(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/073804 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/18 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077139

(22) 国際出願日: 2011 年 11 月 25 日(25.11.2011)

(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 2010-268384 2010 年 12 月 1 日(01.12.2010) JP
特願 2011-148837 2011 年 7 月 5 日(05.07.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1060031 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 畠山 晶 (HATAKEYAMA Akira) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 細谷 陽一 (HOSOYA Yoichi) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 吉岡 浩也 (YOSHIOKA Hiroya) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 尼崎 一路 (AMASAKI Ichiro) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 渡邊 ゆきえ (WATANABE Yukie) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨー

[続葉有]

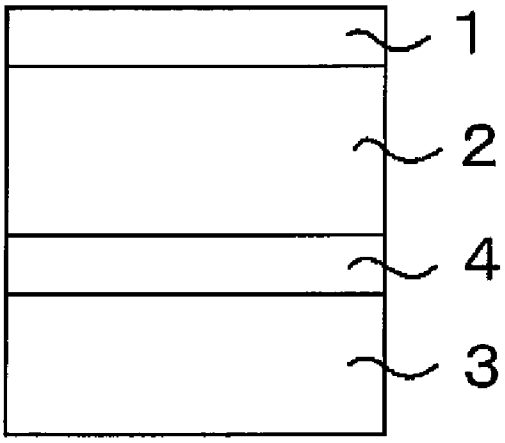
(54) **Title**: PROTECTIVE FILM

(54) 発明の名称 : 保護フィルム

(57) **Abstract**: Provided is a protective film having excellent balance between transmittance, steam gas barrier properties, and flex resistance. The protective film comprises, in the following order, a steam gas barrier film, a resin film, and a coating layer containing an organic UV absorber.

(57) 要約: 透過率、水蒸気ガスバリア性、耐屈曲性に総合的に優れた保護フィルムを提供する。水蒸気ガスバリアフィルムと、樹脂フィルムと、有機系紫外線吸収剤を含有するコーティング層とを、該順に有する保護フィルム。

[図1]



WO 2012/073804 A1

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 保護フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池等、耐候性を必要とする素子等を保護するための保護フィルムに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池モジュール用の保護シートが検討されている。例えば、特許文献１には、基材シートの光照射面の反対側の面に、ガスバリアシートと、紫外線吸収性化合物を含有する樹脂層が積層されている太陽電池モジュール用表面保護シートが開示されている。また、特許文献２には、合成樹脂フィルムの少なくとも片面に酸化珪素系薄膜層および紫外線遮断層を設けた保護フィルムが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２００７－１７３４４９号公報

特許文献2：特開平４－９９２６３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] ここで、本発明者が検討を行ったところ、特許文献１のように樹脂層を最表層とすると、紫外線照射後の保護シートの透過率や湿熱後の保護シートの透過率が著しく劣ることが分かった。特に、樹脂フィルム自身の耐候性が低い場合、樹脂フィルム自身が紫外線暴露によって黄変、白化、強度低下などを生じ、長期間の暴露経時に耐えられなくなることが分かった。

一方、特許文献２に記載のように、合成樹脂フィルムの少なくとも片面に酸化珪素系薄膜層および紫外線遮断層を設けた保護フィルムでは、高温高湿条件下でのガスバリア性や屈曲時のガスバリア性が劣ることが分かった。屈曲時のガスバリア性が劣ると、屈曲する面を保護する場合に、充分なガスバ

リア性が得られないという問題がある。

本発明は、上記問題を解決することを目的としたものであって、透過率、水蒸気ガスバリア性、耐屈曲性に総合的に優れた保護フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] かかる状況のもと、本発明者が鋭意検討を行った結果、保護フィルムの積層順序を、水蒸気ガスバリアフィルム、樹脂フィルム、コーティング層の順にし、かつ、コーティング層に、有機系紫外線吸収剤を含有させることによって、上記課題を解決しうることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、以下の手段により、上記課題は達成された。

（１）水蒸気ガスバリアフィルムと、樹脂フィルムと、有機系紫外線吸収剤を含有するコーティング層とを、該順に有する保護フィルム。

（２）コーティング層が、樹脂フィルムの表面に設けられている（１）に記載の保護フィルム。

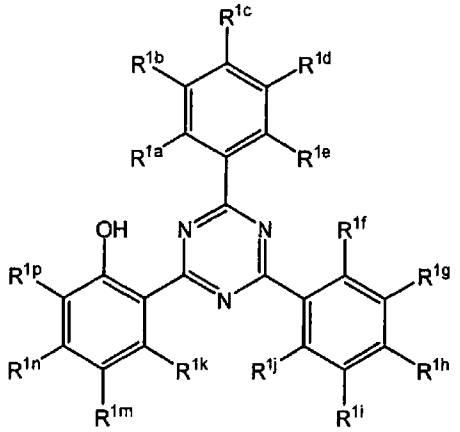
（３）有機系紫外線吸収剤が、芳香族系紫外線吸収剤である、（１）または（２）に記載の保護フィルム。

（４）有機系紫外線吸収剤が、トリアジン環構造を有する化合物である、（１）または（２）に記載の保護フィルム。

（５）有機系紫外線吸収剤が、下記一般式（１）で表される化合物である、（１）または（２）に記載の保護フィルム。

一般式（１）

［化1］



［R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}、R^{1e}は、互いに独立して、水素原子、又はＯＨを除く１価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。R^{1f}、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}は、互いに独立して、水素原子又はＯＨを除く１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}、R^{1p}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。］

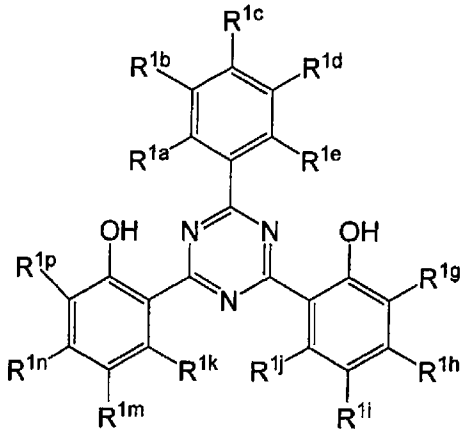
（６）前記１価の置換基が、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基であり、置換基を有する場合の置換基がハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アリールオキシ基、スルファモイル基、チオシアネート基、又はアルキルスルホニル基であることを特徴とする、（５）に記載の保護フィルム。

（７）前記Ｒ^{1c}が、ハメット則のσｐ値が正である置換基であることを特徴とする、（５）または（６）に記載の保護フィルム。

（８）有機系紫外線吸収剤が、下記一般式（２）で表される化合物である、（１）または（２）に記載の保護フィルム。

一般式（２）

[化2]



［Ｒ^{1a}、Ｒ^{1c}及びＲ^{1e}は、水素原子を表す。Ｒ^{1b}及びＲ^{1d}は、互いに独立して、水素原子又はハメット則のσｐ値が正である置換基を表し、少なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。Ｒ^{1g}、Ｒ^{1h}、Ｒ^{1i}、Ｒ^{1j}、Ｒ^{1k}、Ｒ^{1m}、Ｒ^{1n}及びＲ^{1p}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。］

（９）前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤における１価の置換基が、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基であり、置換基を有する場合の置換基がハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、

アルキルカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アリールオキシ基、スルファモイル基、チオシアネート基、又はアルキルスルホニル基であることを特徴とする、（８）に記載の保護フィルム。

（１０）前記ハメット則のσｐ値が、０．１～１．２の範囲であることを特徴とする、（８）または（９）に記載の保護フィルム。

（１１）コーティング層がシロキサン系バインダーを含む、（１）～（１０）のいずれか１項に記載の保護フィルム。

（１２）水蒸気ガスバリアフィルムが、少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層が交互に積層した積層体を含む、（１）～（１１）のいずれか１項に記載の保護フィルム。

（１３）無機層が、珪素およびアルミの少なくとも１種と、酸素および窒素の少なくとも１種を含むことを特徴とする、（１２）に記載の保護フィルム。

（１４）有機層が、（メタ）アクリレートを含む重合性組成物を硬化してなる層である、（１）～（１３）のいずれか１項に記載の保護フィルム。

（１５）前記樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタラートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、フッ素樹脂フィルムおよびアクリル樹脂フィルムから選択される、（１）～（１４）のいずれか１項に記載の保護フィルム。

（１６）太陽電池の保護シート用部材である、（１）～（１５）のいずれか１項に記載の保護フィルム。

（１７）太陽電池のフロントシート用である、（１）～（１５）のいずれか１項に記載の保護フィルム。

（１８）（１）～（１７）のいずれか１項に記載の保護フィルムを含む、太陽電池素子。

（１９）フロントシートとバックシートと、太陽電池素子要部を含む太陽電池素子であって、前記フロントシートが（１）～（１７）のいずれか１項に

記載の保護フィルムであり、前記バックシートは、ポリエステルフィルムと最外層としてシロキサン系バインダーを含有するポリマー層である、太陽電池素子。

（２０）前記フロントシートに含まれる樹脂フィルムと、前記バックシートに含まれるポリエステルフィルムが、それぞれ、カルボキシル基含量が３０等量／トン以下である、（１９）に記載の太陽電池素子。

発明の効果

[0006] 本発明により、透過率、水蒸気ガスバリア性、耐屈曲性に総合的に優れた保護フィルムを提供することが可能になった。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]図１は、本発明の保護フィルムの構成を示す概略図である。

[図2]図２は、太陽電池素子の構成の一例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0008] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本願明細書において「～」とはその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意味で使用される。

[0009] 本発明の保護フィルムは、水蒸気ガスバリアフィルムと、樹脂フィルムと、有機系紫外線吸収剤を含有するコーティング層とを、該順に有することを特徴とする。以下、図１に従って、本発明の構成を説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものではないことは言うまでもない。

図１は、本発明の保護フィルムの概略図であって、１はコーティング層を、２は樹脂フィルムを、３は水蒸気ガスバリアフィルムを、４は接着層をそれぞれ示している。本実施形態では、接着層４によって、樹脂フィルム２と水蒸気ガスバリアフィルム３が貼り合わされているが、樹脂フィルム２の表面に直接に水蒸気ガスバリアフィルム層を設ける構成であってもよい。また、コーティング層は、樹脂フィルムの表面に設けられていることが好ましいが、コーティング層と樹脂フィルムの間に他の構成層が含まれていても良い。さらに、他の位置にも本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、他の構成層を有

していても良い。

[0010] コーティング層

本発明のコーティング層は、有機系紫外線吸収剤を含むことを特徴とする。コーティング層は、通常は、有機系紫外線吸収剤に加えて、バインダーを含む。

有機系紫外線吸収剤は、波長３００～４００ｎｍ間の紫外線吸収剤の極小吸収波長が乾燥膜厚１０μｍで吸光度が０．１～７になるような配合割合で配合されることが好ましく、吸光度が０．２～５になるような配合割合で配合されることがより好ましい。

有機系紫外線吸収剤は、通常、バインダーの、０．１～５０重量％の範囲で含まれることが好ましく、０．５～３０重量％の範囲で含まれることがより好ましい。

本発明におけるコーティング層は、有機系紫外線吸収剤とバインダー以外の成分を含んでいてもよいが、本発明におけるコーティング層は、その成分の９０重量％以上が、有機系紫外線吸収剤とバインダーで構成されることが好ましく、９５重量％以上が、有機系紫外線吸収剤とバインダーである構成されることがより好ましい。

コーティング層の厚さは、特に定めるものではないが、例えば、０．１～３０μｍであり、好ましくは、０．２～２０μｍであり、より好ましくは０．５～１０μｍである。

コーティング層は、単層であってもよいし、必要に応じ２層以上、例えば２～１０層の積層構造を有していてもよい。

[0011] 有機系紫外線吸収剤

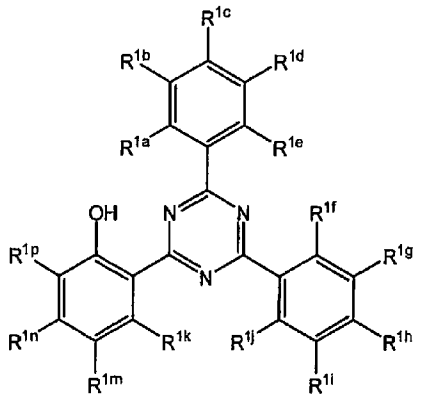
本発明で用いる有機系紫外線吸収剤は、特に定めるものではないが、芳香族系紫外線吸収剤であることが好ましく、トリアジン環構造を有する紫外線吸収剤であることがより好ましく、一般式（１）で表される紫外線吸収剤および／または一般式（２）で表される紫外線吸収剤がさらに好ましい。一般式（１）で表される紫外線吸収剤および／または一般式（２）で表される紫

外線吸収剤を用いることで、紫外線照射後の水蒸気ガスバリア性能の劣化が少ないこと、および湿熱耐性が向上する傾向にある。

[0012] 一般式（１）で表される紫外線吸収剤

一般式（１）

[化3]



［R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}、R^{1e}は、互いに独立して、水素原子又はＯＨを除く１価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。R^{1f}、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}は、互いに独立して、水素原子又はＯＨを除く１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}、R^{1p}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。］

[0013] R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}、R^{1e}は、互いに独立して、水素原子又はＯＨを除く１価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。

R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}、R^{1e}が表す置換基のうち１～３個がハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことが好ましく、１～２個がハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことがより好ましい。

また、R^{1a}、R^{1c}、R^{1e}のうち少なくとも１つが、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことが好ましく、R^{1c}がハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことがより好ましい。

R^{1c}がハメット則のσｐ値が正である置換基であり、R^{1a}、R^{1b}、R^{1d}、R^{1e}は水素原子を表すことがより好ましい。

R^{1c}がハメット則のσｐ値が正である置換基を表す場合、電子求引性基によりＬＵＭＯが安定化されるため、励起寿命が短くなり、耐光性が向上するため好ましい。

[0014] 前記一般式（１）における１価の置換基（以下Ａとする）としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数１～２０のアルキル基（例えばメチル、エチル）、炭素数６～２０のアリール基（例えばフェニル、ナフチル）、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、置換又は無置換のカルバモイル基（例えばカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル）、アルキルカルボニル基（例えばアセチル）、アリールカルボニル基（例えばベンゾイル）、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基（例えばアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、置換スルホアミノ基）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド、エトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド）、イミド基（例えばスクシンイミド、フタルイミド）、イミノ基（例えばベンジリデンアミノ）、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基（例えばメトキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ）、アルキルスルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ）、アリールスルホニルオキシ基（例えばベンゼンスルホニルオキシ）、スルホ基、置換又は無置換のスルファモイル基（例えばスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ）、チオシアネート基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、炭素数６～２０のヘテロ環基（例えばピリジル、モルホリノ）などを挙げることができる。

また、置換基は更に置換されていても良く、置換基が複数ある場合は、同

じでも異なっても良い。その際、置換基の例としては、上述の１価の置換基Ａを挙げることができる。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

[0015] 置換基同士で結合して形成される環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ゲルモール環、ホスホール環等が挙げられる。

[0016] 前記一般式（１）における１価の置換基としては、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基が好ましく、OR^U（R^uは、水素原子又は１価の置換基を表す。）、アルキル基、アミド基がより好ましく、OR^u、アルキル基が更に好ましい。

R^uは、水素原子又は１価の置換基を表し、１価の置換基としては前記置換基Ａを挙げることができる。中でも炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖アルキル基を表すことが好ましい。炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖アルキル基が更に好ましく、炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｉ－ペンチル、ｔ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｉ－ヘキシル、ｔ－ヘキシル、ｎ－オクチル、ｔ－オクチル、ｉ－オクチルを挙げることができ、メチル又はエチルが好ましく、メチルが特に好ましい。

[0017] 前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤において、R^{1n}が１価の置換基を表すことが好ましく、R^{1n}がOR^uを表すことがより好ましい。R^{1n}がOR^Uを表

し、R^{1k}、R^{1m}、R^{1p}がいずれも水素原子を表すことが更に好ましい。モル吸光係数が大きくなり、遮蔽効果が増すためである。

[0018] 前記一般式（１）におけるハメット則のσｐ値が正である置換基として、好ましくは、σ_p値が０．１～１．２の電子求引性基である。σ_p値が０．１以上の電子求引性基の具体例としては、ＣＯＯＲ^r（R^rは、水素原子又は１価の置換基を表す。）、ＣＯＮＲ$^s{}_2$（R^sは、水素原子又は１価の置換基を表す。）、ＣＮ、ハロゲン原子、NO_2、SO_2R^t（R^tは、水素原子又は１価の置換基を表す。）、SO_3M（Ｍは、水素原子又はアルカリ金属を表す。）、アシル基、ホルミル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアルキルホスフィニル基、ジアリールホスフィニル基、ホスホリル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、イミノ基、Ｎ原子で置換したイミノ基、カルボキシ基（又はその塩）、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基（例えばCF_3）、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、アシルアミノ基、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、σ_p値が０．２以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、セレノシアネート基などが挙げられる。ハメットのσｐ値については、Ｈａｎｓｃｈ，Ｃ．；Ｌｅｏ，Ａ．；Ｔａｆｔ，Ｒ．Ｗ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．１９９１，９１，１６５－１９５に詳しく記載されている。

[0019] 前記一般式（１）におけるハメット則のσｐ値が正である置換基として、より好ましくは、ＣＯＯＲ^r、ＣＯＮＲ$^s{}_2$、ＣＮ、CF_3、ハロゲン原子、NO_2、SO_2R^t、SO_3Mである［R^r、R^sは、それぞれ独立に水素原子又は１価の置換基を表す。Ｍは、水素原子又はアルカリ金属を表す］。この中でもＣＯＯＲ^{r}又はＣＮがより好ましく、ＣＯＯＲ^r、であることが更に好ましい。優れ

た耐光性と溶解性を有するためである。

R^rとしては水素原子又は１価の置換基を表し、１価の置換基としては前記置換基Ａを挙げることができる。中でも炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖アルキル基が好ましく、炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖アルキル基がより好ましい。炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｉ－ペンチル、ｔ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｉ－ヘキシル、ｔ－ヘキシル、ｔ－オクチル、ｉ－オクチル、ｎ－オクチルを挙げることができ、メチル又はエチルが好ましく、メチルが特に好ましい。

前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤において、R^{1c}が$COOR^r$、$CONR^s_2$、ＣＮ、CF_3、ハロゲン原子、NO_2、SO_2R^t、SO_3Mのいずれかであることが好ましくＣＯＯＲ^{r}又はＣＮであることがより好ましい。耐光性の観点からはR^{1c}はＣＮであることが好ましい。

[0020] また、本発明において、R^{1f}、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}、R^{1p}のうち少なくとも１つが、前記ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことがより好ましく、R^{1f}、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}のうち少なくとも１つが、前記ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことがより好ましく、R^{1h}が前記ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことが更に好ましい。

R^{1c}及びR^{1h}が共に前記ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことが特に好ましい。

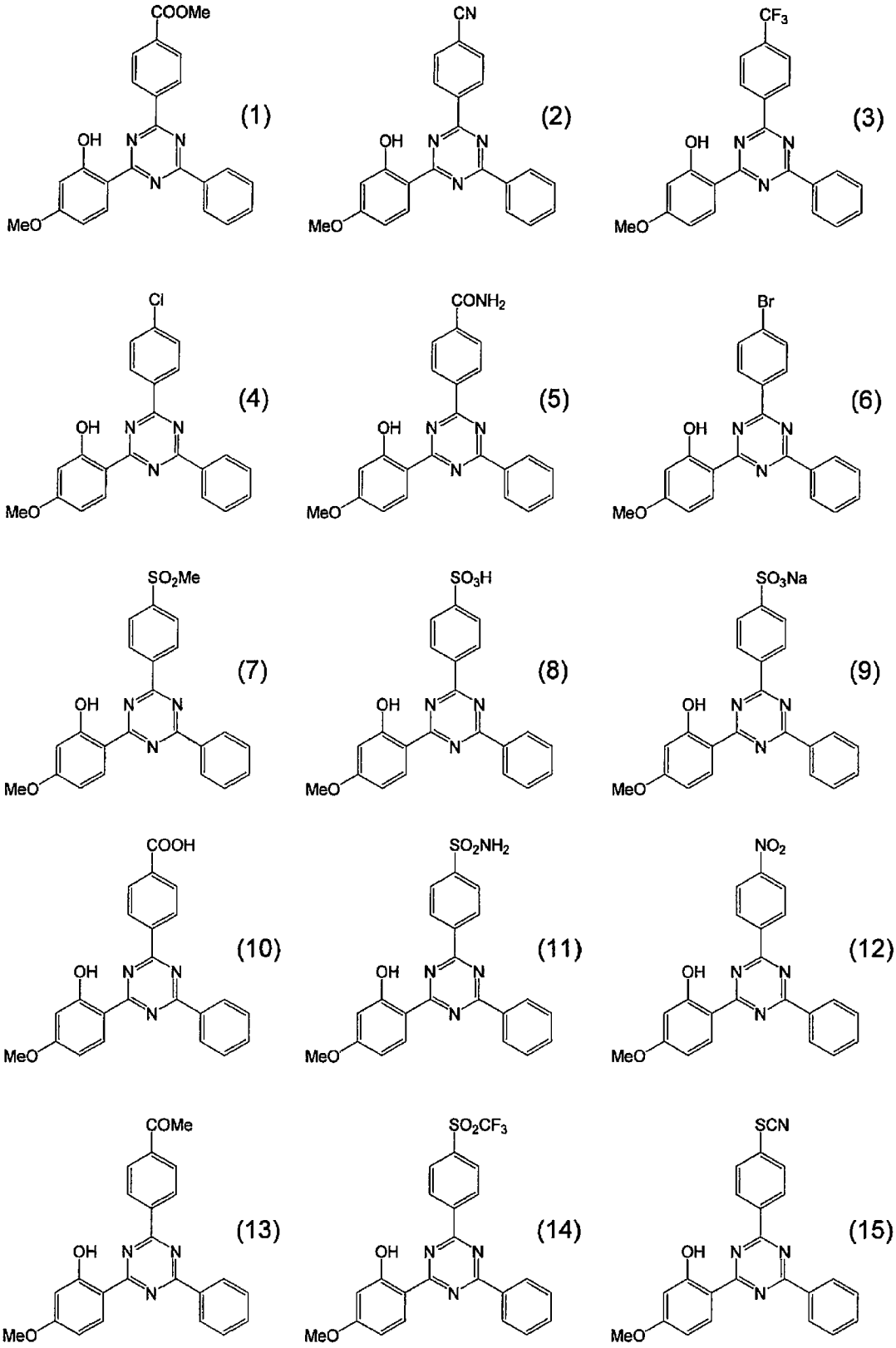
優れた耐光性を有するためである。

[0021] 前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤はｐＫａが－５．０～－７．０の範囲であることが好ましい。更に－５．２～－６．５の範囲であることがより好ましく、－５．４～－６．０の範囲であることが特に好ましい。

[0022] 前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

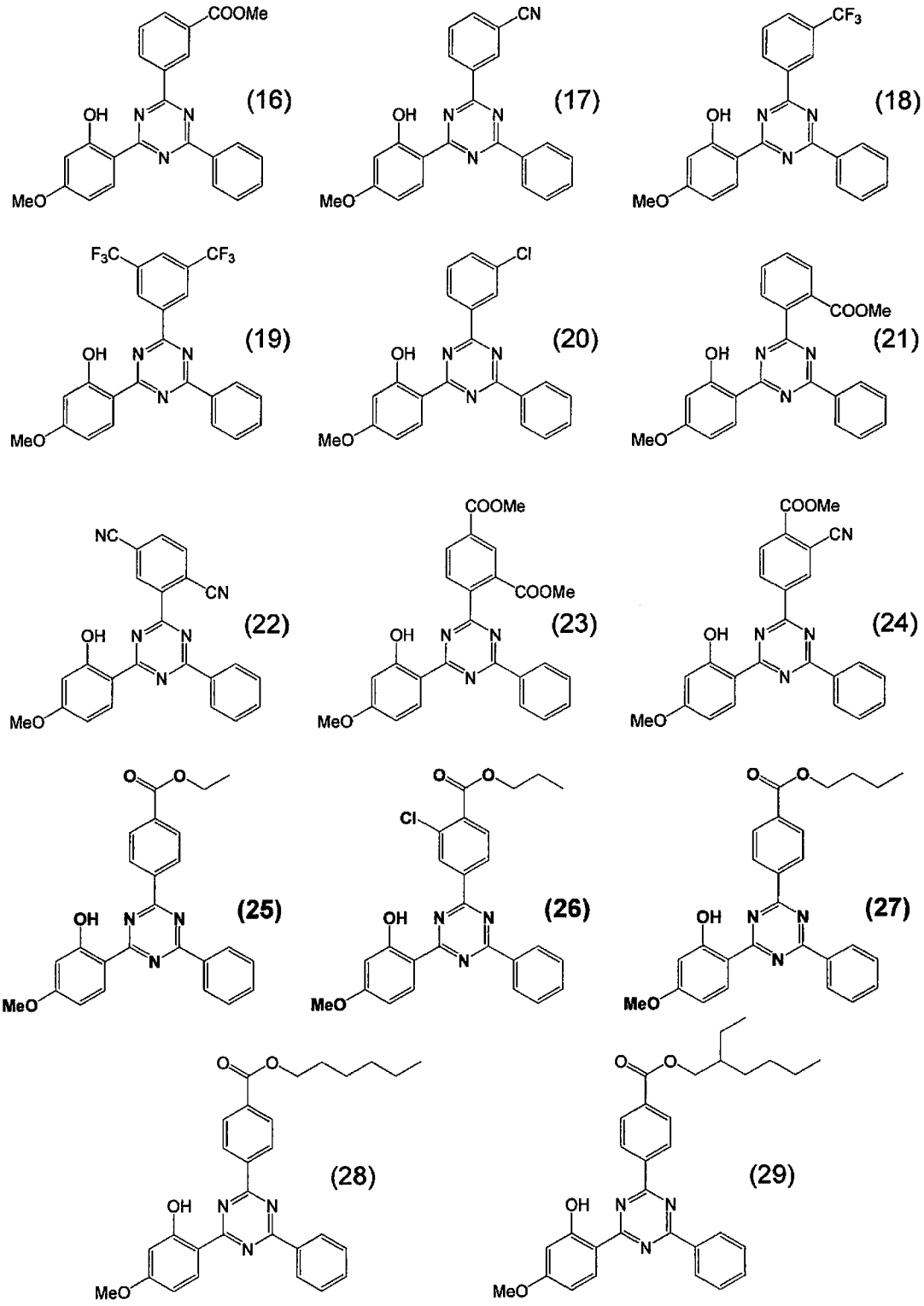
なお、下記の具体例中Ｍｅはメチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表し、$-C_6H_{13}$はｎ－ヘキシルを表す。

