

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年3月20日(20.03.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/041827 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 67/00 (2006.01) *C08K 5/29* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *C08K 5/35* (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/056427
- (22) 国際出願日: 2013年3月8日(08.03.2013)
- (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 2012-203449 2012年9月14日(14.09.2012) JP
特願 2012-262980 2012年11月30日(30.11.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 橋本 斉和(HASHIMOTO Kiyokazu); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 福田 誠(FUKUDA Makoto); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里200番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, PA, 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, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 芳香族ポリエステルフィルム、太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュール

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a white aromatic polyester film that does not give rise to cutting debris at the time of cutting the aromatic polyester film. This aromatic polyester film comprises: a cyclic carbodiimide compound that includes a carbodiimide group in the ring skeleton thereof and that has, in the molecule thereof, at least one cyclic structure in which the first nitrogen and the second nitrogen of the carbodiimide group are bonded by a bonding group, or a ketenimine compound; fine particles; and an aromatic polyester resin. This aromatic polyester film is characterized in that: the content by percentage of the cyclic carbodiimide compound or the ketenimine compound is 0.1-5 mass% to the mass of the aromatic polyester resin; the particle size of the fine particles is 0.1-10 μm ; the content by percentage of the fine particles is 1-10 mass% to the mass of the aromatic polyester resin; a portion of the fine particles is aggregated; and the aggregation rate of the fine particles is 10-50%.

(57) 要約: 本発明は、芳香族ポリエステルフィルムの裁断時に裁断屑が発生しない白色の芳香族ポリエステルフィルムを提供することを課題とする。本発明は、環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物、またはケテンイミン化合物と、微粒子と、芳香族ポリエステル樹脂とを含み、前記環状カルボジイミド化合物または前記ケテンイミン化合物の含有率は、前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して0.1～5質量%であり、前記微粒子の粒径は0.1～10 μm であり、前記微粒子の含有率は前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して1～10質量%であり、前記微粒子の一部は凝集しており、その凝集率が10～50%であることを特徴とする芳香族ポリエステルフィルムに関する。

WO 2014/041827 A1

明 細 書

発明の名称：

芳香族ポリエステルフィルム、太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、芳香族ポリエステルフィルム、太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュールに関する。具体的には、本発明は、環状カルボジイミド化合物と、微粒子を含有した白色の芳香族ポリエステルフィルム、該芳香族ポリエステルフィルムを有する太陽電池モジュール用バックシート、該太陽電池モジュール用バックシートを積層した太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池モジュールは、一般に、太陽光が入射する受光面側からガラスまたはフロントシート／透明な充填材料（封止材）／太陽電池素子／封止材／バックシート（ＢＳ）がこの順に積層された構造を有している。バックシート（ＢＳ）は、太陽電池モジュールの最外層に設けられ、太陽電池素子を保護する働きをする。太陽電池モジュールが屋体に設置された場合、バックシート（ＢＳ）は、風雨に曝されたり、高温多湿環境下に長期間置かれることが想定されるため、優れた耐候性が求められる。

[0003] 太陽電池モジュール用バックシートには、従来、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレート（以下、ＰＥＴ）フィルムが使用されている。これらのフィルムは、耐加水分解性に乏しいため、加水分解により分子量が低下し、脆化が進行して機械物性などが低下する。このため、太陽電池用のバックシートとして長期間に渡り実用的な強度を保持することができなかった。

[0004] この問題を解決するために、例えば、特許文献１および２には、耐加水分解性を向上させるために、環状カルボジイミド化合物を末端封止剤としてバ

ックシートに混合することが開示されている。環状カルボジイミド化合物は、ポリエステル末端カルボキシ基と反応して、生成したイソシアネートを末端に連結する。環状カルボジイミド化合物を末端封止剤として用いた場合、イソシアネート化合物を遊離させることがなく、イソシアネートガスの揮散を抑制できるという利点がある。

特許文献3には、耐加水分解性を向上させるために、ポリエステルの末端封止剤としてケテンイミン化合物を用いることが開示されている。ここでは、ケテンイミン化合物をポリエステルの末端カルボキシル基に反応させることによって、ポリエステルの加水分解を抑制することが提案されている。

