物、スズ化合物、ゲルマニウム化合物等の金属含有ポリエステル重縮合触媒と組み合わせて使用しても、熔融重合反応を促進する効果は認められない。
- [0135] 一方、本発明においてアルミニウムもしくはその化合物に加えて少量のアルカリ金属、アルカリ土類金属並びにその化合物から選択される少なくとも

1種を第2金属含有成分として共存させても良い。かかる第2金属含有成分を触媒系に共存させることは、ジエチレングリコールの生成を抑制する効果に加えて触媒活性を高め、従って反応速度をより高めた触媒成分が得られ、生産性向上に有効である。

[0136] アルミニウム化合物にアルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を添加して十分な触媒活性を有する触媒とする技術は公知である。かかる公知の触媒を使用すると熱安定性に優れたポリエステルが得られるが、アルカリ金属化合物又はアルカリ土類金属化合物を併用した公知の触媒は、実用的な触媒活性を得ようとする、触媒添加量を多くする必要がある。

[0137] アルカリ金属化合物を併用した場合、それに起因する異物量が多くなり、フィルム製造時の溶融押出し工程でフィルター交換頻度が短くなったり、フィルム欠点が増加する傾向がある。

[0138] また、アルカリ土類金属化合物を併用した場合には、実用的な活性を得ようとする、得られたポリエステルの熱安定性や熱酸化安定性が低下し、加熱による着色が大きく、異物の発生量も多くなる。

[0139] アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物を添加する場合、その添加量M（モル%）は、ポリエステルを構成する全ポリカルボン酸ユニットのモル数に対して、 1×10^{-6} 以上0.1モル%未満であることが好ましく、より好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 0.05$ モル%であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-5} \sim 0.03$ モル%であり、特に好ましくは、 $1 \times 10^{-5} \sim 0.01$ モル%である。

[0140] すなわち、アルカリ金属やアルカリ土類金属の添加量が少量であるため、熱安定性低下、異物の発生、着色等の問題を発生させることなく、反応速度を高めることが可能である。また、耐加水分解性の低下等の問題を発生させることもない。

[0141] アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはそれらの化合物の添加量Mが0.1モル%以上になると熱安定性の低下、異物発生や着色の増加、耐加水分解性の低下等が製品加工上問題となる場合が発生する。Mが 1×10^{-6} モル%

未満では、添加してもその効果が明確ではない。

[0142] 前記アルミニウムもしくはその化合物に加えて使用することが好ましい第2金属含有成分を構成するアルカリ金属、アルカリ土類金属としては、Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr、Baから選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルカリ金属ないしその化合物の使用がより好ましい。

[0143] アルカリ金属ないしその化合物を使用する場合、アルカリ金属としては、特にLi、Na、Kが好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属の化合物としては、例えば、これら金属のギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、蓚酸などの飽和脂肪族カルボン酸塩、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和脂肪族カルボン酸塩、安息香酸などの芳香族カルボン酸塩、トリクロロ酢酸などのハロゲン含有カルボン酸塩、乳酸、クエン酸、サリチル酸などのヒドロキシカルボン酸塩、炭酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、炭酸水素、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸などの無機酸塩、1-プロパンスルホン酸、1-ペンタンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸などの有機スルホン酸塩、ラウリル硫酸などの有機硫酸塩、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、iso-プロポキシ、n-ブトキシ、tert-ブトキシなどのアルコキサイド、アセチルアセトネートなどのキレート化合物、水素化物、酸化物、水酸化物などが挙げられる。

[0144] これらのアルカリ金属、アルカリ土類金属またはそれらの化合物のうち、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いる場合、これらはエチレングリコール等のジオールもしくはアルコール等の有機溶媒に溶解しにくい傾向があるため、水溶液で重合系に添加しなければならず重合工程上問題となる場合がある。

[0145] さらに、水酸化物等のアルカリ性の強いものを用いた場合、重合時にポリエステルが加水分解等の副反応を受けやすくなるとともに、重合したポリエステルは着色しやすくなる傾向があり、耐加水分解性も低下する傾向がある。

[0146] 従って、前記のアルカリ金属またはその化合物、アルカリ土類金属またはその化合物として好適なものは、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、不飽和脂肪族カルボン酸塩、芳香族カルボン塩、ハロゲン含有カルボン酸塩、ヒドロキシカルボン酸塩、硫酸、硝酸、リン酸、ホスホン酸、リン酸水素、硫化水素、亜硫酸、チオ硫酸、塩酸、臭化水素酸、塩素酸、臭素酸から選ばれる無機酸塩、有機スルホン酸塩、有機硫酸塩、キレート化合物、および酸化物である。これらの中でもさらに、取り扱い易さや入手のし易さ等の観点から、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の飽和脂肪族カルボン酸塩、特に酢酸塩の使用が好ましい。

[0147] 本発明のポリエステルフィルムの主たる構成成分であるポリエステルは、熱安定性パラメータ（TS）が下記式を満たすことが好ましく、より好ましくは0.20以下、特に好ましくは0.18以下である。TSが0.25未満のポリエステルを用いることにより、フィルムを製造する際の溶融工程における熱安定性に優れ、着色や異物の発生の少ないポリエステルフィルムが得られる。また、TSの下限は、生産性の点から好ましくは0.01以上、より好ましくは0.05以上、さらに好ましくは0.07以上である。

$$(1) \quad TS < 0.25$$

[0148] TSは下記方法により算出する。ポリエステル1gをガラス試験管に入れ、130℃で12時間真空乾燥する。次いで、非流通窒素雰囲気下で300℃にて2時間溶融状態に維持した後、サンプルを取り出し冷凍粉碎する。それを真空乾燥後、固有粘度（ $[IV]_f$ ）を測定する。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合には、次式により計算することができる。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_f^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

[0149] 非流通窒素雰囲気とは、流通しない窒素雰囲気を意味し、例えば、レジenchippを入れたガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を5回以上繰り返した後に100 Torrとなるように窒素を封入して封管した状

態である。

- [0150] また、本発明のポリエステルフィルムの主たる構成成分であるポリエステルは、熱酸化安定性パラメータ（TOS）が下記式（2）を満たすことが好ましく、より好ましくは0.10以下、さらに好ましくは0.07以下、よりさらに好ましくは0.05以下である。また、TOSは低い方が好ましいが、0.0001が下限であると考える。

$$(2) \text{ TOS} < 0.20$$

- [0151] TOSは下記方法により算出する。ポリエステル樹脂を冷凍粉砕し、20メッシュ以下の粉末にする。その粉末を130℃で12時間真空乾燥し、0.3gをガラス試験管に入れる。次いで、70℃で12時間真空乾燥し、さらにシリカゲルで乾燥した空気下で230℃、15分間加熱した後、固有粘度（ $[\text{IV}]_{f1}$ ）を測定する。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合には、次式により計算することができる。

$$\text{TOS} = 0.245 \{ [\text{IV}]_{f1}^{-1.47} - [\text{IV}]_i^{-1.47} \}$$

上記式において、 $[\text{IV}]_i$ および $[\text{IV}]_{f1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後のIV（dl/g）を指す。

- [0152] シリカゲルで乾燥した空気下で加熱する方法としては、例えば、シリカゲルを入れた乾燥管をガラス試験管上部に接続し、乾燥した空気下で加熱する方法が例示できる。