[0023] [化4]


COOMe
(1)
CN
(2)
CF3
(3)
Cl
(4)
CONH2
(5)
Br
(6)
SO2Me
(7)
SO3H
(8)
SO3Na
(9)
COOH
(10)
SO2NH2
(11)
NO2
(12)
COMe
(13)
SO2CF3
(14)
SCN
(15)
OH
MeO

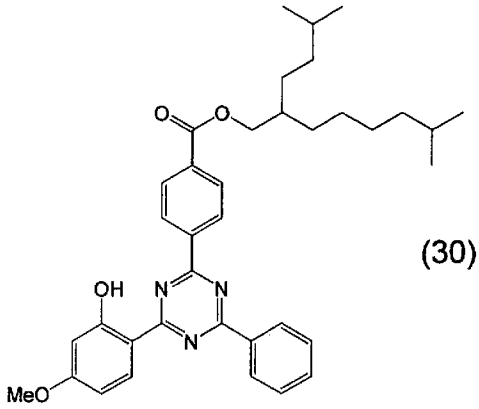
[0024]

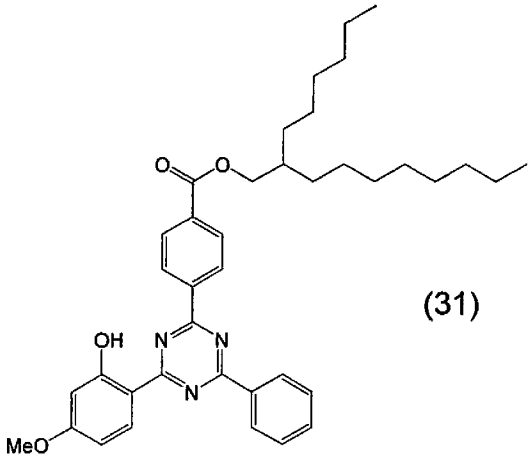
[化5]

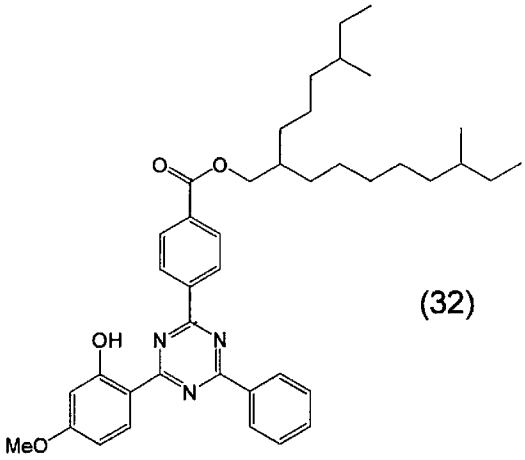

COOMe
OH
N
N
N
MeO
(16)
CN
(17)
CF3
(18)
F3C
CF3
(19)
Cl
(20)
COOMe
(21)
NC
CN
(22)
COOMe
COOMe
(23)
COOMe
CN
(24)
O
O
(25)
Cl
(26)
(27)
(28)
(29)

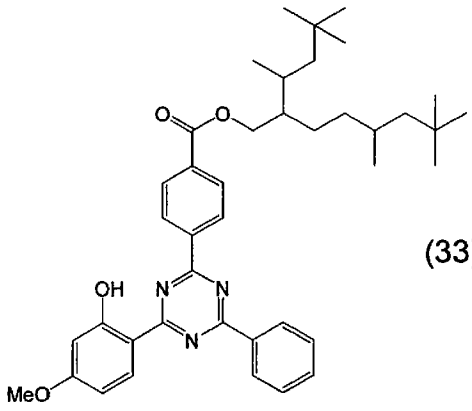
[0025]

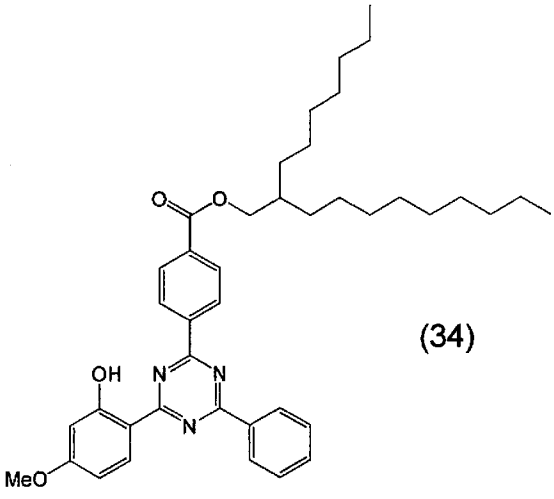
[化6]

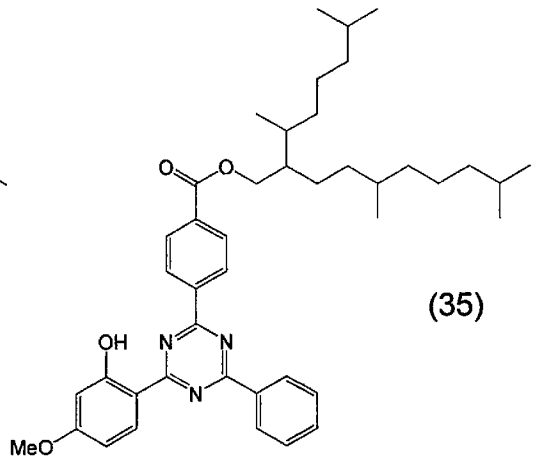

(30)


(31)


(32)

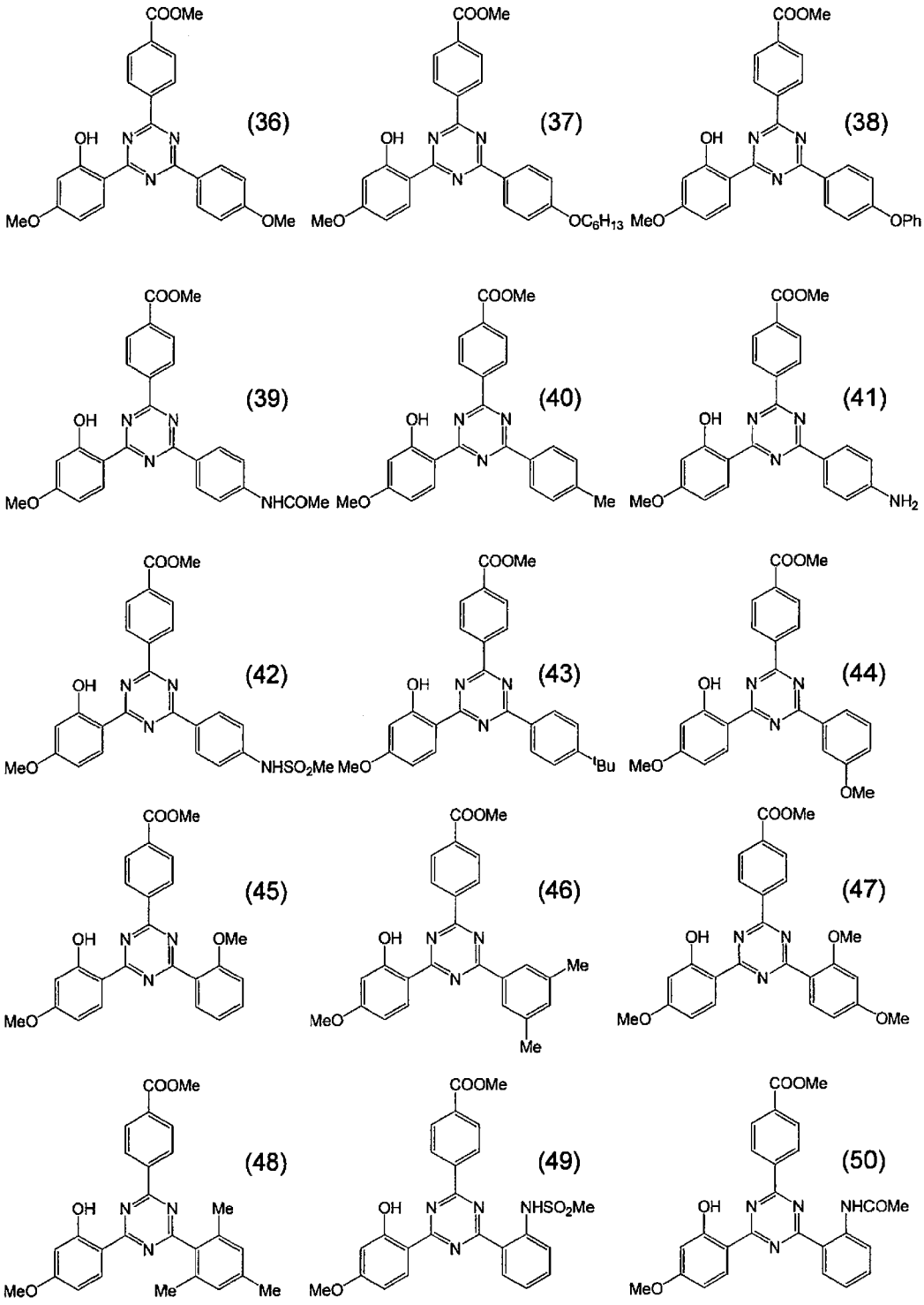

(33)


(34)


(35)

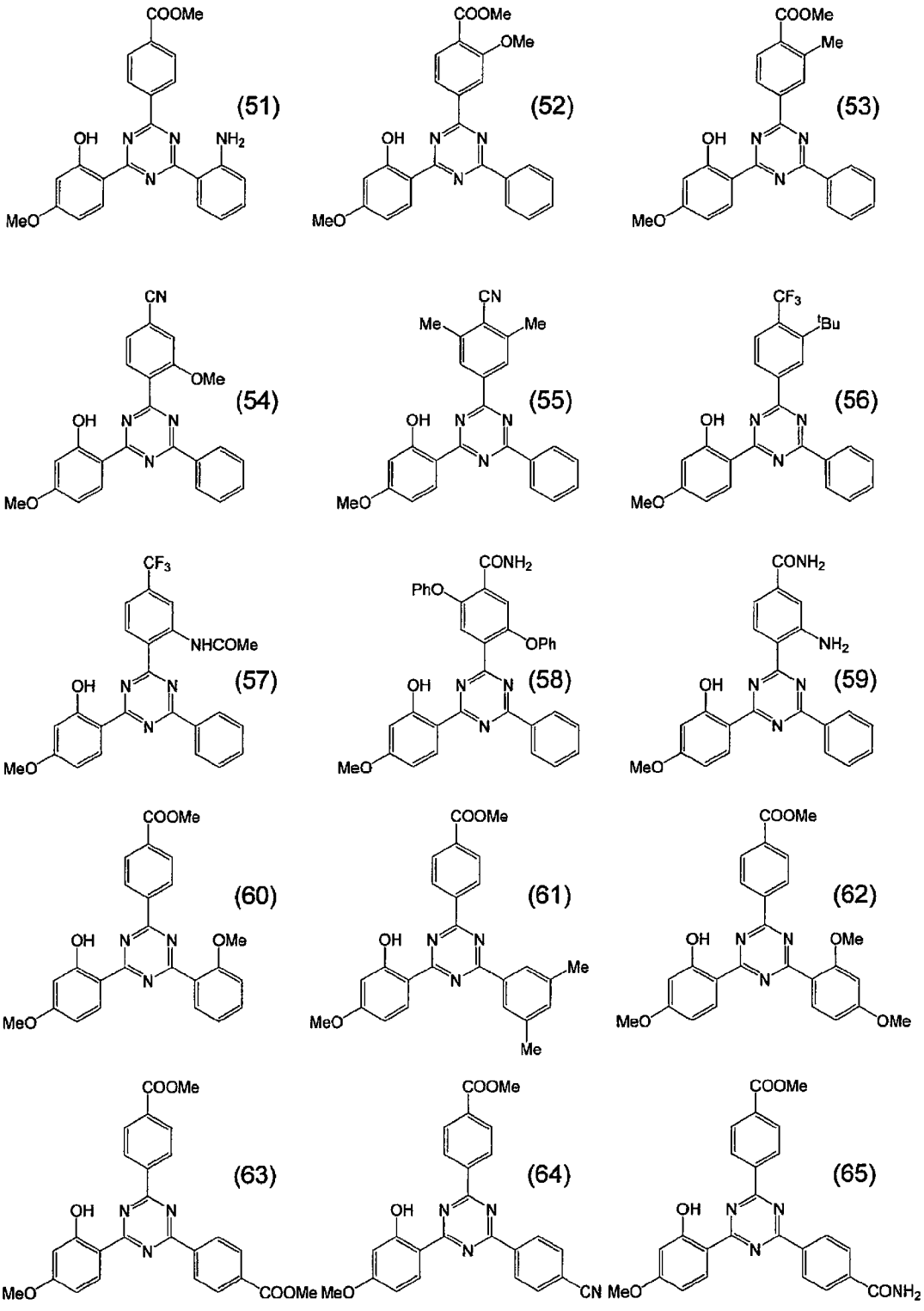
[0026]

[化7]



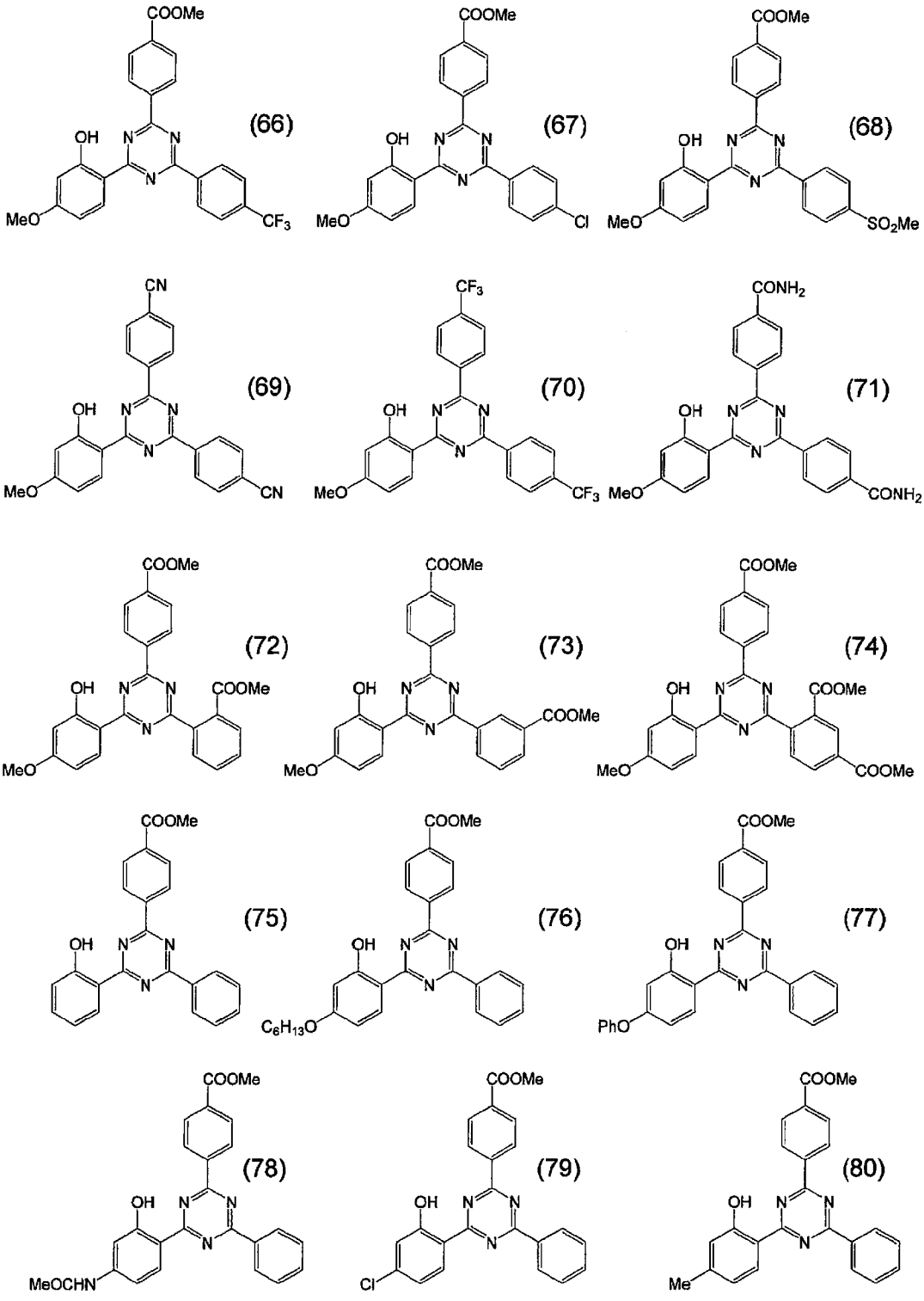
[0027]

[化8]



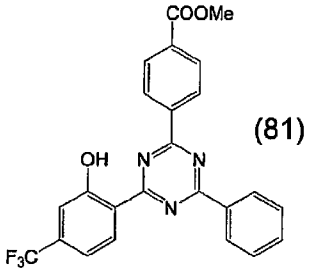
[0028]

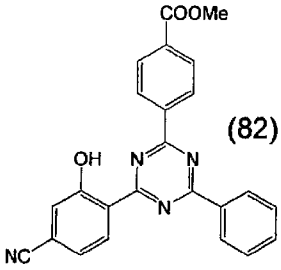
[化9]

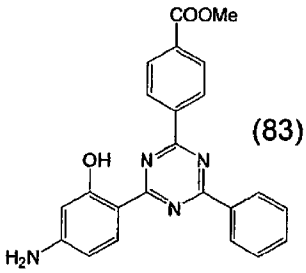


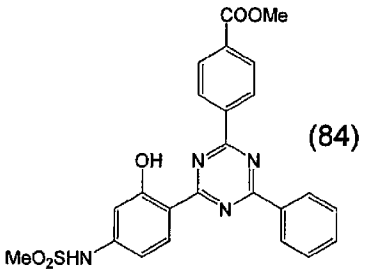
[0029]

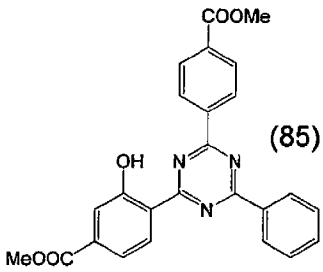
[化10]

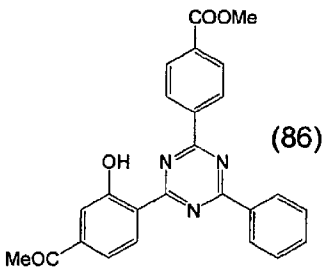

(81)

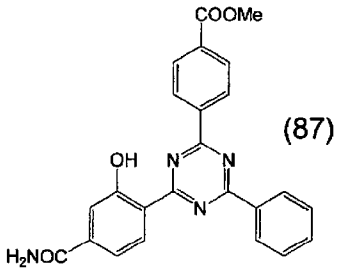

(82)

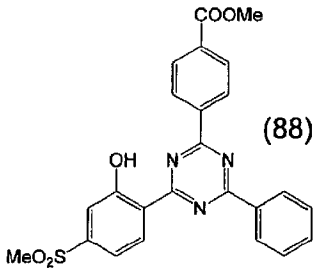

(83)

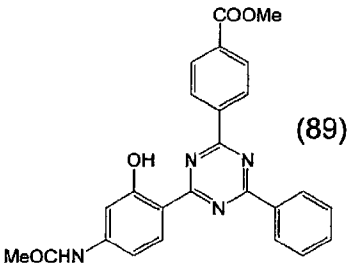

(84)

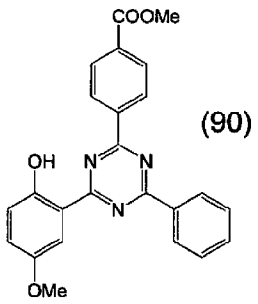

(85)

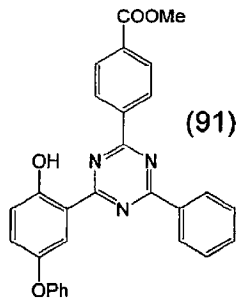

(86)

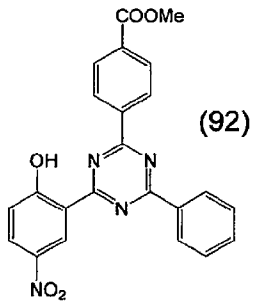

(87)

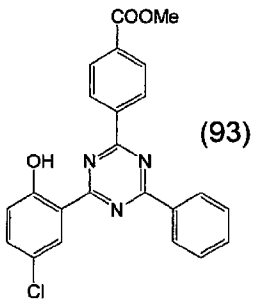

(88)

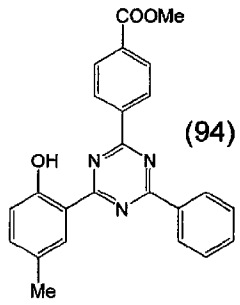

(89)

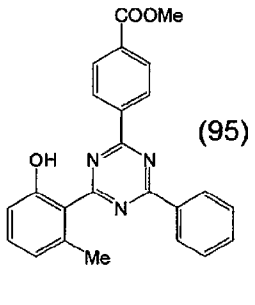

(90)


(91)


(92)

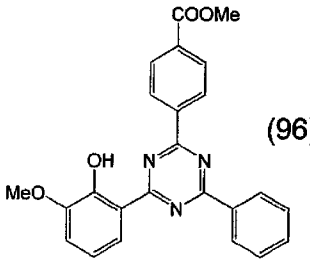

(93)

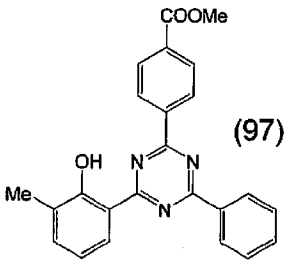

(94)

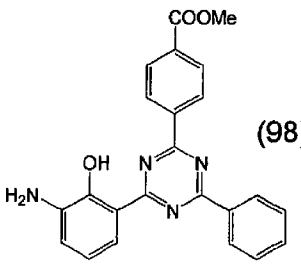

(95)

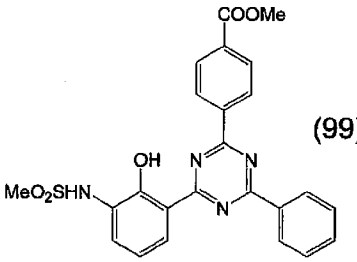
[0030]

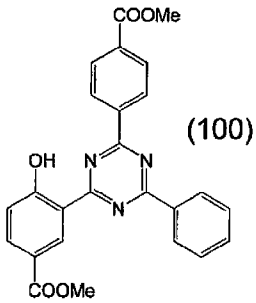
[化11]

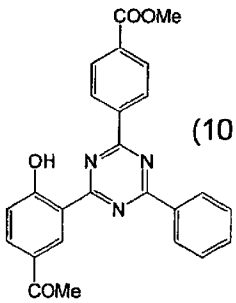

(96)

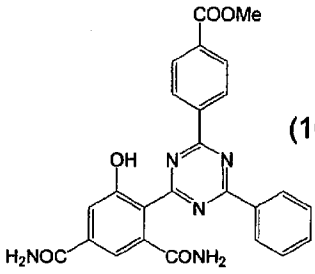

(97)

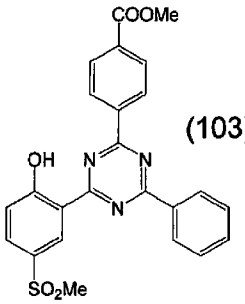

(98)

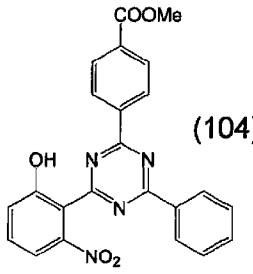

(99)

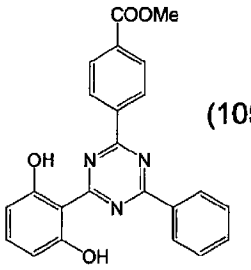

(100)

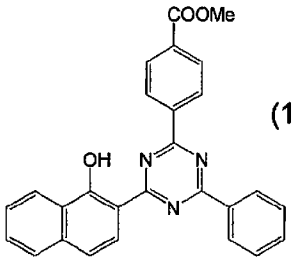

(101)

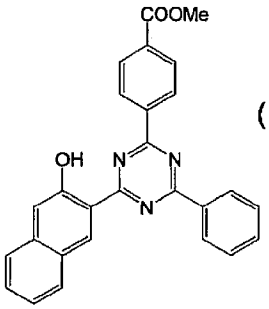

(102)

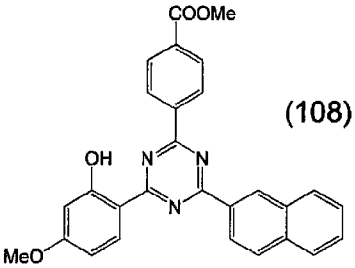

(103)

