

(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
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/142106 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 5/29* (2006.01)
C07C 251/16 (2006.01) *H01L 31/042* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056281
- (22) 国際出願日: 2014年3月11日(11.03.2014)
- (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 2013-049370 2013年3月12日(12.03.2013) JP
特願 2014-008327 2014年1月21日(21.01.2014) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 牧野 雅臣(MAKINO Masaomi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 上平 茂生(UEHIRA Shigeki); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 福田 誠(FUKUDA Makoto); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 水村 理俊(MIZUMURA Masatoshi); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 小川 倫弘(OGAWA Michihiro); 〒4188666 静岡県

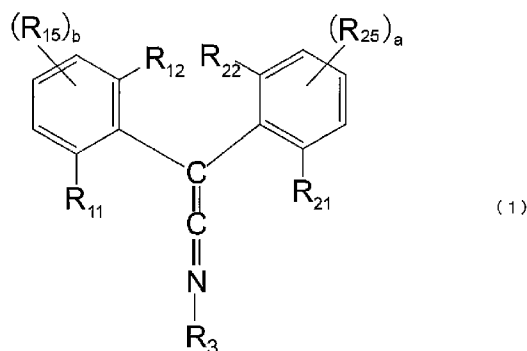
富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: KETENIMINE COMPOUND, POLYESTER FILM, BACK SHEET FOR SOLAR CELL MODULE, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: ケテンイミン化合物、ポリエステルフィルム、太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュール



(57) Abstract: A polyester resin composition containing: a ketenimine compound represented by general formula (1); and a polyester; the composition having high hydrolysis resistance and suppressing yellowing. At least one among R_{11} , R_{12} , R_{21} , and R_{22} represents an optionally substituted alkyl group, aryl group, alkoxy group, or aryloxy group; R_{15} and R_{25} represent an optionally substituted alkyl group, aryl group, alkoxy group, or aryloxy group; R_3 represents an optionally substituted alkyl group or aryl group; and a and b represent integers of 0-3.

(57) 要約: 下記一般式(1)で表されるケテンイミン化合物とポリエステルを含むポリエステル樹脂組成物は、耐加水分解性が高く、黄着色が抑制されている。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、置換基を有してもよいアルキル基、アリール基、アルコキシ基またはアリールオキシ基を表し、 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基またはアリール基を表し、 a および b は0~3の整数を表す。



WO 2014/142106 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

— 補正された請求の範囲 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

ケテンイミン化合物、ポリエステルフィルム、太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、ケテンイミン化合物、ポリエステルフィルム、太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池モジュールは、一般に、太陽光が入射する受光面側からガラスまたはフロントシート／透明な充填材料（封止材）／太陽電池素子／封止材／バックシートがこの順に積層された構造を有している。太陽電池素子は一般にEVA（エチレン酢酸ビニル共重合体）等の樹脂（封止材）で包埋され、さらにこの上に太陽電池用保護シートが貼り付けられた構造を有する。太陽電池用保護シートの中でも特に最外層に配置される太陽電池モジュール用バックシートは、太陽電池素子を保護する働きをする。太陽電池モジュールが屋体に設置された場合、バックシートは、風雨に曝されたり、高温多湿環境下に長期間置かれたりすることが想定されるため、優れた耐候性が求められる。

[0003] 太陽電池モジュール用バックシートには、従来、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレート（以下、PET）フィルムが使用されている。ポリエステルフィルムは、優れた耐熱性、機械特性及び耐薬品性などを有しているため、太陽電池モジュール用バックシートに好ましく用いられている。しかし、これらのフィルムは、耐加水分解性に乏しいため、加水分解により分子量が低下し、脆化が進行して機械的性質が低下してしまうため、太陽電池用のバックシートとして長期間に渡り実用的な強度を保持することができなかった。

[0004] そこで、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を高めるために、特許文献

1 および 2 では、ポリエステルフィルムにケテンイミン化合物を末端封止剤として添加することが提案されている。ここでは、ケテンイミン化合物は、ポリエステルの末端カルボキシル基と反応することで、ポリエステルの加水分解を抑制する働きをする。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許 3 6 9 2 7 4 5 号公報

特許文献2：特開平 1 0 - 1 3 0 4 8 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 および 2 で提案されているように、ポリエステルフィルムにケテンイミン化合物を含有させることにより、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を向上させることはできる。しかしながら、ケテンイミン化合物をポリエステルフィルムに含有させると、ポリエステルフィルムが黄色く着色するということが、本発明者らの検討により明らかとなった。このようなポリエステルフィルムを太陽電池モジュールのバックシートとして用いた場合、バックシートの光反射率が低減し、太陽電池モジュールの発電効率を下げてしまうため問題となる。

また、着色したポリエステルフィルムを太陽電池モジュールのバックシートとして用いた場合、太陽電池モジュール全体の意匠性を悪化させてしまうという問題があった。

[0007] そこで、本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、耐加水分解性を向上させることに加え、黄着色が低減されたポリエステルフィルムを提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

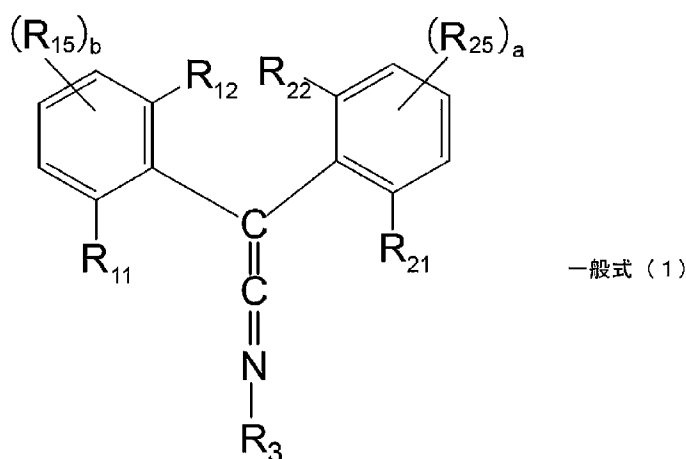
[0008] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、特定の構造を有するケテンイミン化合物を用いるより、ポリエステルフィルムの

耐加水分解性を高めつつも、ポリエステルフィルムが黄色く着色することを抑制することを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0009] [1] 下記一般式(1)で表されるケテンイミン化合物とポリエステルを含むことを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

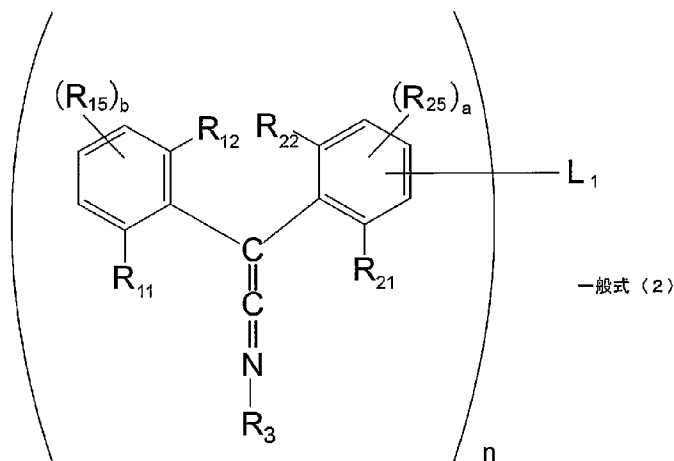
[化1]



(一般式(1)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。)

[2] 上記のケテンイミン化合物が下記一般式(2)で表されることを特徴とする[1]に記載のポリエステル樹脂組成物。

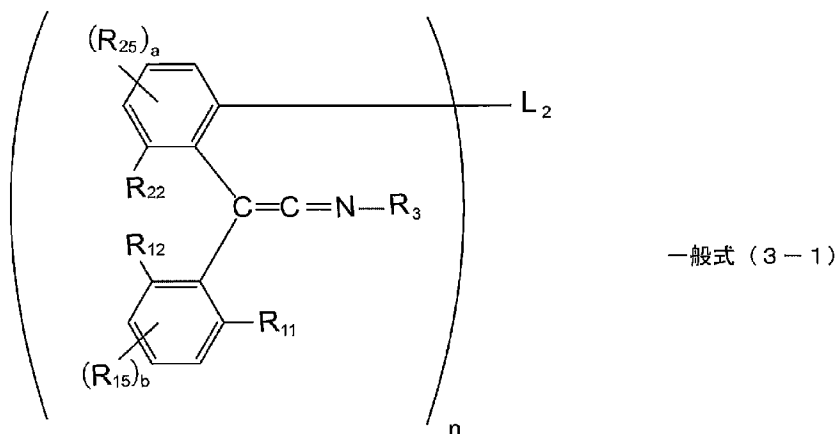
[化2]



(一般式 (2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0 ～ 2 の整数を表し、 b は 0 ～ 3 の整数を表す。 n は 1 ～ 4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。)

[3] 上記のケテンイミン化合物が下記一般式 (3-1) で表されることを特徴とする [1] に記載のポリエステル樹脂組成物。

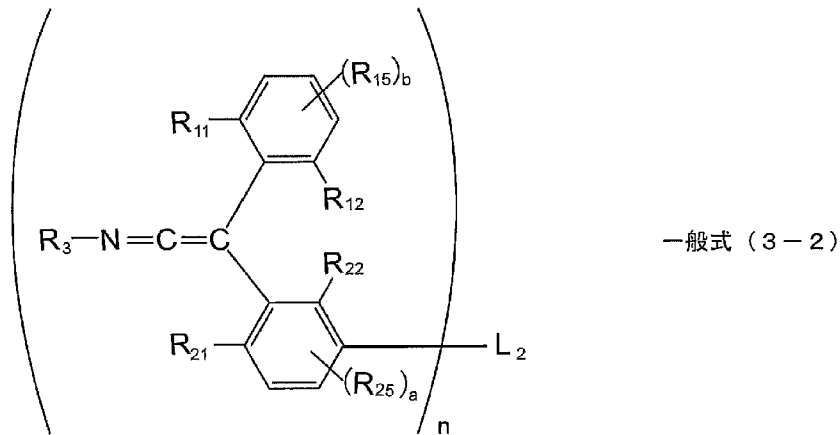
[化3]



(一般式 (3-1) 中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に 0～3 の整数を表す。 n は 1～4 の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。)

[4] 上記のケテンイミン化合物が下記一般式 (3-2) で表されることを特徴とする [1] に記載のポリエステル樹脂組成物。

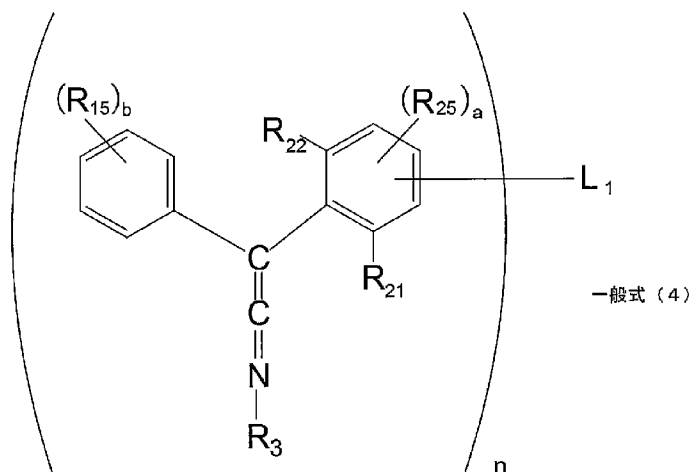
[化4]



(一般式 (3-2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～3 の整数を表す。 n は 1～4 の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。)

[5] 上記のケテンイミン化合物が下記一般式 (4) で表されることを特徴とする [1] 記載のポリエステル樹脂組成物。

[化5]



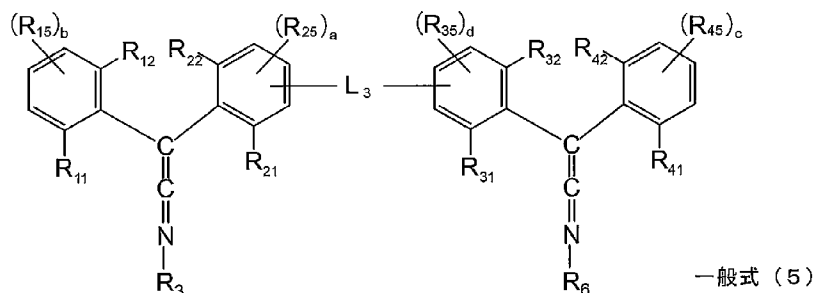
(一般式 (4) 中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0 ～ 2 の整数を表し、 b は 0 ～ 5 の整数を表す。 n は 1 ～ 4 の整数を表し、 L_1 は n 個の連結基を表す。)

[6] 上記の一般式 (4) における R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする [5] に記載のポリエステル樹脂組成物。

[7] 上記の一般式 (4) における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする [5] または [6] に記載のポリエステル樹脂組成物。

[8] 上記のケテンイミン化合物が下記一般式 (5) で表されることを特徴とする [1] に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化6]



(一般式 (5) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、0～2の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 L_3 は、単結合または二価の連結基を表す。)

[9] 上記の一般式 (5) における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする [8] に記載のポリエステル樹脂組成物。

[10] 上記の一般式 (5) における R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする [8] または [9] に記載のポリエステル樹脂組成物。

〔１１〕上記のケテンイミン化合物の分子量は５００以上であることを特徴とする〔１〕～〔１０〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

〔１２〕上記のケテンイミン化合物のケテンイミン価（全分子量／ケテンイミンの官能基数）が４２０以下であることを特徴とする〔１〕～〔１１〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

〔１３〕上記のポリエステルに対して、上記のケテンイミン化合物を０．１～２．０質量％含有することを特徴とする〔１〕～〔１２〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

〔１４〕顔料をさらに含有していることを特徴とする〔１〕～〔１３〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物。

〔１５〕上記の顔料が酸化チタンであることを特徴とする〔１４〕に記載のポリエステル樹脂組成物。

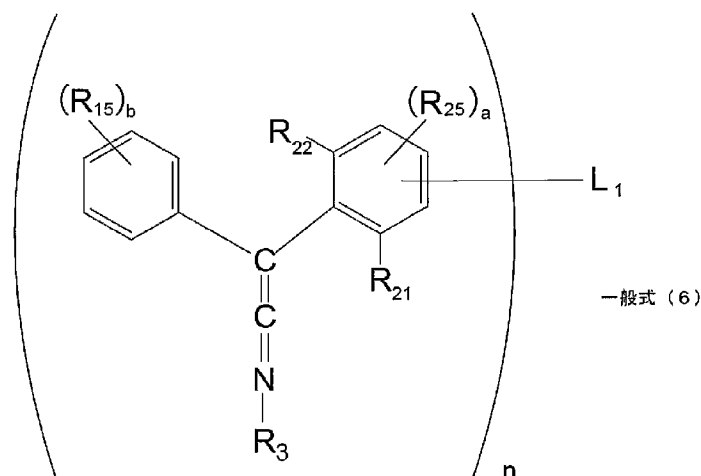
〔１６〕〔１〕～〔１５〕のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物から形成されるポリエステルフィルム。

〔１７〕〔１６〕に記載のポリエステルフィルムを用いたことを特徴とする太陽電池モジュール用バックシート。

〔１８〕〔１７〕に記載の太陽電池モジュール用バックシートを用いたことを特徴とする太陽電池モジュール。

〔１９〕一般式（６）で表されることを特徴とするケテンイミン化合物。

〔化７〕

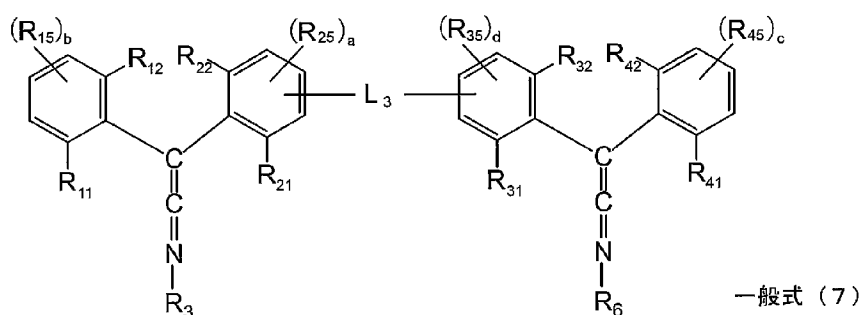


(一般式(6)中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は0～2の整数を表し、 b は0～5の整数を表す。 n は1～4の整数を表し、 L_1 は n 個の連結基を表す。)

[20] 上記の一般式(6)における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする[19]に記載のケテンイミン化合物。

[21] 下記一般式(7)で表されることを特徴とする[19]に記載のケテンイミン化合物。

[化8]



(一般式(7)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮

合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、 $0 \sim 2$ の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、 $0 \sim 3$ の整数を表す。 L_3 は、単結合または二価の連結基を表す。)

[22] 上記の一般式(7)における R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする[21]に記載のケテンイミン化合物。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、特定の構造を有するケテンイミン化合物を用いるより、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を高めつつも、ポリエステルフィルムが黄色く着色することを抑制することができる。これにより、太陽電池モジュール用バックシートの光反射率を高めることができ、太陽電池モジュールの発電効率を高めることができる。また、ポリエステルフィルムの黄着色を抑制することにより、意匠性に優れた太陽電池モジュール用バックシートを得ることができる。

[0011] さらに、本発明によれば、ケテンイミン化合物の分子量を一定以上とすることにより、製造工程におけるケテンイミン化合物の揮散を抑制することができる。これにより、製造適性を高めることができるというさらなる効果を得ることができる。

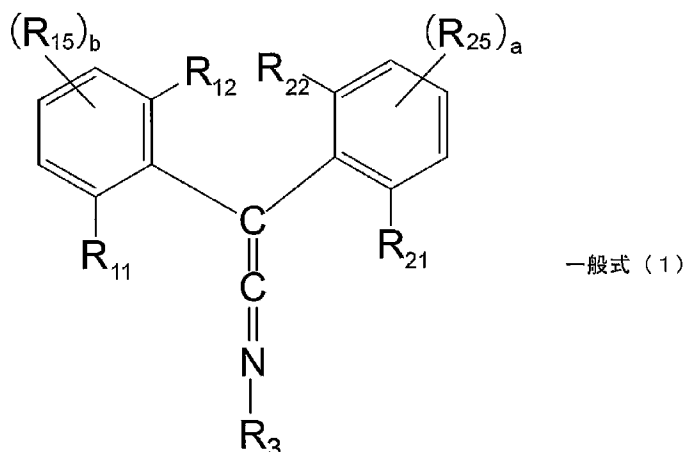
発明を実施するための形態

[0012] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0013] (ケテンイミン化合物)