- [0153] また、本発明に使用するポリエステルは、耐加水分解性パラメータ（HS）が下記式（3）を満たすことが好ましく、より好ましくは0.06以下、特に好ましくは0.055以下である。また、HSは低い方が好ましいが、0.0005が下限であると考える。

$$(3) \text{ HS} < 0.07$$

- [0154] HSは下記方法により算出する。ポリエステル樹脂を冷凍粉砕し20メッシュ以下の粉末にする。130℃で12時間真空乾燥した後、その1gを純水100mlと共にビーカーに入れる。密閉系にして、130℃で加熱、加

圧した条件下で6時間攪拌した後、固有粘度（ $[\eta]_{f2}$ ）を測定する。例えば、ポリエステルがポリエチレンテレフタレートの場合には、次式により計算することができる。

$$HS = 0.245 \times \{ [\eta]_{f2}^{-1.47} - [\eta]_i^{-1.47} \}$$

[0155] HSの測定に使用するビーカーは、酸やアルカリの溶出のないものを使用する。具体的には、ステンレスビーカー、石英ビーカーの使用が好ましい。

[0156] 本発明で用いるポリエステルは、ポリエステル重合触媒として前記の特定の触媒を用いる以外は、従来公知の製造方法で行うことができる。例えば、PETを製造する場合は、テレフタル酸とエチレングリコールとをエステル化反応させた後重縮合する方法、もしくはテレフタル酸ジメチルなどのテレフタル酸のアルキルエステルとエチレングリコールとのエステル交換反応を行った後重縮合する方法、のいずれの方法でも行うことができる。また、重合装置は、回分式であっても、連続式であってもよい。

[0157] 本発明で用いるポリエステルの触媒は、重合反応のみならずエステル化反応およびエステル交換反応にも触媒活性を有する。例えば、テレフタル酸ジメチルなどのジカルボン酸のアルキルエステルとエチレングリコールなどのグリコールとのエステル交換反応による重合は、通常チタン化合物や亜鉛化合物などのエステル交換触媒の存在下で行われるが、これらの触媒に代えて、もしくはこれらの触媒に共存させて本発明の請求項に記載の触媒を用いることもできる。また、前記の触媒は、熔融重合のみならず固相重合や溶液重合においても触媒活性を有しており、いずれの方法によってもポリエステルフィルムを製造に適したポリエステルの製造することが可能である。特に、本発明ではポリエステルフィルムの耐久性を付与するため、固有粘度が 0.60 dl/g 超のポリエステルを用いるのが好ましいが、固有粘度を調整するために、重合後に固相重合を施すことが望ましい。

[0158] 本発明で用いるポリエステルの重合触媒は、重合反応の任意の段階で反応系に添加することができる。例えば、エステル化反応もしくはエステル交換

反応の開始前および反応途中の任意の段階、重縮合反応の開始直前、あるいは重縮合反応途中の任意の段階で、反応系への添加することが出来る。特に、アルミニウムないしその化合物は重縮合反応の開始直前に添加することが好ましい。

[0159] 本発明で用いるポリエステルの重縮合触媒の添加方法は、特に限定されないが、粉末状もしくはニート状での添加であってもよいし、エチレングリコールなどの溶媒のスラリー状もしくは溶液状での添加であってもよい。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくは本発明のフェノール系化合物もしくはリン化合物とを予め混合したものを添加してもよいし、これらを別々に添加してもよい。また、アルミニウム金属もしくはその化合物と他の成分、好ましくはフェノール系化合物もしくはリン化合物とを同じ添加時期に重合系に添加しても良いし、それぞれを異なる添加時期に添加してもよい。

[0160] 本発明で用いるポリエステルの重縮合触媒は、アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物、スズ化合物等の他の重合触媒は用いないことが好ましいが、を、ポリエステルの特性、加工性、色調品に問題が生じない範囲内において、適量共存させても良い。

[0161] 具体的には、アンチモン化合物の添加量は、重合して得られるポリエステルに対してアンチモン原子換算で50ppm以下とすることが好ましく、より好ましくは30ppm以下の量である。アンチモン原子換算量が50ppmを超えると、金属アンチモンの析出が起こり、ポリエステルが黒っぽくなり外観上好ましくない。また、金属アンチモンに起因する異物が増加し、特に欠点に対する要求が厳しい用途では好ましくない。

[0162] チタン化合物の添加量は、重合して得られるポリエステルに対してチタン原子換算で10ppm以下の量とすることが好ましく、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは2ppm以下、特に好ましくは1ppm以下である。チタン原子換算量が10ppmを超えると、得られるレジンの熱安定性が著しく低下する。

- [0163] ゲルマニウム化合物の添加量は、重合して得られるポリエステルに対してゲルマニウム原子換算量で20ppm以下とすることが好ましく、より好ましくは10ppm以下である。ゲルマニウム原子換算量が20ppmを超えると、コスト的に不利となるため好ましくない。
- [0164] 前記アンチモン化合物、チタン化合物、ゲルマニウム化合物およびスズ化合物の種類は特に限定はない。
- [0165] 具体的には、アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酢酸アンチモン、アンチモングリコキサイドなどが挙げられ、これらのうち三酸化アンチモンが好ましい。
- [0166] また、チタン化合物としては、テトラ-*n*-プロピルチタネート、テトライソプロピルチタネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ-*tert*-ブチルチタネート、テトラシクロヘキシルチタネート、テトラフェニルチタネート、蓚酸チタン等が挙げられ、これらのうちテトラ-*n*-ブトキシチタネートが好ましい。
- [0167] さらに、ゲルマニウム化合物としては二酸化ゲルマニウム、四塩化ゲルマニウムなどが挙げられ、これらのうち二酸化ゲルマニウムが好ましい。
- [0168] スズ化合物としては、ジブチルスズオキサイド、メチルフェニルスズオキサイド、テトラエチルスズ、ヘキサエチルジスズオキサイド、トリエチルスズハイドロオキサイド、モノブチルヒドロキシスズオキサイド、トリイソブチルスズアデテート、ジフェニルスズジラウレート、モノブチルスズトリクロライド、ジブチルスズサルファイド、ジブチルヒドロキシスズオキサイド、メチルスタンノン酸、エチルスタンノン酸などが挙げられ、特にモノブチルヒドロキシスズオキサイドの使用が好ましい。
- [0169] 本発明でフィルム原料として使用するポリエステルとは、ジカルボン酸を含む多価カルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体から選ばれる一種または二種以上とグリコールを含む多価アルコールから選ばれる一種または二種以上とから成るもの、またはヒドロキシカルボン酸およびこれらのエステル形成性誘導体からなるもの、または環状エステルからなるものをいう。

- [0170] 好ましいポリエステルとしては、主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体、もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であり、主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルである。
- [0171] 主たる酸成分がテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体もしくはナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体であるポリエステルとは、全酸成分に対してテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体とナフタレンジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体を合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。
- [0172] 主たるグリコール成分がアルキレングリコールであるポリエステルとは、全グリコール成分に対してアルキレングリコールを合計して70モル%以上含有するポリエステルであることが好ましく、より好ましくは80モル%以上含有するポリエステルであり、さらに好ましくは90モル%以上含有するポリエステルである。
- [0173] テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸に共重合可能なジカルボン酸としては、耐加水分解性を低下させないことから、オルソフタル酸、イソフタル酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルスルホンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルエーテルジカルボン酸、1, 2-ビス(フェノキシ)エタン-p, p'-ジカルボン酸、パモイン酸、アントラセンジカルボン酸などに例示される芳香族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成性誘導体が好ましい。また、ピロメリット酸、トリメリット酸、などの3官能以上のカルボン酸成分を共重合させても良い。
- [0174] グリコールとしては、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 5-ペン

タンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジオール、1, 3-シクロヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 3-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、1, 4-シクロヘキサジエタノール、1, 10-デカメチレングリコール、1, 12-ドデカンジオールなどのアルキレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどに例示される脂肪族グリコール、ヒドロキノン、4, 4'-ジヒドロキシビスフェノール、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(β -ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)エタン、ビスフェノールA、ビスフェノールC、2, 5-ナフタレンジオール、これらのグリコールにエチレンオキシドが付加したグリコール、などに例示される芳香族グリコールが挙げられる。

[0175] これらのグリコールのうち、アルキレングリコールが好ましく、さらに好ましくは、エチレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノールである。また、前記アルキレングリコールは、分子鎖中に置換基や脂環構造を含んでいても良く、同時に2種以上を使用しても良い。

[0176] これらグリコール以外の多価アルコールとして、トリメチロールメタン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グリセロール、ヘキサントリオールなどが挙げられる。

[0177] これらの中でも、とくに好ましく本発明で用いるポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリプロピレンナフタレートおよびこれらの共重合体が好ましく、特に好ましくはポリ

エチレンテレフタレートおよびこの共重合体である。

[0178] また、ポリエステルを重合した後に、得られたポリエステルから触媒を除去するか、またはリン系化合物などの添加によって触媒を失活させることによって、ポリエステルの熱安定性をさらに高めることができる。

[0179] ポリエステルの重合中にジアルキレングリコールが副生するが、ジアルキレングリコールは耐熱性を低下させる。代表的なジアルキレングリコールとしてジエチレングリコールを例にすると、ジエチレングリコール量は2.3モル%以下であることが好ましい。より好ましくは2.0モル%以下、さらに好ましくは1.8モル%以下である。ジエチレングリコール量を上記範囲にすることにより、耐熱安定性を高めることができ、乾燥時、成形時の分解によるカルボキシル末端濃度の増加を小さくすることが出来る。さらに、セルを封止する際の充填剤を硬化させる熱による分解も低いレベルに抑えることが出来る。なお、ジエチレングリコール量は少ない方が良いが、ポリエステル製造の祭のテレフタル酸のエステル化反応時、テレフタル酸ジメチルのエステル交換反応時に副反応物として生成するものであり、現実的には下限は1.0モル%、さらには1.2モル%である。

[0180] アセトアルデヒド含有量は50ppm以下であることが好ましい。さらに好ましくは40ppm以下、特に好ましくは30ppm以下である。アセトアルデヒドはアセトアルデヒド同士で縮合反応を容易に起こし、副反応物として水が生成し、この水により、ポリエステルの加水分解が進む場合がある。アセトアルデヒド含有量の下限は現実的には1ppm程度である。アセトアルデヒド量を上記範囲にするためには、樹脂の製造時の溶融重合、固相重合など各工程での酸素濃度を低く保つ、樹脂保管時、乾燥時の酸素濃度を低く保つ、フィルム製造時に押し出し機、メルト配管、ダイ等で樹脂にかかる熱履歴を低くする、溶融させる祭の押し出し機のスクリー構成等で局所的に強い剪断がかからないようにするなどの方法を採用することが出来る。

[0181] なお、アセトアルデヒド含有量は、冷凍粉碎したフィルム／蒸留水＝1g／2mlを窒素置換したガラスアンプルに入れて上部を溶封し、160℃で

2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定した値である。

[0182] 酢酸含有量は1 ppm以下であることが好ましい。さらに好ましくは0.5 ppm以下、特に好ましくは0.3 ppm以下である。上記範囲を超えると、ポリエステルの加水分解を促進させる場合がある。酢酸含有量を上記範囲にするためには、上記アセトアルデヒド含有量を低くするための方策が採用できる。

[0183] なお、酢酸含有量は、冷凍粉碎したフィルム2 gをガラス容器に入れ、沸騰したイオン交換水500 mlを注ぎ、密栓後10分間放置後室温に冷却し、7日間放置後、この液1 mlを用いてイオンクロマトグラフ法により定量した値である。

[0184] ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物の含有量はとして3500 ppm以下であることが好ましい。より好ましくは2500 ppm以下、さらに好ましくは1500 ppm以下、特に好ましくは1000 ppm以下である。上記範囲を超えると、耐絶縁性が低下することがある。なお、ポリエステルに不溶なアルミニウム系異物は、以下の方法で測定したものである。

[0185] 1 cm角程度に切断したフィルム30 gおよびパラクロロフェノール／テトラクロロエタン（3／1：重量比）混合溶液300 mlを攪拌機付き丸底フラスコに投入し、100～105℃、2時間で攪拌・溶解した。該溶液を室温になるまで放冷し、直径47 mm／孔径1.0 μmのポリテトラフルオロエチレン製のメンブレンフィルター（Advantec社製PTFEメンブレンフィルター、品名：T100A047A）を用い、全量を0.15 MPaの加圧下で異物を濾別した。有効濾過直径は37.5 mmとした。濾過終了後、引き続き300 mlのクロロホルムを用い洗浄し、次いで、30℃で一昼夜減圧乾燥した。該メンブレンフィルターの濾過面を走査型蛍光X線分析装置（RIGAKU社製、ZSX100e、Rhライン球4.0 kW）でアルミニウム元素量を定量した。定量はメンブレンフィルターの中心部直径30 mmの部分について行った。なお、該蛍光X線分析法の検量線はアル

ミニウム元素含有量が既知のポリエチレンテレフタレート樹脂を用いて求め、見掛けのアルミニウム元素量をppmで表示した。測定はX線出力50kV-70mAで分光結晶としてペンタエリスリトール、検出器としてPC（プロポーショナルカウンター）を用い、PHA（波高分析器）100-300の条件でAl-K α 線強度を測定することにより実施した。検量線用PET樹脂中のアルミニウム元素量は、高周波誘導結合プラズマ発光分析法で定量した。

[0186] 本発明で用いるポリエステル中には、使用する目的に応じて、無機粒子、耐熱性高分子粒子、架橋高分子粒子などの不活性粒子、蛍光増白剤、紫外線防止剤、赤外線吸収色素、熱安定剤、界面活性剤、酸化防止剤などの各種添加剤を1種もしくは2種以上含有させることができる。酸化防止剤としては、芳香族アミン系、フェノール系などの酸化防止剤が使用可能であり、安定剤としては、リン酸やリン酸エステル系等のリン系、イオウ系、アミン系などの安定剤が使用可能である。

[0187] 本発明のポリエステルフィルムは、耐久性および機械的強度の点から配向ポリエステルフィルムであることが好ましく、より好ましくは二軸配向ポリエステルフィルムである。配向ポリエステルフィルムの場合、前記特定の触媒を用いて重合したポリエステルチップを押出機において溶融する溶融工程、押出機から溶融樹脂を押出すことにより未延伸フィルムを形成するフィルム化工程、未延伸フィルムの少なくとも一方向に延伸する延伸工程、および、延伸したフィルムを熱処理する熱固定工程を経ることにより製造することが望ましい。次に、本願発明の配向ポリエステルフィルムの製造方法について詳しく説明する。

