

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



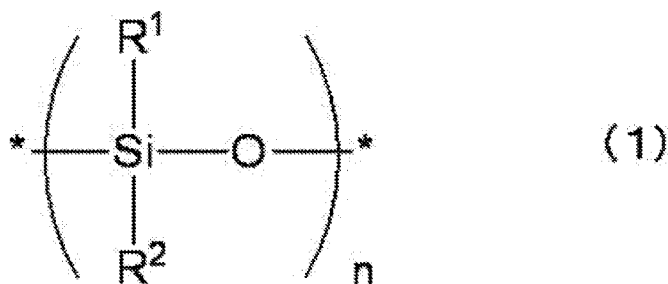
(10) 国際公開番号

WO 2012/133124 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01) C08K 5/29 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) C08K 5/353 (2006.01)
C08G 77/442 (2006.01) C08L 83/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057390
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 22 日(22.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-068658 2011 年 3 月 25 日(25.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士
フィルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP];
〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠山 晶
(HATAKEYAMA, Akira) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川
県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フィル
ム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 中島 淳, 外(NAKAJIMA, Jun et al.); 〒 添付公開書類:
1600022 東京都新宿区新宿 4 丁目 3 番 1 7 号 — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,
KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA,
RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV,
SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: POLYMER SHEET FOR SOLAR CELL, PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF, SOLAR CELL BACKSHEET, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法、太陽電池用バックシート、並びに太陽電池モジュール



(57) Abstract: The present invention provides a polymer sheet for a solar cell, said polymer sheet including both a polyester substrate and a polymer layer provided on the polyester substrate. The polyester substrate exhibits a carboxyl content of 15 eq/t or less, a minute endothermic peak temperature Tmeta of 220°C or lower as determined by differential scanning calorimetry, and an average retention of elongation of 10% or more as determined after allowing to stand under the condition of 125°C and 100%RH (relative humidity) for 72 hours. The polymer layer comprises a composite polymer which contains, in the molecule, 15 to 85 mass% of siloxane structural units represented by general formula (1) and 85 to 15 mass% of non-siloxane structural units. In general formula (1), R¹ and R² are each H, a halogen atom, or a monovalent organic group (with the provisos that R¹ and R² may be the same or different and that plural R¹ moieties and plural R² moieties may be each the same or different), and n is an integer of 1 or more. The polymer sheet exhibits excellent bond durability even under wet-heat conditions and can be produced at a low cost.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2012/133124 A1

本発明は、カルボキシ基の含有量が 1.5 当量／t 以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) が 220°C 以下であり、温度 125°C、相対湿度 100%RH の条件下 72 時間放置後の平均伸度保持率が 10% 以上であるポリエステル基材と、ポリエステル基材上に設けられ、分子中に質量割合が 1.5 ～ 8.5 質量% の下記一般式 (1) $[\text{R}^1, \text{R}^2: \text{H}, \text{ハロゲン原子}, 1 \text{ 価の有機基} (\text{R}^1 \text{ と } \text{R}^2 \text{ とは同一でも異なってもよい。複数の } \text{R}^1 \text{ 及び } \text{R}^2 \text{ は各々、互いに同一でも異なってもよい。}), n: 1 \text{ 以上の整数}]$ で表されるシロキサン構造単位と質量割合が 8.5 ～ 1.5 質量% の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有するポリマー層とを有する、湿熱環境下における接着耐久性に優れ、安価に製造可能な太陽電池用ポリマーシートを提供する。

明 細 書

発明の名称：

太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法、太陽電池用バックシート、並びに太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法、太陽電池用バックシート、並びに太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、発電時に二酸化炭素の排出がなく環境負荷が小さい発電方式であり、近年急速に普及が進んでいる。太陽電池に用いられるポリマーシートは、屋根の上などに置かれ雨曝しになる太陽電池の使用環境に対応した耐久性や、太陽電池の発電効率を妨げないための透明性等、種々の性質が求められている。また、太陽電池用のポリマーシートとしては、太陽電池素子（セル）を封止する太陽電池用封止材（単に「封止材」ともいう）や、前記封止材を外部から保護する太陽電池用バックシートなどが知られている。

[0003] 太陽電池モジュールは、通常、太陽光が入射する側のオモテ面ガラスと、太陽光が入射する側とは反対側（裏面側）に配置される、いわゆるバックシートとの間に、太陽電池セルが挟まれた構造を有しており、オモテ面ガラスと太陽電池セルとの間、及び太陽電池セルとバックシートとの間は、それぞれEVA（エチレンービニルアセテート）樹脂などで封止されている。

[0004] バックシートは、太陽電池モジュールの裏面からの水分の浸入を防止する働きを有するもので、従来はガラスやフッ素樹脂等が用いられていたが、近年では、コストの観点からポリエステルが用いられるようになってきている。そして、バックシートは、単なるポリマーシートではなく、以下に示すような種々の機能が付与される場合がある。

[0005] 前記機能として、例えば、バックシートに酸化チタン等の白色無機微粒子を添加し、反射性能を持たせたものが要求される場合がある。これは、モジ

ジュールのオモテ面から入射した太陽光のうち、セルを素通りした光を乱反射して、セルに戻すことで発電効率を上げるためである。この点について、白色無機微粒子が添加された白色ポリエチレンテレフタレートフィルムの例が開示されており（例えば、特開２００３－０６０２１８号公報、特開２００６－２１０５５７号公報参照）、また白色顔料を含有する白色インキ層を有する裏面保護シートの例も開示されている（例えば、特開２００６－２１０５５７号公報参照）。

[0006] また、バックシートに装飾性が要求される場合がある。この点、装飾性を改良するため、黒色顔料であるペリレン系顔料を添加した太陽電池用バックシートの例が開示されている（例えば、特開２００７－１２８９４３号公報参照）。

更に、バックシートとＥＶＡ封止材との間の強固な接着を得るために、バックシートの最表層にポリマー層を設ける場合がある。この点について、白色のポリエチレンテレフタレートフィルムの上に熱接着層を設ける技術が記載されている（例えば、特開２００３－０６０２１８号公報参照）。

[0007] 以上のような機能を付与するためには、バックシートは、支持体上に他の機能を有する層が積層された構造になる。積層の手段としては、色々な機能を持つシートを支持体に貼合する方法がある。例えば、複数の樹脂フィルムの貼合によりバックシートを形成する方法が開示されている（例えば、特開２００２－１００７８８号公報参照）。更に、貼合より低コストでバックシートを形成する方法として、支持体に色々な機能を持つ層を塗布する方法が開示されている（例えば、特開２００６－２１０５５７号公報、特開２００７－１２８９４３号公報参照）。

[0008] また、白色ポリエステルフィルムに帯電防止剤およびシリコン化合物を含有する塗布層が設けられた反射板用白色ポリエステルフィルムや、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ビニル共重合体、シロキサン化合物を含有する接着層が有機フィルム上に積層された太陽電池用バックシートに関する開示がある（例えば、特開２００８－１８９８２８号公報、特開２００８－２８２

873号公報参照)。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] しかしながら、貼合によるバックシートの形成方法については開示された技術はあるが、コストが高く、しかも層間の長期使用での接着性に劣り、耐久性の点で不充分であった。すなわち、バックシートは直接、水分や熱、光に曝されるため、これらに対して長期に亘って耐え得る性能が要求される。例えば、バックシートは一般にEVA系封止材に接着された構造を有しているが、この場合はバックシート/EVA間の経時での接着耐久性は極めて重要である。また、支持体と各層の間の接着耐久性も不可欠である。
- [0010] 塗布による方法に関する開示もあるものの、温湿度が比較的高い環境などでも長期にわたり接着性を保つことは難しく、低廉での製造が可能で、光反射性等の機能とEVA系封止材との間の接着性とを両立させた太陽電池用のポリマーシートが提供されるには至っていない。
- [0011] 上記のようにシリコン化合物やシロキサン化合物を含有するポリエステルフィルムやバックシートにおいては、前者では帯電防止剤として含有されるカチオンポリマーの耐久性が悪く、また後者ではシロキサン化合物以外の樹脂や共重合体の耐久性が悪いため、温湿度が比較的高い環境などでは長期に亘る接着性を保つことは難しい。
- [0012] また、ポリマーシートに耐久性を持たせるために、ポリマーシートの基材の耐久性、特に湿熱耐久性を上げると、基材とポリマー層との接着性が低下した。一方、ポリマー層の耐久性を上げるためには、一般にフッ素樹脂（フッ化炭素系樹脂とも言う）をバインダーとして用いるが、フッ素樹脂をバインダーとしたポリマー層は基板への密着が悪いという問題があった。従って、基材の耐久性とポリマー層の接着性は両立できていなかった。
- [0013] 以上のように、長期経時に耐えるEVA系封止材との接着性及び場合により他の機能（例えば反射性能や装飾）を兼ね備えるとともに、安価に製造可能で、しかも湿熱耐久性を満足できる太陽電池用のバックシート等の太陽電

池用ポリマーシートは、未だ提供されるに至っていないのが実情である。

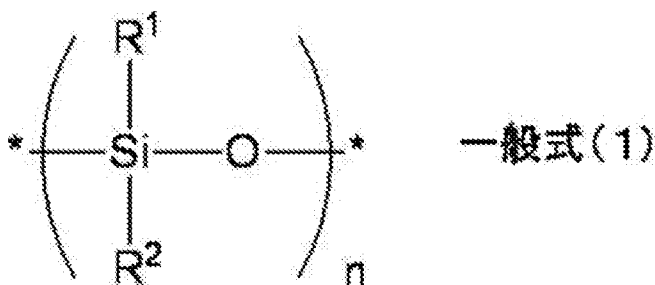
[0014] 本発明は、上記に鑑みなされたものであり、湿熱環境下における、各層間の接着耐久性、ポリマーシートの構成基材や電池側基板の構成基材（例えば EVA 等の封止材）との間の接着耐久性に優れ、安価に製造可能な太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法、太陽電池用バックシート、並びに安定した発電効率を有する安価な太陽電池モジュールを提供することを目的とし、該目的を達成することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0015] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

< 1 > カルボキシル基の含有量が 1.5 当量 / t 以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) が 220°C 以下であり、温度 125°C、相対湿度 100% RH の条件下 72 時間放置後の平均伸度保持率が 10% 以上であるポリエステル基材と、前記ポリエステル基材上に設けられ、分子中に質量割合が 1.5 ~ 8.5 質量% の下記一般式 (1) で表されるシロキサン構造単位と質量割合が 8.5 ~ 1.5 質量% の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有するポリマー層と、
を有する太陽電池用ポリマーシートである。

[0016] [化1]



[0017] 前記一般式 (1) において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の有機基を表し、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよい。 n は、1 以上の整数を表す。複数の R^1 及び R^2 は各々、互いに同一でも異なってもよい。

[0018] <2> 前記ポリマー層は、前記複合ポリマーを架橋する架橋剤由来の構造部分を含む前記<1>に記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<3> 前記非ポリシロキサン系構造単位が、アクリル系構造単位である前記<1>又は前記<2>に記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<4> 前記架橋剤は、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、及びエポキシ系架橋剤から選ばれる少なくとも1種である前記<2>又は前記<3>に記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<5> 前記ポリマー層中における、前記複合ポリマーに対する前記架橋剤由来の構造部分の質量割合が1～30質量%である前記<2>～前記<4>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<6> 前記ポリエステル基材は、コロナ処理、火炎処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、及び紫外線処理から選ばれる少なくとも1つの表面処理が施されている前記<1>～前記<5>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

[0019] <7> 前記一般式(1)において、前記 R^1 及び R^2 で表される1価の有機基が、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、及びアミド基から選択される少なくとも一種である前記<1>～前記<6>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<8> 前記ポリエステル基材は、ポリエステル系樹脂を含み、前記ポリエステル系樹脂のカルボキシル基の含有量が1～15当量/tの範囲である前記<1>～前記<7>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<9> 前記ポリマー層の少なくとも1層は、厚みが0.8 μm ～12 μm である前記<1>～前記<8>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

<10> 前記ポリマー層の少なくとも一層は、前記ポリエステル基材の表面に接触させて設けられている前記<1>～前記<9>のいずれか1つに

記載の太陽電池用ポリマーシートである。

< 1 1 > 前記ポリマー層の少なくとも一層は、前記ポリエステル基材から最も離れた位置に配置された最外層である前記< 1 >～前記< 1 0 >のいずれか 1 つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

< 1 2 > 前記ポリマー層の少なくとも一層は、更に白色系顔料を含み、光反射性を有する反射層である前記< 1 >～前記< 1 1 >のいずれか 1 つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。

< 1 3 > 前記ポリマー層を少なくとも 2 層含み、前記 2 層の一方として前記反射層を有し、他方を前記反射層と前記ポリエステル基材との間に有する前記< 1 2 >に記載の太陽電池用ポリマーシートである。

< 1 4 > 白色系顔料を含み、光反射性を有する反射層を更に有し、該反射層と前記ポリエステル基材との間に、少なくとも一層の前記ポリマー層を有する前記< 1 >～前記< 1 1 >のいずれか 1 つに記載の太陽電池用ポリマーシートである。前記反射層と前記ポリエステル基材との間が、前記ポリマー層によって接着された態様が好ましい。

[0020] < 1 5 > カルボキシル基の含有量が 1 5 当量 / t 以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) が 2 2 0 °C 以下であり、温度 1 2 5 °C、相対湿度 1 0 0 % R H の条件下 7 2 時間放置後の平均伸度保持率が 1 0 % 以上であるポリエステル基材上に、分子中に質量割合が 1 5 ～ 8 5 質量%の前記一般式 (1) で表されるシロキサン構造単位と質量割合が 8 5 ～ 1 5 質量%の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有する塗布液を塗布して少なくとも 1 層のポリマー層を形成する工程を有する太陽電池用ポリマーシートの製造方法である。

< 1 6 > 前記塗布液は、更に、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、及びエポキシ系架橋剤から選ばれる架橋剤を含有する前記< 1 5 >に記載の太陽電池用ポリマーシートの製造方法である。

< 1 7 > 前記塗布液は、更に溶媒を含有し、該溶媒の 5 0 質量%以上が水である水系塗布液である前記< 1 5 >又は前記< 1 6 >に記載の太陽電池

用ポリマーシートの製造方法である。

[0021] <18> 太陽電池素子が封止材で封止された電池側基板の前記封止剤と接触させて配置される太陽電池用バックシートであって、前記<1>～前記<14>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシート、または、前記<15>～前記<17>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートの製造方法により製造された太陽電池用ポリマーシートを用いた太陽電池用バックシートである。

<19> 前記ポリエステル基材の前記ポリマー層が設けられている面とは反対側の表面に、前記封止材に対して5 N/cm以上の接着力を持つ易接着層を有する前記<18>に記載の太陽電池用バックシートである。

<20> 前記<1>～前記<14>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシート、および、前記<15>～前記<17>のいずれか1つに記載の太陽電池用ポリマーシートの製造方法により製造された太陽電池用ポリマーシートから選択される2つ以上の太陽電池用ポリマーシートが粘着剤により貼り合わせられている前記<18>または前記<19>に記載の太陽電池用バックシートである。

<21> 水および気体の少なくとも一方の浸入を防止するバリア層を有する前記<18>～前記<20>のいずれか1つに記載の太陽電池用バックシートである。

[0022] <22> 前記<18>～前記<21>のいずれか1つに記載の太陽電池用バックシートを備えた太陽電池モジュールである。

[0023] <23> 太陽光が入射する透明性のフロント基板と、前記フロント基板の上に設けられ、太陽電池素子及び前記太陽電池素子を封止する封止材を有するセル構造部分と、前記セル構造部分の前記フロント基板が位置する側と反対側に設けられ、前記封止材と隣接して配置された、前記<18>～前記<21>のいずれか1つに記載の太陽電池用バックシートと、を備えた太陽電池モジュールである。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、湿熱環境下における、各層間の接着耐久性、ポリマーシートの構成基材や電池側基板の構成基材（例えばEVA等の封止材）との間の接着耐久性に優れ、安価に製造可能な太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法、並びに太陽電池用バックシートを提供することができる。また、本発明によれば、安定した発電効率を有する安価な太陽電池モジュールを提供することができる。

発明を実施するための形態

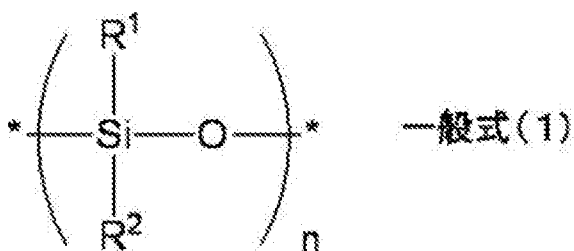
[0025] 以下、本発明の太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法、並びに太陽電池モジュールについて詳細に説明する。

[0026] <太陽電池用ポリマーシート及びその製造方法>

本発明の太陽電池用ポリマーシートは、カルボキシル基の含有量が15当量/t以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) が220°C以下であり、温度125°C、相対湿度100%RHの条件下72時間放置後の平均伸度保持率が10%以上であるポリエステル基材と、ポリエステル基材上に設けられ、分子中に質量割合が15～85質量%の下記一般式(1)で表されるシロキサン構造単位と質量割合が85～15質量%の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有するポリマー層と、を設けて構成されたものである。

なお、前記 R^1 及び前記 R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよい。また、 n は、整数を表す。

[0027] [化2]



[0028] 前記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロ

ゲン原子、又は1価の有機基を表し、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよい。 n は、1以上の整数を表す。複数の R^1 及び R^2 は各々、互いに同一でも異なってもよい。

[0029] 本発明においては、ポリマーシートの構成層であるポリマー層を、分子内に非シロキサン系構造単位とこれに共重合する（ポリ）シロキサン構造単位を含む特定の複合ポリマーを用いて構成することで、各層間の接着力、ポリエステル基材や電池側基板の構成基材（例えばEVA等の封止材）との間の接着力が改善され、熱や水分による劣化が抑えられる。したがって、熱や水分に長時間曝される環境条件下において、長期に亘って接着強度を高く保つことができ、長期耐久性を確保することができる。これにより、太陽電池モジュールを構成したときには、良好な発電性能が得られると共に、長期に亘って発電効率を安定に保つことができる。

[0030] 本発明におけるポリマー層は、ポリマーシートを構成する任意の層に適用することができる。ポリマー層は、例えば、後述する反射層やバック層あるいは反射層等の機能性層とポリエステル基材との間を接着する接着層として適用することができる。熱や水分等の湿熱環境下での耐久性に優れる点から、ポリマーシートの構成層のうち、白色顔料等を含む反射層とポリエステル基材との間に配されるポリマー層、あるいは太陽電池モジュールとした場合に、外部環境に暴露される最外層、つまりバック層として用いることも特に好ましい。

[0031] （ポリエステル基材）

本発明におけるポリエステル基材は、カルボキシル基の含有量が15当量／t以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} （℃）が220℃以下であり、温度125℃、相対湿度100%RHの条件下72時間放置後の平均伸度保持率が10%以上である。

基材がかかる構成であることで、基材は高い耐久性を有することができる。

従来は、このような高耐久性のポリエステル基材を用いると、湿熱環境下

における基材とポリマー層との接着性が低下した。かかる機構については明らかではないが、基材としてポリエステル基材を用いた場合、高耐久性のポリエステル基材は、ポリエステルの分子配向が進むため、基材表面が結晶状態に近い構造になり、基材の分子とポリマー層の分子との混合が起こりにくくなることによるものと考えられる。

しかし、本発明の太陽電池用ポリマーシートは、上記のような高耐久性のポリエステル基材上に、分子中に質量割合が15～85質量%の下記一般式(1)で表されるシロキサン構造単位と質量割合が85～15質量%の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有するポリマー層が設けられている。ポリマーシートがかかる構成であることで、理由は明らかではないが、基材が高耐久性を有するにも関わらず、湿熱環境下における接着耐久性に優れる。

