

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-531066

(P2017-531066A)

(43) 公表日 平成29年10月19日 (2017. 10. 19)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8L 23/08	(2006.01)	CO8L 23/08		4 J 0 0 2
CO8F 210/02	(2006.01)	CO8F 210/02		4 J 1 0 0
HO1L 31/048	(2014.01)	HO1L 31/04	5 6 0	5 F 1 5 1

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2017-514414 (P2017-514414)	(71) 出願人	511114678
(86) (22) 出願日	平成27年9月15日 (2015. 9. 15)		ボレアリス エーゲー
(85) 翻訳文提出日	平成29年5月11日 (2017. 5. 11)		オーストリア国、エー1220 ウィー
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/071020		ン、ワーグラマー シュトラッセ 17-
(87) 国際公開番号	W02016/041924		1 9
(87) 国際公開日	平成28年3月24日 (2016. 3. 24)	(74) 代理人	100120891
(31) 優先権主張番号	14185402.6		弁理士 林 一好
(32) 優先日	平成26年9月18日 (2014. 9. 18)	(74) 代理人	100165157
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		弁理士 芝 哲央
		(74) 代理人	100126000
			弁理士 岩池 満
		(72) 発明者	オデルケルク イェルン
			スウェーデン国 エス-444 52 ス
			テヌングスンド プレッサレヴェーゲン
			2 8
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層エレメントの層のためのポリマー組成物

(57) 【要約】

本発明は、ポリマー組成物と、層エレメント、好ましくはポリマー組成物を含む光起電モジュールの少なくとも1つの層エレメントと、好ましくは層エレメントの、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの前記少なくとも1つの層である物品とに関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー組成物であって、

i) 極性モノマーを有するエチレンのポリマー (a) を含み、

前記極性モノマーは、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルの群から選択され、かつ

エチレンの前記ポリマー (a) は任意に、前記極性モノマー以外の官能基を含む単位を持ち、さらに

ii) シラン基を含む単位 (b)

を含み、前記ポリマー組成物は、

13 ~ 70 g / 10 min の MFR₂ (190 および 2.16 kg の荷重で ISO 1133 に従う)、および

「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「レオロジー特性：動的剪断測定 (周波数掃引測定)」に従い測定した場合、10.0 ~ 35.0 の剪断減粘指数、SHI_{0.05 / 300} を有する、ポリマー組成物。

【請求項 2】

前記ポリマー組成物、好ましくはエチレンの前記ポリマー (a) の前記 MFR₂ は、13 ~ 50 g / 10 min、好ましくは 13 ~ 45 g / 10 min、一層好ましくは 15 ~ 40 g / 10 min である、請求項 1 に記載のポリマー組成物。

【請求項 3】

前記ポリマー組成物は、「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「レオロジー特性：動的剪断測定 (周波数掃引測定)」に従い測定した場合、下記レオロジー特性 a) および b)、

a) 10.0 ~ 30.0 の剪断減粘指数、SHI_{0.05 / 300}、および / または

b) 2000 ~ 5000 kPa、好ましくは 2500 ~ 4000 kPa の G' (5 kPa で)、

の 1 つまたは 2 つ、好ましくはレオロジー特性 a) および b) の両方

を有する、請求項 1 ~ 2 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 4】

10 ~ 70 の温度範囲内の前記ポリマー組成物の屈折率の差は、「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「屈折率」測定に従い測定した場合、0.0340 未満、好ましくは 0.0330 未満、好ましくは 0.0320 未満である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 5】

前記ポリマー組成物は、「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「透過率」に従い測定した場合、少なくとも 88.2%、好ましくは 88.3 ~ 95.0%、好ましくは 88.3 ~ 92.0%、一層好ましくは 88.3 ~ 91.0% の透過率を有する、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 6】

エチレンの前記ポリマー (a) 中に存在する極性モノマーの含量は、前記「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「モノマー含量」に従い測定した場合、4.5 ~ 18 mol%、好ましくは 5.0 ~ 18.0 mol%、好ましくは 6.0 ~ 18.0 mol% である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 7】

エチレンの前記ポリマー (a) は、前記「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「分子量、分子量分布 (Mn、Mw、MWD) - GPC」に従い測定した場合、少なくとも 70,000、好ましくは 80,000 ~ 300,000、好ましくは 90,000 ~ 200,000 の重量平均分子量 Mw を有する、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記

10

20

30

40

50

載のポリマー組成物。

【請求項 8】

「決定法」に基づき「透水性」法で本明細書に記載されているような ISO 15106-3:2003 に従い 38 で測定した場合、20,000 mg・mm/(m²・day) またはそれ未満の透水性を有する、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 9】

「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「引張弾性率、ASTM D 882-A」に従い測定した場合、1) 6～30 MPa の引張弾性率 MD、または 2) 5～30 MPa の引張弾性率 TD を有し、好ましくは 1) 6～30 MPa の引張弾性率 MD、および 2) 5～30 MPa の引張弾性率 TD を有する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

10

【請求項 10】

エチレンの前記ポリマー(a)の密度は、930～957 kg/m³、好適には 940～957 kg/m³ である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 11】

前記極性モノマーを有するエチレンの前記ポリマー(a)は、アクリル酸メチルモノマーを有するエチレンのポリマーであり、任意に官能基を含む単位を持つ、請求項 1～10 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 12】

前記極性モノマーを有するエチレンの前記ポリマー(a)は、官能基を含む単位を持ち、好ましくは、前記極性モノマーを有するエチレンの前記ポリマー(a)は、前記官能基を含む単位としてのシラン基を含む単位(b)を持ち、一層好ましくは前記極性モノマーを有するエチレンの前記ポリマー(a)は、シラン基を含む単位(b)を持ち、エチレンの前記ポリマー(a)中の前記シラン基を含む単位(b)の量は、「決定法」に基づき本明細書に記載されているような「モノマー含量」に従い決定した場合、0.01～1.00 mol % である、請求項 1～11 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

20

【請求項 13】

前記官能基を持つ単位としての前記シラン基を含む単位(b)は、モノマー単位の形態でエチレンの前記ポリマー(a)中に存在する、請求項 1～12 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

30

【請求項 14】

シラン基を含む単位(b)としての前記シラン基を含むモノマー単位または化合物は、下記式で表される加水分解性不飽和シラン化合物であり、



式中、

R¹は、エチレン性不飽和ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基または(メタ)アクリルオキシヒドロカルビル基であり、

R²は各々独立に脂肪族飽和ヒドロカルビル基であり、

同一でもまたは異なってもよい Y は加水分解性有機基であり、かつ

40

q は 0、1 または 2 である、

請求項 1～13 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 15】

前記エチレンの極性ポリマー(a)は、アクリル酸メチルモノマーおよび加水分解性シラン基を含むモノマーを有するエチレンのコポリマー、好ましくはアクリル酸メチルモノマーおよび加水分解性シラン基を含むモノマーを有するエチレンのターポリマーである、請求項 1～14 のいずれか一項に記載のポリマー組成物。

【請求項 16】

請求項 1～15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む物品。

【請求項 17】

50

好ましくは光起電モジュールの層エレメントの層エレメントであって、前記層エレメントは、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む少なくとも 1 つの層を含む層エレメントである、請求項 16 に記載の物品。

【請求項 18】

少なくとも 1 つの光起電エレメントと、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む少なくとも 1 つの層を含む少なくとも 1 つの層エレメントとを含む光起電モジュールである、請求項 16 または 17 のいずれか一項に記載の物品。

【請求項 19】

少なくとも 1 つの光起電エレメントと、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む単層エレメント、または少なくとも 1 つの層が請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む 2 つ以上の層を含む多層エレメントである少なくとも 1 つの層エレメントと、を含む光起電モジュール。

10

【請求項 20】

前記少なくとも 1 つの層エレメントは、請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む封入単層エレメント、または請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載のポリマー組成物を含む少なくとも 1 つの層を含む封入多層エレメントである、請求項 18 に記載の光起電モジュール。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー組成物と、層エレメント、好ましくはポリマー組成物を含む光起電モジュールの少なくとも 1 つの層エレメントと、好ましくは層エレメントの、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの前記少なくとも 1 つの層である物品とに関する。

【背景技術】

【0002】

太陽電池モジュールとも呼ばれる光起電モジュールは、光から電気を作り、当該分野において周知の様々な種類の用途に使用される。光起電モジュールの種類は、様々であり得る。こうしたモジュールは典型的には、多層構造、すなわち異なる機能を有するいくつかの異なる層エレメントを有する。光起電モジュールの層エレメントは、層材料および層構造に関して様々であり得る。最終光起電モジュールは、リジッドでもあるいはフレキシブルでもよい。リジッド光起電モジュールは、たとえば、リジッドなガラス上面エレメント、フロント封入層エレメント、コネクタと一緒にした光起電セルの少なくとも 1 つのエレメント、リヤ封入層エレメント、バックシート層エレメント、および、たとえばアルミニウムフレームを含んでもよい。前記用語はすべて、当該技術分野における周知の意味を有する。フレキシブルモジュールでは、上面層エレメントが、たとえばポリビニルフルオリド (PVF: polyvinyl fluoride または ポリビニリデンフルオリド (PVDf: polyvinylidene fluoride) ポリマーから作られたフッ素化層であってもよい。封入層は典型的には、エチレン酢酸ビニル (EVA: ethylene vinyl acetate) から作られる。

30

40

【0003】

上記の例示した層エレメントは、単層エレメントでも、あるいは多層エレメントでもよい。さらに、エレメントの層間、または異なる層エレメントの間に接着層 (単数または複数) が存在してもよい。

【0004】

太陽電池用封止材層エレメントでは、効率的なフィルム押出のため加工粘度の低さが重要である。同時に太陽電池用モジュールの接着特性を向上させるには、ゼロ剪断粘度が高いことが必要である。粘度および接着は、たとえば架橋性のシラン基 (単数または複数) を含む単位をポリマーに組み込むことにより、および前記架橋性のシラン基 (単数または

50

複数)を含む単位の部分架橋により改変することができる。架橋の欠点は、多くの場合、保存中の架橋反応の制御の問題である、すなわち、こうしたポリマーの保存安定性が損なわれることがある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

成長し、さらに発展している光起電モジュール産業で必要とされる様々な需要を満たす、光起電モジュールの層エレメント(単数または複数)のための新規なポリマー組成物が引き続き求められている。

【課題を解決するための手段】

10

【0006】

したがって、本発明は、ポリマー組成物であって、

i) 極性モノマー(単数または複数)を有するエチレンのポリマー(a)を含み、

極性モノマーは、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルの群から選択され、かつ

エチレンのポリマー(a)は任意に、前記極性モノマー以外の官能基(単数または複数)を含む単位を持ち、さらに

ii) シラン基(単数または複数)を含む単位(b)

を含み、前記ポリマー組成物は、

20

13~70g/10minのMFR₂(190 および2.16kgの荷重でISO 1133に従う)、および

「決定法」に基づき下記のような「レオロジー特性：動的剪断測定(周波数掃引測定)」に従い測定した場合、10.0~35.0の剪断減粘指数、SHI_{0.05/300}を有する、ポリマー組成物を提供する。

