

(19) 日本国特許庁 (JP)

再 公 表 特 許 (A1)

(11) 国際公開番号

W02015/194574

発行日 平成29年4月20日 (2017. 4. 20)

(43) 国際公開日 平成27年12月23日 (2015. 12. 23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 8 J 5/18 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E Q	4 F O 7 1
C O 8 F 279/02 (2006.01)	C O 8 J 5/18 C E X	4 J O 2 6
H O 1 L 31/048 (2014.01)	C O 8 J 5/18 C E Y	5 F 1 5 1
	C O 8 F 279/02	
	H O 1 L 31/04 5 6 O	
	審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 33 頁)	

出願番号	特願2016-529386 (P2016-529386)	(71) 出願人	000006035
(21) 国際出願番号	PCT/JP2015/067369		三菱レイヨン株式会社
(22) 国際出願日	平成27年6月16日 (2015. 6. 16)		東京都千代田区丸の内一丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2014-124721 (P2014-124721)	(71) 出願人	000001085
(32) 優先日	平成26年6月17日 (2014. 6. 17)		株式会社クラレ
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		岡山県倉敷市酒津1621番地
		(74) 代理人	110001782
			特許業務法人ライトハウス国際特許事務所
		(72) 発明者	松永 要輔
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社内
		(72) 発明者	木浦 正明
			広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイ
			ヨン株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゴム含有グラフト重合体粉体、並びにそれを含有する太陽電池用封止材及び合わせガラス用中間膜

(57) 【要約】

本発明は、透明性、耐腐食性、接着性及び経済性に優れるフィルムを提供することを目的とする。また、前記フィルムに含有されるゴム含有グラフト重合体粉体を提供することを目的とする。本発明は、屈折率が1.469～1.519であるゴム含有グラフト重合体粉体と、ポリビニルアセタールとを含有する樹脂組成物からなり、かつ、カルシウムイオンを0～100ppm、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを合計で1～1100ppm含有するフィルムに関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

屈折率が 1.469 ~ 1.519 であるゴム含有グラフト重合体粉体と、ポリビニルアセタールとを含有する樹脂組成物からなり、かつ、カルシウムイオンを 0 ~ 100 ppm、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを合計で 1 ~ 1100 ppm 含有するフィルム。

【請求項 2】

前記樹脂組成物中、ポリビニルアセタール 100 質量部に対してゴム含有グラフト重合体粉体の含有量が 1 ~ 100 質量部である、請求項 1 に記載のフィルム。

【請求項 3】

前記樹脂組成物がさらにマグネシウム塩を含有する、請求項 1 又は 2 に記載のフィルム。

【請求項 4】

前記ゴム含有グラフト重合体粉体中のカルシウムイオンの含有量が 0 ~ 1000 ppm である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のフィルム。

【請求項 5】

ポリビニルアセタールとゴム含有グラフト重合体粉体との屈折率の差が ± 0.02 以下であり、カルシウムイオンを 0 ~ 100 ppm、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを合計で 1 ~ 1100 ppm 含有するフィルム用樹脂組成物。

【請求項 6】

カルシウムイオンの含有量が 0 ~ 750 ppm であり、屈折率が 1.469 ~ 1.519 であるポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体。

【請求項 7】

ゴム状重合体 (X) の存在下でビニル単量体 (Y) をグラフト重合して得られるゴム含有グラフト重合体ラテックスを、無機酸、有機酸、無機酸または有機酸のアルカリ金属塩、及び無機酸または有機酸のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種を含む凝析剤を用いて凝固して回収して得られる、請求項 6 に記載のポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体。

【請求項 8】

前記ゴム状重合体 (X) が、共役ジエン単位 (x1) を含む、請求項 7 に記載のポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体。

【請求項 9】

前記ゴム状重合体 (X) が、共役ジエン単位 (x1) 25 ~ 75 質量%、アルキル基の炭素数が 2 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステル単位 (x2) 75 ~ 25 質量%、及び共重合可能な他の単量体単位 (x3) 0 ~ 5 質量%を含有する、請求項 8 に記載のポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体。

【請求項 10】

前記ビニル単量体 (Y) が、メタクリル酸メチル (y1) 50 ~ 100 質量%とアルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステル及び / 又はスチレン (y2) 50 ~ 0 質量%を含有する、請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載のポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体。

【請求項 11】

前記ゴム状重合体 (X) のポリマー固形分 100 質量部の存在下に、前記ビニル単量体 (Y) 10 ~ 1000 質量部をグラフト重合して得られたものである、請求項 7 ~ 10 のいずれかに記載のポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体。

【請求項 12】

請求項 6 ~ 11 のいずれかに記載のポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体と、ポリビニルアセタールとを含有する樹脂組成物。

【請求項 13】

請求項 12 に記載の樹脂組成物からなるフィルム。

10

20

30

40

50

【請求項 1 4】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のフィルムを有する合わせガラス用中間膜又は太陽電池用封止材。

【請求項 1 5】

請求項 1 4 に記載の合わせガラス用中間膜又は太陽電池用封止材により作製される合わせガラス又は太陽電池。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は、ゴム含有グラフト重合体粉体、該ゴム含有グラフト重合体粉体及びポリビニルアセタールを含有する太陽電池用封止材、及びそれを用いた太陽電池モジュールに関する。また、ゴム含有グラフト重合体粉体及びポリビニルアセタール樹脂を含有する合わせガラス用中間膜及びこれを用いた合わせガラスに関する。

10

【背景技術】**【0 0 0 2】**

近年、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を電気エネルギーに直接、変換する太陽電池が広く使用され、さらなる開発が進められている。

【0 0 0 3】

太陽電池としては、結晶系シリコン太陽電池、薄膜系シリコン、カドミウム・テルル太陽電池、C I G S 太陽電池、C I S 太陽電池等が挙げられる。これら太陽電池は一般的に、ガラス基板等の表面側保護部材、太陽電池セル及び裏面側保護部材等が封止材を介して封止した構成とされており、さらにフレームで補強され施工される。

20

【0 0 0 4】

上記封止材の原料として、熱可塑性樹脂であるポリビニルブチラール（P V B）樹脂を用いることが提案されている（特許文献 1 及び 2 参照）。P V B 樹脂は熱可塑性樹脂であるため、流動開始温度での粘性が高く、ラミネートする際にガラス端部から樹脂が流れ出て装置やガラス端面を汚す心配が少ない。そして、力学的な観点からも、P V B 樹脂を用いた封止材はガラスに対する接着性及び耐貫通性に優れている。さらには、架橋工程を必要としないため、ロール・トゥ・ロール・プロセスによる太陽電池モジュールの製造が可能である。

30

【0 0 0 5】

しかしながら、特許文献 1 及び 2 に記載の封止材は、一般的にロールへの巻き取りなどの取り扱い性を向上させるために、P V B に加えて必須成分として多量の可塑剤を含んでいる。この可塑剤により封止材の透湿度が上昇しやすくなるため、高温高湿下で長期間使用すると、金属成分が腐食されることにより太陽電池モジュールが変色し、発電効率が低下することがあった。一方で、耐腐食性を低減させるために可塑剤量を減らすと、取扱い性や耐衝撃性が不十分となる問題があった。

【0 0 0 6】

従来は、このような発電効率の低下を防ぐために、太陽電池モジュールの端部をシール材で封止し、さらにフレームで覆うといった耐水シール処理が施されていた。フレームの価格は一般的には封止材の 2 ~ 4 倍程度であり、フレームレスでの施工は太陽電池のコストダウンに非常に有用であり、検討が行われている。その達成手段の一つとして、耐腐食性が改善された封止材が所望されている。しかし、現行のフレームレスモジュールは、耐衝撃性が不十分なため、裏面に補強構造が必要であり、高価な熱強化ガラスが使用されており、さらなるコストダウンが課題であった。また、更なる耐久性の改善が望まれている。

40

【0 0 0 7】

また、P V B が中間膜に用いられる合わせガラスにおいても、遮熱材料、エレクトロクロミック材料等の機能性材料が併用される場合には、同様に酸性成分による機能性材料の腐食が問題となることがあり、耐腐食性が改善された合わせガラス用中間膜が所望されて

50

いる。

【 0 0 0 8 】

このような中、ゴム含有グラフト重合体粉体を使用した合わせガラス用樹脂組成物が知られている（例えば、特許文献 3、4）。しかしながら、特許文献 3 に開示されたゴムを用いた合わせガラス用中間膜や太陽電池封止材は、透明性や耐腐食性になお改善の余地があった。また、特許文献 4 に開示された透明なアクリル系ゴム含有グラフト重合体粉体を含む合わせガラス用樹脂組成物は耐腐食性に改善の余地があり、接着性も不十分であった。また、結晶系シリコン太陽電池、C I G S、C I S 太陽電池においては受光面側に封止材を使用する場合が多く、光線透過率が高い（透明性に優れる）ことは重要な要求性能のひとつである。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 1 3 5 0 5 号 公 報

【 特許文献 2 】 国際公開第 2 0 0 9 / 1 5 1 9 5 2 号

【 特許文献 3 】 国際公開第 2 0 1 2 / 0 2 6 3 9 3 号

【 特許文献 4 】 特開 2 0 0 3 - 4 0 6 5 4 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 0 】

20

本発明は、透明性、耐腐食性、接着性及び経済性に優れるフィルムを提供することを目的とする。また、前記フィルムに含有されるゴム含有グラフト重合体粉体を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明は、屈折率が 1 . 4 6 9 ~ 1 . 5 1 9 であるゴム含有グラフト重合体粉体と、ポリビニルアセタールとを含有する樹脂組成物からなり、かつ、カルシウムイオンを 0 ~ 1 0 0 p p m、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを合計で 1 ~ 1 1 0 0 p p m 含有するフィルムに関する。

【 0 0 1 2 】

30

本発明では、さらに、樹脂組成物中、ポリビニルアセタール 1 0 0 質量部に対してゴム含有グラフト重合体粉体の含有量が 1 ~ 1 0 0 質量部であることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

本発明では、さらに、樹脂組成物がさらにマグネシウム塩を含有することが好ましい。

【 0 0 1 4 】

本発明では、さらに、ゴム含有グラフト重合体粉体中のカルシウムイオンの含有量は 0 ~ 1 0 0 0 p p m であることが好ましい。

【 0 0 1 5 】

また、本発明は、ポリビニルアセタールとゴム含有グラフト重合体粉体との屈折率の差が $\pm 0 . 0 2$ 以下であり、カルシウムイオンを 0 ~ 1 0 0 p p m、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを合計で 1 ~ 1 1 0 0 p p m 含有するフィルム用樹脂組成物に関する。

40

【 0 0 1 6 】

また、本発明は、カルシウムイオンの含有量が 0 ~ 7 5 0 p p m であり、屈折率が 1 . 4 6 9 ~ 1 . 5 1 9 であるポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体に関する。