以下、本発明におけるポリエステルの詳細を説明する。

[0032] ーカルボキシル基の含有量 (AV) ー

ポリエステル基材に用いられるポリエステル中のカルボキシル基含量 (Acid Value; AV) は15当量/t (トン; 以下同様) 以下であり、好ましくは12当量/t 以下、より好ましくは8当量/t 以下である。カルボキシル基含量が15当量/t 以下であると、耐加水分解性を保持し、湿熱経時したときの強度低下を小さく抑制することができる。

カルボキシル基は、ポリエステル基材に隣接する部材又は層の表面に存在する水酸基と水素結合を形成し密着力を向上させる働きがある。このため、カルボキシル基含量の下限は、1当量/t が望ましい。なお、本明細書中において、「当量/トン (eq/t)」は1トンあたりのモル当量を表す。

[0033] カルボキシル基におけるH⁺は、酸触媒として働きポリエステル分子を加水分解する作用を有する。従って、15当量/t を超えるAVでは、高湿度下で経時させた場合において、加水分解によりポリエステル基材表面の分子量が低下し力学強度が低下し、その結果、ポリエステル基材表面が破壊されることにより、ポリマー層のポリエステル基材からの剥離 (密着不良) が発生

してしまう。

[0034] AVの具体的な調整方法としては、ポリエステル基材の「面配向係数」の調整、ポリエステルを構成する「構成成分」の種類及び含有量の調整、「緩衝剤」や「末端封止剤」等の添加剤の添加、ポリエステル中に存在する「リン原子量」の調整などのほか、重合触媒種、製膜条件（製膜温度や時間）により調整することが可能である。

ここで、上記具体的な調整方法のうち、「緩衝剤」及び「末端封止剤」等の添加剤の添加量、及び／又は、「リン原子量」により、AVを本発明の範囲内とするには、ポリエステルにおけるこれらの含有量をより多くすることが必要となる。しかしながら、ポリエステル中における過剰量の添加剤やリン原子の含有は、当該基材を湿熱経時させた際において基材表面に添加剤等が析出したり、配向が強すぎることによる熱収縮の増大などの問題を招来し、延いては密着不良を発生させる。

[0035] ー示差走査熱量測定により求められる微小吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) ー

本発明におけるポリエステル基材は、示差走査熱量測定（以下、「DSC」とも称する。）により求められる微小吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) が、220°C以下であり、より好ましくは150°C以上215°C以下、さらに好ましくは160°C以上210°C以下である。

[0036] 微小吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) は、ポリエステル基材における「面配向係数」と、ポリエステル基材を製膜する際における「延伸後に実施する熱固定の温度」を制御することにより、本発明に係る温度範囲とすることができ。延伸後に実施する熱固定の温度としては、150°C以上220°C以下が好ましく、より好ましくは160°C以上210°C以下、さらに好ましくは170°C以上200°C以下である。

[0037] T_{meta} (°C) の具体的な測定方法については後述する。

[0038] ー平均伸度保持率ー

本発明のバックシートは、湿熱経時後においても高い密着力を有することが特徴である。そのためには、ポリエステル基材表面における加水分解を抑

制することで、密着力の低下が抑制されることが好ましい。かかる観点から、ポリエステル基材表面における加水分解の目安として、「温度 125℃、相対湿度 100%RH の条件下で 72 時間放置した後の平均伸度保持率」が採用され、本発明においては、該平均伸度保持率が 10%以上であることを要する。

[0039] ここで「伸度保持率 (L_r)」とは、湿熱経時前の破断伸度 (L_i) と、湿熱経時後の破断伸度 (L_t) の比率 (%) を指し、下記式で求められた値である。

$$L_r (\%) = 100 \times (L_t) / (L_i)$$

[0040] 本発明における「平均伸度保持率」は、伸度保持率の測定を、ポリエステル基材の長手方向 (MD) 及びその直行方向 (TD) で行い、その平均値で表したものである。

[0041] 伸度保持率の調整方法としては、例えば、ポリエステル基材の「面配向係数」の調整、ポリエステルの「固有粘度」の調整、ポリエステルポリマーを構成する「構成成分」の種類及び含有量の調整、「緩衝剤」や「末端封止剤」等の添加剤の添加、ポリエステル中に存在する「リン原子量」の調整などが挙げられる。

[0042] 加水分解し易いほど分子量が低下することから、ポリエステル基材が示す平均伸度保持率の値が低下し易い。かかる観点から、本発明におけるポリエステル基材は、平均伸度保持率が 10%以上であることが必要であり、より好ましくは 20%以上 95%以下であり、さらに好ましくは 30%以上 90%以下である。

平均伸度保持率を 10%以上にすることで、ポリエステルの加水分解に起因するバックシートの剥がれ（密着不良）を効果的に抑制できる。

[0043] 平均伸度保持率の具体的な測定方法については後述する。

[0044] ー熱収縮率及び分布ー

本発明におけるポリエステル基材の好適な態様の一つは、該ポリエステル基材の長手方向 (MD) とその直行方向 (TD) とにおける 150℃ 30 分

の熱収縮率が、それぞれ1.0%以下であり、且つ、熱収縮バラツキ割合が、それぞれ1%以上20%以下である態様である。

[0045] 本発明者らは、ポリエステル基材とポリマー層との湿熱経時による密着不良は、ポリエステル基材中の残留歪による熱収縮の発生による場合があるとの知見を得た。即ち、湿熱経時されたポリエステル基材中に残留歪による熱収縮が発生した場合、該熱収縮によりポリマー層とポリエステル基材との間に収縮応力が発生し、これがポリマー層の密着不良を引起すというものである。

[0046] その作用は明確ではないが、次のように考えている。即ち、ポリエステル基材における熱収縮が、基材面内に均一であれば、応力も均一に発生することから、ポリエステル層は剥離し易い。これに対し、本発明における好適な態様のポリエステル基材のように、熱収縮に分布が存在すると、基材面内に熱収縮の大きなところが存在しても、同一面内に熱収縮の小さな箇所が存在することにより、そこで熱収縮が停止し（即ち、収縮が伝播しない。）、基材全体に波及する大きな収縮力にはならず、延いてはポリマー層の剥離が抑制される。

[0047] 本発明における好適な態様のポリエステルの好ましい熱収縮バラツキ割合は1%以上20%以下であり、より好ましくは2%以上15%以下、さらに好ましくは3%以上12%以下である。

[0048] ここで、ポリエステルの熱収縮バラツキ割合は、その長手方向（MD）とその直行方向（TD）とに、10cm間隔で5点測定し、下記式から熱収縮バラツキ割合（Bts）（%）を求め、大きいほうの値を指す。

$$(Bts) (\%) = 100 \times (Bmax - Bmin) / (Bav)$$

ここで、Btsは熱収縮バラツキ割合を、Bmaxは熱収縮の最大値を、Bminは熱収縮の最小値を、Bavは熱収縮の平均値を表す。

[0049] 熱収縮バラツキ割合が20%を超えると、熱収縮の大きい箇所と小さい箇所の寸法変化が大きくなりすぎ、クレーター状の収縮部分が発生する傾向となり、このクレーターの縁にそって応力集中が発生し、剥離（密着不良）が

発生し易い。一方、熱収縮バラツキ割合が1%を下回ると、上記のような収縮抑止の効果が発現し難くなり好ましくない。

[0050] このようなポリエステル基材における収縮応力の発生は、小さな面積であれば発現し難い。このため、熱収縮バラツキ割合を上記範囲とすることは、ポリマー層を0.5 m²以上（より好ましくは0.75 m²以上、さらに好ましくは1 m²以上）の如き大面積のパネルに貼り付けた際に、その効果が特に顕在化する。これは即ち、小面積であれば、収縮量の大きな部分と小さな部分とが共存する確率が低いためである。

[0051] さらに、このような熱収縮率及び熱収縮バラツキ割合の制御は、湿熱経時後の密着性の向上効果の顕在化に特に有用である。即ち、高温下での湿熱経時中に熱収縮が発生し、しかも高温である場合では、ポリエステル基材及び該ポリエステル基材と水素結合を形成しうる隣接部材又は隣接層の界面に水が浸透し、水素結合を切断するため、密着が低下し易くなるが、このような状況に於いても、熱収縮率及び熱収縮バラツキ割合の制御を上記範囲とすることで、残留歪による収縮応力を低減できるため、密着力を確保し易い。

[0052] 本発明におけるポリエステルの熱収縮率は、150℃30分で測定される。

その好ましい範囲は、長手方向（MD）及びその直行方向（TD）ともに、1%以下であることが好ましく、より好ましくは-0.5%以上0.8%以下、さらに好ましくは-0.3%以上0.6%以下である。（なお、ここで云う「-」とは「伸張」を意味する）。

[0053] 熱収縮率が1%以下であれば、熱収縮バラツキ割合を前記特定範囲とした効果を有効に発現しうる。熱収縮率が1%を超えると、ポリエステルの寸法変化を抑制し切れなくなり、熱収縮バラツキ割合を特定範囲とする効果が得られなくなる傾向となる。一方、ポリエステルの伸張が大きくなりすぎる場合には、熱収縮バラツキ割合の制御によるポリエステルの寸法変化の抑制効果が得られない傾向となる。

[0054] 熱収縮率は、ポリエステルの製膜する際の延伸後に熱処理を行うこと

で調整することができる。熱処理の好ましい温度は150℃以上220℃以下、より好ましくは160℃以上210℃以下、さらに好ましくは170℃以上200℃以下であり、10秒以上120秒以下、より好ましくは15秒以上90秒以下、さらに好ましくは20秒以上60秒以下である。

[0055] さらに、延伸後に熱処理に合せて、縦方向及び横方向の少なくとも一方に緩和することが好ましく、好ましい緩和量は0.5%以上10%以下であり、より好ましくは1.5%以上9%以下、さらに好ましくは3%以上8%以下である。

[0056] また、熱収縮バラツキ割合は、ポリエステル基材を製膜する際の溶融押出し後に、冷却ロール上で固化し未延伸フィルム（原反）を作製する際において、温度分布を形成することで調整することができる。即ち、溶融体が冷却する際に球晶を形成するが、冷却速度を変えることでこの球晶分布を形成する。これが縦、横延伸中に配向分布を引起し、これが収縮量の分布となって現れる。このような溶融体の冷却速度の分布は、冷却ロールに温度分布を与えることで達成できる。このような温度分布は、冷却ロール中に温調のために流している熱媒の流れを、邪魔板を儲け乱すことで達成される。好ましい温度分布は0.2℃以上10℃以下であり、より好ましくは0.4℃以上5℃以下、さらに好ましくは0.6℃以上3℃以下である。これらの温度分布は、長手方向、幅方向、いずれの方向でも構わない。

[0057] このような熱収縮率及び熱収縮バラツキ割合の制御とともに、後述するように、「末端封止剤」をポリエステル中に含有させること、ポリエステルの構成成分としては「3官能以上の構成成分」含有させることで、より効果的に湿熱経時後の密着性を向上させることができる。

[0058] 末端封止剤は、ポリエステルと反応させることで末端を嵩高くでき、これが引っ掛けとなりポリエステル分子間の易動性を低下させる。また、3官能以上の構成成分は、3官能基を介して分子が枝分かれするため、ポリエステル分子の易動性を低下させる。このように運動性が低下することで熱収縮バラツキ割合を形成し易くできる。即ち、熱収縮の大きな箇所と小さな箇所に

は応力が発生するが、この応力によってポリエステル分子が移動し応力（熱収縮の分布による歪）を解消しようとする。このとき、上記のように運動性が低下すると。このような熱収縮バラツキ割合の解消が起きづらく、本発明における熱収縮バラツキ割合を形成し易い。

[0059] 熱収縮率の具体的な測定方法については後述する。

[0060] 一面配向係数及びその分布—

本発明におけるポリエステル基材は、面配向係数が0.165以上であることが好ましく、より好ましくは0.168以上0.18以下、さらに好ましくは0.170以上、0.175以下である。面配向係数を0.165以上とすることにより、分子を配向させ、上記の「半結晶」の形成を促し、耐加水分解性をさらに向上させることができる。

[0061] ここで、本発明で言う面配向係数 f_{PO} とは、アッペ屈折計を用い、下記（A）式より求められるものである。

$$f_{PO} = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD} \cdots (A)$$

[0062] 式（A）中、 n_{MD} は、フィルムの長手方向（MD）の屈折率を表し、 n_{TD} はフィルムの直行方向（TD）の屈折率を表し、 n_{ZD} はフィルム厚み方向の屈折率を表す。

なお、フィルムの上記各方向の屈折率は、JIS K 7142のA法等に基づいて測定することができる。

[0063] ポリエステル基材の面配向係数は、製膜時の延伸倍率を大きくすることで調整することができる。好ましくはフィルムの長手方向（MD）、フィルムの直行方向（TD）ともに延伸倍率を2.5～6.0倍に調整すればよい。フィルムの面配向係数を0.165以上とするためには、MD方向及びTD方向の延伸倍率を、それぞれ3.0～5.0倍に調整することが好ましい。さらに、面配向係数は、縦延伸中での「予熱」「多段延伸」（後述）によっても向上させることができる。

[0064] さらに、面配向係数を0.165以上とすることで、耐加水分解性を抑制しポリエステルフィルム表面の分子量低下による密着不良を抑制できる。

また、フィルムの面配向係数の上限は、面配向係数を上げるために延伸倍率を大きくしていくと製膜安定性が悪化するため、また、面配向が進みすぎることによって発生するデラミ（層状剥離）を抑制し密着力を高めることができるため、0.180以下であることが好ましく、より好ましくは0.175以下である。

[0065] さらに、本発明においては、面配向係数に分布を設けることが好ましい。該面配向係数の分布としては、1%以上20%以下であることが好ましく、より好ましくは2%以上15%以下であり、さらに好ましくは3%以上12%以下である。

[0066] 面配向係数に分布を設けることにより、密着力をより一層向上させることができる。即ち、湿熱経時後にポリエステル基材が収縮するため、該フィルムとEVA等の封止剤との間に収縮応力が発生、これにより密着不良が発生する。この熱収縮応力は、フィルムの弾性率に比例し、これは面配向係数に比例する。従って、ポリエステル基材面配向係数に分布が存在すると、弾性率にも分布が発生し、これにより弾性率の高い（硬い）箇所と、弾性率の低い（柔らかい）箇所が形成される。弾性率の低い箇所は、発生した熱収縮応力を吸収する働きがあり、これが緩衝部となり密着低下を抑制する効果を発揮する。

面配向係数の分布が1%未満となる場合には、熱収縮応力を緩和できずに密着力が低下する傾向がある。一方、面配向係数の分布が20%を超える場合には、面配向の小さいところに収縮応力が集中しすぎ、密着不良が発生し易い傾向がある。

[0067] ポリエステル基材における面配向係数の分布は、ポリエステル基材を製膜する際の縦延伸において、予熱温度分布を調整することにより形成できる。即ち、予熱温度分布により、縦延伸での配向分布、及びこれに伴う結晶分布を形成し、これにより横延伸の配向分布を形成する。ここで云う温度分布とは、幅方向の温度分布を指す。即ち幅方向に形成された温度分布により縦延伸後に幅方向に結晶、配向分布が発生する。これがこの後に横方向に延伸さ

れる際、フィルム全面に渡り配向むらを形成することで、面配向係数の分布が形成される。

[0068] 予熱温度の分布は、予熱ロールに温度分布を与えることで調整できる。具体的には、予熱温度分布は、予熱ロール中に温調のために流している熱媒の流れを、邪魔板を儲け乱すことで調整すればよい。予熱温度の好ましい温度分布は 0.2°C 以上 10°C 以下であり、より好ましくは 0.4°C 以上 5°C 以下、さらに好ましくは 0.6°C 以上 3°C 以下である。

[0069] このような面配向係数の分布の制御とともに、後述するように、「末端封止剤」をポリエステル中に含有させること、ポリエステルの構成成分としては「3官能以上の構成成分」含有させることで、より効果的に湿熱経時後の密着性を向上させることができる。

[0070] 末端封止剤は、ポリエステルと反応させることで末端を嵩高くでき、これが引っ掛けとなりポリエステル分子間の易動性を低下させる。また、3官能以上の構成成分(C)は3官能基を介して分子が枝分かれするため、ポリエステル分子の易動性を低下させる。このように運動性が低下することで面配向分布を形成し易くできる。即ち、面配向の大きな箇所と小さな箇所の間で発生する応力差により分子が流動(クリープ)し、これを解消しようとする。このとき、上記のように分子の運動性が低下すると、このような面配向分布の解消が起きづらく、面配向係数の分布を形成し易い。

[0071] 面配向係数の具体的な測定方法については後述する。

[0072] ー固有粘度 (Intrinsic Viscosity; IV) ー

本発明におけるポリエステル基材中のポリエステルは、固有粘度(以下、適宜「IV」と称する。)が $0.6 \sim 1.2 \text{ dl/g}$ の範囲にあることが好ましい。より好ましい固有粘度は $0.65 \sim 1.0 \text{ dl/g}$ であり、さらに好ましくは $0.70 \sim 0.95 \text{ dl/g}$ である。

ポリエステル基材中のポリエステルの固有粘度が、 0.6 dl/g 未満であると、分子の易動性が大きく、上述した熱収縮や面配向の分布が緩和(解消)され易くなる傾向がある。一方、固有粘度が 1.2 dl/g を超えると

、溶融押出しの際に剪断発熱し易く、これがポリエステル樹脂の熱分解を促し、この結果、ポリエステル中のカルボン酸量（A V）が増加し易い。これが湿熱経時中のポリエステルの加水分解を促し密着不良を発現し易くなる傾向がある。

[0073] ポリエステル基材中のポリエステルの I V は、固相重合における温度及び反応時間により調整することができる。固相重合の好適な態様としては、ポリエステルペレットを、180℃以上250℃以下、より好ましくは190℃以上240℃以下、さらに好ましくは195℃以上230℃以下の温度条件において、5時間以上50時間以下、より好ましくは10時間以上40時間以下、さらに好ましくは15時間以上30時間以下、窒素気流中あるいは真空中で熱処理することである。固相重合は、一定温度で実施してもよく、変動させながら実施してもよい。

[0074] また、ポリエステル基材の製膜に供するポリエステル原料（ペレット）については、耐加水分解性を満たすために、固有粘度が0.6～1.2 dl/g の範囲にあることが好ましい。より好ましくは0.65～1.0 dl/g であり、さらに好ましくは0.70～0.95 dl/g である。耐加水分解性を向上させるためには、固有粘度を高めることが好ましいが、固有粘度が1.2 dl/g を越える場合はポリエステル樹脂製造時に固相重合時間を長くする必要がありコストが著しく高くなるため好ましくないことがある。また0.6 dl/g より小さい場合は、重合度が低いため耐熱性・耐加水分解性が著しく落ちるため好ましくない。ペレットの固有粘度は、ポリエステル樹脂の製造時の重合条件、固相重合条件を調整することで、上記好ましい範囲にすることができる。

[0075] ポリエステル基材としては、上記物性を有するものであれば、特に制限されず、例えば、芳香族二塩基酸又はそのエステル形成性誘導体とジオール又はそのエステル形成性誘導体とから合成される線状飽和ポリエステルである。かかるポリエステルの具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ（1，4－

シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート)、ポリエチレンー2, 6-ナフタレートなどを挙げることができる。このうち、力学的物性やコストのバランスの点で、ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレンー2, 6-ナフタレートが特に好ましい。

[0076] 前記ポリエステルは、単独重合体であってもよいし、共重合体であってもよい。更に、前記ポリエステルに他の種類の樹脂、例えばポリイミド等を少量ブレンドしたものであってもよい。