【0007】

本発明のポリマー組成物は、層エレメントの少なくとも1つの層に非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】光起電モジュールの1つの例を模式的に図示する。

30

【発明を実施するための形態】

【0009】

上記または下記で定義したような本発明のポリマー組成物は、本明細書では簡潔に「ポリマー組成物」または「組成物」ともいう。上記、下記または特許請求の範囲で定義したような「極性モノマー(単数または複数)を有するエチレンのポリマー(a)」は、本明細書では簡潔に「エチレンのポリマー(a)」または「極性ポリマー」ともいう。

【0010】

「極性モノマー(単数または複数)を有する」という表現は、本明細書においてエチレンが1種または複数種の異なる極性モノマーを含んでもよいことを意味する。

【0011】

40

エチレンのポリマー(a)は好ましくは、極性モノマー(単数または複数)として1種の極性モノマーを含む。

【0012】

周知のように「モノマー」とは、共重合可能なモノマー単位をいう。

【0013】

意外にも、本発明のポリマー組成物のエチレンのポリマー(a)のMFRは、好ましくはPV層エレメントの層における層エレメントの層用のアクリル酸エチレンコポリマーおよびエチレン酢酸ビニルコポリマーに通常使用されるMFRより高いけれども、エチレンの前記ポリマー(a)を含み、加えて、特許請求の範囲または下記に定義されたようなシラン基(単数または複数)を含む単位(b)を含む、本発明の特許請求の範囲に記載され

50

たポリマー組成物は意外にも、非常に有利な接着と共に有利なレオロジー特性を有し、ポリマー組成物を、光起電（P V）モジュールの層エレメントの前記少なくとも1つの層に非常に好適なものにする。すなわち、特許請求の範囲に記載された特定の極性モノマー、好ましくはエチレンのポリマー（a）のアクリル酸メチルモノマーは、ポリマー組成物に驚くほど大きなS H I挙動を与え、これにより配合（押出）ステップと、物品を、好ましくは層エレメントの層を製造するためのその後の物品形成、好ましくは層形成（たとえば押出（共押出））との面でより高い生産率が可能になる。

【0014】

本発明のポリマー組成物はまた、通常使用される任意の縮合触媒または架橋剤としてのペルオキシドを導入することにより、追加の架橋ステップを全く行うことなく、優れたレオロジー（r e h e o l o g y）および接着を得ることができるため、非常に有利な保存安定性も得ることができる。

10

【0015】

この物性バランスは、工業的に実現可能性が高いが、従来技術から予測できない。

【0016】

そのうえ驚くべきことに、本発明のポリマー組成物は好ましくは、前記レオロジーおよび接着の物性バランスに加えて、意外にも光学的特性と機械的特性との間にも有利な物性バランスを示す。

【0017】

特許請求の範囲または下記に定義されたようなポリマー組成物は好ましくは、優れた接着特性を維持しながら、特定の温度領域での屈折率の差として表される良好な熱安定性を有する。

20

【0018】

そのうえ、極性ポリマーを有する本発明のポリマー組成物は好ましくは、すべての温度で予想外に良好であり、かつ非極性エチレンコポリマーと比較してより高い温度で一層向上し得る、たとえば体積抵抗率として表される電気的特性を有する。

【0019】

本発明はさらに、上記、下記または特許請求の範囲で定義したような本発明のポリマー組成物を含む物品も提供する。物品は好ましくは、上記、下記または特許請求の範囲で定義したような本発明のポリマー組成物を含む少なくとも1つの層を含む層エレメントを含む。層エレメントは、単層エレメントでもあるいは多層エレメントでもよい。さらに、本物品は、2つ以上の層エレメントを含んでもよい。

30

【0020】

層エレメントの「少なくとも1つの層」という表現は、多層エレメントが、本発明のポリマー組成物の2つ以上の層を含んでもよいことを意味し、2つ以上の層エレメントが物品に存在する場合、2つ以上の層エレメントが本発明のポリマー組成物の層（単数または複数）を含んでもよいこともさらに意味する。さらに、任意の単層エレメントの場合、少なくとも1つの層が前記任意の単層エレメントを形成する（である）ことも明らかである。

【0021】

本発明の層エレメントの少なくとも1つの層は、典型的には単層フィルムエレメントまたは多層フィルムエレメントの少なくとも1つのフィルム層である。

40

【0022】

本発明のポリマー組成物は、光起電モジュール用途、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの少なくとも1つの層に非常に有用である。

【0023】

したがって、本発明の好ましい物品は、光起電エレメントと、上記、下記または特許請求の範囲で定義したような本発明のポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなる少なくとも1つの層を含む層エレメントとを含む光起電モジュールである。前記好ましい光起電モジュールの層エレメントは、単層エレメントでも、あるいは多層エレメントでもよい

50

。光起電モジュールは典型的には、１つまたは複数の光起電エレメントおよび１つまたは複数の層エレメントを含み、少なくとも１つの層エレメントは本発明の層エレメントである。

【００２４】

本発明の「少なくとも１つの層」は、特性、好ましくはＰＶモジュールの層エレメントに要求されるかまたは必要とされる機械的特性、光学的特性、電気的特性（たとえば絶縁または導電）または防火特性の任意の１つまたは複数に寄与する。

【００２５】

本発明の好ましい実施形態では、少なくとも１つの層は、封入エレメントの層またはバックシートエレメントの層、好ましくは封入エレメントの層である。

10

【００２６】

隣接する層または隣接するエレメントのそれぞれの接着を促進するため、多層エレメントの任意の２層の間または２つの機能的に異なる層エレメントの間に、接着層（たとえば、結合またはシール層とも呼ばれる）が存在し得ることが理解されよう。こうした接着層は典型的には、当該技術分野において周知のようにグラフトした無水マレイン酸（*MAH: maleic anhydride*）であるポリマー成分を含む。本明細書では接着層は、「少なくとも１つの層」の意味の範囲内に含まれない。したがって、本発明の「少なくとも１つの層」は、*MAH*グラフトポリマー成分を含む前記接着層以外である。

【００２７】

好ましくは本発明の少なくとも１つの層の厚さは、少なくとも１００μmである。本発明の少なくとも１つの層の厚さは、典型的には１００μm～２mmである。

20

【００２８】

光起電モジュールは、本発明の「少なくとも１つの層」でない層、または本発明の「少なくとも１つの層」を含まない層エレメント（単数または複数）をさらに含んでもよい。たとえば、光起電モジュールは、層エレメント内または２つの層エレメントの間に、*MAH*基をグラフトすることによりさらに修飾した本発明のポリマー組成物をさらに含んでもよい層エレメントの層または接着層を含んでもよい。

【００２９】

「光起電エレメント」は、エレメントが光起電能を有することを意味する。光起電エレメントは、たとえば当該技術分野において周知の意味を有する、光起電セル（単数または複数）のエレメントであってもよい。光起電セル（単数または複数）に使用される材料の非限定的な例には、シリコン系材料、たとえば結晶シリコンがある。結晶シリコン材料は、当業者によく知られているように結晶化度および結晶の大きさに関して異なってもよい。あるいは、光起電エレメントは、光起電能を有するさらなる層または堆積物を片面に施した基板層、たとえばその一方の側に光起電能を有するインク材料が印刷されたガラス層であっても、あるいはその一方の側に光起電能を有する材料を堆積させた基板層であってもよい。たとえば、光起電エレメントのよく知られた薄膜解決策では、たとえば、典型的にはガラス基板である基板の一方の側に、光起電能を有するインクが印刷される。したがって、本発明の少なくとも１つの層はまた、薄膜系光起電モジュールの任意の層エレメント中の層であってもよい。

30

40

【００３０】

光起電エレメントは、最も好ましくは光起電セル（単数または複数）のエレメントである。

【００３１】

「光起電セル（単数または複数）」は、本明細書において、上記で説明したようにコネクタと一緒にあった光起電セルの層エレメント（単数または複数）を意味する。

【００３２】

シラン基（単数または複数）を含む単位（*b*）およびエチレンのポリマー（*a*）は、本発明のポリマー組成物において別々の成分として、すなわちブレンドとして存在してもよいし、あるいはシラン基（単数または複数）を含む単位（*b*）は、エチレンのポリマー（

50

a) のモノマーとして存在しても、またはエチレンのポリマー (a) に化学的にグラフトされた化合物として存在してもよい。

【0033】

ブレンドの場合、エチレンのポリマー (a) およびシラン基 (単数または複数) を含む単位 (b) 成分 (化合物) は、少なくとも一部を、化学的に反応させてもよい、たとえば任意にたとえばペルオキシドなどのラジカル形成剤を用いてグラフトさせてもよい。こうした化学反応は、物品の、好ましくは本発明の層の製造プロセスの前に行っても、あるいは製造プロセス中に行ってもよい。

【0034】

エチレンのポリマー (a) は好ましくは、官能基 (単数または複数) を含む単位を持つ。

10

【0035】

好ましくはシラン基 (単数または複数) を含む単位 (b) は、エチレンのポリマー (a) 中に存在する。したがって、最も好ましくはエチレンのポリマー (a) は、官能基 (単数または複数) を含む単位を持ち、前記官能基 (単数または複数) を含む単位は、前記シラン基 (単数または複数) を含む単位 (b) である。

【0036】

シラン基 (単数または複数) を含む単位 (b) は好ましくは、架橋性である加水分解性シラン基 (単数または複数) を含む単位である。

【0037】

必要に応じてポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー (a) は、好ましくは前記任意の好ましい官能基 (単数または複数) を含む単位としてエチレンのポリマー (a) 中に存在する、シラン基 (単数または複数) を含む単位 (b) を介して架橋していてもよい。

20

【0038】

任意の架橋は、通常のシラノール縮合触媒 (SCC: silanol condensation catalyst) の存在下で行われる。したがって、任意の架橋中に、エチレンのポリマー (a) 中に存在する、好ましい加水分解性シラン基 (単数または複数) を含む単位 (b) は、シラノール縮合触媒 (SCC) の存在下、水の影響を受けて加水分解され、アルコールの分離およびシラノール基の形成が起こり、次いでシラノール基は、水が分離し、エチレンの前記ポリマー (a) 中に存在する加水分解された他のシラン基間に Si-O-Si 結合が形成されるその後の縮合反応において架橋する。シラン架橋法は公知であり、たとえば米国特許第 4,413,066 号、米国特許第 4,297,310 号、米国特許第 4,351,876 号、米国特許第 4,397,981 号、米国特許第 4,446,283 号および米国特許第 4,456,704 号に記載されている。架橋したポリマー組成物は、当該分野において周知のように典型的な網目構造、とりわけ共重合体架橋 (ブリッジ) を有する。本発明に好適なシラノール縮合触媒 (SCC) は、周知であり市販されているか、あるいは当該分野で記載された文献に従いまたは準じて製造することができる。