本発明に用いるケテンイミン化合物は、下記一般式(1)で表される。

[0014] [化9]



[0015] ここで、一般式(1)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。

[0016] R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} で表される置換基を有してもよいアルキル基のアルキル基部分の炭素数は1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましい。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*so-プロピル基、*n*-ブチル基、*t*ert-ブチル

基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基などを挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基とすることがより好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が置換基を有する場合、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を過度に低下させない限り、置換基は特に制限されることはない。置換基としては、上記の置換基を同様に例示することができる。

[0017] R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} で表される置換基を有してもよいアリール基のアリール基部分の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることがより好ましい。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が置換基を有する場合、置換基としては、上記の置換基を同様に例示することができる。

アリール基にはヘテロアリール基が含まれるものとする。ヘテロアリール基とは、芳香族性を示す5員、6員又は7員の環又はその縮合環の環構成原子の少なくとも1つがヘテロ原子に置換されたものをいう。ヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子または窒素原子であることが好ましい。

R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が表すヘテロアリール基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を過度に低下させない限り、置換基は特に制限されない。

[0018] R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} で表される置換基を有してもよいアルコキシ基のアルコキシ基部分の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましい。 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} が表すアルコキシ基は直鎖であっても分枝であっても環状であ

ってもよい。R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂が表すアルコキシ基の好ましい例としては、上述したR₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂が表すアルキル基の末端に－Ｏ－が連結した基を挙げることができる。R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂が置換基を有する場合、置換基としては、上記の置換基を同様に例示することができる。

[0019] R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂で表される置換基を有してもよいアリールオキシ基のアリールオキシ基部分の炭素数は、6～20であることが好ましく、6～12であることがより好ましい。R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂が表すアリールオキシ基のアリール部としては、上述したアリール基の例を挙げることができる。

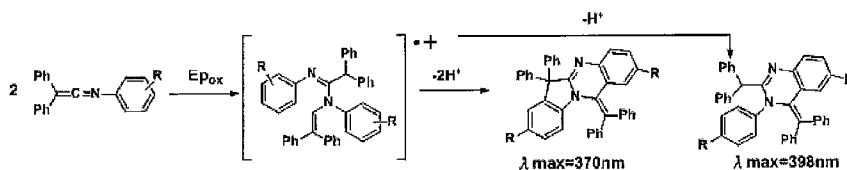
[0020] 一般式(1)中、R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂は、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリールオキシ基であることが好ましく、置換基を有してもよいアルコキシ基であることがさらに好ましく、アルコキシ基の酸素原子のβ位に水素原子を持たないアルコキシ基が特に好ましい。R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂の好ましい例としては、メトキシ基、ｔ－ブチルメトキシ基などを上げることができ、最も好ましいものはメトキシ基である。

[0021] 本発明では、以上のように、ケテンイミン化合物のR₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂が置換基を有することにより、そのケテンイミン化合物を含むポリエステルフィルムが黄変することを抑制することができる。これは、R₁₁、R₁₂、R₂₁およびR₂₂が上記のような置換基を有することにより、ケテンイミン部の周辺に立体障害基が導入され、ポリエステル樹脂組成物中やポリエステルフィルム中において、ケテンイミン化合物が2量化することが抑制されるためである。ケテンイミン化合物の2量化は、R₁₁、R₁₂、R₂₁、R₂₂のような結合位から見たオルト位に、立体障害基を導入することにより抑制され得る。

[0022] ケテンイミン化合物の2量化生成物の構造は、たとえば文献Tetrahedron Vol. 49, 6285, (1993)に示唆されている。ここでは、ケテンイミンは電気酸化により下記のように2量化していることが示されており、この2量化物は400nm以上にも吸収を有している（黄色

)ことが明示されている。

[0023] [化10]



[0024] 本発明では、 R_{11} または R_{12} の少なくとも一方と、 R_{21} または R_{22} の少なくとも一方が上記のような置換基であることが好ましい。すなわち、ケテンイミン部に連結する2つのフェニル基の両方が置換基を有することが好ましい。この場合も、置換基は、置換基を有してもよいアルコキシ基または置換基を有してもよいアリールオキシ基であることが好ましく、置換基を有してもよいアルコキシ基であることがさらに好ましく、アルコキシ基の酸素原子の β 位に水素原子を持たないアルコキシ基が特に好ましい。このように、ケテンイミン部に連結する2つのフェニル基の両方が立体障害基を有することにより、ケテンイミン化合物の2量化をより効果的に抑制することができ、ケテンイミン化合物を含むポリエステルフィルムの黄変を抑制することができる。

[0025] 一般式(1)においては、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} および R_{25} が表す置換基は、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} と同様であり、好ましい範囲も同様である。

[0026] R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、および R_{21} 、 R_{22} および R_{25} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環はベンゼン環同士の縮合環であってもよいし、ベンゼン環と脂肪環、ベンゼン環とヘテロ環、ベンゼン環と脂肪環とヘテロ環の縮合環であってもよい。中でも、ベンゼン環同士の縮合環であることが好ましい。

[0027] R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。 R_3 で表される置換基を有してもよいアルキル基のアルキル基部分の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましい。 R_3 が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R_3 が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、シクロヘキシル基とすることがより好ましい。

R_3 が置換基を有する場合、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されることはない。置換基としては、上記の置換基を同様に例示することができる。

[0028] R_3 で表される置換基を有してもよいアリール基のアリール基部分の炭素数は、1～20であることが好ましく、1～12であることがより好ましく、1～6であることがさらに好ましい。 R_3 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。 R_3 が置換基を有する場合、置換基としては、上記の置換基を同様に例示することができる。

アリール基にはヘテロアリール基が含まれるものとする。ヘテロアリール基とは、芳香族性を示す5員、6員又は7員の環又はその縮合環の環構成原子の少なくとも1つがヘテロ原子に置換されたものをいう。ヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、

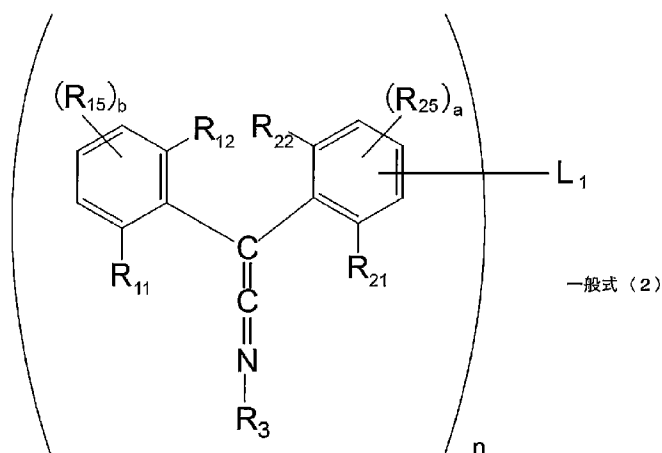
窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子または窒素原子であることが好ましい。

[0029] 一般式(1)において、 a および b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 a および b はそれぞれ独立に0～2の整数を表すことが好ましく、0または1の整数を表すことがより好ましい。

[0030] なお、一般式(1)は、繰り返し単位を含んでいてもよい。この場合、この繰り返し単位には、ケテンイミン部が含まれることが好ましい。

[0031] また、本発明に用いるケテンイミン化合物は、下記一般式(2)で表されることが好ましい。

[0032] [化11]



[0033] ここで、一般式(2)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は0～2の整数を表し、 b は0～3の整数

を表す。 n は1～4の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[0034] 一般式(2)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

また、一般式(2)中、 R_{15} および R_{25} は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0035] 一般式(2)中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、および R_{21} 、 R_{22} および R_{25} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0036] 一般式(2)中、 R_3 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0037] 一般式(2)において、 a は0～2の整数を表し、 b は0～3の整数を表す。 a は0または1の整数を表すことが好ましく、 b は0～2の整数を表すことが好ましく、0または1の整数を表すことがさらに好ましい。

[0038] 一般式(2)中、 L_1 は n 価の連結基を表し、ここで、 n は1～4の整数を表す。中でも、 n は2～4であることが好ましく、3または4であることがより好ましい。

二価の連結基の具体例としては、例えば、 $-NR_8-$ (R_8 は水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアリール基を表し、水素原子が好ましい) で表される基、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、置換もしくは無置換のアルキレン基、置換もしくは無置換のアルケニレン基、アルキニレン基、置換もしくは無置換のフェニレン基、置換もしくは無置換のビフェニレン基、置換もしくは無置換のナフチレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ および $-SO-$ ならびにこれらを2つ以上組み合わせて得られる基が挙げられる。

三価の連結基の具体例としては、例えば、二価の連結基の例として挙げた連結基のうち置換基を有するものから1つの水素原子を取り除いた基が挙げられる。

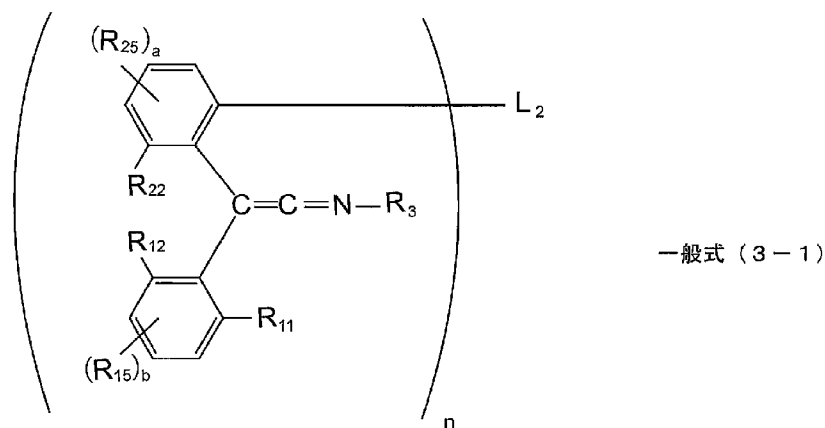
四価の連結基の具体例としては、例えば、例えば、二価の連結基の例として挙げた連結基のうち置換基を有するものから2つの水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0039] 本発明では、 n を2～4とすることにより、ケテンイミン部を一分子中に2以上有する化合物とすることができ、より優れた末端封止効果を発揮することができる。また、ケテンイミン部を一分子中に2以上有する化合物とすることにより、ケテンイミン化合物の分子量を大きくすることができ、ケテンイミン化合物やケテン化合物が揮散することを抑制することができる。さらに、ケテンイミン部を一分子中に2以上有する化合物とすることにより、ケテンイミン価（全分子量／ケテンイミンの官能基数）を低くすることができ、効率良くケテンイミン化合物とポリエステル末端カルボキシル基を反応させることができる。

[0040] 一般式（2）中、 n は3または4であることがより好ましい。 n を3または4とすることにより、ケテンイミン部を一分子中に3または4つ有する化合物とすることができ、より優れた末端封止効果を発揮することができる。また、 n を3または4とすることにより、より効果的にケテンイミン化合物の揮散を抑制することができる。

[0041] 本発明に用いるケテンイミン化合物は、下記一般式（3－1）で表されることが好ましい。

[0042] [化12]



[0043] ここで、一般式（3－1）中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{22} のうち少なくとも一つは

、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、 $0 \sim 3$ の整数を表す。 n は $1 \sim 4$ の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。

[0044] 一般式(3-1)中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{22} は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

また、一般式(3-1)中、 R_{15} および R_{25} は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0045] 一般式(3-1)中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、および R_{22} および R_{25} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0046] 一般式(3-1)中、 R_3 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

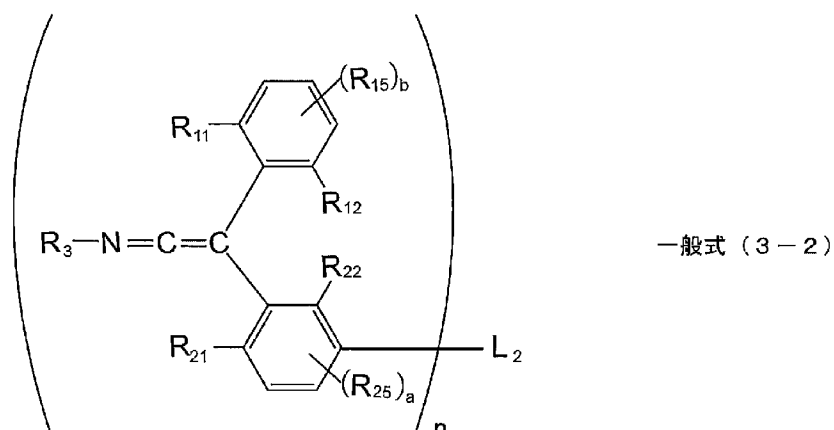
[0047] 一般式(3-1)において、 a および b はそれぞれ独立に、 $0 \sim 3$ の整数を表す。 a および b はそれぞれ独立に、 $0 \sim 2$ の整数を表すことが好ましく、 0 または 1 の整数を表すことがさらに好ましい。

[0048] 一般式(3-1)中、 L_2 は n 価の連結基を表し、ここで、 n は $1 \sim 4$ の整数を表す。中でも、 n は $2 \sim 4$ であることが好ましく、 3 または 4 であることがより好ましい。 L_2 の連結基の具体例としては、一般式(2)の L_1 で例示した連結基を挙げることができる。

[0049] 本発明に用いるケテンイミン化合物は、下記一般式(3-2)で表される

ことが好ましい。

[0050] [化13]



[0051] ここで、一般式 (3-2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～3 の整数を表す。 n は 1～4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[0052] 一般式 (3-2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} は、一般式 (1) におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

また、一般式 (3-2) 中、 R_{15} および R_{25} は、一般式 (1) におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0053] 一般式 (3-2) 中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、および R_{21} および R_{25} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環は、一般式 (1) におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

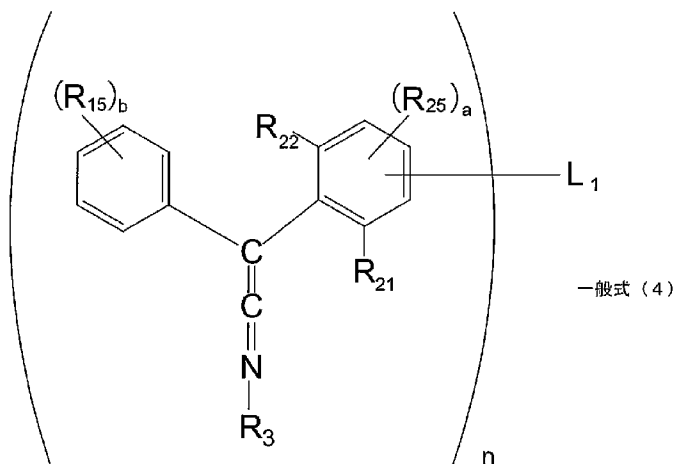
[0054] 一般式(3-2)中、 R_3 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0055] 一般式(3-2)において、 a は0～2の整数を表し、 b は0～3の整数を表す。 a は、0または1の整数を表すことが好ましい。また、 b は0～2の整数を表すことが好ましく、0または1の整数を表すことがより好ましい。

[0056] 一般式(3-2)中、 L_2 は n 価の連結基を表し、ここで、 n は1～4の整数を表す。中でも、 n は2～4であることが好ましく、3または4であることがより好ましい。 L_2 の連結基の具体例としては、一般式(2)の L_1 で例示した連結基を挙げることができる。

[0057] 本発明に用いるケテンイミン化合物は、下記一般式(4)で表されることが好ましい。

[0058] [化14]



[0059] ここで、一般式(4)中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は

互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は0～2の整数を表し、 b は0～5の整数を表す。 n は1～4の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[0060] 一般式(4)中、 R_{21} および R_{22} は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

また、一般式(4)中、 R_{15} および R_{25} は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0061] 一般式(4)中、 R_{15} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、および R_{21} 、 R_{22} および R_{25} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0062] 一般式(4)中、 R_3 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

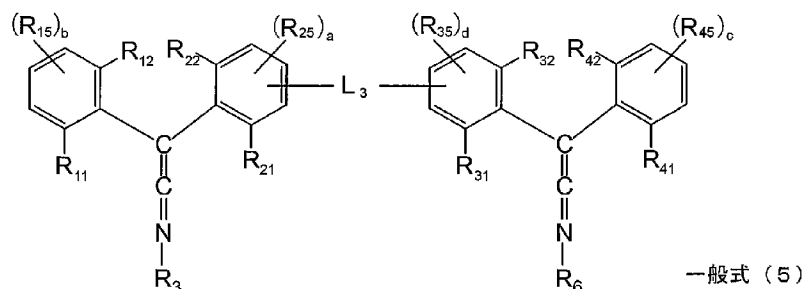
[0063] 一般式(4)において、 a は0～2の整数を表し、 b は0～5の整数を表す。 a は0または1の整数を表すことが好ましい。また、 b は0～3の整数を表すことが好ましく、0～2の整数を表すことがより好ましく、0または1の整数を表すことがさらに好ましい。

[0064] 一般式(4)中、 L_1 は n 価の連結基を表し、ここで、 n は1～4の整数を表す。中でも、 n は2～4であることが好ましく、3または4であることがより好ましい。 L_1 の連結基の具体例としては、一般式(2)の L_1 で例示した連結基を挙げることができる。

[0065] 一般式(4)における R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基であることが好ましい。さらに、一般式(4)における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基であることがより好ましい。

[0066] 本発明に用いるケテンイミン化合物は、下記一般式(5)で表されることが好ましい。

[0067] [化15]



[0068] ここで、一般式 (5) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、0～2の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 L_3 は、単結合または2価の連結基を表す。

[0069] 一般式 (5) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} は、一般式 (1) における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} または R_{22} と同意であり、好ましい範囲も同様である。

また、一般式 (5) 中、 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、一般式 (1) における R_{15} または R_{25} と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0070] 一般式 (5) 中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環、 R_{41} 、

R_{42} および R_{45} が互いに隣り合う置換基同士で形成する縮合環は、一般式（1）におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0071] 一般式（5）中、 R_3 および R_6 は、一般式（1）における R_3 と同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0072] 一般式（5）において、 a および d はそれぞれ独立に、0～2の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 a および d はそれぞれ独立に、0または1の整数を表すことが好ましい。また、 b および c はそれぞれ独立に、0～1の整数を表すことが好ましく、0または1の整数を表すことがより好ましい。