[0077] 本発明におけるポリエステルの重合する際には、重合後のポリエステル中のカルボキシル基含量（カルボキシル基の含有量）を所定の範囲以下に抑える観点から、S b系、G e系、T i系の化合物を触媒として用いることが好ましく、中でも特にT i系化合物が好ましい。T i系化合物を用いる場合、T i系化合物を重合後のポリエステル中のT i元素換算値が1 p p m以上30 p p m以下、より好ましくは3 p p m以上15 p p m以下の範囲となるように触媒として用いることにより重合する態様が好ましい。T i系化合物の使用量がT i元素換算で前記範囲内であると、重合後のポリエステル中の末端カルボキシル基を下記範囲に調整することが可能であり、ポリエステル基材の耐加水分解性を低く保つことができる。

[0078] T i系化合物を用いたポリエステルの合成には、例えば、特公平8-301198号公報、特許第2543624号、特許第3335683号、特許第3717380号、特許第3897756号、特許第3962226号、特許第3979866号、特許第3996871号、特許第4000867号、特許第4053837号、特許第4127119号、特許第4134710号、特許第4159154号、特許第4269704号、特許第4313538号等に記載の方法を適用できる。

[0079] 本発明におけるポリエステルは、重合後に固相重合されていることが好ましい。これにより、好ましいカルボキシル基含量を達成することができる。固相重合は、連続法（タワーの中に樹脂を充満させ、これを加熱しながらゆっくり所定の時間滞流させた後、送り出す方法）でもよいし、バッチ法（容

器の中に樹脂を投入し、所定の時間加熱する方法)でもよい。具体的には、固相重合には、特許第2621563号、特許第3121876号、特許第3136774号、特許第3603585号、特許第3616522号、特許第3617340号、特許第3680523号、特許第3717392号、特許第4167159号等に記載の方法を適用することができる。

[0080] 固相重合の温度は、170℃以上240℃以下が好ましく、より好ましくは180℃以上230℃以下であり、さらに好ましくは190℃以上220℃以下である。また、固相重合時間は、5時間以上100時間以下が好ましく、より好ましくは10時間以上75時間以下であり、さらに好ましくは15時間以上50時間以下である。固相重合は、真空中あるいは窒素雰囲気下で行なうことが好ましい。

[0081] 本発明におけるポリエステルの好適な態様の一つは、ジカルボン酸構成成分、ジオール構成成分、及び、カルボキシル基数(a)と水酸基数(b)との合計(a+b)が3以上である構成成分(p)を有するポリエステルを含み、前記構成成分(p)の含有量が、ポリエステルに含まれる全構成成分に対して0.005モル%以上2.5モル%以下であるポリエステルである。

[0082] ～構成成分(p)～

カルボキシル基数(a)と水酸基数(b)との合計(a+b)が3以上である構成成分(p)について説明する。

[0083] 構成成分(p)の例としては、カルボキシル基数(a)が3以上のカルボン酸構成成分、水酸基数(b)が3以上の構成成分、一分子中に水酸基とカルボキシル基数の両方を有するオキシ酸類であり、かつカルボキシル基数(a)と水酸基数(b)との合計(a+b)が3以上である構成成分が挙げられる。

[0084] カルボキシル基数(a)が3以上のカルボン酸構成成分の例としては、三官能の芳香族カルボン酸構成成分として、トリメシン酸、トリメリット酸、ナフタレントリカルボン酸、アントラセントリカルボン酸等が、三官能の脂肪族カルボン酸構成成分として、メタントリカルボン酸、エタントリカルボ

ン酸、プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸等が、四官能の芳香族カルボン酸構成成分としてベンゼンテトラカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ナフタレンテトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、ベリレンテトラカルボン酸等が、四官能の脂肪族カルボン酸構成成分として、エタンテトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸、アダマンタンテトラカルボン酸等が、五官能以上の芳香族カルボン酸構成成分として、ベンゼンペンタカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸、ナフタレンペンタカルボン酸、ナフタレンヘキサカルボン酸、ナフタレンヘプタカルボン酸、ナフタレンオクタカルボン酸、アントラセンペンタカルボン酸、アントラセンヘキサカルボン酸、アントラセンヘプタカルボン酸、アントラセンオクタカルボン酸等が、五官能以上の脂肪族カルボン酸構成成分として、エタンペンタカルボン酸、エタンヘキサカルボン酸、ブタンペンタカルボン酸、ブタンヘプタカルボン酸、シクロペンタンペンタカルボン酸、シクロヘキサンペンタカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、アダマンタンペンタカルボン酸、アダマンタンヘキサカルボン酸等が、及びこれらエステル誘導体や酸無水物等が例として挙げられるがこれらに限定されない。

また、上述のカルボン酸構成成分のカルボキシ末端に、 α -ラクチド、 γ -ラクチド、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類、及びその誘導体、そのオキシ酸類が複数個連なったもの等を付加させたものも好適に用いられる。

また、これらは単独で用いても、必要に応じて、複数種類用いても構わない。

[0085] 水酸基数（b）が3以上の構成成分の例としては、三官能の芳香族構成成分としては、トリヒドロキシベンゼン、トリヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシアントラセン、トリヒドロキシカルコン、トリヒドロキシフラボン、トリヒドロキシクマリン、三官能の脂肪族アルコール構成成分として、グリセリン、トリメチロールプロパン、プロパントリオール、四官能の脂肪族

アルコール構成成分として、ペンタエリスリトール等の化合物、また、上述の化合物の水酸基末端にジオール類を付加させた構成成分（p）も好ましく用いられる。また、これらは単独で用いても、必要に応じて、複数種類用いても構わない。

[0086] 一分子中に水酸基とカルボキシル基数の両方を有するオキシ酸類のうち、かつカルボキシル基数（a）と水酸基数（b）との合計（a + b）が3以上である構成成分としては、ヒドロキシイソフタル酸、ヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸、ジヒドロキシテレフタル酸などが挙げられる。

また、上述の構成成分のカルボキシ末端に、l-ラクチド、d-ラクチド、ヒドロキシ安息香酸などのオキシ酸類、及びその誘導体、そのオキシ酸類が複数個連なったもの等を付加させたものも好適に用いられる。

また、これらは単独で用いても、必要に応じて、複数種類用いても構わない。

[0087] ポリエステルが構成成分（p）を含む場合、該構成成分（p）の含有量は、ポリエステル中の全構成成分に対して0.005モル%以上2.5モル%であることが好ましい。構成成分（p）の含有量は、より好ましくは0.020以上1以下、更好ましくは0.025以上1以下、更に好ましくは0.035以上0.5以下、更に好ましくは0.05以上0.5以下、特に好ましくは0.1以上0.25以下である。

[0088] ポリエステル中における構成成分（p）の含有量が、ポリエステル中の全構成成分に対して0.005モル%以下であると、耐湿熱性の向上効果が確認されない場合があり、また2.5モル%を越えると、樹脂がゲル化して溶融押出が困難となる等の理由で現実化困難であり、できたとしてもゲルが異物として存在し、フィルムにした場合の二軸延伸性が低下したり、延伸して得たフィルムが異物欠点を多数有する場合がある。

ポリエステル中の構成成分（p）の含有量が、該ポリエステル中の全構成成分に対して0.005モル%以上2.5モル%とすることで、溶融押出性

を維持しながら、耐湿熱性を高めることが可能となり、また、二軸延伸時の延伸性や、得られたフィルムの品質を維持することができる。

[0089] 構成成分 (p) は、カルボキシル基数 (a) が 3 以上でありかつカルボン酸を有する化合物が芳香族系化合物であるか、または、水酸基数 (b) が 3 以上でありかつ水酸基を有する化合物が脂肪族系化合物であることが好ましい。ポリエステルフィルムの配向特性を落とすことなく、架橋構造を形成することが可能となり、分子運動性を更に低下させることが可能となり、耐湿熱性を更に高めることが可能となる。

また、ポリエステルが構成成分 (p) を含む場合には、後述の緩衝剤や末端封止剤を成形時に添加することも好ましい。

[0090] 構成成分 (p) を含むポリエステルは、高結晶性樹脂であることが好ましく、具体的には、J I S K 7 1 2 2 (1 9 9 9) に準じて、昇温速度 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で樹脂を 25°C から 300°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱 (1 s t R U N) 、その状態で 5 分間保持後、次いで 25°C 以下となるよう急冷し、再度室温から $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 300°C まで昇温を行って得られた 2 n d R U N の示差走査熱量測定チャートにおいて、融解ピークのピーク面積から求められる結晶融解熱量 ΔH_m が、 15 J/g 以上であるのが好ましい。好ましくは結晶融解熱量が 20 J/g 以上、より好ましくは 25 J/g 以上、更に好ましくは 30 J/g 以上の樹脂を用いるのがよい。このように高結晶化することによって、延伸、熱処理により、配向結晶化させることが可能となり、その結果、機械的強度、耐湿熱性により優れるポリエステル基材とすることができる。

[0091] 構成成分 (p) を含むポリエステルの融点 T_m は、 $245^{\circ}\text{C} \sim 290^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。ここでいう融点 T_m とは D S C により得られる、昇温過程 (昇温速度: $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$) における融点 T_m であり、上述と同様に J I S K - 7 1 2 1 (1 9 9 9) に基づいた方法により、 25°C から 300°C まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で加熱 (1 s t R U N) 、その状態で 5 分間保持し、次いで 25°C 以下となるよう急冷し、再度室温から $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の昇温

速度で300℃まで昇温を行って得られた2nd Runの結晶融解ピークにおけるピークトップの温度でもってポリエステル融点 T_m 1とする。より好ましくは融点 T_m が247～275℃、更に好ましくは250～265℃である。融点 T_m が245℃に満たないと、フィルムの耐熱性に劣ったりすることがあり好ましくなく、また、融点 T_m が290℃を越えると、押出加工が困難となる場合があるため好ましくない。ポリエステルの融点 T_m を245～290℃とすることにより、耐熱性と加工性を両立したポリエステル基材とすることができる。

[0092] (緩衝剤)

本発明におけるポリエステル基材は、緩衝剤を含むことが好ましい。緩衝剤の含有は、ポリエステルがその構成成分として、構成成分(p)を含む場合に特に好ましい。

[0093] 緩衝剤の具体例としては、重合反応性、耐湿熱性の点から、緩衝剤がアルカリ金属塩であることが好ましく、例えば、フタル酸、クエン酸、炭酸、乳酸、酒石酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリアクリル酸などの化合物とのアルカリ金属塩を挙げることができる。中でも、アルカリ金属元素として、カリウム、ナトリウムであることが触媒残渣による析出物を生成しにくい点から好ましく、具体的には、フタル酸水素カリウム、クエン酸二水素ナトリウム、クエン酸水素二ナトリウム、クエン酸二水素カリウム、クエン酸水素二カリウム、炭酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、酒石酸カリウム、乳酸ナトリウム、乳酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどを挙げることができる。

[0094] また、緩衝剤は、下記式(1)で示されるアルカリ金属塩であることがポリエステルの重合反応性や溶融成形時の耐熱性の点で好ましく、さらにはアルカリ金属がナトリウム、及び／又はカリウムであることが重合反応性、耐

熱性、耐湿熱性の点で好ましく、特にリン酸とナトリウム及び／又はカリウムの金属塩であることが重合反応性、耐湿熱性の点で好ましい。

[0095] $PO_xH_yM_z \cdots (I)$

(ここで、 x は2～4の整数、 y は1又は2、 z は1又は2であり、 M はアルカリ金属である。)

[0096] 緩衝剤の含有量はポリエステルの全質量に対して、0.1モル／t o n以上5.0モル／t o n以下であることが好ましく、更に好ましくは0.3モル／t o n以上3.0モル／t o nである。緩衝剤の含有量が、上記範囲内であることで、耐湿熱性や機械特性をより向上させることができる。

[0097] 緩衝剤として式(I)で表されるアルカリ金属塩を用いる場合には、リン酸を併用することが好ましい。これにより、緩衝剤による加水分解抑制効果をさらに高めることが可能となり、得られたポリエステル基材の耐湿熱性をより高めることができる。

その場合、ポリエステル基材中のアルカリ金属元素含有量 W_1 が2.5 p p m以上125 p p m以下であり、かつアルカリ金属元素含有量 W_1 とリン元素含有量 W_2 の比 W_1/W_2 が0.01以上1以下の範囲とすることが好ましい。この範囲とすることによって、加水分解抑制効果をより高めることが可能となる。より好ましくは、アルカリ金属元素 W_1 が15 p p m以上75 p p m以下であり、アルカリ金属元素含有量 W_1 とリン元素含有量 W_2 の比 W_1/W_2 が0.1以上0.5以下である。アルカリ金属元素含有量 W_1 が2.5 p p mに満たないと加水分解抑制効果が不足し、得られたポリエステル基材が十分な耐湿熱性が得られない場合がある。また、125 p p mを越えると、過剰に存在するアルカリ金属が溶融押出時に熱分解反応を促進して分子量が低下し、耐湿熱性や機械特性低下の原因となる場合がある。また、アルカリ金属元素含有量 W_1 とリン元素含有量 W_2 の比 W_1/W_2 が0.1に満たないと加水分解抑制効果が不足し、125 p p mを越えると、過剰なリン酸が重合反応中にポリエステルと反応し、リン酸エステル骨格が分子鎖に形成されその部分が加水分解反応を促進してしまうため、耐加水分解性

が低下することがある。

ポリエステル基材におけるアルカリ金属元素W1が、15 ppm以上75 ppm以下であり、アルカリ金属元素含有量W1とW2の比 $W1/W2$ が0.1以上0.5以下とすることで、耐加水分解抑制効果をより高めることが可能となる結果、高い耐湿熱性を得ることが可能となる。

[0098] 緩衝剤は、ポリエステルの重合時に添加しても、溶融成形時に添加してもいずれも構わないが、緩衝剤のポリエステル中への均一分散の点から、重合時に添加することが好ましい。重合時に添加する場合、添加時期は、ポリエステルの重合時のエステル化反応、またはエステル交換反応終了後から、重縮合反応初期（固有粘度が0.3未満）までの間であれば任意の時期に添加することができる。緩衝剤の添加方法としては、粉体を直接添加する方法、エチレングリコール等のジオール構成成分へ溶解させた溶液を調製して添加する方法等、いずれも構わないが、エチレングリコール等のジオール構成成分へ溶解させた溶液として添加することが好ましい。その場合の溶液濃度は場合も10質量%以下に希釈して添加すると、添加口付近への緩衝剤の付着が少なく、添加量の誤差が小さくなる点、及び反応性の点で好ましい。

また、構成成分（p）を含むポリエステルである場合は、重合時の副生物であるジエチレングリコールの含有量が2.0質量%未満であることが耐熱性、耐湿熱性の点から好ましく、さらには1.0質量%未満であることが好ましい。

[0099] （末端封止剤）

本発明におけるポリエステル基材は、末端封止剤を含むことも好ましい態様の一つである。末端封止剤とは、ポリエステルの末端のカルボキシル基と反応し、ポリエステルのカルボキシル基末端量を減少させる添加剤である。

末端封止剤としては、カルボジイミド化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

[0100] 末端封止剤は、ポリエステル基材の製膜時にポリエステルと一緒に添加するとより効果が高い。固相重合の際に末端封止剤を利用してもよい。

[0101] さらに、末端封止剤は、前記カルボキシル基数（a）と水酸基数（b）との合計（a + b）が3以上である構成成分（p）を含有するポリエステルと併用してもよい。

[0102] ポリエステル基材における末端封止剤の含有量は、0.1～5質量%であることが好ましい。末端封止剤が0.1質量%より少ないと、カルボキシル基を封止する効果が小さく耐加水分解性が悪化する場合がある。また、末端封止剤が5質量%よりも大きいと製膜時に異物が多く発生したり、分解ガスが発生したりして生産性に影響がある場合がある。より好ましい末端封止剤の含有量の上限値は4質量%であり、さらに好ましい上限値は2質量%である。より好ましい末端封止剤の含有量の下限値は0.3質量%、さらに好ましい下限値は0.5質量%である。末端封止剤の含有量のより好ましい範囲は0.3～4重量%であり、さらに好ましい範囲は0.5～2重量%である。

[0103] ～カルボジイミド化合物～

カルボジイミド化合物には、一官能性カルボジイミドと多官能性カルボジイミドとがある。－

一官能性カルボジイミドとしては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、ジメチルカルボジイミド、ジイソブチルカルボジイミド、ジオクチルカルボジイミド、*t*-ブチルイソプロピルカルボジイミド、ジフェニルカルボジイミド、ジ-*t*-ブチルカルボジイミド及びジ- β -ナフチルカルボジイミドなどが挙げられる。特に好ましくは、ジシクロヘキシルカルボジイミドやジイソプロピルカルボジイミドである。

[0104] また、多官能性カルボジイミドとしては、重合度3～15のポリカルボジイミドが好ましく用いられる。ポリカルボジイミドは、一般に、「－R－N＝C＝N－」等で表される繰り返し単位を有し、前記Rは、アルキレン、アリーレン等の2価の連結基を表す。このような繰り返し単位としては、具体的には、1,5-ナフタレンカルボジイミド、4,4'-ジフェニルメタンカルボジイミド、4,4'-ジフェニルジメチルメタンカルボジイミド、1

、 3-フェニレンカルボジイミド、 1, 4-フェニレンカルボジイミド、 2, 4-トリレンカルボジイミド、 2, 6-トリレンカルボジイミド、 2, 4-トリレンカルボジイミドと 2, 6-トリレンカルボジイミドの混合物、ヘキサメチレンカルボジイミド、シクロヘキサン-1, 4-カルボジイミド、キシリレンカルボジイミド、イソホロンカルボジイミド、イソホロンカルボジイミド、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-カルボジイミド、メチルシクロヘキサンカルボジイミド、テトラメチルキシリレンカルボジイミド、2, 6-ジイソプロピルフェニルカルボジイミド及び 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン-2, 4-カルボジイミドなどを例示することができる。

これらは 1 種または 2 種以上を用いることができる。

[0105] カルボジイミド化合物は、熱分解によりイソシアネート系ガスが発生するため、耐熱性の高いカルボジイミド化合物が好ましい。耐熱性を高めるためには、分子量（重合度）が高いほど好ましく、より好ましくはカルボジイミド化合物の末端を耐熱性の高い構造にすることが好ましい。また、一度熱分解を起こすとさらなる熱分解を起こし易くなるため、ポリエステルの押出温度をなるべく低温下にするなどの工夫が必要である。

[0106] ～エポキシ化合物～

エポキシ化合物の好ましい例としては、グリシジルエステル化合物やグリシジルエーテル化合物などが挙げられる。

[0107] グリシジルエステル化合物の具体例としては、安息香酸グリシジルエステル、*t*-Bu-安息香酸グリシジルエステル、P-トルイル酸グリシジルエステル、シクロヘキサンカルボン酸グリシジルエステル、ペラルゴン酸グリシジルエステル、ステアリン酸グリシジルエステル、ラウリン酸グリシジルエステル、パルミチン酸グリシジルエステル、ベヘン酸グリシジルエステル、パーサティク酸グリシジルエステル、オレイン酸グリシジルエステル、リノール酸グリシジルエステル、リノレイン酸グリシジルエステル、ベヘノール酸グリシジルエステル、ステアロール酸グリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、フタル酸ジ

グリシジルエステル、ナフタレンジカルボン酸ジグリシジルエステル、メチルテレフタル酸ジグリシジルエステル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル、コハク酸ジグリシジルエステル、セバシン酸ジグリシジルエステル、ドデカンジオン酸ジグリシジルエステル、オクタデカンジカルボン酸ジグリシジルエステル、トリメリット酸トリグリシジルエステル及びピロメリット酸テトラグリシジルエステルなどを挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0108] また、グリシジリエーテル化合物の具体例としては、フェニルグリシジリエーテル、*O*-フェニルグリシジリエーテル、1, 4-ビス(β , γ -エポキシプロポキシ)ブタン、1, 6-ビス(β , γ -エポキシプロポキシ)ヘキサン、1, 4-ビス(β , γ -エポキシプロポキシ)ベンゼン、1-(β , γ -エポキシプロポキシ)-2-エトキシエタン、1-(β , γ -エポキシプロポキシ)-2-ベンジルオキシエタン、2, 2-ビス-[*p*-(β , γ -エポキシプロポキシ)フェニル]プロパン及び2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)プロパンや2, 2-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタンなどのビスフェノールとエピクロルヒドリンの反応で得られるビスグリシジルポリエーテルなどが挙げられ、これらは1種または2種以上を用いることができる。