【 0 0 1 7 】

本発明では、さらに、ポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体が、ゴム状重合体（X）の存在下でビニル単量体（Y）をグラフト重合して得られるゴム含有グラフト重合体ラテックスを、無機酸、有機酸、無機酸または有機酸のアルカリ金

50

属塩、及び無機酸または有機酸のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも１種を含む凝析剤を用いて凝固して回収して得られることが好ましい。

【００１８】

本発明では、さらに、ゴム状重合体（ X ）が、共役ジエン単位（ $x1$ ）を含むものであることが好ましい。

【００１９】

本発明では、さらに、ゴム状重合体（ X ）が、共役ジエン単位（ $x1$ ）２５～７５質量％、アルキル基の炭素数が２～８のアクリル酸アルキルエステル単位（ $x2$ ）７５～２５質量％、及び共重合可能な他の単量体単位（ $x3$ ）０～５質量％を含有することが好ましい。

10

【００２０】

本発明では、さらに、ビニル単量体（ Y ）が、メタクリル酸メチル（ $y1$ ）５０～１００質量％とアルキル基の炭素数が１～８のアクリル酸アルキルエステル及び／又はスチレン（ $y2$ ）５０～０質量％を含有することが好ましい。

【００２１】

本発明では、さらに、ゴム状重合体（ X ）のポリマー固形分１００質量部の存在下に、ビニル単量体（ Y ）１０～１０００質量部をグラフト重合して得られたものであることが好ましい。

【００２２】

また、本発明は、前記ポリビニルアセタール樹脂フィルム用ゴム含有グラフト重合体粉体と、ポリビニルアセタールとを含有する樹脂組成物に関する。

20

また、本発明は、前記樹脂組成物からなるフィルムに関する。

【００２３】

また、本発明は、前記フィルムを有する合わせガラス用中間膜又は太陽電池用封止材に関する。

【００２４】

また、本発明は、前記ガラス用中間膜又は太陽電池用封止材により作製される合わせガラス又は太陽電池に関する。

【発明の効果】

【００２５】

本発明によれば、透明性、耐腐食性、接着性及び経済性に優れるフィルムを提供できる。また、前記フィルムに含有されるゴム含有グラフト重合体粉体を提供できる。

30

【図面の簡単な説明】

【００２６】

【図１】一般的な薄膜系シリコン太陽電池モジュールの断面図の一例である。

【発明を実施するための形態】

【００２７】

〔ゴム状重合体〕

本発明におけるゴム状重合体（ X ）は、特に限定されず、熱可塑性のエラストマーを用いることが好ましい。熱可塑性エラストマーとしては、各種共重合樹脂が用いられる。ゴム状重合体（ X ）は、屈折率調整の行いやすさや、衝撃強度などの理由から、共役ジエンを含む単量体（ x ）を重合させて得られるものであることが好ましい。衝撃強度と耐候性に優れるゴム状重合体（ X ）を得る観点から、ゴム状重合体（ X ）は、共役ジエンとアルキル基の炭素数が２～８のアクリル酸アルキルエステルとを含む単量体（ x ）を重合させて得られるものであることがより好ましい。さらに、アルキル基の炭素数は４～８であることがさらに好ましい。また、単量体（ x ）は、共役ジエンとアルキル基の炭素数が２～８のアクリル酸アルキルエステルの他に、これらの単量体と共重合可能な他の単量体を含んでも良い。

40

【００２８】

共役ジエンとしては、１，３－ブタジエン、イソプレン、１，３－ペンタジエン、２，

50

3 - ジメチルブタジエン、2 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、3 - メチル - 1, 3 - ペンタジエン、1, 3 - ヘキサジエン、2, 4 - ヘキサジエン、2 - エチル - 1, 3 - ブタジエン、2 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、1 - フェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 3 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、1, 4 - ジフェニル - 1, 3 - ブタジエン、2, 3 - ジフェニルブタジエン、1, 3 - シクロヘキサジエンなどが挙げられる。

【0029】

アルキル基の炭素数が2～8のアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシルなどが挙げられる。アルキル基の炭素数が2～8の
10
アクリル酸アルキルエステルは、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用してもよい。特に、得られるフィルムの耐候性が向上し、ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率が調整し易くなるという観点から、アクリル酸ブチル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシルを用いることが好ましい。

【0030】

共役ジエンやアルキル基の炭素数が2～8のアクリル酸アルキルエステルと共重合可能な他の単量体としては、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸アルキルエステルやアクリルニトリル等の単官能性単量体、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。共重合可能な他の単量体は、1種を単独で
20
使用することもできるし、2種以上を併用してもよい。

【0031】

ゴム状重合体(X)の組成は、共役ジエン単位(x1)を含むことが好ましく、ゴム状重合体(X)の全量を100質量%として、共役ジエン単位(x1)25～75質量%、アルキル基の炭素数2～8のアクリル酸アルキルエステル単位(x2)75～25質量%及び共重合可能な他の単量体単位(x3)0～5質量%を含有することが好ましい。また、共役ジエン単位(x1)30～70質量%、アルキル基の炭素数2～8のアクリル酸アルキルエステル単位(x2)70～30質量%及び共重合可能な他の単量体単位(x3)0～5質量%を含有することがより好ましく、共役ジエン単位(x1)35～65質量%、アクリル酸アルキルエステル単位(x2)65～35質量%及び共重合可能な他の
30
単量体単位(x3)0～5質量%を含有することがさらに好ましい。上記範囲の組成であることで、耐衝撃性及び耐候性に優れたフィルムを得ることができる。

【0032】

ゴム状重合体(X)は公知の乳化重合法で得ることができる。たとえば上記単量体(x)と乳化剤及び水の混合体を所定の温度とした後、重合開始剤を添加することにより得られる。

【0033】

乳化剤としては、公知の乳化剤を用いることができ、脂肪酸系乳化剤を用いることが好ましい。後述するゴム含有グラフト重合体粉体について、ゴム含有グラフト重合体ラテックスを凝固する際、ゴム含有グラフト重合体ラテックスに残存した乳化剤と凝固に用いる
40
凝析剤から生成する塩が、イオン化しにくいものとなるように乳化剤及び凝析剤を選択することが重要ある。

【0034】

脂肪酸系乳化剤としては、N - ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、オクタン酸カリウム、デカン酸カリウム、ラウリン酸カリウム、パルミチン酸カリウムなどの脂肪酸カリウム、オクタン酸ナトリウム、デカン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウムなどの脂肪酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム、ロジン酸石鹸などが挙げられる。これらの乳化剤は1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用してもよい。この中でも、取り扱いやすさ、入手しやすさなどの理由から、特にN - ラウロイルザルコシン酸ナトリウムを用いることが好ましい。
50

【 0 0 3 5 】

重合開始剤としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の熱分解型開始剤、又はクメンハイドロパーオキシド、三級ブチルハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド等の有機過氧化物と鉄化合物、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートとの組み合わせであるレドックス型開始剤が用いられる。エチレンジアミン四酢酸ナトリウムの代わりにピロリン酸ナトリウム、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレートの代わりにデキストロースを用いることもできる。

【 0 0 3 6 】

重合の際には分子量調整等の目的で、メルカプタン等の連鎖移動剤を使用してもよい。

10

【 0 0 3 7 】

ゴム状重合体 (X) はラテックス状で得ることができ、ゴム状重合体ラテックスの体積平均粒子径としては、 $0.12 \sim 0.60 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましく、 $0.15 \sim 0.50 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。ゴム状重合体ラテックスの体積平均粒子径がこの範囲内であれば、耐衝撃性に優れ、外観が良好なフィルムを得ることができる。体積平均粒子径の測定方法は特に限定されないが、動的光散乱法や濁度法による測定が便利である。

【 0 0 3 8 】

[肥大化ゴム状重合体ラテックス]

単量体 (x) を乳化重合して得られるゴム状重合体ラテックスに対して、肥大化剤を添加し、粒子が肥大化された肥大化ゴム状重合体ラテックスを得ることで、ゴム含有グラフト重合体粉体の体積平均粒子径を好ましい範囲とすることができる。

20

【 0 0 3 9 】

肥大化剤は公知のものから任意に選択することができるが、酸基含有共重合体ラテックス及び/又は酸素酸塩を用いることが好ましい。

【 0 0 4 0 】

酸基含有共重合体は、アクリル酸アルキルエステル、不飽和酸、及びその他の共重合可能な単量体を重合したものが好ましい。

【 0 0 4 1 】

酸基含有共重合体の重合に用いられるアクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル基の炭素数が $1 \sim 12$ の少なくとも1種のアクリル酸アルキルエステルが好ましく、アルキル基の炭素数は $2 \sim 8$ であることがより好ましい。酸基含有共重合体の重合に用いられるアクリル酸アルキルエステルの具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシル、アクリル酸ステアシルなどが挙げられる。

30

【 0 0 4 2 】

酸基含有共重合体の重合に用いられる不飽和酸は、たとえばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイヒ酸、ソルビン酸及び p - スチレンスルホン酸から選ばれた少なくとも1種からなる。なかでも、入手しやすさ、および取り扱いやすさの点で、アクリル酸、メタクリル酸が好ましい。

40

【 0 0 4 3 】

その他の共重合可能な単量体としては、例えば、スチレン、 α - メチルスチレン等のスチレン誘導体及びアクリロニトリル等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

酸基含有共重合体の重合に用いる単量体の割合としては、酸基含有共重合体の重合に用いる単量体の全量に対して、アクリル酸アルキルエステル単位 $97 \sim 35$ 質量%、不飽和酸 $3 \sim 40$ 質量%、及びその他の共重合可能な単量体 $0 \sim 40$ 質量%であることが好ましく、アクリル酸アルキルエステル単位 $95 \sim 30$ 質量%、不飽和酸 $5 \sim 35$ 質量%、及びその他の共重合可能な単量体 $0 \sim 35$ 質量%であることがより好ましい。酸基含有共重合体の重合に用いる単量体の組成が上記範囲内にあることで、肥大化を行う際のゴム状重合

50

体ラテックスの安定性が優れ、肥大化して得られるゴム状重合体 (X) の体積平均粒子径を制御しやすい。

【 0 0 4 5 】

酸基含有共重合体ラテックスは、前記組成の単量体混合物を、公知の乳化重合法によって重合することにより得ることができる。

【 0 0 4 6 】

肥大化剤として用いることができる酸素酸塩は、元素の周期律表で第 I I I B ~ 第 V I B 族の第 2 及び第 3 周期に属する元素群の中から選ばれた元素を含む酸素酸のアルカリ金属塩若しくはアルカリ土類金属塩、又は亜鉛、ニッケル及びアルミニウムの塩の中から選ばれた少なくとも一種以上の酸素酸塩であることが好ましい。このような酸素酸塩の例としては、硫酸、硝酸、リン酸等とカリウム、ナトリウム、マグネシウム、カルシウム、ニッケル、アルミニウムとの塩が挙げられる。酸素酸塩は、肥大化を行う際の粒子径制御の行いやすさ、入手しやすさ、及び取り扱いやすさの点で、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム、リン酸ナトリウム、リン酸マグネシウムなどが好ましい。