30

【0039】

シラノール縮合触媒 (SCC) は、存在する場合、好ましくはスズ、亜鉛、鉄、鉛およびコバルトなどの金属のカルボキシレート; プレンステッド酸に加水分解される基を持つチタン化合物 (好ましくは欧州特許出願公開第 10166636.0 号に記載されているような)、または芳香族有機スルホン酸などの芳香族有機酸の群 C から選択される。シラノール縮合触媒 (SCC) は、存在する場合、一層好ましくは DBTL (dibutyltin dilaurate: ジブチル錫ジラウレート)、DOTL (dioctyltin dilaurate: ジオクチル錫ジラウレート)、特に DOTL; 上記で定義したようなプレステッド酸に加水分解される基を持つチタン化合物; または周知の意味を有する芳香族有機スルホン酸から選択される。

40

【0040】

50

シラノール縮合触媒 (S C C) の量は、存在する場合、典型的には 0 . 0 0 0 0 1 ~ 0 . 1 m o l / k g ポリマー組成物、好ましくは 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 0 1 m o l / k g ポリマー組成物、一層好ましくは 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 0 0 5 m o l / k g ポリマー組成物である。 S C C の選択およびその実行可能な量は、最終用途によって異なり、十分に当業者技術の範囲内である。

【 0 0 4 1 】

ポリマー組成物は、ポリマー組成物を使用して物品、好ましくは層エレメントの少なくとも 1 つの層、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの少なくとも 1 つの層を形成する前に S C C を含んでもよいし、あるいは S C C は、物品、好ましくは層エレメントの少なくとも 1 つの層、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの少なくとも 1 つの層の形成後にポリマー組成物に導入してもよいことが理解されよう。たとえば少なくとも 1 つの層は、本発明の前記少なくとも 1 つの層に隣接し直接接触している層中に S C C が存在する多層エレメントの一部であり、 S C C は、形成される物品の架橋ステップ中に本発明の少なくとも 1 つの層に移動する。

10

【 0 0 4 2 】

最も好ましい実施形態では、最終物品、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの少なくとも 1 つの層におけるポリマー組成物は、上記で定義したような S C C 、好ましくは上記の好ましい群 C から選択される架橋触媒が全く存在しない (すなわち含まない) 。

【 0 0 4 3 】

さらに、最終物品、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの少なくとも 1 つの層におけるポリマー組成物は、上記で定義したような前記 S C C 、好ましくはシラン架橋剤として従来から供給されているまたは知られている S C C の好ましい群 C から選択される架橋触媒で架橋していないこと、すなわち非架橋であることが好ましい。一実施形態では、最終物品、好ましくは光起電モジュールの層エレメントの少なくとも 1 つの層におけるポリマー組成物は、ペルオキシドまたは上記の群 C から好適に選択される S C C を用いて架橋していない、すなわち非架橋である。

20

【 0 0 4 4 】

ポリマー組成物は、エチレンのポリマー (a) と異なるさらなるポリマー成分 (単数または複数) などのさらなる成分 (単数または複数) と、任意に添加剤 (単数または複数) および / または充填剤とを含んでもよい。

30

【 0 0 4 5 】

任意の添加剤に関しては、本発明のポリマー組成物は好ましくは、以下に限定されるものではないが、酸化防止剤、紫外線安定剤、造核剤、清澄剤、光沢剤、酸スカベンジャー、加工剤のほか、スリップ剤を含む光起電モジュール用途向けの通常の添加剤、好ましくは酸化防止剤、紫外線安定剤、造核剤、清澄剤、光沢剤、酸スカベンジャー、加工剤およびスリップ剤の群 A から少なくとも選択される 1 種または複数種の添加剤を含む。添加剤は通常の量で使用する事ができる。

【 0 0 4 6 】

本発明のポリマー組成物は、本発明の物品に応じて、好ましくは層エレメントに応じて、前記添加剤と異なる充填剤をさらに含んでもよい。典型的には、充填剤の量は上記で定義したような添加剤の量より多い。非限定的な例として、たとえば難燃剤 (F R : f l a m e r e t a r d a n t) 、カーボンブラックおよび酸化チタンを挙げることができる。前記充填剤としての難燃剤の例として、たとえば水酸化マグネシウムおよびポリリン酸アンモニウム (a m m o u n i u m p o l y p h o s p h a t e) を挙げることができる。好ましくは任意の充填剤は、好ましくは水酸化マグネシウムおよびポリリン酸アンモニウム (a m m o u n i u m p o l y p h o s p h a t e) 、酸化チタンおよびカーボンブラックである F R の群 F の 1 つまたは複数から選択される。充填剤の量は一般に、当業者に明らかなように、充填剤および所望の最終用途によって異なる。

40

【 0 0 4 7 】

こうした添加剤および充填剤は一般に市販されており、たとえば、「 P l a s t i c

50

Additives Handbook」, 5th edition, 2001 of Hans Zweifelに記載されている。シラノール縮合触媒、特に酸性シラノール縮合触媒で架橋した加水分解性シラン基を含むポリオレフィンの安定化のための添加剤として好適な酸化防止剤の例は、欧州特許第1254923号に開示されている。他の好ましい酸化防止剤は、国際公開第2005003199A1号に開示されている。さらに、上記の添加剤は、シラン縮合触媒(SCC)の定義から除外される。

【0048】

上記で定義したような添加剤および充填剤は、いくつかの機能活性を有し、たとえば安定化活性、着色活性、清澄活性、造核活性または架橋活性の任意の1つまたは複数に寄与し得る。

10

【0049】

したがって、一実施形態では、本発明のポリマー組成物は好ましくは、上述の添加剤を含み、その場合本発明のポリマー組成物は、ポリマー組成物の総量(100wt%)に対して、

85~99.99wt%のエチレンのポリマー(a)、

好ましくは好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としてエチレンのポリマー(a)中に存在する、後に下記で定義される量のシラン基(単数または複数)を含む単位(b)、および

0.01~15wt%の添加剤(単数または複数)を含む。

20

【0050】

任意の好ましい添加剤の総量は、ポリマー組成物の総量(100wt%)に対して好ましくは0.1~10wt%、一層好ましくは0.2~10wt%、一層好ましくは0.4~10wt%、一層好ましくは0.5~10wt%である。

【0051】

既に述べたように、本発明のポリマー組成物は、上記で定義したような任意の好ましい添加剤に加えて、任意にさらに充填剤、たとえばFR、酸化チタンまたはカーボンブラックを含んでもよく、その場合本発明のポリマー組成物は、ポリマー組成物の総量(100wt%)に対して、

15~94.99wt%のエチレンのポリマー(a)、

好ましくは好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としてエチレンのポリマー(a)中に存在する、後に下記で定義される量のシラン基(単数または複数)を含む単位(b)、

0.01~15wt%の添加剤(単数または複数)、および

5~70wt%の任意の充填剤

を含む。

30

【0052】

任意の充填剤の総量は、ポリマー組成物の総量(100wt%)に対して好ましくは10~70wt%、一層好ましくは20~60wt%である。

【0053】

本発明の好ましい実施形態では、ポリマー組成物は、添加剤、好ましくは上記の群Aの少なくとも1種または複数種の添加剤、および任意に充填剤を含む。

40

【0054】

一層好ましくは、ポリマー組成物は、添加剤、好ましくは上記群Aの少なくとも1種または複数種の添加剤を含み、充填剤を含まない。したがってより好ましい実施形態では、充填剤、好ましくは上記の群Fの充填剤は、ポリマー組成物中に存在しない。

【0055】

本発明のポリマー組成物中のエチレンのポリマー(a)の量は、ポリマー組成物中に存在するポリマー成分(単数または複数)の総量に対して、好ましくは少なくとも35wt%、好ましくは少なくとも40wt%、好ましくは少なくとも50wt%、好ましくは少

50

なくとも 75 wt %、好ましくは 80 ~ 100 wt %、好ましくは 85 ~ 99.99 wt %、好ましくは 90 ~ 99.9 wt %、一層好ましくは 90 ~ 99.8 wt %、一層好ましくは 90 ~ 99.6 wt %、一層好ましくは 90 ~ 99.5 wt % の量である。好ましいポリマー組成物は、唯一のポリマー成分（単数または複数）としてエチレンのポリマー（a）からなる。この表現は、ポリマー組成物がさらなるポリマー成分（単数または複数）を含まずに、唯一のポリマー成分としてエチレンのポリマー（a）を含むことを意味する。しかしながら、本明細書ではポリマー組成物は、キャリアポリマーと一緒にした添加剤（単数または複数）および/または充填剤（単数または複数）の混合物であるいわゆるマスターバッチ（MB）に任意に加えてもよい好ましい添加剤（単数または複数）および/または充填剤（単数または複数）など、エチレンのポリマー（a）成分以外のさらなる成分（単数または複数）を含んでもよいことが理解されよう。キャリアポリマーと一緒にした MB として任意の添加剤または充填剤を加える場合、キャリアポリマーの量はそれぞれ、添加剤の総量または充填剤の総量に対して計算される。すなわち任意の MB のキャリアポリマーの量は、ポリマー成分（単数または複数）の量に対して計算されない。

【0056】

好ましい実施形態では、ポリマー組成物は、エチレンのポリマー（a）、好ましい官能基（単数または複数）を含む単位としてエチレンのポリマー（a）中に存在するシラン基（単数または複数）を含む単位（b）、および添加剤（単数または複数）、好ましくは上述のような量である群 A の少なくとも 1 種または複数種の添加剤を含み、好ましくはそれからなる。

【0057】

本発明の最も好ましい実施形態では、少なくとも 1 つの層は、光起電層エレメント、好ましくは封入エレメントの少なくとも 1 つの層であり、前記少なくとも 1 つの層は、好ましくはエチレンのポリマー（a）、好ましい官能基（単数または複数）を含む単位としてエチレンのポリマー（a）中に存在するシラン基（単数または複数）を含む単位（b）、および添加剤（単数または複数）、好ましくは上述のような量である群 A の少なくとも 1 種または複数種の添加剤からなるポリマー組成物を含む。

【0058】

ポリマー組成物およびその成分、すなわちエチレンのポリマー（a）と、その好ましい実施形態を含む物品との以下の好ましい実施形態、特性およびサブグループは、独立に一般化でき、したがって本発明のポリマー組成物および物品の好ましい実施形態をさらに定義するため、任意の順序または組み合わせで使用してもよい。さらに、他に記載がない限り、エチレンのポリマー（a）の上記および下記の特性、特性の好ましい範囲ならびに好ましいサブグループが、任意の架橋前のポリオレフィンに当てはまることは明らかである。

【0059】

ポリマー組成物、エチレンのポリマー（a）およびシラン基（単数または複数）を含む単位（b）

本発明のポリマー組成物は、

i) 極性モノマー（単数または複数）を有するエチレンのポリマー（a）を含み、

極性モノマーは、アクリル酸メチルおよびメタクリル酸メチルの群から選択され、かつ

エチレンのポリマー（a）は任意に、前記極性モノマー以外の官能基（単数または複数）を含む単位を持ち、さらに

ii) シラン基（単数または複数）を含む単位（b）を含み、

ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）は、

13 ~ 70 g / 10 min の MFR₂（190 および 2.16 kg の荷重で ISO 1133 に従う）、および

10

20

30

40

50

「決定法」に基づき下記のような「レオロジー特性：動的剪断測定（周波数掃引測定）」に従い測定した場合、 $10.0 \sim 35.0$ の剪断減粘指数、 $SHI_{0.05/300}$ を有する。