[0109] ～オキサゾリン化合物～

オキサゾリン化合物としては、ビスオキサゾリン化合物が好ましく、具体的には、2, 2'-ビス(2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-メチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4-ジメチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-エチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4, 4'-ジエチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-プロピル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ブチル-2-オキサゾリン)、2, 2'-ビス(4-ヘキシル-2-オキサゾリン)、2, 2'-

ビス（４－フェニル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－シクロヘキシル－２－オキサゾリン）、２，２’－ビス（４－ベンジル－２－オキサゾリン）、２，２’－*p*－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－*m*－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－*o*－フェニレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－*p*－フェニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－*p*－フェニレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－*m*－フェニレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－*m*－フェニレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－ヘキサメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－オクタメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－デカメチレンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－エチレンビス（４－メチル－２－オキサゾリン）、２，２’－テトラメチレンビス（４，４－ジメチル－２－オキサゾリン）、２，２’－９，９’－ジフェノキシエタンビス（２－オキサゾリン）、２，２’－シクロヘキシレンビス（２－オキサゾリン）及び２，２’－ジフェニレンビス（２－オキサゾリン）等を例示することができる。これらの中では、ポリエステルとの反応性の観点から、２，２’－ビス（２－オキサゾリン）が最も好ましく用いられる。

ビスオキサゾリン化合物は、一種を単独で用いても、二種以上を併用してもどちらでも良い。

[0110] （リン化合物）

本発明におけるポリエステル基材においては、加水分解の分解を抑制の観点から、リン化合物を含有させることも好ましい。

[0111] リン化合物を含有させる場合、ポリエステル基材における蛍光Ｘ線測定により求められるリン原子量が２００ppm以上であることが好ましい。リン原子量は、より好ましくは３００ppm以上、さらに好ましくは４００ppm以上である。

[0112] リン化合物としては、リン酸、亜リン酸、ホスホン酸、これらのメチルエ

ステル、エチルエステル、フェニルエステル、ハーフエステル及びその他誘導体からなる群から選ばれた一種以上のリン化合物を用いることが好ましい。本発明では、特にリン酸、亜リン酸、ホスホン酸のメチルエステル、エチルエステル、フェニルエステルが好ましい。また、リン化合物の含有方法としては、ポリエステル原料チップを製造するときにリン化合物を添加することが好ましい。

[0113] (その他の添加剤)

本発明におけるポリエステル基材は、ポリマーシートの構成要素であることから、太陽光による劣化の影響を受けにくい方が好ましい。そのため、UV（紫外線）吸収剤やUVを反射する特性のものをポリエステル中に添加してもよい。また、少なくとも一方の基材表面における波長400～700 nmの平均反射率を80%以上とすることも好ましい態様の一つである。さらに好ましくは85%以上であり、特に好ましくは90%以上である。波長400～700 nmの平均反射率を80%以上とすることにより、本発明のポリマーシートを用いた太陽電池を太陽光が直接当たるところにて使用してもポリマーシートの劣化が少なくなる。

[0114] (ポリエステルの製造方法)

次に、本発明におけるポリエステルの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート（PET）をポリエステルとして用いた二軸配向ポリエステルフィルムを、代表例として説明する。

もちろん、本発明は、PETフィルムを用いた二軸配向ポリエステルフィルムに限定されるものではなく、他のポリマーを用いたものものでもよい。例えば、ガラス転移温度や融点の高いポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートなどを用いてポリエステルフィルムを構成する場合は、以下に示す温度よりも高温で押出や延伸を行えばよい。

[0115] ー製膜／押出しー

本発明におけるポリエステル基材は、例えば、次のようにして製造される。

まず、ポリエステル基材を構成する原反（未延伸）ポリエステルシートを製造する。原反ポリエステルシートを製造するには、例えば、上記で得たポリエステルのペレットを、押出機を用いて溶融し、口金（ダイ）から吐出した後、冷却固化してシート状に成形する。このとき、ポリマー中の未溶融物を除去するために、繊維焼結ステンレス金属フィルターによりポリマーを濾過することが好ましい。

[0116] また、ポリエステル基材の表面に、易滑性、耐摩耗性及び耐スクラッチ性などを付与するため、無機粒子や有機粒子、例えば、クレー、マイカ、酸化チタン、炭酸カルシウム、カリオン、タルク、湿式シリカ、乾式シリカ、コロイド状シリカ、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、アルミナ及びジルコニア等の無機粒子、アクリル酸類、スチレン系樹脂、熱硬化樹脂、シリコーン及びイミド系化合物等を構成成分とする有機粒子、及びポリエステル重合反応時に添加する触媒等によって析出する粒子（いわゆる内部粒子）などを添加することも好ましい態様である。

[0117] さらに、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、各種添加剤、例えば、相溶化剤、可塑剤、耐候剤、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、帯電防止剤、増白剤、着色剤、導電剤、紫外線吸収剤、難燃剤、難燃助剤、顔料及び染料などが添加されてもよい。

[0118] これらの添加剤や、末端封止剤をポリエステル中に含有させる場合には、末端封止剤を直接PETペレットと混合し、270～275℃の温度に加熱したベント式二軸混練押出機を用いて、PETに練り込み高濃度マスターペレット化する方法が有効である。

[0119] 次に、得られたPETのペレットを、180℃の温度で3時間以上減圧乾燥した後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは減圧下で、265～280℃の温度より好ましくは270～275℃の温度に加熱された押出機に供給し、スリット状のダイから押出し、キャスティングロール上で冷却して未延伸フィルムを得る。この際、異物や変質ポリマーを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド及び金

網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。また、必要に応じて、定量供給性を向上させるためにギアポンプを設けてもよい。フィルムを積層する場合には、2台以上の押出機及びマニホールドまたは合流ブロックを用いて、複数の異なるポリマーを溶融積層する。溶融積層は、例えば、前記した反射層（白色層）共押出しする際、好ましく用いられる。

[0120] このようにして押出し機から押出された融体（メルト）は、上記のように温度分布を付与されたキャストイング（冷却）ロール上で固化し原反（未延伸フィルム）を得る。好ましい冷却ロールの温度は10℃以上60℃以下が好ましく、より好ましくは15℃以上55℃以下、さらに好ましくは20℃以上50℃以下である。このとき、メルトと冷却ロールとの密着力を向上するため、静電印加法や、エアナイフ法、冷却ロール上に水膜を形成する方法等を好ましく用いることができる。

[0121] さらに、本発明では、メルトをキャストロールに押出す際、キャストロールの線速度を10m/分以上にするのが好ましく、より好ましくは15/分以上50m/分以下、さらに好ましくは18m/分以上40m/分以下である。この範囲以下では、キャストロール上でのメルトの滞留時間が長くなり、せっかく上記方法でつけた温度差が均等化し効果が減少する。一方、この範囲を超えると、メルトの厚みむらが発生し易く、これによるメルトの温度むらが上記範囲を超え好ましくない。このようなキャストロールの速度を達成するには、押出し機での混練速度を大きくする必要があり、通常の方法ではスクリュウの回転速度増加に伴う樹脂の剪断発熱によりAVが上昇し易い。このような現象は高IVの樹脂を用いる本発明において特に顕著に発現し易い。このため、本発明では押出し機に樹脂の微粒子を添加することを特徴としている。即ち最も剪断発熱し易いのが混練初期の溶融開始時であり、ここではペレットとスクリュウが強く擦れあい発熱する。ここに樹脂の微粒子を添加することでペレット間の摩擦を低減しAVの上昇を抑え、本発明の範囲にすることができる。この微粒子のサイズは200メッシュ以上10メッシュ以下のものが好ましく、ペレットを破碎した後、篩にかけることで得ら

れる。また、この微粒子の添加量は0.1%以上5%以下が好ましく、より好ましくは0.3%以上4%以下、さらに好ましくは0.5%以上3%以下である。この範囲未満では上記効果が不十分であり、この範囲を超えるとスクリュウとの摩擦が大きくなりすぎスリップが発生、吐出変動によるメルトの厚みむらが発生し、キャストロール上の温度分布が本発明の範囲を超え好ましくない。

[0122] ー製膜／縦延伸ー

続いて、上記のようにして得られた原反（未延伸フィルム）を、長手方向と幅方向の二軸に延伸した後、熱処理する。延伸形式としては、長手方向に延伸した後に幅方向に延伸を行うなどの逐次二軸延伸法、同時二軸テンター等を用いて長手方向と幅方向を同時に延伸する同時二軸延伸法、さらに、逐次二軸延伸法と同時二軸延伸法を組み合わせた方法などが包含される。

[0123] ここでは、未延伸フィルムを、数本のロールの配置された縦延伸機を用いて、ロールの周速差を利用して縦方向に延伸し（MD延伸）、続いてテンターにより横延伸を行う（TD延伸）という二軸延伸方法について説明する。

[0124] まず、未延伸フィルムをMD延伸するが、本発明ではMD延伸に先立って原反を十分に予熱するのが好ましい。好ましい予熱温度は40℃以上90℃以下であり、より好ましくは50℃以上85℃以下、さらに好ましくは60℃以上80℃以下である。このような予熱は原反を加熱（調温）ロール上に通して行うが、この際上述のようにロールに幅方向に温度分布を付与するのが好ましい。また、好ましい予熱時間は1秒以上120秒以下、より好ましくは5秒以上60秒以下、さらに好ましくは10秒以上40秒以下である。MD延伸は1段でおこなってもよく、多段で行ってもよい。

[0125] 1段で行う場合、ガラス転移温度 T_g 以上 $T_g + 15^\circ\text{C}$ 以下（より好ましくは $T_g + 10^\circ\text{C}$ 以下）の温度とし、好ましい延伸倍率は2.0～6.0倍であり、より好ましくは3.0～5.5倍であり、さらに好ましくは3.5～5.0倍である。延伸後、20～50℃の温度の冷却ロール群で冷却することが好ましい。

[0126] ポリエステルの I/V が大きく分子量が大きいほど、分子の運動性が低下し配向結晶化が起こりにくい。そこで、多段延伸を行うことがより好ましい。即ち、最初に低温で延伸を行い、その後温度を上げて2段階延伸すると配向結晶化が起こり配向を高めることができる。最初の低温での延伸（MD1延伸）は $(T_g - 20) \sim (T_g + 10)^\circ\text{C}$ の範囲、さらに好ましくは $(T_g - 10) \sim (T_g + 5)^\circ\text{C}$ の範囲にある加熱ロール群で加熱し、長手方向に好ましくは1.1～3.0倍、より好ましくは1.2～2.5倍、さらに好ましくは1.5～2.0倍に延伸し、次にMD延伸1温度より高温 $(T_g + 10) \sim (T_g + 50)$ でMD延伸2を行う。より好ましい温度は $(T_g + 15) \sim (T_g + 30)$ である。MD延伸2の好ましい延伸倍率は1.2～4.0倍であり、より好ましくは1.5～3.0倍である。MD延伸1とMD延伸2の合わせたMD延伸倍率は、好ましくは2.0～6.0倍であり、より好ましくは3.0～5.5倍であり、さらに好ましくは3.5～5.0倍である。第1段と第2段の延伸倍率の比（第2段／第1段=多段倍率比と称する）は1.1以上3以下が好ましく、より好ましくは1.15倍以上2倍以下、さらに好ましくは1.2倍以上1.8倍以下である。

延伸後、 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ の温度の冷却ロール群で冷却することが好ましい。

[0127] ー製膜／横延伸ー

次に、テンター（ステンターと称することもある）を用いて、幅方向の延伸を行う。その延伸倍率は、好ましくは2.0～6.0倍であり、より好ましくは3.0～5.5倍であり、さらに好ましくは3.5～5.0倍である。また、温度は好ましくは $(T_g) \sim (T_g + 50)^\circ\text{C}$ の範囲であり、さらに好ましくは $(T_g) \sim (T_g + 30)^\circ\text{C}$ の範囲で行う（TD延伸）。なお、 T_g はガラス転移温度を表し、JIS K7121或いはASTM D3418-82等に基づいて測定することができる。例えば、本発明では、島津製作所社製の示差走査熱量測定装置（DSC）を用いて測定する。

具体的には、試料としてポリエステル等のポリマーを10mg秤量し、アルミパンにセットし、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で、室温から最終温度 300

℃まで昇温しながら、DSC装置で、温度に対する熱量を測定したとき、DSC曲線が屈曲する温度をガラス転移温度とした。

[0128] ポリエステル基材の厚みは、25～300 μm 程度が好ましい。厚みは、25 μm 以上であると力学強度が良好であり、300 μm 以下であるとコスト的に有利である。

特にポリエステル基材は、厚みが増すに伴って耐加水分解性が悪化し、長期使用時の耐久性が低下する傾向にあり、本発明においては、ポリエステル基材の厚みが120 μm 以上300 μm 以下であって、かつポリエステル中のカルボキシル基含量が2～15当量/tである場合に、より湿熱耐久性の向上効果が奏される。

[0129] ポリエステル基材は、コロナ処理（コロナ放電処理ともいう）、火炎処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、又は紫外線処理により表面処理が施された態様が好ましい。これらの表面処理を施すことで、湿熱環境下に曝された場合の接着性をさらに高めることができる。中でも特に、コロナ処理を行なうことで、より優れた接着性の向上効果が得られる。

これらの表面処理は、ポリエステル基材表面にカルボキシル基や水酸基が増加することにより接着性が高められるが、架橋剤（特にカルボキシル基と反応性の高いオキサゾリン系もしくはカルボジイミド系の架橋剤）を併用した場合により強力な接着性が得られる。これは、コロナ処理による場合により顕著である。

[0130] （ポリマー層）

本発明のポリマー層は、前記ポリエステル基材の表面に接触させてあるいは他の層を介して配置される層である。ポリマー層は、少なくとも、分子内に非シロキサン系構造単位と下記一般式（1）で表される（ポリ）シロキサン構造単位を含む特定の複合ポリマーを用いて構成されている。本発明におけるポリマー層は、複合ポリマーを含む構成により、ポリエステル基材との接着、及び層間の接着性（特に電池側基板に設けられた封止材との間の接着性）が改善されるので、ポリエステル基材に直に形成されることが好ましい

。また、耐湿熱保存性を有するポリマー層が形成されるため、外部環境に暴露される最外層、つまりバック層として用いることも好ましい。

[0131] このポリマー層は、場合に応じて更に他の成分を用いて構成することができ、適用する用途によりその構成成分が異なる。ポリマー層は、太陽光の反射機能や外観意匠性の付与などを担う着色層や、太陽光が入射する側と反対側に配されるバック層などを構成することができる。

[0132] ポリマー層を例えば、太陽光をその入射側に反射させる反射層として構成する場合、白色顔料等の着色剤を更に用いて構成することができる。この場合、反射層は複合ポリマーを含ませてポリマー層として形成される。ポリエステル基材上に2層以上のポリマー層を有する場合には、白色層（ポリマー層）／ポリマー層／ポリエステル基材の積層構造に構成されてもよい。白色層は、反射層として構成することができる。反射層のポリマーシート内での接着性、密着性をより向上させることが可能である。

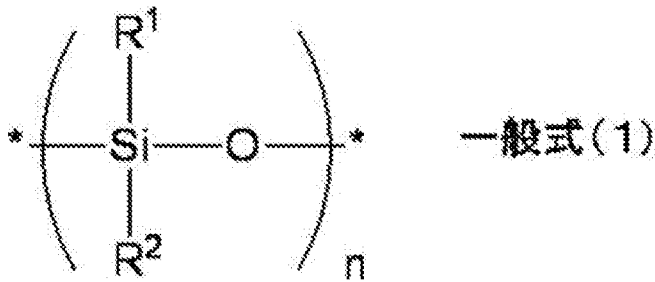
[0133] ー複合ポリマーー

本発明におけるポリマー層は、分子中に質量割合が15～85質量%の下記一般式（1）で表される（ポリ）シロキサン構造単位と質量割合が85～15質量%の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーの少なくとも一種を含有する。この複合ポリマーを含有することにより、支持体であるポリエステル基材や層間あるいは電池側基板の構成基材（例えばEVA等の封止材）との間の接着性、すなわち熱や水分が与えられて劣化しやすい剥離耐性、形状安定性を従来に比べて飛躍的に向上させることができる。

[0134] 本発明における複合ポリマーは、（ポリ）シロキサンと少なくとも一種のポリマーとが共重合したブロック共重合体である。（ポリ）シロキサン、及び共重合されるポリマーは、一種単独でもよく、二種以上であってもよい。

[0135]

[化3]



[0136] 前記一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表す。ここで、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよく、複数の R^1 及び R^2 は各々、互いに同一でも異なってもよい。 n は、1以上の整数を表す。

[0137] 複合ポリマー中の(ポリ)シロキサンセグメントである「 $-(\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O})_n-$ 」の部分(一般式(1)で表される(ポリ)シロキサン構造単位)において、 R^1 及び R^2 は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表す。

[0138] 「 $-(\text{Si}(\text{R}^1)(\text{R}^2)-\text{O})_n-$ 」は、線状、分岐状あるいは環状の構造を有する各種の(ポリ)シロキサンに由来する(ポリ)シロキサンセグメントである。

[0139] R^1 及び R^2 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0140] R^1 及び R^2 で表される「1価の有機基」は、 Si 原子と共有結合可能な基であり、無置換でも置換基を有してもよい。前記1価の有機基は、例えば、アルキル基(例：メチル基、エチル基など)、アリール基(例：フェニル基など)、アラルキル基(例：ベンジル基、フェニルエチルなど)、アルコキシ基(例：メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など)、アリールオキシ基(例：フェノキシ基など)、メルカプト基、アミノ基(例：アミノ基、ジエチルアミノ基など)、アミド基等が挙げられる。

[0141] 中でも、ポリエステル基材などの隣接材料との接着性及び湿熱環境下での

耐久性の点で、 R^1 、 R^2 としては各々独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、無置換の又は置換された炭素数1～4のアルキル基（特にメチル基、エチル基）、無置換の又は置換されたフェニル基、無置換の又は置換されたアルコキシ基、メルカプト基、無置換のアミノ基、アミド基が好ましく、より好ましくは、湿熱環境下での耐久性の点で、無置換の又は置換されたアルコキシ基（好ましくは炭素数1～4のアルコキシ基）である。

[0142] 前記 n は、1～5000であることが好ましく、1～1000であることがより好ましい。

[0143] 複合ポリマー中における「 $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」の部分（一般式（1）で表される（ポリ）シロキサン構造単位）の比率は、複合ポリマーの全質量に対して15～85質量％であり、その中でもポリエステル基材との接着性及び湿熱環境下での耐久性の点で、20～80質量％の範囲が好ましい。

ポリシロキサン部位の比率は、15質量％未満であるとポリエステル基材との接着性及び湿熱環境下に曝された際の接着耐久性が劣り、85質量％を超えると液が不安定になる。

[0144] また、前記シロキサン構造単位と共重合している非シロキサン系構造単位（ポリマーに由来の構造部分）は、シロキサン構造を有していないこと以外は特に制限されるものではなく、任意のポリマーに由来のポリマーセグメントのいずれであってもよい。ポリマーセグメントの前駆体である重合体（前駆ポリマー）としては、例えば、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体等の各種の重合体等が挙げられる。調製が容易なこと及び耐加水分解性に優れる点から、ビニル系重合体及びポリウレタン系重合体が好ましく、ビニル系重合体が特に好ましい。