10

【 0 0 4 7 】

これらの酸基含有共重合体ラテックス及び酸素酸塩は、それぞれ 1 種を単独で使用してもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

【 0 0 4 8 】

酸基含有共重合体ラテックスの添加量はゴム状重合体 (X) 1 0 0 質量部当り 0 . 1 ~ 5 質量部であることが好ましく、0 . 5 ~ 3 質量部であることがより好ましい。また、酸素酸塩の添加量は、ゴム状重合体 (X) 1 0 0 質量部当り 0 . 1 ~ 5 質量部であることが好ましく、0 . 1 ~ 4 質量部であることがより好ましい。酸基含有共重合体ラテックス及び / 又は酸素酸塩をこれらの範囲で添加することでゴム状重合体ラテックスの粒子の肥大化がより効率的に行われ、得られる肥大化ゴム状重合体ラテックスの安定性も大幅に向上する。

20

【 0 0 4 9 】

酸基含有共重合体ラテックスを用いてゴム状重合体ラテックスの粒子の肥大化処理を行う場合、ゴム状重合体ラテックスの pH は 7 以上であることが好ましい。pH 値が酸性側にある場合には、酸基含有共重合体ラテックスを添加しても肥大化効率が低く、本発明の目的とする組成物を有利に製造することができない場合がある。

30

【 0 0 5 0 】

得られた肥大化ゴム状重合体ラテックスの体積平均粒子径としては、0 . 1 2 ~ 0 . 6 0 μm の範囲であることが好ましく、0 . 1 5 ~ 0 . 5 0 μm であることがより好ましい。肥大化ゴム状重合体ラテックスの体積平均粒子径がこの範囲内であれば、耐衝撃性に優れ、外観が良好なフィルムを得ることができる。体積平均粒子径の測定方法は特に限定されないが、動的光散乱法や濁度法による測定が便利である。

【 0 0 5 1 】

[ゴム含有グラフト重合体ラテックス]

ゴム含有グラフト重合体ラテックスは、前記ゴム状重合体 (X) の存在下でビニル単量体 (Y) をグラフト重合して得られるものである。具体的にはゴム含有グラフト重合体ラテックスは、例えば、ゴム状重合体ラテックス又は肥大化ゴム状重合体ラテックスの存在下、ビニル単量体 (Y) をグラフト重合して得ることができる。

40

【 0 0 5 2 】

グラフト重合に用いるビニル単量体 (Y) は、ゴム含有グラフト重合体のガラス転移温度や屈折率に合わせて適宜選択することが可能である。取り扱いのしやすさや屈折率の調整のしやすさの観点から、メタクリル酸メチル (y 1) と、アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステル及び / 又はスチレン (y 2) を含有する単量体混合物を用いるのが好ましい。また、アクリル酸アルキルエステルのアルキル基の炭素数は、1 ~ 4 であることがより好ましい。

50

【 0 0 5 3 】

前記単量体混合物の組成は、グラフト部を構成する単量体 1 0 0 質量%あたり、メタクリル酸メチル (y 1) 5 0 ~ 1 0 0 質量%、並びに、アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステル及び / 又はスチレン (y 2) 5 0 ~ 0 質量%を含有することが好ましく、メタクリル酸メチル (y 1) 6 0 ~ 9 0 質量%、並びに、アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステル及び / 又はスチレン (y 2) 4 0 ~ 1 0 質量%を含有することがより好ましい。これらの単量体は、1種を単独で使用することもできるし、2種以上を併用してもよい。アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステル及び / 又はスチレン (y 2) は、ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率を調整する目的で用いることができる。具体的には、メタクリル酸メチル (y 1) の単独重合体の屈折率は 1 . 4 8 9 であるため、より低屈折率としたい場合には、アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステルとの共重合とすることが好ましく (例としてアクリル酸エチルの単独重合体の屈折率は 1 . 4 8 6 5)、より高屈折率としたい場合には、スチレンとの共重合とすることが好ましい (スチレンの単独重合体の屈折率は 1 . 5 9 2)。上記範囲の組成であることで、透明性に優れたゴム含有グラフト重合体粉体を得ることができる。

10

【 0 0 5 4 】

アルキル基の炭素数が 1 ~ 8 のアクリル酸アルキルエステルとしては、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸 - 2 - エチルヘキシルなどが挙げられる。なかでも、屈折率の調整のしやすさや入手のしやすさなどの点で、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルが好ましい。

20

【 0 0 5 5 】

ゴム含有グラフト重合体ラテックスは、ゴム状重合体 (X) のポリマー固形分 1 0 0 質量部の存在下に、ビニル単量体 (Y) 1 0 ~ 1 0 0 0 質量部をグラフト重合して得られたものであることが好ましく、ビニル単量体 (Y) 2 0 ~ 8 0 0 質量部をグラフト重合して得られたものであることがより好ましい。ビニル単量体 (Y) を 1 0 質量部以上にすることで流動性、加工性が良好となり、1 0 0 0 質量部以下とすることで耐衝撃性に優れたゴム含有グラフト重合体粉体を得ることができる。

【 0 0 5 6 】

ゴム含有グラフト重合体ラテックスは、公知の乳化重合法により得ることができる。たとえば、ゴム状重合体 (X) の存在下、乳化剤を添加し、ラテックス状とし、所定の温度に保ちながらビニル単量体 (Y) 及び重合開始剤の混合物を添加しながら重合させることでゴム含有グラフト重合体ラテックスを得ることができる。乳化剤は、ゴム状重合体 (X) を重合する際の乳化剤と同じように、公知のものを使用することができる。また、重合開始剤は、ゴム状重合体 (X) を重合する際の重合開始剤と同じものを使用することができる。重合の際には分子量調整等の目的で、メルカプタン等の連鎖移動剤を使用してもよい。

30

【 0 0 5 7 】

ゴム状重合体ラテックスの存在下、又は肥大化ゴム状重合体ラテックスの存在下、ビニル単量体 (Y) をグラフト重合して得られるゴム含有グラフト重合体ラテックスの体積平均粒子径は、耐衝撃性向上の観点から、0 . 1 3 μ m ~ 0 . 8 0 μ m が好ましく、0 . 1 5 ~ 0 . 7 0 μ m がより好ましい。体積平均粒子径の測定方法は例えば、動的光散乱法や濁度法による方法が用いられる。

40

【 0 0 5 8 】

[ゴム含有グラフト重合体粉体]

本発明において、ゴム含有グラフト重合体粉体とは、ゴム状重合体 (X) の存在下でビニル単量体 (Y) をグラフト重合して得られるゴム含有グラフト重合体ラテックスを粉体化させたものであり、例えば、ゴム含有グラフト重合体ラテックスを凝固させ、脱水、洗浄した後、乾燥させることにより得られる。

50

【 0 0 5 9 】

ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率は 1.469 ~ 1.519 であり、透明性を向上させる観点から、1.469 ~ 1.509 であることが好ましく、1.474 ~ 1.504 であることがより好ましく、1.479 ~ 1.499 であることがさらに好ましい。ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率が 1.469 未満、又は 1.519 を超える場合は、透明性が損なわれ、透明部材への適応性が損なわれる傾向にある。

【 0 0 6 0 】

ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率を 1.469 ~ 1.519 に調整するための方法としては、ゴム状重合体 (X) やグラフト部に用いられるアクリル酸アルキルエステル及び / 又はスチレンを適当な組成となるよう調整する方法が挙げられる。

10

【 0 0 6 1 】

グラフト重合の完了後、得られたラテックスからゴム含有グラフト重合体粉体を回収するには、必要に応じて酸化防止剤などの添加剤を加えた後、凝析剤の水溶液を使用する公知の方法で凝固させる。

【 0 0 6 2 】

ゴム含有グラフト重合体ラテックスを凝固するための凝析剤としては、特に限定されないが、例えば、無機酸、有機酸、無機酸または有機酸のアルカリ金属塩、無機酸または有機酸のアルカリ土類金属塩、及び無機酸または有機酸のアルミニウム塩から選ばれる少なくとも 1 種を含むものが用いられる。無機酸としては、例えば、硫酸、塩酸、リン酸、硝酸が挙げられ、有機酸としては、例えば、酢酸、シュウ酸が挙げられる。無機酸のアルカリ金属塩としては、例えば、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、リン酸一ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三ナトリウムが挙げられ、有機酸のアルカリ金属塩としては、例えば、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムがあげられる。無機酸のアルカリ土類金属塩としては、例えば、塩化カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸マグネシウム、硝酸カルシウム、硝酸マグネシウムが挙げられ、有機酸のアルカリ土類金属塩としては、例えば、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウムがあげられる。無機酸のアルミニウム塩としては、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、第一リン酸アルミニウム、第二リン酸アルミニウム、第三リン酸アルミニウムが挙げられ、有機酸のアルミニウム塩としては、酢酸アルミニウムがあげられる。中でも、ゴム含有グラフト重合体含有するカルシウムイオンの量を少なくするという観点から、無機酸、有機酸、無機酸または有機酸のアルカリ金属塩及び無機酸または有機酸のアルミニウム塩の中から選ばれる凝析剤を用いることが好ましい。また、凝析剤の入手のしやすさの点から、硫酸を含む凝析剤を用いることがより好ましく、硫酸を含む凝析剤を用いることにより、粉体化後のゴム含有グラフト重合体の性状を良好にすることができる。ただし、本発明の効果を損なわない範囲であれば、有機酸のアルカリ土類金属塩または無機酸のアルカリ土類金属塩を併用することも可能である。これらの凝析剤は、単独で用いても良く、2 種以上を併用して用いても良い。熱水試験後の酸性成分溶出量を抑えるためには、生成する塩がイオン化しにくいものとなるよう乳化剤及び凝析剤の組み合わせを選択するほか、洗浄工程で十分に塩やイオンを洗い流すなどの手法を用いることができる。

20

30

【 0 0 6 3 】

洗浄工程では、得られる粉の質量に対して 5 倍以上、好ましくは 10 倍以上の脱イオン水で洗浄することが好ましい。粉の質量に対して 5 倍以上の脱イオン水で洗浄を行うことで、凝固の工程で生成する塩やイオンを十分に洗い流すことができ、酸の発生を抑制することが可能となる。

40

【 0 0 6 4 】

また、残存するイオンの除去し、粉の pH を弱アルカリ性に保つことを目的として、炭酸ナトリウム、酢酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸水素二カリウム、炭酸水素アンモニウムなどの水溶液で予備洗浄を行った後に脱イオン水による洗浄を行っても良い。