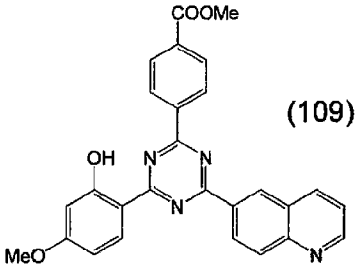

(104)


(105)


(106)

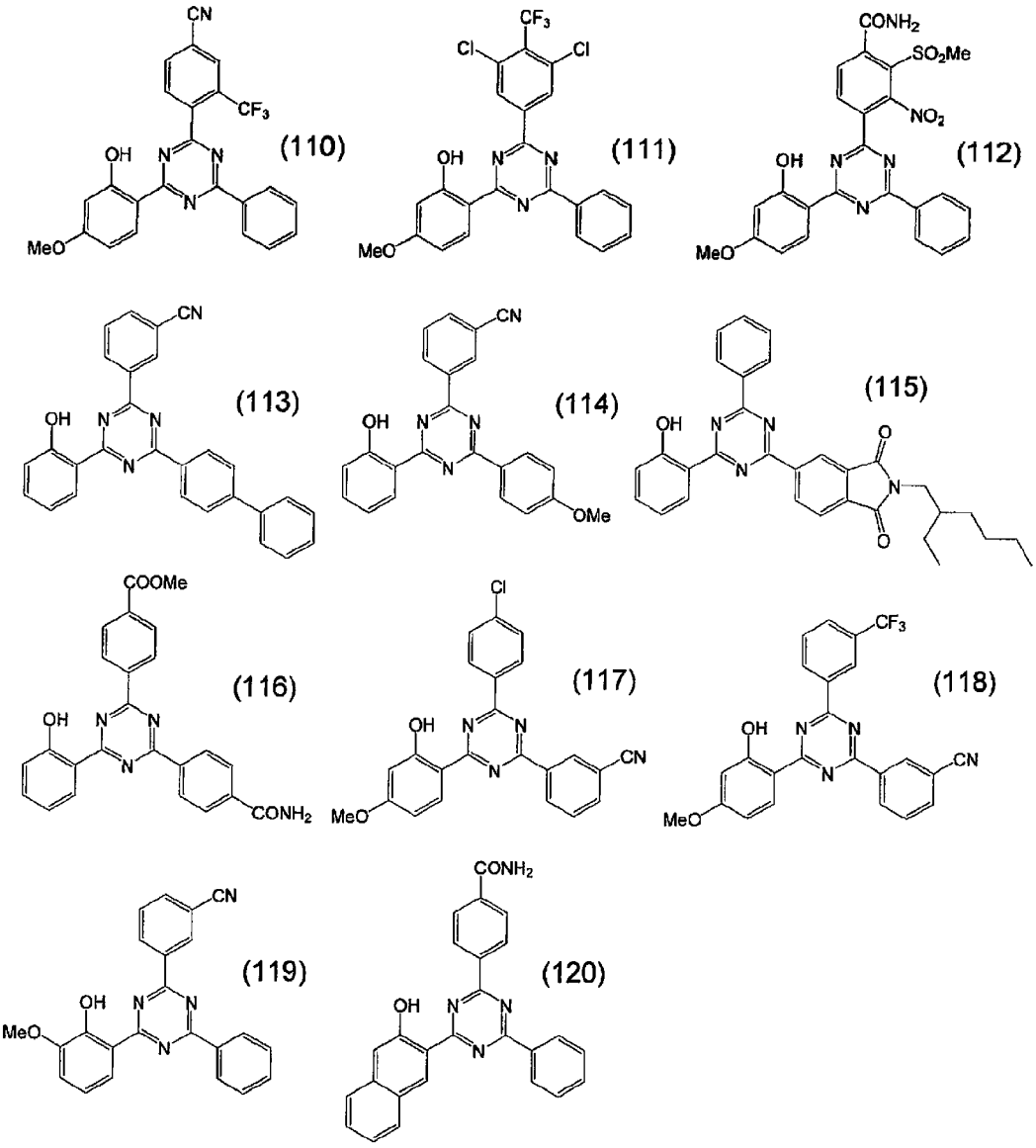

(107)


(108)


(109)

[0031]

[化12]



[0032] 前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤は、構造とその置かれた環境によって互変異性体を取り得る。本発明においては代表的な形の一つで記述しているが、本発明の記述と異なる互変異性体も本発明の化合物に含まれる。

[0033] 前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤は、同位元素（例えば、^{2}H、^{3}H、^{13}C、^{15}N、^{17}O、^{18}Oなど）を含有していてもよい。

[0034] 前記一般式（１）で表される紫外線吸収剤は、任意の方法で合成することができる。

例えば、公知の特許文献や非特許文献、例えば、特開平７－１８８１９０

号公報、特開平１１－３１５０７２号公報、特開２００１－２２０３８５号公報、「染料と薬品」第４０巻１２号（１９９５）の３２５～３３９ページなどを参考にして合成できる。具体的には、例示化合物（１９）は４－メトキシサリチルアミドと３，５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゾイルクロリドとベンズアミジン塩酸塩とを反応させることにより合成できる。

[0035] 本発明で用いる紫外線吸収剤は、一般式（１）で表される紫外線吸収剤からなる。本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物は特定の位置にハメット則のσｐ値が正である置換基を有するため、電子求引性基によりＬＵＭＯが安定化されるため、励起寿命が短くなり、優れた耐光性を有するという特徴を有する。紫外線吸収剤として用いた際にも、既知のトリアジン系化合物を用いた場合は、長時間使用した場合は分解して黄変するなど悪影響を及ぼす。

それに対して、本発明の一般式（Ｉ）で表される化合物は優れた耐光性を有するため長時間使用した場合でも分解せず黄変することがない。

[0036] 前記一般式（Ｉ）で表される化合物は、一種のみ用いてもよく、二種以上を併用することもできる。

本発明で用いる紫外線吸収剤の使用形態は、いずれでも良い。例えば、液体分散物、溶液、樹脂組成物などが挙げられる。

本発明で用いる紫外線吸収剤の極大吸収波長は、特に限定されないが、好ましくは２５０～４００ｎｍであり、より好ましくは２８０～３８０ｎｍである。半値幅は好ましくは２０～１００ｎｍであり、より好ましくは４０～８０ｎｍである。

[0037] 本発明において規定される極大吸収波長及び半値幅は、当業者が容易に測定することができる。測定方法に関しては、例えば日本化学会編「第４版実験化学講座７分光ＩＩ」（丸善，１９９２年）１８０～１８６ページなどに記載されている。具体的には、適当な溶媒に試料を溶解し、石英製又はガラス製のセルを用いて、試料用と対照用の２つのセルを使用して分光光度計によって測定される。用いる溶媒は、試料の溶解性と合わせて、測定波長領域に吸収を持たないこと、溶質分子との相互作用が小さいこと、揮発性があま

り著しくないこと等が要求される。上記条件を満たす溶媒であれば、任意のものを選択することができる。本発明においては、酢酸エチル（ＥｔＯＡｃ）を溶媒に用いて測定を行うこととする。

[0038] 本発明における化合物の極大吸収波長及び半値幅は、酢酸エチルを溶媒として、濃度約５×１０$^{-5}$ｍｏｌ・ｄｍ$^{-3}$の溶液を調製し、光路長１０ｍｍの石英セルを使用して測定した値を使用する。

[0039] スペクトルの半値幅に関しては、例えば日本化学会編「第４版実験化学講座３　基本操作ＩＩＩ」（丸善、１９９１年）１５４ページなどに記載がある。なお、上記成書では波数目盛りで横軸を取った例で半値幅の説明がなされているが、本発明における半値幅は波長目盛りで軸を取った場合の値を用いることとし、半値幅の単位はｎｍである。具体的には、極大吸収波長における吸光度の１／２の吸収帯の幅を表し、吸収スペクトルの形を表す値として用いられる。半値幅が小さいスペクトルはシャープなスペクトルであり、半値幅が大きいスペクトルはブロードなスペクトルである。ブロードなスペクトルを与える紫外線吸収化合物は、極大吸収波長から長波側の幅広い領域にも吸収を有するので、黄色味着色がなく長波紫外線領域を効果的に遮蔽するためには、半値幅が小さいスペクトルを有する紫外線吸収化合物の方が好ましい。

[0040] 時田澄男著「化学セミナー９　カラーケミストリー」（丸善、１９８２年）１５４～１５５ページに記載されているように、光の吸収の強さすなわち振動子強度はモル吸光係数の積分に比例し、吸収スペクトルの対称性がよいときは、振動子強度は極大吸収波長における吸光度と半値幅の積に比例する（但しこの場合の半値幅は波長目盛りで軸を取った値である）。このことは遷移モーメントの値が同じとした場合、半値幅が小さいスペクトルを有する化合物は極大吸収波長における吸光度が大きくなることを意味している。このような紫外線吸収化合物は少量使用するだけで極大吸収波長周辺の領域を効果的に遮蔽できるメリットがあるが、波長が極大吸収波長から少し離れると急激に吸光度が減少するために、幅広い領域を遮蔽することができない。

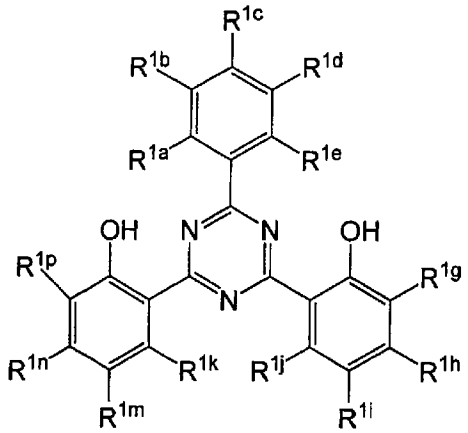
[0041] 紫外線吸収剤は、極大吸収波長におけるモル吸光係数が２００００以上であることが好ましく、３００００以上であることがより好ましく、５００００以上であることが特に好ましい。２００００以上であれば、紫外線吸収剤の質量当たりの吸収効率が十分得られるため、紫外線領域を完全に吸収するための紫外線吸収剤の使用量を低減できる。これは皮膚刺激性や生体内への蓄積を防ぐ観点、及びブリードアウトが生じにくい点から好ましい。極なお、モル吸光係数については、例えば日本化学会編「新版実験化学講座９　分析化学［ＩＩ］」（丸善、１９７７年）２４４ページなどに記載されている定義を用いたものであり、上述した極大吸収波長及び半値幅を求める際に合わせて求めることができる。

[0042] 本発明で用いる紫外線吸収剤は、紫外線吸収剤が分散媒体に分散された分散物の状態でも使用できる。本発明で用いる紫外線吸収剤を分散する媒体はいずれのものであってもよい。例えば、水、有機溶剤、樹脂、樹脂の溶液などが挙げられる。これらを単独で用いてもよいし、組み合わせて使用してもよい。

[0043] 一般式（２）で表される紫外線吸収剤

一般式（２）

[化13]



［R^{1a}、R^{1c}及びR^{1e}は、水素原子を表す。R^{1b}及びR^{1d}は、互いに独立して、水素原子又はハメット則のσｐ値が正である置換基を表し、少なくとも１つは

、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。］

［0044］ 一般式（２）で表される紫外線吸収剤は、R^{1a}、R^{1c}及びR^{1e}が水素原子を表し、かつ、R^{1b}及びR^{1d}は、互いに独立して、水素原子又はハメット則のσｐ値が正である置換基を表し、R^{1b}及びR^{1d}の少なくとも１つが、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことにより、電子求引性基によりＬＵＭＯが安定化されるため、励起寿命が短くなる。また、化合物構造の対称性がくずれることとなり、優れた耐光性及び溶媒に対する高溶解性を有する。

［0045］ 前記一般式（２）における１価の置換基（以下Ａとする）としては、例えば、ハロゲン原子（例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）、炭素数１～２０のアルキル基（例えばメチル、エチル）、炭素数６～２０のアリール基（例えばフェニル、ナフチル）、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基（例えばメトキシカルボニル）、アリールオキシカルボニル基（例えばフェノキシカルボニル）、置換又は無置換のカルバモイル基（例えばカルバモイル、Ｎ－フェニルカルバモイル、Ｎ，Ｎ－ジメチルカルバモイル）、アルキルカルボニル基（例えばアセチル）、アリールカルボニル基（例えばベンゾイル）、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基（例えばアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、置換スルホアミノ）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド、エトキシカルボニルアミノ）、スルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド）、イミド基（例えばスクシンイミド、フタルイミド）、イミノ基（例えばベンジリデンアミノ）、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基（例えばメトキシ）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ）、アシルオキシ基（例えばアセトキシ）、アルキルスルホニルオキシ基（例えばメタンスルホニルオキシ）、アリールスルホニルオキシ基（例えばベンゼンスルホニルオキシ）、スルホ基、置換又は無置換のスルファモイル基（例えばスルファモイル、Ｎ－フェニルスルファモイル）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ

）、チオシアネート基、アルキルスルホニル基（例えばメタンスルホニル）、アリールスルホニル基（例えばベンゼンスルホニル）、炭素数６～２０のヘテロ環基（例えばピリジル、モルホリノ）などを挙げることができる。

また、置換基は更に置換されていても良く、置換基が複数ある場合は、同じでも異なっても良い。その際、置換基の例としては、上述の１価の置換基Ａを挙げることができる。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。

[0046] 置換基同士で結合して形成される環としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、トリアジン環、ピリダジン環、ピロール環、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環、オキサゾール環、オキサジアゾール環、チアゾール環、チアジアゾール環、フラン環、チオフェン環、セレノフェン環、シロール環、ゲルモール環、ホスホール環等が挙げられる。

[0047] 前記一般式（２）における１価の置換基としては、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基であり、置換基を有する場合の置換基がハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アリールオキシ基、スルファモイル基、チオシアネート基、又はアルキルスルホニル基が挙げられる。

[0048] R^{1b}及びR^{1d}は、互いに独立して、水素原子又はハメット則のσｐ値が正である置換基を表し、少なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。

R^{1b}及びR^{1d}の少なくとも１つが、ハメット則のσｐ値が正である置換基で

あることにより、耐光性に優れるだけでなく、溶媒に対する溶解性及び耐熱性にも優れた効果を示す。

溶剤溶解性とは、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエンなどの有機溶剤への溶解性を意味し、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエンなどの有機溶剤に対し、１０質量％以上溶解することが好ましく、３０質量％以上溶解することがより好ましい。

[0049] 前記一般式（２）におけるハメット則のσｐ値が正である置換基として、好ましくは、σ_p値が０．１～１．２の電子求引性基であり、さらに好ましくは、０．３～１．２の電子求引性基である。σ_p値が０．１以上の電子求引性基の具体例としては、ＣＯＯR^r（R^rは、水素原子又は１価の置換基を表し、水素原子、アルキル基が挙げられ、好ましくはアルキル基である。）、ＣＯＮ$R^s{}_2$（R^sは、水素原子又は１価の置換基を表し、例えば、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数６～２０のヘテロ環基が挙げられ、好ましくは水素原子である。）、シアノ基、ハロゲン原子、ニトロ基、SO_3M（Ｍは、水素原子又はアルカリ金属を表す。）、アシル基、ホルミル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アルキルオキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ジアルキルホスホノ基、ジアリールホスホノ基、ジアルキルホスフィニル基、ジアリールホスフィニル基、ホスホリル基、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルチオ基、スルファモイル基、チオシアネート基、チオカルボニル基、イミノ基、Ｎ原子で置換したイミノ基、カルボキシ基（又はその塩）、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキル基（例えばCF_3）、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルコキシ基、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアリールオキシ基、アシルアミノ基、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルアミノ基、少なくとも２つ以上のハロゲン原子で置換されたアルキルチオ基、σ_p値が０．２以上の他の電子求引性基で置換されたアリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、アゾ基、セレノシアネート基などが

挙げられる。ハメットのσｐ値については、Ｈａｎｓｃｈ，Ｃ．；Ｌｅｏ，Ａ．；Ｔａｆｔ，Ｒ．Ｗ．Ｃｈｅｍ．Ｒｅｖ．１９９１，９１，１６５－１９５に詳しく記載されている。

[0050] 前記一般式（２）におけるハメット則のσｐ値が正である置換基として、より好ましくは、ＣＯＯＲ^{r}、ＣＯＮＲ$^{s}_{2}$、シアノ基、ＣＦ$_{3}$、ハロゲン原子、ニトロ基、ＳＯ$_{3}$Ｍである［Ｒ^{r}、Ｒ^{s}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。Ｍは、水素原子又はアルカリ金属を表す］。１価の置換基としては前記置換基Ａを挙げることができる。前記一般式（２）におけるハメット則のσｐ値が正である置換基として、より好ましくは、ＣＯＯＲ^{r}又はシアノ基であり、ＣＯＯＲ^{r}であることが更に好ましい。ハメット則のσｐ値が正である置換基がシアノ基である場合、優れた耐光性を示すためである。また、ハメット則のσｐ値が正である置換基がＣＯＯＲ^{r}である場合、優れた溶解性を示すためである。

Ｒ^{r}は水素原子又はアルキル基を表すことが好ましく、炭素数１～２０の直鎖又は分岐鎖アルキル基がより好ましく、炭素数１～１５の直鎖又は分岐鎖アルキル基が更に好ましい。

[0051] Ｒ^{r}は、溶媒に対する溶解性の観点からは、炭素数５～１５の分岐鎖アルキル基がより好ましい。

分岐鎖アルキル基は２級炭素原子又は３級炭素原子を有し、２級炭素原子又は３級炭素原子を１～５個含むことが好ましく、１～３個含むことが好ましく、１又は２個含むことが好ましく、２級炭素原子及び３級炭素原子を１又は２個含むことがより好ましい。また、不斉炭素を１～３個含むことが好ましい。

Ｒ^{r}は、溶媒に対する溶解性の観点からは、２級炭素原子及び３級炭素原子を１又は２個含み、不斉炭素を１又は２個含む炭素数５～１５の分岐鎖アルキル基であることが特に好ましい。

これは、化合物構造の対称性がくずれ、溶解性が向上するためである。

[0052] 一方、紫外線吸収能の観点からは、炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖アルキ

ル基がより好ましい。

炭素数１～６の直鎖又は分岐鎖アルキル基としては、メチル、エチル、ｎ－プロピル、ｉ－プロピル、ｎ－ブチル、ｉ－ブチル、ｓ－ブチル、ｔ－ブチル、ｎ－ペンチル、ｉ－ペンチル、ｔ－ペンチル、ｎ－ヘキシル、ｉ－ヘキシル、ｔ－ヘキシル、ｎ－オクチル、ｔ－オクチル、ｉ－オクチルを挙げることができ、メチル又はエチルが好ましく、メチルが特に好ましい。

[0053] また、本発明において、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}が１価の置換基を表す場合は、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}のうち少なくとも１つが、前記ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことがより好ましく、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}及びR^{1j}のうち少なくとも１つが、前記ハメット則のσｐ値が正（好ましくは０．１～１．２）である置換基を表すことがより好ましく、R^{1h}が前記ハメット則のσｐ値が正である置換基を表すことが更に好ましい。R^{1b}又はR^{1d}、及びR^{1h}が前記ハメット則のσｐ値が正（好ましくは０．１～１．２）である置換基を表すことが特に好ましい。優れた耐光性を有するためである。

本発明において、R^{1h}又はR^{1n}がそれぞれ独立に水素原子、$COOR^{r}$、$CONR^{s}_{2}$、シアノ基、CF_3、ハロゲン原子、ニトロ基、SO_3Mのいずれかであることが好ましく、R^{1h}又はR^{1n}が水素原子であることがより好ましく、R^{1h}及びR^{1n}が水素原子であることが更に好ましく、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}が水素原子を表すことが特に好ましい。優れた耐光性を示すためである。

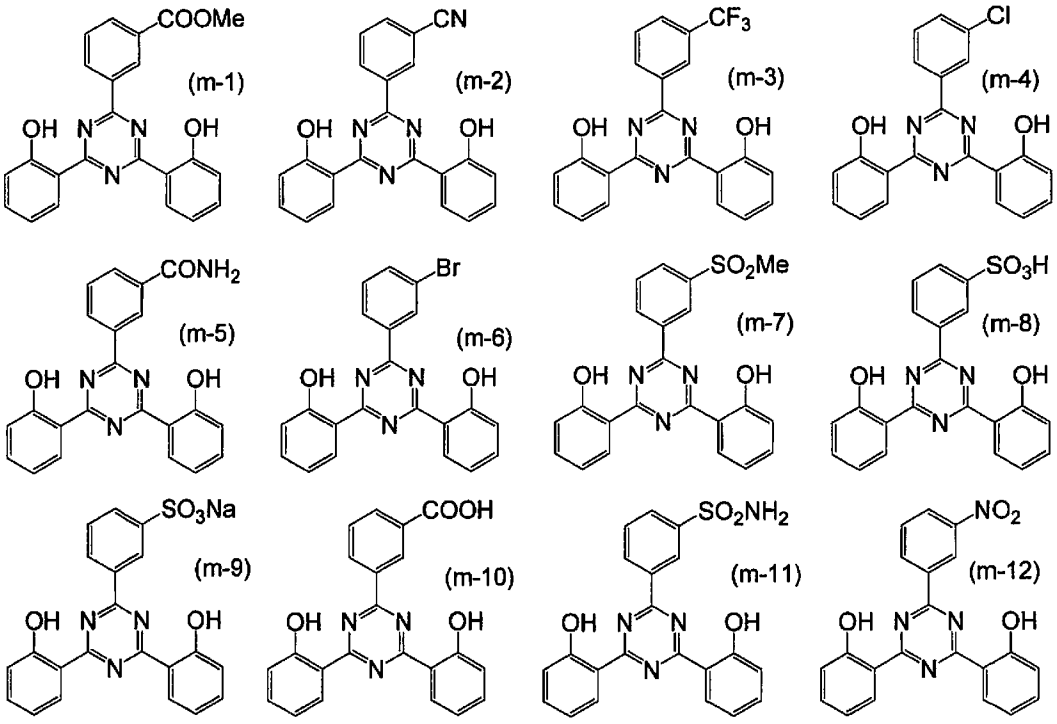
[0054] 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤において、R^{1b}又はR^{1d}、がハメット則のσｐ値が正（好ましくは０．１～１．２）である置換基であって、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}は水素原子を表すことが好ましく、R^{1b}又はR^{1d}、が$COOR^{r}$、$CONR^{s}_{2}$、シアノ基、CF_3、ハロゲン原子、ニトロ基、SO_3Mのいずれかであって、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}は水素原子であることがより好ましい。優れた耐光性を示すためである。

[0055] 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤はｐＫａが－５．０～－７．０の範囲であることが好ましい。更に－５．２～－６．５の範囲であることがより好ましく、－５．４～－６．０の範囲であることが特に好ましい。

[0056] 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されない。

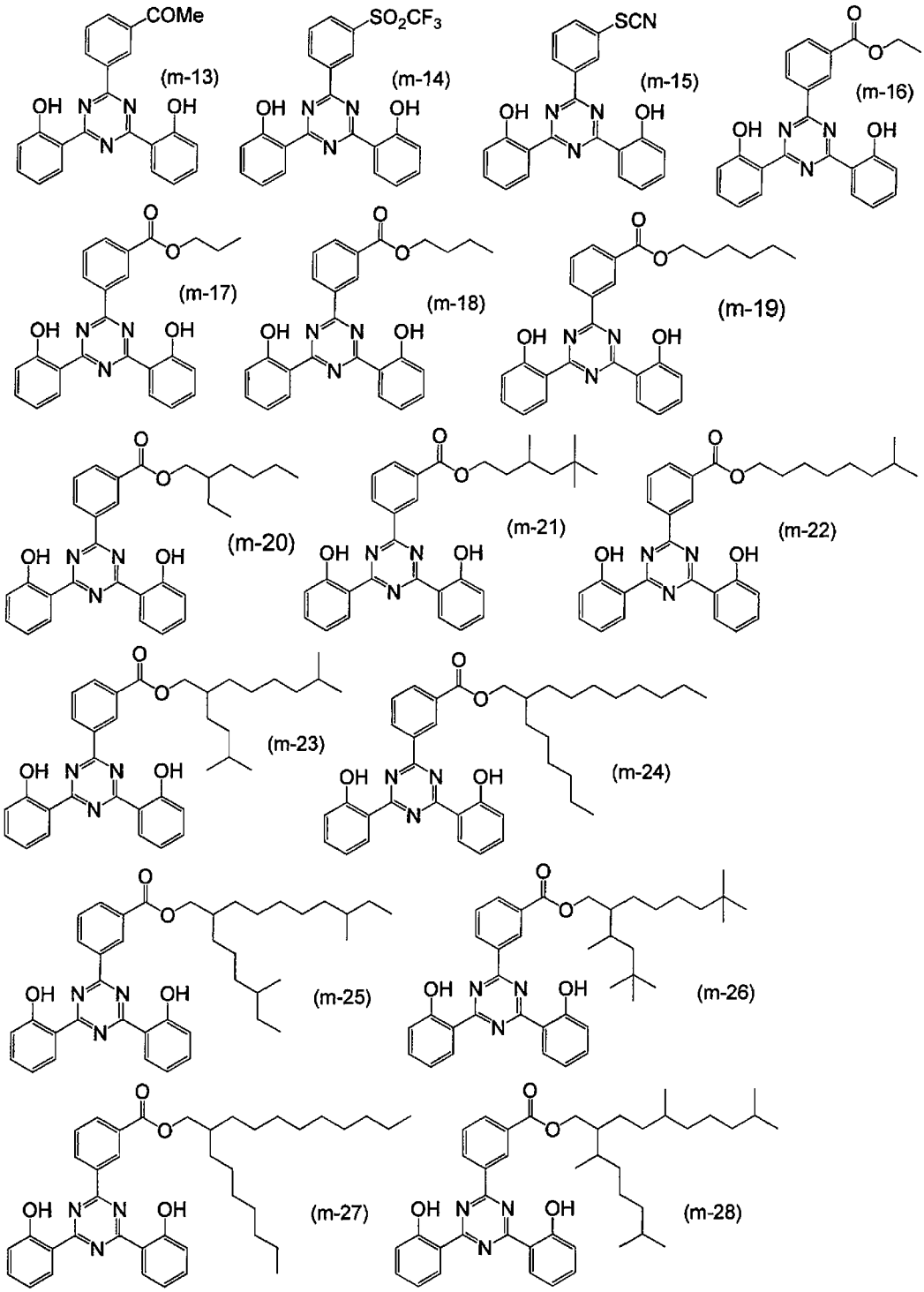
なお、下記の具体例中Ｍｅはメチル基を表し、Ｐｈはフェニル基を表し、$-C_6H_{13}$はｎ－ヘキシルを表す。