[0145] 前記ビニル系重合体の代表的な例としては、アクリル系重合体、カルボン酸ビニルエステル系重合体、芳香族ビニル系重合体、フルオロオレフィン系重合体等の各種の重合体が挙げられる。中でも、設計の自由度の観点から、アクリル系重合体（すなわち非シロキサン系構造単位としてアクリル系構造

単位) が特に好ましい。

なお、非シロキサン系構造単位を構成する重合体は、一種単独でもよいし、2種以上の併用であってもよい。

[0146] また、非シロキサン系構造単位をなす前駆ポリマーは、酸基及び中和された酸基の少なくとも1つ並びに／又は加水分解性シリル基を含有するものが好ましい。このような前駆ポリマーのうち、ビニル系重合体は、例えば、(a) 酸基を含むビニル系単量体と加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を含むビニル系単量体とを、これらと共重合可能な単量体と共重合させる方法、(2) 予め調製した水酸基並びに加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を含むビニル系重合体にポリカルボン酸無水物を反応させる方法、(3) 予め調製した酸無水基並びに加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を含むビニル系重合体を、活性水素を有する化合物(水、アルコール、アミン等)と反応させる方法などの各種方法を利用して調製することができる。

[0147] このような前駆ポリマーは、例えば、特開2009-52011号公報の段落番号0021～0078に記載の方法を利用して製造、入手することができる。

[0148] 本発明におけるポリマー層は、バインダーとして、前記複合ポリマーを単独で用いてもよいし、他のポリマーと併用してもよい。他のポリマーを併用する場合、本発明における複合ポリマーの比率は、全バインダーの30質量%以上が好ましく、より好ましくは60質量%以上である。複合ポリマーの比率が30質量%以上であることにより、ポリエステル基材との接着性及び湿熱環境下での耐久性により優れる。

[0149] 前記複合ポリマーの分子量は、5,000～100,000であることが好ましく、10,000～50,000であることがより好ましい。

[0150] 複合ポリマーの調製には、(i) 前駆ポリマーと、前記一般式(1) $[-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-]$ の構造を有するポリシロキサンとを反応させる方法、(ii) 前駆ポリマーの存在下に、 R^1 及び／又は R^2 が加水分解性基

である「 $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」の構造を有するシラン化合物を加水分解縮合させる方法、等の方法を利用することができる。

前記(ii)の方法で用いられるシラン化合物としては、各種シラン化合物が挙げられるが、アルコキシシラン化合物が特に好ましい。

[0151] 前記(i)の方法により複合ポリマーを調製する場合、例えば、前駆ポリマーとポリシロキサンの混合物に、必要に応じて水と触媒を加え、20～150℃程度の温度で30分～30時間程度（好ましくは50～130℃で1～20時間）反応させることにより調製することができる。触媒としては、酸性化合物、塩基性化合物、金属含有化合物等の各種のシラノール縮合触媒を添加することができる。

また、前記(ii)の方法により複合ポリマーを調製する場合、例えば、前駆ポリマーとアルコキシシラン化合物の混合物に、水とシラノール縮合触媒を添加して、20～150℃程度の温度で30分～30時間程度（好ましくは50～130℃で1～20時間）加水分解縮合を行なうことにより調製することができる。

[0152] ー架橋剤ー

本発明においては、ポリマー層が、前記複合ポリマー間を架橋する架橋剤由来の構造部分を有していることが好ましい。つまり、ポリマー層は、複合ポリマー間を架橋しうる架橋剤を用いて構成することができる。架橋剤で架橋されることにより、湿熱経時後の接着性、具体的には湿熱環境下に曝された場合のポリエステル基材に対する接着、及び層間の接着をより向上させることができる。

[0153] 前記架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。架橋剤の中でも、カルボジイミド系化合物やオキサゾリン系化合物などの架橋剤が好ましい。

[0154] 前記オキサゾリン系架橋剤の具体例としては、2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチ

ルー2-オキサゾリン、2-イソプロペニルー2-オキサゾリン、2-イソプロペニルー4-メチルー2-オキサゾリン、2-イソプロペニルー5-エチルー2-オキサゾリン、2, 2'-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-メチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-トリメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-テトラメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-ヘキサメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-オクタメチレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-エチレン-ビス-(4, 4'-ジメチルー2-オキサゾリン)、2, 2'-p-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス-(2-オキサゾリン)、2, 2'-m-フェニレン-ビス-(4, 4'-ジメチルー2-オキサゾリン)、ビス-(2-オキサゾリニルシクロヘキサン)スルフィド、ビス-(2-オキサゾリニルノルボルナン)スルフィド等が挙げられる。さらに、これらの化合物の(共)重合体も好ましく用いられる。

また、オキサゾリン基を有する化合物として、エポクロスK2010E、同K2020E、同K2030E、同WS-500、同WS-700(いずれも日本触媒化学工業(株)製)等も利用できる。

[0155] 前記カルボジイミド系架橋剤の具体例としては、ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド、テトラメチルキシリレンカルボジイミド、ジシクロヘキシルメタンカルボジイミド等を挙げることができる。また、特開2009-235278号公報に記載のカルボジイミド化合物も好ましい。具体的には、カルボジイミド系架橋剤として、カルボジライトSV-02、カルボジライトV-02、カルボジライトV-02-L2、カルボジライトV-04、カルボジライトE-01、カルボジライトE-02(いずれも日清紡ケミカル(株)製)等の市販品も利用できる。

[0156] また、ポリマー層中における、架橋剤由来の構造部分の複合ポリマーに対する質量割合としては、1~30質量%が好ましく、より好ましくは5~20質量%である。架橋剤の含有割合は、1質量%以上であると、ポリマー層

の強度、及び湿熱経時後の接着性に優れ、30質量%以下であると、塗布液のポットライフを長く保てる。

[0157] 本発明のポリマーシートにおいては、ポリマー層は、該層が上記のように複合ポリマーを含むことで、ポリエステル基材に対する接着が良化し、層間の接着性（本発明のポリマーシートをバックシートとして用いるときは、特に、電池側基板に設けられた封止材との間の接着性）が良化する。さらに、湿熱環境下での劣化耐性（接着耐久性）に優れている。このことから、ポリエステル基材から最も離れた位置に配された最外層として設けられることも好ましい。具体的には、例えば、太陽電池素子を備えた電池側基板と対向する側（オモテ側）とは反対側（裏側）に配置されるバック層、電池側基板の太陽電池素子を封止する封止剤と接触させて配される光反射性の反射層などである。

[0158] ポリマー層は、1層のみ設けられてもよいし、複数のポリマー層が形成されてもよい。

ポリマー層の1層の厚みとしては、通常は $0.3\mu\text{m}\sim 22\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ がより好ましく、 $0.8\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $1.0\mu\text{m}\sim 8\mu\text{m}$ の範囲が特に好ましく、 $2\sim 6\mu\text{m}$ の範囲が最も好ましい。ポリマー層の厚みが $0.3\mu\text{m}$ 、更には $0.8\mu\text{m}$ 以上であることで、湿熱環境下に曝されたときにポリマー層表面から内部に水分が浸透し難く、ポリマー層とポリエステル基材との界面に水分が到達し難くなることで接着性が顕著に改善される。また、ポリマー層の厚みが $22\mu\text{m}$ 以下、更には $12\mu\text{m}$ 以下であると、ポリマー層自身が脆弱になり難く、湿熱環境下に暴露したときにポリマー層の破壊が生じにくくなることで接着性が改善される。

[0159] 本発明におけるポリマー層は、前記複合ポリマーと、前記複合ポリマーのポリマー分子間が架橋剤で架橋された架橋構造を有し、該架橋剤由来の構造部分の複合ポリマーに対する比率が1～30質量%であって、ポリマー層の厚みが $0.8\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ である場合が特に湿熱経時後の接着性に対する

向上効果に優れる。

[0160] ～バック層～

本発明の太陽電池用ポリマーシートを太陽電池用バックシートとして用いるときは、本発明におけるポリマー層をバック層として構成すればよい。この場合、前記複合ポリマーに加え、必要に応じて、さらに各種添加剤などの他の成分を含んで構成されてもよい。電池側基板（＝太陽光が入射する側の透明性の基板（ガラス基板等）／太陽電池素子を含む素子構造部分）／太陽電池用バックシートの積層構造を有する太陽電池において、バック層は支持体であるポリエステル基材の前記電池側基板と対向する側と反対側に配される裏面保護層であり、１層構造でもよいし、２層以上を積層した構造であってもよい。複合ポリマーを含むことで、ポリエステル基材に対する接着や、バック層が２層以上からなる場合の層間における接着が良化するとともに、更には湿熱環境下での劣化耐性が得られる。そのため、本発明におけるポリマー層であるバック層が、ポリエステル基材から最も離れた最外層として配置された形態が好ましい。

[0161] バック層を２層以上設ける場合は、両方のバック層が前記複合ポリマー、又は前記複合ポリマーと前記架橋剤との双方を含むポリマー層であってもよく、一方のみのバック層が前記複合ポリマー、又は前記複合ポリマーと前記架橋剤との双方を含むポリマー層であってもよい。

中でも、湿熱環境下における接着耐久性を改善する観点から、少なくとも、ポリエステル基材と接するバック層（第１のバック層）が前記複合ポリマー、又は前記複合ポリマーと前記架橋剤との双方を含むポリマー層で構成されていることが好ましい。なお、この場合、ポリエステル基材上の前記第１のバック層の更に上に設けられる第２のバック層は、前記一般式（１）で表される（ポリ）シロキサン構造単位と非ポリシロキサン構造単位を含有する複合ポリマーを含まなくてもよいが、その場合は樹脂単独の空隙のない均一膜を形成してポリマーと顔料との間の空隙からの水分侵入を防ぎ、湿熱環境下での接着性を高める観点から、ポリシロキサンの単独重合体をも含まない

ことが好ましい。

[0162] バック層中に含むことができる他の成分については、後述するように、界面活性剤、フィラー等が挙げられる。また、着色層に用いられる顔料を含んでもよい。これらの他の成分及び顔料の詳細、好ましい態様については、後述する。

[0163] ～着色層～

本発明におけるポリマー層を着色層（好ましくは反射層）として構成する場合、前記複合ポリマーに加え、さらに顔料を含有する。着色層は、必要に応じて、さらに各種添加剤などの他の成分を含んで構成されてもよい。

[0164] 着色層の機能としては、例えば、本発明の太陽電池用ポリマーシートを太陽電池用バックシートとして用いたとき、第1に、入射光のうち太陽電池セルを通過して発電に使用されずにバックシートに到達した光を反射させて太陽電池セルに戻すことにより、太陽電池モジュールの発電効率を上げること、第2に、太陽電池モジュールを太陽光が入射する側（オモテ面側）から見た場合の外観の装飾性を向上すること、等が挙げられる。一般に太陽電池モジュールをオモテ面側から見ると、太陽電池セルの周囲にバックシートが見えており、バックシートに着色層を設けることにより装飾性を向上させて見栄えを改善することができる。

[0165] ー顔料ー

本発明における着色層は、顔料の少なくとも一種を含有することができる。

顔料としては、例えば、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、群青、紺青、カーボンブラック等の無機顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアングリーン等の有機顔料を、適宜選択して含有することができる。

[0166] 顔料のうち、ポリマー層を、太陽電池に入射して太陽電池セルを通過した光を反射して太陽電池セルに戻す反射層として構成する場合、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、二酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化

アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク等が好ましい。

[0167] 顔料の着色層中における含有量は、 $2.5 \sim 8.5 \text{ g/m}^2$ の範囲が好ましい。顔料の含有量が 2.5 g/m^2 以上であると、必要な着色が得られ、反射率や装飾性を効果的に与えることができる。また、顔料の着色層中における含量が 8.5 g/m^2 以下であると、着色層の面状を良好に維持しやすく、膜強度により優れる。中でも、顔料の含有量は、 $4.5 \sim 8.0 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。

[0168] 顔料の平均粒径としては、体積平均粒径で $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。平均粒径が前記範囲内であると、光の反射効率が低い。平均粒径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔（株）堀場製作所製〕により測定される値である。

[0169] ポリマー層を着色層として構成する場合、バインダー成分（前記複合ポリマーを含む）の含有量は、顔料に対して、 $15 \sim 200$ 質量％の範囲が好ましく、 $17 \sim 100$ 質量％の範囲がより好ましい。バインダーの含有量は、 15 質量％以上であると、着色層の強度が十分に得られ、また 200 質量％以下であると、反射率や装飾性を良好に保つことができる。

[0170] ー添加剤ー

本発明のポリマー層には、必要に応じて、界面活性剤、フィラー等を添加してもよい。

前記界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等の公知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤を添加する場合、ポリマー層中のその添加量の範囲は $0.1 \sim 15 \text{ mg/m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ mg/m}^2$ である。界面活性剤の添加量は、 0.1 mg/m^2 以上であると、ハジキの発生を抑えて良好な層形成が得られ、 15 mg/m^2 以下であると、接着を良好に行なうことができる。

[0171] 本発明におけるポリマー層には、更に、フィラーを添加してもよい。フィ

ラーの添加量は、ポリマー層のバインダー当たり20質量%以下が好ましく、より好ましくは15質量%以下である。フィラーの添加量が20質量%以下であると、ポリマー層の面状がより良好に保てる。

[0172] ～物性～

着色層に顔料として白色顔料を添加して反射層とする場合、着色層及び易接着性層が設けられている側の表面における550nmの光反射率は、75%以上であることが好ましい。なお、光反射率とは、易接着性層の表面から入射した光が反射層で反射して再び易接着性層から出射した光量の入射光量に対する比率である。ここでは、代表波長光として、波長550nmの光が用いられる。

光反射率が75%以上であると、セルを素通りして内部に入射した光を効果的にセルに戻すことができ、発電効率の向上効果が大きい。着色剤の含有量を2.5～30g/m²の範囲で制御することにより、光反射率を75%以上に調整することができる。

[0173] (他の機能層)

本発明の太陽電池用ポリマーシートは、ポリエステル基材とポリマー層以外に他の機能層を有していてもよい。他の機能層として、下塗り層、易接着層を設けることができる。

[0174] [下塗り層]

本発明の太陽電池用ポリマーシートには、前記ポリエステル基材（支持体）と前記ポリマー層との間に下塗り層を設けてもよい。下塗り層の厚みは、厚み2μm以下の範囲が好ましく、より好ましくは0.05μm～2μmであり、更に好ましくは0.1μm～1.5μmである。厚みが2μm以下であると、面状を良好に保つことができる。また、厚みが0.05μm以上であることにより、必要な接着性を確保しやすい。

[0175] 下塗り層は、バインダーを含有することができる。バインダーとしては、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることができる。また、下塗り層には、バインダー以外に、エポキシ系

、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤、アニオン系やノニオン系等の界面活性剤、シリカ等のフィラーなどを添加してもよい。

[0176] 下塗り層を塗布するための方法や用いる塗布液の溶媒には、特に制限はない。

塗布方法としては、例えばグラビアコーターやバーコーターを利用することができる。

塗布液に用いる溶媒は、水でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒でもよい。溶媒は１種類を単独で用いてもよいし、２種類以上を混合して用いてもよい。

また、塗布は、２軸延伸した後のポリエステル基材に塗布してもよいし、１軸延伸後のポリエステル基材に塗布した後に初めの延伸と異なる方向に延伸する方法でもよい。さらに、延伸前の基材に塗布した後に２方向に延伸してもよい。

[0177] 本発明の太陽電池用ポリマーシートを太陽電池用バックシートとして用いるとき、太陽電池用バックシートは、太陽電池素子が封止材で封止された電池側基板の前記封止剤と接触させて、既述の特定の複合ポリマー（非シロキサン系構造単位と一般式（１）で表されるシロキサン構造単位とを含む複合ポリマー）を含有するポリマー層を配設できる方法であれば適宜選択して製造することができる。中でも、ポリマー層の形成は、以下に示す本発明の太陽電池用ポリマーシートの製造方法により最も好適に行なえる。

[0178] [着色層]

本発明のポリマーシートには、前記複合ポリマーを実質的に含まない着色層（好ましくは反射層）が設けられてもよい。この場合、着色層（特に反射層）とポリエステル基材との間に複合ポリマーを含むポリマー層を設けることにより好適に構成することができる。この場合の着色層は、前記複合ポリマー以外のポリマー成分と顔料とを少なくとも含み、必要に応じて、さらに各種添加剤などの他の成分を用いて構成することができる。

なお、顔料及び各種添加剤の詳細については、ポリマー層が着色層として形成される場合について既述した通りである。複合ポリマー以外のポリマー成分については、特に制限はなく適宜目的等に応じて選択することができる。

[0179] 前記「実質的に含まない」とは、着色層中に複合ポリマーを積極的に含有しないことを意味し、具体的には、着色層中における複合ポリマーの含有量が15質量%以下であることをいい、好ましくは複合ポリマーを含有しない（含有量が0（ゼロ）質量%である）場合が好ましい。

[0180] ポリエステル基材上に反射層を設けるときには、上記のように、反射層が複合ポリマーを含有する態様に限らず、複合ポリマーを実質的に含まない反射層とポリエステル基材との間に1層又は2層以上のポリマー層が設けられた態様に構成されてもよい。この場合、ポリエステル基材と着色層との間に複合ポリマーを含むポリマー層を設けることにより、反射層とポリエステル基材との間の接着性、密着性を向上させ、耐水性をより高めることができる。これにより、密着不良に起因する耐候性の悪化が防止される。

[0181] <太陽電池用ポリマーシートの製造>

本発明の太陽電池用ポリマーシートは、上記のように、既述のポリエステル基材の上に本発明におけるポリマー層と、必要に応じて着色層、下塗層等を形成することができる方法であればいずれの方法により作製されてもよい。本発明においては、カルボキシル基の含有量が15当量/t以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C)が220°C以下であり、温度125°C、相対湿度100%RHの条件下72時間放置後の平均伸度保持率が10%以上であるポリエステル基材上に、分子中に質量割合が15～85質量%の前記一般式(1)で表されるシロキサン構造単位と質量割合が85～15質量%の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマー及び好ましくは架橋剤を含有する塗布液（及び必要に応じて易接着性層用塗布液等）を塗布し、少なくとも1層のポリマー層を形成する工程を設けて作製する方法（本発明の太陽電池用ポリマーシートの製造方法）

により好適に作製することができる。

なお、ポリマー層用塗布液は、既述のように少なくとも複合ポリマーを含有する塗布液である。ポリエステル基材、及び各塗布液を構成する複合ポリマー及び他の成分などの詳細については、既述の通りである。

[0182] 好適な塗布法も既述の通りであり、例えばグラビアコーターやバーコーターを利用することができる。また、本発明における塗布工程では、ポリエステル基材の表面に直にあるいは厚み $2\ \mu\text{m}$ 以下の下塗り層を介して、ポリマー層用塗布液を塗布し、ポリエステル基材上にポリマー層（例えば着色層（好ましくは反射層）やバック層）を形成することができる。

[0183] ポリマー層の形成は、シート状のポリマー部材をポリエステル基材に貼合する方法、ポリエステル基材形成時にポリマー層を共押出しする方法、塗布による方法等により行なえる。中でも、塗布による方法は、簡便であると共に、均一性で薄膜での形成が可能である点で好ましい。塗布による場合、塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、バーコーターなどの公知の塗布方法を利用することができる。

[0184] 塗布液は、塗布溶媒として水を用いた水系でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒を用いた溶剤系でもよい。中でも、環境負荷の観点から、水を溶媒とすることが好ましい。塗布溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0185] ポリマー層用塗布液としては、これに含まれる溶媒中の50質量%以上、好ましくは60質量%以上が水である水系塗布液であることが好ましい。水系塗布液は、環境負荷の点で好ましく、また水の割合が50質量%以上であることにより、環境負荷が特に小さくなる点で有利である。ポリマー層用塗布液中の水の割合は、環境負荷の観点からは、さらに多い方が望ましく、水が全溶媒の90質量%以上含まれる場合がより好ましい。