【 0 0 6 5 】

50

本発明のフィルムの耐衝撃性を向上させる観点から、上記ゴム含有グラフト重合体粉体のガラス転移温度は、 -10 以下であることが好ましく、 -20 以下であることがより好ましく、 -30 以下であることがさらに好ましい。上記ゴム含有グラフト重合体粉体のガラス転移温度の下限は特に限定されないが、ゴム含有グラフト重合体粉体のガラス転移温度は、 -200 以上であることが好ましく、 -150 以上であることがより好ましい。ガラス転移温度の測定方法は、JIS K 7244：1999年に基づいて、 $\tan \delta$ のピーク値より測定することができる。

【0066】

本発明のフィルムを合わせガラス用中間膜として建築用途に使用する場合や太陽電池用封止剤として使用する場合、フィルムの透明性も重要である。フィルムの透明性を維持する観点からは、ゴム含有グラフト重合体粉体とポリビニルアセタール樹脂との屈折率の差が ± 0.02 以下であることが好ましく、 ± 0.01 以下であることがより好ましく、 ± 0.005 以下であることが特に好ましい。そのため、ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率が目的の範囲内となるよう、グラフト重合の工程でアクリル酸アルキルエステル及び/又はスチレンを共重合させるなどして、屈折率を適切に調整することが重要である。

【0067】

本発明のフィルムを構成する樹脂組成物中におけるゴム含有グラフト重合体粉体の含有量は、フィルムの耐衝撃性を向上させる観点から、ポリビニルアセタール樹脂100質量部に対して、1～100質量部であることが好ましく、3～80質量部であることがより好ましく、5～60質量部であることがさらに好ましい。ゴム含有グラフト重合体粉体の含有量が1質量部より少ないと、耐衝撃性の改善効果が小さくなる傾向にある。一方、ゴム含有グラフト重合体粉体の含有量が100質量部を超えると、ガラスとの接着力が低下したり、太陽電池用封止材又はガラス用中間膜として用いる場合に、流動性が低下しラミネートが難しくなる傾向にある。ゴム含有グラフト重合体粉体の添加量については、用いるポリビニルアセタール樹脂の組成、平均重合度等により適宜選択すればよい。

【0068】

ゴム含有グラフト重合体粉体におけるカルシウムイオンの含有量は、接着性や耐腐食性を向上させる観点から、 $0 \sim 1000 \text{ ppm}$ であることが好ましく、 $0 \sim 750 \text{ ppm}$ であることがより好ましく、 $0 \sim 500 \text{ ppm}$ であることがさらに好ましく、 $0 \sim 400 \text{ ppm}$ であることが特に好ましい。ゴム含有グラフト重合体粉体におけるカルシウムイオンの含有量を、この範囲とする方法としては、重合時の乳化剤や凝固時の凝析剤としてカルシウム塩でないものを選択する方法や、凝固の際の洗浄工程で十分に塩やイオンを洗い流すなどの方法が挙げられる。

【0069】

[ポリビニルアセタール]

本発明のフィルムにおけるポリビニルアセタールの含有割合は40質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。ポリビニルアセタールの含有割合が40質量%未満であると、耐腐食性及び接着性が不十分となる傾向となる。また、無機物（酸化チタン、タルク等）を混合することも可能である。

【0070】

ポリビニルアセタールとしては平均アセタール化度40～90モル%のものが好ましい。平均アセタール化度が40モル%未満であると、フィルムの吸水率が高くなるため、好ましくない。平均アセタール化度が90モル%を超えると、ポリビニルアセタールを得るための反応時間に長時間を要し、反応プロセス上、好ましくないことがある。平均アセタール化度は、より好ましくは60～85モル%であり、耐水性の観点からさらに好ましくは65～80モル%である。なお、上記平均アセタール化度は、後述のポリビニルアセタールにおけるビニルアセタール成分に基づく。

【0071】

ポリビニルアセタールは、ポリビニルアセタール中のビニルアセテート成分が20モル

10

20

30

40

50

%以下のものが好ましく、5モル%以下のものがより好ましく、2モル%以下のものがさらに好ましい。ビニルアセテート成分が20モル%を超えると、ポリビニルアセタールの製造時にブロッキングを起こして製造が困難となり、また高温高湿下において、アセテート基が加水分解してカルボキシル基に変性される可能性があるため好ましくない。

【0072】

ポリビニルアセタールは、通常ビニルアセタール成分、ビニルアルコール成分及びビニルアセテート成分から構成されており、これらの各成分量は、例えば、JIS K 6728：1977年「ポリビニルブチラール試験方法」や核磁気共鳴法(NMR)に基づいて測定することができる。

【0073】

ポリビニルアセタールが、ビニルアセタール成分以外の成分を含む場合は、通常ビニルアルコールの成分量とビニルアセテートの成分量を測定し、ポリビニルアセタールの全量からこれらの両成分量を差し引くことで、残りのビニルアセタール成分の量を算出できる。

【0074】

本発明で使用されるポリビニルアセタールとしては、ポリビニルアルコールに後述のアルデヒド類を反応させてなるものを用いることができる。このようなポリビニルアセタールは、公知の方法により製造することができる。

【0075】

ポリビニルアセタールの原料として用いられるポリビニルアルコールとしては、例えば、ビニルエステル系単量体を重合し、得られた重合体をけん化することによって得ることができる。ビニルエステル系単量体を重合する方法としては、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法など、従来公知の方法を適用することができる。重合開始剤としては、重合方法に応じて、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤などが適宜選ばれる。けん化反応は、従来公知のアルカリ触媒又は酸触媒を用いる加アルコール分解、加水分解などが適用でき、この中でもメタノールを溶剤とし苛性ソーダ(NaOH)触媒を用いる、けん化反応が簡便であり最も好ましい。

【0076】

得られるポリビニルアセタールのビニルアセテートの量を上記範囲に設定することが好ましいため、原料となるポリビニルアルコールのけん化度は80モル%以上であることが好ましく、95モル%以上であることがより好ましく、98モル%以上であることがさらに好ましい。

【0077】

上記ビニルエステル系単量体としては、例えば、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、カプロン酸ビニル、カプリル酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、オレイン酸ビニル、安息香酸ビニルなどが挙げられる。また、上記ビニルエステル系単量体を重合する場合、本発明の主旨を損なわない範囲で α -オレフィン等の他の単量体と共重合させることもできる。

【0078】

ポリビニルアセタールの原料となるポリビニルアルコールとしては、平均重合度100~5000のものが好ましく、400~3000のものがより好ましく、600~2500のものがさらに好ましく、700~2300のものが特に好ましく、750~2000のものが最も好ましい。ポリビニルアルコールの平均重合度が低すぎると、得られるフィルムの耐貫通性、耐クリープ物性、特に85%RHのような高温高湿条件下での耐クリープ物性が低下することがある。一方、平均重合度が5000を超えるとフィルムの成形が難しくなることがある。また、得られるフィルムのラミネート適性を向上させ、外観に一層優れたフィルムを得るためには、可塑剤を添加しない系においてはポリビニルアルコールの平均重合度が1500以下であることが好ましく、1100以下であることがより好ましく、1000以下であることがさらに好ましい。また可塑剤を添加する系に

10

20

30

40

50

においては、より高い平均重合度のポリビニルアルコールを使用することが好ましく、2500以下であることが好ましく、2000以下であることがより好ましい。なお、ポリビニルアセタールの平均重合度は、原料であるポリビニルアルコールの平均重合度と一致するため、上記したポリビニルアルコールの好ましい平均重合度はポリビニルアセタールの好ましい平均重合度と一致する。

【0079】

ポリビニルアルコールの平均重合度は、例えば、JIS K 6726「ポリビニルアルコール試験方法」に基づいて測定することができる。

【0080】

ポリビニルアセタールの製造に用いる溶媒は特に制限されないが、工業的に大量に製造する上で、水を用いることが好ましく、ポリビニルアルコールを反応前に予め高い温度、例えば90以上の温度で十分に溶解しておくことが好ましい。また、ポリビニルアルコールを溶解した水溶液の濃度は、5～40質量%が好ましく、6～20質量%がより好ましく、特に7～15質量%が好ましい。ポリビニルアルコールを溶解した水溶液の濃度が低すぎると生産性が悪く、一方、水溶液の濃度が高すぎると、反応中の攪拌が困難となること、またポリビニルアルコールの分子間水素結合によるゲル化が起こり、反応にむらができるので好ましくない。

【0081】

上記ポリビニルアルコールの水溶液に、アルデヒド類を添加して反応させることによりポリビニルアセタールを製造することができるが、その際に用いられる触媒としては、有機酸及び無機酸のいずれでもよく、例えば、酢酸、p-トルエンスルホン酸、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸等が挙げられる。これらの中でも、塩酸、硝酸及び硫酸が、十分な反応速度が達成されることと、反応後の洗浄が容易であることから好ましく、取り扱い性が容易なことから硝酸がさらに好ましい。触媒を添加した後のポリビニルアルコール水溶液における触媒の濃度は、用いる触媒の種類によるが、塩酸、硫酸及び硝酸の場合、0.01～5mol/Lであることが好ましく、0.1～2mol/Lであることがより好ましい。触媒の濃度が低すぎると反応速度が遅く、目的のアセタール化度、目的の物性のポリビニルアセタールを得るのに時間がかかるため好ましくない。一方、触媒の濃度が高すぎると、アセタール化反応を制御することが困難であると共に、アルデヒドの3量体が生成しやすくなるため好ましくない。

【0082】

ここで、アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが使用される。炭素数1～12のアルデヒド化合物が好ましく、炭素数1～6の飽和アルキルアルデヒド化合物がさらに好ましく、炭素数1～4の飽和アルキルアルデヒド化合物が特に好ましく、中でも、フィルムの力学物性の観点から、ブチルアルデヒドが好ましい。また、アルデヒド類は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。特に、ポリビニルアセタールのガラス転移温度を制御することができる点で、ブチルアルデヒドとアセトアルデヒドを併用することが好ましい。さらに、多官能アルデヒド類やその他の官能基を有するアルデヒド類などを全アルデヒド類の20質量%以下の範囲で少量併用してもよい。

【0083】

アセタール化反応の手順としては公知の方法が挙げられ、例えば、ポリビニルアルコールの水溶液に上記触媒を添加してから上記アルデヒド類を添加する方法、上記アルデヒド類を先に添加した後に上記触媒を添加する方法が挙げられる。また、添加するアルデヒド類又は触媒を、一括添加、逐次添加又は分割添加する方法や、触媒又はアルデヒド類を含む溶液にポリビニルアルコール水溶液とアルデヒド類又は触媒の混合溶液を添加する方法も挙げられる。