[0073] 一般式（5）中、 L_3 は単結合または二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、一般式（2）の L_1 で例示した連結基を挙げることができる。

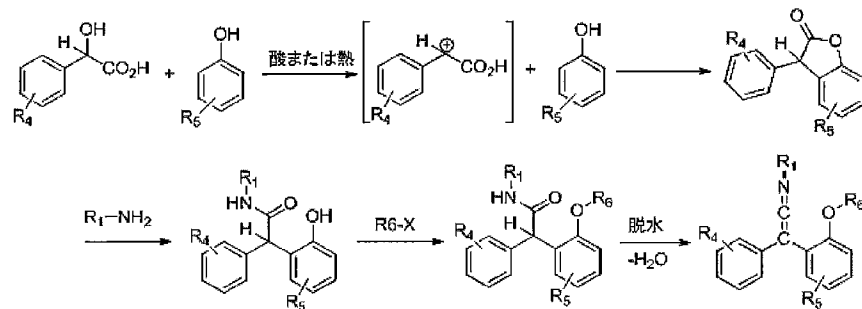
[0074] 一般式（5）における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことが好ましい。さらに、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことが好ましい。

[0075] 上述したようなケテンイミン部に連結する2つのフェニル基のオルト位の少なくとも1つに置換基が導入されたケテンイミン化合物は、マンデル酸またはその誘導体と、フェノール化合物のフリーデルクラフト反応、アミド化、フェノール保護（アルコキシ基の導入）、アミド脱水により合成することができる。

フリーデルクラフト反応は、一般的には酸を用いた脱水縮合によるラクトン環の形成、または加熱による脱水縮合によるラクトン環の形成により行うことができる。一般的なケテンイミン化合物の合成方法は下記の通りである。

[0076]

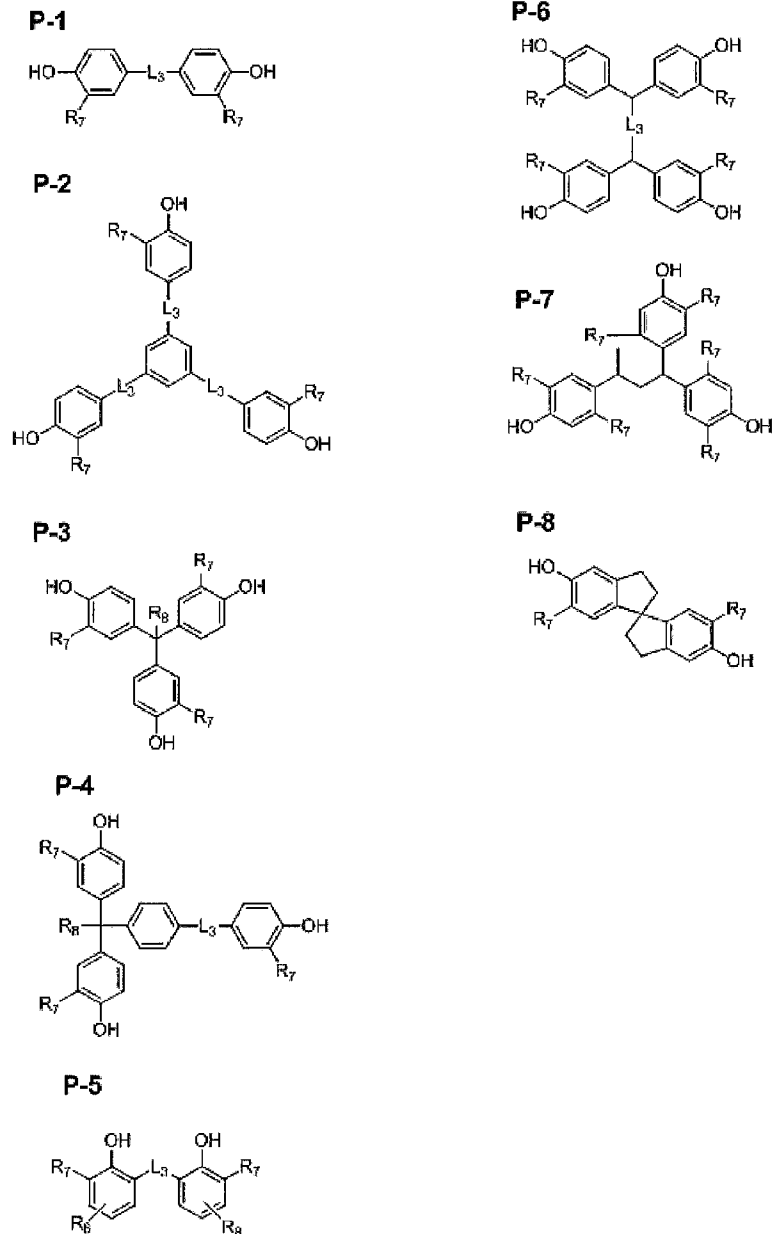
[化16]



[0077] また、 n 価の連結基を有するケテンイミン化合物を合成する場合は、フェノール骨格を n 価の連結基で結合し、 n 価のケテンイミンとしてもよいが、 n 価のフェノール骨格を用いてケテンイミンとして、 n 価のケテンイミン化合物とすることが好ましい。なお、多価フェノール母核は、 n 価の多価フェノールから、 n 個のヒドロキシ基を取り去ることで形成される n 価の残基である。フェノール置換基のオルト位に水素原子があることがケテンイミン導入の観点で必須である。オルト位に水素原子を有する n 価の多価フェノールの例として、下記一般式 P-1 ~ P-8 のものを例示することができる。但し、これらに限定されるものではない。

[0078]

[化17]



[0079] なお、一般式 P-1 ~ P-8 において、 R_7 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 L_3 は単結合、アルキレン基、酸素原子、硫黄原子を表し、 R_8 は、水素原子、アルキル基、アリール基を表すものとする。

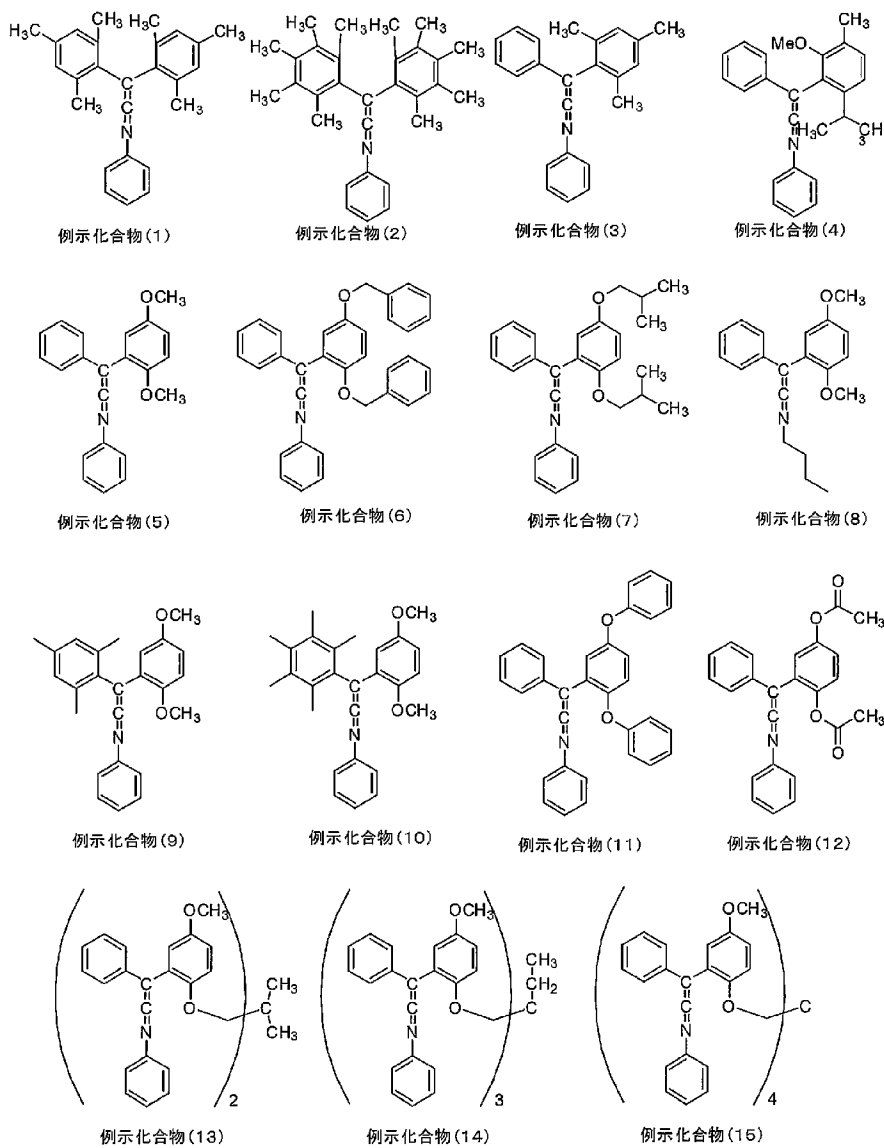
[0080] 本発明では、ケテンイミン化合物の分子量は、500 以上であることが好ましい。ケテンイミン化合物の分子量は500 以上であることが好ましく、600 以上であることがより好ましく、630 以上であることがさらに好ましい。例えば分子量は、597 ~ 1325 の範囲、597 ~ 667 の範囲、

639～667の範囲などが挙げられる。また、ケテンイミン価は、420以下であることが好ましく、380以下であることがより好ましく、340以下であることがさらに好ましい。例えばケテンイミン価は、299～376の範囲、320～334の範囲などが挙げられる。ここで、ケテンイミン価とは、（全分子量／ケテンイミンの官能基数）を表す。本発明では、ケテンイミン化合物の分子量上記範囲内とすることにより、ケテンイミン化合物の揮散を抑制しすることができる。さらにケテンイミン価を上記範囲内とすることにより、ポリエステル末端カルボキシル基の封止を効率よく行うことができる。

[0081] 下記に一般式（1）の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

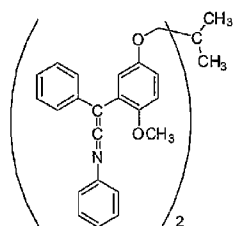
[0082]

[化18]

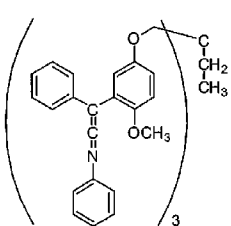


[0083]

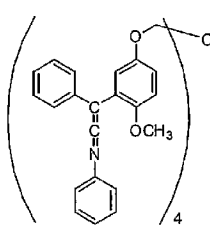
[化19]



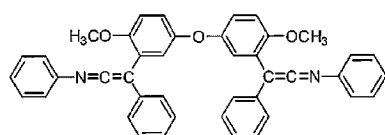
例示化合物(16)



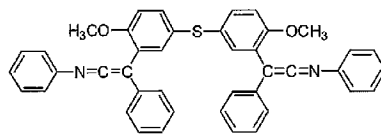
例示化合物(17)



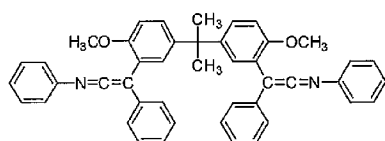
例示化合物(18)



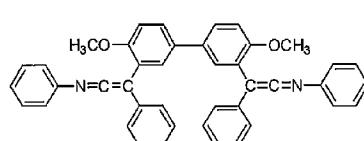
例示化合物(19)



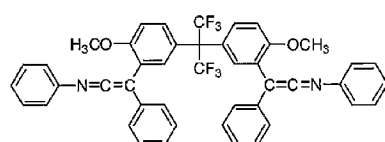
例示化合物(20)



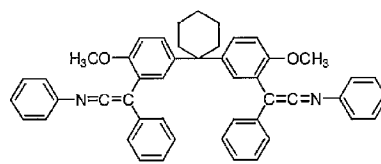
例示化合物(21)



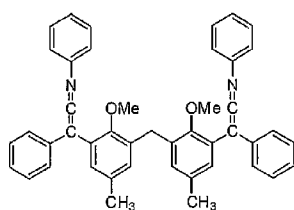
例示化合物(22)



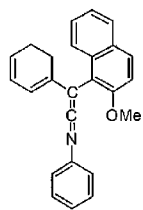
例示化合物(23)



例示化合物(24)



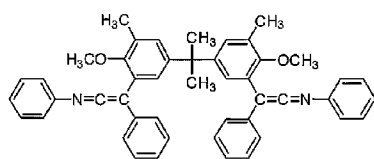
例示化合物(25)



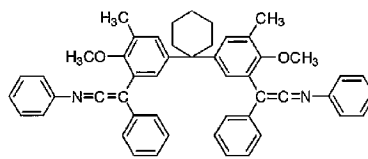
例示化合物(26)

[0084]

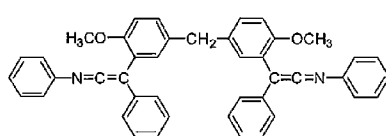
[化20]



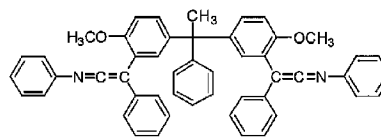
例示化合物 (27)



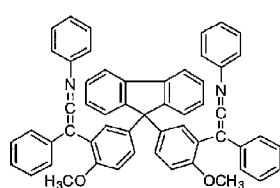
例示化合物 (28)



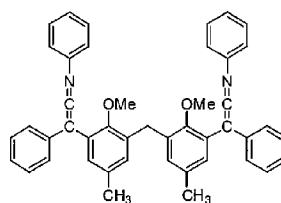
例示化合物 (29)



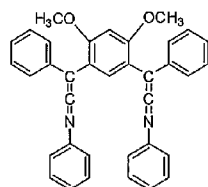
例示化合物 (30)



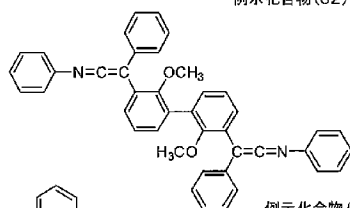
例示化合物 (31)



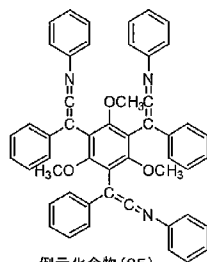
例示化合物 (32)



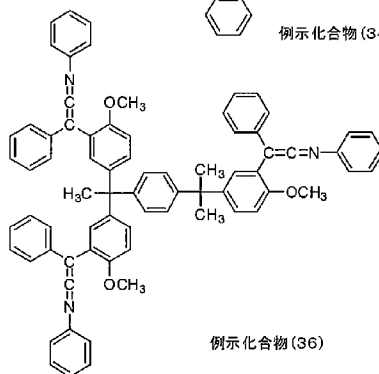
例示化合物 (33)



例示化合物 (34)



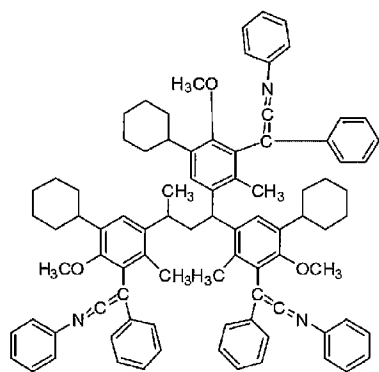
例示化合物 (35)



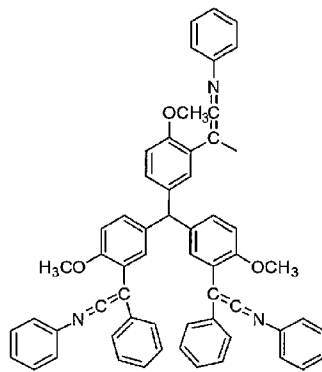
例示化合物 (36)

[0085]

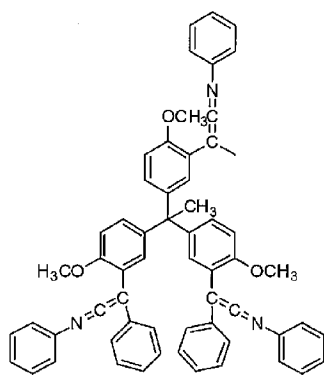
[化21]



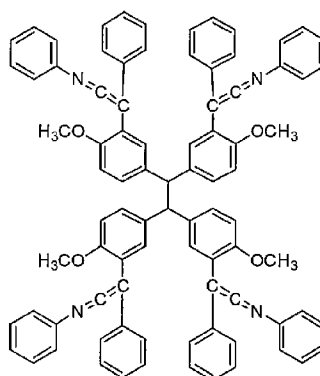
例示化合物 (37)



例示化合物 (38)



例示化合物 (39)



例示化合物 (40)

[0086]

Cc1ccccc1N=C=C(c2ccccc2)C3=CC=C(C=C3OC)C(C)(C)C4=CC=C(C=C4OC)C5=CC=C(C=C5)N=C(N6=CC=CC=C6C)C7=CC=CC=C7Cc1ccccc1N=C(C(=O)c2ccccc2)C(=O)c3cc(O)c(C)c(C)c3COc1ccc(C(C)(C)c2ccc(OC)cc2C(=Nc3ccccc3Cl)c4ccccc4)cc1

Chemical structure of compound 10: A central carbon atom bonded to two methyl groups and two 4-methoxyphenyl rings. Each 4-methoxyphenyl ring is further substituted with a 2-methoxy-1-phenylvinyl group at the para position relative to the central carbon.

Cc1ccc(cc1)/C=C/c2ccc(OC)c(C(C)(C)c3ccc(OC)cc3)/c4ccc(C)cc4CC(C)COc1ccc(cc1)C(C)(C)c2ccc(cc2)C(=O)C(=Nc3ccccc3)c4ccccc4COc1ccc(N=Cc2ccccc2)cc1Oc3ccccc3C4=CC=C(C(C)(C)C4C5=CC=C(C=C5)C(=O)N=Cc6ccc(OC)cc6)C7=CC=CC=C7Oc8ccccc8

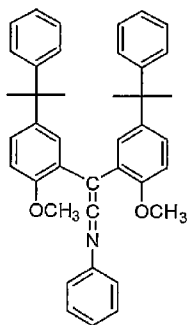
The chemical structure of compound 10 is a macrocycle consisting of four phenyl rings connected by two methoxy groups (H₃CO- and -OCH₃) and two methine groups (=C- and -C=). The structure is symmetrical and features a central cavity.