[0005] また、太陽電池モジュール用バックシートは、太陽光を反射させ発電効率を上げるために白色のフィルムであることが好ましいとされている。ポリエステルフィルムを白色にするために、酸化チタンやシリカなどの粒子を含有させたり、フィルムに微細な気泡（ボイド）を発生させることが行われている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開2011/093478号パンフレット

特許文献2：特開2011-258641号公報

特許文献3：米国特許3692745号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、環状カルボジイミド化合物やケテンイミン化合物といった末端封止剤を含有した従来の白色の芳香族ポリエステルフィルムでは、芳香族ポリエステルフィルムの末端のカルボン酸と末端封止剤が反応することで高分子量化するため、ポリエステルフィルムを裁断する際に裁断屑が発生しやすいということが、本願発明者らの検討により明らかになった。

[0008] ポリエステルフィルムの加工工程中で裁断屑が発生すると、裁断屑や裁断

屑中の粒子が脱落することによって、工程汚れが発生するため問題となる。

また、裁断屑がポリエステルフィルムに付着すると、ポリエステルフィルムと太陽電池パネルが貼り合わされて長期間使用された場合に、密着不良が起こり、ポリエステルフィルムが剥離することが、本願発明者らの検討により明らかになった。

[0009] そこで本願発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、耐加水分解性を有しつつも裁断時に裁断屑が発生しない白色の芳香族ポリエステルフィルムを提供することを目的として検討を進めた。

課題を解決するための手段

[0010] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本願発明者らは、環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物と微粒子を含有する芳香族ポリエステルフィルムにおいて、環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物と微粒子の含有率を一定範囲内とし、微粒子の粒径とその凝集率を規定することにより、ポリエステルフィルムを裁断する際に裁断屑が発生しにくいことを見出した。

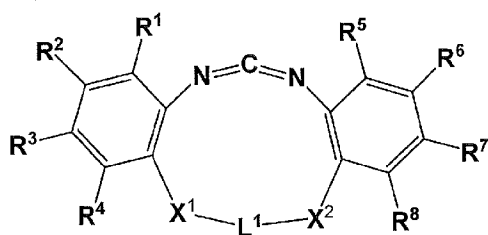
具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0011] [1] 環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物、またはケテンイミン化合物と、微粒子と、芳香族ポリエステル樹脂とを含み、前記環状カルボジイミド化合物または前記ケテンイミン化合物の含有率は、前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して0.1～5質量%であり、前記微粒子の粒径は0.1～10 μ mであり、前記微粒子の含有率は前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して1～10質量%であり、前記微粒子の一部は凝集しており、その凝集率が10～50%であることを特徴とする芳香族ポリエステルフィルム。

[2] 前記環状カルボジイミド化合物は下記一般式(0-1)または一般式(0-2)で表されることを特徴とする[1]に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化1]

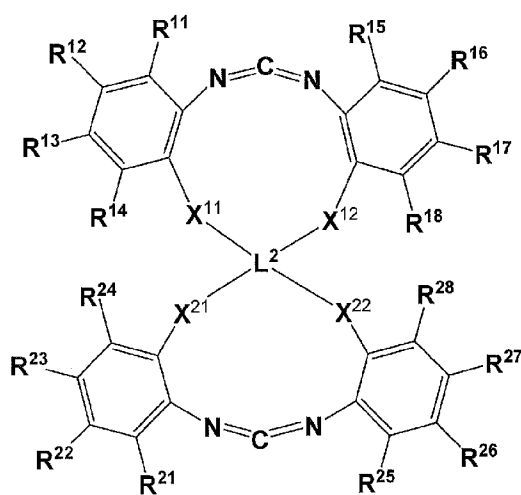
一般式 (O-1)



(一般式 (O-1) 中、 R^1 および R^5 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^2 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^1 は 2 価の連結基を表す。)

[化2]

一般式 (O-2)