【0084】

アセタール化反応の反応温度としては特に制限はないが、フィルムの耐腐食性を向上さ

10

20

30

40

50

せるために、反応後に洗浄しやすい多孔質状のポリビニルアセタールを生成させる観点から、反応の途中でポリビニルアセタール粒子が析出するまでは0～40の比較的低温で反応を行うことが好ましく、5～20で反応を行うことがより好ましい。反応温度が40を超えると、ポリビニルアセタールが融着し、多孔質となりにくくなるおそれがある。0～40の比較的低温で反応を行った後は、反応を追い込んで生産性を上げるため、反応温度を50～80とすることが好ましく、65～75とすることがより好ましい。

【0085】

アセタール化反応を行った後に残存するアルデヒド類及び触媒を除去する方法としては、公知の方法が挙げられる。反応により得られたポリビニルアセタールは、アルカリ化合物により中和されるが、中和前に、ポリビニルアセタール中に残存するアルデヒド類をできるだけ除去しておくことが好ましい。このため、アルデヒド類の反応率が高くなる条件で反応を追い込む方法、水又は水/アルコール混合溶媒等により十分に洗浄する方法、化学的にアルデヒドを処理する方法が有用である。中和に使用されるアルカリ化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物やアンモニア、トリエチルアミン、ピリジン等のアミン系化合物が挙げられる。これらの中でも、ガラスとの接着性への影響が小さいアルカリ金属の水酸化物が特に好ましい。

10

【0086】

上述の方法により得られるポリビニルアセタールは、水の存在下、酸により分解してアルデヒド類を生じるため、アルカリタイター値が正の値になるよう調整することが好ましい。アルカリ中和後のポリビニルアセタールのアルカリタイター値は、0.1～3.0であることが好ましく、1～2.0であることがより好ましく、1～1.0であることがさらに好ましい。アルカリタイター値が0.1未満であると、加水分解しやすくなるおそれがあり、逆にアルカリタイター値が3.0を超えると、ポリビニルアセタールのフィルム製造時に着色が起こりやすくなるおそれがある。ここで、アルカリタイター値とは、100gのポリビニルアセタール中のアルカリ成分を中和滴定するのに要する0.01mol/L塩酸量(mL)である。

20

【0087】

上述の方法により得られるポリビニルアセタールの酸価は、0.50KOHmg/g以下であることが好ましく、0.30KOHmg/g以下であることがより好ましく、0.10KOHmg/g以下であることがさらに好ましく、0.06KOHmg/g以下であることが特に好ましい。ポリビニルアセタールの酸価が0.50KOHmg/gを超えると、得られるフィルムにおいて、酸性成分が多いことに起因する着色が発生しやすくなる。また、ポリビニルアセタールの酸価が0.50KOHmg/gを超えたフィルムを太陽電池モジュールとして使用すると、太陽電池モジュールの電極が腐食して、太陽電池モジュールの寿命を低下させる原因になることもある。ここで、ポリビニルアセタールの酸価は、JIS K 6728：1977年に準じて測定した値である。

30

【0088】

[樹脂組成物]

本発明において樹脂組成物は、ゴム含有グラフト重合体粉体とポリビニルアセタールとを含有する。

40

【0089】

[その他の添加剤]

本発明のフィルムに用いられるゴム含有グラフト重合体粉体とポリビニルアセタールとを含有する樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない範囲であれば、可塑剤、接着力調整剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、顔料、染料、機能性無機化合物等を、必要に応じてさらに含んでもよい。

【0090】

本発明のフィルムが、可塑剤を含有する場合、その含有量は、ポリビニルアセタール100質量部に対して0～80質量部以下であることが好ましい。可塑剤は主に流動性改善

50

、耐衝撃性改善の目的で使用する。可塑剤が 80 質量部より多くなるとフィルムの力学物性が低下し、ハンドリングが難しくなるので好ましくない。また、太陽電池用封止材用途においては可塑剤に不純物として含まれる酸性成分の量が増加したり、可塑化効果により透湿度が上昇して水が浸入しやすくなったりして、高温高湿下での太陽電池モジュールの出力低下や変色といった問題が生じるおそれがあるため好ましくない。よって太陽電池封止材用途においては、可塑剤の含有量は、ポリビニルアセタール 100 質量部に対して 60 質量部以下であることが好ましく、45 質量部以下であることがより好ましく、30 質量部以下であることがさらに好ましく、0 質量部であってもよい。つまり、可塑剤を使用しなくてもよい。

【0091】

上記可塑剤の酸価は 0.50 KOHmg/g 以下であることが好ましく、0.30 KOHmg/g 以下であることがより好ましく、0.10 KOHmg/g 以下であることがさらに好ましく、0.06 KOHmg/g 以下であることが特に好ましい。可塑剤の酸価が 0.50 KOHmg/g を超える場合、フィルムが着色したり、分解ガスを生じたりすることがあり、それによって得られるフィルムの寿命が短くなったり、フィルムの長期耐久性が低下するおそれがある。ここで、可塑剤の酸価は、JIS K6728:1977 年に準じて測定した値である。

【0092】

可塑剤としては特に制限はないが、例えば、トリエチレングリコール - ジ(2 - エチルヘキサノエート)(3GO)、テトラエチレングリコール - ジ(2 - エチルヘキサノエート)、ジ - (2 - ブトキシエチル) - アジピン酸エステル(DBEA)、ジ - (2 - ブトキシエチル) - セバシン酸エステル(DBES)、ジ - (2 - ブトキシエチル) - アゼライン酸エステル、ジ - (2 - ブトキシエチル) - グルタル酸エステル、ジ - (2 - ブトキシエチル) - フタル酸エステル、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - アジピン酸エステル(DBEEA)、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - セバシン酸エステル(DBEES)、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - アゼライン酸エステル、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - グルタル酸エステル、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - フタル酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエチル) - アジピン酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエチル) - セバシン酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエチル) - アゼライン酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエチル) - グルタル酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエトキシエチル) - アジピン酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエトキシエチル) - セバシン酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエトキシエチル) - アゼライン酸エステル、ジ - (2 - ヘキソキシエトキシエチル) - グルタル酸エステル、1,2 - シクロヘキサジカルボン酸 - ジイソノニルエステル(DINCH)などのジカルボン酸ジエステル; ひまし油などのグリセリンエステル、3 - メチル - 1,5 - ペンタジオールなどのジオール化合物とアジピン酸などのジカルボン酸化合物からなるポリエステルポリオール又はそのジエステル; ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール又はその誘導体(エステル、エーテルなど)などのポリアルキレングリコール及びその誘導体などが挙げられる。これらの中でも、可塑剤の分子を構成する炭素原子数と酸素原子数の和が 28 よりも高い可塑剤であることが好ましい。可塑剤の分子を構成する炭素原子数と酸素原子数の和が 28 以下となると、特に、高温高湿下で熱分解や加水分解が発生して酸価が大きくなり、フィルムにおける酸の濃度が高くなる傾向にある。例えば、トリエチレングリコール - ジ(2 - エチルヘキサノエート)(3GO)、テトラエチレングリコール - ジ(2 - エチルヘキサノエート)、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - アジピン酸エステル(DBEEA)、ジ - (2 - ブトキシエトキシエチル) - セバシン酸エステル(DBEES)、1,2 - シクロヘキサジカルボン酸 - ジイソノニルエステル(DINCH)などが好ましく挙げられる。これらの中でも、フィルムの耐腐食性を低下させることなく、少量で、所望の可塑効果を得ることができる点から、トリエチレングリコール - ジ(2 - エチルヘキサノエート)(3GO)、1,2 - シクロヘキサジカルボン酸 - ジイソノニルエステル(DINCH)が好ましい。このような可塑剤は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以

10

20

30

40

50

上を併用してもよい。

【0093】

接着力調整剤としては、例えば、国際公開第03/033583号に開示されているものを使用することができ、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が好ましく使用され、例えば、カリウム、ナトリウム、マグネシウム等の塩が挙げられる。上記塩としてはオクタン酸、ヘキサン酸、酪酸、酢酸、ギ酸等のカルボン酸等の有機酸の塩；塩酸、硝酸等の無機酸の塩などが挙げられる。接着力調整剤の最適な添加量は、使用する添加剤により異なるが、得られる太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜のガラスへの接着力が、パンメル試験（Pummele test；国際公開第03/033583号等に記載）において、一般には3～10となるように調整することが好ましく、特に高い耐貫通性を必要とする場合は3～6、高いガラス飛散防止性を必要とする場合は7～10となるように調整することが好ましい。高いガラス飛散防止性が求められる場合は、接着力調整剤を添加しないことも有用な方法である。そして、太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜のガラスとの接着性を向上させるための各種添加剤としてはシランカップリング剤が挙げられる。シランカップリング剤の添加量は、太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜の質量を基準にして0.01～5質量%であることが好ましい。

10

【0094】

酸化防止剤としては、例えば、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤が挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤が好ましく、アルキル置換フェノール系酸化防止剤が特に好ましい。これらの酸化防止剤は単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。酸化防止剤の配合量は、ポリビニルアセタール100質量部に対して0.001～5質量部であることが好ましく、0.01～1質量部であることがより好ましい。

20

【0095】

紫外線吸収剤としては、公知のものを用いることができ、例えば、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、トリアジン系紫外線吸収剤、ベンゾエート系紫外線吸収剤が挙げられる。紫外線吸収剤の添加量は、ポリビニルアセタールに対して質量基準で10～50,000ppmであることが好ましく、100～10,000ppmがより好ましい。また、紫外線吸収剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせる用いてもよい。

30

【0096】

光安定剤としてはヒンダードアミン系のもの、例えば、株式会社ADEKA製「アデカスタブルA-57（商品名）」が挙げられる。

【0097】

機能性無機化合物としては、例えば、光反射材料、光吸収材料、熱伝導性改良材料、電気特性改良材料、ガスバリア性改良材料、力学物性改良材料が挙げられる。

【0098】

[フィルム]

本発明のフィルムにおけるカルシウムイオンの含有量は0～100ppmであり、0～85ppmであることが好ましく、0～70ppmであることがより好ましい。カルシウムイオンの含有量をこの範囲とすることで、ガラスとの接着性及び耐腐食性を向上させることができる。カルシウムイオンの含有量をこの範囲とする方法としては、ゴム含有グラフト重合体粉体の調製における洗浄条件を調整する方法；凝析剤を選択する方法（たとえばカルシウムを含まない凝析剤を使用する）が挙げられる。

40

【0099】

本発明のフィルムにおけるアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの含有量は、合計で1～1100ppmであり、1～900ppmであることが好ましく、5～700ppmであることがより好ましく、10～500ppmであることがさらに好ましい。アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの含有量をこの範囲とすることで、酸の発生を抑制し、耐腐食性を向上させることができる。アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの含有量をこの範囲とする方法としては、アルカリ金属塩とアルカリ土類金属塩を

50

任意の量添加する方法；所定量のアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンを含有するポリビニルアセタール樹脂またはゴム含有グラフト重合体粉体を用いる方法が挙げられる。