The chemical structure shows a macrocyclic compound consisting of four benzene rings connected by four imine groups ($\text{C}=\text{N}$). The benzene rings are arranged in a square-like pattern. Each benzene ring has a methoxy group (H_3CO) and a methyl group (CH_3) attached to it. The imine groups are located at the corners of the square, connecting the benzene rings.

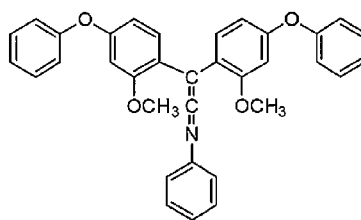
例示化合物(50)

[0087]

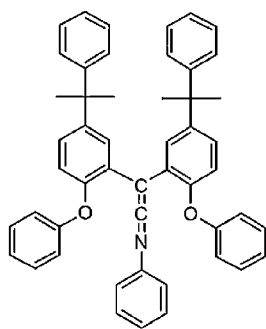
[化23]



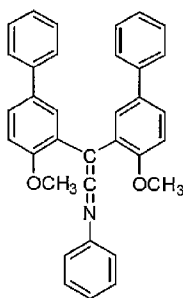
例示化合物 (51)



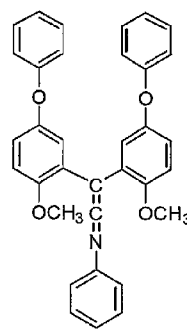
例示化合物 (52)



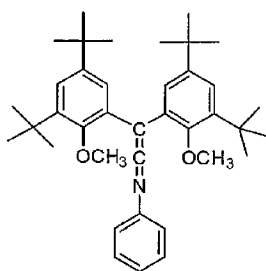
例示化合物 (53)



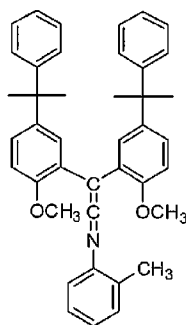
例示化合物 (54)



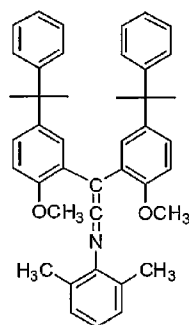
例示化合物 (55)



例示化合物 (56)



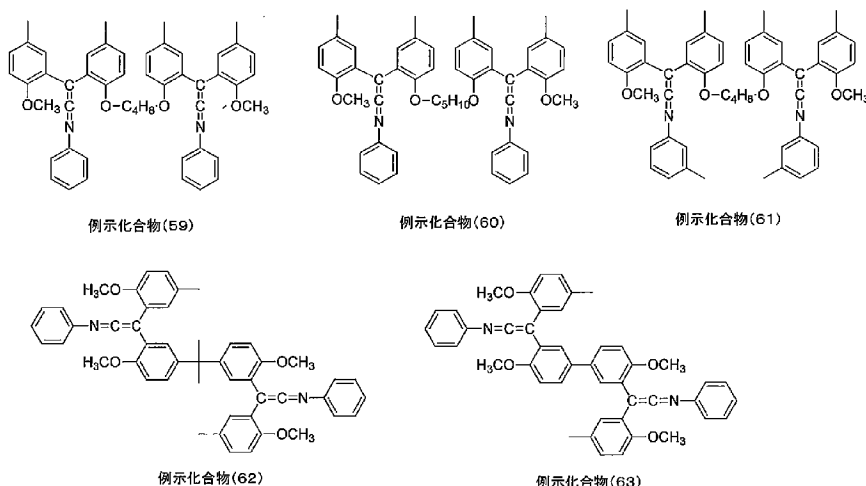
例示化合物 (57)



例示化合物 (58)

[0088]

[化24]



[0089] 本発明に用いられるケテンイミン化合物は、多価フェノールから誘導されることが好ましい。これにより、多官能ケテンイミン化合物を容易に合成することができる。例えば、例示化合物19～25、27～50、および59～63はケテンイミン化合物として好ましい例である。より好ましくは2官能ケテンイミン化合物を形成しうる点で例示化合物19～25、例示化合物27～34、例示化合物41～50、および例示化合物59～63である。さらに好ましくは安価に合成できPETフィルムとの相溶性に優れる点で、ビスフェノールAを基本骨格とする例示化合物21、例示化合物41～48、または例示化合物59～63である。もっとも好ましくは、黄着色の要因となるケテンイミン化合物の2量化体の生成を、置換基の立体効果によって顕著に抑制できる点で、例示化合物59～63である。

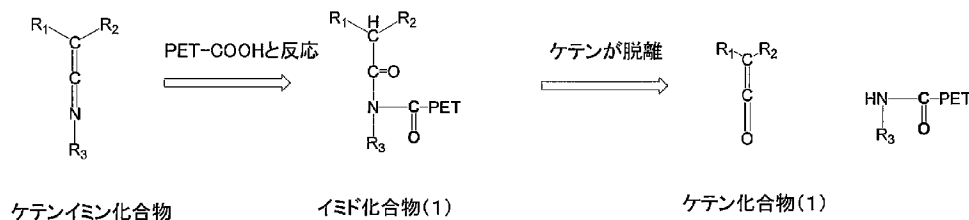
[0090] 本発明のポリエステル末端カルボキシル基の化学修飾は、一般式(1)で表されるケテンイミン化合物とポリエステルの溶融状態で混合することで行うことができる。

[0091] ケテンイミン化合物とポリエステルの溶融状態で混合することは、US 3 692 745号公報に記載があり公知である。この公報によれば、ケテンイミン化合物とポリエステルの溶融状態で混合した場合、下記反応スキームのようにケテンイミン基とポリエステル-COOHが反応し、イミド化合物(1)が生じる。このメカニズムにより、ポリエステル末端カルボキシル基が

封止されるとされている。

しかし、本発明者が詳細に検討した結果、溶融混合中にケテンイミン化合物及びケテン化合物（１）が揮散してくることが判明した。このことは、反応にてイミド化合物（１）の一部が熱によりケテン化合物（１）と、末端アミド基にて封止されたポリエステルが得られているものと推定できる。

[0092] [化25]



[0093] 本発明では、上記反応スキームにより生成するケテン化合物（１）が揮散することも抑制することができる。ケテンイミン化合物の質量を所定の範囲内とすることにより、ケテンイミン化合物とケテン化合物の揮散を抑制することができる。

[0094] （ポリエステル樹脂組成物）

本発明のポリエステル樹脂組成物は、上述したようなケテンイミン化合物とポリエステルを含む。なお、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、本発明のポリエステル樹脂組成物には、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、顔料および染料などを含むこととしても良い。

[0095] ポリエステルは特に限定されるものではないが、飽和ポリエステルであることが好ましい。このように飽和ポリエステルを用いることで、不飽和のポリエステルを用いたフィルムと比べて力学強度の観点で優れるポリエステルフィルムを得ることができる。

[0096] ポリエステルは、高分子の分子鎖中に、 $-COO-$ 結合、又は、 $-OCO-$ 結合を有する。また、ポリエステルの末端基は、OH基、COOH基又はこれらが保護された基（OR^x基、COOR^x基（R^xは、アルキル基等任意の置

換基)であって、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ことが好ましい。線状飽和ポリエステルとしては、例えば、特開2009-155479号公報や特開2010-235824号公報に記載のものを適宜用いることができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0097] 線状飽和ポリエステルの具体例として、ポリエチレンテレフタレート(PET)、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-2,6-ナフタレート、このうち、ポリエチレンテレフタレート又はポリエチレン-2,6-ナフタレートが、力学的物性及びコストのバランスの点で特に好ましく、ポリエチレンテレフタレートがより特に好ましい。なお、ポリエチレン-2,6-ナフタレートやポリブチレンテレフタレートは製膜時に230℃以上に加熱して溶融製膜するのに対し、PETでは270℃以上に加熱して溶融製膜するため、さらにケテンイミン化合物またはケテン化合物が生成しやすいが、本発明のポリエステルフィルムでは、ポリエステルがPETの場合でもケテンイミン化合物またはケテン化合物の揮発量を低減させることができる。

[0098] 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、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。また、ポリエステルとして、溶融製膜時に異方性を形成することができる結晶性のポリエステルを用いてもよい。

[0099] ポリエステルの分子量は、耐熱性や粘度の観点から、重量平均分子量(M_w)5000~100000であることが好ましく、8000~80000であることが更に好ましく、12000~60000であることが特に好ましい。ポリエステルの重量平均分子量は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によって測定したポリメチルメタクリレート(PMMA)換算の値を用いることができる。

[0100] 本発明では、ケテンイミン化合物は、ポリエステル樹脂組成物中に含まれるポリエステルに対して、0.1～2.0質量%含有されることが好ましく、0.15～0.95質量%含有されることがより好ましく、0.2～0.9質量%含有されることがさらに好ましい。ケテンイミン化合物の含有率を上記範囲内とすることにより、本発明のポリエステルフィルムの耐加水分解性および膜厚均一性を改善することができる。なお、ケテンイミン化合物の含有率が上記上限値を超えると、ポリエステルフィルムが黄着色する傾向となり、上記下限値未満であると十分な耐加水分解性が得られない傾向となり好ましくない。

[0101] 本発明のポリエステル樹脂組成物は、本発明の趣旨に反しない限りにおいて、本発明のケテンイミン化合物以外の化合物を含むことを拒むものではない。例えば、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と併用することができる。本発明のポリエステルフィルム中に含まれるポリエステル以外の有機化合物に対して、重量で70%以上が本発明のケテンイミン化合物であることが好ましく、80%以上が更に好ましく、90%以上が特に好ましい。

[0102] さらに、本発明のポリエステル樹脂組成物は、顔料を含むことが好ましい。顔料としては、例えば、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、フタロシアニングリーン等の有機顔料が挙げられる。中でも、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウムの白色顔料を用いることが好ましく、酸化チタンを用いることが特に好ましい。

[0103] これら顔料は、入射する太陽光等の光を散乱させ、ケテンイミン化合物が持つ特有の黄色味を隠蔽（低減）する働きをする。中でも、酸化チタンは、より効果的に光を散乱させることができ、隠蔽率が高いため、好ましく用いられる。

また、本発明のポリエステルフィルムを太陽電池モジュール用のバックシ

ートに用いる場合、入射する太陽光を反射する反射層として着色層を構成する観点からも、酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウム等の白色顔料が好ましく用いられる。

[0104] さらに、顔料は、ケテンイミン化合物とポリエステル末端カルボキシル基が反応することにより生成されるケテン化合物の揮散を抑制する働きもする。これは、顔料の粒子表面にケテン化合物が吸着されることによって、ケテン化合物がポリエステルフィルム外に揮散しなくなるものと考えられる。このため、顔料としては、ケテン化合物との吸着性がよいものが特に好ましく用いられる。

このように、ケテン化合物の揮散が抑えられると、製造工程においてケテン化合物を含むガスの発生を抑制することができ、製造工程における作業環境を良好にすることができる。

[0105] 顔料の平均粒径は、体積平均粒径で $0.03 \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.15 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。平均粒径を上記範囲内とすることにより、光の反射効率を高めることができる。なお、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。

[0106] 顔料は、ポリエステルの総量に対して、 $1 \sim 10$ 質量％となるように添加することが好ましく、 $2 \sim 9$ 質量％となるように添加することがより好ましく、 $3 \sim 8$ 質量％となるように添加することがさらに好ましい。なお、顔料は製膜したポリエステルフィルム中のポリエステルに対して、上記範囲内となるように含有されることが好ましい。

[0107] ポリエステル中の末端カルボキシル基含量（ポリエステルの酸価、以下、AVともいう）は、ポリエステルに対して $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下が好ましく、 $20 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下がより好ましく、特に好ましくは $16 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であり、より特に好ましくは $15 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下である。カルボキシル基含量が $25 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であると、ケテンイミン化合物と組み合わせることでポリエステルフィルムの耐加水分解性、耐熱性を保持し、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。末端カルボキシル基含量の下限は、本発明のポリエステルフィルムを太陽電池モジュール用バックシートとするときに形成される層（例えば白色層）との間の密着性（接着性）を保持する点で、 $10 \text{ eq} / \text{ton}$ 以上が望ましい。ポリエステル中の末端カルボキシル基含量は、重合触媒種、重合時間、製膜条件（製膜温度や時間）によって調整することが可能である。カルボキシル基含量は、H. A. Pohl, Anal. Chem. 26 (1954) 2145に記載の方法に従って、滴定法にて測定することができる。具体的には、ポリエステルのベンジルアルコールに 205°C で溶解し、フェノールレッド指示薬を加え、水酸化ナトリウムの水／メタノール／ベンジルアルコール溶液で滴定することで、その適定量から酸価（ eq / ton ）を算出することができる。

[0108] ポリエステル中の末端ヒドロキシル基含量は、ポリエステルに対して $120 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下が好ましく、より好ましくは $90 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下である。ヒドロキシル基含量が $120 \text{ eq} / \text{ton}$ 以下であると、後述の特定の位置に嵩高い官能基を有するカルボジイミドとヒドロキシル基の反応が抑制され、カルボキシル基と優先的に反応し、酸価をより低下させることができる。ヒドロキシル基含量の下限は、上層との密着性の観点で、 $20 \text{ eq} / \text{ton}$ 以上が望ましい。ポリエステル中のヒドロキシル基含量は、重合触媒種、重合時間、製膜条件（製膜温度や時間）によって調整することが可能である。末端ヒドロキシル基含量は、重水素化ヘキサフルオロイソプロパノール溶媒を用いて、 $^1\text{H-NMR}$ により測定した値を用いることができる。

[0109] また、本発明のポリエステルフィルムの固有粘度（ IV ）は、 $0.70 \sim 0.94 \text{ dl} / \text{g}$ が好ましく、 $0.71 \sim 0.84 \text{ dl} / \text{g}$ が更に好ましく、 $0.72 \sim 0.84 \text{ dl} / \text{g}$ が特に好ましい。ポリエステルフィルムの固有粘度は上記下限値以下であることが、製膜性を改善し、膜厚均一性を改善する観点から好ましい。

ポリエステルの固有粘度（ IV ）は、フィルム製膜時に使用するポリエステルが2種以上である場合（特開2011-256337号公報の回収ポリ

エステルを使用する場合など）、すべてのポリエステルを混合したポリエステルの固有粘度が、上記範囲を満たすことが好ましい。

ポリエステルの固有粘度（ η_{sp}/C ）は、ポリエステルをオルトクロロフェノールに溶解し、25℃で測定した溶液粘度から、下式より固有粘度を得た。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K [\eta]^2 \cdot C$$

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ であり、 C は、溶媒100m lあたりの溶解ポリマー重量であり（本測定では1g / 100m lとする）、 K はハギンス定数（0.343とする）であり、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

[0110] ポリエステルは公知の方法によって合成することができる。例えば、公知の重縮合法や開環重合法などによってポリエステルを合成することができ、エステル交換反応及び直接重合による反応のいずれでも適用することができる。

[0111] 本発明で用いるポリエステルが、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を主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である場合には、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を、エステル化反応又はエステル交換反応させ、次いで重縮合反応させることによって製造することができる。また、原料物質や反応条件を選択することにより、ポリエステルの酸価や固有粘度を制御することができる。なお、エステル化反応又はエステル交換反応及び重縮合反応を効果的に進めるために、これらの反応時に重合触媒を添加することが好ましい。

[0112] ポリエステルを重合する際の重合触媒としては、カルボキシル基含量を所定の範囲以下に抑える観点から、Al系、Sn系、Ge系、及びTi系の化合物を用いることが好ましいが、特にTi系化合物が好ましい。Ti系化合物を用いる場合、Ti系化合物を1～30ppm、より好ましくは3～15ppmの範囲で触媒として用いることにより重合する態様が好ましい。Ti系化合物の割合が範囲内であると、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、ポリマー基材の耐加水分解性を低く保つことができる。

[0113] Ti系化合物を用いたポリエステル合成には、例えば、特公平8-301198号公報、特許第2543624、特許第3335683、特許第3717380、特許第3897756、特許第3962226、特許第3979866、特許第3996871、特許第4000867、特許第4053837、特許第4127119、特許第4134710、特許第4159154、特許第4269704、特許第4313538等に記載の方法を適用でき、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0114] 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、好ましい酸価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填させ、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、固層重合には、特許第2621563、特許第3121876、特許第3136774、特許第3603585、特許第3616522、特許第3617340、特許第3680523、特許第3717392、特許第4167159等に記載の方法を適用することができ、これらの内容は本願明細書に組み込まれる。

[0115] 固相重合の温度は、170～240℃が好ましく、より好ましくは180～230℃であり、さらに好ましくは190～220℃である。また、固相重合時間は、5～100時間が好ましく、より好ましくは10～75時間であり、さらに好ましくは15～50時間である。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。

[0116] （ポリエステルフィルム）

本発明は、上述したポリエステル樹脂組成物から作成されるポリエステルフィルムに関する。

[0117] 本発明のポリエステルフィルムの厚みは、用途によって異なるが、太陽電池モジュール用バックシートの部材として用いる場合には、25 μm～30

0 μm であることが好ましく、120～300 μm であることがより好ましい。厚みが25 μm 以上であることで、十分な力学強度が得られ、300 μm 以下とすることで、コスト上のメリットが得られる。

[0118] 本発明のポリエステルフィルムは延伸されていることが好ましく、二軸延伸されていることがさらに好ましく、平面二軸延伸されていることがチューブラーなどの延伸と比較して特に好ましく、逐次二軸延伸されていることがより特に好ましい。本発明のポリエステルフィルムのMD (Machine Direction: 長手方向) 配向度、及び、TD (Transverse Direction: 幅方向) 配向度は、それぞれ0.14以上であることが好ましく、0.155以上が更に好ましく、0.16以上が特に好ましい。各配向度が0.14以上であると、非晶鎖の拘束性が向上し（運動性が低下）、耐加水分解性が向上する。MD及びTD配向度は、アッペの屈折率計を用い、光源としては単色光ナトリウムD線を用い、マウント液としてはヨウ化メチレンを用いて25℃雰囲気中で二軸配向フィルムのx、y、z方向の屈折率を測定し、MD配向度： $\Delta n(x-z)$ 、TD配向度； $\Delta n(y-z)$ から算出することができる。