(一般式 (O-2) 中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^2

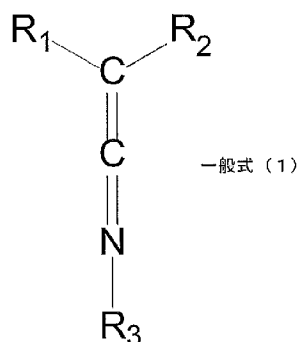
は4価の連結基を表す。)

[3] 前記一般式 (O-1) および (O-2) 中、 R^1 および R^5 、ならびに、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} がそれぞれ独立に2級もしくは3級アルキル基、または、アリール基を表すことを特徴とする[2]に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[4] 前記一般式 (O-1) 中、 R^2 および R^6 がともに水素原子であることを特徴とする[2] または [3] に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[5] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (1) で表されることを特徴とする[1]に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

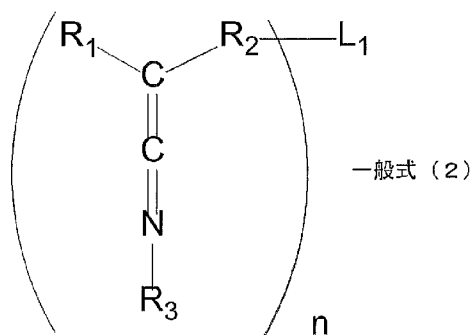
[化3]



(一般式 (1) 中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオシカルボニル基を表し、 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。)

[6] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (2) で表されることを特徴とする[1]に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化4]

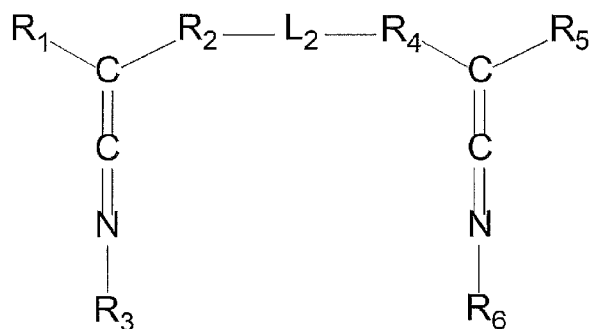


(一般式 (2) 中、 R_1 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 は置換基として L_1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。 n は 1 から 4 の整数を表し、 L_1 は n 個の連結基を表す。)

[7] 前記一般式 (2) における、 n が 3 または 4 であることを特徴とする [6] に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[8] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (3) で表されることを特徴とする [1] に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化5]



一般式 (3)

(一般式 (3) 中、 R_1 および R_5 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシ

ル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。R₂およびR₄は置換基としてL₂を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。R₃およびR₆はアルキル基またはアリール基を表す。L₂は単結合または二価の連結基を表す。)

[9] 前記ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量が320以上であることを特徴する[5]～[8]のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[10] 前記芳香族ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主として含み、

固有粘度(IV)が0.7～0.9g/dl、酸価(AV)が1～20eq/tonであることを特徴とする[1]～[9]のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[11] [1]～[10]のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムを少なくとも1層以上含み、積層数が2～8層であることを特徴とする積層フィルム。

[12] 前記積層フィルムを構成する層のうち、最も膜厚が大きい層の厚みの変動率が1～10%であることを特徴とする[11]に記載の積層フィルム。

[13] 環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物、またはケテンイミン化合物と、微粒子と、芳香族ポリエステル樹脂とを含む芳香族ポリエステルフィルムの製造方法において、前記芳香族ポリエステル樹脂と、前記微粒子とを混練しマスターペレットを調製する工程と、前記マスターペレットと芳香族ポリエステルペレットを混合して押出した後、ダイから冷却ドラム上にキャストし製膜する工程を有し、前記マスターペレットを調製する工程または前記製膜する工程の少なくと

も一方は、前記環状カルボジイミド化合物または前記ケテンイミン化合物を混合する工程を含み、前記微粒子の粒径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、前記微粒子の含有率は、前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して $1 \sim 10$ 質量％であり、前記マスターペレットを調製する工程は、前記芳香族ポリエステル樹脂と微粒子をスクリー回転トルクで混練する工程を含み、前記スクリー回転トルクには $0.1 \sim 10\%$ の変動が与えられる芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