[0188] 溶融工程においては、ポリエステルチップを溶融押出機に供給し、ポリマー融点以上の温度に加熱し溶融する。この際、フィルム製造中のカルボキシル末端濃度の上昇を抑制するために、十分乾燥したポリエステルチップを用いることが好ましい。用いるポリエステルチップの水分量は100ppm以下であることが好ましく、50ppm以下であることがより好ましく、30

p p m以下であることがさらに好ましい。ポリエステルチップを乾燥する方法は、減圧乾燥など公知の方法を用いることができる。

[0189] 押出機内におけるポリエステルの最高温度は、 280°C 以上であることが好ましく、 285°C 以上であることが好ましく、 290°C 以上であることがさらに好ましい。熔融温度を上げることにより、押出機内での濾過時の背圧が低下し、良好な生産性を奏することができる。また、押出機内におけるポリエステルの最高温度は、 320°C 以下が好ましく、 310°C 以下がさらに好ましい。熔融温度が高くなるとポリエステルの熱劣化が進行し、ポリエステルのカルボキシル末端濃度が上昇し、耐加水分解性が低下する場合がある。

[0190] 本発明で用いる前記特定の触媒を用いて重合したポリエステルは、熱酸化安定性が高く、押出機内での最高温度が上記の範囲であっても、フィルム製造中におけるカルボキシル末端濃度の低下を抑制することができる。原料樹脂として用いるポリエステルチップのカルボキシル末端濃度と製膜後のポリエステルフィルムでのカルボキシル末端濃度との差（変動量）は 6 eq/t on 以下であることが好ましく、 5 eq/t on 以下であることがさらに好ましい。上記範囲であれば、固有粘度が 0.60 dl/g 超のポリエステルチップを用いても、フィルム製造中でのカルボキシル末端濃度の上昇が抑制され、耐久性の良好なポリエステルフィルムを高い生産性を維持したまま製造することができる。なお、上記変動量の下限は、生産性の点から 0.5 eq/t on が下限であると考えられる。

[0191] また、本発明の製造方法の場合、熱劣化によるフィルム製造中での固有粘度の下落も抑制することができる。原料樹脂として用いるポリエステルチップの固有粘度（ IV ）と製膜後のポリエステルフィルムでの固有粘度（ IV ）との差（変動量）は 0.07 dl/g 以下であることが好ましく、 0.06 dl/g 以下であることがさらに好ましい。なお、上記変動量の下限は、生産性の点から 0.001 dl/g が下限であると考えられる。

[0192] フィルム化工程においては、前記の特定の触媒を用いて重合したポリエス

テル樹脂を溶融押出しし、Ｔーダイスより冷却回転ロール上にシート状に成型し、未延伸フィルムを作成する。この際、例えば特公平６－３９５２１号公報、特公平６－４５１７５号公報に記載の技術を適用することにより、高速製膜性が可能となる。また、複数の押出し機を用い、コア層、スキン層に各種機能を分担させ、共押出し法により積層フィルムとしても良い。

[0193] 延伸工程においては、本発明のポリエステルフィルムは、公知の方法を用いて、ポリエステルのガラス転移温度以上結晶化温度未満で、少なくとも一軸方向に１．１～６倍に延伸することにより得ることができる。

[0194] 例えば、二軸配向ポリエステルフィルムを製造する場合、縦方向または横方向に一軸延伸を行い、次いで直交方向に延伸する逐次二軸延伸方法、縦方向及び横方向に同時に延伸する同時二軸延伸する方法、さらに同時二軸延伸する際の駆動方法としてリニアモーターを用いる方法を採用することができる。

[0195] さらに、延伸終了後、フィルムの熱収縮率を低減させるために、熱固定工程において（融点－５０℃）～融点未満の温度で３０秒以内、好ましくは１０秒以内で熱固定処理を行い、０．５～１０％の縦弛緩処理、横弛緩処理などを施すことが好ましい。

[0196] 太陽電池用ポリエステルフィルムとしてより高度な熱寸法安定性が要求される場合は、縦緩和処理を施すことが望ましい。縦緩和処理の方法としては、公知の方法を用いることができるが、例えばテンターのクリップ間隔を徐々に狭くして縦緩和処理を行う方法（特特公平４－０２８２１８号公報）や、テンターの内で端部に剃刀を入れ切断しクリップの影響を避けて緩和処理を行う方法（特公昭５７－５４２９０号公報）などが利用できる。

[0197] 得られた太陽電池用ポリエステルフィルムの厚みは、１０～５００μmであることが好ましく、より好ましく１５～４００μmであり、さらに好ましくは２０～２５０μmである。１０μm未満では腰が無く取り扱いが困難である。また５００μmを超えるとハンドリング性が低下し、取り扱いが困難となる。

- [0198] また、接着性、絶縁性、耐擦り傷性、などの各種機能を付与するために、太陽電池用ポリエステルフィルム表面にコーティング法により高分子樹脂を被覆してもよい。また、被覆層にのみ無機及び／又は有機粒子を含有させて、易滑ポリエステルフィルムとしてもよい。さらに、無機蒸着層もしくはアルミ層を設け水蒸気バリア機能を付与したりすることもできる。
- [0199] また、本願発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、滑り性、走行性、耐摩耗性、巻き取り性などのハンドリング特性を向上させるために、フィルム表面に凹凸を形成させることが好ましい。フィルム表面に凹凸を付与するためには、ポリエステルの重合工程で無機及び／又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加する外部粒子添加法、重合工程で触媒残渣とポリエステルの構成成分とを反応させて不溶性の粒子を析出させる内部粒子法、被覆層に前記粒子を含有させる方法、薄膜層表面に凹凸が付与されたロールなどでエンボス加工する方法、レーザービームなどで表面凹凸をパターニングする方法、などが挙げられる。
- [0200] 易滑性付与のためにポリエステルの添加する不活性粒子の種類及び含有量は、特に限定されるものではないが、シリカ、二酸化チタン、タルク、カオリナイト等の金属酸化物、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸バリウムなどの金属の塩または耐熱性高分子粒子など、ポリエステル樹脂に対し不活性な粒子が例示される。これらの不活性粒子は、いずれか一種を単独で用いてもよく、また２種以上を併用してもよい。
- [0201] ヘイズを小さくするためには、ポリエステルの含有させる不活性粒子としては、粒子の屈折率がポリエステルに近いシリカ、ガラスフィラー、アルミナ-シリカ複合酸化物粒子が好ましく、可視光線の波長よりも小さな粒子径を有する粒子が好ましく、含有量も低いほうが良い。また、延伸張力が大きくなると、粒子周囲に発生するボイドが大きくなるため、延伸張力が低くなるように、すなわち、延伸温度を高目にする又は延伸倍率を小さくするように延伸条件を適正化する必要がある。さらに、積層構成とし、中心層のポリエステル層には不活性粒子を含有させず、表面層のみ粒子を含有する方法も

ヘイズを小さくするのにきわめて有効な方法である。

[0202] 前記の不活性粒子は、平均粒子径が $0.01 \sim 3.5 \mu\text{m}$ であることが好ましく、粒子径のばらつき度（標準偏差と平均粒子径との比率）が25%以下であることが好ましい。また、粒子の形状は、面積形状係数が60%以上の粒子が1種類以上含まれていることが好ましい。このような特性を有する不活性粒子をポリエステル樹脂に対し0.005～2.0質量%含有させることが好ましく、特に好ましくは1.0質量%以下である。

[0203] また、フィルムを積層構成とし、最外層にのみ無機及び／又は耐熱性高分子樹脂粒子を添加する構成としても良い。

[0204] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることが、太陽電池用部材としての高度な耐加水分解性を得るのに重要である。太陽電池用ポリエステルフィルムは、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対して $20 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることが好ましく、 $18 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることがさらに好ましく、 $15 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることがよりさらに好ましく、 $13 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることが特に好ましく、 $10 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であることがより特に好ましい。この値が $25 \text{ eq} / \text{ton}$ より大きい場合は、対加水分解性が低下し、太陽電池用部材としての耐久性が発揮できず、早期の劣化が生じやすくなる。なお、ポリエステルのカルボキシル末端濃度の測定は、後述する滴定法、もしくはNMR法により測定することができる。