【0060】

ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）の MFR_2 は、好ましくは $13 \sim 50 g/10 min$ 、好ましくは $13 \sim 45 g/10 min$ 、一層好ましくは $15 \sim 40 g/10 min$ である。

【0061】

ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）は、好ましくは「決定法」に基づき下記のような「レオロジー特性：動的剪断測定（周波数掃引測定）」に従い測定した場合、 $10.0 \sim 30.0$ 、一層好ましくは $11.0 \sim 28.0$ 、最も好ましくは $12.0 \sim 25.0$ の剪断減粘指数、 $SHI_{0.05/300}$ を有する。

【0062】

ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）は、好ましくは「決定法」に基づき下記のような「透過度」に従い測定した場合、少なくとも 88.2% 、好ましくは少なくとも $88.3 \sim 95.0\%$ 、 $88.3 \sim 92.0\%$ 、 $88.3 \sim 91.0\%$ 、 $88.4 \sim 90.0\%$ の透過度を有する。

【0063】

好ましくは、ポリマー組成物は有利な屈折特性を有する。ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）の、 $10 \sim 70$ の温度範囲内の屈折率（ $RI: Refractive Index$ ）の差は、「決定法」に基づき下記のような「屈折率」測定に従い測定した場合、 0.0340 未満、好ましくは 0.0330 未満、好ましくは 0.0320 未満、一層好ましくは $0.0100 \sim 0.0310$ である。 RI は、周知の意味を有し、光が材料に入るとき、どのくらい曲がる、すなわち屈折するかを決定する。屈折率はさらに、たとえば界面に達したとき反射する光の量のほか、内部全反射の臨界角も決定する。

【0064】

エチレンのポリマー（a）中に存在する極性モノマーの含量は、好ましくは「決定法」に基づき下記のような「モノマー含量」に従い測定した場合、 $4.5 \sim 18 mol\%$ 、好ましくは $5.0 \sim 18.0 mol\%$ 、好ましくは $6.0 \sim 18.0 mol\%$ 、好ましくは $6.0 \sim 16.5 mol\%$ 、一層好ましくは $6.8 \sim 15.0 mol\%$ 、一層好ましくは $7.0 \sim 13.5 mol\%$ を有する。好ましいモノマー含量は、ポリマー組成物の上記の有利な特性に寄与する。

【0065】

ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）は、「決定法」に基づき下記のような「レオロジー特性：動的剪断測定（周波数掃引測定）」に従い測定した場合、好ましくは $2000 \sim 5000 kPa$ 、好ましくは $2500 \sim 4000 kPa$ 、好ましくは $2400 \sim 3800 kPa$ 、一層好ましくは $2500 \sim 3600 kPa$ の G' （ $5 kPa$ で）を有する。

【0066】

エチレンのポリマー（a）は、好ましくは「決定法」に基づき下記のような「分子量、分子量分布（ Mn 、 Mw 、 MWD ）-GPC」に従い測定した場合、少なくとも $70,000$ 、好ましくは $80,000 \sim 300,000$ 、好ましくは $90,000 \sim 200,000$ 、一層好ましくは $91,000 \sim 180,000$ 、最も好ましくは $92,000 \sim 150,000$ の重量平均分子量 Mw を有する。エチレンのポリマー（a）の長鎖分枝の存在と一緒に、特許請求の範囲に記載された Mw 範囲は、有利なレオロジー特性に寄与する。

【0067】

さらにポリマー組成物は、良好な透水性特性を有する。ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー（a）は、好ましくは「決定法」に基づき「透水性」法で下記のような

ISO 15106-3:2003に従い38 で測定した場合、20,000 mg・mm/(m²・day)またはそれ未満、好ましくは100~18,000 mg・mm/(m²・day)、一層好ましくは200~15,000 mg・mm/(m²・day)の透水性を有する。

【0068】

ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー(a)は、「決定法」に基づき下記のような「引張弾性率、ASTM D 882-A」に従い測定した場合、好ましくは1)6~30 MPaの引張弾性率MD、または2)5~30 MPaの引張弾性率TDを有し、好ましくは1)6~30 MPaの引張弾性率MD、および2)5~30 MPaの引張弾性率TDを有する。

10

【0069】

エチレンのポリマー(a)は、好ましくは「決定法」に基づき下記のようなISO 3146に従い測定した場合、70 またはそれ以上、好ましくは75 またはそれ以上、一層好ましくは78 またはそれ以上の熔融温度を有する。好ましくは熔融温度の上限は100 またはそれ以下である。

【0070】

そのうえ、ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー(a)は、好ましくは体積抵抗率として表される電気的特性を有し、この電気的特性は意外にも広い温度範囲で優れている、すなわち非極性エチレンポリマーの体積抵抗率性能と同等である。さらに、ポリマー組成物、好ましくはエチレンのポリマー(a)の体積抵抗率は、非極性エチレンポリマーと比較して、より高い温度で一層高くなり得る。さらにいわゆる表面抵抗率も、非極性エチレンポリマーと比較して驚くほど高い。体積抵抗率の決定に使用した電圧は、1000 Vである。サンプルのプレコンディショニングは、乾燥条件で相対湿度5%未満の周囲温度にて48時間行われる。

20

【0071】

好ましくは上記、下記または特許請求の範囲で定義したような1種以下の極性モノマーは、極性ポリマー中に存在する。したがって、最も好ましくは、極性モノマーはアクリル酸メチルである。シラン基(単数または複数)を含む単位をさらに有する極性ポリマーの、好ましくは上記、下記または特許請求の範囲で定義したような好ましい量の、好ましいアクリル酸メチルは意外にも、透過率および屈折率などの優れた光学的特性、および意外にも優れたレオロジー特性に寄与する。

30

【0072】

既に述べたように、極性ポリマーは、好ましくは上記または下記で定義したような前記極性モノマーと異なる官能基(単数または複数)を含む単位を持つ。こうした官能基(単数または複数)を含む単位は、官能基(単数または複数)を含むモノマーを共重合させることにより、または官能基(単数または複数)を含む化合物をグラフトさせることにより、極性ポリマーに組み込むことができる。

【0073】

好ましい実施形態では、前記極性ポリマーは、アクリル酸メチルモノマー、および好ましくは官能基(単数または複数)を含む単位を有するエチレンのポリマーである。

40

【0074】

上記のように、最も好ましくはポリマー組成物のシラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としてエチレンのポリマー(a)中に存在する。したがって極性モノマー(単数または複数)を有する、好ましくは上記または特許請求の範囲で定義したような1種の極性モノマーを有するエチレンの前記ポリマー(a)は、前記シラン基(単数または複数)を含む単位(b)である、官能基(単数または複数)を含む単位をさらに持つ。こうしたシラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、極性モノマー(単数または複数)およびシラン基(単数または複数)を含むモノマーと共にエチレンを共重合させることにより、または極性モノマー(単数または複数)と共にエチレンを共重合させ、次いで得られた極性ポリマーを、シラン基

50

(単数または複数)を含む化合物とグラフトさせることにより、極性ポリマーに組み込んでもよい。グラフト処理は、通常、当該技術分野において周知のラジカル反応でシラン基を含む化合物を加えることによるポリマーの化学修飾である。

【0075】

シラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、共重合モノマー単位の形態でエチレンのポリマー(a)中に存在することが好ましい。共重合により単位(b)の組み込みがより均一になり、得られる側枝は、同じ単位のグラフトと比較して立体的障害が少なくなる(グラフトにより得られる単位の分枝の長さは、1炭素原子長くなる)。

【0076】

任意の好ましい官能基(単数または複数)を含む単位として、グラフト化合物の形態でまたは一層好ましくは共重合モノマー単位の形態で、好ましい極性ポリマー中に存在するシラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、好ましくは加水分解性であり、当該技術分野において公知のやり方で、下記のようなシラノール縮合触媒および H_2O の存在下での加水分解、およびその後の縮合により架橋可能である。

【0077】

そのうえ、エチレンのポリマー(a)中に存在するシラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、好ましくは加水分解性シラン化合物の形態、または好ましくは後に下記で定義される式(I)の加水分解性シランモノマー単位の形態である。なお一層好ましくはエチレンのポリマー(a)中に存在する式(I)の前記好ましい加水分解性シラン基(単数または複数)を含む単位は、加水分解性シラン化合物の形態、または好ましくは好ましいサブグループおよびその実施形態を含む、後に下記で定義される式(II)の加水分解性シランモノマー単位の形態である。

【0078】

エチレンのポリマー(a)の任意の好ましい官能基(単数または複数)としてシラン基(単数または複数)を含む単位(b)をグラフトさせるための加水分解性シラン基(単数または複数)を含む化合物、または好ましくは、エチレンのポリマー(a)に官能基(単数または複数)を含む単位としてシラン基(単数または複数)を含む単位(b)を共重合させるための加水分解性シラン基(単数または複数)を含むモノマー単位は、好ましくは下記式(I)の不飽和シラン化合物、または好ましくはモノマー単位であり、



式中、

R^1 は、エチレン性不飽和ヒドロカルビル基、ヒドロカルビルオキシ基または(メタ)アクリルオキシヒドロカルビル基であり、

R^2 は各々独立に脂肪族飽和ヒドロカルビル基であり、

同一でもまたは異なってもよいYは加水分解性有機基であり、かつ

qは0、1または2である。

【0079】

不飽和シラン化合物の特別な例には、 R^1 がビニル、アリル、イソプロペニル、ブテニル、シクロヘキサニルまたは(メタ)アクリルオキシプロピルであり；Yがメトキシ、エトキシ、ホルミルオキシ、アセトキシ、プロピオニルオキシ、またはアルキルもしくはアリールアミノ基であり；かつ R^2 が、存在する場合、メチル基、エチル基、プロピル基、デシル基またはフェニル基であるものがある。

【0080】

さらなる好適なシラン化合物、または好ましくはモノマーには、たとえば(メタ)アクリル-オキシプロピルトリメトキシシラン、(メタ)アクリルオキシプロピルトリエトキシシランおよびビニルトリアセトキシシラン、またはこれらの2つ以上の組み合わせがある。

【0081】

式(I)の単位の好ましいサブグループとして、下記式(II)の不飽和シラン化合物、または好ましくはモノマーがあり、

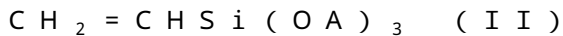
10

20

30

40

50



式中、Aは各々独立に1～8個の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するヒドロカルビル基である。

【0082】

式(II)の好ましいモノマー/化合物には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルビスメトキシエトキシシラン、ビニルトリエトキシシランがあり、ビニルトリメトキシシランが最も好ましい。