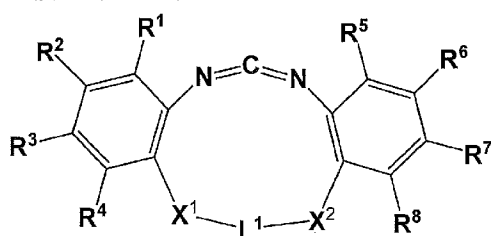
〔14〕前記スクリー回転トルクには 1 回／分～ 100 回／分の変動が与えられることを特徴とする〔13〕に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

〔15〕前記製膜する工程は、前記ダイの内部に $1 \sim 10^\circ\text{C}$ の温度分布を付与する工程を含むことを特徴とする〔13〕または〔14〕に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

〔16〕前記環状カルボジイミド化合物は下記一般式（O-1）または一般式（O-2）で表されることを特徴とする〔13〕～〔15〕のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

〔化6〕

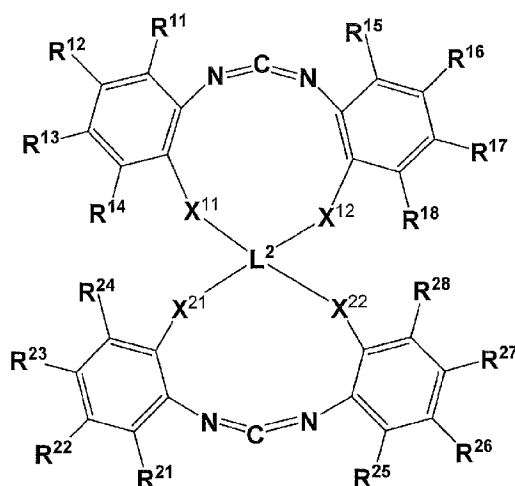
一般式（O-1）



（一般式（O-1）中、 R^1 および R^5 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^2 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2-$ を表す。 L^1 は2価の連結基を表す。）

[化7]

一般式 (O-2)



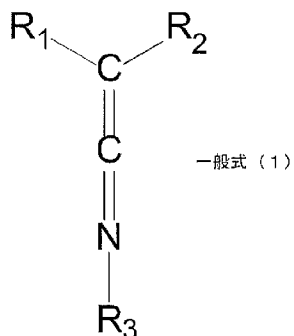
(一般式 (O-2) 中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^2 は4価の連結基を表す。)

[17] 前記一般式 (O-1) および (O-2) 中、 R^1 および R^5 、ならびに、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} がそれぞれ独立に2級もしくは3級アルキル基、または、アリール基を表すことを特徴とする[16]に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[18] 前記一般式 (O-1) 中、 R^2 および R^6 がともに水素原子であることを特徴とする[16]または[17]に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[19] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式(1)で表されることを特徴とする[13]～[15]のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

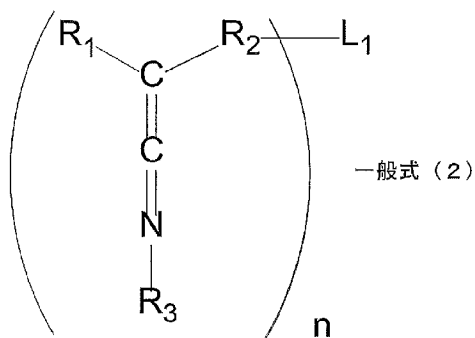
[化8]



(一般式(1)中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。)

[20] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式(2)で表されることを特徴とする[13]～[15]のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[化9]

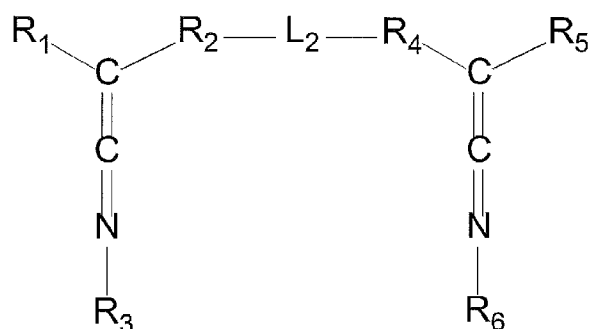


(一般式(2)中、 R_1 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 は置換基として L_1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。 n は1から4の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。)