【0100】

また、フィルム内での酸の発生を抑制し、高温高湿化で変色しにくくし、ガラスとの接着性の観点からも、フィルムはマグネシウム塩を含有することが好ましい。マグネシウム塩の含有量は、1～1000ppmであることが好ましく、5～700ppmであることがより好ましく、10～500ppmであることがさらに好ましい。マグネシウム塩としては、特に、酢酸マグネシウムが好ましい。また、マグネシウム塩を添加する際には、該マグネシウム塩を中和反応によって生成し得る酸を併せて添加（つまり、酢酸マグネシウムを添加する際には、酢酸を併せて添加）しても良い。この場合、マグネシウム塩と前記酸の質量比としては100/0～50/50であることが好ましく、100/0～70/30であることがより好ましい。マグネシウム塩と前記酸の質量比が50/50より小さくなると、フィルム内の酸の発生量が増加し、高温高湿下で変色しやすくなる傾向にある。

10

20

30

40

50

【0101】

本発明のフィルムの製造方法は特に限定されないが、上記のポリビニルアセタール100質量部に対してゴム含有グラフト重合体粉体1～100質量部を含有し、必要に応じてこれに所定量の可塑剤、及び/又は他の添加剤を配合し、均一に混練した後、押出し法、カレンダー法、プレス法、キャスト法、インフレーション法等、公知の製膜方法によりフィルムを作製することができる。そして、得られたフィルムを太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜とすることができる。

【0102】

公知の製膜方法の中でも特に押出機を用いてフィルムを製造する方法が好適に採用される。押出し時の樹脂温度は150～250℃が好ましく、170～230℃がより好ましい。樹脂温度が高くなりすぎるとポリビニルアセタールが分解を起こし、揮発性物質の含有量が多くなりやすい。逆に樹脂温度が低すぎると、やはり揮発性物質の含有量が多くなりやすい。揮発性物質を効率的に除去するために、押出機のベント口から減圧により、揮発性物質を除去することが好ましい。

【0103】

本発明のフィルムにおいては、該フィルムに対して、塩素の含有量が50ppm以下であることが重要であり、30ppm以下であることが好ましく、10ppm以下であることがより好ましく、6ppm以下であることが特に好ましく、3ppm以下であることが最も好ましい。塩素の含有量が50ppmを超える場合は、フィルムを太陽電池用封止材として用いたときに、高温高湿下での金属成分の腐食による太陽電池モジュールの変色が起こりやすくなり、結果として太陽電池モジュールの出力が低下する。一方、塩素の含有量の下限値は特に限定されないが、製法上の理由から0.1ppmである。塩素量の測定方法は、後述する実施例と同様に、電位差滴定法にて測定することができる。具体的には、0.001mol/Lの硝酸銀水溶液を滴下溶液に用い、電気伝導度の変化による滴定量から、上記太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜における塩化物イオン濃度を求め、塩素の含有量とすることができる。

【0104】

このように、フィルムにおける塩素の含有量を上記範囲とするためには、例えば、使用されるポリビニルアセタールにおける塩素の含有量を少なくする方法が挙げられ、具体的には、ポリビニルアルコールをアルデヒド類でアセタール化する際に用いる触媒として、非塩素系触媒を用いる方法が例示される。非塩素系触媒としては上述のものが使用されるが、十分な反応速度となること、反応後の洗浄が容易であることから硫酸または硝酸が好ましく、特に取り扱い性が容易なことから硝酸がより好ましい。また、塩酸等の塩素系触媒を用いる場合であっても、アセタール化して得られたポリビニルアセタールをろ過後及び/又は中和後、水等を用いて繰り返し洗浄することで、塩素の含有量を低減させること

も可能である。

【0105】

また、本発明のフィルムを太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜として用いる場合は、その表面にメルトフラクチャー、エンボスなど、従来公知の方法で凹凸構造を形成することが好ましい。メルトフラクチャー、エンボスの形状は特に限定されず、従来公知のものを採用することができる。

【0106】

また、太陽電池用封止材の膜厚は特に限定されないが、 $20 \sim 10,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 3,000 \mu\text{m}$ がより好ましく、 $200 \sim 1,000 \mu\text{m}$ がさらに好ましい。合わせガラス用中間膜の膜厚は特に限定されないが、 $20 \sim 10,000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $100 \sim 3,000 \mu\text{m}$ がより好ましい。太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜の膜厚が薄すぎると、太陽電池モジュール又は合わせガラスを作製する際にうまくラミネートできないことがあり、太陽電池用封止材又は合わせガラス用中間膜の膜厚が厚すぎるとコストが高くなるため好ましくない。

10

【0107】

本発明のフィルムを用いた太陽電池用封止材は、太陽電池セルと表面側透明保護部材及び/又は裏面側保護部材との間を封止して太陽電池モジュールを形成するための封止材として使用できる。このような太陽電池モジュールとしては、種々のタイプのものを例示することができる。例えば、表面側透明保護部材/表面封止材/太陽電池セル/裏面封止材/裏面側保護部材のように太陽電池セルを両側から封止材で挟む構成のもの、表面側透明保護部材/太陽電池セル/封止材/裏面側保護部材のような構成のもの(スーパーストレート構造)、表面側透明保護部材/封止材/太陽電池セル/裏面側保護部材のような構成のもの(サブストレート構造)を挙げることができる。

20

【0108】

太陽電池モジュールを構成する太陽電池セルとしては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、ガリウム・砒素、CIGS、カドミウム・テルルなどの周期律表III-V族やII-VI族化合物半導体系、色素増感、有機薄膜などの有機系等の各種太陽電池セルが挙げられる。

【0109】

例えば、太陽電池セルとして薄膜系シリコンを用いた太陽電池モジュールは、図1に例示するように、表面側透明保護部材であるガラス基板11と裏面側保護部材(バックカバー)であるガラス基板16との間に、ポリビニルブチラルを含む封止材15を介して、シリコン発電素子などの太陽電池セルを封止したスーパーストレート構成となっていてよい。ここで、太陽電池セルとは、透明電極層12と、光電変換ユニット13と、裏面電極14とからなる部分を指す。光電変換ユニット13は、例えば、p型層13aとしてp層のアモルファスSi膜、i型層13bとしてi層のアモルファスSi膜、n型層13cとしてn層のアモルファスSi膜から構成される。そして、耐腐食性に優れる本発明の太陽電池用封止材は、封止材15と接触している裏面電極14が銀、アルミニウム、チタン、モリブデン等の金属層であるような場合、すなわち、太陽電池用封止材の少なくとも一部が金属層と接触している場合に、より一層、金属成分の腐食を低減できるという効果が発揮されやすい点から有用である。

30

40

【0110】

太陽電池モジュールを構成する表面側透明保護部材としては、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂等が挙げられる。これらの中でも、水分バリア性及びコストの面からガラスが好ましい。また、裏面側保護部材としては、金属や各種熱可塑性樹脂フィルムなどの単層又は多層のシートを挙げることができ、具体的には、錫、アルミ、ステンレススチールなどの金属、ガラス等の無機材料、ポリエステル、無機物蒸着ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリオレフィンなどの単層又は多層のシートを挙げることができる。これらの中でも、水分バリア性及びコストの面からガラスが好ましい。

50

【0111】

また、本発明においては、金属の腐食による変色をより一層抑制するため、太陽電池モジュールの端部をシリコンゴム、ブチルゴム等で耐水シール処理することができる。しかし、コスト削減の観点からは端部を耐水シール処理することなく、フレームレスの構成で使用する事が好ましい。本発明の太陽電池用封止材は耐腐食性に優れるため、このような、フレームレス構成での使用において特に有用である。また、耐衝撃性にも優れるため、フレームレス構成とした場合でも、高価な熱強化ガラスを使用する必要もない。

【0112】

太陽電池モジュールの製造に当たっては、本発明の太陽電池用封止材のフィルムを予め作っておき、太陽電池用封止材が溶融する温度で圧着するという従来公知の方法によって、すでに述べたような構成のモジュールを形成することができる。

10

【0113】

真空ラミネータ装置を用いる場合は、例えば、太陽電池モジュールの製造に用いられる公知の装置を使用し、 $1 \sim 30, 000 \text{ Pa}$ の減圧下、 $100 \sim 200$ 、特に $130 \sim 170$ の温度でラミネートする方法が挙げられる。具体的には、真空バッグ又は真空リングを用いる場合には、例えば、欧州特許第1235683号明細書に記載されているように、約 $20, 000 \text{ Pa}$ の圧力下、 $130 \sim 170$ でラミネートするのがよい。

【0114】

ニップロールを用いる場合は、例えば、ポリビニルアセタールの流動開始温度以下の温度で1回目の仮圧着をした後、さらに流動開始温度に近い条件で仮圧着する方法が挙げられる。具体的には、赤外線ヒーターなどで $30 \sim 100$ に加熱した後、ロールで脱気し、さらに $50 \sim 150$ に加熱した後ロールで圧着させればよい。

20

【0115】

仮圧着後に付加的に行われるオートクレーブ工程は、太陽電池モジュールの厚さや構成にもよるが、例えば、約 $1 \sim 1.5 \text{ MPa}$ の圧力下、 $130 \sim 155$ の温度で約2時間実施される。

【0116】

本発明の太陽電池用封止材を用いた太陽電池モジュールは、窓、壁、屋根、サンルーム、防音壁、ショーウィンドー、バルコニー、手すり等の部材、会議室などの仕切りガラス部材、及び家電製品の部材等として使用することもできる。また、大量に設置することで太陽光発電所へも適用できる。

30

【0117】

本発明の合わせガラス用中間膜を用いた合わせガラスは、無機ガラス又は有機ガラスからなる2枚以上のガラスの間に本発明の合わせガラス用中間膜を挿入し、積層したものである。特に、本発明の合わせガラス用中間膜は透明性、耐荷重特性、耐候性、耐衝撃性、さらには耐腐食性に優れるため、このような合わせガラス用中間膜の少なくとも一部が機能性材料と接触している合わせガラスにも有用である。

【0118】

機能性材料としては、金属を含むものが好ましく、例えば、熱センサー、光センサー、圧力センサー、薄膜静電容量センサー、液晶表示フィルム、エレクトロクロミック機能膜、遮熱材料、エレクトロルミネッセンス機能膜、発光ダイオード、カメラ、ICタグ、アンテナ、及びそれらを接続するための電極、配線等が挙げられる。

40

【0119】

本発明の合わせガラス用中間膜を用いて合わせガラスを作製する際に使用するガラスは特に限定されず、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、熱線吸収板ガラスなどの無機ガラスのほか、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネートなどの従来公知の有機ガラス等が使用でき、これらは無色、有色、又は透明、非透明のいずれであってもよい。このようなガラスは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、ガラスの厚さは特に限定されないが、 100 mm 以下であることが好ましい。

50

【実施例】

【0120】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、製造例、実施例及び比較例で、製造又は使用されたゴム状重合体ラテックス、肥大化ゴム質共重合体ラテックス、ゴム含有グラフト重合体ラテックス及びゴム含有グラフト重合体粉体について、以下の方法で測定を行った。