[0205] ポリエステルフィルムのカルボキシル末端濃度を上記範囲にするには、原料樹脂として用いるポリエステルチップのカルボキシル末端濃度を $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 未満にすることが好ましい。用いるポリエステルチップのカルボキシル末端濃度は、 $20 \text{ eq} / \text{ton}$ 未満であることがより好ましく、 $13 \text{ eq} / \text{ton}$ 未満であることがさらに好ましく、 $10 \text{ eq} / \text{ton}$ 未満であることがよりさらに好ましく、 $8 \text{ eq} / \text{ton}$ 未満であることが特に好ましく、 $5 \text{ eq} / \text{ton}$ 未満であることがより特に好ましい。ポリエステルチップのカルボキシル末端濃度を上記範囲にすることは、樹脂の重合条件を適宜選

択することにより行いことができる。例えば、エステル化反応装置の構造等の製造装置要因や、エステル化反応槽に供給するスラリーのジカルボン酸とグリコールの組成比、エステル化反応温度、エステル化反応圧、エステル化反応時間等のエステル化反応条件もしくは固層重合条件等を適宜設定することにより行えばよい。さらに、上記のように、ポリエステルチップの水分量を制御したり、熔融工程での樹脂温度を制御することが好ましい。また、エポキシ化合物やカルボジイミド化合物などによりポリエステルのカルボキシル末端を封鎖することも好ましい方法である。なお、ポリエステルフィルムのカルボキシル末端濃度は小さい方が好ましいが、生産性の点から 0.5 e g / t o n が下限であると考えている。

[0206] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、固有粘度（IV）の値が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl / g}$ であることが高度な耐熱性、耐加水分解性を得るためには好ましく、より好ましくは $0.62 \sim 0.85 \text{ dl / g}$ 、更に好ましくは $0.65 \sim 0.8 \text{ dl / g}$ である。IVの値が 0.60 dl / g より低い場合は、耐加水分解性や耐熱性が十分でなく、また、 0.90 dl / g より高い場合は、熔融工程の背圧が高くなるために生産性を低下させたり、せん断発熱により熱劣化が促進したりするために好ましくない。

[0207] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、 160°C での耐熱テストにおける破断伸度保持率半減期が700時間以上、より好ましくは800時間以上である。係る範囲にあることにより、本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、大型化、高出力化した太陽電池でも長期の使用に耐えうる長期熱安定性を奏することができる。

[0208] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、耐加水分解性の評価である 105°C 、 $100\% \text{ RH}$ 、 0.03 MPa 下192時間での伸度保持率が好ましくは65%以上、より好ましくは70%以上である。係る範囲にあることにより、本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、屋外での長期使用に耐えうる高い耐加水分解性を奏することができる。

[0209] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、密度が $1.38 \sim 1.41 \text{ g}$

／ cm^3 であることが好ましく、更に好ましくは $1.39 \sim 1.40 \text{ g/cm}^3$ である。フィルムの密度が 1.38 g/cm^3 より低い場合には、フィルムの高温下での寸法安定性が悪化する場合がある。また、フィルムの密度が 1.41 g/cm^3 より高い場合には、耐熱性評価での伸度保持率が低下する場合がある。フィルム密度を上記範囲に制御する方法としては、延伸工程における延伸倍率を適宜制御することにより行うことができる。

[0210] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、 150°C における熱収縮率は長手方向（縦方向）および幅方向（横方向）ともに $-0.5\% \sim 2.0\%$ であることが好ましく、 $-0.5\% \sim 1.8\%$ であることがより好ましい。また、例えば、高温での使用や高温加工での精密性など太陽電池としてより厳しい熱収縮率が求められる場合、 150°C における熱収縮率は長手方向（縦方向）および幅方向（横方向）ともに $-0.5\% \sim 0.5\%$ であることが好ましい。これにより、粘着層形成などの加熱加工時や、積層状態でのカールの発生などを抑制することができる。 150°C の熱収縮率を上記範囲にする方法としては、延伸条件を制御する、もしくは熱固定工程において縦緩和処理、および横緩和処理を施すことにより行なうことができる。

[0211] 破断伸度を保持するためには、フィルムの縦横の配向バランスをとることが好ましい。本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムのフィルム厚みを $50 \mu\text{m}$ に換算したときのMOR値（MOR-C）は、 $1.0 \sim 2.0$ であることが好ましく、 $1.3 \sim 1.8$ であることがさらに好ましい。これにより、縦横のフィルムのバランスが調整され、機械的強度や耐久性の維持の有効である。また、積層時のカールの発生も抑制することができ、密着性の向上にも有効である。MOR-Cを上記範囲にする方法としては、延伸工程における縦横の延伸倍率の比を制御することにより行うことができる。

[0212] 本発明でいう太陽電池とは、太陽光、室内光等の入射光を取り込んで電気に変換し、当該電気を蓄えるシステムをいい、表面保護シート、高光線透過材、太陽電池モジュール、充填剤層および裏面封止シートなどから構成される。用途によりフレキシブルな性状のものがある。

[0213] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、上記表面保護シート、裏面封止シートやフレキシブルな電子部材の張合材の基材フィルム（ベースフィルム）として用いることができる。特に、高い耐久性、長期熱安定性が求められる太陽電池裏面封止シートのベースフィルムとして好適である。太陽電池裏面封止シートとは、太陽電池の裏側の太陽電池モジュールの保護するものである。

[0214] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、単独または２枚以上を貼り合わせて、太陽電池裏面封止シートとして使用することができる。本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムには、水蒸気バリア性を付与する目的で、水蒸気バリア性を有するフィルムやアルミ箔などを積層することができる。バリア性フィルムとしては、ポリフッ化ビニリデンコートフィルム、酸化ケイ素蒸着フィルム、酸化アルミニウム蒸着フィルム、アルミニウム蒸着フィルムなどをもちいることができる。これらは、本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムに接着層を介して、または直接積層したり、サンドイッチ構造をとる形態で用いることができる。

[0215] また、太陽電池封止シートと充填剤層との接着性を向上させるために、本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムに、オフラインコートまたは／およびインラインコートにより易接着層を設けることも好ましい。

実施例

[0216] 以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はもとよりこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各実施例および比較例において用いた評価方法を以下に説明する。

[0217] （１）耐加水分解性評価（破断伸度保持率）

耐加水分解性評価として、JIS-60068-2-66で規格化されているHAST (Highly Accelerated temperature and humidity Stress Test) を行った。機器はエスペック社製EHS-221を用い、105℃、100%RH、0.03MPa下の条件で行った。

フィルムを70mm×190mmにカットし、治具を用いてフィルムを設

置した。各フィルムは各々が接触しない距離を保ち設置した。105℃、100%RH、0.03MPaの条件下で192時間処理を行った。処理前、処理後の破断伸度をJIS-C-2318-1997 5.3.31（引張強さ及び伸び率）に準拠して測定し、下記式に従い破断伸度保持率を算出した。