【0083】

ポリマー組成物中に、好ましくはエチレンのポリマー(a)中に存在するシラン基(単数または複数)を含む単位(b)(好ましくは、好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としてエチレンのポリマー(a)中に存在する)の量は、「決定法」に基づき下記のような「モノマー含量」に従い決定した場合、0.01～1.00mol%、好ましくは0.05～0.80mol%、一層好ましくは0.10～0.60mol%、一層好ましくは0.10～0.50mol%である。

【0084】

前記好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としてのシラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、エチレンおよび極性モノマー(単数または複数)と、モノマーとして共重合されることが好ましい。すなわち好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としての、下記または特許請求の範囲で定義されるシラン基(単数または複数)を含む単位(b)は、エチレンのポリマー(a)中に存在するモノマーの形態である。

【0085】

好ましくは任意の好ましい官能基(単数または複数)を含む単位としてのシラン基(単数または複数)を含む単位(b)を含む最も好ましい極性ポリマーは、アクリル酸メチルモノマー、および上記または特許請求の範囲で定義したようなシラン基(単数または複数)を含むモノマー、好ましくはビニルトリメトキシシランモノマーであるシラン基(単数または複数)を含むモノマーを有するエチレンのポリマーである。

【0086】

極性ポリマー、好ましくは本発明の光起電モジュールの物品の層エレメントの少なくとも1つの層の極性ポリマーは、無水マレイン酸(MAH)グラフト官能基(単数または複数)を含む単位が存在しない、すなわち含まない、好ましくはグラフト官能基(単数または複数)を含む単位が存在しないことが好ましい。

【0087】

物品、好ましくは本発明の層に好適な本発明の極性ポリマーは、たとえば商業的に入手することができるか、または化学文献に記載された公知の重合プロセスに従いもしくは準じて調製することができる。

【0088】

本発明のエチレンのポリマー(a)は、1種または複数種の開始剤(単数または複数)の存在下でフリーラジカル重合を用い、さらに任意にポリマーのMFRを制御するため連鎖移動剤(CTA: chain transfer agent)を用いて高圧(HP: high pressure)法で、1種または複数種の極性モノマー、好ましくは1種の極性モノマー、および好ましくは上記で定義したような前記シラン基(単数または複数)を含むモノマーとエチレンを重合させることにより製造されることが好ましい。HP反応器は、たとえば周知の管型反応器もしくはオートクレーブ反応器またはそれらを組み合わせたもの、好ましくは管型反応器であってもよい。高圧(HP)重合、および所望の最終用途に応じてポリオレフィンの他の特性をさらに合わせるためのプロセス条件の調整は、周知であり、文献に記載されており、当業者が容易に使用することができる。好適な重合温度は、400℃まで、好ましくは80～350℃の範囲であり、圧力は70MPa～、好ましくは100～400MPa、一層好ましくは100～350MPaの範囲である。高圧重合は、一般に100～400MPaの圧力、および80～350℃の温度で行われる。こうしたプロセスは周知で文献によく論じられおり、後に下記でさらに記載

10

20

30

40

50

する。

【0089】

極性モノマー（単数または複数）および任意の好ましい加水分解性シラン基（単数または複数）を含むモノマー（ならびに任意の他のモノマー（単数または複数））の組み込み、および前記（加水分解性）シラン基（単数または複数）を含む単位の所望の最終含量を得るために供給されるモノマーの制御は、周知のやり方で行うことができ、当業者の技術の範囲内である。

【0090】

高圧ラジカル重合によるエチレン（コ）ポリマーの製造のさらなる詳細は、とりわけ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 6 (1986), pp 383 - 410 and Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: 「Polyethylene: High-pressure」, R. Klimesch, D. Littmann and F. - O. Mahling pp. 7181 - 7184 に掲載されている。

10

【0091】

こうしたHP重合により、上記で定義したような極性モノマー（単数または複数）、および任意に、好ましくはシラン基（単数または複数）を含む単位（b）としてシラン基（単数または複数）を含むモノマーを有する、いわゆるエチレンの低密度ポリマー（LDPE: low density polymer of ethylene）が得られる。LDPEという用語は、ポリマー分野における周知の意味を有し、オレフィン重合触媒（配位触媒とも呼ばれる）の存在下で製造されたPEとLDPEを区別するため、異なる分枝構造などHPで製造されたポリエチレンの性質、すなわち典型的な特徴を説明するものである。LDPEという用語は、低密度ポリエチレンの略語であるけれども、この用語は、密度範囲を限定しない一方、低密度、中密度およびより高い密度を有するLDPE様のHPポリエチレンを包含するものと理解される。

20

【0092】

本発明の最も好ましい極性ポリマーは、アクリル酸メチルモノマーと、好ましい官能基（単数または複数）を含む単位としての、モノマーの形態の、好ましくはビニルトリメトキシシランモノマーの形態の、シラン基（単数または複数）を含む単位（b）とを有するエチレンのポリマーであって、高圧重合（HP）により製造されるポリマーである。

30

【0093】

最も好ましくは極性ポリマーは、アクリル酸メチルモノマー、および上記または特許請求の範囲で定義したような加水分解性シラン基（単数または複数）を含むモノマーを有するエチレンのターポリマーである。前記ターポリマーは、より高い圧力重合により製造されることが好ましい。

【0094】

典型的には、および好ましくはエチレンのポリマー（a）の密度は、 860 kg/m^3 より高い。好ましくはこうしたLDPEポリマーの密度は、「決定法」に基づき下記のようなISO 1872 - 2に従い 970 kg/m^3 より高くなく、好ましくは $920 \sim 960 \text{ kg/m}^3$ である。

40

【0095】

本発明の1つの好適な実施形態では、エチレンのポリマー（a）の密度は $930 \sim 957 \text{ kg/m}^3$ 、好適には $940 \sim 957 \text{ kg/m}^3$ である。

【0096】

ポリマー組成物の最終用途

光起電モジュール

本発明の好ましい物品は、少なくとも1つの光起電エレメントと、上記、下記または特許請求の範囲で定義したような本発明のポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなる

50

少なくとも1つの層を含む層エレメントとを含む光起電モジュールである。前記好ましい光起電モジュールの層エレメントは、単層エレメントでも、あるいは多層エレメントでもよい。

【0097】

1つの好ましい実施形態では、ポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなる、光起電モジュールの層エレメントの前記少なくとも1つの層は、積層単層エレメントまたは積層多層エレメントである。

【0098】

別の同等に好ましい実施形態では、ポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなる、光起電モジュールの層エレメントの前記少なくとも1つの層は、押出、任意に共押出の単層エレメントまたは多層エレメントである。

10

【0099】

ポリマー組成物を含む前記少なくとも1つの層は、光起電モジュールの封入エレメントの層であることが好ましい。一層好ましくは前記少なくとも1つの層は、光起電モジュールの封入エレメントの層であり、本発明のポリマー組成物からなる。

【0100】

本発明の前記少なくとも1つの層を含む封入エレメントは、フロント封入エレメントもしくはリヤ封入エレメントまたは両方であってもよい。

【0101】

本発明の前記少なくとも1つの層を含み、好ましくはそれらからなる封入エレメントは、最も好ましくは本発明のポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなるフロントおよび/またはリヤ封入単層エレメントである。本発明のポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなる前記フロントおよび/またはリヤ封入単層エレメントは、好ましくは隣接する層エレメントに押出されるもしくは積層されるか、または隣接する層エレメントの層(単数または複数)と共に押出される。

20

【0102】

最も好ましくは本発明の光起電モジュールは、フロントおよびリヤ封入エレメント、好ましくは本発明のポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなるフロント封入単層エレメントおよびリヤ封入単層エレメントを含む。

【0103】

好ましい封入単層または多層エレメントの厚さは、当業者に公知のように光起電モジュールの種類に応じて異なってもよい。好ましくは、封入単層または多層エレメントの厚さは、少なくとも100 μm 、一層好ましくは少なくとも150 μm 、なお一層好ましくは0.02 ~ 2 mm、一層好ましくは0.1 ~ 1 mm、一層好ましくは0.2 ~ 0.6 mm、最も好ましくは0.3 ~ 0.6 mmである。

30

【0104】

周知のように、本発明の光起電モジュールのエレメントおよび層構造は、モジュールの所望の種類によって異なってもよい。光起電モジュールは、リジッドでもあるいはフレキシブルでもよい。図1は、保護上面エレメント、たとえばガラスフロントシート(ガラスフロントカバー)、フロント封入エレメント(フロント封止材)、光起電セル(単数または複数)エレメント(単数または複数)(光起電セル+コネクタ)、リヤ封入エレメント(リヤ封止材)、バックシートエレメント、好ましくはバックシート多層エレメント、および任意にアルミニウムフレーム(ジャンクションボックスを含む)などの金属フレームのような保護カバーを含む本発明の1つの好ましい光起電モジュールを図示する。さらに、上記のエレメントは、単層エレメントでも、あるいは多層エレメントでもよい。好ましくは前記フロントまたはリヤ封入エレメントの少なくとも1つ、または、好ましくはフロント封入エレメントおよびリヤ封入エレメントの両方は、本発明のポリマー組成物を含み、好ましくはそれからなる少なくとも1つの層を含む。一層好ましくは、前記フロント封入エレメントまたはリヤ封入エレメントの少なくとも1つ、または、好ましくはフロント封入エレメントおよびリヤ封入エレメントの両方は、本発明のポリマー組成物を含み、好

40

50

ましくはそれからなる単層エレメントである。周知のように上記の光起電モジュールは、上述のエレメントに加えてさらなる層エレメント（単数または複数）を有してもよい。

【0105】

さらに層エレメントのいずれかは、多層エレメントであり、多層エレメントの層の接着を向上させるため先に上述したように接着層をさらに含んでもよい。接着層はさらに、異なるエレメントの間に存在してもよい。前述のように、本発明の少なくとも1つの層は、MAHグラフトしたエチレンのポリマー（a）を構成する任意の接着層を意味しない。しかしながら、本発明の光モジュールは、たとえば本発明の無水マレイン酸（MAH）グラフト組成物を含む接着層（単数または複数）をさらに含んでもよい。

【0106】

ガラスシート、光起電エレメント（単数または複数）、および本発明のポリマー組成物の少なくとも1つの層以外の層エレメントの任意のさらなる層（バックシートエレメントなど）の材料は、たとえば光起電モジュール分野において周知であり、市販されているか、または光起電モジュール分野の文献で公知の方法に従いまたは準じて製造することができる。

【0107】

本発明の光起電モジュールは、光起電モジュールの当該分野において周知のやり方で製造することができる。重合性層エレメントは、たとえば通常の押出機およびフィルム形成機器を用いて通常のやり方で押出、好ましくはキャストフィルム押出により製造することができる。任意の多層エレメント（単数または複数）および/または2つの層エレメントの間の任意の隣接する層（単数または複数）の層は、一部または全部を共押出しても、あるいは積層してもよい。