[0057] [化14]



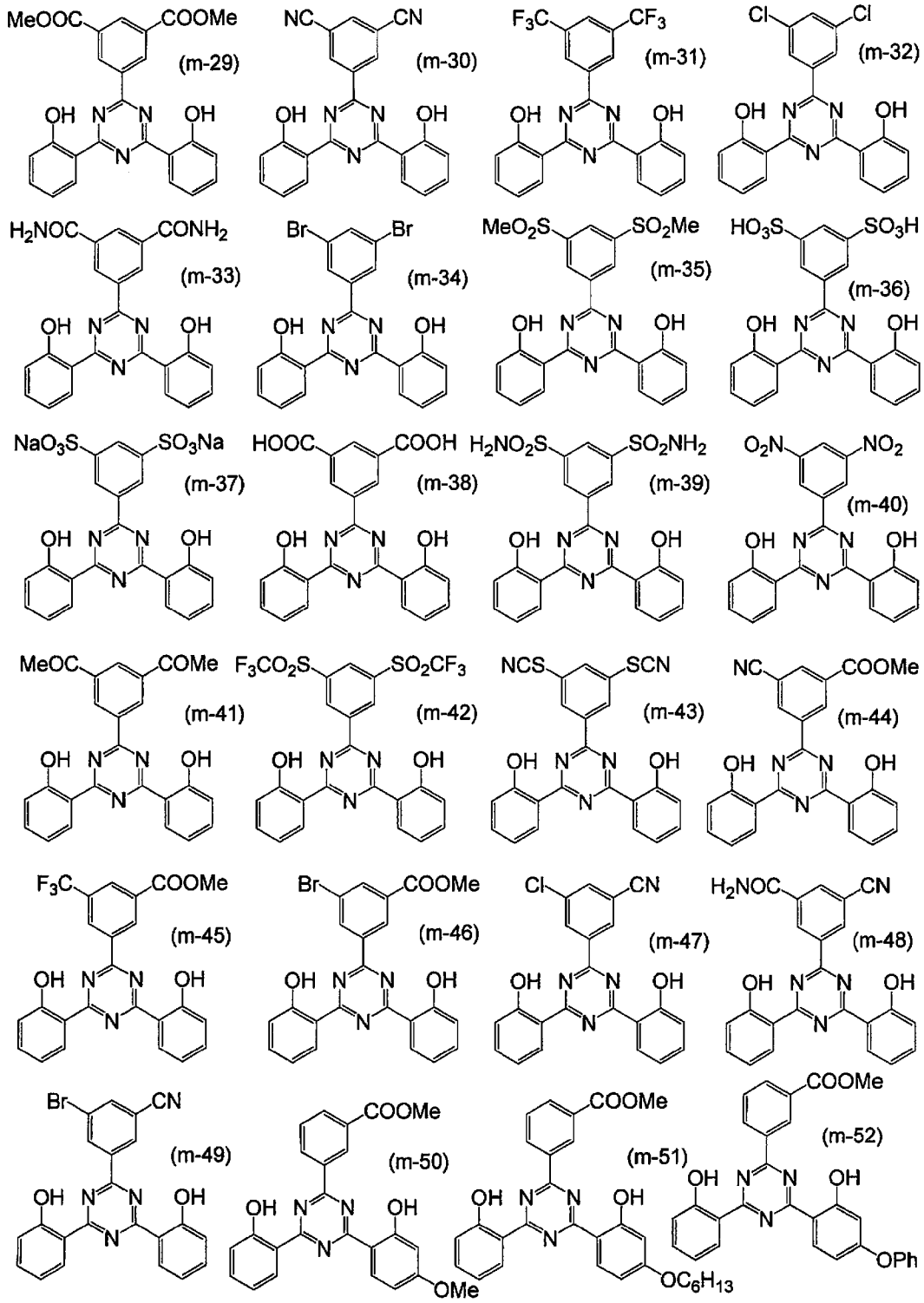
[0058]

[化15]


COMe
(m-13)
SO2CF3
(m-14)
SCN
(m-15)
(m-16)
(m-17)
(m-18)
(m-19)
(m-20)
(m-21)
(m-22)
(m-23)
(m-24)
(m-25)
(m-26)
(m-27)
(m-28)

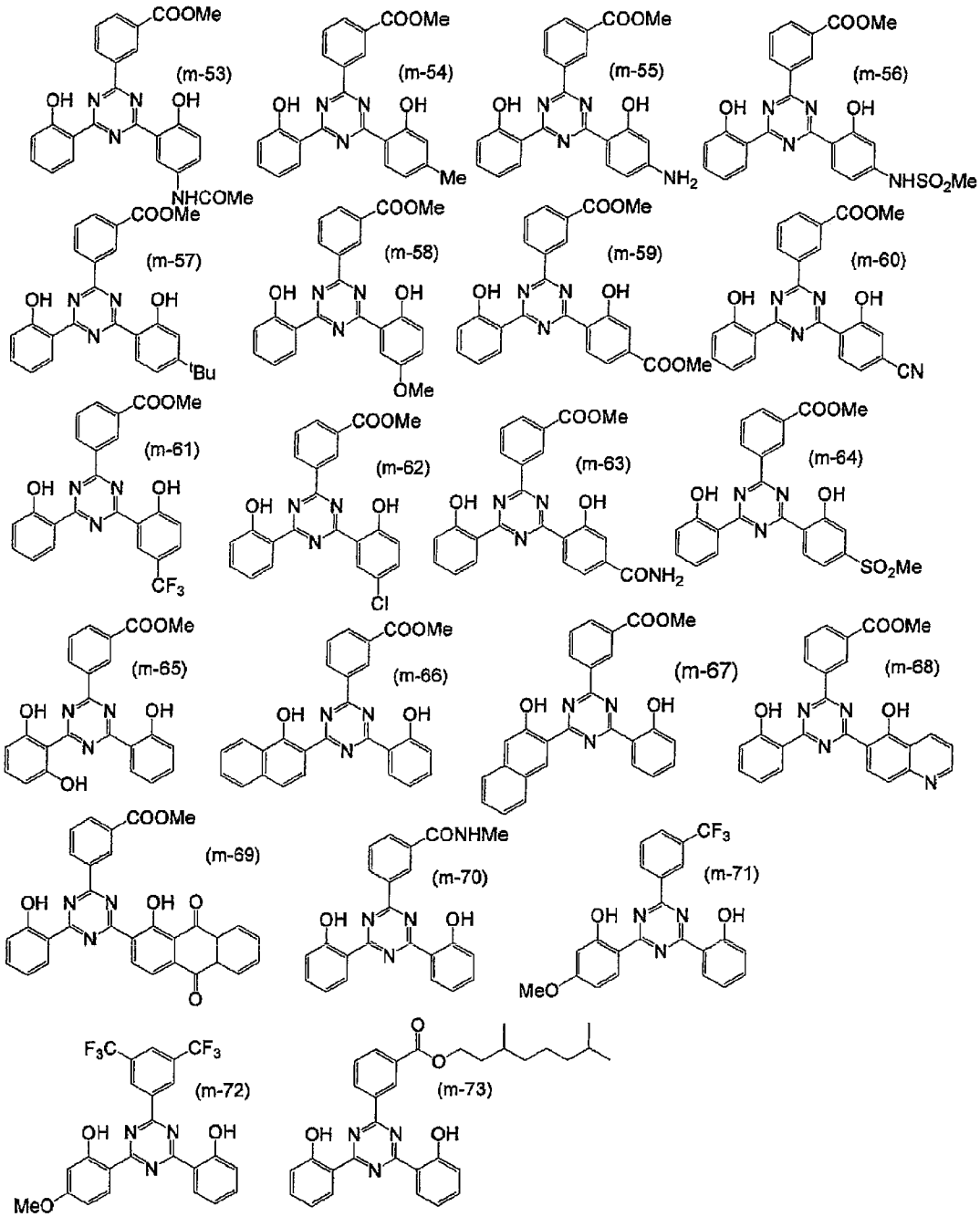
[0059]

[化16]


MeOOC COOMe (m-29)
NC CN (m-30)
F3C CF3 (m-31)
Cl Cl (m-32)
H2NOC CONH2 (m-33)
Br Br (m-34)
MeO2S SO2Me (m-35)
HO3S SO3H (m-36)
NaO3S SO3Na (m-37)
HOOC COOH (m-38)
H2NO2S SO2NH2 (m-39)
O2N NO2 (m-40)
MeOC COMe (m-41)
F3CO2S SO2CF3 (m-42)
NCS SCN (m-43)
NC COOMe (m-44)
F3C COOMe (m-45)
Br COOMe (m-46)
Cl CN (m-47)
H2NOC CN (m-48)
Br CN (m-49)
COOMe (m-50)
COOMe (m-51)
COOMe (m-52)
OH N N OH
OMe
OC6H13
OPh

[0060]

[化17]



[0061] 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤は、構造とその置かれた環境によって互変異性体を取り得る。本発明においては代表的な形の一つで記述しているが、本発明の記述と異なる互変異性体も本発明の化合物に含まれる。

[0062] 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤は、同位元素（例えば、^{2}H、^{3}H、^{13}C、^{15}N、^{17}O、^{18}Oなど）を含有していてもよい。

[0063] 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤は、任意の方法で合成すること

ができる。例えば、公知の特許文献や非特許文献、例えば、特開平７－１８８１９０号公報、特開平１１－３１５０７２、特開２００１－２２０３８５号公報、「染料と薬品」第４０巻１２号（１９９５）の３２５～３３９ページなどを参考にして合成できる。具体的には、例示化合物（１６）はサリチルアミドと3,5-ビス(トリフルオロメチル)ベンゾイル クロリドと２－ヒドロキシベンズアミジン塩酸塩とを反応させることにより合成できる。また、サリチルアミドとサリチル酸と３,５-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアミジン塩酸塩とを反応させることによっても合成できる。

その他については、一般式（１）で表される紫外線吸収剤の記載を参酌できる。

[0064] バインダー

本発明におけるコーティング層に含まれるバインダーは、その種類等、特に定めるものではないが、シロキサン系バインダーであることが好ましく、式（１）で表される化合物を含むバインダーであることがより好ましい。

式（１）

$R^1_mSi(OR^2)_nO_{(4-m-n/2)}$

（式中、R^1はメチル基、エチル基およびフェニル基から選択される基であり、R^1として、２種類以上の基が含まれていてもよく、R^2は炭素数１～８のアルキル基であり、R^2として、２種類以上のアルキル基が含まれていてもよい。０．２≦ｍ≦２であり、ｎは０．０１≦ｎ≦３であり、かつ、ｍ＋ｎ＜４である。）

R^1は、メチル基、エチル基およびフェニル基から選択される基であり、メチル基および／またはエチル基であることが好ましい。R^2はメチル基および／またはエチル基であることが好ましい。R^1およびR^2は、それぞれ、１種類のみであってもよいし、２種類以上であってもよい。

さらに、０．２≦ｍ≦１であることが好ましく、０．１≦ｎ≦２であることが好ましい。

[0065] ここで、平均組成とは、ＮＭＲ（核磁気共鳴スペクトル）測定結果、ポリ

スチレンを標準物質としたＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）測定結果に従って特定される組成をいう。

本発明で用いるバインダーの分子量は、重量平均分子量（Ｍｗ）が１０００～１００００であることが好ましい。

[0066] このようなバインダーを採用することにより、紫外線を照射しても、樹脂フィルムとコーティング層との高い密着性が保たれ、かつ、高い透明性、高い紫外線吸収能、高い耐候性およびフレキシブル性を達成することが可能になる。特に、樹脂フィルムに対する接着力を１０Ｎ／ｃｍ以上とすることが可能になる。

[0067] また上記バインダーの縮合反応を促進し、被膜を硬化させるために、硬化触媒を添加してもよく、このような触媒としては、アルキルチタン酸塩、オクチル酸錫およびジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレート等のカルボン酸の金属塩；ジブチルアミン－２－ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等のアミン塩；酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸第４級アンモニウム塩；テトラエチルペンタミン等のアミン類；Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β－アミノエチル－γ－アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング剤；ｐ－トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物、水酸化カリウムなどのアルカリ触媒、テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のハロゲン化シラン等があるが、これらの他にもバインダーの硬化反応に有効なものであれば特に制限されない。

また、硬化触媒の添加量は、バインダー成分１００重量部に対して０．００１～２０重量部であることが好ましい。より好ましくは０．００５～１０重量部である。硬化触媒の添加量が０．００１重量部未満であると常温で硬化しない場合があり、また硬化触媒の添加量が２０重量部を超えると被膜の

耐熱性や耐候性が悪くなる場合がある。

[0068] 樹脂フィルム

本発明で用いる樹脂フィルムは、特に定めるものはないが、好ましくは透明樹脂フィルムである。透明樹脂フィルムを用いると、保護フィルムのヘイズを低くすることができるため、太陽電池のフロントシートとして好ましく用いることができる。ここで、透明とは、例えば、全光線透過率で８０％以上のことをいう。

本発明で用いる樹脂フィルムは、具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ４－メチルペンテン－１、ポリブテン－１などのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルサルフォン系樹脂、ポリエチレンサルファイド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、セルロースアセテートなどのセルロース系樹脂、フッ素樹脂フィルム又はこれらの積層フィルムが挙げられ、ポリエチレンテレフタラートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、フッ素樹脂フィルムおよびアクリル樹脂フィルムが好ましい。本発明では特に、カルボキシル基含有量が３０等量／トン以下であるポリエステルフィルムが好ましい。

また、樹脂フィルムは、所望により着色又は蒸着されていてもよく、また紫外線吸収剤を含んでいてもよいが、実質的に含んでいなくても、本発明の目的を達成することができる。さらに、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、クロム酸処理（湿式）、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は樹脂フィルムの種類に応じて適宜選ばれるが、一般にはコロナ放電処理法が効果及び操作性などの面

から、好ましく用いられる。

本発明における樹脂フィルムの厚みは、５μｍ～１０００μｍが好ましく、１０μｍ～５００μｍであることがより好ましい。すなわち、本発明におけるフィルムには、厚さが２５０μｍ未満のフィルムも、厚さが２５０μｍ以上のシートの両方を含む趣旨である。

このような厚さとすることにより、寸法安定性の向上とフィルムのクニックが起こりにくくなり、バリア能の安定した太陽電池用保護シートを供給できるようになる。

[0069] 水蒸気ガスバリアフィルム

本発明の保護シートに用いられる水蒸気ガスバリアフィルムは、水蒸気ガスバリア性を有するフィルムである限り特に定めるものではなく、２層以上の積層体であってもよい。

[0070] 本発明の水蒸気ガスバリアフィルムの好ましい一例は、少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層が交互に積層した積層体であり、好ましくは、少なくとも２層の有機層と、少なくとも２層の無機層とが交互に積層した構造である。このような構成とすることにより、高い水蒸気バリア性を確保することが可能になる。

[0071] （有機層）

本発明における有機層は、具体的には、ポリエステル、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、メタクリル酸ーマレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステル、アクリロイル化合物、などの熱可塑性樹脂、あるいはポリシロキサン、その他有機珪素化合物（有機シランガスを原料としてＣＶＤ法で作製される炭化珪素や酸化炭化珪素等）の層である。有機層は単独の材料からなっていても混

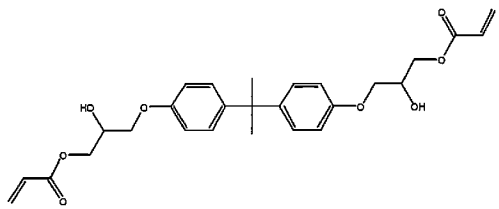
合物からなっていてもよい。２層以上の有機層を積層してもよい。この場合、各層が同じ組成であっても異なる組成であってもよい。また、米国公開特許２００４－４６４９７号明細書に開示してあるように無機層との界面が明確で無く、組成が膜厚方向で連続的に変化する層であってもよい。

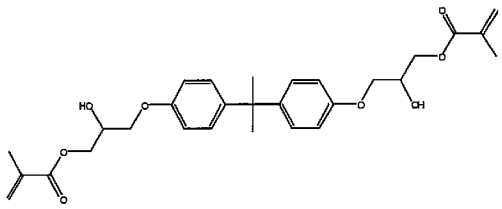
有機層は、（メタ）アクリレート重合体であることが好ましい。（メタ）アクリレート重合体とは（メタ）アクリレートモノマーを主成分とする重合性組成物を重合して得られうる重合体のことを意味する。

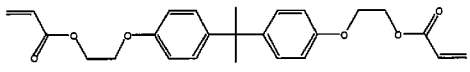
[0072] 本発明に好ましく用いられる（メタ）アクリレートモノマーを主成分とする重合性組成物は、（メタ）アクリレートモノマーは１種類でも数種の混合物であっても良い。（メタ）アクリレートモノマーの分子量は、２００～２０００であることが好ましく、４００～１０００であることがより好ましい。

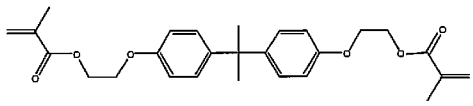
[0073] 以下に、（メタ）アクリレートモノマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

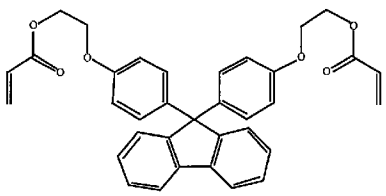
[化18]



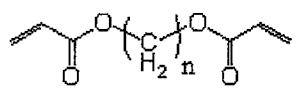




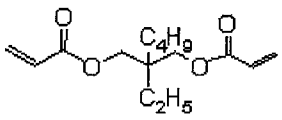


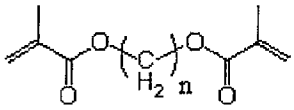


[化19]

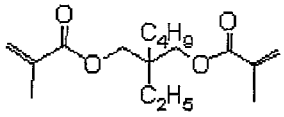


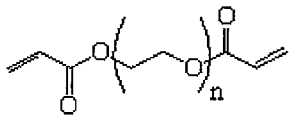
n=4,6,9,10,12,14,16



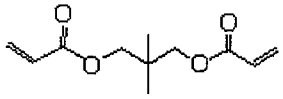


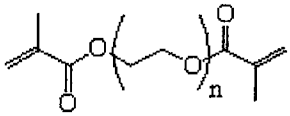
n=4,6,9,10,12,14,16



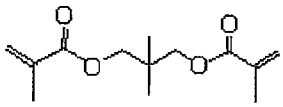


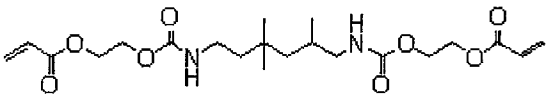
n=2,3,4,5

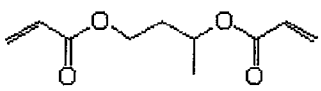


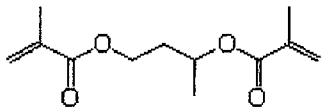


n=2,3,4,5

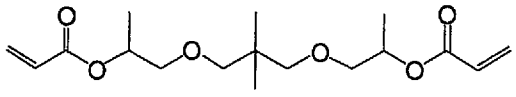


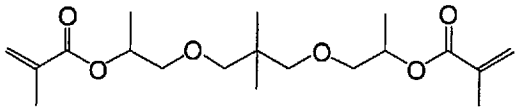


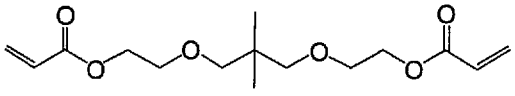


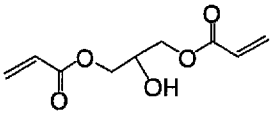


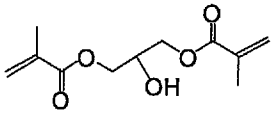
[0074] [化20]



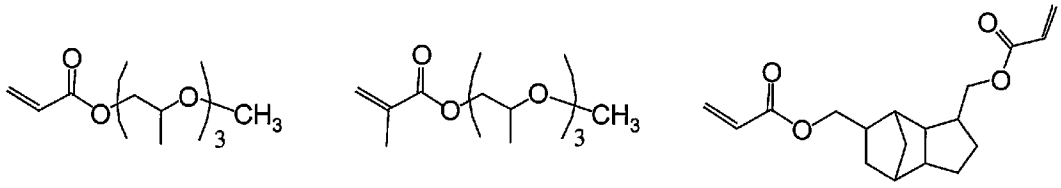




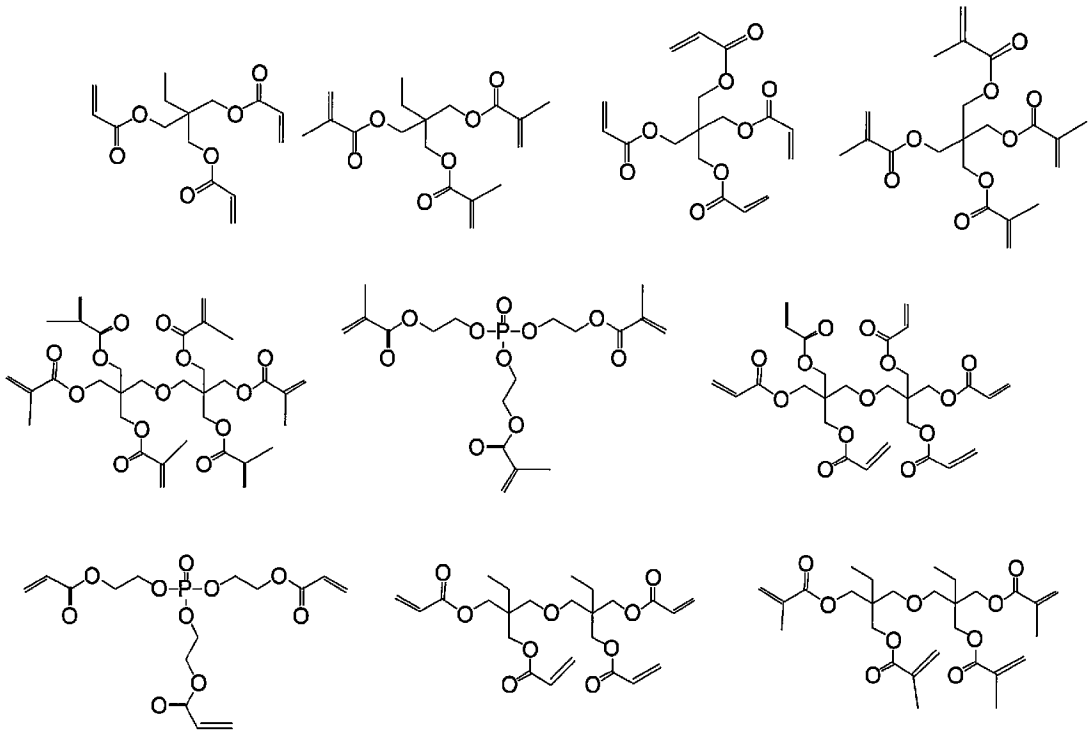




[化21]



[化22]

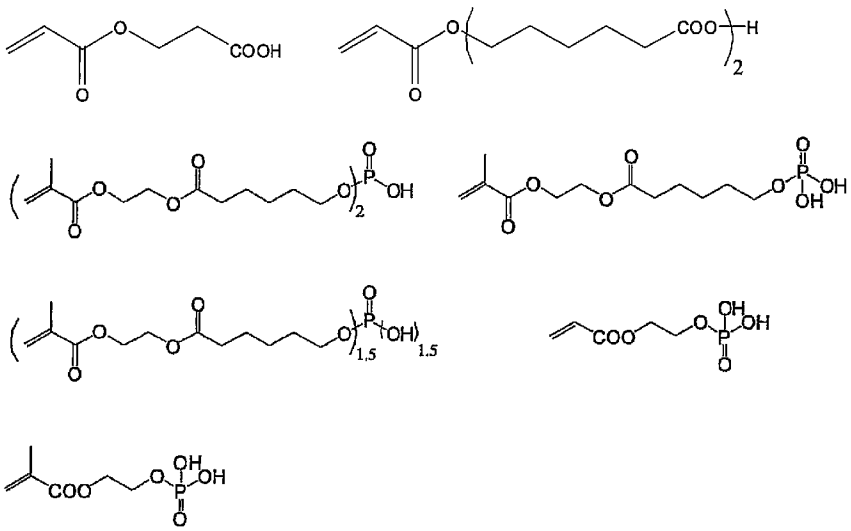


[0075] （酸性モノマー）

本発明で用いる重合性組成物には、酸性モノマーが含まれていても良い。酸性モノマーを含めることにより、層間密着性が向上する。酸性モノマーとは、カルボン酸、スルホン酸、リン酸、ホスホン酸等の酸性基を含有するモノマーをいう。本発明で用いる酸性モノマーは、カルボン酸基またはリン酸基を含有するモノマーが好ましく、カルボン酸基またはリン酸基を含有する（メタ）アクリレートがより好ましく、リン酸エステル基を有する（メタ）アクリレートがさらに好ましい。