〔21〕前記一般式（2）における、 n が3または4であることを特徴とする〔20〕に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

〔22〕前記ケテンイミン化合物は下記一般式（3）で表されることを特徴とする〔13〕～〔15〕のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

〔化10〕



一般式（3）

（一般式（3）中、 R_1 および R_5 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 および R_4 は置換基として L_2 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 および R_6 はアルキル基またはアリール基を表す。 L_2 は単結合または二価の連結基を表す。）

〔23〕前記ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量が320以上であることを特徴する〔19〕～〔22〕のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

〔24〕〔13〕～〔23〕のいずれかに記載の製造方法により製造された芳香族ポリエステルフィルム。

〔25〕〔1〕～〔10〕及び〔24〕のいずれかに記載の芳香族ポリエステルフィルムを用いた太陽電池モジュール用バックシート。

[26] [11] または [12] に記載の積層フィルムを用いた太陽電池モジュール用バックシート。

[27] [25] または [26] に記載の太陽電池モジュール用バックシートを用いた太陽電池モジュール。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、耐加水分解性を有しつつも裁断時に裁断屑が発生しない芳香族ポリエステルフィルムを得ることができる。これにより、本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、太陽電池パネルとの密着性が良好となり、太陽電池のバックシートとして好適に用いられる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]図1は、本発明に係るポリエステルフィルムの製造方法を実施するための二軸押出機の構成例を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0015] 本発明は、芳香族ポリエステルフィルムに関する。本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物と微粒子と芳香族ポリエステル樹脂を含有する。環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物の含有率は、芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して、0.1～5質量%である。また、微粒子の粒径は0.1～10 μ mであり、微粒子の含有率は芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して1～10質量%である。微粒子の一部は凝集しており、その凝集率が10～50%である。

[0016] (芳香族ポリエステル樹脂)

芳香族ポリエステル樹脂は、芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性

誘導体と、低分子量脂肪族ジオール又は高分子量ジオールとを反応させることにより得ることができる。芳香族ジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、ナフタリンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、オルトフタル酸ジメチル、ナフタリンジカルボン酸ジメチル、パラフェニレンジカルボン酸ジメチル等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

[0017] 低分子量脂肪族ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

高分子量ジオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。

[0018] 上記の構成成分からなる結晶性芳香族ポリエステルとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、テレフタル酸ブタンジオールポリテトラメチレングリコール共重合体等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種類以上が併用されてもよい。これに記載の芳香族ポリエステルの中で特に好ましいのは、ジカルボン酸として、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸を主成分に用いるもの、ジオールとしてエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノールを主成分とするものが好ましく、より好ましくは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、ポリシクロヘキサンジメチレンテレフタレートであり、さらに好ましくはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフ

タレットである。

[0019] 芳香族ポリエステル樹脂の形状は特に限定されることはないが、ペレット状であることが好ましい。芳香族ポリエステル樹脂をペレットとすることにより、後述する微粒子との混合を容易にすることができる。

ペレットの形状は、無定形（破砕形）、円柱形、長方形いずれでも構わないが、ペレットの生産性の観点から円柱形、長方形が好ましく、さらに押出し機への供給安定性からは円柱形が好ましい。円柱形では角が破砕しにくく、粉が発生しにくいため、ホッパー内でブリッジ（閉塞）しないからである。

[0020] 好ましいペレットの体積は $1 \sim 1000 \text{ mm}^3$ が好ましく、より好ましくは $3 \sim 100 \text{ mm}^3$ 、さらに好ましくは $5 \sim 60 \text{ mm}^3$ である。この範囲未満ではホッパー内で閉塞し易く好ましくない。またこの範囲を超えると、ペレットを貯蔵しているサイロから押出し機まで風送する際、搬送し難く好ましくない。