【0108】

光起電モジュールの異なるエレメントは典型的には、最終光起電モジュールを製造するため、通常的手段により一緒に組み立てられる。各エレメントは、そうした組み立てステップに別々に供してもよいし、あるいは、たとえば2つのエレメントは、当該技術分野において周知のように全部または一部が統合形態であってもよい。次いで異なるエレメント部分は、当該分野の通常の積層技術を用いた積層により一緒に結合してもよい。光起電モジュールの組み立ては、光起電モジュールの分野において周知である。

【0109】

決定法

本説明または実施例の部に他に記載がない限り、本文または実施例の部に明記したポリマー組成物、極性ポリマーの特性決定および/またはそれらの任意のサンプル調製には、以下の方法を使用した。

【0110】

メルトフローレート

メルトフローレート（MFR）はISO 1133に従い決定され、g/10min単位で表される。MFRは、ポリマーの流動性、よって加工性の指標である。メルトフローレートが高いほど、ポリマーの粘度は低くなる。ポリエチレンのMFRは、190で決定される。MFRは、2.16kg（MFR₂）または5kg（MFR₅）など異なる負荷で決定してもよい。

【0111】

密度

低密度ポリエチレン（LDPE）：ポリマーの密度は、ISO 1183-2に従い測定した。サンプル調製は、ISO 1872-2 表3Q（圧縮成形）に従い実行した。

【0112】

分子量、分子量分布（Mn、Mw、MWD）-GPC

屈折率（RI）、オンライン4キャピラリーブリッジ式粘度計（PL-BV 400-HT）、および角度15°および90°のデュアル光散乱検出器（PL-LS 15/90光散乱検出器）を備えたPL 220（アジレント（Agilent））GPCを使用

10

20

30

40

50

した。固定相としてアジレント製の3×Olexisおよび1×Olexisガードカラムと、1 mL/minの一定の流速の160 の移動相として1, 2, 4-トリクロロベンゼン(TCB、250 mg/Lの2, 6-ジtertブチル-4-メチル-フェノールで安定化)とを使用した。解析ごとに200 μLのサンプル溶液を注入した。サンプルはすべて、8.0~12.0 mgのポリマーを10 mL(160 で)の安定化TCB(移動相と同じ)にPPについて2.5時間、またはPEについて3時間、緩やかに振盪しながら160 で溶解させることにより調製した。160 でのポリマー溶液の注入濃度(c_{160})は、以下のように決定した。

【0113】

【数1】

10

$$c_{160^{\circ}\text{C}} = \frac{w_{25}}{V_{25}} * 0,8772$$

ただし、 w_{25} (ポリマー重量)および V_{25} (25 でのTCBの体積)。

【0114】

対応する検出器定数のほか、検出器間の遅れ容量は、132900 g/molのモル質量および0.4789 dl/gの粘度を有する分子量分布の狭いPS標準(MWD=1.01)を用いて決定した。TCBに使用したPS標準の対応する dn/dc は、0.053 cm³/gである。計算は、Cirrus Multi-Offline SEC-Software Version 3.2(アジレント)を用いて行った。

20

【0115】

各溶出スライスにおけるモル質量は、光散乱角15°を用いて計算した。データ収集、データ処理および計算は、Cirrus Multi SEC-Software Version 3.2を用いて行った。分子量は、フィールド「sample calculation options subfield slice MW data from」におけるCirrusソフトウェアのオプション「use LS 15 angle」を用いて計算した。分子量の決定に使用した dn/dc は、RI検出器の検出器定数、サンプルの濃度 c および解析したサンプルの検出器応答の面積から計算した。

【0116】

各スライスにおけるこの分子量は、C. Jackson and H. G. Barth (C. Jackson and H. G. Barth, 「Molecular Weight Sensitive Detectors」 in: Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C. - S. Wu, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2004, p. 103)に記載されているようなやり方で低角度にて計算される。得られたLS検出器またはRI検出器のシグナルがそれぞれ弱くなった低および高分子領域では、線形近似を使用して溶出体積を対応する分子量に相関させた。サンプルに応じて線形近似の領域を調整した。

30

【0117】

分子量平均(M_z 、 M_w および M_n)、分子量分布(MWD)、および多分散度、 PDI (polydispersity index) = M_w / M_n (M_n は数平均分子量、 M_w は重量平均分子量である)で表されるその広がり、以下の式を用いてISO 16014-4:2003およびASTM D 6474-99に従いゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC: Gel Permeation Chromatography)により決定した。

40

【0118】

【数 2】

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum (A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum (A_i/M_i)} \quad (3)$$

10

溶出体積の間隔 V_i が一定の場合、 A_i および M_i は、GPC-LS により決定されるクロマトグラフのピークのスライス面積およびポリオレフィン分子量 (MW) である。

【0119】

モノマー含量：

ポリマー中に存在する極性モノマーの含量 (wt % および mol %) およびポリマー組成物中 (好ましくはポリマー中に) に存在するシラン基 (単数または複数) を含む単位 (好ましくはモノマー) の含量 (wt % および mol %)：

この文脈において上記または下記に示したポリマー組成物またはポリマーのモノマー含量の定量には、定量核磁気共鳴 (NMR: nuclear-magnetic resonance) 分光法を使用した。

20

【0120】

定量 ^1H NMR スペクトルは、400.15 MHz で作動する Bruker Advance III 400 NMR スペクトロメーターを用いて溶液状態で記録した。スペクトルはすべて、全空気に対して窒素ガスを用いて 100 で標準的な 5 mm の広帯域インバースプローブヘッドを使用して記録した。約 200 mg の材料を、安定剤としてジ第三級ブチルヒドロキシルエン (BHT: *tert*-butyl hydroxytoluene) (CAS 128-37-0) を用いて 1, 2-テトラクロロエタン- d_2 (TCE- d_2) に溶解させた。標準的なシングルパルス励起を、30° パルス、3 s の待ち時間を利用し、サンプル回転なしで使用した。2 回のダミーキャンを用いて 1 スペクトルあたり合計 16 トランジエント (transient) を取得した。約 20 ppm のスペクトル窓に相当した 60 μs のドエルタイム (dwell time) で 1 FID あたり合計 32 k のデータポイントを集めた。次いで FID を 64 k のデータポイントにゼロフィリングし、指数窓関数に 0.3 Hz の線幅増大を適用した。この設定は、主に同じポリマー中に存在するアクリル酸メチルおよびビニルトリメチルシロキサンとの重合に起因する定量シグナルの分解能のため選択した。

30

【0121】

定量 ^1H NMR スペクトルは、特注のスペクトル解析自動化プログラムを用いて処理、積分を行い、定量特性を決定した。化学シフトはすべて、5.95 ppm の残留プロトン化溶媒のシグナルを内部標準とした。

40

【0122】

様々なモノマー配列においてビニルアシテート (VA: vinyl acetate)、アクリル酸メチル (MA: methyl acrylate)、アクリル酸ブチル (BA: butyl acrylate) およびビニルトリメチルシロキサン (VTMS: vinyl trimethyl siloxane) が存在する場合、それらの組み込みに起因する特徴的なシグナルが観察された (Randell 89)。モノマー含量はすべて、ポリマー中に存在するすべての他のモノマーに関して計算した。

【0123】

ビニルアシテート (VA) の組み込みは、モノマーあたりの報告される核の数を説明する、*VA 部位に帰属される 4.84 ppm のシグナルの積分値を用い、BHT が存在

50

する場合、B H Tに由来するO Hプロトンの重なりを補正して定量した：

$$V A = (I * V A - (I A r B H T) / 2) / 1$$

【 0 1 2 4 】

アクリル酸メチル (M A) の組み込みは、モノマーあたりの報告される核の数を説明する、1 M A 部位に帰属される 3 . 6 5 p p m のシグナルの積分値を用いて定量した：

$$M A = I _ { 1 M A } / 3$$

【 0 1 2 5 】

アクリル酸ブチル (B A) の組み込みは、モノマーあたりの報告される核の数を説明する、4 B A 部位に帰属される 4 . 0 8 p p m のシグナルの積分値を用いて定量した：

$$B A = I _ { 4 B A } / 2$$

【 0 1 2 6 】

ビニルトリメチルシロキサンの組み込みは、モノマーあたりの報告される核の数を説明する、1 V T M S 部位に帰属される 3 . 5 6 p p m のシグナルの積分値を用いて定量した：

$$V T M S = I _ { 1 V T M S } / 9$$

【 0 1 2 7 】

安定剤としての B H T の追加使用に起因する特徴的なシグナルが観察された。B H T 含量は、分子あたりの報告される核の数を説明する、A r B H T 部位に帰属される 6 . 9 3 p p m のシグナルの積分値を用いて定量した：

$$B H T = I A r B H T / 2$$

【 0 1 2 8 】

エチレンモノマー含量は、0 . 0 0 ~ 3 . 0 0 p p m のバルク脂肪族 (バルク) シグナルの積分値を用いて定量した。この積分値は、単離されたビニルアセテートの組み込み由来の 1 V A (3) 部位および V A (2) 部位、単離されたアクリル酸メチルの組み込み由来の * M A 部位および M A 部位、単離されたアクリル酸ブチルの組み込み由来の 1 B A (3) 部位、2 B A (2) 部位、3 B A (2) 部位、* B A (1) 部位および B A (2) 部位、単離されたビニルシランの組み込み由来の * V T M S 部位および V T M S 部位、および B H T 由来の脂肪族部位のほか、ポリエチレン配列由来の部位を含んでいてもよい。総エチレンモノマー含量は、バルク積分値と観察されたモノマー配列および B H T の補正とに基づき計算した：

$$E = (1 / 4) * [I _ { バルク } - 5 * V A - 3 * M A - 1 0 * B A - 3 * V T M S - 2 1 * B H T]$$

【 0 1 2 9 】

バルクシグナルにおけるシグナルの半分はエチレンを表し、モノマーを表さないこと、および結合分枝部位を含まない2つの飽和鎖末端 (S) を補正できないためわずかな誤差が生じることに留意されたい。

【 0 1 3 0 】

ポリマー中のあるモノマー (M) の総モル分率は、下記のように計算した：

$$f M = M / (E + V A + M A + B A + V T M S)$$

【 0 1 3 1 】

あるモノマー (M) のモルパーセント単位の総モノマー組み込み率は、標準的なやり方でモル分率から計算した：

$$M [m o l \%] = 1 0 0 * f M$$

【 0 1 3 2 】

あるモノマー (M) の重量パーセント単位の総モノマー組み込み率は、標準的なやり方でモル分率およびモノマーの分子量 (M W) から計算した：

$$M [w t \%] = 1 0 0 * (f M * M W) / ((f V A * 8 6 . 0 9) + (f M A * 8 6 . 0 9) + (f B A * 1 2 8 . 1 7) + (f V T M S * 1 4 8 . 2 3) + ((1 - f V A - f M A - f B A - f V T M S) * 2 8 . 0 5))$$

【 0 1 3 3 】

10

20

30

40

50

r a n d a l l 8 9

J . R a n d a l l , M a c r o m o l . S c i . , R e v . M a c r o m o l . C h e m . P h y s . 1 9 8 9 , C 2 9 , 2 0 1 .