【0121】

(ゴム含有グラフト重合体粉体の屈折率)

ゴム含有グラフト重合体の屈折率について、JIS K 7142のA法に基づき測定した。結果を表3及び4に示す。

【0122】

(ゴム含有グラフト重合体粉体中のカルシウムイオン含有量)

ゴム含有グラフト重合体粉体1gを最大650℃で燃焼させることにより乾式灰化した。灰分を濃塩酸5mlで溶解し、精製水で50mlにメスアップして資料とし、ICP発光分光分析装置(IRIS Intrepid II XSP:サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社製)を用いて測定した。測定によりカルシウムイオンの含有量を求めた。結果を表1、表3及び表4に示す。

【0123】

(体積平均粒子径)

ゴム状重合体ラテックス、肥大化ゴム質共重合体ラテックス及びゴム含有グラフト重合体ラテックスの体積平均粒子径は、大塚電子株式会社製の粒子径測定器ELS800を用いて測定した。ゴム含有グラフト重合体ラテックスの濃度はおよそ0.1%に調製し、必要に応じて更に希釈して測定に供した。

【0124】

(製造例1 ゴム含有グラフト重合体粉体の製造方法)

[ゴム状重合体ラテックスの製造]

1,3-ブタジエンを除く物質については、その中に含まれる酸素を窒素で置換し、実質上重合反応を阻害しない状態とした。その後、アクリル酸ブチル60部、1,3-ブタジエン40部、ジイソプロピルベンゼンパーオキサイド0.2部、牛脂酸カリウム1部、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム0.5部、ピロリン酸ナトリウム0.5部、硫酸第一鉄0.005部、デキストロース0.3部、脱イオン水200部をオートクレーブに仕込み、50度で9時間かけて重合を行った。その結果、モノマー転化率97%前後、体積平均粒子径0.07~0.08µmのゴム状重合体ラテックスが得られた。

【0125】

[肥大化用酸基含有共重合体ラテックスの製造]

硫酸第一鉄0.003部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.009部、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.3部、牛脂酸カリウム1.725部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム2.5部、及び脱イオン水200部を反応容器に加え、内温を60度に昇温したあと、アクリル酸ブチル85部、メタクリル酸15部及びクメンヒドロパーオキサイド0.5部からなる混合物を、2時間にわたり連続滴下で投入して重合させた。さらに2時間攪拌を続けることにより、モノマー転化率97%以上の酸基含有共重合体ラテックスを得た。

【0126】

[ゴム含有グラフト重合体ラテックスの製造]

ゴム状重合体のポリマー固形分100部を含むゴム状重合体ラテックスを入れた反応容器に、脱イオン水37部を加え、内温を40度に昇温した後、4.5%水酸化ナトリウム水溶液によりpHを7~8に調整した。その後、酸基含有共重合体ラテックス2.9部を加えて30分間保持した後、硫酸ナトリウム0.33部を加えてさらに10分間保持することによって肥大化ゴム状重合体ラテックスを得た。このときの体積平均粒子径は0.280µmであった。

10

20

30

40

50

【 0 1 2 7 】

これにナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15 部、硫酸第一鉄 0.000 04 部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム 0.000 13 部、及び N - ラウロイルザルコシン酸ナトリウム 0.50 部を加え、内温を 80 度に昇温した後、メタクリル酸メチル 35.2 部、アクリル酸エチル 4.8 部、N - オクチルメルカプタン 0.20 部及び三級ブチルヒドロパーオキシド 0.060 部からなる混合物を、内温が 60 度に達した時点で添加を始め、1 時間にわたり連続滴下で投入して重合させた。さらに 90 分間攪拌を続けることにより、メタクリル酸メチルの転化率はほぼ 100 % に達した。得られたゴム含有グラフト重合体ラテックスの体積平均粒子径は 0.288 μm であった。

【 0 1 2 8 】

10

[ゴム含有グラフト重合体ラテックスの粉体化]

蒸留水 150 質量部、硫酸 0.6 質量部からなる水溶液を 50 に加温し、攪拌しながら前記ゴム含有重合体ラテックス 100 質量部を投入した。投入後、80 に昇温して 10 分間保持して凝固させ、洗浄脱水の後 60 で 24 時間乾燥させて白色のゴム含有グラフト重合体粉体 (A1) を得た。このゴム含有グラフト重合体粉体のカルシウムイオン含有量は 0.8 ppm 以下であった。

【 0 1 2 9 】

(製造例 2 ~ 5 ゴム含有グラフト重合体粉体の製造方法)

粉体化に用いる凝析剤である硫酸と酢酸カルシウムの使用量を表 1 に記載の通りに変更した以外は製造例 1 と同様の方法でゴム含有グラフト重合体粉体 (A2 ~ A5) を得た。それぞれのゴム含有グラフト重合体粉体のカルシウムイオン量を表 1 に示す。

20

【 0 1 3 0 】

【表 1】

		製造例 1	製造例 2	製造例 3	製造例 4	製造例 5
ゴム含有グラフト重合体粉体の種類		A1	A2	A3	A4	A5
ゴム含有グラフト重合体ラテックス (質量部)		100	100	100	100	100
凝析剤	硫酸 (質量部)	0.6	0.4	0.2	0.1	0.0
	酢酸カルシウム (質量部)	0.0	0.6	0.9	1.2	3.1
カルシウムイオン量 (ppm)		<0.8	27	280	390	1100

30

【 0 1 3 1 】

(製造例 6 ポリビニルアセタール)

攪拌機を取り付けた 2 m³ 反応器に、PVA (平均重合度 1000、けん化度 99 モル %) の 7.5 質量 % 水溶液 1700 kg、ブチルアルデヒド 74.6 kg 及び 2,6 - ジ - t - ブチル - 4 - メチルフェノール 0.13 kg を仕込み、全体を 14 に冷却した。ここに、濃度 20 質量 % の硝酸水溶液 160.1 L を添加して、PVA のブチラール化を開始した。添加終了後から 10 分後に昇温を開始し、90 分かけて 65 まで昇温し、さらに 120 分反応を行った。その後、室温まで冷却して析出した PVB (ポリビニルブチラール) をろ過した後、PV B に対して 10 倍量のイオン交換水で 10 回洗浄した。その後、0.3 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液を用いて十分に中和を行い、さらに PV B に対して 10 倍量のイオン交換水で 10 回洗浄し、脱水した後、乾燥させ、PV B を得た。得られた PV B について、JIS K 7142 の A 法に基づき屈折率を測定したところ、1.491 であった。

40

50

【 0 1 3 2 】

(実施例 1)

製造例 6 で合成した P V B (P V B - 1) 1 0 0 質量部に対して、製造例 1 で得られたゴム含有グラフト重合体粉体 1 1 質量部を添加し、P V B の量に基づいてさらに酸化防止剤 4 0 0 p p m を添加し、公知の押出機を用いて、押出し時の樹脂温度が 2 0 0 になる条件下で、厚さ 0 . 3 8 m m のポリビニルブチラールフィルムを作製した。

【 0 1 3 3 】

[ポリビニルブチラールフィルム中のアルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンの含有量]

得られたポリビニルブチラールフィルム 1 g を最大 6 5 0 で燃焼させることにより乾式灰化した。灰分を濃塩酸 5 m l で溶解し、精製水で 5 0 m l にメスアップして資料とし、I C P 発光分光分析装置 (I R I S I n t r e p i d I I X S P : サーマフィッシャーサイエンティフィック株式会社製) を用いて測定した。測定によりアルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの合計量を求めた。また、合わせてカルシウムイオンの含有量を求めた。結果を表 3 に示す。

10

【 0 1 3 4 】

[物性評価 (パンメル試験)]

得られたポリビニルブチラールフィルムを 2 3 、 6 5 % R H で 2 4 時間調湿して、含水率を 1 . 5 % に調整した。次いで、市販のフロートガラス (厚さ 3 . 0 m m 、大きさ縦 3 0 0 m m × 横 3 0 0 m m) を、フロートガラス / ポリビニルブチラールフィルム 2 枚 / フロートガラスとなるように重ね、バキュームバックに投入して 1 0 0 、 - 0 . 0 9 M P a (ゲージ圧) で処理して仮接着し、オートクレーブで 1 6 0 、 1 . 0 M P a (ゲージ圧) で処理して、合わせガラスを作製した。その後、合わせガラスを - 1 8 の温度で 4 時間放置した後、頭部の重さが 0 . 4 5 k g のハンマーで打って、ガラスの粒子径が 6 m m 以下になるまで粉碎した。ポリビニルブチラールフィルムから剥離したガラス片を振り落とし、中間膜の露出度 (%) をもとに、表 2 に示す基準にしたがってパンメル値を求めた。結果を表 3 に示す。パンメル値が大きいほど可塑化フィルムのガラス板に対する接着性が高いことを示す。ここで、露出度は、中間膜の全体の面積に対する、ガラス片が剥がれて中間膜が露出した部分の面積の割合である。

20

【 0 1 3 5 】

30

【表 2】

中間膜の露出度 (%)	パンメル値
100	0
95	1
90	2
85	3
60	4
40	5
20	6
10	7
5	8
2	9
0	10

10

20

30

【0136】

〔物性評価（ヘイズ）〕

パンメル試験と同様にして合わせガラスを作製した。JIS K 7136に基づいて、作製した合わせガラスを用いてヘイズを測定した。結果を表3に示す。

【0137】

〔物性評価（酸性成分溶出量）〕

得られたポリビニルブチラルフィルムについて、式（1）により熱水試験後の酸性成分溶出量を測定した。

【数1】

40

$$(\text{熱水試験後の酸性成分溶出量}) = A \quad (1)$$

〔式（1）中、A（単位：KOHmg/g）は、測定対象のポリビニルブチラルフィルムを、10倍の質量の85の熱水に1000時間浸漬した後に水中に存在する酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの質量（単位：mg）を、浸漬前のポリビニルブチラルフィルムの質量（単位：g）で除した値を表す。〕結果を表3に示す。

【0138】

〔物性評価（変色距離）〕

図1に示すように、大きさ100mm×100mm、厚さ4mmのガラス基板11上に

50

透明電極層 12 として、厚さ約 700 nm の SnO_2 膜を CVD 法にて形成した。次に透明電極層 12 上に、プラズマ CVD 装置で基板全面に光電変換ユニット 13 としてアモルファスシリコン系薄膜を形成した。ここで、p 型層 13a としては p 層のアモルファス Si 膜（膜厚約 15 nm）、i 型層 13b は i 層のアモルファス Si 膜（膜厚約 500 nm）、n 型層 13c は n 層のアモルファス Si 膜（膜厚約 3 nm）である。次に、裏面電極 14 としてスパッタ法により基板全面に ZnO 膜（膜厚約 80 nm）と Ag 膜（膜厚約 200 nm）を形成し、ガラス基板上に太陽電池セルを形成した。