[0076] 以下に、本発明で好ましく用いられる酸性モノマーの具体例を示すが、本発明はこれらに限定されない。

[0077] [化23]



[0078] （その他の重合性成分、ポリマー）

本発明で用いる（メタ）アクリレートモノマーを主成分とする重合性組成物には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内において、（メタ）アクリレート以外のモノマー（例えば、スチレン誘導体、無水マレイン酸誘導体、エポキシ化合物、オキセタン誘導体など）や、各種のポリマー（例えば、ポリエステル、メタクリル酸ーマレイン酸共重合体、ポリスチレン、透明フッ素樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、セルロースアシレート、ポリウレタン、ポリエーテルケトン、ポリカーボネート、脂環式ポリオレフィン、ポリアリレート、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、フルオレン環変性ポリカーボネート、脂環変性ポリカーボネート、フルオレン環変性ポリエステル等）を含んでも良い。

[0079] （重合開始剤）

本発明における（メタ）アクリレートモノマーを主成分とする重合性組成物は、重合開始剤を含んでいてもよい。光重合開始剤を用いる場合、その含量は、重合性化合物の合計量の０．１モル％以上であることが好ましく、０．５～２モル％であることがより好ましい。このような組成とすることにより、活性成分生成反応を経由する重合反応を適切に制御することができる。光重合開始剤の例としては、例えば、特開２０１０－２３４７９１号公報の

段落番号００２８に記載のものを採用できる。

[0080] 本発明における有機層の厚さは特に定めるものではないが、通常、１層につき、１００～５０００ｎｍであり、より好ましくは、２００～２０００ｎｍである。また、有機層を２層以上有する場合、それぞれの有機層は同一の層であっても、異なる層であってもよい。

[0081] 有機層の形成方法は、特に定めるものではないが、例えば、特開２０１０－２３４７９１号公報の段落番号００２９および００３０の記載を採用できる。

[0082] （無機層）

無機層は無機物で構成されガスバリア性を有する層であれば、特に制限はない。無機物としては、典型的には、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、チタン、亜鉛、スズの酸化物、窒化物、酸窒化物、炭化物、水素化物等が挙げられる。これらは純物質でもよいし、複数組成からなる混合物や傾斜材料層でもよい。これらのうち、珪素およびアルミの少なくとも１種と、酸素および窒素の少なくとも１種を含むことが好ましく、アルミニウムの酸化物、窒化物若しくは酸窒化物、または珪素の酸化物、窒化物若しくは酸窒化物が好ましい。好ましい無機物の混合物もまた好ましい。

無機層の形成方法としては、目的の薄膜を形成できる方法であればいかなる方法でも用いることができる。例えば、ゾルーゲル法、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマＣＶＤ法などが適しており、具体的には特許登録第３４００３２４号公報、特開２００２－３２２５６１号公報、特開２００２－３６１７７４号公報記載の形成方法を採用することができる。特に、珪素の化合物を成膜する場合、誘導結合プラズマＣＶＤ、電子サイクロトロン共鳴条件に設定したマイクロ波と磁場を印加したプラズマを用いたＰＶＤまたはＣＶＤのいずれかの形成方法を採用するのが好ましく、誘導結合プラズマＣＶＤによる形成方法を採用するのが最も好ましい。誘導結合プラズマＣＶＤや電子サイクロトロン共鳴条件に設定したマイクロ波と磁場を印加したプラズマとを用いたＣＶＤ（ＥＣＲ－ＣＶＤ）は、

例えば、化学工学会、ＣＶＤハンドブック、p.２８４（１９９１）に記載の方法にて実施することができる。また、電子サイクロトロン共鳴条件に設定したマイクロ波と磁場を印加したプラズマとを用いたＰＶＤ（ＥＣＲ－ＰＶＤ）は、例えば、小野他、Jpn.J.Appl.Phys.23、No.8、L534(1984)に記載の方法にて実施することができる。前記ＣＶＤを用いる場合の原料としては、珪素供給源としてシラン等のガスソースや、ヘキサメチルジシラザン等の液体ソースを用いることができる。

本発明により形成される無機層の平滑性は、１μｍ角の平均粗さ（Ｒａ値）として１ｎｍ未満であることが好ましく、０．５ｎｍ以下がより好ましい。このため、無機層の成膜はクリーンルーム内で行われることが好ましい。クリーン度はクラス１００００以下が好ましく、クラス１０００以下がより好ましい。

[0083] 無機層の厚みに関しては特に限定されないが、１層に付き、通常、５～５００ｎｍの範囲内であり、好ましくは１０～２００ｎｍである。無機層は複数のサブレイヤーから成る積層構造であってもよい。この場合、各サブレイヤーが同じ組成であっても異なる組成であってもよい。また、上述したとおり、米国公開特許２００４－４６４９７号明細書に開示してあるように有機層との界面が明確で無く、組成が膜厚方向で連続的に変化する層であってもよい。

[0084] （有機層と無機層の積層）

有機層と無機層の積層は、所望の層構成に応じて有機層と無機層を順次繰り返し製膜することにより行うことができる。無機層を、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、プラズマＣＶＤ法などの真空製膜法で形成する場合、有機層も前記フラッシュ蒸着法のような真空製膜法で形成することが好ましい。バリア層を製膜する間、途中で大気圧に戻すことなく、常に１０００Ｐａ以下の真空中で有機層と無機層を積層することが特に好ましい。圧力は１００Ｐａ以下であることがより好ましく、５０Ｐａ以下であることがより好ましく、２０Ｐａ以下であることがさらに好ましい。

特に、本発明は、少なくとも２層の有機層と少なくとも２層の無機層を交互に積層した層構成を有することがさらに好ましい。交互積層は、支持体側から有機層／無機層／有機層／無機層の順に積層していても、無機層／有機層／無機層／有機層の順に積層していても良い。

[0085] 本発明の水蒸気ガスバリアフィルムは、上記積層体をプラスチックフィルムの上に積層したものであってもよい。プラスチックフィルムの詳細については、例えば、特開２０１０－２３４７９１号公報の段落番号００３９および００４３の記載を採用できる。

プラスチックフィルムの厚みに関して特に制限がないが、典型的には１～８００μｍであり、好ましくは１０～２００μｍである。

[0086] また、本発明の保護フィルムに用いられる水蒸気ガスバリアフィルムは、水蒸気ガスバリア性樹脂フィルムであってもよい。このような水蒸気ガスバリア性樹脂フィルムとしては、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、エチレン・四フッ化エチレン共重合体、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体が好ましい例として挙げられる。

これらの水蒸気ガスバリア性樹脂フィルムの厚さは、本発明における樹脂フィルムの厚みは、５μｍ～１０００μｍが好ましく、１０μｍ～５００μｍであることがより好ましい。

[0087] 接着層

樹脂フィルムと水蒸気ガスバリア性フィルムを接着剤を用いて貼り合わせる場合の接着層について説明する。

本発明における接着層は、接着剤を含めば、他は特に定めるものではなく、該層の９８重量%以上が接着剤であることが好ましい。本発明では、紫外線（ＵＶ）硬化型接着剤または熱硬化型接着剤を好ましく用いることができ、紫外線硬化型接着剤がより好ましい。接着剤の種類は特に定めるものではないが、ＵＶ硬化型接着剤としては、エポキシ系、アクリレート系、ウレタ

ン系が好ましい例として挙げられ、ウレタン系がより好ましい。熱硬化型接着剤としては、エポキシ系、アクリレート系、ウレタン系が好ましい例として挙げられ、ウレタン系がより好ましい。

接着層の厚さは、０．１～２０μｍであることが好ましく、０．５～５μｍであることが好ましい。

本発明では、易接着層を設けてもよい。易接着層とは、プライマー層、アンダーコート層、下塗層などとも呼ばれる層の１種で、層間の界面状態の調整などの目的として設けられる層をいう。このような層を設けることにより、特に接着性の向上という利点がある。

[0088]（太陽電池）

本発明の太陽電池は、太陽光を電気に変換するシステムをいう。その構造の一例を図２に示す。すなわち、太陽光が入射する側からフロントシート層７、充填接着樹脂層８、太陽電池素子要部９、充填接着樹脂層１０、バックシート層１１が基本構成になる。本発明の保護フィルムは、好ましくはフロントシート層に用いられる。フロントシート層に用いられる場合、図１の矢印側が、太陽光が照射される側となる。もちろん、バックシート層に用いても良い。この太陽電池は、住宅の屋根に組み込まれたり、農池、牧場、排水や下水処理施設、火山や温泉地域、ビルや塀に設置されるものや電子部品に用いられるものもある。該太陽電池モジュールは採光型やシースルー型等と呼ばれる光を透過し窓や高速道路、鉄道等の防音壁に用いられるものもある。本発明では、特にフレキシブルなタイプとすることができる。

[0089] また、本発明の保護フィルムをフロントシートに用いる場合、太陽電池のバックシートとしては、種々の樹脂フィルムからなるものを用いることが好ましい。

例えば、特開２００８－３１１６８０号公報にはポエステルを用いたバックシートの例が、特開２００９－２４８３７７号公報にはポリエステル又はフッ素無樹脂を用いたバックシートの例が、特開２００１－１４４３０９号公報には、フッ素系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂

、ポリアミド系樹脂、ポリカボネート系樹脂、または、ポリ（メタ）アクリル系樹脂のフィルムを用いたバックシートの例が記載されている。これらの中でも、後述するシリコーン系ポリマーの塗布層を有するものは特に好ましい。

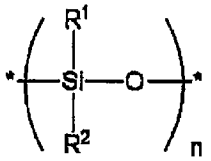
また、バックシートは太陽電池モジュールを形成する際に用いる封止材に対して１０Ｎ／ｃｍ以上の接着力を有することが好ましい。封止材に対する接着力を確保するためにはバックシートの封止材と接する側に、接着力を増大せしめる層（易接着層）を設けることが好ましい。

[0090] （シリコーン系ポリマー）

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

[0091] 本発明における複合ポリマーは、（ポリ）シロキサンと少なくとも一種のポリマーとが共重合したブロック共重合体である。（ポリ）シロキサン、及び共重合されるポリマーは、一種単独でもよく、二種以上であってもよい。

[0092] [化24]



一般式(1)

[0093] 前記一般式（１）において、R^1及びR^2は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、又は１価の有機基を表す。ここで、R^1とR^2とは同一でも異なってもよく、複数のR^1及びR^2は各々、互いに同一でも異なってもよい。ｎは、１以上の整数を表す。

[0094] 複合ポリマー中の（ポリ）シロキサンセグメントである「－（Ｓｉ（R^1）（

R^2)－O）$_n$－」の部分（一般式（１）で表される（ポリ）シロキサン構造単位）において、R^1及びR^2は同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、又は１価の有機基を表す。

[0095] 「－（Ｓｉ（R^1）（R^2)－Ｏ）$_n$－」は、線状、分岐状あるいは環状の構造を有する各種の（ポリ）シロキサンに由来する（ポリ）シロキサンセグメントである。

[0096] R^1及びR^2で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、ヨウ素原子等を挙げることができる。

[0097] R^1及びR^2で表される「１価の有機基」は、Ｓｉ原子と共有結合可能な基であり、無置換でも置換基を有してもよい。前記１価の有機基は、例えば、アルキル基（例：メチル基、エチル基など）、アリール基（例：フェニル基など）、アラルキル基（例：ベンジル基、フェニルエチルなど）、アルコキシ基（例：メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など）、アリールオキシ基（例；フェノキシ基など）、メルカプト基、アミノ基（例：アミノ基、ジエチルアミノ基など）、アミド基等が挙げられる。

[0098] 中でも、ポリマー基材などの隣接材料との接着性及び湿熱環境下での耐久性の点で、R^1、R^2としては各々独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、無置換の又は置換された炭素数１～４のアルキル基（特にメチル基、エチル基）、無置換の又は置換されたフェニル基、無置換の又は置換されたアルコキシ基、メルカプト基、無置換のアミノ基、アミド基が好ましく、より好ましくは、湿熱環境下での耐久性の点で、無置換の又は置換されたアルコキシ基（好ましくは炭素数１～４のアルコキシ基）である。

[0099] 前記ｎは、１～５０００であることが好ましく、１～１０００であることがより好ましい。

[0100] 複合ポリマー中における「－（Ｓｉ（R^1）（R^2)－Ｏ）$_n$－」の部分（一般式（１）で表される（ポリ）シロキサン構造単位）の比率は、複合ポリマーの全質量に対して１５～８５質量％であり、その中でもポリマー基材との接着性及び湿熱環境下での耐久性の点で、２０～８０質量％の範囲が好ましい。

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

[0101] また、前記シロキサン構造単位と共重合している非シロキサン系構造単位（ポリマーに由来の構造部分）は、シロキサン構造を有していないこと以外は特に制限されるものではなく、任意のポリマーに由来のポリマーセグメントのいずれであってもよい。ポリマーセグメントの前駆体である重合体（前駆ポリマー）としては、例えば、ビニル系重合体、ポリエステル系重合体、ポリウレタン系重合体等の各種の重合体等が挙げられる。調製が容易なこと及び耐加水分解性に優れる点から、ビニル系重合体及びポリウレタン系重合体が好ましく、ビニル系重合体が特に好ましい。

[0102] 前記ビニル系重合体の代表的な例としては、アクリル系重合体、カルボン酸ビニルエステル系重合体、芳香族ビニル系重合体、フルオロオレフィン系重合体等の各種の重合体が挙げられる。中でも、設計の自由度の観点から、アクリル系重合体（すなわち非シロキサン系構造単位としてアクリル系構造単位）が特に好ましい。

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

[0103] また、非シロキサン系構造単位をなす前駆ポリマーは、酸基及び中和された酸基の少なくとも１つ並びに／又は加水分解性シリル基を含有するものが好ましい。このような前駆ポリマーのうち、ビニル系重合体は、例えば、（ａ）酸基を含むビニル系単量体と加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を含むビニル系単量体とを、これらと共重合可能な単量体と共重合させる方法、（２）予め調製した水酸基並びに加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を含むビニル系重合体にポリカルボン酸無水物を反応させる方法、（３）予め調製した酸無水基並びに加水分解性シリル基及び／又はシラノール基を含むビニル系重合体を、活性水素を有する化合物（水、アルコール、アミン等）と反応させる方法などの各種方法を利用して調製することができ

る。

[0104] このような前駆ポリマーは、例えば、特開２００９－５２０１１号公報の段落番号００２１～００７８に記載の方法を利用して製造、入手することができる。

[0105] 本発明におけるポリマー層は、バインダーとして、前記複合ポリマーを単独で用いてもよいし、他のポリマーと併用してもよい。他のポリマーを併用する場合、本発明における複合ポリマーの比率は、全バインダーの３０質量％以上が好ましく、より好ましくは６０質量％以上である。複合ポリマーの比率が３０質量％以上であることにより、ポリマー基材との接着性及び湿熱環境下での耐久性により優れる。

[0106] 前記複合ポリマーの分子量は、５，０００～１００，０００であることが好ましく、１０，０００～５０，０００であることがより好ましい。

[0107] 複合ポリマーの調製には、（ｉ）前駆ポリマーと、前記一般式（１）〔－（Ｓｉ（R^1）（R^2）－Ｏ）$_n$－〕の構造を有するポリシロキサンとを反応させる方法、（ii）前駆ポリマーの存在下に、R^1及び／又はR^2が加水分解性基である「－（Ｓｉ（R^1）（R^2）－Ｏ）$_n$－」の構造を有するシラン化合物を加水分解縮合させる方法、等の方法を利用することができる。

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

[0108] 前記（ｉ）の方法により複合ポリマーを調製する場合、例えば、前駆ポリマーとポリシロキサンの混合物に、必要に応じて水と触媒を加え、２０～１５０℃程度の温度で３０分～３０時間程度（好ましくは５０～１３０℃で１～２０時間）反応させることにより調製することができる。触媒としては、酸性化合物、塩基性化合物、金属含有化合物等の各種のシラノール縮合触媒を添加することができる。

また、前記（ii）の方法により複合ポリマーを調製する場合、例えば、前駆ポリマーとアルコキシシラン化合物の混合物に、水とシラノール縮合触媒を添加して、２０～１５０℃程度の温度で３０分～３０時間程度（好ましく

は５０～１３０℃で１～２０時間）加水分解縮合を行なうことにより調製することができる。

[0109] －架橋剤－

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

[0110] 前記架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。架橋剤の中でも、カルボジイミド系化合物やオキサゾリン系化合物などの架橋剤が好ましい。

[0111] 本発明の保護フィルムが好ましく用いられる太陽電池としては、特に制限はないが、例えば、単結晶シリコン系太陽電池、多結晶シリコン系太陽電池、シングル接合型、またはタンデム構造型等で構成されるアモルファスシリコン系太陽電池、ガリウムヒ素（ＧａＡｓ）やインジウム燐（ＩｎＰ）等のＩＩＩ－Ｖ族化合物半導体太陽電池、カドミウムテルル（ＣｄＴｅ）等のＩＩ－ＶＩ族化合物半導体太陽電池、銅/インジウム/セレン系（いわゆる、ＣＩＳ系）、銅/インジウム/ガリウム/セレン系（いわゆる、ＣＩＧＳ系）、銅/インジウム/ガリウム/セレン/硫黄系（いわゆる、ＣＩＧＳＳ系）等のＩ－ＩＩＩ－ＶＩ族化合物半導体太陽電池、色素増感型太陽電池、有機太陽電池等が挙げられる。中でも、本発明においては、上記太陽電池が、銅/インジウム/セレン系（いわゆる、ＣＩＳ系）、銅/インジウム/ガリウム/セレン系（いわゆる、ＣＩＧＳ系）、銅/インジウム/ガリウム/セレン/硫黄系（いわゆる、ＣＩＧＳＳ系）等のＩ－ＩＩＩ－ＶＩ族化合物半導体太陽電池であることが好ましい。

実施例

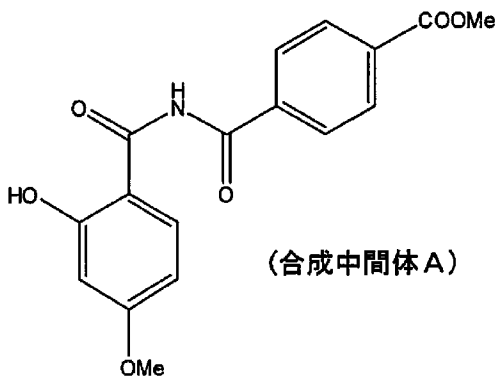
[0112] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0113] 合成例

（例示化合物（１）の合成）

４－メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ（ジアザビシクロウンデセン（１，８－ｄｉａｚａｂｉｃｙｃｌｏ［５．４．０］ｕｎｄｅｃ－７－ｅｎｅ））３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２３．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ａを３６．０ｇ得た（収率９１％）。

[0114] [化25]

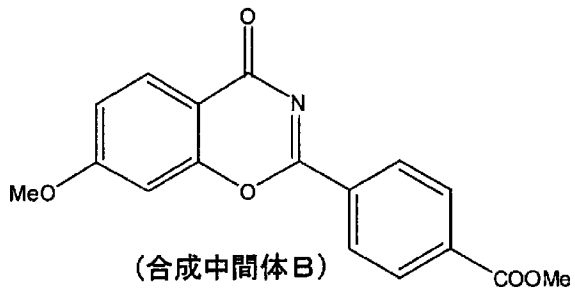


（合成中間体Ａ）

[0115] 合成中間体Ａ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸８．９ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｂを１７．１ｇ得た（収率９０％）。

[0116]

[化26]



（合成中間体Ｂ）

[0117] ベンズアミジン塩酸塩２．８ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｂ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（１）を６．１ｇ得た（収率９２％）。

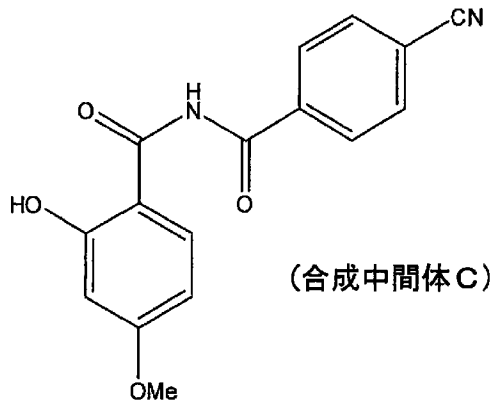
ＭＳ：ｍ／ｚ ４１４（Ｍ＋）^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ６．５５－６．５６（１Ｈ），δ６．６２－６．６４（１Ｈ），δ７．５８－７．６５（３Ｈ），δ８．２２－８．２４（２Ｈ），δ８．６２－８．６５（３Ｈ），δ８．７１（２Ｈ），δ１３．３９（１Ｈ）λｍａｘ（極大吸収波長）＝３４１ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0118] （例示化合物（２）の合成）

４－メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－シアノベンゾイル クロリド１９．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｃを３１．２ｇ得た（収率８８％）。

[0119]

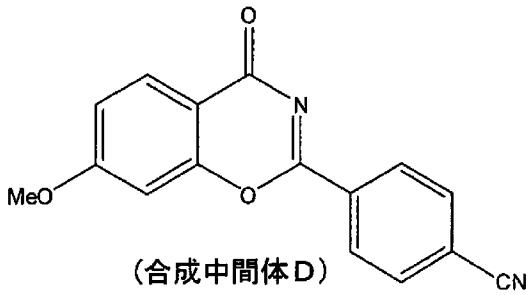
[化27]



（合成中間体Ｃ）

[0120] 合成中間体Ｃ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．９ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｄを１６．５ｇ得た（収率８８％）。

[0121] [化28]



（合成中間体Ｄ）

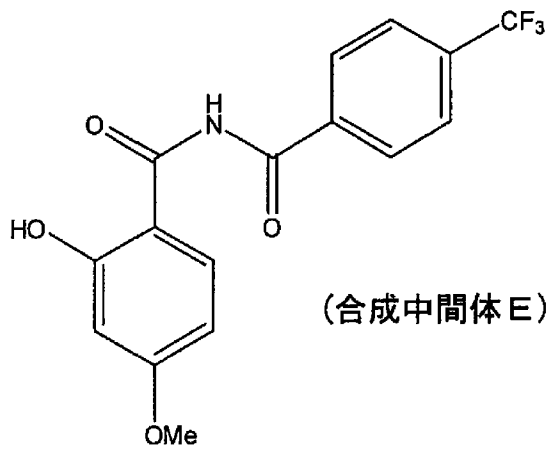
[0122] ベンズアミジン塩酸塩３．１ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．８ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｄ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（２）を６．３ｇ得た（収率９３％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ ３８１（Ｍ＋）^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ６．５５－６．５６（１Ｈ），δ６．６２－６．６４（１Ｈ），δ７．５８－７．６２（３Ｈ），δ７．６５－７．６９（２Ｈ），δ８．６０－８．６２（３Ｈ），δ８．７６（２Ｈ），δ１３．２６（１Ｈ）λｍａｘ＝３４２ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0123] （例示化合物（３）の合成）

４－メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（トリフルオロメチル）ベンゾイルクロリド２４．９ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｅを３７．５ｇ得た（収率９２％）。

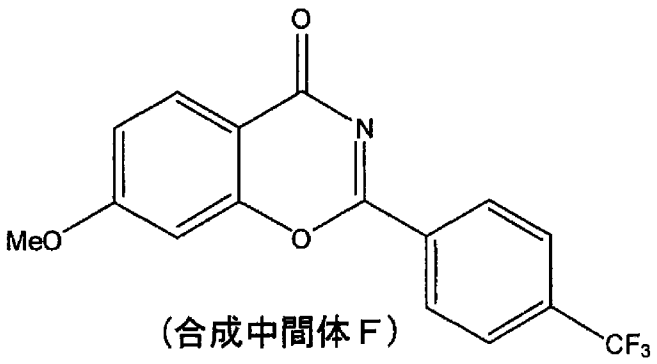
[0124] [化29]



（合成中間体Ｅ）

[0125] 合成中間体Ｅ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸８．８ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｆを１７．０ｇ得た（収率９０％）。

[0126] [化30]



（合成中間体Ｆ）

[0127] ベンズアミジン塩酸塩２．８ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．３ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｆ

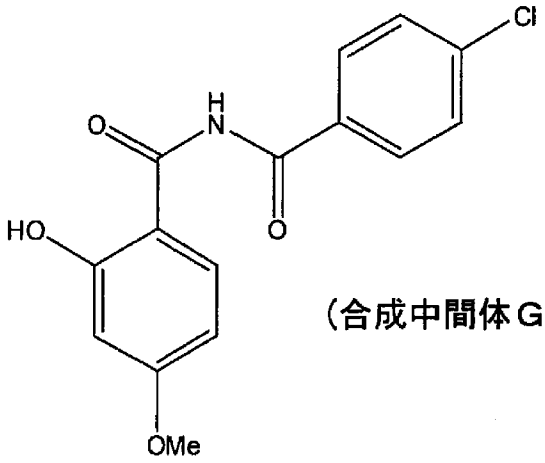
５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（３）を６．０ｇ得た（収率９２％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４２４（Ｍ＋）^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ６．５６－６．５７（１Ｈ），δ６．６２－６．６５（１Ｈ），δ７．５８－７．６６（３Ｈ），δ７．８２－７．８５（２Ｈ），δ８．６２－８．６４（３Ｈ），δ８．７６（２Ｈ），δ１３．３５（１Ｈ）λｍａｘ＝３４２ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0128] （例示化合物（４）の合成）

４－メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－クロロベンゾイルクロリド２０．９ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｇを３５．０ｇ得た（収率９６％）。

[0129] [化31]