[0119] また、本発明のポリエステルフィルムの固有粘度 (IV) は、0.70～0.94 dl/gが好ましく、0.71～0.84 dl/gが更に好ましく、0.72～0.84 dl/gが特に好ましい。ポリエステルフィルムの固有粘度は上記下限値以下であることが、製膜性を改善し、膜厚均一性を改善する観点から好ましい。

[0120] なお、本発明の効果を阻害しない範囲内であれば、本発明のポリエステルフィルムには、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、顔料および染料などが添加されてもよい。

[0121] (ポリエステルフィルムの製造方法)

(フィルム形成工程)

フィルム形成工程においては、本発明のポリエステルフィルムを形成する

ための樹脂組成物に含まれるポリエステルおよびケテンイミン化合物を溶融させた溶融体をギアポンプや濾過器を通し、その後、ダイを介して冷却ロールに押出し、これを冷却固化させることで（未延伸）フィルムを形成することができる。なお、押出された溶融体は、静電印加法を用いて冷却ロールに密着させることができる。この際、冷却ロールの表面温度は、おおよそ10℃～40℃とすることができる。

[0122] （延伸工程）

フィルム形成工程によって形成された（未延伸）フィルムは、延伸工程において、延伸処理を施すことができる。延伸工程においては、冷却ロールで冷却固化させた（未延伸）フィルムに1つまたは2つの方向に延伸されることが好ましく、2つの方向に延伸されることがより好ましい。2つの方向への延伸（二軸延伸）は、長手方向（MD：Machine Direction）の延伸（以下「縦延伸」ともいう）及び幅方向（TD：Transverse Direction）の延伸（以下、「横延伸」ともいう）であることが好ましい。その縦延伸、横延伸は各々1回で行っても良く、複数回に亘って実施しても良く、同時に縦、横に延伸してもよい。

延伸処理は、フィルムのガラス温度（ T_g ）℃～（ $T_g + 60$ ）℃で行うのが好ましく、より好ましくは $T_g + 3$ ℃～ $T_g + 40$ ℃、さらに好ましくは $T_g + 5$ ℃～ $T_g + 30$ ℃である。

[0123] 好ましい延伸倍率は少なくとも一方に280%～500%、より好ましくは300%～480%、さらに好ましくは320%～460%である。二軸延伸の場合、縦、横均等に延伸してもよいが、一方の延伸倍率を他方より大きくし不均等に延伸するほうがより好ましい。縦（MD）、横（TD）いずれを大きくしてもよい。ここで云う延伸倍率は、以下の式を用いて求めたものである。

$$\text{延伸倍率 (\%)} = 100 \times (\text{延伸後の長さ}) / (\text{延伸前の長さ})$$

[0124] 二軸延伸処理は、例えば、フィルムのガラス転移温度である（ T_{g1} ）℃～（ $T_{g1} + 60$ ）℃で長手方向に1回もしくは2回以上、合計の倍率が3倍～

6倍になるよう延伸し、その後、 (T_g) ℃～ $(T_g + 60)$ ℃で幅方向に倍率が3～5倍になるよう施すことができる。

[0125] 二軸延伸処理は出口側の周速を速くした2対以上のニップロールを用いて、長手方向に延伸することができ（縦延伸）、フィルム両端をチャックで把持しこれを直交方向（長手方向と直角方向）に広げておこなうことができる（横延伸）。

[0126] 延伸工程においては、延伸処理の前又はその後、好ましくは延伸処理後に、フィルムに熱処理を施すことができる。熱処理を施すことによって、微結晶を生成し、力学特性や耐久性を向上させることができる。 180°C ～ 210°C 程度（更に好ましくは、 185°C ～ 220°C ）で1秒間～60秒間（更に好ましくは2秒間～30秒間）の熱処理をフィルムに施してもよい。

[0127] 延伸工程においては、熱処理後、熱緩和処理を施すことができる。熱緩和処理とは、フィルムに対して応力緩和のために熱を加えて、フィルムを収縮させる処理である。熱緩和処理は、フィルムのMD及びTDの両方向に施すことが好ましい。熱緩和処理における諸条件は、熱処理温度より低い温度で処理することが好ましく、 130°C ～ 220°C が好ましい。また、熱緩和処理は、フィルムの熱収縮率（ 150°C ）がMD及びTDがいずれも1～12%であることが好ましく、1～10%が更に好ましい。尚、熱収縮率（ 150°C ）は、測定方向350mm、幅50mmのサンプルを切り出し、サンプルの長手方向の両端近傍300mm間隔に標点を付け、 150°C の温度に調整されたオープンに一端を固定、他端をフリーで30分間放置し、その後、室温で標点間距離を測定し、この長さをL（mm）とし、かかる測定値を用いて、下記式にて熱収縮率を求めることができる。

$$150^{\circ}\text{C熱収縮率}(\%) = 100 \times (300 - L) / 300$$

また、熱収縮率が正の場合は縮みを、負は伸びを表わす。

[0128] 以上説明したように、上述の方法によって、耐加水分解性に優れたフィルムを作製することができる。本発明のポリエステルフィルムは、後述するように太陽電池モジュールの保護シート（太陽電池モジュール用バックシート

）として好適に用いることができるのみならず、他の用途にも用いることができる。

また、本発明のフィルムは、その上に、 COOH 、 OH 、 SO_3H 、 NH_2 及びその塩から選ばれる少なくとも一つの官能基を含む塗布層を設けた積層体として用いることもできる。

[0129] [太陽電池モジュール用バックシート]

本発明のポリエステルフィルムは、その上に易接着層等の塗布層を設けた積層フィルムとして用いることもできる。本発明のポリエステルフィルムや積層フィルムは、様々な用途に用いられるが、太陽電池モジュール用バックシート（太陽電池モジュールの保護シート）として好適に用いられる。本発明のポリエステルフィルムは、優れた密着性や耐湿熱性を有するため、太陽電池モジュール用バックシートに用いた場合、長期間に亘って太陽電池モジュールを保護することができ、太陽電池モジュールの発電効率を損ねることがない。また、本発明のポリエステルフィルムは、黄変することが抑制されているため、太陽電池モジュールの意匠性を損ねたりすることもない。

[0130] 本発明のポリエステルフィルムに、下記のような機能性層を積層することで太陽電池モジュール用バックシートを形成することができる。機能性層を積層する際に、易接着層を間に設けることが好ましい。なお、機能性層を積層する前に、ポリエステルフィルムの表面を表面処理することが好ましく、例えば、火炎処理、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等を施すことができる。

[0131] <反射層（着色層）>

本発明のバックシートは内側面（封止材に接着する側）に光の反射層を設けることが好ましい。反射層を設けることにより太陽電池モジュールに入射した太陽光のうち、太陽電池セルをすり抜けて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が可能になる。これにより、発電効率を向上させることができる。

更に、反射層は封止材に対して 10 N/cm 以上、より好ましくは 20 N

／c m以上の接着強度を持つことが好ましい。

[0132] (バインダー)

初めに反射層のバインダーについて述べる。本発明の反射層のバインダーとしてはアクリル系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリオレフィン系ポリマー等を用いることができるが、この中ではポリオレフィン系ポリマーが好ましい。

[0133] 本発明の反射層は、封止材との接着性をより向上させるため、エポキシ系、イソシアネート系、オキサゾリン系、カルボジイミド系等の架橋剤を含有することが好ましい。

これらの架橋剤のうち、湿熱経時後の接着性を確保する観点から、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤が特に好ましい。本発明で用いられるカルボジイミド系架橋剤は分子内に1つ以上のカルボジイミド基を持つ化合物である。

[0134] 本発明の反射層には反射率を上げる目的で白色顔料を添加することが好ましい。

好ましい白色顔料としては、例えば酸化チタン、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、タルク等を挙げることができる。これらの内で白色度、反射率、耐久性の観点から酸化チタンは特に好ましい。酸化チタンにはルチル、アナターゼ、ブルカイトの3種類の結晶系があるが、高い屈折率と白色度、及び低い光触媒活性からルチル型の結晶構造を持つものが好ましい。

[0135] 本発明の反射層には必要に応じて界面活性剤、防腐剤などの公知の添加剤を添加してもよい。

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が挙げることができる。アニオン系界面活性剤としてはアルキル硫酸ナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩などがあり、ノニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテルなどがある。また、パーフロロアルキル硫酸ナトリウム塩のようなフッ素系界面活性剤も好ましい。

。

[0136] 本発明の反射層の厚みは3～10 μ m、より好ましくは4～8 μ mの範囲が好ましい。

反射層の厚みを3～10 μ mの範囲にすることで、必要な反射率と接着性を両立することができる。

[0137] 本発明の反射層を塗布する方法には特に制限はなく、ロールコート法、バーコーター法スライドダイ法、グラビアコーター法などの公知の塗布方法を用いることができる。

塗布溶媒にも制約はなく、メチルエチルケトン、トルエン、キシレンのような有機溶剤系の溶媒を用いても、水を溶媒として用いてもよい。しかし、環境負荷が小さいことを考えると水を溶媒とした塗布は特に好ましい。塗布溶媒は単独で用いても混合して用いてもよい。特に水系の塗布溶媒の場合、水に水混和性の有機溶剤を少量加えた混合溶媒として用いてもよい。

反射層の乾燥にも特に制限はないが、乾燥時間の短縮化の観点から120～200℃程度の温度で1～10分間程度乾燥させることが好ましい。乾燥温度が120℃未満の場合、乾燥時間が長くなり製造をする上で不利である。逆に200℃を超えると得られるバックシートの平面性が損なわれる場合がある。

[0138] <オーバーコート層>

本発明のバック層には封止材との接着性を向上させる目的で反射層の上にオーバーコート層を設けてもよい。

[0139] オーバーコート層のバインダーとしては反射層のところで述べたものを好ましく用いることができる。

[0140] オーバーコート層の架橋剤種としては反射層のところで述べたものを好ましく用いることができる。

オーバーコート層の架橋剤の含有量としては、オーバーコート層を構成するバインダーに対して、5質量%～40質量%が好ましく、10質量%～30質量%がより好ましい。架橋剤の含有量が、5質量%以上であると、ポリ

マー層の強度及び接着性を保持しながら十分な架橋効果が得られ、40質量％以下とすると塗布液のポットライフをより長く保つことができる。

[0141] オーバーコート層のその他の添加剤の種類と添加量としては反射層のところで述べたものを好ましく用いることができる。

[0142] オーバーコート層の膜厚は0.1～1.0 μm、より好ましくは0.2～0.8 μmの範囲が好ましい。オーバーコート層の厚みを0.1～1.0 μmの範囲にすることで、封止材との強固な接着性を得ることができる。

[0143] オーバーコート層の塗布方法、塗布溶媒、乾燥方法については反射層のところで述べたものや方法を好ましく用いることができる。

[0144] <裏面層>

本発明のバックシートは外側面（太陽電池セルの反対側の面）に支持体を保護するための裏面層を設ける。

[0145] 初めに裏面層のバインダーについて説明する。裏面層のバインダーとしては耐久性と支持体との接着性の点から以下に述べるシリコーン系複合ポリマーを用いることが好ましい。本発明のシリコーン系複合ポリマー（以降「複合ポリマー」と言う場合がある）は、分子中に $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n$ 一部分とその部分に共重合するポリマー構造部分を含むポリマーである。

[0146] 裏面層のバインダーとしてシリコーン系複合ポリマーを用いることにより、裏面層と支持体の間の接着性を特に良好にすることが可能になり、長期間経時させても接着性の低下を小さく保つことが可能になる。

[0147] シリコーン系複合ポリマーは水系のポリマー分散物（いわゆるラテックス）の形とすることが好ましい。シリコーン系複合ポリマーのラテックスの好ましい粒径は50～500 nm程度であり、好ましい濃度は15～50質量％程度である。

本発明のシリコーン系複合ポリマーは水系のポリマーをラテックスの形態とする場合、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミド基などの水親和性の官能基を持つものであることが好ましい。本発明のシリコーン系複合ポリマーがカルボキシル基を持つ場合、カルボキシル基はナトリウム、アン

モニウム、アミンなどで中和されていてもよい。

また、ラテックスの形態で使用する場合、安定性を向上させるために界面活性剤（例：アニオン系やノニオン系界面活性剤）、ポリマー（例：ポリビニルアルコール）等の乳化安定剤を含有させてもよい。さらに、必要に応じてpH調整剤（例：アンモニア、トリエチルアミン、炭酸水素ナトリウム等）、防腐剤（例：1、3、5-ヘキサヒドロ-（2-ヒドロキシエチル）-s-トリアジン、2-（4-チアゾリル）ベンズイミダゾール等）、増粘剤（例：ポリアクリル酸ナトリウム、メチルセルロース等）、造膜助剤（例：ブチルカルビトールアセテート等）等のラテックスの添加剤として公知の化合物を添加してもよい。

[0148] 本発明の裏面層には支持体への接着性を向上させるため架橋剤を添加する事が好ましい。架橋剤の種類については反射層のところで述べたものを使用することができる。

架橋剤の含有量としては、裏面層を構成するバインダーに対して、5質量%～40質量%が好ましく、10質量%～30質量%がより好ましい。架橋剤の含有量が、5質量%以上であると、支持体との接着性を保持しながら十分な架橋効果が得られ、40質量%以下とすると塗布液のポットライフをより長く保つことができる。

[0149] 本発明の裏面層には紫外線吸収剤を添加することが好ましい。

紫外線吸収剤の例としては、例えば、有機系の紫外線吸収剤の場合は、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系等の紫外線吸収剤およびヒンダードアミン系等の紫外線安定剤などが挙げられる。

また、無機系の紫外線吸収剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウム、などの金属酸化物や、カーボン、フラーレン、カーボンファイバー、カーボンナノチューブなどの炭素系成分等が挙げられる。これらの中でコストと耐久性の観点から酸化チタンは特に好ましい。

裏面層の紫外線吸収剤添加量は紫外線吸収剤の種類によっても異なるが、

0.2～5 g/m²、より好ましくは0.3～3 g/m²の範囲が好ましい。

[0150] 裏面層には反射層の反射率を補う目的で白色顔料を添加してもよい。白色顔料の種類については反射層のところで述べた白色顔料を好ましく使用することができる。

裏面層の白色顔料の添加量は0.3～10 g/m²、より好ましくは4～9 g/m²の範囲が好ましい。添加量を0.3～10 g/m²とすることで良好な接着性と反射率向上を両立できる。なお、白色顔料として酸化チタンを用いる場合は顔料と紫外線吸収剤を兼ねることができる。裏面層のその他の添加剤の種類と添加量としては反射層のところで述べたものを好ましく用いることができる。

[0151] 反射層の厚みは3～12 μm、より好ましくは4～8 μmの範囲が好ましい。

裏面層の厚みを3～12 μmの範囲にすることで、必要な耐久性と接着性を両立することができる。

[0152] 裏面層の塗布方法、塗布溶媒、乾燥方法については反射層のところで述べたものや方法を好ましく用いることができる。

[0153] <裏面保護層>

本発明のバックシートでは、耐久性をさらに向上させる目的で裏面層の上に裏面保護層を設けてもよい。

[0154] 本発明の裏面保護層のバインダーは耐久性の観点からフッ素系ポリマーが好ましい。

本発明で好ましく用いることができるフッ素系ポリマーは、主鎖又は側鎖にフッ素含有モノマーを含むポリマーである。フッ素含有モノマーは主鎖、側鎖のどちらに含まれていてもよいが、耐久性の観点から主鎖に含まれている事が好ましい。

[0155] 本発明のフッ素系ポリマーをラテックス形態で使用する場合、粒径は50～500 nm程度が好ましく、固形分濃度は15～50質量%程度が好ましい。

本発明のフッ素系ポリマーは水系のポリマーをラテックスの形態とする場合、カルボキシル基、スルホン酸基、水酸基、アミド基などの水親和性の官能基を持つものであることが好ましい。

[0156] 本発明の裏面保護層には支持体への接着性を向上させるため架橋剤を添加する事が好ましい。架橋剤の種類については反射層のところで述べたものを使用することができる。

[0157] 本発明の裏面保護層には必要に応じてすべり剤を添加してもよい。すべり剤としては、例えば、合成ワックス系化合物、天然ワックス系化合物、界面活性剤系化合物、無機系化合物、有機樹脂系化合物などが挙げられる。中でも、ポリマー層の表面強度の点で、合成ワックス系化合物、天然ワックス系化合物、及び界面活性剤系化合物から選ばれる化合物が好ましい。

[0158] 本発明の裏面保護層には必要に応じてコロイダルシリカを添加してもよい。

本発明で使用できるコロイダルシリカは、ケイ素酸化物を主成分とする微粒子が水または単価のアルコール類またはジオール類またはこれらの混合物を分散媒として微粒子状態で存在するものである。

[0159] 裏面保護層のその他の添加剤の種類と添加量としては反射層のところで述べたものを好ましく用いることができる。

[0160] 裏面保護層の厚みは0.5～6 μm 、より好ましくは1～5 μm の範囲が好ましい。裏面保護層の厚みが0.5未満になると耐久性が不十分になる場合があり、6 μm を超えるとコスト上不利である。

[0161] 裏面保護層の塗布方法、塗布溶媒、乾燥方法については反射層のところで述べたものや方法を好ましく用いることができる。

[0162] [太陽電池モジュール]

本発明の太陽電池モジュールは、本発明のポリエステルフィルムまたは本発明の太陽電池モジュール用バックシートを含むことを特徴とする。

本発明の太陽電池モジュールは、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基板と既述の本発明

のポリエステルフィルム（太陽電池用バックシート）との間に配置して構成されている。基板とポリエステルフィルムとの間は、例えばエチレン－酢酸ビニル共重合体等の樹脂（いわゆる封止剤）で封止して構成することができる。

[0163] 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。

[0164] 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。

[0165] 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－インジウム－ガリウム－セレン、銅－インジウム－セレン、カドミウム－テルル、ガリウム－砒素などのⅢ－Ⅴ族やⅢ－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。