[0186] 塗布後は、所望の条件で乾燥を行なう乾燥工程が設けられてもよい。

[0187] <太陽電池用バックシート>

本発明の太陽電池用バックシートは、太陽電池素子が封止材で封止された

電池側基板の前記封止剤と接触させて配置される太陽電池用バックシートであって、既述の本発明の太陽電池用ポリマーシート、または、既述の本発明の太陽電池用ポリマーシートの製造方法により製造された太陽電池用ポリマーシートを用いて構成される。

例えば、本発明の太陽電池用ポリマーシートをそのまま太陽電池用ポリマーシートとして用いてもよいし、本発明の太陽電池用ポリマーシートに、後述する易接着性層やバリア層を備えて構成されていてもよい。

[0188] また、本発明の太陽電池用バックシートは、2つ以上の本発明の太陽電池用ポリマーシートを備えて構成されていてもよく、この場合、太陽電池用ポリマーシートと太陽電池用ポリマーシートとが粘着剤により貼り合わせられて構成されていることも好ましい態様である。接着剤としては、例えば、L X 6 6 0 (K) [D I C (株) 製接着剤] に、硬化剤 K W 7 5 [D I C (株) 製接着剤] を 1 0 部混合したものが用いられる。貼り合わせた太陽電池用ポリマーシート積層体は、さらに、例えば、真空ラミネータ [日清紡 (株) 製真空ラミネート機] 等のプレス装置を用いてホットプレス接着してもよい。

[0189] [易接着性層]

本発明のバックシートには、前記ポリエステル基材の前記ポリマー層が設けられている面とは反対側の表面、または、前記ポリマー層（特に反射層）の上に、さらに易接着性層が設けられていてもよい。易接着性層は、バックシートを電池側基板（電池本体）の太陽電池素子（以下、発電素子ともいう）を封止する封止材と強固に接着するための層である。

[0190] 易接着性層は、バインダー、無機微粒子を用いて構成することができ、必要に応じて、さらに添加剤などの他の成分を含んで構成されてもよい。易接着性層は、電池側基板の発電素子を封止する封止材 {例えばエチレンービニルアセテート (E V A ; エチレンー酢酸ビニル) 共重合体}、ポリビニルブチラール (P V B)、エポキシ樹脂等) に対して、5 N / c m 以上の接着力を有するように構成されていることが好ましい。接着力が 5 N / c m 以上で

あると、接着性を維持し得る湿熱耐性が得られやすい。接着力は、 10 N/cm 以上であることが好ましく、さらに 20 N/cm 以上であることが好ましい。

[0191] なお、接着力は、易接着性層中のバインダー及び無機微粒子の量を調節する方法、バックシートの封止材と接着する面にコロナ処理を施す方法などにより調整が可能である。

[0192] —バインダー—

易接着性層は、バインダーの少なくとも一種を含有することができる。

易接着性層に好適なバインダーとしては、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン等が挙げられ、中でも耐久性の観点から、アクリル樹脂、ポリオレフィンが好ましい。また、アクリル樹脂として、アクリルとシリコンとの複合樹脂も好ましい。

[0193] 好ましいバインダーの例としては、ポリオレフィンの具体例としてケミパールS-120、S-75N（ともに三井化学（株）製）、アクリル樹脂の具体例としてジュリマーET-410、SEK-301（ともに日本純薬（株）製）、アクリルとシリコンとの複合樹脂の具体例としてセラネートWSA1060、WSA1070（ともにDIC（株）製）とH7620、H7630、H7650（ともに旭化成ケミカルズ（株）製）などを挙げるることができる。

[0194] バインダーの易接着性層中における含有量は、 $0.05\sim 5\text{ g/m}^2$ の範囲とすることが好ましい。中でも、 $0.08\sim 3\text{ g/m}^2$ の範囲がより好ましい。バインダーの含有量は、 0.05 g/m^2 以上であると所望とする接着力が得られやすく、 5 g/m^2 以下であるとより良好な面状が得られる。

[0195] —微粒子—

易接着性層は、無機微粒子の少なくとも一種を含有することができる。

無機微粒子としては、例えば、シリカ、炭酸カルシウム、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化錫等が挙げられる。中でも、湿熱雰囲気曝されたときの接着性の低下が小さい点で、酸化錫、シリカの微粒子が好ましい。

。

[0196] 無機微粒子の粒径は、体積平均粒径で10～700nm程度が好ましく、より好ましくは20～300nm程度である。粒径がこの範囲内であると、より良好な易接着性を得ることができる。粒径は、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔(株)堀場製作所製〕により測定される値である。

[0197] 無機微粒子の形状には、特に制限はなく、球形、不定形、針状形等のいずれのものを用いることができる。

[0198] 無機微粒子の含有量は、易接着性層中のバインダーに対して、5～400質量%の範囲とする。無機微粒子の含有量は、5質量%未満であると、湿熱雰囲気曝されたときに良好な接着性が保持できず、400質量%を超えると、易接着性層の面状が悪化する。

中でも、無機微粒子の含有量は、50～300質量%の範囲が好ましい。

[0199] ー架橋剤ー

易接着性層には、架橋剤の少なくとも一種を含有することができる。

易接着性層に好適な架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。中でも、湿熱経時後の接着性を確保する観点から、オキサゾリン系架橋剤が特に好ましい。オキサゾリン系架橋剤の具体例については、既述のポリマー層の項で説明した具体例と同様のものが挙げられる。

[0200] 架橋剤の易接着性層中における含有量としては、易接着性層中のバインダーに対して、5～50質量%が好ましく、中でもより好ましくは20～40質量%である。架橋剤の含有量は、5質量%以上であると、良好な架橋効果が得られ、着色層の強度や接着性を保持することができ、50質量%以下であると、塗布液のポットライフを長く保つことができる。

[0201] ー添加剤ー

本発明における易接着性層には、必要に応じて、更に、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、シリカ等の公知のマト剤、アニオン系やノニオ

ン系などの公知の界面活性剤などを添加してもよい。

[0202] ～易接着性層の形成方法～

易接着性層の形成は、易接着性を有するシート状のポリマー部材を基材に貼合する方法や、塗布による方法が挙げられる。中でも、塗布による方法は、簡便であると共に、均一性で薄膜での形成が可能である点で好ましい。塗布方法としては、例えば、グラビアコーターやバーコーターなどの公知の塗布法を利用することができる。塗布液の調製に用いる塗布溶媒は、水でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒でもよい。塗布溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

[0203] 易接着性層の厚みには、特に制限はないが、通常は0.05～8 μm が好ましく、より好ましくは0.1～5 μm の範囲である。易接着性層の厚みは、0.05 μm 以上であると必要な易接着性を好適に得ることができ、8 μm 以下であると面状がより良好になる。

また、本発明の易接着性層は、着色層の効果を低減させないために、透明であることが必要である。

[0204] ～物性～

また、本発明の太陽電池用バックシートは、120℃、100%RHの雰囲気下に48時間保存した後の封止材との接着力が、保存前の封止材との接着力に対し、75%以上であることが好ましい。本発明の太陽電池用バックシートは、既述の通り、所定量のバインダーと該バインダーに対して所定量の無機微粒子とを含み、EVA系封止材に対して10N/cm以上の接着力を持つ易接着層を有することにより、前記保存後にも保存前の75%以上の接着力が得られる。これにより、作製された太陽電池モジュールは、バックシートの剥がれやそれに伴う発電性能の低下が抑制され、長期耐久性がより向上する。

[0205] [バリア層]

本発明の太陽電池用バックシートは、バリア層を有していることも好ましい。バリア層を設けることで、太陽電池用バックシートへの水や気体の浸入

を防止することができる。バリア層の水蒸気透過量（透湿度）は、 $10^0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-6} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-5} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ であり、さらに好ましくは $10^{-2} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d} \sim 10^{-4} \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ である。尚、透湿度は J I S Z 0 2 0 8 等に基づいて測定することができる。

バリア層の形成には、以下のような乾式法が好ましく用いられる。

[0206] ～バリア層の形成方法～

乾式法によりガスバリア層を形成する方法としては、抵抗加熱蒸着、電子ビーム蒸着、誘導加熱蒸着、及びこれらにプラズマやイオンビームによるアシスト法などの真空蒸着法、反応性スパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、ECR（電子サイクロトロン）スパッタリング法などのスパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理的气相成長法（PVD法）、熱や光、プラズマなどを利用した化学的气相成長法（CVD法）などが挙げられる。中でも、真空下で蒸着法により膜形成する真空蒸着法が好ましい。

[0207] ここで、ガスバリア層が、無機酸化物、無機窒化物、無機酸窒化物、無機ハロゲン化物、無機硫化物などを主たる構成成分とする材料で形成される無機層である場合は、形成するガスバリア層の組成と同一の材料を直接揮発させて基材などに堆積させることも可能であるが、この方法で行なう場合には、揮発中に組成が変化し、その結果、形成された膜が均一な特性を呈さない場合がある。そのため、1) 揮発源として形成するバリア層と同一組成の材料を用い、無機酸化物の場合は酸素ガスを、無機窒化物の場合は窒素ガスを、無機酸窒化物の場合は酸素ガスと窒素ガスの混合ガスを、無機ハロゲン化物の場合はハロゲン系ガスを、無機硫化物の場合は硫黄系ガスを、それぞれ系内に補助的に導入しながら揮発させる方法、2) 揮発源として無機物群を用い、これを揮発させながら、無機酸化物の場合は酸素ガスを、無機窒化物の場合は窒素ガスを、無機酸窒化物の場合は酸素ガスと窒素ガスの混合ガスを、無機ハロゲン化物の場合はハロゲン系ガスを、無機硫化物の場合は硫黄

系ガスを、それぞれ系内に導入し、無機物と導入したガスを反応させながら基材表面に堆積させる方法、３）揮発源として無機物群を用い、これを揮発させて、無機物群の層を形成させた後、それを無機酸化物の場合は酸素ガス雰囲気下、無機窒化物の場合は窒素ガス雰囲気下、無機酸窒化物の場合は酸素ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気下、無機ハロゲン化物の場合はハロゲン系ガス雰囲気下、無機硫化物の場合は硫黄系ガス雰囲気下で保持することにより無機物層と導入したガスを反応させる方法、等が挙げられる。

[0208] これらのうち、揮発源から揮発させることが容易であるという点で、２）又は３）がより好ましく用いられる。さらには、膜質の制御が容易である点で２）の方法が更に好ましく用いられる。また、バリア層が無機酸化物の場合は、揮発源として無機物群を用い、これを揮発させて、無機物群の層を形成させた後、空气中で放置することで、無機物群を自然酸化させる方法も、形成が容易であるという点で好ましい。

[0209] また、アルミ箔を貼り合わせてバリア層として使用することも好ましい。厚みは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。バリア層の厚みは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上であると、経時（サーモ）中にポリエステルフィルム中に水が浸透し難くなって加水分解を生じ難く、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると、バリア層の厚みが厚くなり過ぎず、バリア層の応力でフィルムにベコが発生することもない。

[0210] <太陽電池モジュール>

本発明の太陽電池モジュールは、既述の本発明の太陽電池用バックシート、又は既述の太陽電池用バックシートの製造方法により製造された太陽電池用バックシートを設けて構成されている。本発明の好ましい形態として、太陽光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池素子を、太陽光が入射する透明性のフロント基板と既述の本発明の太陽電池用バックシートとの間に配置し、該フロント基板とバックシートとの間で太陽電池素子をエチレンービニルアセテート系等の封止材で封止、接着して構成されている。すなわち、フロント基板とバックシートとの間に、太陽電池素子及び前記太陽電池素子を封止する封止材を有するセル構造部分が設けられている。

- [0211] 太陽電池モジュール、太陽電池セル、バックシート以外の部材については、例えば、「太陽光発電システム構成材料」（杉本栄一監修、（株）工業調査会、2008年発行）に詳細に記載されている。
- [0212] 透明性の基板は、太陽光が透過し得る光透過性を有していればよく、光を透過する基材から適宜選択することができる。発電効率の観点からは、光の透過率が高いものほど好ましく、このような基板として、例えば、ガラス基板、アクリル樹脂などの透明樹脂などを好適に用いることができる。
- [0213] 太陽電池素子としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、銅ーインジウムーガリウムーセレン、銅ーインジウムーセレン、カドミウムーテルル、ガリウムー砒素などのIIIーV族やIIーVI族化合物半導体系など、各種公知の太陽電池素子を適用することができる。

実施例

- [0214] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はその主旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の「部」は、質量基準である。

- [0215] <ポリマー基材の作製>

～PETー1の作製～

[工程1]

テレフタル酸ジメチル100部、トリメリット酸トリメチル（テレフタル酸ジメチル／トリメリット酸トリメチル＝99.7／0.3のモル比となるように添加）、エチレングリコール57.5部、酢酸マグネシウム0.06部、三酸化アンチモン0.03部を150℃、窒素雰囲気下で熔融後、攪拌しながら230℃まで3時間かけて昇温し、メタノールを留出させ、エステル交換反応を終了した。

[工程2]

エステル交換反応終了後、リン酸0.019部（1.9モル／t相当）とリン酸二水素ナトリウム2水和物0.027部（1.5モル／t相当）をエ

チレングリコール 0.5 部に溶解したエチレングリコール溶液 (PH 5.0) を添加した。

[工程 3]

重合反応を最終到達温度 285℃、真空度 0.1 Torr で行い、固有粘度 0.54、カルボキシル基末端基数 13 eq/ton のポリエステルを得た。

[工程 4]

得られたポリエチレンテレフタレート を 160℃ で 6 時間乾燥、結晶化させたのち、220℃、真空度 0.3 Torr、9 時間の固相重合を行い、構成成分 (p) が 0.15 モル%、固有粘度 0.90、カルボキシル基末端基数 12 eq/ton、融点 255℃、ガラス転移温度 T_g 83℃ のポリエステルを得た。

[0216] [工程 5]

工程 4 にて得られたポリエステル 99 部に対して、ラインケミー社製スタバクゾール P100 (ポリカルボジイミド) を 1 部加えてコンパウンドした。

[工程 6]

上記で得られたコンパウンド品を温度 180℃、真空度 0.5 mmHg の条件下、2 時間の減圧乾燥を行い、295℃ に加熱した押出機に供給し、50 μ m カットフィルターにより異物濾過を行ったのちに T ダイ口金に導入した。次いで、T ダイ口金内より、シート状に押出して溶融単層シートとし、該溶融単層シートを、表面温度 20℃ に保たれたドラム上に静電印加法で密着冷却固化させて未延伸単層フィルムを得た。

[工程 7]

続いて、得られた未延伸単層フィルムを加熱したロール群で予熱した後、80℃ の温度で 1.8 倍 MD 延伸 1 を行い、さらに 95℃ の温度で 2.3 倍 MD 延伸 2 を行った。トータルで長手方向 (MD 方向) に 4.1 倍延伸を行った後、25℃ の温度のロール群で冷却して一軸延伸フィルムを得た。得ら

れた一軸延伸フィルムの両端をクリップで把持しながらテンター内の95℃の温度の予熱ゾーンに導き、引き続き連続的に100℃の温度の加熱ゾーンで長手方向に直角な幅方向（TD方向）に4.0倍延伸した。

[工程8]

さらに引き続いて、テンター内の熱処理ゾーンで205℃の温度（第1熱処理温度）で20秒間の熱処理を施した。引き続き、180℃の温度下において、フィルムを幅方向（TD）に3%の弛緩率にて弛緩させ、また、テンターのクリップ間隔を縮めることによって、長手方向（MD）に1.5%の弛緩率にて弛緩させた。次いで、25℃まで均一に冷却後巻取り、厚さ250μmの二軸延伸ポリエステルフィルム（PET-1）を得た。

尚、弛緩率は、弛緩前のポリエステルフィルムの長さを L_a 、弛緩後のポリエステルフィルムの長さを L_b としたとき、下記式（c）により算出される。

$$\text{式 (c)} \quad 100 \times (L_a - L_b) / L_a$$

なお、ポリエステルフィルムの幅方向の L_a および L_b 、並びに、ポリエステルフィルムの長手方向の L_a および L_b は、次のように定義する。

[幅方向]

テンターでポリエステルフィルムに緊張を与えて延伸したときの、延伸時におけるポリエステルフィルムの最大の幅を、弛緩前のポリエステルフィルムの長さ L_a とする。また、緊張を解いて（弛緩して）ポリエステルフィルムをテンターから取り出すときのポリエステルフィルムの幅の長さを、弛緩後のポリエステルフィルムの長さ L_b とする。

[長手方向]

テンターでポリエステルフィルムに緊張を与えて延伸したときの、延伸時におけるポリエステルフィルムに、長手方向に2点の印をつけ、その2点間の距離を弛緩前のポリエステルフィルムの長さ L_a とする。また、緊張を解いて（弛緩して）テンターから取り出した後の前記2点間の距離を弛緩後のポリエステルフィルムの長さ L_b とする。

[0217] P E T - 1 の特性を評価した結果を以下に示す。

- ・末端カルボキシル基含有量 : 5 e q / t
- ・ T m e t a : 1 9 0 ° C
- ・平均伸度保持率 : 5 0 %
- ・面配向係数 : 0 . 1 7 0
- ・固有粘度 : 0 . 7 5 d l / g
- ・熱収縮率 (M D / T D) : 0 . 4 % / 0 . 2 %
- ・構成成分 (p) 含有量 : 0 . 1 5 モル %
- ・緩衝剤 : リン酸二水素ナトリウム 1 . 5 モル / t
- ・末端封止剤 : ポリカルボジイミド 1 重量 %
- ・リン原子の含有量 : 2 3 0 p p m

[0218] ~ P E T - 2 の作製 ~

P E T - 1 の製造方法の [工程 8] について、第 1 熱処理温度を 2 3 0 ° C に変更した以外は、P E T - 1 と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルム (P E T - 2) を作製した。

P E T - 2 の特性を評価したところ、P E T - 1 と比較して、T m e t a が 2 2 5 ° C に、平均伸度保持率が 7 % に変化した。

[0219] ~ P E T - 3 の作製 ~

P E T - 1 の製造方法の [工程 2] において、リン酸二水素ナトリウム 2 水和物を添加しなかったこと以外は、P E T - 1 と同様の方法で二軸延伸ポリエステルフィルム (P E T - 3) を作製した。

P E T - 3 の特性を評価したところ、P E T - 1 と比較して平均伸度保持率が 4 0 % に、リン原子の含有量が 1 5 0 p p m に変化した。

[0220] なお、P E T - 1 の特性は、次の方法により測定した。

ーカルボキシル基の含有量 (A V) ー

カルボキシル基の含有量 (A V) は、ポリエステルをベンジルアルコール / クロロホルム (= 2 / 3 ; 体積比) の混合溶液に完全溶解させ、指示薬としてフェノールレッドを用い、これを基準液 (0 . 0 1 N K O H - ベンジ

ルアルコール混合溶液)で滴定し、その滴定量から算出した。

[0221] ー示差走査熱量測定 (DSC) により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) ー

微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) は、JIS K 7122-1987 (JISハンドブック1999年版を参照した) に準じて、セイコー電子工業(株)製示差走査熱量測定装置”ロボットDSC-RDC220”を、データ解析にはディスクセッション”SSC/5200”を用いて測定した。具体的には、サンプルパンにフィルムを5mg秤量し、25°Cから300°Cまで20°C/分の昇温速度で昇温を行って測定した。

得られた示差走査熱量測定チャートにおける結晶融解ピーク前の微少吸熱ピーク温度でもって T_{meta} (°C) とした。微小な吸熱のピークが観測しにくい場合は、データ解析部にてピーク付近を拡大して、ピークを読みとった。