破断伸度保持率（%）＝〔（処理後の破断伸度（MPa））／（処理前の破断伸度（MPa））〕×100

[0218] （2）ポリエステル固有粘度（IV）

ポリエステルをフェノール／1，1，2，2-テトラクロロエタンの6／4（重量比）混合溶媒を使用して溶解し、温度30℃にて測定した。

[0219] （3）ジエチレングリコール含量（DEG）

ポリエステル0.1gをメタノール2ml中で250℃で加熱分解した後、ガスクロマトグラフィーにより定量して求めた。

[0220] （4）カルボキシル末端濃度の測定方法

A. 試料の調整

ポリエステルを粉碎し、70℃で24時間真空乾燥を行った後、天秤を用いて0.20±0.0005gの範囲に秤量する。そのときの重量をW（g）とする。試験管にベンジルアルコール10mlと秤量した試料を加え、試験管を205℃に加熱したベンジルアルコール浴に浸し、ガラス棒で攪拌しながら試料を溶解する。溶解時間を3分間、5分間、7分間としたときのサンプルをそれぞれA、B、Cとする。次いで、新たに試験管を用意し、ベンジルアルコールのみ入れ、同様の手順で処理し、溶解時間を3分間、5分間、7分間としたときのサンプルをそれぞれa、b、cとする。

B. 滴定

予めファクターの分かっている0.04mol/l水酸化カリウム溶液（エタノール溶液）を用いて滴定する。指示薬はフェノールレッドを用い、黄緑色から淡紅色に変化したところを終点とし、水酸化カリウム溶液の滴定量（ml）を求める。サンプルA、B、Cの滴定量をXA、XB、XC（ml）

）とする。サンプル a、b、c の滴定量を X_a 、 X_b 、 X_c (m l) とする。

C. カルボキシル末端濃度の算出

各溶解時間に対しての滴定量 X_A 、 X_B 、 X_C を用いて、最小 2 乗法により、溶解時間 0 分での滴定量 V (m l) を求める。同様に X_a 、 X_b 、 X_c を用いて、滴定量 V_0 (m l) を求める。次いで、次式に従いカルボキシル末端濃度を求めた。

$$\text{カルボキシル末端濃度 (eq / ton)} = [(V - V_0) \times 0.04 \times NF \times 1000] / W$$

NF : 0.04 mol / l 水酸化カリウム溶液のファクター

W : 試料重量 (g)

[0221] (5) 熱酸化安定性パラメータ (TOS)

フィルム ($[IV]_i$) を冷凍粉碎して 20 メッシュ以下の粉末にした。この粉末を 130°C で 12 時間真空乾燥し、粉末 300 mg を内径約 8 mm、長さ約 140 mm のガラス試験管に入れ 70°C で 12 時間真空乾燥した。次いで、シリカゲルを入れた乾燥管を試験管上部につけて乾燥した空気下で、230°C の塩バスに浸漬して 15 分間加熱した後の $[IV]_{f1}$ を測定した。TOS は、下記のように求めた。ただし、 $[IV]_i$ および $[IV]_{f1}$ はそれぞれ加熱試験前と加熱試験後の IV (dl / g) を指す。冷凍粉碎は、フリーザーミル (米国スペックス社製、6750 型) を用いて行った。専用セルに約 2 g のレジンチップ又はフィルムと専用のインパクターを入れた後、セルを装置にセットし液体窒素を装置に充填して約 10 分間保持し、次いで RATE 10 (インパクターが 1 秒間に約 20 回前後する) で 5 分間粉碎を行った。

$$TOS = 0.245 \{ [IV]_{f1}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

[0222] (6) 熱安定性パラメータ (TS)

フィルムを 1 mm 辺以下に細砕し、得られたフィルム試料 (溶融試験前 ;

$[IV]_i$) 1 g を内径約 14 mm のガラス試験管に入れ 130°C で 12 時間真空乾燥した後、ガラス試験管を真空ラインに接続し、減圧と窒素封入を 5 回以上繰り返した後に 100 Torr となるように窒素を封入して封管した。この試験管を 300°C の塩バスに浸漬して 2 時間熔融状態に維持した後、サンプルを取り出して上記方法にて冷凍粉碎し、真空乾燥後、IV (熔融試験後; $[IV]_{f2}$) を測定した。この $[IV]_{f2}$ から、下記計算式を用いて TS を求めた。

$$TS = 0.245 \{ [IV]_{f2}^{-1.47} - [IV]_i^{-1.47} \}$$

[0223] (7) ポリエステルチップの水分率

水分率測定器 (三菱化成製、VA-05 型) を使用し、230°C で 10 分間の条件で、チップ 1 ~ 2 g に熱処理を行い、チップ中に含まれる水分を揮発させて、水分率を測定する。

[0224] (8) ポリエステルフィルムの密度

JIS

K 7112 に準じて密度勾配管を用いて 25°C で測定した。

[0225] (9) 160°C での耐熱テストの破断伸度率半減期

フィルムを長手方向に、長さ 200 mm、幅 10 mm の短冊状サンプルを切り出して用いた。JIS

K-7127 に規定された方法に従って、引っ張り試験器を用いて 25°C、65% RH にて破断伸度を測定した。初期引っ張りチャック間距離は 100 mm とし、引っ張り速度は 300 mm/分とした。測定はサンプルを変更して 20 回行い、その破断伸度の平均値 (X) を求めた。また、長さ 200 mm、幅 10 mm の短冊状サンプルをギアオープンに入れ、160°C の雰囲気下で放置した後、自然冷却し、このサンプルについて前記と同条件での引っ張り試験を 20 回行い、その破断伸度の平均値 (Y) を求めた。得られた破断伸度の平均値 (X)、(Y) から伸度保持率を次式で求めた。

$$\text{伸度保持率 (\%)} = (Y/X) \times 100$$

伸度保持率が 50% 以下となるまでの熱処理時間を求め、破断伸度保持率

半減期とした。

[0226] (10) 150℃におけるフィルムの熱収縮率(HS150)

フィルムを幅10mm、長さ250mmのサイズに長辺(250mm)がそれぞれ長手方向、幅方向と一致する方向に沿ってカットし、200mm間隔で印をつけ、5gの一定張力で間隔Aを測った。続いて、無荷重で、150℃の雰囲気下のオーブン中で30分間放置した。フィルムをオーブンから取り出し室温まで冷却した後、印の間隔Bを5gの一定張力下で求め、以下の式により熱収縮率を求めた。なお、フィルムの150℃における熱収縮率は、フィルム幅方向に100mm間隔で測定し、サンプル3点の平均値を小数第3位の桁で四捨五入し、小数第2位の桁に丸め使用し、長手方向、幅方向で値の大きい方向の値を用いた。

$$\text{熱収縮率}(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

[0227] (11) MOR-C

得られたフィルムを幅方向に5等分割し、それぞれの位置で長手方向、幅方向に100mmの正方形サンプルを採取し、マイクロ波透過型分子配向計(王子計測機器(株)MOA-6004)を用いて測定を行った。厚み補正を50μmとし、MOR-Cを求め5点の平均値を用いた。

[0228] (実施例1)

(1) 重縮合触媒溶液の調製

(リン化合物のエチレングリコール溶液の調製)

窒素導入管、冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、エチレングリコール2.0リットルを加えた後、窒素雰囲気下200rpmで攪拌しながら、リン化合物として(化39)で表されるIrganox1222(チバ・スペシャルティーケミカルズ社製)の200gを加えた。さらに2.0リットルのエチレングリコールを追加した後、ジャケット温度の設定を196℃に変更して昇温し、内温が185℃以上になった時点から60分間還流下で攪拌した。その後加熱を止め、直ちに溶液を熱源から取り去り、窒素雰囲気下を保ったまま、30分以内に120℃以下まで冷却した。得られた溶液中の