【0139】

このガラス基板上に形成された太陽電池セルを、真空ラミネーター（日清紡メカトロニクス株式会社製 1522N）の熱板上にガラス基板が接触するように置き、裏面電極 14 上に封止材 15 として、大きさ 100 mm × 100 mm の上記 PVB フィルム、及び大きさ 100 mm × 100 mm、厚さ 4 mm のガラス基板 16 をこの順に重ね、以下の条件で太陽電池モジュールを作製した。

< 条件 >

熱板温度 : 165
真空引き時間 : 12 分
プレス圧力 : 50 kPa
プレス時間 : 17 分

【0140】

このようにして得られた太陽電池モジュールを 85% RH の条件下、2000 時間暴露した後の太陽電池セル端部からの変色距離、すなわち、高温高湿試験後の変色距離を測定した。

【0141】

[物性評価（高温高湿試験後の変換効率の低下率）]

太陽電池セルに電気特性が測定できるように配線を施した以外は、上記と同様の方法により太陽電池モジュールを作製した。この太陽電池モジュールについて、85% RH の条件下で 2000 時間暴露した前後の変換効率を AM1.5、1000 W/m² の基準太陽光を照射して測定した。なお、変換効率の測定には、日清紡メカトロニクス株式会社製ソーラーシミュレーターを使用した。そして、暴露前の変換効率を 100%（基準）とした場合の、暴露後の変換効率の低下率（%）を算出した。

【0142】

（実施例 2）

PVB とゴム含有グラフト重合体粉体の合計量に対して、酢酸 25 ppm 及び酢酸マグネシウム 175 ppm を添加した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラールフィルムを作製した。作製したポリビニルブチラールフィルムを用いて、実施例 1 と同様の方法で、各種の物性評価を実施した。その結果を、表 3 に示す。

【0143】

（実施例 3 ~ 7、比較例 1 ~ 3）

表 3 又は表 4 に記載の組成となるようにゴム含有グラフト重合体を添加し、PVB とゴム含有グラフト重合体粉体の合計量に対して、酢酸及び酢酸マグネシウムの合計量が表 3 又は表 4 に記載した量となるように添加した以外は、実施例 1 と同様にして、ポリビニルブチラールフィルムを作製した。この場合、添加した酢酸及び酢酸マグネシウムの質量比は 1 : 7 とした。作製したポリビニルブチラールフィルムを用いて、実施例 1 と同様の方法により、各種の物性評価を実施した。結果を表 3 及び表 4 に示す。

【0144】

（比較例 4 及び 5）

ゴム含有グラフト重合体粉体として、ゴム含有グラフト重合体 B1（三菱レイヨン株式会社製；メタブレン S2006）を使用し、PVB とゴム含有グラフト重合体粉体の合計量に対して、酢酸及び酢酸マグネシウムの合計量が表 4 に記載した量となるように添加した以外は、実施例 1 と同様にしてポリビニルブチラールフィルムを作製した。この場合、

添加した酢酸及び酢酸マグネシウムの質量比は 1 : 7 とした。作製したポリビニルブチラールフィルムを用いて、実施例 1 と同様の方法により、各種の物性評価を実施した。結果を表 4 に示す。

【 0 1 4 5 】

【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	実施例 7
PVB樹脂 (質量部)	100	100	100	100	100	100	100
ゴム含有グラフト重合粉体 A 1 (質量部)	11	11	33	—	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体 A 2 (質量部)	—	—	—	33	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体 A 3 (質量部)	—	—	—	—	33	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体 A 4 (質量部)	—	—	—	—	—	11	33
ゴム含有グラフト重合粉体 A 5 (質量部)	—	—	—	—	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体 B 1 (質量部)	—	—	—	—	—	—	—
酢酸と酢酸マグネシウムの合計量 (ppm)	0	200	200	200	200	200	200
ゴム含有グラフト重合粉体の屈折率	1.487	1.487	1.487	1.487	1.487	1.487	1.487
Caイオン量 (ppm)	<0.8	<0.8	<0.8	27	280	390	390
ヘイズ	1	1	1	1	1	1	1
Caイオン量 (ppm)	<0.8	<0.8	<0.8	7	70	39	98
アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの合計量 (ppm)	50	250	250	257	320	289	348
パンメル値	10	10	10	10	8	10	10
熱水試験後の酸性成分溶出量 (KOHmg/g)	2.53	1.31	—	—	—	0.85	—
高温高湿試験後の変色距離 (mm)	3.0	2.0	2.5	—	—	3.0	—
高温高湿試験後の変換効率の低下率 (%)	1	0	0	—	—	1	—

【表 4】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
PVB樹脂 (質量部)	100	100	100	100	100
ゴム含有グラフト重合粉体A1 (質量部)	—	—	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体A2 (質量部)	—	—	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体A3 (質量部)	—	—	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体A4 (質量部)	—	—	—	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体A5 (質量部)	11	11	33	—	—
ゴム含有グラフト重合粉体B1 (質量部)	—	—	—	11	11
酢酸と酢酸マグネシウムの合計量 (ppm)	0	200	200	200	1000
ゴム含有グラフト重合粉体の屈折率	1.487	1.487	1.487	1.460	1.460
Caイオン量 (ppm)	1100	1100	1100	300	300
ヘイズ	1	1	1	23	23
Caイオン量 (ppm)	110	110	275	30	30
アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの合計量 (ppm)	160	360	525	230	1125
パンメル値	2	1	1	10	6
熱水試験後の酸性成分溶出量 (KOHmg/g)	0.25	0.46	—	11.3	8.7
高温高湿試験後の変色距離 (mm)	4.5	4.5	—	5.0	5.5
高温高湿試験後の変換効率の低下率 (%)	4	4	—	4	6

10

20

30

40

【0147】

表 4 から明らかなようにカルシウムイオンを規定量以上含有する比較例 1 ~ 3 は、パンメル試験においてパンメル値が 1 ~ 2 と非常に低い値を示し、ポリビニルブチラルフィルムとガラスとの接着性が非常に悪いことがわかる。また、アルカリ金属イオンとアルカリ土類金属イオンの含有量が規定量以上含有する比較例 5 は、パンメル値が 6 と接着力が悪くなる事が分かる。一方でカルシウムイオンが規定値以下であり、使用されるゴム含有グラフト重合粉体が規定の屈折率の範囲内である実施例 1 ~ 7 のフィルムは、透明性に

50

優れ、いずれもパンメル試験における値が 8 以上であり、ガラスとの接着性が非常に良好である。さらに、本発明のフィルムは太陽電池用封止材として用いた際に、高温高湿試験後の変色距離が小さく、高温高湿試験後の変換効率の低下率も小さい。また、マグネシウムイオンを含有する実施例 2 のフィルムは、酸価が抑制され、さらに高温高湿試験後の変色距離を抑制できる。

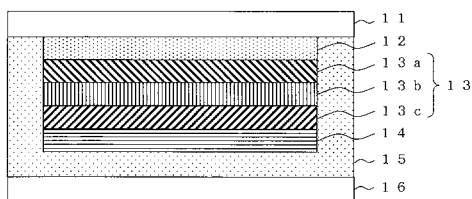
【符号の説明】

【 0 1 4 8 】

- 1 1 ガラス基板
- 1 2 透明電極層
- 1 3 光電変換ユニット
- 1 3 a p 型層
- 1 3 b i 型層
- 1 3 c n 型層
- 1 4 裏面電極
- 1 5 封止材
- 1 6 ガラス基板

10

【 図 1 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2015/067369
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J5/18(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, H01L31/048(2014.01)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) C08J3/00-5/24, C03C27/00-27/12, C08L1/00-101/16, H01L31/00-31/20 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 1996-2015 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2015 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2015 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 2012/026393 A1 (Kuraray Co., Ltd.), 01 March 2012 (01.03.2012), claims; paragraphs [0039] to [0059]; examples; drawings & CN 103080035 A & EP 2610225 A1 & KR 10-2013-0100777 A & TW 201213115 A & US 2014/0014178 A1	1-7, 10-15 8-9
A	WO 03/011788 A1 (Kaneka Corp.), 13 February 2003 (13.02.2003), claims; examples & JP 2003-40654 A	1-15
☒ 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 04 September 2015 (04.09.15)		Date of mailing of the international search report 15 September 2015 (15.09.15)
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/JP2015/067369

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO 2014/097962 A1 (Kuraray Co., Ltd. et al.), 26 June 2014 (26.06.2014), claims; paragraphs [0033] to [0094]; examples; drawings & TW 201437243 A	1-15
P,A	JP 2015-8285 A (Kuraray Co., Ltd.), 15 January 2015 (15.01.2015), claims; examples; drawings (Family: none)	1-15

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 7 3 6 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, C08J3/16(2006.01)i, C08L29/14(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, H01L31/048(2014.01)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. C08J3/00-5/24, C03C27/00-27/12, C08L1/00-101/16, H01L31/00-31/20			
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 1971-2015年 日本国実用新案登録公報 1996-2015年 日本国登録実用新案公報 1994-2015年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	WO 2012/026393 A1 (株式会社クラレ) 2012.03.01, 請求の範囲, [0039]-[0059], 実施例, 図面 & CN 103080035 A & EP 2610225 A1 & KR 10-2013-0100777 A & TW 201213115 A & US 2014/0014178 A1	1-7, 10-15 8-9	
A	WO 03/011788 A1 (鐘淵化学工業株式会社) 2003.02.13, 請求の範囲, 実施例 & JP 2003-40654 A	1-15	
☒ 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 04.09.2015		国際調査報告の発送日 15.09.2015	
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) 山本 昌広 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 5 / 0 6 7 3 6 9
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
P, X	W0 2014/097962 A1 (株式会社クラレ 外 1 名) 2014.06.26, 請求の範囲, [0033]-[0094], 実施例, 図面 & TW 201437243 A	1-15
P, A	JP 2015-8285 A (株式会社クラレ) 2015.01.15, 特許請求の範囲, 実施例, 図面 (ファミリーなし)	1-15

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, 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

(72)発明者 野殿 光史

広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社内

(72)発明者 保田 浩孝

岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内

(72)発明者 六車 慎一

岡山県倉敷市玉島乙島 7 4 7 1 番地 株式会社クラレ内

F ターム(参考) 4F071 AA12X AA30 AA33X AA71 AA77 AA81 AB06 AC10 AC11 AC12
AC13 AC15 AC19 AE04 AE05 AF13 AF23 AF30 AF31 AF57
AH12 AH19 BB02 BB03 BB04 BB06 BB09 BC01 BC12
4J026 AA68 AC32 BA25 BA27 BB03 DA04 DA15 DB04 DB15 DB40
EA06 FA03 FA04 GA09
5F151 AA05 DA04 JA03 JA04 JA06

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。