[0222] なお、微小吸熱ピークのグラフ読み取り方法は、JISに記載されていないが、以下の方法に基づいて実施した。

まず、135°Cの値と155°Cの値で直線を引き、グラフの曲線との吸熱側の面積を求めた。同様に140°Cと160°C、145°Cと165°C、150°Cと170°C、155°Cと175°C、160°Cと180°C、165°Cと185°C、170°Cと190°C、175°Cと195°C、180°Cと200°C、185°Cと205°C、190°Cと210°C、195°Cと215°C、200°Cと220°C、205°Cと225°C、210°Cと230°C、215°Cと235°C、220°Cと240°Cの17点についても面積を求めた。微小ピークの吸熱量は、通常、0.2~5.0 J/gであることから、面積が0.2 J/g以上5.0 J/g以下であるデータのみを有効データとして取り扱った。合計18個の面積データの中から、有効データでありかつ最も大きい面積を示すデータの温度領域における吸熱ピークのピーク温度をもって T_{meta} (°C) とした。有効データがない場合、 T_{meta} (°C) はなしとした。

[0223] ー平均伸度保持率ー

破断伸度の測定はASTM-D882-97（1999年版ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDSを参照した）に準じて、サンプルを1cm×20cmの大きさに切り出し、チャック間5cm、引っ張り速度300mm/minにて引っ張ったときの破断伸度（初期）を測定した。なお、測定は5サンプルについて測定を実施し、その平均値でもって破断伸度（初期）A2とした。

[0224] 次いで、サンプルを1cm×20cmの大きさに切り出し、（株）平山製作所 高加速寿命試験装置（HAST装置）、PC-304R8Dを用いて、125℃、湿度100%の条件下72時間処理を行った後、処理後のサンプルの破断伸度をASTM-D882（1999）-97（1999年版ANNUAL BOOK OF ASTM STANDARDSを参照した）に準じて、チャック間5cm、引っ張り速度300mm/minにて引っ張ったときの破断伸度（処理後）を測定した。なお、測定は5サンプルについて測定を実施しその平均値でもって破断伸度（処理後）A3とした。

[0225] 得られた破断伸度A2とA3を用いて、下記式（3）により伸度保持率（ L_r ）を算出した。

$$L_r (\%) = A3 / A2 \times 100 \quad (3)$$

[0226] また、下記（4）により平均伸度保持率（ L_{ave} ）を算出した。

$$(L_{ave}) (\%) = (L_{rMD} + L_{rTD}) / 2 \quad (4)$$

ここで L_{rMD} はMD方向の伸度保持率を、 L_{rTD} はTD方向の伸度保持率を表す。

[0227] 一面配向係数（ f_{PO} ）－

アタゴ社（株）製アッベ屈折率計Type 4Tを用い、光源をナトリウムランプとして、フィルム屈折率の測定を行った。

$$f_{PO} = (n_{MD} + n_{TD}) / 2 - n_{ZD} \cdots (A)$$

上記式（A）における n_{MD} はフィルムの長手方向（MD）の屈折率を表し、 n_{TD} はフィルムの直行方向（TD）の屈折率を表し、 n_{ZD} はフィルム厚み方向の屈折率を表している。

[0228] ー固有粘度（I V）ー

固有粘度（I V）は、溶液粘度（ η ）と溶媒粘度（ η_0 ）の比 $\eta_r (= \eta / \eta_0$ ；相対粘度）から1を引いた比粘度（ $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ ）を濃度で割った値を濃度がゼロの状態に外挿した値である。I Vは、ウベローデ型粘度計を用い、ポリエステルを1，1，2，2-テトラクロルエタン／フェノール（＝2／3[質量比]）混合溶媒に溶解させ、25℃の溶液粘度から求めた。

[0229] ー熱収縮率（MD／TD）ー

J I S - C 2 3 1 8（2007）に準じて、幅10mm、標線間隙約100mmのサンプルを、温度150℃、荷重0.5gで30分間熱処理した。その熱処理前後の標線間隙を（株）テクノニーズ製熱収縮率測定器（A M M - 1号機）を用いて測定し、次式より熱収縮率を算出した。

$$R t s (\%) = \{ (L_0 - L) / L_0 \} \times 100$$

R t s : 熱収縮率

L_0 : 加熱処理前の標線間隙

L : 加熱処理後の標線間隙

[0230] ーリン原子の含有量ー

蛍光X線法（リガク製Z S X 1 0 0 e）により、リン原子の含有量を測定した。

[0231] [表面処理]

得られたPET-1～PET-3の各支持体の一方の面を、下記の条件でコロナ処理した。

装置 : ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデル

電極と誘電体ロールギャップクリアランス : 1.6mm

処理周波数 : 9.6kHz

処理速度 : 20m/分

処理強度 : 0.375kV・A・分/m²

[0232] 得られたPET-1～PET-3のカルボキシル基の含有量（A V）、T m e t a、平均伸度保持率、及び表面処理種を、表1に示す。

[0233] [表1]

	支持体構成			
	AV	T _{meta}	平均伸度保持率	表面処理
	[eq/t]	[°C]	[%]	種類
PET-1	5	190	50	コロナ
PET-2	5	225	7	コロナ
PET-3	5	190	40	コロナ

[0234] <ポリマーシートの作成>

支持体として表1に示すPET-1またはPET-2を用い、コロナ処理を施した面に、表1に示す構成のポリマー層（ポリマー層1、または、ポリマー層1及びポリマー層2）を有するポリマーシートを作成した。ポリマー層2を形成する場合は、支持体の上にポリマー層1を形成し、さらにポリマー層1の上にポリマー層2を形成した。

[0235] なお、ポリマーシートにおいて、ポリマー層（ポリマー層1、または、ポリマー層1及びポリマー層2）が形成されている面を、ポリマーシートのオモテ面という。また、ポリマーシートのオモテ面とは反対の面を、ポリマーシートのウラ面という

支持体（PET-1～PET-3）において、ポリマー層1、または、ポリマー層1及びポリマー層2が形成されている面を、支持体のオモテ面という。また、支持体のオモテ面とは反対の面を、支持体のウラ面という

[0236] ポリマー層1およびポリマー層2の形成には、次のP-1～P-5のバインダーを用いた。

P-1：セラネートWSA-1070（アクリル／シリコーン系バインダー）

〔DIC社製シリコーン系樹脂、固形分：40質量％〕

P-2：セラネートWSA-1060（アクリル／シリコーン系バインダー）

〔DIC社製シリコーン系樹脂、固形分：40質量％〕

P-3 : オブリガートSW0011F

[AGCコーテック社製フッ素樹脂、固形分：40質量%]

P-4 : ファインテックスEs650

[DIC社製ポリエステル樹脂、固形分：29質量%]

P-5 : オレスターUD350

[三井化学社製ポリウレタン樹脂、固形分：38質量%]

[0237] ここで、シリコン系樹脂（複合ポリマー）であるP-1およびP-2の分子構成は次のとおりである。

P-1は、ポリシロキサン部位が約30質量%であり、アクリル系ポリマー部分が約70質量%である。

P-2は、ポリシロキサン部位が約75質量%であり、アクリル系ポリマー部分が約25質量%である。

[0238] [実施例1]

ー顔料分散物の調製ー

下記組成中の各成分を混合し、その混合物をダイノミル型分散機により1時間、分散処理を施した。

（顔料分散物の組成）

・二酸化チタン（体積平均粒子径＝0.42 μ m）・・・40質量%

（タイペークR-780-2、石原産業（株）製、固形分100質量%）

・ポリビニルアルコール水溶液（10質量%）・・・20.0質量%

（PVA-105、（株）クラレ製）

・界面活性剤（デモールEP、花王（株）製、固形分：25質量%）・・・0.5質量%

・蒸留水・・・39.5質量%

[0239] ーポリマー層1形成用塗布液の調製ー

下記組成中の各成分を混合し、ポリマー層1形成用塗布液1-P1を調製した。

(塗布液の組成)

・ バインダー (P-1) . . . 362. 3部

(セラネートWSA-1070、DIC (株) 製、固形分：40質量%)

・ カルボジイミド化合物 (架橋剤) . . . 36. 2部

(カルボジライトV-02-L2、日清紡績 (株) 製、固形分：40質量%)

・ 界面活性剤 . . . 9. 7部

(ナロアクティーCL95、三洋化成工業 (株) 製、固形分：1質量%)

・ 上記顔料分散物 . . . 157. 0質量%

・ 蒸留水 . . . 434. 8部

[0240] ポリマー層1の形成

得られたポリマー層1形成用塗布液1-P1を、支持体のコロナ処理を施した面に、バインダー量が塗布量で3.0g/m²になるように塗布し、180℃で1分間乾燥させて、乾燥厚みが約5μmのポリマー層1を形成した。

[0241] 以上のようにして、実施例1のポリマーシート1を作製した。

[0242] <評価>

ー 1. 接着性ー

[A] 湿熱経時前の接着性

上記のようにして作製したポリマーシートを20mm幅×150mmにカットして、サンプル片を2枚準備した。この2枚のサンプル片を、互いにポリマー層側が内側になるように配置し、この間に20mm幅×100mm長にカットしたEVAシート (三井化学ファブロ (株) 製のEVAシート：SC50B) を挟み、真空ラミネータ (日清紡 (株) 製の真空ラミネート機) を用いてホットプレスすることにより、EVAと接着させた。このときの接着条件は、以下の通りとした。

真空ラミネータを用いて、128℃で3分間の真空引き後、2分間加圧して仮接着した。その後、ドライオーブンをを用いて、150℃で30分間、本接着処理を施した。このようにして、互いに接着した2枚のサンプル片の一端から20mmの部分はEVAと未接着で、残りの100mmの部分にEVAシートが接着された接着評価用試料を得た。

[0243] 得られた接着評価用試料のEVA未接着部分を、テンシロン（ORIENTEC製 RTC-1210A）にて上下クリップに挟み、剥離角度180°、引っ張り速度300mm/分で引っ張り試験を行ない、接着力を測定した。

測定された接着力をもとに以下の評価基準にしたがってランク付けした。このうち、ランク4、5が実用上許容可能な範囲である。

[0244] <評価基準>

5：密着が非常に良好であった（60N/20mm以上）

4：密着は良好であった（30N/20mm以上60N/20mm未満）

3：密着がやや不良であった（20N/20mm以上30N/20mm未満）

2：密着不良が生じた（10N/20mm以上20N/20mm未満）

1：密着不良が顕著であった（10N/20mm未満）

[0245] [B] 湿熱経時後の接着性

得られた接着評価用試料を、120℃、100%RHの環境条件下で48時間保持（湿熱経時）した後、前記[A]と同様の方法にて接着力を測定した。測定された保持後の接着力について、同じ接着評価用試料の前記[A]湿熱経時前の接着力に対する比率〔%；=湿熱経時後の接着力/[A]湿熱経時前の接着力×100〕を算出した。また、測定された湿熱経時後の接着力をもとに、前記[A]と同様の方法にて接着力を評価した。

[0246] - 2. 耐久性 -

作製したポリマーシートを120℃、100%RHの雰囲気下で50時間保持した後、ポリマーシートのおモテ面（ポリマー層が設けられている側の面）の表面を、目視と光学顕微鏡（ME-600、（株）ニコン製、倍率100倍）で観察して以下のようにランク分けした。

評価ランク4、5が、実用上許容可能な範囲である。

[0247] <評価基準>

- 5：光学顕微鏡観察しても表面に変化が認められない。
- 4：光学顕微鏡観察すると表面にわずかな亀裂や変形が見られる。
- 3：目視観察すると、表面のツヤが消失しているのがわかる。
- 2：目視観察でわずかな亀裂が見られる。
- 1：目視観察でも全面に亀裂が見られる。

[0248] [実施例2～実施例4]

実施例1のポリマー層1の形成において、ポリマー層1形成用塗布液1-P1を、ポリマー層1の厚みが表2に示す厚みとなるように塗布した以外は実施例1と同様にして、実施例2～実施例4のポリマーシート2～ポリマーシート4を作製した。得られたポリマーシート2～ポリマーシート4について、ポリマーシート1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

[0249] [実施例5]

実施例1のポリマーシート1の作製において、ポリマー層1形成用塗布液1-P1を、ポリマー層1形成用塗布液1-P2に変更した以外は実施例1と同様にして、実施例5のポリマーシート5を作製した。得られたポリマーシート5について、ポリマーシート1と同様の評価を行った。結果を表2に示す。

[0250] なお、ポリマー層1形成用塗布液1-P2は、ポリマー層1形成用塗布液1-P1の調製において、バインダー（P-1）を、バインダー（P-2）に変更したほかは、同様にして調製した。

[0251] [実施例6]

実施例3のポリマーシート3のポリマー層1の上に、更に下記のポリマー

層 2 形成用塗布液を塗布して、ポリマー層 2 を設け、実施例 6 のポリマーシート 6 を作製した。得られたポリマーシート 6 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0252] −ポリマー層 2 形成用塗布液の調製−

下記組成中の各成分を混合し、ポリマー層 2 形成用塗布液 2 − P 1 を調製した。

(塗布液の組成)

・バインダー (P − 1) . . . 3 6 2 . 3 部

(セラネート W S A − 1 0 7 0、D I C (株) 製、固形分 : 4 0 質量 %)

・カルボジイミド化合物 (架橋剤) . . . 2 4 . 2 部

(カルボジライト V − 0 2 − L 2、日清紡績 (株) 製、固形分 : 4 0 質量 %)

・界面活性剤 . . . 2 4 . 2 部

(ナロアクティー C L 9 5、三洋化成工業 (株) 製、固形分 : 1 質量 %)

・蒸留水 . . . 7 0 3 . 8 部

[0253] −ポリマー層 2 の形成−

得られたポリマー層 2 形成用塗布液 2 − P 1 を、ポリマーシート 3 のポリマー層 1 の上に、バインダー量が塗布量で 2.0 g/m^2 になるように塗布し、 180°C で 1 分間乾燥させて、乾燥厚み約 $2 \mu\text{m}$ のポリマー層 2 を形成した。

[0254] [実施例 7 ~ 実施例 8]

実施例 6 のポリマー層 2 の形成において、ポリマー層 2 形成用塗布液 2 − P 1 を、ポリマー層 2 の厚みが表 2 に示す厚みとなるように塗布した以外は実施例 6 と同様にして、実施例 7 ~ 実施例 8 のポリマーシート 7 ~ ポリマーシート 8 を作製した。得られたポリマーシート 7 ~ ポリマーシート 8 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0255] [実施例 9]

実施例 6 のポリマーシート 6 の作製において、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 1 を、ポリマー層 2 形成用塗布液 1-P 2 に変更した以外は実施例 6 と同様にして、実施例 9 のポリマーシート 9 を作製した。得られたポリマーシート 9 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0256] なお、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 2 は、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 1 の調製において、バインダー (P-1) を、バインダー (P-2) に変更したほかは、同様にして調製した。

[0257] [実施例 10]

実施例 6 のポリマーシート 6 の作製において、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 1 を、ポリマー層 2 形成用塗布液 1-P 3 に変更した以外は実施例 6 と同様にして、実施例 10 のポリマーシート 10 を作製した。得られたポリマーシート 10 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0258] なお、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 3 は、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 1 の調製において、バインダー (P-1) を、バインダー (P-3) に変更したほかは、同様にして調製した。

[0259] [実施例 11～実施例 12]

実施例 10 のポリマー層 2 の形成において、ポリマー層 2 形成用塗布液 2-P 3 を、ポリマー層 2 の厚みが表 2 に示す厚みとなるように塗布した以外は実施例 10 と同様にして、実施例 11～実施例 12 のポリマーシート 11～ポリマーシート 12 を作製した。得られたポリマーシート 11～ポリマーシート 12 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0260] [比較例 1]

実施例 1 のポリマーシート 1 の作製において、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P 1 を、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P 4 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 1 のポリマーシート 101 を作製した。得られたポリ

マーシート 101 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0261] なお、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P4 は、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P1 の調製において、バインダー (P-1) を、バインダー (P-4) に変更したほかは、同様にして調製した。

[0262] [比較例 2]

実施例 1 のポリマーシート 1 の作製において、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P1 を、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P5 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 2 のポリマーシート 102 を作製した。得られたポリマーシート 102 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0263] なお、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P5 は、ポリマー層 1 形成用塗布液 1-P1 の調製において、バインダー (P-1) を、バインダー (P-5) に変更したほかは、同様にして調製した。

[0264] [比較例 3]

実施例 1 のポリマーシート 1 の作製において、支持体 PET-1 を、PET-2 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、比較例 3 のポリマーシート 103 を作製した。得られたポリマーシート 103 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0265] [実施例 13～実施例 15、および比較例 4～比較例 5]

実施例 7 のポリマーシート 7 の作製において、ポリマー層 1 のバインダー種を表 2 に示すように、PS-1～PS-5 のいずれかに変更した以外は同様にして、実施例 13～実施例 15 のポリマーシート 13～15、および比較例 4～比較例 5 のポリマーシート 104～105 を作製した。

得られたポリマーシート 13～15 および 104～105 について、ポリマーシート 1 と同様の評価を行った。ただし、バインダーとして PS-5 を用いた系 (比較例 5) は、安定性が不良で評価を行えなかった。結果を表 2 に示す。

[0266] 実施例 13～実施例 15、および比較例 4～比較例 5 に用いたバインダー PS-1～PS-5 は、次のように合成した。なお、合成例-1～合成例-5 において、「%」は、特に記載のない限り、質量基準である。

[0267] (合成例-1)

攪拌装置、滴下ロートを備え、窒素ガス置換した反応容器に、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル (PNP) 81 部、イソプロピルアルコール (IPA) 360 部、フェニルトリメトキシシラン (PTMS) 110 部およびジメチルジメトキシシラン (DMDMS) 71 部を仕込み、窒素ガス雰囲気下に攪拌しながら 60℃ に昇温した。

次いで、同温度で、メチルメタクリレート (MMA) 260 部、*n*-ブチルメタクリレート (BMA) 200 部、*n*-ブチルアクリレート (BA) 110 部、アクリル酸 (AA) 30 部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン (MPTMS) 19 部、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 31.5 部 (TBPO) および PNP 部 31.5 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。

[0268] その後、同温度で 2.5 時間加熱攪拌を行って重量平均分子量が約 30000 であるカルボキシル基と加水分解性シリル基を含有するアクリル系ポリマーの溶液を得た。

次いで、脱イオン水 54.8 部の混合物を加えて 16 時間加熱攪拌を継続してアルコキシシランを加水分解し、さらにアクリル系重合体と縮合させ、不揮発分 (NV) が 56%、溶液酸価が 22 mg KOH/g である、カルボキシル基含有アクリル系重合体部位とポリシロキサン部位を有する複合ポリマーの溶液を得た。

次いで、同温度で攪拌しながらトリエチルアミン 42 部を添加して 10 分間攪拌を行った。これにより、含有されるカルボキシル基の 100% が中和された。

この後、同温度で脱イオン水 1250.0 部を 1.5 間かけて滴下して転相乳化させた後、50℃ に昇温して 30 分間攪拌を行った。次いで内温 40

℃で3.5時間をかけて、有機溶剤とともに水の一部分を減圧下除去した。こうして固形分濃度が42%、平均粒子径が110nmのカルボキシル基含有アクリル系重合体部位とポリシロキサン部位を有する複合ポリマーの水分散物(PS-1)を得た。PS-1のポリシロキサン部位は約25%である。

[0269] (合成例-2)

用いるモノマー量を下記のように変更する以外、合成例-1と同様にしてPS-2を合成した。

フェニルトリメトキシシラン(PTMS)210部、ジメチルジメトキシシラン(DMDMS)166部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)24部、メチルメタクリレート(MMA)200部、n-ブチルメタクリレート(BMA)100部、n-ブチルアクリレート(BA)70部、アクリル酸(AA)30部。PS-2のポリシロキサン部位は約50%である。