I r g a n o x 1 2 2 2 のモル分率は 4 0 %、I r g a n o x 1 2 2 2 から構造変化した化合物のモル分率は 6 0 %であった。

(アルミニウム化合物の水溶液の調製)

冷却管を備えたフラスコに、常温常圧下、純水 5. 0 リットルを加えた後、2 0 0 r p m で攪拌しながら、塩基性酢酸アルミニウム 2 0 0 g を純水とのスラリーとして加えた。さらに全体として 1 0. 0 リットルとなるよう純水を追加して常温常圧で 1 2 時間攪拌した。その後、ジャケット温度の設定を 1 0 0. 5 °C に変更して昇温し、内温が 9 5 °C 以上になった時点から 3 時間還流下で攪拌した。攪拌を止め、室温まで放冷し水溶液を得た。

(アルミニウム化合物のエチレングリコール混合溶液の調製)

上記方法で得たアルミニウム化合物水溶液に等容量のエチレングリコールを加え、室温で 3 0 分間攪拌した後、内温 8 0 ~ 9 0 °C にコントロールし、徐々に減圧して、到達 2 7 h P a として、数時間攪拌しながら系から水を留去し、2 0 g / l のアルミニウム化合物のエチレングリコール溶液を得た。得られたアルミニウム溶液の²⁷A l - N M R スペクトルのピーク積分値比は 2. 2 であった。

[0229] (2) エステル化反応および重縮合

3 基の連続エステル化反応槽および 3 基の重縮合反応槽よりなり、かつ第 3 エステル化反応槽から第 1 重縮合反応槽への移送ラインに高速攪拌器を有したインラインミキサーが設置された連続式ポリエステル製造装置に高純度テレフタル酸 1 質量部に対してエチレングリコール 0. 7 5 質量部とをスラリー調製槽に連続的に供給した。調製されスラリーを連続的に供給し第 1 エステル化槽が反応温度 2 5 0 °C、1 1 0 k P a、第 2 エステル化反応槽が 2 6 0 °C、1 0 5 k P a、第 3 エステル化反応槽が 2 6 0 °C、1 0 5 k P a として、第 2 エステル化反応槽にエチレングリコール 0. 0 2 5 質量部を連続的に投入しポリエステルオリゴマーを得た。該オリゴマーを 3 基の反応槽よりなる連続重縮合装置に連続的に移送すると共に、該移送ラインに設置されたインラインミキサーに上記方法で調製したアルミニウム化合物のエチレン

グリコール溶液およびリン化合物のエチレングリコール溶液をそれぞれポリエステル中の酸成分に対してアルミニウム原子およびリン原子として0.015モル%および0.036モル%となるように攪拌式のミキサーで攪拌しながら連続的に添加し、初期重縮合反応槽が265℃、9kPa、中期重縮合反応槽が265～268℃、0.7kPa、最終重縮合反応槽が273℃、13.3kPaで重縮合しIV0.620dl/g、カルボキシル末端濃度が12.5eq/tonのPETを得た。

[0230] 得られたPETレジンを回転型真空重合装置を用い、0.5mmHgの減圧下、220℃で時間を変えて固相重合を行い、表1に示すと通りの各種IV値、カルボキシル末端濃度のポリエステルチップを作成した。

[0231] (3) フィルムの製膜

ポリエチレンテレフタレートのペレットと平均粒子径1.0μm、粒子径のばらつき度が20%、面積形状係数が80%のシリカ粒子をPETに対し0.06質量%となるようにし、135℃で10時間減圧乾燥(1Torr)した後、押出機に供給し、押出機熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂最高温度は290℃、その後のポリマー管では285℃とし、ダイスよりシート状にして押し出した。これらのポリマーは、それぞれステンレス焼結体の濾材(公称濾過精度20μm粒子95%カット)を用いて濾過した。また、フラットダイは樹脂温度が285℃になるようにした。なお、押出機入り口で抜き出したPETペレットの水分率を測定した結果、水分率は18ppmであった。押し出した樹脂を静電印加キャスト法を用いて表面温度30℃のキャストイングドラムに巻きつけて冷却固化し、未延伸フィルムを作った。

[0232] 次に、この未延伸フィルムを加熱されたロール群及び赤外線ヒーターで100℃に加熱し、その後周速差のあるロール群で長手方向に3.3倍延伸して一軸配向PETフィルムを得た。引き続いて、テンターで、130℃で幅方向に4.0倍に延伸を行った後、熱固定を235℃で行い、さらに200℃で幅方向に弛緩処理を行い、厚さ50μmの二軸配向PETフィルムを得

た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0233] (実施例2)

IV 0.85 dl/g のPETチップを用い、押出機熔融部、混練り部、ポリマー管、ギアポンプ、フィルターまでの樹脂最高温度は295℃、その後のポリマー管では290℃とした以外は、実施例1と同様の方法で製膜を行い、厚さ50 μmの二軸延伸PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0234] (実施例3)

キャストの速度を調整して未延伸フィルムの厚さを調整した以外は、実施例1と同様の方法で製膜を行い、厚さ350 μmの二軸延伸PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0235] (実施例4)

テンターのクリップを縦方向に3.0%緩和できる構造のものを用い、熱固定後、200℃で幅方向に弛緩処理を行うと同時に、クリップの間隔を狭め、長手方向にも3.0%弛緩した以外は、実施例1と同様の方法で製膜を行い、厚さ50 μmの二軸延伸PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0236] (実施例5)

キャストの速度を調整して未延伸フィルムの厚さを調整し、長手方向の延伸倍率を3.5倍、幅方向の延伸倍率を4.2倍とした以外は、実施例1と同様の方法で製膜を行い、厚さ50 μmの二軸延伸PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0237] (比較例1)

ジメチレンテレフタレート100質量部、エチレングリコール64質量部と酢酸カルシウム0.09質量部を触媒としてエステル交換した後、トリメチルホスフェート、三酸化アンチモンを0.03質量%で重合し、IVが0.60 dl/g、カルボキシル末端濃度が11 eq/tonのPETを得た。得られたPETを実施例1と同様の固相重合を行い、表1に示すとおり

I V値、カルボキシル末端濃度のPETチップを得た。このPETチップを用い、実施例1と同様の方法で製膜を行い厚さ50 μm の二軸延伸PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0238] (比較例2)

固相重合の条件を変更し、表1に示すI V値、カルボキシル末端濃度のPETチップを得た。このPETチップを用い、実施例1と同様の方法で製膜を行い厚さ50 μm の二軸延伸PETフィルムを得た。得られたPETフィルムの特性を表1に示す。

[0239] [表1]

	項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2
チップ	カルボキシル末端濃度	eq/ton	5	5	5	5	5	5	20
	IV	dl/g	0.75	0.85	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	DEG	ppm	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.5	1.6
フィルム	カルボキシル末端濃度	eq/ton	10	11	10	10	10	12	26
	IV	dl/g	0.70	0.78	0.70	0.70	0.70	0.67	0.70
	TOS	—	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.23	0.01
	TS	—	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.22	0.15
	耐加水分解性 破断伸度保持率	%	75	80	73	70	80	60	30
	180°C耐熱テスト 伸度保持率半減期	時間	900	900	800	900	900	600	500
	密度	g/cm ³	1.395	1.402	1.395	1.395	1.398	1.390	1.389
	HS150	%	1.50	1.60	1.40	0.45	1.70	1.30	1.20
	MOR-C	—	1.68	1.70	1.65	1.72	1.7	1.65	1.68
	厚み	μm	50	50	350	50	50	50	50
	カルボキシル末端濃度変化量	eq/ton	5	6	5	5	5	7	6
	IV変化量	dl/g	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.08	0.05