【 0 1 3 4 】

他の特定の化学種由来の特徴的なシグナルが観察される場合、定量および/または補正の論理を、具体的に記載された化学種に使用される論理に同様のやり方で拡張してもよい。すなわち、特徴的なシグナルを同定し、特定のシグナル（単数または複数）の積分により定量し、報告された核の数を決定し、バルク積分値および関連する計算結果を補正する。このプロセスは対象の特定の化学種に特有のものであるが、このアプローチは、ポリマーの定量NMR分光法の基本原理に基づくものであり、よって当業者により必要に応じて実行され得る。

10

【 0 1 3 5 】

接着：

フィルムサンプルの調製：

接着測定のため、50 mm幅および0.45 mm厚さの寸法を有する試験ポリマー組成物（発明例および比較例の）のテープ（フィルム）を、Collin teach-line E 20 T押出機で押出した。テープは、以下の設定温度：150 / 150 / 150 および50 rpmを用いて製造した。

【 0 1 3 6 】

接着測定：

接着測定のため、0.45 mmの厚さを有する試験サンプルの、得られた押出フィルムを使用した。接着強度は、標準的な窓ガラス上で測定した。接着サンプルを、接着試験測定のためガラスとフィルムとの間にテフロン（登録商標）片を有するガラス板（寸法30 × 300 × 4 mm（幅 × 長さ × 厚さ））上への2つのフィルムの積層により調製した。積層前に2つのフィルムの上面にさらにバックシートを配置した。積層は、完全自動のPVモジュールラミネーターP.Energy L036 LABを用いて15分間150、および800 mbarの圧力で行った。積層後、剥離強度測定のため15 mmの幅を有するサンプルガラスから検体をスライスした。接着は、90°の剥離角および100 mm/minの剥離速度を有するAlwetron TCT 25引張試験機で測定した。

20

【 0 1 3 7 】

透過率

フィルムサンプルの調製：

透過率測定のため、50 mm幅および0.45 mm厚さの寸法を有する試験ポリマー組成物（発明例および比較例の）のテープ（フィルム）を、Collin teach-line E 20 T押出機で押出した。テープは、以下の設定温度：150 / 150 / 150 および50 rpmを用いて製造した。

30

【 0 1 3 8 】

透過率測定：

400 nm ~ 1150 nmの透過率を、150 mm積分球を備えたPerkin Elmer Lambda 900 UV/VIS/NIRスペクトロメーターを用いて記録した。400 nm ~ 1150 nmの太陽加重透過率は、IEC 60904-3に示された基準スペクトル光子照度（reference spectral photon irradiance）を用い、規格案IEC 82 / 666 / NPに従い式1を用いて計算した。

40

【 0 1 3 9 】

透過率は、散乱透過率および平行透過率（直接）を含む、サンプルを通過する光の総量と見ることができる。

【 0 1 4 0 】

引張弾性率、ASTM D 882 - A

フィルムサンプルの調製：

50

引張弾性率測定のため、50 mm幅および0.45 mm厚さの寸法を有する試験ポリマー組成物（発明例および比較例の）のテープ（フィルム）を、Collin teach-line E 20 T押出機で押出した。テープは、以下の設定温度：150 / 150 / 150 および50 rpmを用いて製造した。

【0141】

引張弾性率の測定：ASTM D 882 - Aに従い測定した。試験速度は5 mm / minである。試験温度は23 である。フィルムの幅は25 mmであった。

【0142】

屈折率（RI）

フィルムサンプルの調製：

10

RI測定のため、50 mm幅および0.45 mm厚さの寸法を有する試験ポリマー組成物（発明例および比較例の）のテープ（フィルム）を、Collin teach-line E 20 T押出機で押出した。テープは、以下の設定温度：150 / 150 / 150 および50 rpmを用いて製造した。

【0143】

RI測定

装置：Anton Paar Abbemat 屈折計

条件：

- ・ 波長：589, 3 nm
- ・ フィルムごとに3測定
- ・ 温度範囲：10 刻みで10 ~ 70

20

【0144】

レオロジー特性：

動的剪断測定（周波数掃引測定）

この文脈で上記または下記に示したポリマー組成物またはポリマーの溶融体の、動的剪断測定による特性評価は、ISO規格6721 - 1および6721 - 10に従う。測定は、25 mm平行プレートジオメトリを備えたAnton Paar MCR 501 応力制御型回転レオメーターで行った。窒素雰囲気を用い、歪みを線形粘弾性領域内に設定して圧縮成形板上で測定を実施した。振動剪断試験は、0.01 ~ 600 rad / sの周波数範囲を適用し、1.3 mmのギャップを設定して190 で行った。

30

【0145】

動的剪断実験ではプローブは、正弦波的に変化する剪断歪みまたは剪断応力（それぞれ歪みおよび応力制御モード）で均一な変形を受ける。制御歪み実験では、プローブは、下記

$$(\gamma(t)) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

により表すことができる正弦波歪みを受ける。

印加される歪みが線形粘弾性領域内であれば、得られる正弦波応力応答は、下記

$$(\sigma(t)) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

により与えられ

ここで、

40

γ_0 および σ_0 はそれぞれ応力振幅および歪み振幅であり、

ω は角周波数であり、

δ は、位相差（印加歪みと応力応答との間の損失角）であり、

t は時間である。

【0146】

動的試験の結果は典型的には、いくつかの異なるレオロジー関数、すなわち以下の通り表すことができる剪断貯蔵弾性率 G' 、剪断損失弾性率 G'' 、複素剪断弾性率 G^* 、複素剪断粘度 η^* 、動的剪断粘度 η' 、複素剪断粘度の異相成分 η'' および損失正接 $\tan \delta$ によって表される：

【0147】

50

【数 3】

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$G^* = G' + iG'' \text{ [Pa]} \quad (5)$$

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \text{ [Pa.s]} \quad (6)$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (7)$$

$$\eta'' = \frac{G'}{\omega} \text{ [Pa.s]} \quad (8)$$

10

【0148】

20

上述のレオロジー関数以外に、いわゆる弾性指標 $E I(x)$ など他のレオロジーパラメーターも決定することができる。弾性指標 $E I(x)$ は、 $x \text{ kPa}$ の損失弾性率 G'' の値に対して決定される貯蔵弾性率 G' の値であり、式(9)で記載することができる。

$E I(x) = (G'' = x \text{ kPa})$ に対する $G' \text{ [Pa]}$ (9)

【0149】

たとえば、 $E I(5 \text{ kPa})$ は、 5 kPa と等しい G'' の値に対して決定される貯蔵弾性率 G' の値により (the) 定義される。

【0150】

剪断減粘指数 ($SHI_{0.05/300}$) は、周波数 0.05 rad/s および 300 rad/s で測定された2つの粘度の比、 $\mu_{0.05} / \mu_{300}$ と定義される。

30

【0151】

参考文献：

[1] 「Rheological characterization of polyethylene fractions」Heino, E.L., Lehtinen, A., Tanner J., Seppala, J., Neste Oy, Porvoo, Finland, Theor. Appl. Rheol., Proc. Int. Congr. Rheol., 11th (1992), 1, 360-362

[2] 「The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene」, Heino, E.L., Borealis Polymers Oy, Porvoo, Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society, 1995.)

40

[3] Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers, Pure & Appl. Chem., Vol. 70, No. 3, pp. 701-754, 1998.

【0152】

透水性

フィルムサンプルの調製

40 mm 幅および 0.45 mm 厚さの寸法を有する試験ポリマー組成物 (発明例および

50

比較例の)のテープ(フィルム)を、b a t t e n f i e l d 6 0 押出機のキャストフィルム押出ラインで押出した。テープは、1 1 2 r p mで以下の設定温度：5 0 / 1 2 0 / 1 3 0 を用いて製造した。

【0 1 5 3】

透水性の測定：規格 I S O 1 5 1 0 6 - 3 : 2 0 0 3 に従い測定した。

装置：M o c c o n A q u a t r a n

温度：3 8 ± 0 . 3 。

相对湿度：0 / 1 0 0 %

サンプル面積：5 c m ²

【0 1 5 4】

体積抵抗率

相对湿度 (R H) < 5 % で 4 8 時間乾燥状態調節後、2 0 でテープサンプルから I E C 6 0 0 9 3 に従い測定した。

【実施例】

【0 1 5 5】

実施例の調製

本発明の実施例 1、実施例 2 および実施例 3 ならびに比較例 1 のポリマーの重合：

本発明のポリマーおよび比較ポリマーは、通常のパルオキシド開始剤 (i n i t i a t i o r) を用いて通常のやり方にて高圧管型反応器で製造した。エチレンモノマー、表 1 に示した極性モノマー、およびビニルトリメトキシシラン (V T M S) モノマー (シラン基 (単数または複数) を含むモノマー (b)) を、通常のやり方で反応器系に加えた。C T A を使用して当業者に周知のように M F R を調節した。

【0 1 5 6】

ビニルトリメトキシシラン単位、V T M S (= シラン基 (単数または複数) を含む単位) の量、M A の量および M F R ₂ を表 2 に示す。

【0 1 5 7】

下記表の特性は、反応器から得られたポリマー、または下記に示すようなポリマーのフィルムサンプルから測定した。

【0 1 5 8】

10

20

【表 1】

表1:本発明の実施例および比較例の処理条件および製品特性

試験ポリマー	本発明の 実施例1	本発明の 実施例2	本発明の 実施例3	比較例1
重合条件				
圧力、MPa	250	250	250	250
最大温度	285	285	285	285
反応器から得られたポリマー の特性				
MFR _{2, 16} , g/10 min	16	20	18	7
アクリレート含量、mol%	MA 8.0	MA 9.8	MA 10.4	BA 4.4
溶融温度、℃	89	86	85	96
VTMS含量、mol%	0.23	0.23	0.45	0.35
密度、kg/m ³	945	951	955	927
Mw*	93 000	98 000	96 350	86 000
MWD*	5.1	6.9	4.6	5.1
ポリマーのフィルムサンプルか ら測定された特性				
引張弾性率MD、MPa	20.8	14.1	11.1	—
引張弾性率TD、MPa	19.3	12.8	9.8	—
体積抵抗率、20℃のΩ・cm	2, 24E+16	9, 36E+15	9, 93E+15	

* MwおよびMWDは、製造から1週間後に測定した

【0159】

上記の表1において、MAは、ポリマー中に存在するアクリル酸メチルモノマーの含量を示し、BAは、ポリマー中に存在するアクリル酸ブチルモノマーの含量をそれぞれ示す。VTMS含量は、ポリマー中に存在するビニルトリメトキシシランの含量を示す。

【0160】

【表 2】

表2:試験ポリマーのフィルムサンプルから測定された透過率特性

ポリマーのフィルムサンプル	透過度(%)
比較例1	88.1
本発明の実施例1	88.5
本発明の実施例2	88.8
本発明の実施例3	88.9

【0161】

MFRの上昇からわかるように、本発明の実施例のポリマーのコモノマー含量が高くなると、透過度も高くなる。

【 0 1 6 2 】

【表 3】

表3:10～70℃の温度範囲内の屈折率の差

温度、℃	10	20	30	40	50	60	70
ポリマーの試験 フィルムサンプル	屈折率(RI)						
比較例2	1, 4892	1, 4847	1, 4800	1, 4735	1, 4664	1, 4600	1, 4540
本発明の実施例1	1, 498	1, 494	1, 490	1, 485	1, 479	1, 473	1, 468
本発明の実施例2	1, 495	1, 492	1, 487	1, 482	1, 476	1, 471	1, 465