[0021] （微粒子）

本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、微粒子を含有する。この微粒子は、芳香族ポリエステルフィルムを白色にする働きをする。微粒子としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、アルミナ、水酸化アルミニウム、ヒドロキシアパタイト、シリカ、マイカ、タルク、カオリン、クレイ、ガラス粉、アスベスト粉、ゼオライトおよび珪酸白土等といった無機質微粉体から選ばれた少なくとも1種が用いられることが好ましい。中でも酸化チタン、硫酸バリウムが好ましく用いられる。

[0022] また、得られるフィルムの反射率の向上効果を高くするという観点からは、フィルムを構成する組成物との屈折率差が大きいものが好ましく用いられる。すなわち、無機質微粉体の屈折率が高いものが好ましい。具体的には、例えば、芳香族ポリエステル樹脂を用いる場合には、屈折率が1.6以上である炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタンおよび酸化亜鉛からなる

群より選ばれる少なくとも1種を用いることが更に好ましく、これらの中でも酸化チタンを用いることが特に好ましい。酸化チタンを用いることにより、より少ない充填量でフィルムに高い反射性能を付与することができ、また、薄肉でも反射性能の高いフィルムを得ることができる。

[0023] 酸化チタンとしては、例えば、アナターゼ型酸化チタン及びルチル型酸化チタンのような結晶形の酸化チタンが挙げられる。高分子との屈折率差を大きくするという観点からは、屈折率が2.7以上の酸化チタンであることが好ましく、例えば、ルチル型酸化チタンの結晶形のものを用いることが好ましい。

[0024] 酸化チタンの中でも純度の高い高純度酸化チタンを用いることが特に好ましい。ここで、高純度酸化チタンとは、可視光に対する光吸収能が小さい酸化チタンであり、バナジウム、鉄、ニオブ、銅、マンガン等の着色元素の含有量が少ないものをいう。なお、本明細書においては、酸化チタンに含まれるバナジウムの含有率が5 ppm以下である酸化チタンを高純度酸化チタンという。高純度酸化チタンは、光吸収能を小さくするという観点からは、酸化チタンに含まれる、鉄、ニオブ、銅、マンガン等の着色元素も少なくすることが好ましい。

[0025] また、微粒子の高分子への分散性を向上させるために、充填剤の表面に、シリコーン系化合物、多価アルコール系化合物、アミン系化合物、脂肪酸、脂肪酸エステル等で表面処理を施しても良い。例えば、酸化チタンの脂肪族ポリエステル樹脂への分散性を向上させ、かつ、酸化チタンの光触媒活性を抑制するために、酸化チタンの表面に表面処理を施しても良い。表面処理剤としては、例えば、アルミナ、シリカおよびジルコニア等からなる群から選ばれた少なくとも1種の無機化合物、シロキサン化合物、シランカップリング剤、ポリオールおよびポリエチレングリコールからなる群から選ばれた少なくとも1種の有機化合物等を用いることができる。また、これらの無機化合物と有機化合物とを組み合わせ用いてもよい。

[0026] 微粒子として、無機質微粉体と有機質微粉体とを組み合わせ使用しても

よい。また、微粒子は複数種類を併用することができ、例えば、酸化チタンと他の充填剤、高純度酸化チタンと他の微粒子とを併用してもよい。

[0027] 本発明に用いられる微粒子の粒径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。微粒子の粒径は $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であれば良く、 $0.15 \sim 9 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 8 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。微粒子の粒径を上記範囲内とすることにより、光の反射効率を高めることができる。特に可視領域の光の反射効率を高めることができるため好ましい。

[0028] 本発明では、芳香族ポリエステルフィルム中の微粒子の含有率は、芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して、 $1 \sim 10$ 質量%である。微粒子の含有率は、 $1 \sim 10$ 質量%であれば良く、 $1.5 \sim 8$ 質量%であることが好ましく、 $2 \sim 6$ 質量%であることがより好ましい。微粒子の添加量を上記範囲内とすることにより、光の反射効率を適切な範囲内とすることができる。微粒子の添加量が上記上限値を超えると微粒子に対しバインダーであるポリエステルの量が低くなり微粒子を固定できなくなり、裁断時に剥落しやすくなるため好ましくない。