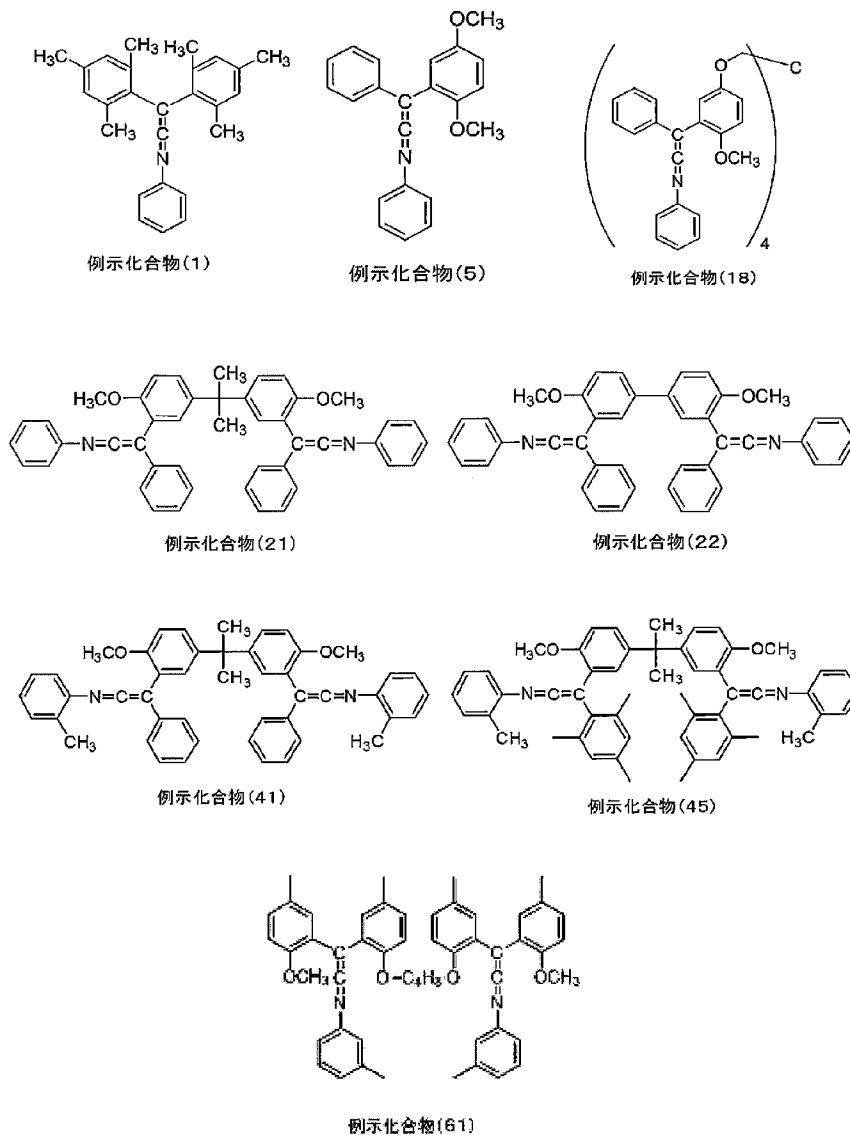
実施例

[0166] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0167] 本発明の一般式（1）で表されるケテンイミン化合物であって、以下の構造のケテンイミン化合物を末端封止剤として、各実施例に用いた。なお、以下の記載において「DMSO」はジメチルスルホキシドの略号である。

[0168]

[化26]



[0169] (合成例 1)

例示化合物 1 の合成

メシチレン 2.4 g (20 mmol) とグリオキシル酸一水和物 0.8 g (9 mmol) に、メタンスルホン酸 50 mL と酢酸 50 mL を加え、80 °C で 4 時間攪拌した。これを酢酸エチルで抽出し蒸留水で洗浄したのち濃縮して白色固体を得た。これをジクロロメタン 100 mL に溶解させたのち塩化チオニル 1.18 g (10 mmol) を滴下し 6 時間加熱還流した。残存した塩化チオニルを減圧溜去しアニリン 1.9 g (20 mmol) を加えて 70 °C で 2 時間攪拌した。これを酢酸エチルで抽出し、1 N 塩酸水溶液で洗

浄し、有機層を減圧濃縮して白色固体を得た。

これをクロロホルム50 mLに溶解させ、トリエチルアミン1.02 g (10 mmol)、トリフェニルホスフィン2.1 g (8 mmol)、四塩化炭素1.27 g (8 mmol)を加えて65℃で6時間反応させた。これに酢酸エチルを加えてろ液を濃縮し、カラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝10／1）で精製することで例示化合物1を1.2 g (3.3 mmol) 33%収率、黄色固体)で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 2.12 (s, 12H)、2.17 (s, 6H)、7.0–7.5 (m, 5H)

[0170] (合成例2)

例示化合物5の合成

ヒドロキノン138 g (1.25 mol)とマンデル酸76 g (0.50 mol)に73%硫酸300 mLを加えて100℃で30分間加熱攪拌した。2 Lの氷水に開け、生じた薄桃色固体をろ取り純水で洗浄した。さらにトルエン500 mLで再結晶を行うことで中間体5Aを102 g (0.45 mol, 90%収率、薄桃色固体)で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 5.28 (s, 1H)、6.54 (s, 1H)、6.74 (d, 1H)、7.10 (d, 1H)、7.31 (d, 2H)、7.3–7.5 (m, 3H)

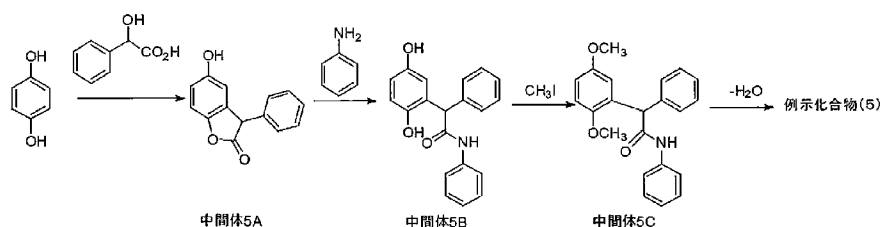
[0171] 中間体5A 15.0 g (66.3 mmol)にアニリン30.7 g (0.33 mol)を加え125℃で2時間加熱攪拌した。室温に冷却したのち酢酸エチル200 mLを加え、生じた白色固体をろ取り、さらに酢酸エチルで洗浄し風乾することで中間体5Bを21.0 g (66.1 mmol, 99%収率、白色固体)で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 5.34 (s, 1H)、6.45 (s, 1H)、6.62 (d, 2H)、7.01 (t, H)、7.2–7.4 (m, 7H)、7.64 (d, 2H)、8.60 (s, 1H)、8.94 (s, 1H)、10.30 (s, 1H)

[0172] 中間体5B 7.5 g (23.5 mmol)と炭酸カリウム19.3 g (0

、14 mmol) を100 mL フラスコに加えて窒素で置換した。窒素雰囲気中でアセトン30 mL とヨードメタン19.8 g (0.14 mmol) を加えて室温で6時間攪拌した。その後純水300 mL に晶析し、ろ取、乾燥の後、メタノールで再結晶することで中間体5Cを6.2 g (17.8 mmol, 76% 収率、白色固体) で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 3.63 (s, 3H)、3.70 (s, 3H)、5.38 (s, 1H)、6.70 (s, 1H)、6.81 (d, 1H)、6.92 (d, 1H)、7.02 (t, 1H)、7.2–7.4 (m, 7H)、7.61 (d, 2H)、10.3 (s, 1H)

[0173] 中間体5C 16.1 g (46.4 mmol) をクロロホルム100 mL に溶解し、トリフェニルホスフィン15.8 g (60.3 mmol) とトリエチルアミン9.4 g (92.8 mmol)、さらに四塩化炭素9.6 g (60.3 mmol) を加え65℃で8時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、ヘキサン400 mL に晶析した。ろ液を濃縮しカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=3/1) で精製することで例示化合物5を10.2 g (収率67%、黄色固体) で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 3.63 (s, 6H)、6.64 (s, 1H)、6.86 (d, 1H)、7.03 (d, 1H)、7.25 (t, 3H)、7.3–7.5 (m, 7H)

[0174] [化27]



[0175] (合成例3)

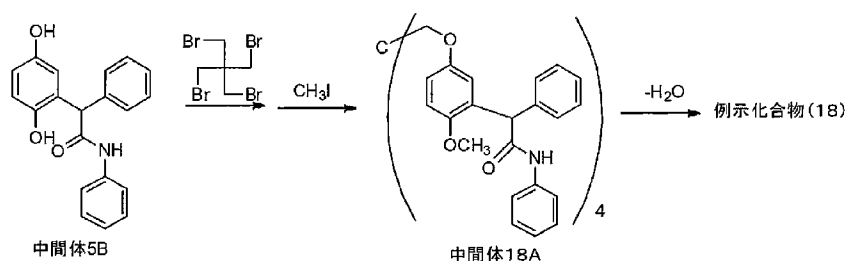
例示化合物18の合成

中間体5B (4.2 mmol) をアセトンに溶解し、炭酸カリウム (4.2 mmol) とペンタエリトリールテトラブロミド (1.0 mmol) を

加えて60℃で2時間加熱攪拌した。その後室温に戻し炭酸カリウム（8.4 mmol）とヨードメタン（8.4 mmol）を加えて室温下で4時間攪拌した。これを純水に晶析し得られた白色固体をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝4／1）で精製することで中間体18Aを得た。¹H-NMR（DMSO-d₆）：3.65（s、12H）、4.30（s、8H）、5.40（s、4H）、6.75（s、4H）、6.78（d、4H）、6.90（d、4H）、7.06（t、4H）、7.2–7.4（m、28H）、7.65（d、8H）、10.1（s、4H）

[0176] 中間体18A 2.3 g（1.6 mmol）をクロロホルム30 mLに溶解し、トリフェニルホスフィン2.6 g（9.9 mmol）とトリエチルアミン1.3 g（13.2 mmol）、さらに四塩化炭素1.0 g（6.6 mmol）を加え65℃で8時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、ヘキサン200 mLに晶析した。ろ液を濃縮しカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝3／1）で精製することで例示化合物18を1.2 g（黄色固体、収率78%）で得た。¹H-NMR（DMSO-d₆）：3.63（s、12H）、4.32（s、8H）、6.64（s、4H）、6.86（d、4H）、7.03（d、4H）、7.25（t、12H）、7.3–7.5（m、28H）

[0177] [化28]



[0178] （合成例4）

例示化合物21の合成

ビスフェノールA 40 g（0.175 mol）とマンデル酸64 g（0.21 mol）を300 mLフラスコに加え、220℃で減圧し発生する水

をディーンスタークトラップで溜去しながら6時間加熱攪拌した。室温に冷却し酢酸エチルで溶解抽出し蒸留水で洗浄、硫酸マグネシウムで乾燥して有機層を濃縮し中間体21を72g (0.158mol、収率90%、オレンジ色固体)で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 1.54 (s、6H)、5.30 (s、2H)、7.01 (s、2H)、7.12 (d、4H)、7.18 (s、4H)、7.32 (m、6H)

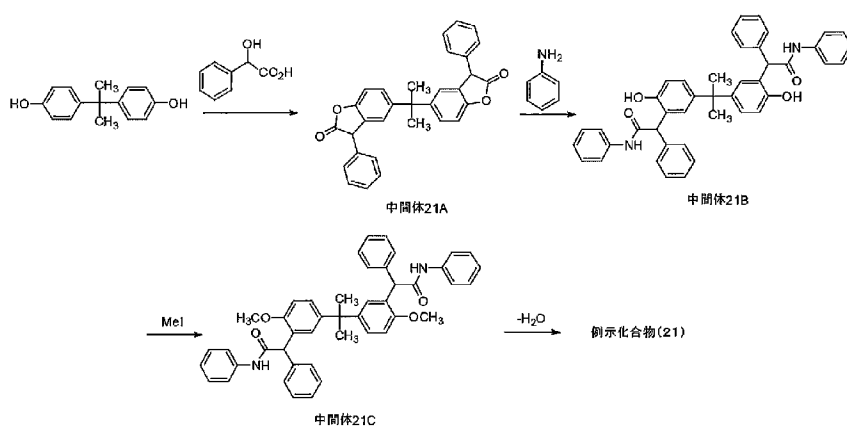
[0179] 中間体21A 13.6g (29.5mmol)をアニリン27.9g (0.3mol)に溶解し120℃で3時間加熱攪拌した。反応液をメタノールで希釈し1N塩酸水に晶析させ、生じた固体をろ取り風乾することで中間体21Bを17.2g (26.2mmol、89%収率、淡黄色固体)で得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 1.35 (s、6H)、5.29 (s、2H)、6.62 (d、2H)、6.74 (d、2H)、7.0-7.3 (m、18H)、7.56 (m、4H)、9.43 (s、2H)、10.26 (s、2H)

[0180] 中間体21B 20.0g (30.9mmol)をアセトンに溶解し、炭酸カリウム16.6g (0.12mol)とヨードメタン17.0g (0.12mol)を加えて室温下で7時間攪拌した。これを酢酸エチルで抽出し蒸留水で洗浄後、有機層を乾燥濃縮しカラムクロマトグラフィー (ヘキサン/酢酸エチル=3/1)で精製することで中間体21C 7.6g (11.3mmol、37%収率、白色固体)を得た。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 1.37 (s、6H)、3.68 (s、6H)、5.31 (s、2H)、6.79 (d、2H)、6.9-7.2 (m、20H)、7.53 (t、4H)、10.2 (s、2H)

[0181] 中間体21C 7.2g (10.7mmol)をクロロホルム50mLに溶解し、トリフェニルホスフィン7.3g (27.9mmol)とトリエチルアミン4.3g (42.8mmol)、さらに四塩化炭素4.4g (27.9mmol)を加え65℃で8時間加熱攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、ヘキサン/酢酸エチル=2/1 200mLに晶析した。ろ液を濃

縮しカラムクロマトグラフィー（ヘキサン／酢酸エチル＝５／２）で精製することで例示化合物２１を５．１ｇ（７．９ｍｍｏｌ，７４％収率、黄色固体）で得た。¹H-NMR（DMSO-d₆）：１．４７（ｓ、６H）、３．６２（ｓ、６H）、６．８３（ｓ、２H）、６．９９（ｄｄ、６H）、７．１３（ｍ、４H）、７．２２（ｔ、４H）、７．３１（ｍ、６H）、７．４２（ｔ、４H）

[0182] [化29]



[0183] (合成例５)

例示化合物２２の合成

例示化合物２１の合成において、ビスフェノールＡの代わりにビフェノールを用いたこと以外は同様の方法にて例示化合物２２を合成した。¹H-NMR（DMSO-d₆）：３．７２（ｓ、６H）、７．１－７．５（ｍ、２６H）

[0184] (合成例６)

例示化合物４１の合成

例示化合物２１の合成において、アニリンの代わりにo-トルイジンを用いたこと以外は同様の方法にて例示化合物４１を合成した。¹H-NMR（DMSO-d₆）：１．４７（ｓ、６H）、２．２３（ｓ、６H）、３．６７（ｓ、６H）、６．８－７．６（ｍ、２４H）

[0185] (合成例７)

例示化合物４５の合成

例示化合物 21 の合成において、マンデル酸の代わりに 2-ヒドロキシ-2-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)-プロピオン酸を用い、アニリンの代わりに o-トルイジンを用いたこと以外は同様の方法にて例示化合物 45 を合成した。¹H-NMR (DMSO-d₆) : 1.31 (s, 6H)、2.09 (s, 6H)、2.12 (s, 12H)、2.17 (s, 6H)、3.44 (s, 6H)、6.7-7.2 (m, 18H)

[0186] (合成例 8)

例示化合物 61 の合成

酢酸 750 ml、p-メチルアニソール 610 g (5.0 モル)、グリオキシル酸一水和物 437 g (4.75 モル) を 5 L 三口フラスコに仕込み、内温が 5~10℃ となるように氷浴で冷却しながらメタンスルホン酸 750 mL を滴下した後 2 時間攪拌した。その後、p-クレゾール 650 g (6.0 モル) を加え、60℃ で 2 時間攪拌した。この反応液を氷浴で 20℃ に冷却し、エタノール 2.5 L を加え、析出した固体をろ取することで中間体 61A を 910 g (3.4 モル) で得た。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : 2.25 (s, 3H)、2.30 (s, 3H)、3.55 (s, 3H)、5.19 (s, 1H)、6.8-7.2 (m, 6H)

[0187] トルエン 1.8 L、中間体 61C 900 g (3.35 モル)、m-トルイジン 540 g (5.0 モル) を 5 L 三口フラスコに仕込み、70℃ で 20 時間攪拌した。その後、この反応液を氷浴で 20℃ に冷却し、エタノール 2.0 L を加え、析出した固体をろ取することで中間体 61B を 1127 g (3.0 モル) で得た。

¹H-NMR (DMSO-d₆) : 2.18 (s, 3H), 2.21 (s, 3H), 2.28 (s, 3H)、3.74 (s, 3H)、5.58 (s, 1H) 6.6-6.9 (m, 6H)、7.0-7.2 (m, 2H)、7.3-7.6 (m, 2H)、9.24 (s, 1H)、10.09 (s, 1H)

[0188] アセトン 5.0 L、中間体 61B 1100 g (2.93 モル)、ジブロ

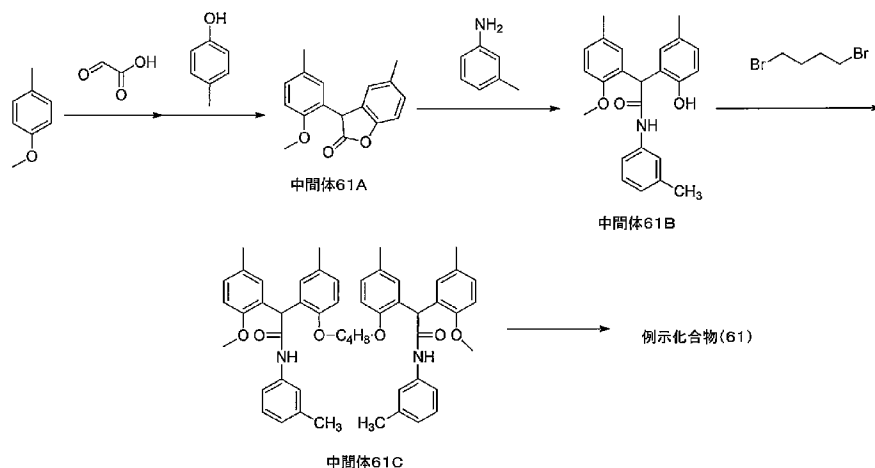
モブタン 301 g (1.4 モル)、炭酸カリウム 1200 g (8.8 モル) を 10 L 三口フラスコに仕込み、60℃で24時間攪拌した。その後、この反応液を氷浴で20℃に冷却し、4 N 塩酸水溶液 4.0 L を加え、析出した固体をろ取した。アセトニトリル 8.5 L と得られた固体を 10 L 三口フラスコに仕込み、70℃で1時間攪拌した。この反応液を氷浴で20℃に冷却し、固体をろ取することで中間体 61 C を 800 g (1.0 モル) で得た。
 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 1.52 (s, 4H), 2.18 (s, 6H), 2.21 (s, 6H), 2.28 (s, 3H), 3.50 (s, 4H), 3.72 (d, 6H), 3.57 (s, 2H), 6.60 (m, 4H), 6.8–7.2 (m, 12H), 7.4–7.6 (m, 4H), 10.08 (s, 2H)