10

【 0 1 6 3 】

比較例 2 : 33 wt % の酢酸ビニル含量および 40 g / 10 min の MFR₂ を有するエチレン酢酸ビニル (EVA) 基準コポリマー。

RI は、温度 10 、 20 、 30 、 40 、 50 、 60 および 70 で試験フィルムサンプルから測定した。10～70 の温度範囲内の本発明の実施例のポリマーの屈折率の差は、比較例 2 のそれより明らかに小さい。

20

【 0 1 6 4 】

本発明の実施例のポリマーの RI はまた、EVA の RI より高い。

【 0 1 6 5 】

【表 4】

表4:水透過度

試験フィルムポリマー	RH*	透過度
	%	mg-mm/[m ² -day]
本発明の実施例2	0/100	13706
本発明の実施例1	0/100	11391
比較例2	0/100	21603

30

*相対湿度

【 0 1 6 6 】

保存安定性：

下記の保存安定性の測定結果およびレオロジーデータは、反応器から得られた本発明の実施例 3 および本発明の実施例 4 のポリマーから決定した。

【 0 1 6 7 】

本発明の実施例 4 は、12.3 mol % の MA 含量、0.48 mol % のシラン含量、34 g / 10 min の MFR₂、密度 960 kg / m³ および 81 の Tm を得る公知のやり方で重合条件を調節して本発明の実施例 1～3 のように製造した。本発明の実施例 4 のポリマーの体積抵抗率は、20 で 2, 59 E + 15 ・cm であった。本発明の実施例 4 のポリマーは、通常の酸化防止剤 (CAS 番号 32687-78-8) および UV 安定ヒンダードアミン化合物 (CAS 番号 71878-19-8、70624-18-9 (米国における))、と通常の量で配合し、配合したポリマー組成物から接着試験用のフィルムサンプルを作製した。

40

【 0 1 6 8 】

試験例ポリマーについて、製造後 14 週の期間保存安定性を解析した。トリプル検出器

50

(R I - 粘度計 - 光散乱、または決定法に基づき定義されるような) を用いた G P C にて M n 値、 M w 値および M z 値ならびに多分散度を、湿度 2 0 % および温度 2 2 で測定し、下記に示す。表 5 はそれぞれ、 1 4 週の期間の本発明の実施例 4 および本発明の実施例 3 のポリマーの G P C 解析を示す。表 5 から、 1 4 週以内の M n、 M w および M z に大きな差がないことが示される。

【 0 1 6 9 】

【表 5】

表5:GPC解析

	製造後の週数	Mn	Mw	Mz
本発明の実施例4	1	18676	101609	1166050
	2	18777	96632	728317
	3	19500	113000	2320000
	4	18800	109000	2048000
	7	19300	92000	937000
	10	19100	96000	1055000
	14	19400	97000	1045000
RSTD (%)		3. 7	6. 1	28. 6

10

20

【 0 1 7 0 】

【表 6】

表6:試験ポリマーのレオロジーデータ

ポリマーサンプル／測定時間 ポリマーが反応器から得られてから	$\eta_{0.05\text{rad/s}}$ [Pa. s]	$\eta_{300\text{rad/s}}$ [Pa. s]	SHI (0.05/300)
本発明の実施例3	2269	147	15, 43
本発明の実施例4	1888	105	17, 98
比較例1	3793	208, 00	18, 23

30

【 0 1 7 1 】

【表 7】

表7:本発明の実施例3のレオロジー解析を用いて示した保存安定性

試験ポリマー／測定時間 ポリマーが反応器から 得られてから	$\eta_{0.05\text{rad/s}}$ [Pa. s]	$\eta_{300\text{rad/s}}$ [Pa. s]	SHI (0.05/300)	MFR ₂ g/10min	G' 5 kPa
反応器から得られた後の 本発明の実施例3	2269	147	15, 43	17, 67	2610
本発明の実施例3 1週	2712	148	18, 32	18, 01	
本発明の実施例3 2週	2429	147	16, 52	17, 79	
本発明の実施例3 3週	2326	146	15, 93	18, 21	
本発明の実施例3 4週	2332	147	15, 86	17, 47	
本発明の実施例3 7週	2368	138	17, 15	18, 03	
本発明の実施例3 9週	2465	147	16, 76	16, 74	
本発明の実施例3 11週	2507	149	16, 82	16, 87	
本発明の実施例3 14週	2668	148, 00	18, 02	16, 65	

10

20

30

【 0 1 7 2 】

【表 8】

表8:本発明の実施例4のレオロジー解析を用いて示した保存安定性

試験ポリマー／測定時間 ポリマーが反応器から得られてから	$\eta_{0.05\text{rad/s}}$ [Pa. s]	$\eta_{300\text{rad/s}}$ [Pa. s]	SHI (0.05/300)	MFR g/10min
反応器から得られた後の本発明の 実施例4	1888	105	17, 98	34, 31
本発明の実施例4 1週	1489	102	14, 54	33, 51
本発明の実施例4 2週	1704	95	17, 93	32, 17
本発明の実施例4 3週	1718	102	16, 81	33, 37
本発明の実施例4 4週	1391	100	13, 92	33, 22
本発明の実施例4 7週	1458	98	14, 95	33, 3
本発明の実施例4 8週	1379	108	12, 76	29, 65
本発明の実施例4 11週	1434	103	13, 92	29, 41
本発明の実施例4 14週	1670	107, 00	15, 60	30, 4

10

20

30

【0173】

【表 9】

表9:試験ポリマーのフィルムサンプルの接着特性

ポリマー	本発明の実施例1	本発明の実施例2	本発明の実施例3	比較例4
接着	>150	>150	>150	<50

40

【0174】

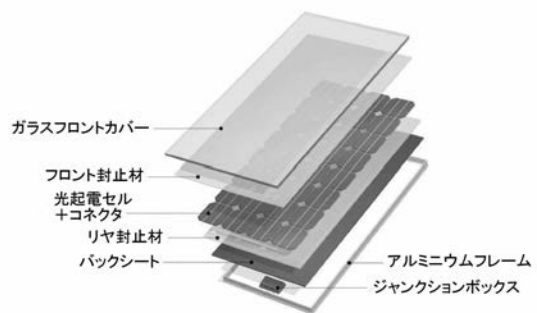
比較例4は、0.35mol%のシラン(VTMSモノマー単位由来の)含量および1g/10minのMFR₂を有するエチレンシランコポリマーである市販の基準物質である。

【0175】

上記の結果から分かるように、本発明の実施例は、非極性エチレンシランコポリマーと比較して優れた接着特性を有する。

50

【 図 1 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/071020

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08L23/08 H01L31/048
ADD.

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)

C08L H01L

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 144 301 A1 (BOREALIS AG [AT]) 13 January 2010 (2010-01-13) claims 1-14 page 8; example Terpolymer 1 and 2; table 1 paragraphs [0001] - [0006], [0031] - [0039] -----	1-20
X	US 2010/126557 A1 (CHOU RICHARD T [US]) 27 May 2010 (2010-05-27) claim 1 paragraphs [0029], [0050] -----	1-20
X	US 2013/167911 A1 (IKENAGA SHIGENOBU [JP] ET AL) 4 July 2013 (2013-07-04) claim 1 paragraphs [0017] - [0019], [0070], [0071], [0145], [0153] - [0155] -----	1-20
-/-		

☒ 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

3 November 2015

Date of mailing of the international search report

16/11/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lippert, Sigrid

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/EP2015/071020

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 862 496 A1 (BOREALIS TECH OY [FI]) 5 December 2007 (2007-12-05) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/071020

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 2144301	A1	13-01-2010	CN	102067331 A	18-05-2011
			EP	2144301 A1	13-01-2010
			EP	2660877 A2	06-11-2013
			ES	2436113 T3	27-12-2013
			KR	20110030459 A	23-03-2011
			KR	20120134143 A	11-12-2012
			US	2011126887 A1	02-06-2011
			WO	2010003503 A1	14-01-2010

US 2010126557	A1	27-05-2010	CN	102272221 A	07-12-2011
			EP	2350184 A1	03-08-2011
			JP	2012510167 A	26-04-2012
			KR	20110088592 A	03-08-2011
			US	2010126557 A1	27-05-2010
			WO	2010060064 A1	27-05-2010

US 2013167911	A1	04-07-2013	CN	103140940 A	05-06-2013
			EP	2626911 A1	14-08-2013
			JP	5016153 B2	05-09-2012
			JP	2012238857 A	06-12-2012
			KR	20130110180 A	08-10-2013
			TW	201221572 A	01-06-2012
			US	2013167911 A1	04-07-2013
			WO	2012046456 A1	12-04-2012

EP 1862496	A1	05-12-2007	AU	2007267443 A1	06-12-2007
			BR	P10711876 A2	10-01-2012
			CN	101448886 A	03-06-2009
			DK	1862496 T3	11-02-2013
			EA	200802232 A1	28-04-2009
			EP	1862496 A1	05-12-2007
			KR	20090015945 A	12-02-2009
			US	2011178221 A1	21-07-2011
			WO	2007137711 A1	06-12-2007
			ZA	200809449 A	26-08-2009

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 コスタ フランシス

オーストリア国 エー - 4 0 4 0 リンツ フレーラーヴェグ 3 9 トップ 8 / 4

(72)発明者 フェルヘウレ バート

ベルギー国 ビー - 2 6 2 7 スヘレ フランス クレーテンラーン 5

(72)発明者 ビエル タニヤ

オーストリア国 エー - 4 0 3 0 リンツ アンドロメダシュトラッセ 2 6

(72)発明者 スルタン ベルト - オーケ

スウェーデン国 エス - 4 4 4 4 2 ステヌングスンド ソバッケヴェーゲン 1 6

(72)発明者 ブローダーズ ベルト

ベルギー国 ビー - 3 5 8 0 ベリンゲン フリールベスストラート 4

(72)発明者 ヘルストレーム シュテファン

スウェーデン国 エス - 4 4 2 4 2 クングエルヴ オルセレーズガタン 4 0

(72)発明者 パーリクヴィスト マティアス

スウェーデン国 エス - 4 1 6 7 4 ヨーテボリ ウルヴェリデン 1 3

(72)発明者 ガルガリ ギリッシュ スレシュ

オーストリア国 4 0 4 0 リンツ フェルディナンド マークルシュトラッセ 1 5 / 5

F ターム(参考) 4J002 BB071 FD010 GQ00

4J100 AA02P AL03Q AP16R BA77R CA04 CA05 DA01 DA04 DA11 DA43

DA49 DA57 JA43

5F151 JA03 JA04 JA05 JA09