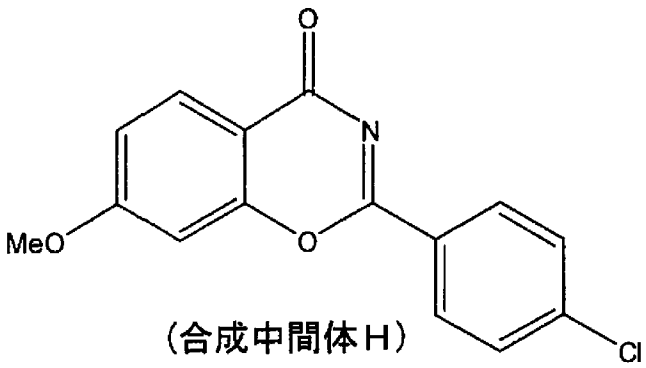


（合成中間体Ｇ）

[0130] 合成中間体Ｇ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．６ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｈを１７．１ｇ得た（収率９１％）。

[0131]

[化32]



（合成中間体Ｈ）

[0132] ベンズアミジン塩酸塩３．０ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．７ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｈ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（４）を６．５ｇ得た（収率９６％）。

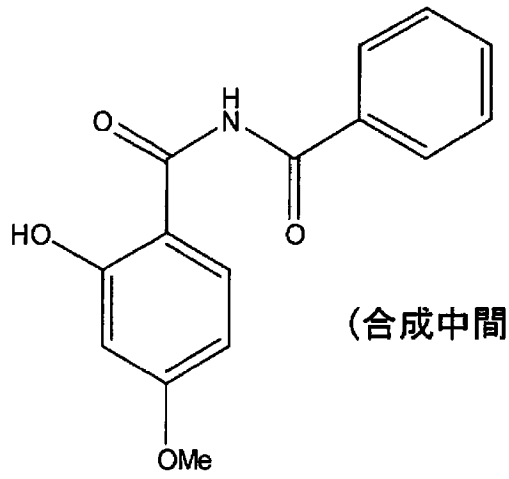
ＭＳ：ｍ／ｚ ３９０（Ｍ＋）^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ６．５４－６．５５（１Ｈ），δ６．６１－６．６３（１Ｈ），δ７．５３－７．６７（５Ｈ），δ８．６０－８．６２（５Ｈ），δ１３．２６（１Ｈ）λｍａｘ＝３４０ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0133] （例示化合物（５）の合成）

４－メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液にベンゾイルクロリド１６．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｉを２９．５ｇ得た（収率９１％）。

[0134]

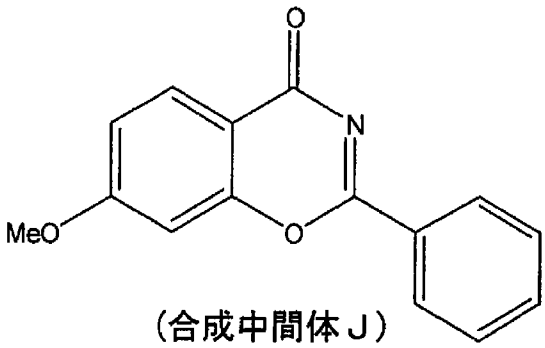
[化33]



（合成中間体Ｉ）

[0135] 合成中間体Ｉ２５．０ｇにアセトニトリル２５０ｍＬと硫酸１３．５ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン１００ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｊを２１．１ｇ得た（収率９１％）。

[0136] [化34]



（合成中間体Ｊ）

[0137] 塩酸４－アミジノベンズアミド３．５ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｊ４．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（５）を５．８ｇ得た（収率９２％）。ＭＳ：ｍ／ｚ ３９９（Ｍ＋）^{1}Ｈ ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_{3}$）：δ６．５７（１Ｈ），δ６．６３－６．６５（１Ｈ），δ７．５８－７．６６（３Ｈ），δ８．００－８．０２（２Ｈ），δ８．６４－８．６６（３Ｈ），δ８．７４（

２Ｈ），δ１３．４１（１Ｈ）λｍａｘ＝３４０ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0138]（例示化合物（２９）の合成）

例示化合物（１）１０ｇに２－エチルヘキサノール３１．６ｇ、ＮａＯＭｅ０．１３ｇとキシレン１００ｍＬを添加し、減圧下９０℃で６時間攪拌した。この反応液に水と酢酸エチルを添加して攪拌し、分液した有機相を濃縮した。得られた残渣をヘキサン／イソプロピルアルコール（体積比で１：１０）で晶析することで例示化合物（２９）を１１．５ｇ得た（収率９３％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　５１２（Ｍ＋）

[0139]（例示化合物（３２）の合成）

例示化合物（１）１０ｇにファインオキソコール１８０Ｎ（日産化学化学工業製）９．８ｇ、ＮａＯＭｅ０．１３ｇとキシレン１００ｍＬを添加し、減圧下９０℃で６時間攪拌した。この反応液に水と酢酸エチルを添加して攪拌し、分液した有機相を濃縮した。得られた残渣をヘキサン／イソプロピルアルコール（体積比で１：１０）で晶析することで例示化合物（３２）を１５．１ｇ得た（収率９６％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　６５２（Ｍ＋）λｍａｘ＝３４０ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0140]（例示化合物（６３）の合成）

４－メトキシサリチル酸フェニル１０．０ｇにメタノール１００ｍＬ、２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液１５．８ｇ、塩酸４－アミジノ安息香酸メチル１４．６ｇを添加した。この溶液を６０℃で５時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（６３）を１８．０ｇ得た（収率９３％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４７２（Ｍ＋）

[0141]（例示化合物（６４）の合成）

塩酸４－アミジノ安息香酸メチル４．２ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．８ｇを添加した。この溶液に合

成中間体Ｄ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（６４）を７．５ｇ得た（収率９５％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４３９（Ｍ＋）

[0142]（例示化合物（６５）の合成）

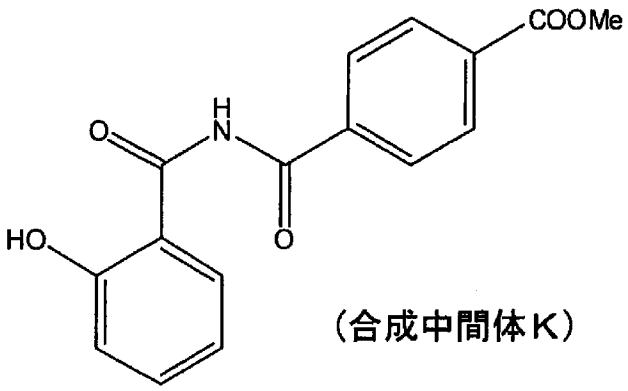
塩酸４－アミジノベンズアミド３．６ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｂ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（６５）を６．９ｇ得た（収率９４％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４５７（Ｍ＋）

[0143]（例示化合物（７５）の合成）

サリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ４４．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２９．０ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｋを４０．０ｇ得た（収率９２％）。

[0144] [化35]

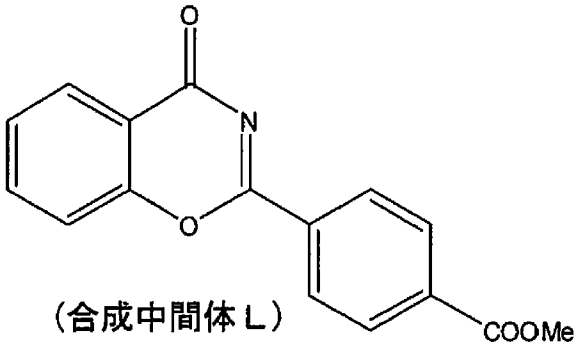


（合成中間体Ｋ）

[0145]　合成中間体Ｋ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．４ｇを添

加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｌを１８．２ｇ得た（収率９７％）。

[0146] [化36]



（合成中間体Ｌ）

[0147] ベンズアミジン塩酸塩３．１ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．８ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｌ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（７５）を６．４ｇ得た（収率９４％）。

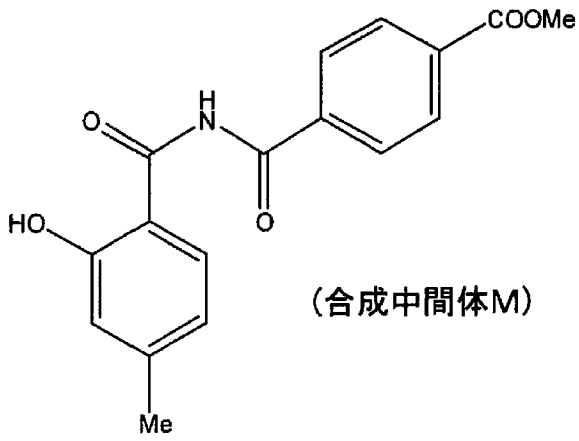
ＭＳ：ｍ／ｚ　３８４（Ｍ＋）

[0148] （例示化合物（８０）の合成）

２－ヒドロキシ－４－メチルベンズアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ４０．３ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２５．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｍを３６．３ｇ得た（収率８９％）。

[0149]

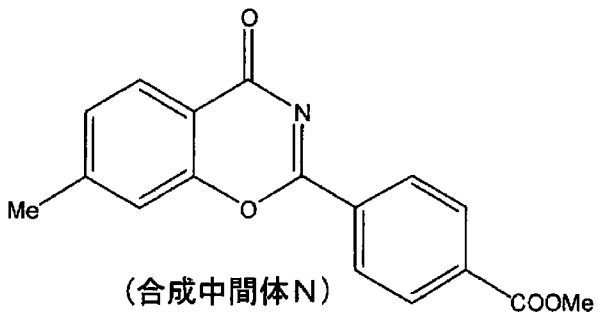
[化37]



（合成中間体M）

[0150] 合成中間体Ｍ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．１ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｎを１７．６ｇ得た（収率９３％）。

[0151] [化38]



（合成中間体Ｎ）

[0152] ベンズアミジン塩酸塩２．９ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．７ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｎ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（８０）を６．３ｇ得た（収率９４％）。

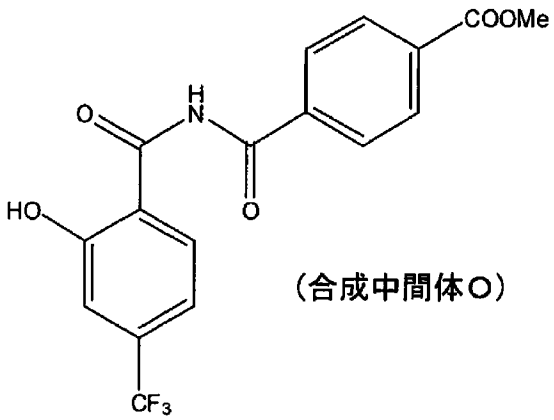
ＭＳ：ｍ／ｚ ３９８（Ｍ＋）

[0153] （例示化合物（８１）の合成）

２－ヒドロキシ－４－（トリフルオロメチル）ベンズアミド２０．０ｇに

アセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ２９．７ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル１９．４ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｏを３４．１ｇ得た（収率９５％）。

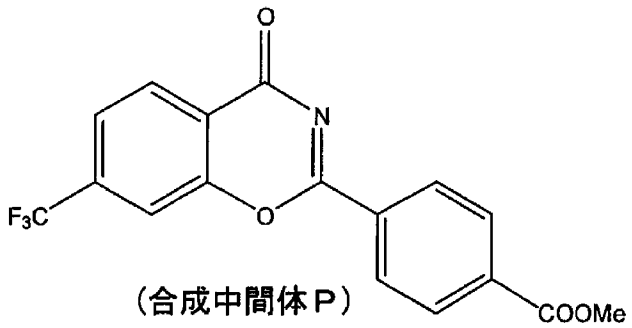
[0154] [化39]



（合成中間体Ｏ）

[0155] 合成中間体Ｏ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸６．９ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｐを１８．４ｇ得た（収率９７％）。

[0156] [化40]



（合成中間体Ｐ）

[0157] ベンズアミジン塩酸塩２．３ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｐ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノ

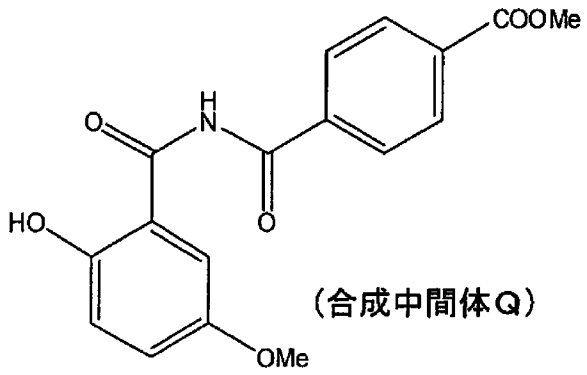
ールで洗浄して例示化合物（８１）を５．９ｇ得た（収率９１％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４５２（Ｍ＋）

[0158] （例示化合物（９０）の合成）

２－ヒドロキシ－５－メトキシベンズアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２３．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｑを３８．０ｇ得た（収率９６％）。

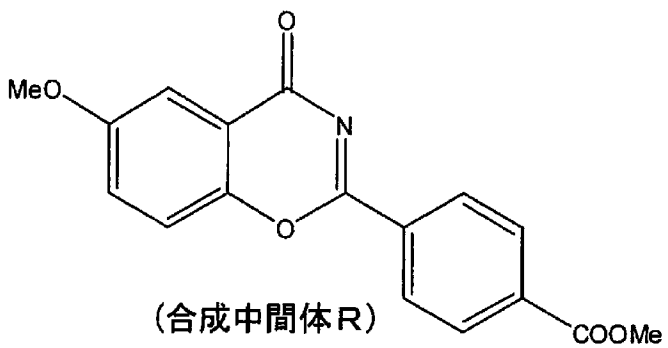
[0159] [化41]



（合成中間体Ｑ）

[0160] 合成中間体Ｑ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸８．９ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｒを１８．１ｇ得た（収率９６％）。

[0161] [化42]



（合成中間体Ｒ）

[0162] ベンズアミジン塩酸塩２．８ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウ

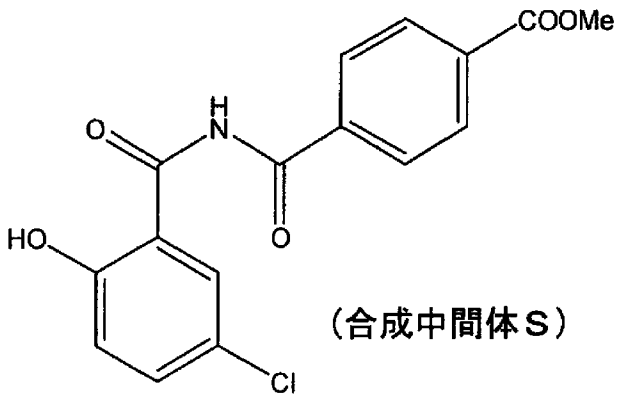
ムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｒ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（９０）を６．２ｇ得た（収率９３％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４１４（Ｍ＋）

[0163] （例示化合物（９３）の合成）

２－ヒドロキシ－５－クロロベンズアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３５．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２３．１ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｓを３８．１ｇ得た（収率９８％）。

[0164] [化43]

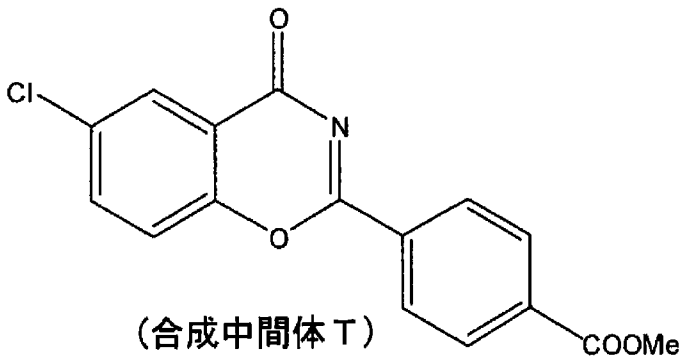


（合成中間体Ｓ）

[0165] 合成中間体Ｓ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．０ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｔを１８．３ｇ得た（収率９７％）。

[0166]

[化44]



（合成中間体Ｔ）

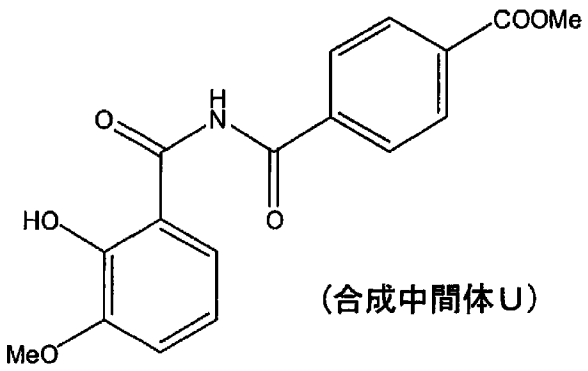
[0167] ベンズアミジン塩酸塩２．５ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．３ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｔ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（９３）を６．１ｇ得た（収率９２％）。

ＭＳ：ｍ／ｚ　４１８（Ｍ＋）

[0168] （例示化合物（９６）の合成）

２－ヒドロキシ－３－メトキシベンズアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２３．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｕを３７．８ｇ得た（収率９５％）。

[0169] [化45]

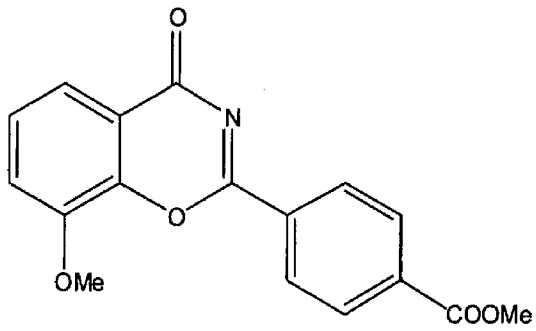


（合成中間体Ｕ）

[0170] 合成中間体Ｕ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸８．９ｇを添

加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｖを１７．７ｇ得た（収率９４％）。

[0171] [化46]



（合成中間体Ｖ）

[0172] ベンズアミジン塩酸塩２．８ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｖ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（９６）を６．５ｇ得た（収率９８％）。

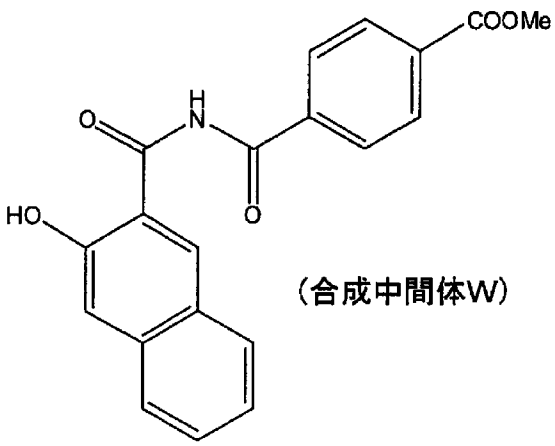
ＭＳ：ｍ／ｚ　４１４（Ｍ＋）

[0173] （例示化合物（１０７）の合成）

３－ヒドロキシ－２－ナフトアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３２．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に４－（クロロホルミル）安息香酸メチル２１．２ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｗを３５．１ｇ得た（収率９４％）。

[0174]

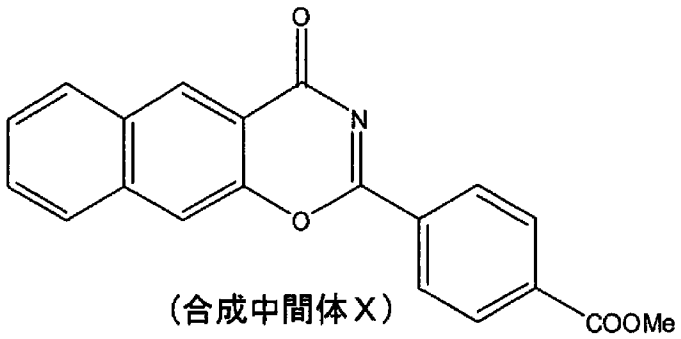
[化47]



（合成中間体W）

[0175] 合成中間体Ｗ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．１ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｘを１７．９ｇ得た（収率９４％）。

[0176] [化48]



（合成中間体Ｘ）

[0177] ベンズアミジン塩酸塩２．３ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．０ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｘ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（１０７）を６．１ｇ得た（収率９４％）。

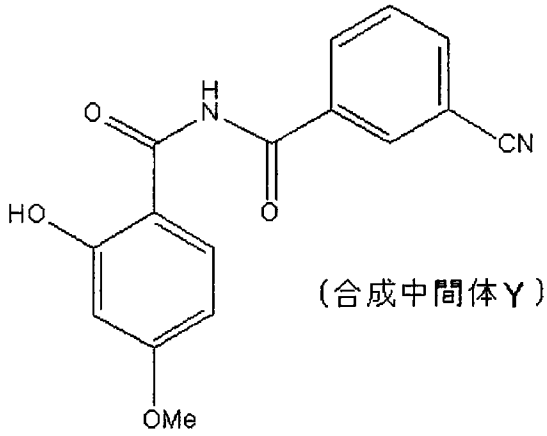
ＭＳ：ｍ／ｚ ４３４（Ｍ＋）

[0178] （例示化合物（１７）の合成）

４－メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢ

Ｕ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に３－シアノベンゾイル　クロリド１９．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと３５％塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｙを３４．５ｇ得た（収率９７％）。

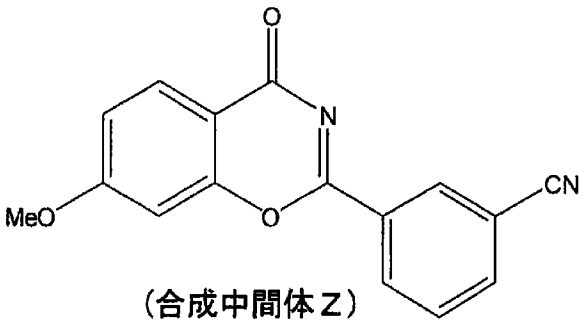
[0179] [化49]



（合成中間体Ｙ）

[0180] 合成中間体Ｙ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸９．９ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｚを１６．７ｇ得た（収率８９％）。

[0181] [化50]



（合成中間体Ｚ）

[0182] ベンズアミジン塩酸塩３．１ｇにメタノール１００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．８ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｚ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノ

ールで洗浄して例示化合物（１７）を６．５ｇ得た（収率９６％）。

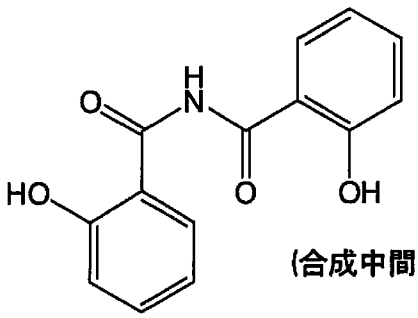
ＭＳ：ｍ／ｚ　３８１（Ｍ＋）λｍａｘ＝３４３ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0183] 合成例

（例示化合物（ｍ－２）の調製）

サリチル酸３００ｇをトルエン６００ｍＬに懸濁させ、塩化チオニル２５８ｇとＤＭＦ７ｍＬを加え、５０℃で２時間攪拌した（溶液Ａ）。サリチルアミド２９９．０ｇにアセトニトリル９００ｍＬとＤＢＵ（ジアザビシクロウンデセン（１，８－ｄｉａｚａｂｉｃｙｃｌｏ［５．４．０］ｕｎｄｅｃ－７－ｅｎｅ））６６０ｇを添加し溶解させた溶液に、調製した溶液Ａを５℃条件下で滴下し、その後、室温下で２４時間攪拌した。この反応液に３５％塩酸３００ｍＬを添加し、室温で２時間攪拌した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ａを５０４ｇ得た（収率９０％）。

[0184] [化51]

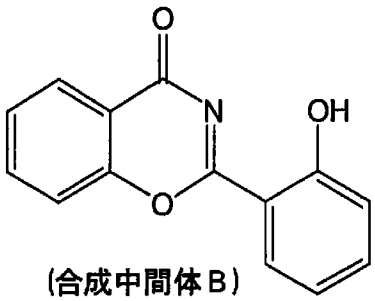


(合成中間体Ａ)

[0185] 合成中間体Ａ１４０ｇにトルエン１４００ｍＬとｐ－トルエンスルホン酸一水和物１０．５ｇを添加し、１５０℃で６時間攪拌した。６０℃まで冷却後、この反応液にトリエチルアミン１４ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｂを１２２ｇ得た（収率９４％）。

[0186]

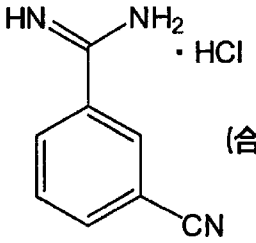
[化52]



(合成中間体Ｂ)

[0187] イソフタロニトリル４０１ｇにメタノール８０００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３０９ｇを加え、室温で３時間攪拌した。この反応液に塩化アンモニウム４２８ｇを加え、室温で２４時間攪拌した。この反応液をロータリーエバポレータで濃縮し、得られた固体をメタノールと酢酸エチルで洗浄して、水で再結晶することにより合成中間体Ｃを３１０ｇ得た（収率５５％）。

[0188] [化53]



(合成中間体Ｃ)

[0189] 合成中間体Ｃ４２ｇにメタノール１０００ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液４４ｇを加えた。この懸濁液に室温下で合成中間体Ｂを５０ｇ添加し、室温で２時間、６０℃で２時間攪拌した。この反応液に３５％塩酸２ｍＬを加え、得られた固体をメタノールと水で洗浄することにより例示化合物（ｍ－２）を７４ｇ得た（収率９６％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　３６７（Ｍ＋）

λｍａｘ＝３５５ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0190] （例示化合物（ｍ－１）の調製）