[0029] 本発明では、微粒子の一部は凝集しており、その凝集率は $10 \sim 50\%$ である。微粒子の凝集率は、 $10 \sim 50\%$ であれば良く、 $15 \sim 45\%$ であることが好ましく、 $20 \sim 40\%$ であることがより好ましい。微粒子の凝集率を上記範囲内とすることにより、裁断時に裁断屑が発生することを抑制することができる。凝集率が上記範囲を超えると、粒子の凝集体が多くなり、そこを裁断刃が通過する際、衝撃が発生し易く、これに伴い微粒子が剥落し裁断屑が発生し易くなる。

ここで、微粒子の凝集率とは、光学顕微鏡や電子顕微鏡を用いて観察した 100 個の粒子（粒子および凝集粒子）中に占める凝集粒子の数の割合を示す。なお、凝集粒子の数は、 2 個以上の粒子が凝集した凝集体（粒子塊）を 1 個の粒子としてカウントする。

[0030] 微粒子が凝集することにより、裁断の際の応力集中点を減少でき、PETの破壊を抑制できる。さらに、微粒子が凝集することで見かけ上大きなサイ

ズとなり、剥落しにくくなる。例えば、微粒子が2つ繋がった場合、見かけの粒径が長くなり、裁断面から落ち難くなる。これにより、裁断屑の発生を効果的に防ぐことができる。

[0031] 微粒子は凝集することで見かけ上の個数が減少する。しかし、微粒子は見かけ上の個数が減少するだけであって、実際に含有される微粒子の個数は減少しない。このため、光の反射率を下げることはない。一方、微粒子を凝集させずに、粒子径の大きな粒子を凝集塊と同じ数だけ含有させることとした場合、光の反射率が低下する。すなわち、本発明では、粒子径の大きな粒子を凝集塊と同じ数だけ含有させるのではなく、微粒子を凝集させることによって、光の反射率を維持しつつ、裁断屑の発生を抑制することを可能にしている。

[0032] 上述したような微粒子の凝集体はマスターペレットの製造工程を調整することによって形成される。

マスターペレットは、ポリエステル樹脂と微粒子を混練したものから形成される。ここでは、微粒子の含有率は、ポリエステル樹脂に対して、30～70質量%である。微粒子とポリエステル樹脂は、含水率が100ppm以下になるまで十分に乾燥させたものを用いることが好ましい。なお、ポリエステル樹脂はペレットであることが好ましい。ペレット状のポリエステル樹脂を用いることにより、微粒子を均一に混合することができる。

さらに、得られたマスターペレットも含水率が100ppm以下になるまで十分に乾燥させることが好ましい。

[0033] このように得られたマスターペレットを、押出し機に入れ、混練する。この際押出し機中のスクリュウの回転トルクに0.1～10%、好ましくは0.2～5%、さらに好ましくは0.3～3%の変動を与える。

ここで、トルクの変動率は、平均値に対する変化率を指す。具体的には、トルクを1分間計測し、その間のトルクの平均値に対し上記変動率を掛けた値だけ、トルクを増加あるいは低減させた増加率または低減率を示す。

[0034] トルクを変動させることにより、樹脂に与える力を変動させることができ

、樹脂が不均一に流動するように流れを与えることができる。これによりスクリー中で瞬時に樹脂が滞留し、ここで微粒子の凝集体が形成される。

トルク変動を上記範囲内とすることにより、微粒子の凝集率を10～50%の範囲内にすることができる。トルク変動が上記範囲未満では凝集体が形成されにくくなり好ましくない。一方、トルク変動が上記範囲を超えると微粒子の凝集率が50%を超えるため好ましくない。なお、このような押出しは2軸スクリーを用いることでトルク調整を行い易くなり好ましい。

[0035] 上記のようなスクリーのトルク変動は、連続し常時付与しても良いが、1回/分～100回/分付与することが好ましく、3回/分～80回/分付与することがより好ましく、5回/分～60回/分付与することがさらに好ましい。トルク変動を上記範囲内とすることにより、所望の範囲で微粒子を凝集させることができる。