[0189] トルエン 4.0 L、中間体 61 C 800 g (1.0 モル)、トリエチルアミン 807 g (8.0 モル) を 10 L 三口フラスコに仕込み、内温が 15℃以下となるように氷浴で冷却しながらオキシ塩化リン 460 g (3.0 モル) を滴下し、5時間攪拌した。その後、この反応液を水浴で20℃まで冷却した後、5% NaHCO₃ 水溶液で2回、5% NaCl 水溶液で1回分液処理を行い、硫酸マグネシウム 100 g 加え1時間攪拌した。反応液から硫酸マグネシウムをろ過して除去した後、減圧濃縮した。得られた濃縮物にメタノールを加え、析出した固体をろ取することで例示化合物 (61) を 615 g (0.8 モル) で得た。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) : 1.31 (s, 4H), 2.19 (s, 6H), 2.21 (s, 6H), 2.29 (s, 6H), 3.62 (s, 4H), 3.71 (s, 6H), 6.59 (s, 2H), 6.76 (d, 2H), 6.82 (s, 2H), 6.9–7.3 (m, 14H)

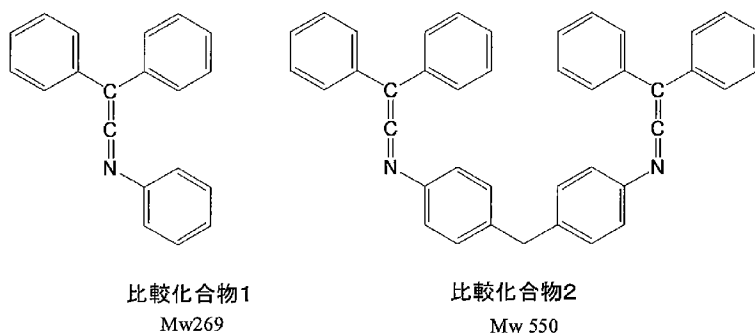
[0190]

[化30]



[0191] ケテンイミン系の末端封止剤として、以下の化合物を各比較例に用いた。
 なお、比較例で用いたケテンイミン化合物の比較例1（分子量269）及び比較例2（分子量550）は米国特許3692745号公報の実施例に記載のmonoおよびbisで表される化合物である。

[化31]



[0192]（実施例1）

1. 飽和ポリエステル樹脂の作製

ー工程（A）ー

高純度テレフタル酸4.7トンとエチレングリコール1.8トンとを90分間かけて混合してスラリーを形成し、3800kg/hの流量で連続的に第一エステル化反応槽に供給した。次いで、クエン酸がTi金属に配位したクエン酸キレートチタン錯体（「VERTEC AC-420」、ジョンソン・マッセイ社製）のエチレングリコール溶液を連続的に第一エステル化反

応槽に供給し、反応槽内温度 250°C として攪拌しながら平均滞留時間約 4 . 4 時間で反応を行なってオリゴマーを得た。この際、クエン酸キレートチタン錯体は、Ti 添加量が元素換算値で 9 ppm となるように連続的に添加した。得られたオリゴマーの酸価は 500 eq/t on であった。

[0193] 得られたオリゴマーを第二エステル化反応槽に移送し、反応槽内温度 250°C ・平均滞留時間 1 . 2 時間で攪拌して反応させ、酸価が 180 eq/t on のオリゴマーを得た。第二エステル化反応槽は内部が第 1 ゾーン～第 3 ゾーンまでの 3 つのゾーンに仕切られており、第 2 ゾーンから酢酸マグネシウムのエチレングリコール溶液を、Mg 添加量が元素換算値で 75 ppm になるように連続的に供給し、続いて第 3 ゾーンから、リン酸トリメチルのエチレングリコール溶液を、P 添加量が元素換算値で 65 ppm になるように連続的に供給した。なお、リン酸トリメチルのエチレングリコール溶液は、 25°C のエチレングリコール液に、 25°C のリン酸トリメチル液を加え、 25°C で 2 時間攪拌することにより調製した（溶液中のリン化合物含有量：3 . 8 質量％）。

以上により、エステル化反応生成物を得た。

[0194] ー工程（B）ー

工程（A）で得られたエステル化反応生成物を連続的に第一重縮合反応槽に供給した。次いで、反応温度 270°C ・反応槽内圧力 20 torr ($2.67 \times 10^{-3}\text{ MPa}$) でエステル化反応生成物を攪拌しながら、平均滞留時間約 1 . 8 時間で重縮合（エステル交換反応）させた。

[0195] 次いで、得られた反応物を、第一重縮合反応槽から第二重縮合反応槽に移送した。その後、反応物を第二重縮合反応槽反応槽において、反応槽内温度 276°C ・反応槽内圧力 5 torr ($6.67 \times 10^{-4}\text{ MPa}$) で攪拌し、滞留時間約 1 . 2 時間の条件で反応（エステル交換反応）させた。

[0196] 次いで、エステル交換反応によって得られた反応物を、第二重縮合反応槽から、更に第三重縮合反応槽に移送し、この反応槽では、反応槽内温度 276°C 、反応槽内圧力 1.5 torr ($2.0 \times 10^{-4}\text{ MPa}$) で攪拌しながら

、滞留時間 1.5 時間の条件で反応（エステル交換反応）させ、酸価：22 eq/t on、IV（固有粘度）：0.65 dl/g の反応物（ポリエチレンテレフタレート（PET））を得た。

[0197] 更に、連続固相重合装置を用いて、窒素気流下で、得られた PET に 205℃で 24 時間加熱処理（固相重合）を行った。なお、固相重合時間を長くすることで IV は増加し AV は減少し易く、固相重合温度を上げることで AV は増加し IV は低下し易い。

その後、真空重合装置内に、25℃の窒素ガスを流し、ペレットを 25℃まで、冷却し、酸価 15 eq/t on、IV が 0.78 dl/g の PET を得た。

[0198] 2. ポリエステルフィルムの作製と評価

ー押出成形（合成工程・フィルム形成工程）ー

得られた上述の PET を直径 50 mm の 2 軸混練押出し機のホッパーに主フィーダーで投入し、副フィーダーに本発明の例示化合物 1 を投入し、280℃で溶融して押出した。押出した溶融体（メルト）をギアポンプ及び濾過器（孔径 20 μm）を通した後、ダイから 20℃の冷却ロールに押出し、非晶性シートを得た。なお、押出されたメルトは、静電印加法を用い冷却ロールに密着させた。

[0199] ー延伸（二軸延伸工程）ー

冷却ロール上に押出し、固化した未延伸フィルムに対し、以下の方法で逐次 2 軸延伸を施し、厚み 175 μm のポリエステルフィルムを得た。

<延伸方法>

（a）縦延伸

未延伸フィルムを周速の異なる 2 対のニップロールの間に通し、縦方向（搬送方向）に延伸した。なお、予熱温度を 90℃、延伸温度を 90℃、延伸倍率を 3.5 倍、延伸速度を 3000%/秒として実施した。

（b）横延伸

縦延伸した上記のフィルムに対し、テンターを用いて下記条件にて横延伸

した。

<条件>

- ・予熱温度：100℃
- ・延伸温度：110℃
- ・延伸倍率：4.2倍
- ・延伸速度：70%/秒

[0200] ー熱固定・熱緩和ー

続いて、縦延伸及び横延伸を終えた後の延伸フィルムを下記条件で熱固定した。さらに、熱固定した後、テンター幅を縮め下記条件で熱緩和した。

<熱固定条件>

- ・熱固定温度：198℃
- ・熱固定時間：2秒

<熱緩和条件>

- ・熱緩和温度：195℃
- ・熱緩和率：5%

[0201] ー巻き取りー

熱固定及び熱緩和の後、ポリエステルフィルムの両端を10cmずつトリミングした。その後、両端に幅10mmで押出し加工（ナーリング）を行なった後、張力25kg/mで巻き取った。なお、幅は1.5m、巻長は2000mであった。

以上のようにして、実施例1のポリエステルフィルムを作製した。得られたサンプルフィルムはブツや皺などなく面状も良好であった。

[0202] [実施例2～23、比較例1～3]

下記表1に記載のケテンイミン化合物、添加量及び顔料の添加条件を変更した以外は実施例1と同様にして、各実施例および比較例のポリエステルフィルムを製造した。

[0203] ープロセス評価ー

<揮散>

得られたポリエステルフィルムに対して、290℃で10分の加熱処理を行い、発生したガス（ケテンイミン化合物）を検出した。発生したガスは、フィルム中の揮散成分の量をガスクロマトグラフィ（商品名P&T-GC/MS、日本分光（株）社製）により測定し、評価した。得られた結果を下記表1に記載した。

- A：ガス量が0.1ppm以下
- B：ガス量が0.1ppm以上10ppm未満
- C：ガス量が10ppm以上1000ppm未満
- D：ガス量が1000ppm未満

[0204]ーポリエステルフィルムの性能ー

＜耐加水分解性（PCT試験）＞

耐加水分解性（耐湿熱性）の評価は破断伸度保持率半減期で評価した。破断伸度保持率半減期は、実施例1にて得られたポリエステルフィルムに対して、120℃、相対湿度100%の条件で保存処理（加熱処理）を行い、保存後のポリエステルフィルムが示す破断伸度（%）が、保存前のポリエステルフィルムが示す破断伸度（%）に対して50%となる保存時間を測定することで評価した。得られた結果を下記表1に記載した。

- A：破断伸度半減期が200時間以上
- B：破断伸度半減期が170時間以上200時間未満
- C：破断伸度半減期が140時間以上170時間未満
- D：破断伸度半減期が140時間未満

破断伸度保持率半減期が長い程、ポリエステルフィルムの耐加水分解性が優れていることを示す。すなわち、本発明のポリエステルフィルムは、120℃、相対湿度100%の条件で保存処理した前後の破断伸度半減期が130時間以上であることが好ましく、160時間以上であることがより好ましい。

[0205]＜色味＞

得られたポリエステルフィルムの透過率を測定し、この値からYI（Yellow

ess Index) 値を計算した。

A : Y I 値が 0 以上 1 0 未満

B : Y I 値が 1 0 以上 2 0 未満

C : Y I 値が 2 0 以上 4 0 未満

D : Y I 値が 4 0 以上

[0206] 各実施例および比較例において、上記の評価を行った結果を下記表 1 に記載した。なお、表 1 において、ケテンイミン価とは、全分子量／ケテンイミンの官能基数を表す。

[0207]

[表1]

	ケテンイミン化合物				顔料		ポリエステルフィルム性能		
	種類	全分子量	ケテンイミン価	質量部[対ポリエステル]	種類	質量部[対ポリエステル]	耐湿熱性	揮散性	色味
実施例1	例示化合物1	353	353	1.0	—	—	A	C	B
実施例2	例示化合物1	353	353	1.0	炭酸カルシウム	—	B	C	B
実施例3	例示化合物1	353	353	1.0	酸化チタン	5.0	A	C	A
実施例4	例示化合物5	329	329	0.1	—	—	B	B	A
実施例5	例示化合物5	329	329	0.4	—	—	A	C	A
実施例6	例示化合物5	329	329	1.0	—	—	A	C	A
実施例7	例示化合物5	329	329	2.0	—	—	A	C	B
実施例8	例示化合物5	329	329	1.0	酸化チタン	5.0	A	C	A
実施例9	例示化合物18	1325	331	0.1	—	—	B	A	A
実施例10	例示化合物18	1325	331	0.4	—	—	A	A	A
実施例11	例示化合物18	1325	331	1.0	—	—	A	A	A
実施例12	例示化合物18	1325	331	2.0	—	—	A	A	B
実施例13	例示化合物18	1325	331	1.0	酸化チタン	—	A	A	A
実施例14	例示化合物21	639	320	0.4	—	—	A	A	A
実施例15	例示化合物21	639	320	1.0	—	—	A	A	A
実施例16	例示化合物21	639	320	1.0	酸化チタン	5.0	A	A	A
実施例17	例示化合物22	597	299	1.0	酸化チタン	5.0	A	A	A
実施例18	例示化合物41	667	334	0.4	—	—	A	A	A
実施例19	例示化合物41	667	334	1.0	—	—	A	A	A
実施例20	例示化合物41	667	334	0.4	酸化チタン	5.0	A	A	A
実施例21	例示化合物41	667	334	1.0	酸化チタン	5.0	A	A	A
実施例22	例示化合物45	751	376	1.0	酸化チタン	5.0	A	A	A
実施例23	例示化合物61	768	384	1.0	酸化チタン	5.0	A	A	A
比較例1	比較化合物1	269	269	1.0	—	—	A	D	D
比較例2	比較化合物2	550	275	1.0	—	—	A	C	D
比較例3	比較化合物2	550	275	1.0	酸化チタン	5.0	C	C	D

[0208] 実施例 1 ～ 23 のポリエステルフィルムは、上述した一般式 (1) で表されるケテンイミン化合物を含むため、耐湿熱性 (耐加水分解性) に優れ、ポリエステルフィルムの黄着色が抑制されていることがわかる。中でも、実施例 9 ～ 23 のポリエステルフィルムは、全分子量が 500 以上のケテンイミン化合物を含むため、製造工程中のケテンイミン化合物の記載が大幅に抑制されていることがわかる。

また、表 1 の結果より、ポリエステルに対してケテンイミン化合物の含有率は、0.1 ～ 2.0 質量%であることが好ましく、ケテンイミン化合物の含有率が 0.1 質量%を下回ると十分な耐湿熱性が得られない傾向となり、2.0 質量%を上回ると黄着色が発生する傾向となる。

さらに、ポリエステルフィルムが顔料を含む場合であって、特に酸化チタンを含む場合は、耐湿熱性が良好となり、黄着色が抑制される傾向であることがわかる。

[0209] 一方、比較例 1 ～ 3 は、上述した一般式 (1) では表されないケテンイミン化合物を含むため、ポリエステルフィルムの黄着色が顕著に見られた。また、ケテンイミン化合物の全分子量が 500 以上のものであっても揮散しており、顔料を添加したことの効果も得られていないことがわかる。

[0210] 3. 太陽電池モジュール用バックシートの作製

実施例 1 で作製したポリエステルフィルムを用いて、太陽電池モジュール用バックシートを作製した。

まず、実施例で作製したポリエステルフィルムの一方の側に反射層及び易接着層を有し、他方の側に下塗り層、バリア層、及び防汚層を有する実施例 1 の太陽電池モジュール用バックシートを作製した。このようにして得られた太陽電池モジュール用バックシートは太陽電池モジュールに貼付し用いた場合、太陽電池モジュールは良好な動作性を示し、発電効率は低下しなかった。また、太陽電池モジュール用バックシートは、黄着色がなく、良好な意匠性を維持していた。

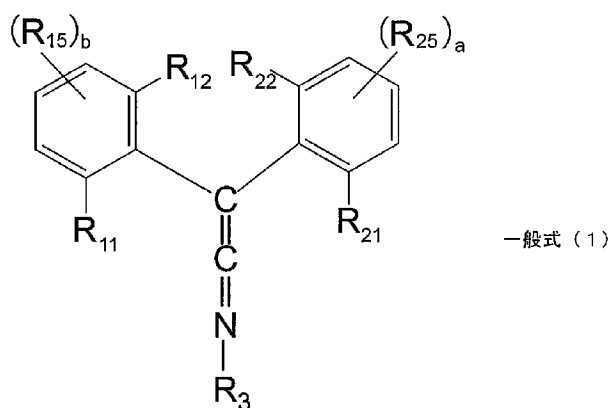
産業上の利用可能性

[0211] 本発明によれば、特定の構造を有するケテンイミン化合物を用いるより、ポリエステルフィルムの耐加水分解性を高めつつも、ポリエステルフィルムが黄色く着色することを抑制することができる。このため、本発明のポリエステル樹脂組成物は、太陽電池モジュール用バックシートとして好ましく用いることができ、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表されるケテンイミン化合物とポリエステルを含むことを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

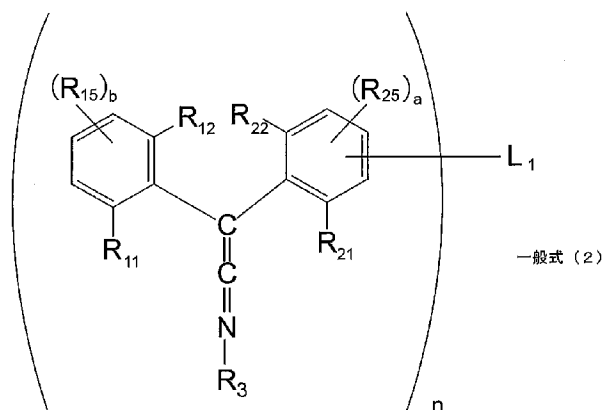
[化1]



一般式（１）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、 $0 \sim 3$ の整数を表す。

[請求項2] 前記ケテンイミン化合物が下記一般式（２）で表されることを特徴とする請求項１に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化2]

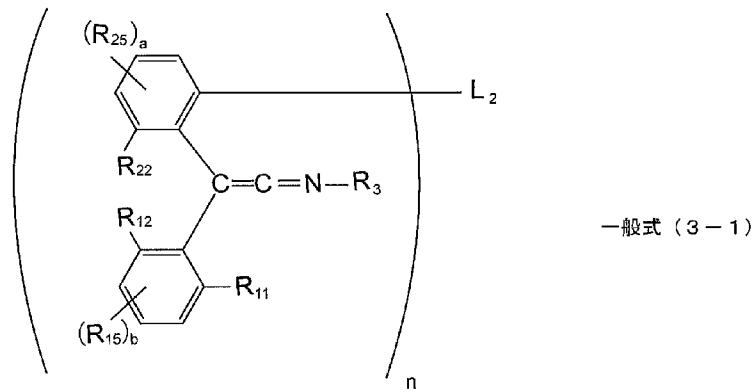


一般式 (2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～3 の整数を表す。 n は 1～4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[請求項3]