例示化合物（ｍ－２）１００ｇにメタノール１０００ｍＬを加え、６０℃で塩化水素ガスを２４時間バブリングしながら攪拌した。室温まで冷却後、

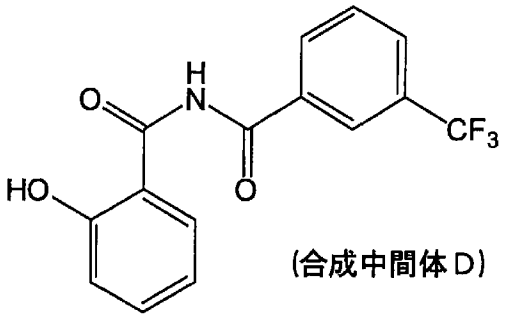
得られた固体をメタノールと水で洗浄することにより例示化合物（ｍ－１）を９９ｇ得た（収率９１％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　４００（Ｍ＋）

λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0191] （例示化合物（ｍ－３）の調製）

サリチルアミド２００．０ｇにアセトニトリル８００ｍＬとＤＢＵ４４４．０ｇを添加し溶解させた。この溶液に3-（トリフルオロメチル）ベンゾイルクロリド３０３．９ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水２０００ｍＬと塩酸２００ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｄを４２８．３ｇ得た（収率９５％）。

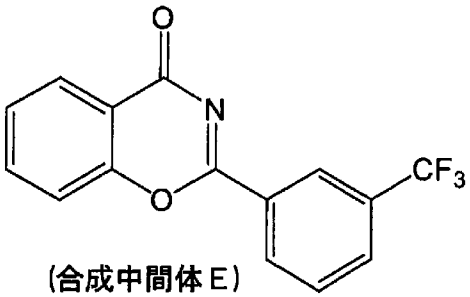
[0192] [化54]



（合成中間体Ｄ）

[0193] 合成中間体Ｄ３４．０ｇにアセトニトリル２４０ｍＬと硫酸２０．２ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン１５０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｅを３４．８ｇ得た（収率９４％）。

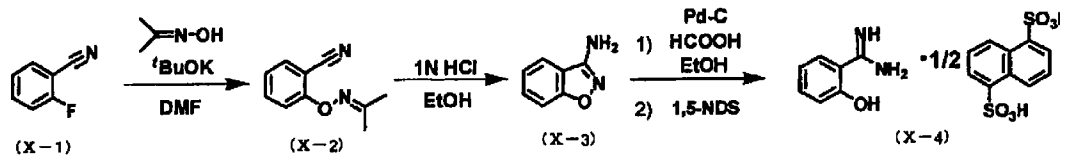
[0194] [化55]



（合成中間体Ｅ）

[0195]

[化56]



[0196] （Ｘ－２の合成）

３つ口フラスコに、アセトキシム３９．５ｇ（１．１モル当量）、ＤＭＦ（Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド）６００ｍＬ、カリウム-t-ブトキシド６０．６ｇ（１．１モル当量）を入れて室温で３０分攪拌した。その後、内温を０℃とし、そこへ化合物（Ｘ－１）６０ｇ（１．０モル当量）をゆっくり滴下した。滴下後、内温を２５℃まで昇温し、その温度で１時間攪拌した。

反応混合物を塩化アンモニウム水溶液と酢酸エチルで抽出・分液操作を行い、得られた有機相に飽和食塩水を加えて洗浄し分液した。こうして得られた有機相を、ロータリーエバポレータで濃縮して得られた残留物を化合物（Ｘ－２）の粗生成物として得た。

[0197] （Ｘ－３の合成）

３つ口フラスコに、上記で得られた化合物（Ｘ－２）の組成生物を全量を入れ、エタノール７００ｍＬと１Ｍの塩酸水５００ｍＬを加えて、反応混合物を内温８０℃まで昇温しその温度で３時間攪拌した。

反応混合物を内温２５℃まで冷却し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液と酢酸エチルで抽出・分液操作を行い、得られた有機相に飽和食塩水を加えて洗浄し分液した。こうして得られた有機相を、ロータリーエバポレータで濃縮して得られた残留物を化合物（Ｘ－３）の粗生成物として得た。

[0198] （Ｘ－４の合成）

３つ口フラスコに、フラスコ内を窒素ガスで満たした後に１０％Ｐｄ－Ｃ（和光純薬工業社製）を６．５ｇ添加し、エタノールを２，０００ｍＬ、上記で得られた化合物（Ｘ－３）の組成生物を全量加えて加熱・還流した。そこへギ酸５５ｍＬ（３モル当量）をゆっくり滴下し、この温度で５時間攪拌した。その後反応混合物を内温２５℃まで冷却し、セライトろ過を行い炉別

した母液に１，５－ナフタレンジスルホン酸を１０５ｇ加えて、内温を７０℃まで昇温し、３０分攪拌した。その後、徐々に室温まで冷却して結晶を濾別し化合物（Ｘ－４）を１００ｇ得た。収率は化合物（Ｘ－１）を出発物質として７２％であった。得られた結晶は、淡茶色であった。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（重ＤＭＳＯ）：δ６．９５－６．９８（１Ｈ）、δ７．０２－７．０４（１Ｈ）、δ７．４０－７．５１（３Ｈ）、δ７．９０－７．９５（１Ｈ）、δ８．７５（１Ｈ）、δ８．８５－８．８８（２Ｈ）、δ９．０３（２Ｈ）、δ１０．８９（１Ｈ）

[0199] 化合物（Ｘ－４）６．８ｇにメタノール５０ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液４．６ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｅ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、３５％塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（ｍ－３）を６．７ｇ得た（収率９５％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　４０９（Ｍ＋）

[0200]（例示化合物（ｍ－１０）の調製）

例示化合物（ｍ－１）５０ｇにエタノール２５００ｍＬ、１０％水酸化カリウムエタノール溶液を２０００ｍＬと水５００ｍＬを加え、室温で２４時間攪拌した。３５％塩酸を３００ｍＬ添加し、得られた固体をメタノールと水で洗浄して例示化合物（ｍ－１０）を４６ｇ得た（収率９５％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　３８６（Ｍ＋）

[0201]（例示化合物（ｍ－１８））

例示化合物（ｍ－１９）と同様の調製法で、原料の１－ヘキサノールを１－ブタノールに変更して例示化合物（ｍ－１８）を合成した。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ１．０３－１．０７（３Ｈ），δ１．５５－１．８７（４Ｈ），δ４．４１－４．４５（２Ｈ），δ７．０４－７．１２（４Ｈ），δ７．５３－７．５８（２Ｈ），δ７．６８－７．７３（１Ｈ），δ８．３４－８．３６（１Ｈ），δ８．５４－８．５６（２Ｈ），δ８．６２－８．６４（１Ｈ），δ９．１５（１Ｈ），δ１２．９３（２Ｈ）λｍａ

ｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0202] （例示化合物（ｍ－１９）の調製）

例示化合物（ｍ－２）２５ｇに１－ヘキサノール２００ｇと硫酸１３ｇを添加し、還流条件下で１６時間攪拌した。室温まで冷却後、得られた固体をメタノールと水で洗浄して例示化合物（ｍ－１９）を２９ｇ得た（収率９０％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　４７０（Ｍ＋）λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0203] （例示化合物（ｍ－２０）の調製）

例示化合物（ｍ－２）２５ｇに２－エチルヘキサノール２００ｇと硫酸１３ｇを添加し、還流条件下で１６時間攪拌した。室温まで冷却後、得られた固体をメタノールと水で洗浄して例示化合物（ｍ－２０）を３１ｇ得た（収率９２％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　４９８（Ｍ＋）λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0204] （例示化合物（ｍ－２１）の調製）

例示化合物（ｍ－２）２５ｇに３，５，５－トリメチル－1－ヘキサノール２００ｇと硫酸１３ｇを添加し、還流条件下で１６時間攪拌した。室温まで冷却後、得られた固体をメタノールと水で洗浄して例示化合物（ｍ－２１）を３２ｇ得た（収率９１％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　５１２（Ｍ＋）λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0205] （例示化合物（ｍ－２５）の調製）

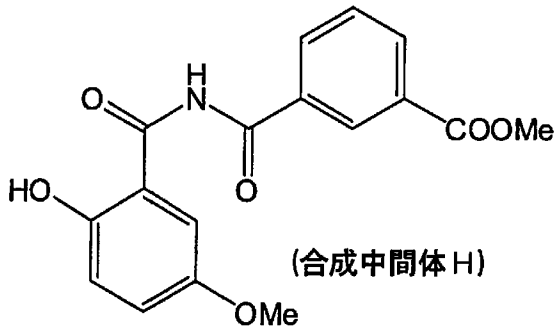
例示化合物（ｍ－１９）と同様の調製法で、原料の１－ヘキサノールをファインオキソコール１８０Ｎに変更して例示化合物（ｍ－２５）を合成した。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（$CDCl_3$）：δ０．７２－１．８６（３５Ｈ），δ４．３０－４．３７（２Ｈ），δ７．０４－７．１０（４Ｈ），δ７．５１－７．５５（２Ｈ），δ７．６８－７．７２（１Ｈ），δ８．３２－８．３４（１Ｈ），δ８．５１－８．５３（２Ｈ），δ８．６１－８．６３（１Ｈ），δ９．１４（１Ｈ），δ１２．９１（２Ｈ）λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0206] （例示化合物（ｍ－５８）の調製）

３-メトキシサリチルアミド２０．０ｇにアセトニトリル８０ｍＬとＤＢＵ３６．４ｇを添加し溶解させた。この溶液に３-(クロロホルミル)安息香酸メチル２３．８ｇを添加し、室温で２４時間攪拌した。この反応液に水１００ｍＬと塩酸２０ｍＬを添加し、得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｈを３６．０ｇ得た（収率９１％）。

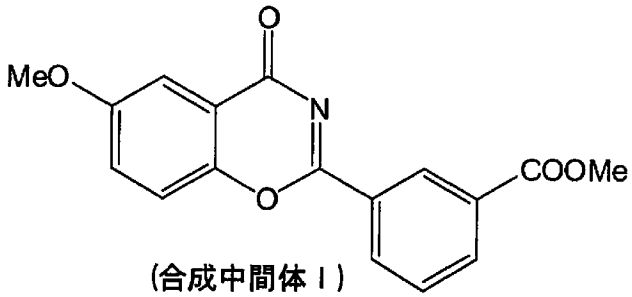
[0207] [化57]



(合成中間体H)

[0208] 合成中間体Ｈ２０．０ｇにアセトニトリル２００ｍＬと硫酸８．９ｇを添加し、９０℃で４時間攪拌した。この反応液にトリエチルアミン８０ｍＬを添加し、室温まで冷却した。得られた固体を濾過、水洗浄して合成中間体Ｉを１７．１ｇ得た（収率９０％）。

[0209] [化58]



(合成中間体Ｉ)

[0210] 化合物（Ｘ－４）５．５ｇにメタノール５０ｍＬと２８％ナトリウムメトキシドメタノール溶液３．４ｇを添加した。この溶液に合成中間体Ｉ５．０ｇを添加し、６０℃で３時間攪拌した。この反応液を室温まで冷却した後、塩酸を０．２ｍＬ添加した。得られた固体を濾過、水とメタノールで洗浄して例示化合物（ｍ－５８）を６．３ｇ得た（収率９１％）。ＭＳ：ｍ／ｚ　４３０（Ｍ＋）

[0211] （例示化合物（ｍ－７１）の調製）

例示化合物（ｍ－３）と同様の調製法で、原料のサリチルアミドを４－メトキシサリチルアミドに変更して例示化合物（ｍ－７１）を合成した。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ３．９２（３Ｈ），δ６．５８（１Ｈ），δ６．６４－６．６６（１Ｈ），δ７．０５－７．１２（２Ｈ），δ７．５４－７．５７（１Ｈ），δ７．７４－７．７９（１Ｈ），δ７．９２－７．９４（１Ｈ），δ８．４３－８．５２（２Ｈ），δ８．６１－８．６３（１Ｈ），δ８．７３（１Ｈ），δ１２．９８（１Ｈ），δ１３．１４（１Ｈ）λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0212] （例示化合物（ｍ－７２）の調製）

例示化合物（ｍ－３）と同様の調製法で、原料のサリチルアミドを４－メトキシサリチルアミドに変更し、３－（トリフルオロメチル）ベンゾイルクロリドを３,５－ビス（トリフルオロメチル）ベンゾイルクロリドに変更して例示化合物（ｍ－７２）を合成した。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ３．９２（３Ｈ），δ６．５９（１Ｈ），δ６．６６－６．６８（１Ｈ），δ７．０７－７．１４（２Ｈ），δ７．５６－７．５９（１Ｈ），δ８．１８（１Ｈ），δ８．４０－８．４２（１Ｈ），δ８．４８（１Ｈ），δ８．８８（２Ｈ），δ１２．７６（１Ｈ），δ１２．９４（１Ｈ）λｍａｘ＝３５６ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0213] （例示化合物（ｍ－７３）の調製）

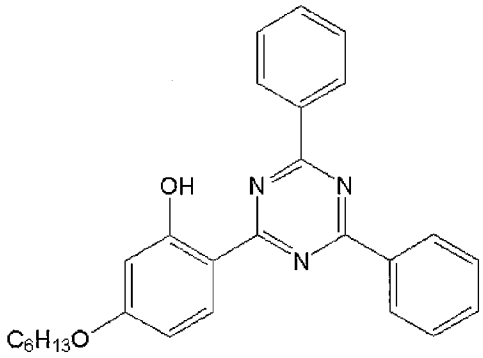
例示化合物（ｍ－１９）と同様の調製法で、原料の１－ヘキサノールを３,７-ジメチル-１-オクタノールに変更して例示化合物（ｍ－７３）を合成した。

^{1}Ｈ　ＮＭＲ（ＣＤＣｌ$_3$）：δ０．８４－０．８６（６Ｈ），δ１．０１－１．０３（３Ｈ），δ１．１６－１．３９（６Ｈ），δ１．４９－１．７４（４Ｈ），δ１．８６－１．９１（１Ｈ），δ４．４５（２Ｈ），δ７．０１－７．０９（４Ｈ），δ７．５１－７．５５（２Ｈ），δ７．６６－７．７０（１Ｈ），δ８．３１－８．３３（１Ｈ），δ８．５０－８．５２（２Ｈ

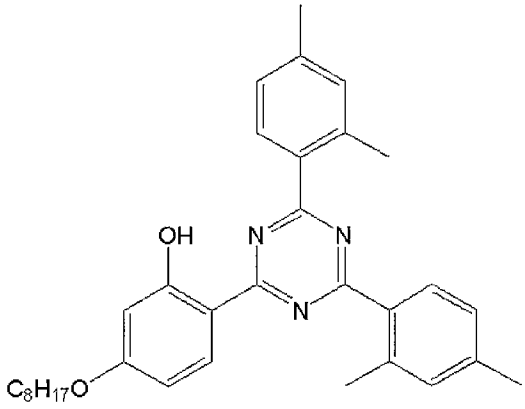
），δ８．５９－８．６１（１Ｈ），δ９．１１（１Ｈ），δ１２．８９（２Ｈ）λｍａｘ＝３５４ｎｍ（ＥｔＯＡｃ）

[0214] また、トリアジン環構造を有する化合物として、以下の市販品の化合物を用いた。

[化59]



ＴＩＮＵＶＩＮ１５７７ＦＦ
（化合物Ａ）



ＳＹＡＳＯＲＢ　ＵＶ-1164
（化合物Ｂ）

[0215] 実施例－１～実施例－３２

＜ポリエチレンテレフタレートフィルムの作製＞

－ポリエステルの合成－

高純度テレフタル酸（三井化学（株）製）１００ｋｇとエチレングリコール（日本触媒（株）製）４５ｋｇのスラリーを、予めビス（ヒドロキシエチル）テレフタレート約１２３ｋｇが仕込まれ、温度２５０℃、圧力１．２×10^5Ｐａに保持されたエステル化反応槽に、４時間かけて順次供給し、供給終了後もさらに１時間かけてエステル化反応を行なった。その後、得られたエステル化反応生成物１２３ｋｇを重縮合反応槽に移送した。

[0216] 引き続いて、エステル化反応生成物が移送された重縮合反応槽に、エチレングリコールを、得られるポリマーに対して０．３質量％添加した。５分間撹拌した後、酢酸コバルト及び酢酸マンガンのエチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対してそれぞれ３０ｐｐｍ、１５ｐｐｍとなるように加えた。更に５分間撹拌した後、チタンアルコキシド化合物の２質量％エチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対して５ｐｐｍとなるように添加

した。前記チタンアルコキシド化合物には、特開２００５－３４０６１６号公報の段落番号［００８３］の実施例１で合成しているチタンアルコキシド化合物（Ｔｉ含有量＝４．４４質量％）を用いた。その５分後、ジエチルホスホノ酢酸エチルの１０質量％エチレングリコール溶液を、得られるポリマーに対して５ｐｐｍとなるように添加した。

[0217] その後、低重合体を３０ｒｐｍで攪拌しながら、反応系を２５０℃から２８５℃まで徐々に昇温するとともに、圧力を４０Ｐａまで下げた。最終温度、最終圧力到達までの時間はともに６０分とした。所定の攪拌トルク（９７Ｋｇ・ｃｍ）となった時点で反応系を窒素パージし、常圧に戻し、重縮合反応を停止した。なお、減圧開始から所定の撹拌トルク到達までの時間は３時間であった。

そして、得られたポリマー溶融物を冷水にストランド状に吐出し、直ちにカッティングしてポリマーのペレット（直径約３ｍｍ、長さ約７ｍｍ）を作製した。

[0218] －固相重合－

上記で得られたペレットを、４０Ｐａに保たれた真空容器中、２２０℃の温度で３０時間保持して、固相重合を行なった。

[0219] －ベース形成－

以上のように固相重合を経た後のペレットを、２８０℃で溶融して金属ドラムの上にキャストし、厚さ約２．５ｍｍの未延伸ベースを作成した。その後、９０℃で縦方向に３倍に延伸し、更に１２０℃で横方向に３．３倍に延伸した。こうして、厚み２００μｍの２軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルム(ポリエチレンテレフタレートフィルム)を得た。

[0220] ＜ＵＶ吸収剤コーティング付き基材フィルムの作成＞

シロキサン系バインダーとしてアルコキシシリコーンオリゴマー（信越化学工業株式会社製、Ｘ－４０－９２５０）１００重量部、チタン系硬化触媒（信越化学工業株式会社製、Ｄ－２０）５重量部、メチルエチルケトン１００重量部を混合して調整した。さらに、表１に示した紫外線吸収剤を２０重

量部添加してコーティング液を調製した。次に、上記の２００μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムの上に、上記コーティング剤を乾燥膜厚で６．３μｍとなるように塗布し、室温で６時間乾燥させて、それぞれのＵＶ吸収剤コーティング付きフィルム（Ａ）をそれぞれ作成した。

[0221] ＜水蒸気バリアフィルムの作成＞

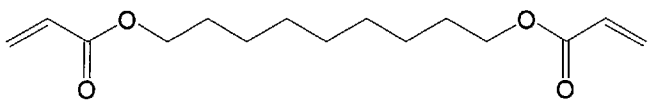
厚み５０μｍのポリエチレンテレフタレートフィルム上に、下に示した重合性化合物（合計１４重量部）と重合開始剤（チバスペシャリティケミカルズ社製、ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７、１重量部）、２－ブタノン（１８５重量部）とからなる組成物をワイヤーバーにて塗布し、窒素１００ｐｐｍ雰囲気下、紫外線照射量０．５Ｊ／ｃｍ^{2}で照射して硬化させ、有機層を作製した。有機層の膜厚は５００ｎｍであった。次に、有機層の表面に膜厚が４０ｎｍとなるようにAl_2O_3を真空スパッタ（反応性スパッタリング）で製膜した。次に、このAl_2O_3上に上と同様にして有機ポリマー層を形成して水蒸気バリアフィルム（Ｂ）を得た。

[0222] 重合性化合物の組成

以下に示す化合物Ａ～Ｄを以下に示す割合で用いた。

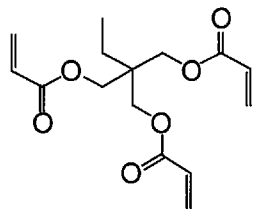
化合物Ａ：共栄社化学（株）製、ライトアクリレート１，９－ＮＤ－Ａ：５０質量％

[化60]



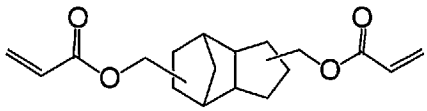
化合物Ｂ：ダイセルサイテック（株）製、ＴＭＰＴＡ：３０質量％

[化61]



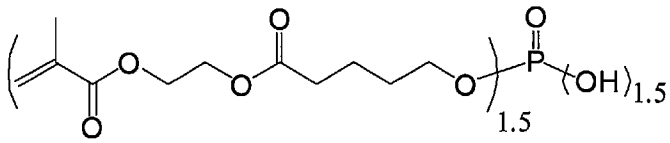
化合物Ｃ：ダイセルサイテック（株）製、ＩＲＲ＝２１４Ｋ：１０質量％

[化62]



化合物Ｄ：日本化薬（株）製、ＫＡＹＡＲＡＤ、ＰＭ－２１：１０質量％

[化63]



[0223] 上記ＵＶ吸収剤コーティング付きフィルム（Ａ）の未塗布面と水蒸気バリアフィルム（Ｂ）のＡｌ$_2$Ｏ$_3$膜側をウレタン系接着剤（三井化学製、タケラックA971）を介して貼り合わせ、試料（Ｃ－１）～（Ｃ－３２）を得た。

[0224] 得られた保護フィルムについて、下記項目に従って評価を行った。

[0225] [全光線透過率]

JIS K7361-1に準じて、ヘイズメーター（日本電色工業株式会社製 NDH５０００）を用いて、全光線透過率を測定した。

[0226] [水蒸気バリア性評価]

G.NISATO、P.C.P.BOUTEN、P.J.SLIKKERVEERらSID Conference Record of the International Display Research Conference 1435-1438頁に記載の方法を用いて水蒸気透過率（ｇ／ｍ^2／ｄａｙ）を測定した。このときの温度は４０℃、相対湿度は９０％とした。得られた結果は以下のように評価し、まとめた。

（評価）

１ ：３．０ｇ／ｍ^2／ｄａｙ以上

２ ：１．０ｇ／ｍ^2／ｄａｙ以上３．０ｇ／ｍ^2／ｄａｙ未満

３ ：０．１ｇ／ｍ^2／ｄａｙ以上１．０ｇ／ｍ^2／ｄａｙ未満

４ ：０．０１ｇ／ｍ^2／ｄａｙ以上０．１ｇ／ｍ^2／ｄａｙ未満

５ ：０．００１ｇ／ｍ^2／ｄａｙ未満

[0227]［密着性評価］

保護フィルムの密着性評価は、ＪＩＳ Ｋ５４００に準拠した碁盤目試験により行なった。保護フィルムの表面にそれぞれカッターナイフで膜面に対して９０°の切込みを１ｍｍ間隔で入れ、１ｍｍ間隔の碁盤目を１００個作製した。この上に２ｃｍ幅のマイラーテープ［日東電工製、ポリエステルテープ（Ｎｏ．３１Ｂ）］を貼り付け、テープ剥離試験機を使用して貼り付けたテープをはがした。保護フィルム上の１００個の碁盤目のうち剥離せずに残存したマスの数（ｎ）をカウントした。得られた結果は以下のように評価し、まとめた。

残存数Ｎ＝ｎ／１００

（評価）

１：Ｎ ＜ ０．２

２：０．２１ ≦ Ｎ ≦ ０．５

３：０．５１ ≦ Ｎ ≦ ０．７

４：０．７１ ≦ Ｎ ≦ ０．９

５：０．９１ ≦ Ｎ

[0228]［耐紫外線性］

各評価に対して、サンプル作成後の評価、およびメタリングバーチカルウェザーメーター（スガ試験機製 ＭＶ３０００）を用いて０．５３ｋＷ／m^2（波長：３００～４００ｎｍ）、ブラックパネル温度６３℃、槽内湿度５０％で２０００時間、試験用サンプルに対して紫外線暴露試験を実施した後の評価を行った。および、高温高湿槽中で８５℃、８５ＲＨ％の環境下１０００時間放置してから取り出し、室温で乾燥させた後のｂ値の評価を行った。

得られた結果を下記表に示す。

[0229] 比較例－１

紫外線吸収剤を添加しない以外は実施例－１と同様にして比較例－１を実施して、実施例－１と同様の評価を行った。結果を下記表に示す。

[0230] 比較例－２、比較例－３

紫外線吸収剤として下記の二酸化チタン(タイペークＲ－７８０－２、石原産業（株）製)を用いて、添加量を表のように変える以外は実施例－１と同様にして比較例－２、３を実施して、実施例－１と同様の評価を行った。結果を下記表に示す。

[0231] 実施例－３３

厚さ５０μmの代わりに厚み２００μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムを用いて、実施例－１と同様にして水蒸気バリアフィルムを作成した。この水蒸気バリア層が形成されている面の反対面に、実施例－２６で用いたＵＶ吸収剤コーティングを形成して試料を得た。

この試料は、２００μｍのポリエチレンテレフタレートフィルムの、一方の面にＵＶ吸収剤コーティングが形成され、この反対の面に水蒸気バリア層が形成された試料である。

この試料についても、実施例－１と同様の評価を行った。結果を下記表に示す。

[0232] 実施例－３４

実施例－２６でＵＶ吸収剤コーティングのコーティング液の組成と形成条件を下記のように変更する以外は実施例－２６と同様にして実施例－３４を実施した。

－コーティング液の組成－

・アクリル／シリコーン系バインダー・・・４５６．５質量部

（セラネートＷＳＡ－１０７０、ＤＩＣ（株）製、固形分：４０質量%）

・カルボジイミド化合物（架橋剤）・・・２３．３質量部

（カルボジライトＶ－０２－Ｌ２、日清紡績（株）製、固形分：４０質量%）

・オキサゾリン化合物（架橋剤）・・・３７．２質量部

（エポクロスＷＳ７００、（株）日本触媒製、固形分：２５質量%）

・界面活性剤・・・９．７質量部

（ナロアクティーＣＬ９５、三洋化成工業（株）製、固形分：１質量%）

・化合物ｍ－２１分散物・・・２４１．５質量％

・蒸留水・・・２３１．８質量部

[0233] －形成条件－

ウェット塗布量が３４．５ｃｃ／m^2になるよう塗布した後、１７５℃で３分間乾燥させた。

[0234] －化合物(ｍ－２１)の分散物の調製－

酢酸エチル３５．４ｇとテトラヒドロフラン８．８ｇを混合した混合溶媒に、化合物（ｍ－２１）を１８．９ｇ添加し、５０℃に加熱し１０分間攪拌して化合物(A-1)を溶解して油相液を調整した。