産業上の利用可能性

[0240] 本発明の太陽電池用ポリエステルフィルムは、優れた耐加水分解性、長期熱安定性を有する。そのため、太陽電池裏面封止シート、太陽電池表面保護シート、フレキシブル性を有する太陽電池の貼り合わせ部材などの太陽電池用構成部材として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] アルミニウム及び／又はその化合物と、芳香族基を分子内に有するリン系化合物を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、フィルムの固有粘度（ IV ）が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl} / \text{g}$ であることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルム。
- [請求項2] リン化合物が、ホスホン酸系化合物、ホスフィン酸系化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上の化合物であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。
- [請求項3] リン化合物が、下記一般式（1）～（2）で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[化1]



[化2]



（式（1）～（2）中、 R^1 、 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数1～50の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数1～50の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。）

[請求項4] 前記一般式（１）～（２）中の R^1 、 R^4 が芳香環構造を有する基であることを特徴とする請求項３記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項5] リン化合物が、フェノール部を同一分子内に有することを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項6] フェノール部を同一分子内に有するリン化合物が、下記一般式（３）～（４）で表される化合物からなる群より選ばれる一種または二種以上であることを特徴とする請求項５記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[化3]



[化4]

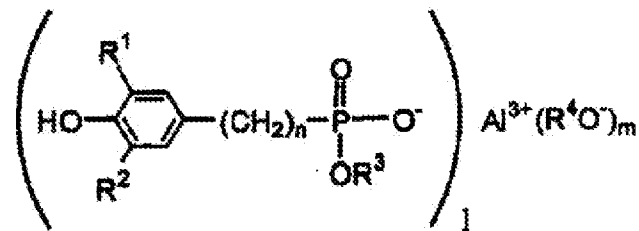


（式（３）～（４）中、 R^1 はフェノール部を含む炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基およびフェノール部を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。 R^4 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはハロゲン基またはアルコキシル基またはアミノ基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。 R^2 、 R^3 はそれぞれ独立に水素、炭素数１～５０の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数１～５０の炭化水素基を表す。ただし、炭化水素基は分岐構造や脂環構造や芳香環構造を含んでいてもよい。 R^2 と R^4 の末端どうしは結合していてもよい。）

[請求項7] リン化合物のアルミニウム塩を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、フィルムの固有粘度 (IV) が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl} / \text{g}$ であることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項8] 下記一般式 (5) で表される化合物から選択される少なくとも 1 種を含有する重縮合触媒を用いて重合されたポリエステルを主たる構成成分とするポリエステルフィルムであって、前記フィルムは、カルボキシル末端濃度がポリエステルに対し $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、フィルムの固有粘度 (IV) が $0.60 \sim 0.90 \text{ dl} / \text{g}$ であることを特徴とする太陽電池用ポリエステルフィルム。

[化5]



(式 (7) 中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に水素、炭素数 1 ～ 30 の炭化水素基を表す。 R^3 は、水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基を含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。 R^4 は、水素、炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基、水酸基またはアルコキシル基またはカルボニルを含む炭素数 1 ～ 50 の炭化水素基を表す。 l は 1 以上の整数、 m は 0 または 1 以上の整数を表し、 $(l+m)$ は 4 以下である。 n は 1 以上の整数を表す。炭化水素基は脂環構造や分岐構造や芳香環構造を含んでいてもよい。)

[請求項9] 160°C での耐熱テストにおける破断伸度保持率半減期が 700 時間以上であることを特徴とする請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の太陽電池裏面封止用二軸配向ポリエステルフィルム。

[請求項10] フィルムの密度が $1.38 \sim 1.41 \text{ g} / \text{cm}^3$ であることを特徴

とする請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項11] フィルムの 150℃における熱収縮率が長手方向、幅方向ともに－0.5%以上、2.0%以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項12] フィルムの 150℃における熱収縮率が長手方向、幅方向ともに－0.5%以上、0.5%以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項13] フィルム厚みを 50 μm に換算したときの MOR の値（MOR－C）が 1.0 ～ 2.0 であることを特徴とする請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルム。

[請求項14] ポリエステルチップを押出機において溶融する溶融工程、押出機から溶融樹脂を押出すことにより未延伸フィルムを形成するフィルム化工程、未延伸フィルムの少なくとも一方向に延伸する延伸工程、および、延伸したフィルムを熱処理する熱固定工程を含む太陽電池用ポリエステルフィルムの製造方法において、

溶融工程におけるポリエステル樹脂の最高温度が 280℃以上であって、

該ポリエステルチップのカルボキシル末端濃度と該太陽電池用ポリエステルフィルムのカルボキシル末端濃度との差が 6 eq / t o n 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 13 のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステルフィルムの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01)i, C08G63/82(2006.01)i, C08J5/18(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)

H01L31/04-31/078, C08G63/82, C08J5/18

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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	JP 2007-204538 A (Mitsubishi Polyester Film Corp.), 16 August 2007 (16.08.2007), paragraphs [0014] to [0089] (Family: none)	1-14
Y	JP 2008-255321 A (Toray Industries, Inc.), 23 October 2008 (23.10.2008), claims 1, 2; paragraphs [0004] to [0088] (Family: none)	1-14
Y	JP 2002-220449 A (Toyobo Co., Ltd.), 09 August 2002 (09.08.2002), claim 1; paragraphs [0009] to [0117] & TW 245779 B	1-14

☒ 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
05 April, 2010 (05.04.10)

Date of mailing of the international search report
13 April, 2010 (13.04.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/050085

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 2004-335517 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 25 November 2004 (25.11.2004), paragraphs [0056] to [0062] (Family: none)	1-14
A	WO 2007/063860 A1 (Dainippon Printing Co., Ltd.), 07 June 2007 (07.06.2007), paragraphs [0062] to [0096], [0230] to [0233] & US 2010/0000603 A & EP 1956660 A1 & KR 10-2008-0078817 A & CN 101317276 A	1-14
A	JP 2008-266359 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0027] to [0144] (Family: none)	1-14
A	JP 2002-249602 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 September 2002 (06.09.2002), paragraphs [0021] to [0310] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/042 (2006.01)i, C08G63/82 (2006.01)i, C08J5/18 (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（I P C））

Int.Cl. H01L31/04-31/078, C08G63/82, C08J5/18

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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
Y	JP 2007-204538 A（三菱化学ポリエステルフィルム株式会社） 2007.08.16, 段落【0014】－【0089】（ファミリーなし）	1-14
Y	JP 2008-255321 A（東レ株式会社）2008.10.23, 【請求項1】、【請求項2】、段落【0004】－【0088】（ファミリーなし）	1-14
Y	JP 2002-220449 A（東洋紡績株式会社）2002.08.09, 【請求項1】、 段落【0009】－【0117】 & TW 245779 B	1-14

☒ 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

0 5 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 4 . 2 0 1 0

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）

山本 元彦

2 K

3 9 1 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

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 2004-335517 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2004. 11. 25, 段落【0056】－【0062】 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2007/063860 A1 (大日本印刷株式会社) 2007. 06. 07, 段落 [0062]－[0096], [0230]－[0233] & US 2010/0000603 A & EP 1956660 A1 & KR 10-2008-0078817 A & CN 101317276 A	1-14
A	JP 2008-266359 A (東洋紡績株式会社) 2008. 11. 06, 段落【0027】－【0144】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2002-249602 A (東洋紡績株式会社) 2002. 09. 06, 段落【0021】－【0310】 (ファミリーなし)	1-14