前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (3-1) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化3]

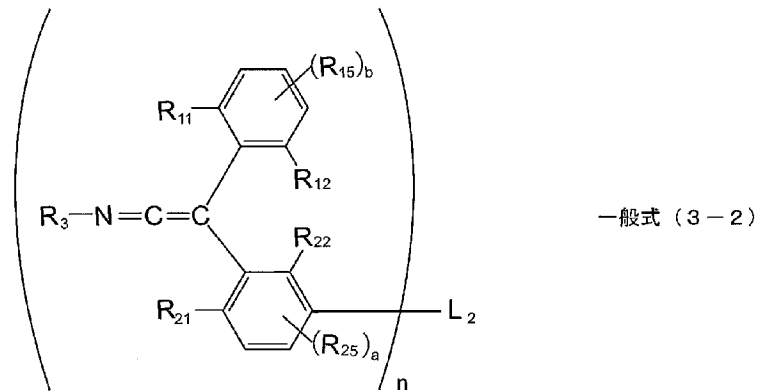


一般式 (3-1) 中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 n は1～4の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。

[請求項4]

前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (3-2) で表されることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化4]

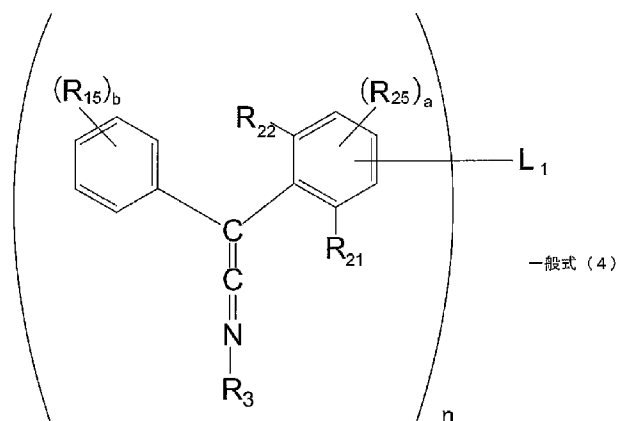


一般式 (3-2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～3 の整数を表す。 n は 1～4 の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。

[請求項5]

前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (4) で表されることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル樹脂組成物。

[化5]



一般式 (4) 中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0 ～ 2 の整数を表し、 b は 0 ～ 5 の整数を表す。 n は 1 ～ 4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

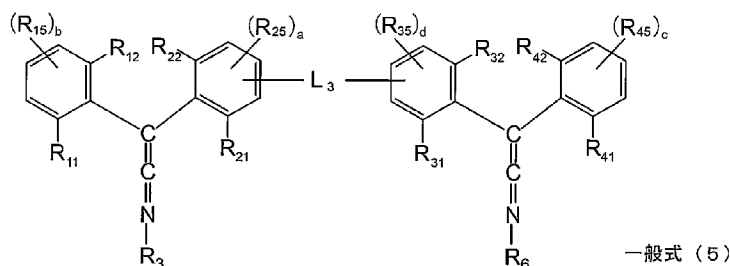
[請求項6] 前記一般式 (4) における R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 5 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項7] 前記一般式 (4) における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項8] 前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (5) で表されることを特徴

とする請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化6]



一般式 (5) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、0～2 の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3 の整数を表す。 L_3 は、単結合または二価の連結基を表す。

[請求項9] 前記一般式 (5) における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 8 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項10] 前記一般式 (5) における R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも

一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項8または9に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項11] 前記ケテンイミン化合物の分子量は500以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項12] 前記ケテンイミン化合物のケテンイミン価である
全分子量／ケテンイミンの官能基数
で表される値が420以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項13] 前記ポリエステルに対して、前記ケテンイミン化合物を0.1～2.0質量%含有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項14] 顔料をさらに含有していることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項15] 前記顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項14に記載のポリエステル樹脂組成物。

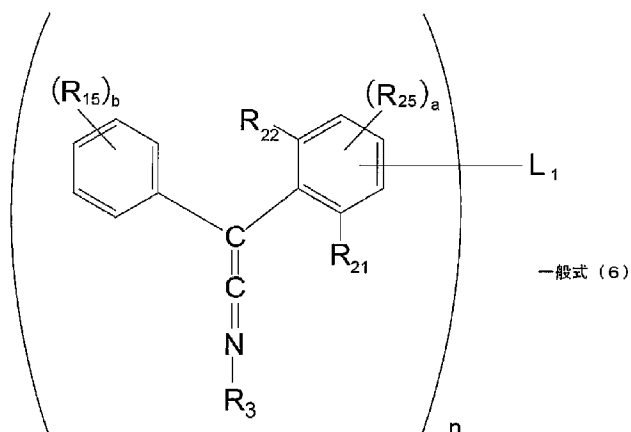
[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物から形成されるポリエステルフィルム。

[請求項17] 請求項16に記載のポリエステルフィルムを用いたことを特徴とする太陽電池モジュール用バックシート。

[請求項18] 請求項17に記載の太陽電池モジュール用バックシートを用いたことを特徴とする太陽電池モジュール。

[請求項19] 一般式(6)で表されることを特徴とするケテンイミン化合物。

[化7]

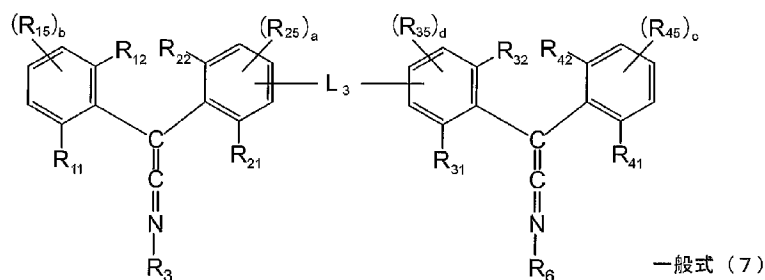


一般式 (6) 中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～5 の整数を表す。 n は 1～4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[請求項20] 前記一般式 (6) における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 19 に記載のケテンイミン化合物。

[請求項21] 下記一般式 (7) で表されることを特徴とする請求項 19 に記載のケテンイミン化合物。

[化8]



一般式 (7) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、0～2の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 L_3 は、単結合または二価の連結基を表す。

[請求項22]

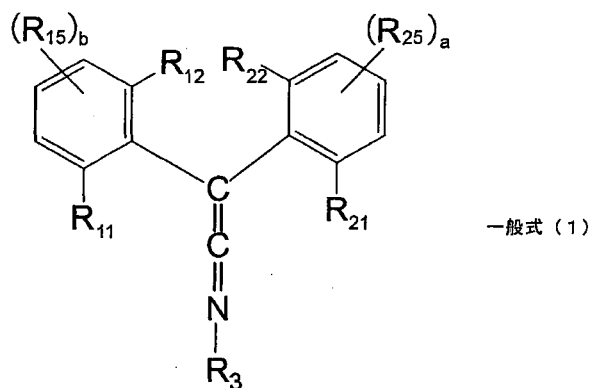
前記一般式 (7) における R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 21 に記載のケテンイミン化合物。

補正された請求の範囲

[2014年7月3日(03.07.2014)国際事務局受理]

〔請求項1〕 下記一般式（1）で表されるケテンイミン化合物とポリエステルを含むことを特徴とするポリエステル樹脂組成物。

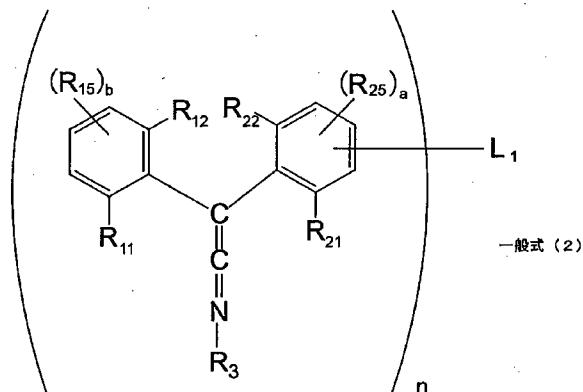
〔化1〕



一般式（1）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。

〔請求項2〕 （補正後）前記ケテンイミン化合物が下記一般式（2）で表されることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化2]

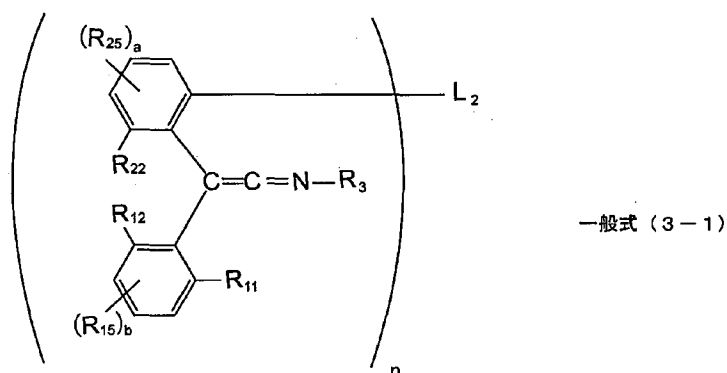


一般式 (2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～3 の整数を表す。 n は 2～4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[請求項3]

(補正後) 前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (3-1) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化3]

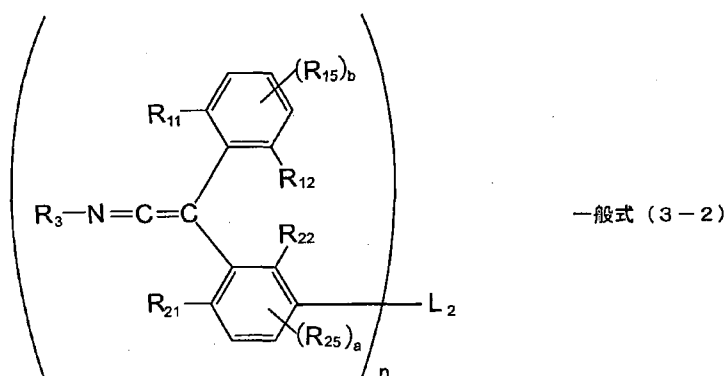


一般式 (3-1) 中、 R_{11} 、 R_{12} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および b はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 n は2～4の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。

[請求項4]

(補正後) 前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (3-2) で表されることを特徴とする請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化4]

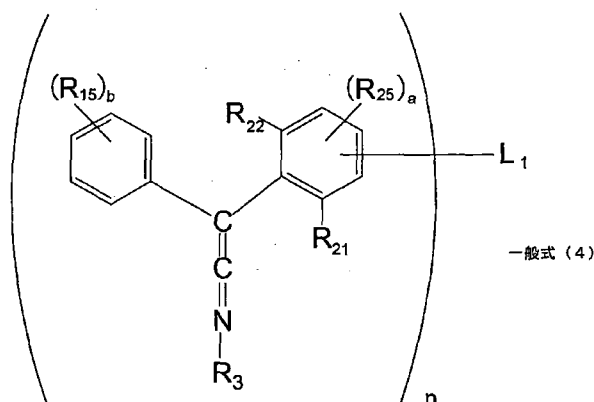


一般式 (3-2) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} および R_{22} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表し、 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は0～2の整数を表し、 b は0～3の整数を表す。 n は2～4の整数を表し、 L_2 は、 n 価の連結基を表す。

[請求項5]

(補正後) 前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (4) で表されることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂組成物。

[化5]



一般式 (4) 中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0 ～ 2 の整数を表し、 b は 0 ～ 5 の整数を表す。 n は 2 ～ 4 の整数を表し、 L_1 は n 個の連結基を表す。

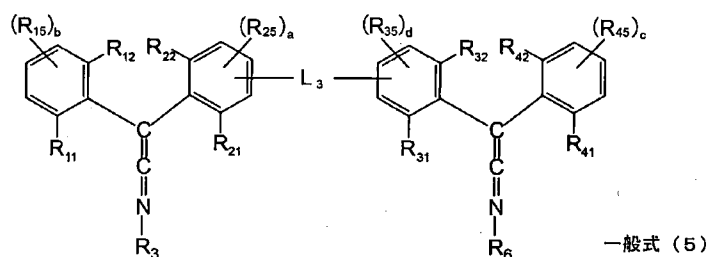
[請求項6] 前記一般式 (4) における R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 5 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項7] 前記一般式 (4) における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項8] 前記ケテンイミン化合物が下記一般式 (5) で表されることを特徴

とする請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[化6]



一般式 (5) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、0～2の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 L_3 は、単結合または二価の連結基を表す。

[請求項9] 前記一般式 (5) における R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 8 に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項10] 前記一般式 (5) における R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも

一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項8または9に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項11] 前記ケテンイミン化合物の分子量は500以上であることを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項12] 前記ケテンイミン化合物のケテンイミン価である
全分子量／ケテンイミンの官能基数
で表される値が420以下であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項13] 前記ポリエステルに対して、前記ケテンイミン化合物を0.1～2.0質量%含有することを特徴とする請求項1～12のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項14] 顔料をさらに含有していることを特徴とする請求項1～13のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物。

[請求項15] 前記顔料が酸化チタンであることを特徴とする請求項14に記載のポリエステル樹脂組成物。

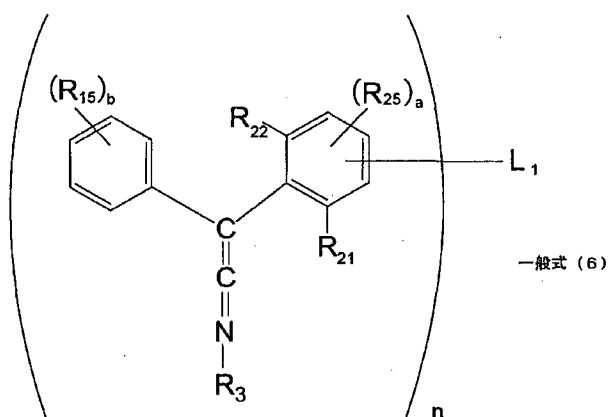
[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載のポリエステル樹脂組成物から形成されるポリエステルフィルム。

[請求項17] 請求項16に記載のポリエステルフィルムを用いたことを特徴とする太陽電池モジュール用バックシート。

[請求項18] 請求項17に記載の太陽電池モジュール用バックシートを用いたことを特徴とする太陽電池モジュール。

[請求項19] (補正後)一般式(6)で表されることを特徴とするケテンイミン化合物。

[化7]

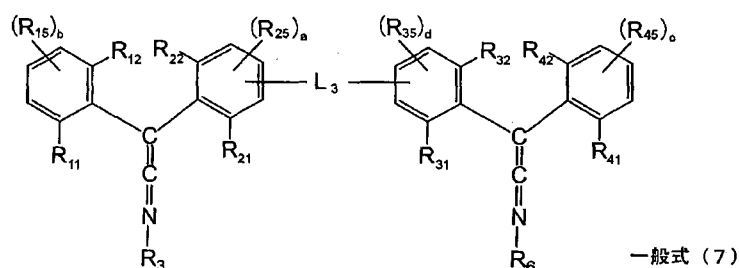


一般式 (6) 中、 R_{21} および R_{22} の少なくとも一方は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} および R_{25} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a は 0～2 の整数を表し、 b は 0～5 の整数を表す。 n は 2～4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。

[請求項20] 前記一般式 (6) における R_{22} は、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 19 に記載のケテンイミン化合物。

[請求項21] 下記一般式 (7) で表されることを特徴とする請求項 19 に記載のケテンイミン化合物。

[化8]



一般式 (7) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} 、 R_{32} 、 R_{41} および R_{42} のうち少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。 R_{15} 、 R_{25} 、 R_{35} および R_{45} は、それぞれ独立に置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表す。なお、 R_{11} 、 R_{12} および R_{15} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{21} 、 R_{22} および R_{25} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{31} 、 R_{32} および R_{35} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよく、 R_{41} 、 R_{42} および R_{45} は互いに隣り合う置換基同士で縮合環を形成してもよい。 R_3 および R_6 は置換基を有してもよいアルキル基、または置換基を有してもよいアリール基を表す。また、 a および d はそれぞれ独立に、0～2の整数を表し、 b および c はそれぞれ独立に、0～3の整数を表す。 L_3 は、単結合または二価の連結基を表す。

[請求項22]

前記一般式 (7) における R_{21} 、 R_{22} 、 R_{31} および R_{32} の少なくとも一つは、置換基を有してもよいアルコキシ基、または置換基を有してもよいアリールオキシ基を表すことを特徴とする請求項 21 に記載のケテンイミン化合物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056281

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00(2006.01)i, C07C251/16(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, H01L31/042 (2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L67/00, C07C251/16, C08K5/29, H01L31/042

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3692745 A (Akzona Inc.), 19 September 1972 (19.09.1972), full text & GB 1275898 A & DE 2102798 A & FR 2077307 A & NL 7001022 A & ES 387523 A & CA 946995 A	1-22
A	JP 10-130482 A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 19 May 1998 (19.05.1998), entire text & US 5763538 A & EP 838500 A2 & CN 1182100 A	1-22
E, A	WO 2014/041827 A1 (Fujifilm Corp.), 20 March 2014 (20.03.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-22

☒ 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
13 May, 2014 (13.05.14)

Date of mailing of the international search report
27 May, 2014 (27.05.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056281

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, A	JP 2014-080561 A (Fujifilm Corp.), 08 May 2014 (08.05.2014), entire text; all drawings (Family: none)	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L67/00(2006.01)i, C07C251/16(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, H01L31/042(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L67/00, C07C251/16, C08K5/29, H01L31/042

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

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 3692745 A (Akzona Incorporated) 1972.09.19, full text & GB 1275898 A & DE 2102798 A & FR 2077307 A & NL 7001022 A & ES 387523 A & CA 946995 A	1-22
A	JP 10-130482 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 1998.05.19, 全文 & US 5763538 A & EP 838500 A2 & CN 1182100 A	1-22

☒ 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 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 7 . 0 5 . 2 0 1 4

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）

藤井 勲

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

9 1 2 1

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
E, A	WO 2014/041827 A1 (富士フイルム株式会社) 2014. 03. 20, 全文全図 (ファミリーなし)	1-22
E, A	JP 2014-080561 A (富士フイルム株式会社) 2014. 05. 08, 全文全図 (ファミリーなし)	1-22