４００ｃｃのステンレス容器に蒸留水１１６．５ｇを添加し、９０℃に加熱した。続いて、クラレポバールＰＶＡ－２０５（ポリビニルアルコール、クラレ（株）製）２０．５ｇを添加し、９０℃で３時間攪拌し溶解させ、水相液を得た。

続いて水相液を、ディゾルバーを用いて５００ｒｐｍで攪拌しながら、油相液を添加した。添加後、更に５分間攪拌を続けて均一な液とした。

得られた均一な液を、さらにディゾルバーを用いて２０，０００rpmで１０分攪拌し、乳化物１を得た。得られた乳化物１の平均粒子径を測定したところ、メジアン径１２０ｎｍであった。

乳化物１からエバポレーターを用いて有機溶剤を留去して、分散物１を得た。残留した溶剤の量をガスクロマトグラフィによって測定したところ、０．７％以下であった。分散物１の平均粒子径を測定したところ、メジアン径１２１ｎｍであった。

この試料について、実施例－１と同様の評価を行った。結果を下記表に示す。

[0235] 実施例－３５

ＵＶ吸収剤コーティングとして実施例－３４と同じものを使う以外は実施例－３３と同様にして実施例－３５を実施した。

この試料について、実施例－１と同様の評価を行った。結果を下記表に示

す。

[0236] 上記結果から明らかなとおり、有機系紫外線吸収剤を含有したコーティング層を樹脂フィルム側の表面に設置することにより、可視光透過率が高く、紫外線照射後の基材の着色が抑制されることが確認された。有機系紫外線吸収剤の中でも、トリアジン環構造を有する化合物を採用することにより、これらの効果がより発揮されることが確認された。

[0237] [表1]

	試料	保護フィルム 支持体	紫外線吸収剤種	紫外線吸収剤添加量	評価 全光透過率	ガスバリア性	密着性	耐紫外線性
				(g/m²)	(%)			
実施例-1	C-1	200μmと50μmを貼合	例示化合物(1)	1.0	94.8	4	5	1.2
実施例-2	C-2	200μmと50μmを貼合	例示化合物(2)	1.0	94.6	4	5	1.3
実施例-3	C-3	200μmと50μmを貼合	例示化合物(3)	1.0	94.6	4	5	1.2
実施例-4	C-4	200μmと50μmを貼合	例示化合物(4)	1.0	94.9	4	5	1.1
実施例-5	C-5	200μmと50μmを貼合	例示化合物(5)	1.0	95.1	4	5	1.2
実施例-6	C-6	200μmと50μmを貼合	例示化合物(29)	1.0	94.8	4	5	1.4
実施例-7	C-7	200μmと50μmを貼合	例示化合物(32)	1.0	95.1	4	5	1.3
実施例-8	C-8	200μmと50μmを貼合	例示化合物(63)	1.0	95.0	4	5	1.3
実施例-9	C-9	200μmと50μmを貼合	例示化合物(64)	1.0	94.7	4	5	1.2
実施例-10	C-10	200μmと50μmを貼合	例示化合物(65)	1.0	94.3	4	5	1.2
実施例-11	C-11	200μmと50μmを貼合	例示化合物(75)	1.0	94.8	4	5	1.3
実施例-12	C-12	200μmと50μmを貼合	例示化合物(80)	1.0	94.8	4	5	1.2
実施例-13	C-13	200μmと50μmを貼合	例示化合物(81)	1.0	95.0	4	5	1.2
実施例-14	C-14	200μmと50μmを貼合	例示化合物(90)	1.0	94.9	4	5	1.2
実施例-15	C-15	200μmと50μmを貼合	例示化合物(93)	1.0	94.7	4	5	1.2
実施例-16	C-16	200μmと50μmを貼合	例示化合物(96)	1.0	94.9	4	5	1.1
実施例-17	C-17	200μmと50μmを貼合	例示化合物(107)	1.0	94.8	4	5	1.3
実施例-18	C-18	200μmと50μmを貼合	例示化合物(17)	1.0	94.9	4	5	1.2
実施例-19	C-19	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-2)	1.0	94.6	4	5	1.3
実施例-20	C-20	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-1)	1.0	94.3	4	5	1.1
実施例-21	C-21	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-3)	1.0	95.2	4	5	1.2
実施例-22	C-22	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-10)	1.0	94.7	4	5	1.2
実施例-23	C-23	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-18)	1.0	94.7	4	5	1.2
実施例-24	C-24	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-19)	1.0	94.5	4	5	1.2
実施例-25	C-25	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-20)	1.0	94.9	4	5	1.3
実施例-26	C-26	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-21)	1.0	94.8	4	5	1.1
実施例-27	C-27	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-25)	1.0	94.4	4	5	1.2
実施例-28	C-28	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-58)	1.0	94.2	4	5	1.2
実施例-29	C-29	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-71)	1.0	95.2	4	5	1.3
実施例-30	C-30	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-72)	1.0	94.8	4	5	1.2
実施例-31	C-31	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-73)	1.0	94.6	4	5	1.2
実施例-32	C-32	200μmと50μmを貼合	Tin326	1.0	94.6	4	5	2.6
比較例-1	D-1	200μmと50μmを貼合	なし	0	96.8	4	5	44
比較例-2	D-2	200μmと50μmを貼合	二酸化チタン(0.42)	1.0	0.8	4	5	1.4
比較例-3	D-3	200μmと50μmを貼合	二酸化チタン(0.42)	3.2	0.0	4	5	1.2
実施例-33	C-33	200μm	例示化合物(m-21)	1.0	96.3	4	5	1.2
実施例-34	C-34	200μmと50μmを貼合	例示化合物(m-21)	1.0	95.0	4	5	1.0
実施例-35	C-35	200μm	例示化合物(m-21)	1.0	96.8	4	5	0.9

[0238] 太陽電池モジュールの作成

－バックシートの作成－

－二酸化チタン分散物の調製－

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

（二酸化チタン分散物の組成）

・二酸化チタン（体積平均粒子径＝０．４２μｍ）・・・４０質量％

（タイペークＲ－７８０－２、石原産業（株）製、固形分１００質量％）

・ポリビニルアルコール水溶液（１０質量％）・・・８．０質量％

（ＰＶＡ－１０５、（株）クラレ製）

・界面活性剤（デモールＥＰ、花王（株）製、固形分：２５質量％）・・・０．５質量％

・蒸留水・・・５１．５質量％

[0239] ＜裏面下塗り層＞

－裏面下塗り層形成用塗布液の調製－

下記組成中の各成分を混合し、裏面下塗り層形成用塗布液を調製した。

（塗布液の組成）

・シリコーンアクリル系バインダー・・・３９６．５質量部

（セラネートＷＳＡ１０７０、ＤＩＣ（株）製、固形分：４０質量％）

・二酸化チタン分散物・・・４９３．９質量部

・カルボジイミド化合物（架橋剤）・・・４９．０質量部

（カルボジライトＶ－０２－Ｌ２、日清紡績（株）製、固形分：４０質量％）

・オキサゾリン化合物（架橋剤）・・・１６．８質量部

（エポクロスＷＳ７００、（株）日本触媒製、固形分：２５質量％）

・界面活性剤・・・１５．０質量部

（ナロアクティーＣＬ９５、三洋化成工業（株）製、固形分：１質量％）

・蒸留水・・・２８．８質量部

[0240] －裏面下塗り層の形成－

得られた裏面下塗り層形成用塗布液をＰＥＴ基材の一方の面に、バインダー量が塗布量で５．４ｇ／m^2になるように塗布し、１８０℃で１分間乾燥させて、乾燥厚みが約７．１μｍの下塗り層を形成した。

[0241] ＜含フッ素ポリマー層＞

－含フッ素ポリマー層形成用塗布液の調製－

下記組成中の各成分を混合し、含フッ素ポリマー層形成用塗布液を調製した。

（塗布液の組成）

・オブリガートＳＷ００１１Ｆ（バインダー）・・・３４５．０質量部

（フッ素系バインダー、ＡＧＣコーテック（株）製、固形分：３６質量％）

・カルボジイミド化合物（架橋剤、Ａ－１）・・・６２．３質量部

（カルボジライトＶ－０２－Ｌ２、日清紡績（株）製、固形分：４０質量％）

・界面活性剤・・・６０．０質量部

（ナロアクティーＣＬ９５、三洋化成工業（株）製、固形分：１質量％）

・コロイダルシリカ・・・３．９質量部

（スノーテックスＵＰ、日産化学（株）製、固形分２０質量％）

・シランカップリング剤・・・７８．５質量部

（ＴＳＬ８３４０、モメンティブ・パーフォマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製、固形分１質量％）

・低分子量ポリオレフィンワックス水分散物・・・２０７．６質量部

（ケミパールＷ９５０、三井化学（株）製、固形分５質量％）

・蒸留水・・・２４２．７質量部

[0242] －含フッ素ポリマー層の形成－

得られた含フッ素ポリマー層形成用塗布液をＰＥＴ基材の片面に設けた裏面下塗り層の上に、バインダー量が塗布量で２．０ｇ／m^2になるように塗布

し、１８０℃で１分間乾燥させて、乾燥厚み約２μｍの含フッ素ポリマー層を形成した。

[0243] ＜表面下塗り層＞

（塗布液の組成）

・アクリル系バインダー・・・２５．７質量部

（ＥＭ４８Ｄ、ダイセル（株）製、固形分：２８質量％）

・ポリオレフィン系バインダー・・・３５．６質量部

（アローベースＳＥ１０１３Ｎ、ユニチカ（株）製、固形分：２０質量％）

・カルボジイミド化合物（架橋剤）・・・２３．３質量部

（カルボジライトＶ－０２－Ｌ２、日清紡績（株）製、固形分：４０質量％）

・オキサゾリン化合物（架橋剤）・・・３７．２質量部

（エポクロスＷＳ７００、（株）日本触媒製、固形分：２５質量％）

・界面活性剤・・・９．７質量部

（ナロアクティーＣＬ９５、三洋化成工業（株）製、固形分：１質量％）

・化合物ｍ－２１分散物・・・２４１．５質量％

・蒸留水・・・２３１．８質量部

－表面下塗り層の形成－

得られた表面下塗り層形成用塗布液をＰＥＴ基材の裏面下塗り層の設けられた面の反対面に、バインダー量が塗布量で０．１２ｇ／m^2になるように塗布し、１８０℃で１分間乾燥させて、乾燥厚みが約０．１２μｍの下塗り層を形成した。

[0244] ＜反射層/(易接着層を兼ねている)＞

－反射層形成用塗布液の調製－

下記組成中の各成分を混合し、反射層形成用塗布液を調製した。

（塗布液の組成）

・二酸化チタン分散物・・・３５７．６質量部

（裏面下塗り層で用いたものと共通）

・ポリオレフィン系バインダー・・・５１４．５質量部

（アローベースＳＥ１０１３Ｎ、ユニチカ（株）製、固形分：２０質量％）

・オキサゾリン化合物（架橋剤）・・・５２．８質量部

（エポクロスＷＳ７００、（株）日本触媒製、固形分：２５質量％）

・界面活性剤・・・２８．０質量部

（ナロアクティーＣＬ９５、三洋化成工業（株）製、固形分：１質量％）

・蒸留水・・・４７．１質量部

[0245] ー反射層の形成ー

得られた反射層形成用塗布液をＰＥＴ基材上に設けた表面下塗り層の上に、バインダー量が塗布量で３．１ｇ／m^2になるように塗布し、１８０℃で１分間乾燥させて、乾燥厚み約６μｍの反射層を形成した。

[0246] ー太陽電池モジュールの作成ー

実施例ー１の試料のＵＶ吸収剤コーティングが形成されている面の反対面に以下の条件でコロナ処理を行った。

装置：ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機６ＫＶＡモデル

電極と誘電体ロールギャップクリアランス：１．６ｍｍ

処理周波数：９．６ｋＨｚ

処理速度：２０ｍ／分

処理強度：０．３７５ｋＶ・Ａ・分／m2

この試料と、上で述べたバックシート、ＥＶＡシート（三井化学ファブロ（株）製のＳＣ５０Ｂ、封止材）と、結晶系太陽電池セルと、ＥＶＡシート（三井化学ファブロ（株）製のＳＣ５０Ｂ）と、前述のバックシートと、をこの順に重ね合わせ、真空ラミネータ（日清紡（株）製、真空ラミネート機）を用いてホットプレスすることにより、バックシートとＥＶＡシートとを接着させた。

このとき、実施例ー１の試料のコロナ処理面がＥＶＡシートと接する形で

、またバックシートは反射層が形成された面がＥＶＡシートと接する形でホットプレスした。

また、ＥＶＡの接着条件は、以下の通りである。

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

[0247] このようにして、実施例－１で得られた試料をフロントシートに用いた結晶系の太陽電池モジュールを得た。同様にして実施例－２、３、２０、２６、３３、３４、３５の試料を用いて太陽電池モジュールを作製した。この太陽電池モジュールはガラス板を使用していないため、軽量であった。

作製した太陽電池モジュールを用いて発電運転をしたところ、いずれの太陽電池モジュールについても、太陽電池として良好な発電性能を示した。

また、太陽電池モジュールを、１２０℃、１００％ＲＨの雰囲気下に４８時間保持した後も、フロントシートとバックシートの剥離や変色は見られず、良好な外観を保っていた。

さらにこれらの太陽電池モジュールを用いて発電運転をしたところ、いずれの太陽電池モジュールについても、湿熱条件保持前と同様な発電性能を示した。

産業上の利用可能性

[0248] 本発明の保護フィルムは、透過率、水蒸気バリア性、密着性、接着性および耐屈曲性に総合的に優れている。そのため、太陽電池用保護シート部材、特に、フロントシート用部材として好ましく用いることができる。

また、本発明の保護フィルムは、長期間の紫外線暴露に耐えうる耐候性保護フィルムとすることができる。具体的には、長期間の紫外線暴露後、高温高湿度暴露後でも水蒸気バリア性、フィルム強度、透過率などが維持できる保護フィルムとすることができる。ここで、フィルム強度とは、フィルムの接着性、フィルムの密着性、さらには屈曲した際の表面クラック耐性などを指す。

さらに、表面コーティング層に有機系紫外線吸収剤を含有させることで、高温高湿度下でのフィルム強度が維持できる。

符号の説明

[0249] １　コーティング層

２　樹脂フィルム

３　水蒸気ガスバリアフィルム

４　接着層

７　フロントシート層

８　充填接着樹脂層

９　太陽電池素子要部

１０　充填接着樹脂層

１１　バックシート層

請求の範囲

[請求項1] 水蒸気ガスバリアフィルムと、樹脂フィルムと、有機系紫外線吸収剤を含有するコーティング層とを、該順に有する保護フィルム。

[請求項2] コーティング層が、樹脂フィルムの表面に設けられている請求項１に記載の保護フィルム。

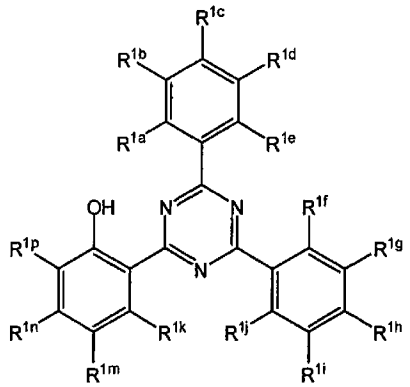
[請求項3] 有機系紫外線吸収剤が、芳香族系紫外線吸収剤である、請求項１または２に記載の保護フィルム。

[請求項4] 有機系紫外線吸収剤が、トリアジン環構造を有する化合物である、請求項１または２に記載の保護フィルム。

[請求項5] 有機系紫外線吸収剤が、下記一般式（１）で表される化合物である、請求項１または２に記載の保護フィルム。

一般式（１）

[化1]



[R^{1a}、R^{1b}、R^{1c}、R^{1d}、R^{1e}は、互いに独立して、水素原子、又はＯＨを除く１価の置換基を表し、置換基のうち少なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。R^{1f}、R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}は、互いに独立して、水素原子又はＯＨを除く１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}、R^{1p}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。]

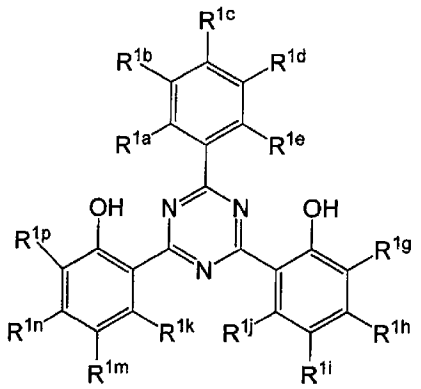
[請求項6] 前記１価の置換基が、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基であり、置換基を有する場合の置換基がハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アリールオキシ基、スルファモイル基、チオシアネート基、又はアルキルスルホニル基であることを特徴とする、請求項５に記載の保護フィルム。

[請求項7] 前記R^{1c}が、ハメット則のσｐ値が正である置換基であることを特徴とする、請求項５または６に記載の保護フィルム。

[請求項8] 有機系紫外線吸収剤が、下記一般式（２）で表される化合物である、請求項１または２に記載の保護フィルム。

一般式（２）

[化2]



[R^{1a}、R^{1c}及びR^{1e}は、水素原子を表す。R^{1b}及びR^{1d}は、互いに独立して、水素原子又はハメット則のσｐ値が正である置換基を表し、少

なくとも１つは、ハメット則のσｐ値が正である置換基を表す。R^{1g}、R^{1h}、R^{1i}、R^{1j}、R^{1k}、R^{1m}、R^{1n}及びR^{1p}は、互いに独立して、水素原子又は１価の置換基を表す。また置換基同士で結合して環を形成しても良い。］

［請求項9］ 前記一般式（２）で表される紫外線吸収剤における１価の置換基が、ハロゲン原子、置換又は無置換の炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、置換又は無置換のアルコキシカルボニル基、置換又は無置換のカルバモイル基、置換又は無置換のアルキルカルボニル基、ニトロ基、置換又は無置換のアミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、置換又は無置換のアリールオキシ基、置換又は無置換のスルファモイル基、チオシアネート基、又は置換又は無置換のアルキルスルホニル基であり、置換基を有する場合の置換基がハロゲン原子、炭素数１～２０のアルキル基、シアノ基、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルカルボニル基、ニトロ基、アミノ基、ヒドロキシ基、炭素数１～２０のアルコキシ基、アリールオキシ基、スルファモイル基、チオシアネート基、又はアルキルスルホニル基であることを特徴とする、請求項８に記載の保護フィルム。

［請求項10］ 前記ハメット則のσｐ値が、０．１～１．２の範囲であることを特徴とする、請求項８または９に記載の保護フィルム。

［請求項11］ コーティング層がシロキサン系バインダーを含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の保護フィルム。

［請求項12］ 水蒸気ガスバリアフィルムが、少なくとも１層の有機層と少なくとも１層の無機層が交互に積層した積層体を含む、請求項１～１１のいずれか１項に記載の保護フィルム。

［請求項13］ 無機層が、珪素およびアルミの少なくとも１種と、酸素および窒素の少なくとも１種を含むことを特徴とする、請求項１２に記載の保護フィルム。

[請求項14] 有機層が、（メタ）アクリレートを含む重合性組成物を硬化してなる層である、請求項１～１３のいずれか１項に記載の保護フィルム。

[請求項15] 前記樹脂フィルムが、ポリエチレンテレフタラートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、フッ素樹脂フィルムおよびアクリル樹脂フィルムから選択される、請求項１～１４のいずれか１項に記載の保護フィルム。

[請求項16] 太陽電池の保護シート用部材である、請求項１～１５のいずれか１項に記載の保護フィルム。

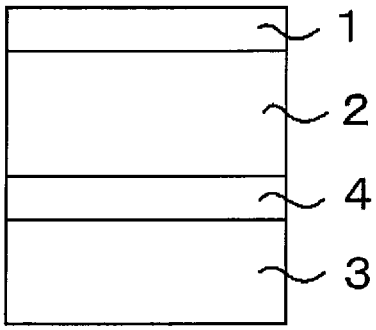
[請求項17] 太陽電池のフロントシート用である、請求項１～１５のいずれか１項に記載の保護フィルム。

[請求項18] 請求項１～１７のいずれか１項に記載の保護フィルムを含む、太陽電池素子。

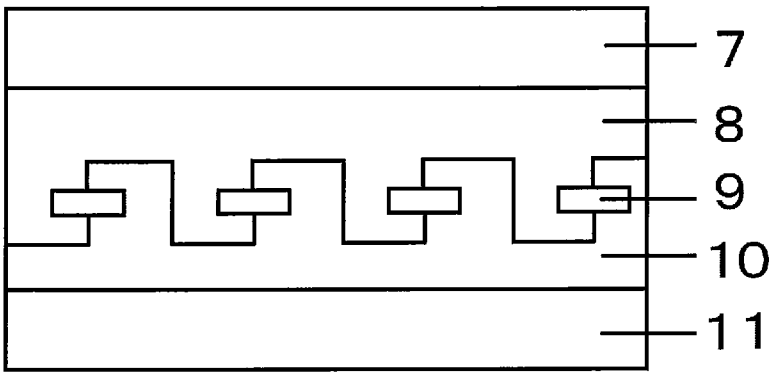
[請求項19] フロントシートとバックシートと、太陽電池素子要部を含む太陽電池素子であって、前記フロントシートが請求項１～１７のいずれか１項に記載の保護フィルムであり、前記バックシートは、ポリエステルフィルムと最外層としてシロキサン系バインダーを含有するポリマー層である、太陽電池素子。

[請求項20] 前記フロントシートに含まれる樹脂フィルムと、前記バックシートに含まれるポリエステルフィルムが、それぞれ、カルボキシル基含量が３０等量／トン以下である、請求項１９に記載の太陽電池素子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/077139

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/18(2006.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *H01L31/04*(2006.01)i, *H01L31/042*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B1/00-43/00, H01L31/00-31/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 4-99263 A (Oike & Co., Ltd.), 31 March 1992 (31.03.1992), claims; page 2, lower left column, line 17 to page 3, lower left column, line 4 (Family: none)	1-3,15 4-14,16-20
Y	JP 2010-221655 A (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0014] to [0019] (Family: none)	4-14,16-20
Y	JP 2006-66682 A (Canon Inc.), 09 March 2006 (09.03.2006), paragraphs [0018] to [0049] (Family: none)	4-14,16-20

☒ 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	Date of mailing of the international search report
14 December, 2011 (14.12.11)	27 December, 2011 (27.12.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/077139

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-513832 A (Cytec Technology Corp.), 14 May 2002 (14.05.2002), claim 8 & US 6051164 A & EP 1080147 A	4-14,16-20
Y	JP 4-298503 A (Ciba-Geigy AG.), 22 October 1992 (22.10.1992), claim 1 & US 5369140 A & EP 458741 A2	4-14,16-20
Y	JP 6-211813 A (Ciba-Geigy AG.), 02 August 1994 (02.08.1994), claim 1 & US 5489503 A	4-14,16-20
Y	JP 2006-264118 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 05 October 2006 (05.10.2006), paragraphs [0117] to [0136] & US 2006/0232735 A1	12-14
Y	JP 2007-173449 A (Toray Advanced Film Co., Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims; paragraphs [0035] to [0041] (Family: none)	12-14
A	JP 2010-153609 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 July 2010 (08.07.2010), paragraphs [0030] to [0054] (Family: none)	1-20
A	JP 2006-324556 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 30 November 2006 (30.11.2006), paragraph [0023] (Family: none)	1-20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７７１３９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/18(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B1/00-43/00, H01L31/00-31/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 4-99263 A (尾池工業株式会社) 1992.03.31, 特許請求の範囲、第２頁左下欄第１７行－第３頁左下欄第４行（ファミリーなし）	1-3,15 4-14,16-20
Y	JP 2010-221655 A (帝人デュポンフィルム株式会社) 2010.10.07, 【0014】－【0019】（ファミリーなし）	4-14,16-20
Y	JP 2006-66682 A (キヤノン株式会社) 2006.03.09, 【0018】－【0049】(ファミリーなし)	4-14,16-20

☑　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 １４．１２．２０１１	国際調査報告の発送日 ２７．１２．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　４１６８ 奥野　剛規 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
Y	JP 2002-513832 A (サイテク・テクノロジー・コーポレーションン) 2002.05.14, 請求項８ & US 6051164 A & EP 1080147 A	4-14,16-20
Y	JP 4-298503 A (チバーガイギー　アクチエンゲゼルシヤフト) 1992.10.22, 請求項１ & US 5369140 A & EP 458741 A2	4-14,16-20
Y	JP 6-211813 A (チバーガイギー　アクチエンゲゼルシャフト) 1994.08.02, 請求項１ & US 5489503 A	4-14,16-20
Y	JP 2006-264118 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.10.05, 【0117】－【0136】 & US 2006/0232735 A1	12-14
Y	JP 2007-173449 A (東レフィルム加工株式会社) 2007.07.05, 特許請求の範囲、【0035】－【0041】 (ファミリーなし)	12-14
A	JP 2010-153609 A (三井化学株式会社) 2010.07.08, 【0030】－【0054】 (ファミリーなし)	1-20
A	JP 2006-324556 A (凸版印刷株式会社) 2006.11.30, 【0023】 (ファミリーなし)	1-20