[0270] (合成例-3)

用いるモノマー量を下記のように変更する以外、合成例-1と同様にしてPS-3を合成した。

フェニルトリメトキシシラン(PTMS)320部、ジメチルジメトキシシラン(DMDMS)244部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン(MPTMS)36部、メチルメタクリレート(MMA)90部、n-ブチルメタクリレート(BMA)60部、n-ブチルアクリレート(BA)20部、アクリル酸(AA)30部。PS-3のポリシロキサン部位は約75%である。

[0271] (合成例-4)

用いるモノマー量を下記のように変更する以外、合成例-1と同様にしてPS-4を合成した。

フェニルトリメトキシシラン(PTMS)60部、ジメチルジメトキシシラン(DMDMS)25部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキ

シシラン（MPTMS）15部、メチルメタクリレート（MMA）300部、*n*-ブチルメタクリレート（BMA）220部、*n*-ブチルアクリレート（BA）150部、アクリル酸（AA）30部。PS-4はポリシロキサン部位が約13%である本発明の複合ポリマーには分類されないポリマーである。

[0272]（合成例-5）

用いるモノマー量を下記のように変更する以外、合成例-1と同様にしてPS-5を合成した。

フェニルトリメトキシシラン（PTMS）360部、ジメチルジメトキシシラン（DMDMS）320部、3-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン（MPTMS）40部、メチルメタクリレート（MMA）20部、*n*-ブチルメタクリレート（BMA）20部、*n*-ブチルアクリレート（BA）10部、アクリル酸（AA）30部。PS-5のポリシロキサン部位は約90%である本発明の複合ポリマーには分類されないポリマーである。なお、このポリマー水分散物は凝集が発生しており、安定性が不良であった。

[0273]

[表2]

	支持体				ポリマー層 1			ポリマー層 2			性能評価結果	
	種類	AV [eq/t]	T _{meta} [°C]	平均伸度 保持率 [%]	バインダー 種類	系統	厚み [μm]	バインダー 種類	系統	厚み [μm]	1. 接着性 湿熱経時 前	2. 耐久性 後
実施例 1	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	5	—	—	—	5	5
実施例 2	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	1	—	—	—	5	5
実施例 3	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	—	—	—	5	5
実施例 4	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	10	—	—	—	5	5
実施例 5	PET-1	5	190	50	P-2	シリコーン系	5	—	—	—	5	5
実施例 6	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	2	5	5
実施例 7	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	5	5	5
実施例 8	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	10	5	5
実施例 9	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-2	シリコーン系	2	5	5
実施例 10	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-3	フッ素系	2	5	5
実施例 11	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-3	フッ素系	5	5	5
実施例 12	PET-1	5	190	50	P-1	シリコーン系	3	P-3	フッ素系	10	5	5
実施例 13	PET-1	5	190	50	PS-1	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	5	5	5
実施例 14	PET-1	5	190	50	PS-2	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	5	5	5
実施例 15	PET-1	5	190	50	PS-3	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	5	5	5
比較例 1	PET-1	5	190	50	P-4	ポリエステル系	5	—	—	—	5	2
比較例 2	PET-1	5	190	50	P-5	ポリウレタン系	5	—	—	—	5	2
比較例 3	PET-2	5	225	7	P-1	シリコーン系	5	—	—	—	5	2
比較例 4	PET-1	5	190	50	PS-4	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	5	5	5
比較例 5	PET-1	5	190	50	PS-5	シリコーン系	3	P-1	シリコーン系	5	凝集	

[0274] 表2からわかるように、実施例のポリマーシートは、いずれも、比較例のポリマーシートに比べ、湿熱経時後の接着性に優れた。さらに、耐久性に関しては、ポリマー層に、本発明における複合ポリマーを用いていない比較例1及び2のポリマーシート101および102よりも、実施例のポリマーシ

ートの方が優れていた。

[0275] <バックシート（太陽電池用バックシート）の作製>

〔実施例１６～実施例３０〕

実施例１～実施例１５のポリマーシート１～ポリマーシート１５のポリマー層が設けられている面（オモテ面）とは反対側の面、すなわち、支持体（PET-１またはPET-２）のウラ面表面に対してコロナ処理を施した。コロナ処理の条件は、PET-１～PET-３のオモテ面に対して行なったコロナ処理と同じ条件とした。コロナ処理を施した支持体のウラ面に、以下の下塗り層、及び着色層を設けてバックシート１～バックシート１５を作成した。

[0276] [下塗り層]

ー下塗り層形成用塗布液の調製ー

下記組成中の各成分を混合し、下塗り層形成用塗布液を調製した。

[0277] （塗布液の組成）

・ ポリエステル系バインダー …… ４８．０部

（バイロナールDM１２４５（東洋紡（株）製、固形分３０質量％））

・ カルボジイミド化合物（架橋剤） …… １０．０部

（カルボジライトV-02-L2、日清紡績（株）製、固形分：１０質量％）

・ オキサゾリン化合物（架橋剤） …… ３．０部

（エポクロスWS700、（株）日本触媒製、固形分：２５質量％）

・ 界面活性剤 …… １５．０部

（ナロアクティールCL95、三洋化成工業（株）製、固形分：１質量％）

・ 蒸留水 …… ９０７．０部

[0278] ー下塗り層の形成ー

得られた下塗り層形成用塗布液を、ポリマーシート１～ポリマーシート１５のウラ面（支持体のウラ面）表面に、バインダー量が塗布量で０．１g／

m²になるように塗布し、180℃で1分間乾燥させて、乾燥厚みが約0.1 μmの下塗り層を形成した。

[0279] [着色層]

ー着色層用塗布液の調製ー

下記組成の成分を混合し、着色層用塗布液を調製した。

[0280] (塗布液の組成)

・顔料分散物1 (実施例1で調製した顔料分散物)・・・80.0部

・シラノール変性ポリビニルアルコールバインダー・・・11.4部

〔R1130、(株)クラレ製、固形分：7質量%〕

・ポリオキシアルキレンアルキルエーテル・・・1.0部

〔ナロアクティーCL95、三洋化成工業(株)製、固形分：1質量%〕

・オキサゾリン化合物・・・2.0部

〔エポクロスWS-700、日本触媒(株)製、固形分：25%；架橋剤〕

・蒸留水・・・5.6部

[0281] ー着色層の形成ー

得られた着色層用塗布液を、ポリマーシート1～ポリマーシート15のウラ面の下塗り層が形成されている面に塗布し、180℃で1分間乾燥させて、二酸化チタン量が7.0g/m²、バインダー1.2g/m²の着色層を形成した。

[0282] 以上のようにして、実施例16～実施例30のバックシート1～バックシート15を作製した。得られたバックシート1～バックシート15について、実施例1のポリマーシート1と同様の評価を行なったところ、いずれの評価もランクが5であり、いずれのバックシートも接着性および耐久性に優れていることがわかった。

[0283] <太陽電池モジュールの作製>

〔実施例31～実施例45〕

厚さ3.2mmの強化ガラスと、EVAシート〔三井化学ファブロ社製の

SC50B〕と、結晶系太陽電池セルと、EVAシート〔三井化学ファブロ社製のSC50B〕と、実施例16～実施例30のバックシート1～バックシート15のいずれか1枚とを、この順に重ね合わせ、真空ラミネータ〔日清紡社製、真空ラミネート機〕を用いてホットプレスすることにより、各部材とEVAシートとを接着させた。ただし、バックシートは、バックシートの着色層がEVAシートと接触するように配置した。また、EVAシートの接着条件は、以下の通りである。

[0284] 真空ラミネータを用いて、128℃で3分間の真空引き後、2分間加圧して仮接着した。その後、ドライオーブンにて150℃で30分間、本接着処理を施した。

このようにして、結晶系の太陽電池モジュール1～太陽電池モジュール15を作製した。

作製した太陽電池モジュール1～太陽電池モジュール15について、発電運転をしたところ、いずれも太陽電池として良好な発電性能を示した。

[0285] 〔実施例46〕

実施例1のポリマーシート1の作製において、支持体としてPET-1を用いる代わりに、PET-3を用いた以外は実施例1と同様にして、ポリマーシート16を作成した。得られたポリマーシート16と、厚さ20 μ mのアルミ箔（バリア層）と、厚さ188 μ mのPET支持体（PET-4）と、厚さ50 μ mの白色PET支持体（PET-5）とを、この順に接着してバックシート16を作製した。

なお接着に際して、PET-4およびPET-5の各表面は、予めPET-1～PET-3と同様のコロナ処理を施した。

[0286] （接着条件）

接着剤としてLX660（K）〔DIC（株）製接着剤〕に、硬化剤KW75〔DIC（株）製接着剤〕を10部混合したものをを用い、ポリマーシート16と、アルミ箔と、PET-4と、PET-5とを、真空ラミネータ〔日清紡（株）製 真空ラミネート機〕でホットプレス接着した。

接着は80℃で3分の真空引き後、2分間加圧することで行い、その後40℃で4日間保持した。

[0287] 実施例31の太陽電池モジュール1の作製において、バックシート1の代わりに、得られたバックシート16を用いた他は同様の方法で、太陽電池モジュール16を作製した。

作製した太陽電池モジュール16について、発電運転をしたところ、太陽電池として良好な発電性能を示した。

[0288] [実施例47]

実施例46におけるバックシート16の作製において、アルミ箔の代わりに、厚さ12 μ mのバリア層付PETシートを用いたほかは同様にして、バックシート17を作製した。

さらに、実施例46における太陽電池モジュール16の作製において、バックシート16の代わりに、厚さ12 μ mのバリア層付PETシートを用いたほかは同様にして、太陽電池モジュール17を作製した。

作製した太陽電池モジュール17について、発電運転をしたところ、太陽電池として良好な発電性能を示した。

[0289] 本発明の具体的態様の前記記述は、記述と説明の目的で提供するものである。開示された、まさにその形態に本発明を限定することを企図するものでもなく、或いは網羅的なものを企図するものでもない。明らかに、当業者が多くの修飾や変形をすることができることは自明である。該態様は、本発明の概念やその実際の応用を最もよく説明するために選定されたものであって、それによって、当業者の他者が企図する特定の用途に適合させるべく種々の態様や種々の変形をなすことができるように、当業者の他者に本発明を理解せしめるためのものである。

[0290] 2011年3月25日出願の日本特許出願第2011-068658号公報は、その開示全体がここに参照文献として組み込まれるものである。

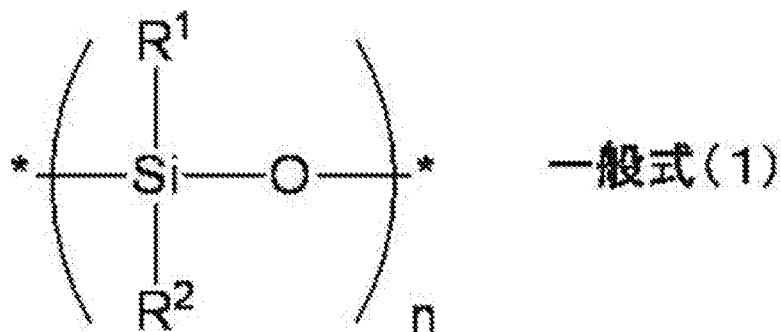
本明細書に記述された全ての刊行物や特許出願、並びに技術標準は、それら個々の刊行物や特許出願、並びに技術標準が引用文献として特別に、そし

て個々に組み込むことが指定されている場合には、該引用文献と同じ限定範囲においてここに組み込まれるものである。本発明の範囲は下記特許請求の範囲及びその等価物に拠って決定されることを企図するものである。

請求の範囲

- [請求項1] カルボキシル基の含有量が15当量／t以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C)が220°C以下であり、温度125°C、相対湿度100%RHの条件下72時間放置後の平均伸度保持率が10%以上であるポリエステル基材と、
- 前記ポリエステル基材上に設けられ、分子中に質量割合が15～85質量%の下記一般式(1)で表されるシロキサン構造単位と質量割合が85～15質量%の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有するポリマー層と、
- を有する太陽電池用ポリマーシート。

[化1]



[式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は1価の有機基を表し、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよい。
 n は、1以上の整数を表す。複数の R^1 及び R^2 は各々、互いに同一でも異なってもよい。]

- [請求項2] 前記ポリマー層は、前記複合ポリマーを架橋する架橋剤由来の構造部分を含む請求項1に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項3] 前記非ポリシロキサン系構造単位が、アクリル系構造単位である請求項1に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項4] 前記架橋剤は、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、及びエポキシ系架橋剤から選ばれる少なくとも1種である請求項2に

記載の太陽電池用ポリマーシート。

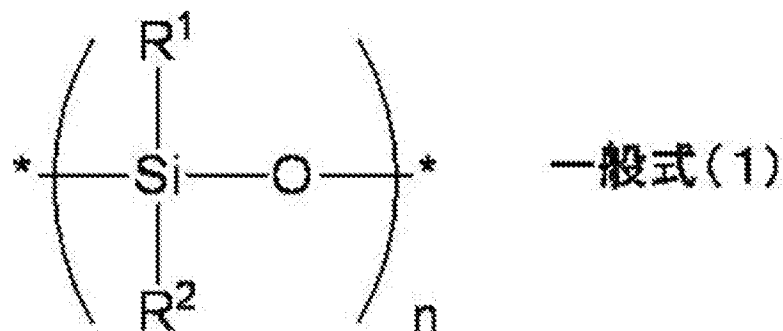
- [請求項5] 前記ポリマー層中における、前記複合ポリマーに対する前記架橋剤由来の構造部分の質量割合が1～30質量%である請求項2に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項6] 前記ポリエステル基材は、コロナ処理、火炎処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、及び紫外線処理から選ばれる少なくとも1つの表面処理が施されている請求項1に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項7] 前記一般式(1)中の前記 R^1 及び R^2 で表される1価の有機基が、アルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、メルカプト基、アミノ基、及びアミド基から選択される少なくとも一種である請求項1に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項8] 前記ポリエステル基材のカルボキシル基の含有量が1～15当量/tの範囲である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項9] 前記ポリマー層の少なくとも1層は、厚みが $0.8\mu\text{m}$ ～ $12\mu\text{m}$ である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項10] 前記ポリマー層の少なくとも1層は、前記ポリマー基材の表面に接触させて設けられている請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項11] 前記ポリマー層の少なくとも1層は、前記ポリマー基材から最も離れた位置に配置された最外層である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項12] 前記ポリマー層の少なくとも1層は、更に白色系顔料を含み、光反射性を有する反射層である請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシート。
- [請求項13] 前記ポリマー層を少なくとも2層含み、前記2層の一方として前記

反射層を有し、他方を前記反射層と前記ポリエステル基材との間に有する請求項 1 2 に記載の太陽電池用ポリマーシート。

[請求項14] 白色系顔料を含み、光反射性を有する反射層を更に有し、該反射層と前記ポリマー基材との間に、少なくとも一層の前記ポリマー層を有する請求項 1 ～請求項 7 のいずれか 1 項に記載の太陽電池用ポリマーシート。

[請求項15] カルボキシル基の含有量が 1 5 当量／t 以下であり、示差走査熱量測定により求められる微少吸熱ピーク温度 T_{meta} (°C) が 2 2 0 °C 以下であり、温度 1 2 5 °C、相対湿度 1 0 0 % R H の条件下 7 2 時間放置後の平均伸度保持率が 1 0 % 以上であるポリエステル基材上に、分子中に質量割合が 1 5 ～ 8 5 質量% の下記一般式 (1) で表されるシロキサン構造単位と質量割合が 8 5 ～ 1 5 質量% の非シロキサン系構造単位とを含む複合ポリマーを含有する塗布液を塗布して少なくとも 1 層のポリマー層を形成する工程を有する太陽電池用ポリマーシートの製造方法。

[化2]



〔式中、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の有機基を表し、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよい。
 n は、1 以上の整数を表す。複数の R^1 及び R^2 は各々、互いに同一でも異なってもよい。〕

[請求項16] 前記塗布液は、更に、カルボジイミド系化合物、オキサゾリン系化合物、及びエポキシ系架橋剤から選ばれる架橋剤を含有する請求項 1

5に記載の太陽電池用ポリマーシートの製造方法。

[請求項17] 前記塗布液は、更に溶媒を含有し、該溶媒の50質量%以上が水である請求項15に記載の太陽電池用ポリマーシートの製造方法。

[請求項18] 太陽電池素子が封止材で封止された電池側基板の前記封止剤と接触させて配置される太陽電池用バックシートであって、

請求項1～請求項7のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシート、または、請求項15～請求項17のいずれか1項に記載の太陽電池用ポリマーシートの製造方法により製造された太陽電池用ポリマーシートを用いた太陽電池用バックシート。

[請求項19] 前記ポリエステル基材の前記ポリマー層が設けられている面とは反対側の表面に、前記封止材に対して5N/cm以上の接着力を持つ易接着層を有する請求項18に記載の太陽電池用バックシート。

[請求項20] 前記太陽電池用ポリマーシートから選択される2つ以上の太陽電池用ポリマーシートが粘着剤により貼り合わせられている請求項18に記載の太陽電池用バックシート。

[請求項21] 水および気体の少なくとも一方の浸入を防止するバリア層を有する請求項18に記載の太陽電池用バックシート。

[請求項22] 請求項18に記載の太陽電池用バックシートを備えた太陽電池モジュール。

[請求項23] 太陽光が入射する透明性のフロント基板と、
前記フロント基板の上に設けられ、太陽電池素子及び前記太陽電池素子を封止する封止材を有するセル構造部分と、

前記セル構造部分の前記フロント基板が位置する側と反対側に設けられ、前記封止材と隣接して配置された、請求項18に記載の太陽電池用バックシートと、

を備えた太陽電池モジュール。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057390

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08G77/442(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08K5/353(2006.01)i, C08L83/10(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, B32B27/36, C08G77/442, C08K5/29, C08K5/353, C08L83/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-83988 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 22 March 2002 (22.03.2002), entire text; all drawings (Family: none)	1-23
Y	WO 2010/110119 A1 (Toray Industries, Inc.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text; all drawings & TW 201037840 A	1-23
Y	WO 2006/067984 A1 (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 29 June 2006 (29.06.2006), paragraphs [0032], [0036]; fig. 3 & JP 2006-179557 A	19

☒ 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
12 June, 2012 (12.06.12)

Date of mailing of the international search report
19 June, 2012 (19.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057390

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/133827 A1 (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), claim 1; paragraphs [0021] to [0039] & JP 2009-290201 A & US 2011/0023945 A1 & EP 2273560 A1 & CN 102017170 A & KR 10-2010-0125470 A & TW 201003942 A	1-23
P, Y	JP 2012-49331 A (Fujifilm Corp.), 08 March 2012 (08.03.2012), entire text; all drawings (Family: none)	1-23

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, B32B27/36(2006.01)i, C08G77/442(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08K5/353(2006.01)i, C08L83/10(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, B32B27/36, C08G77/442, C08K5/29, C08K5/353, C08L83/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-83988 A (大日本印刷株式会社) 2002.03.22, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-23
Y	WO 2010/110119 A1 (東レ株式会社) 2010.09.30, 全文, 全図 & TW 201037840 A	1-23
Y	WO 2006/067984 A1 (東洋アルミニウム株式会社) 2006.06.29, [0032], [0036], 図 3 & JP 2006-179557 A	19

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

加藤 万里子

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

2 K

3 1 0 6

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	WO 2009/133827 A1 (旭化成ケミカルズ株式会社) 2009. 11. 05, 請求項 1, [0021]-[0039] & JP 2009-290201 A & US 2011/0023945 A1 & EP 2273560 A1 & CN 102017170 A & KR 10-2010-0125470 A & TW 201003942 A	1-23
P, Y	JP 2012-49331 A (富士フイルム株式会社) 2012. 03. 08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-23