ここで、1回/分トルク変動するとは、1分間トルクを計測し、トルクが平均値から一定以上、上振れまたは下振れすることが1回あることを指す。ここで、平均値から一定以上の範囲とは、トルク変動の変化率で規定した範囲を指す。具体的には、1分間に、トルク変動の変化率が0.1%を超え、かつ10%を超えない範囲でトルクが変動した回数を計測することで、スクリーのトルク変動回数を求めることができる。

[0036] なお、このようなトルクの変動はスクリーを回転させるモーターの供給電力を変動させることで達成できる。モーターの供給電力を変動は、モーターに供給する電流値を増減させることで達成できる。例えばコンピューター制御によりモーターへの供給電流値を定期的あるいはランダムに増減させることで達成できる。

[0037] (環状カルボジイミド化合物)

本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、環状カルボジイミド化合物を含有する。環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物は、環状封止剤として機能する。

環状カルボジイミド化合物は、国際公開 2011/093478 号パンフレットに記載された方法によって調製することができる。

[0038] 本発明で使用する環状カルボジイミド化合物は、環状構造を有する。環状カルボジイミド化合物は、環状構造を複数有していてもよい。環状構造は、カルボジイミド基 ($-N=C=N-$) を 1 個有しその第一窒素と第二窒素とが結合基により結合されている。一つの環状構造中には、1 個のカルボジイミド基のみを有するが、例えば、スピロ環など、分子中に複数の環状構造を有する場合にはスピロ原子に結合するそれぞれの環状構造中に 1 個のカルボジイミド基を有していれば、化合物として複数のカルボジイミド基を有していても良い。環状構造中の原子数は、好ましくは 8~50、より好ましくは 10~30、さらに好ましくは 10~20、特に好ましくは 10~15 である。

[0039] ここで、環状構造中の原子数とは、環構造を直接構成する原子の数を意味し、例えば、8 員環であれば 8、50 員環であれば 50 である。環状構造中の原子数が 8 より小さいと、環状カルボジイミド化合物の安定性が低下して、保管、使用が困難となる場合があるためである。また反応性の観点よりは環員数の上限値に関しては特別の制限はないが、50 を超える原子数の環状カルボジイミド化合物は合成上困難となり、コストが大きく上昇する場合が発生するためである。かかる観点より環状構造中の原子数は好ましくは、10~30、より好ましくは 10~20、特に好ましくは 10~15 の範囲が選択される。

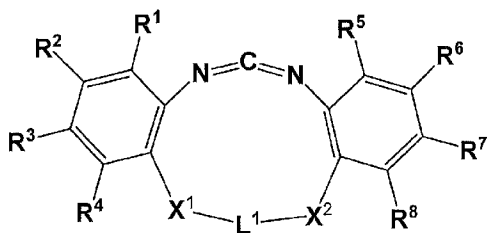
[0040] 環状カルボジイミド化合物としては、下記一般式 (O-1) または一般式 (O-2) で表される環状カルボジイミド化合物を用いることが好ましい。

以下、本発明の環状カルボジイミド化合物の好ましい構造について、下記一般式 (O-1) と一般式 (O-2) の順に説明する。

[0041] まず、一般式 (O-1) で表される環状カルボジイミド化合物について説明する。

[化11]

一般式 (O-1)



[0042] 一般式 (O-1) 中、 R^1 および R^5 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^2 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^1 は2価の連結基を表す。

[0043] 上記一般式 (O-1) 中、 R^1 および R^5 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、アルキル基またはアリール基を表すことが好ましく、2級もしくは3級アルキル基またはアリール基を表すことがポリエステルの末端に連結したイソシアエネートとポリエステルの水酸基末端の反応を抑制し、増粘を抑制する観点からより好ましく、2級アルキル基を表すことが特に好ましい。

[0044] R^1 および R^5 が表すアルキル基は、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルキル基であることが特に好ましい。 R^1 および R^5 が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよいが、分枝または環状であることが、ポリエステルの末端に連結したイソシアエネートとポリエステルの水酸基末端の反応を抑制し、増粘を抑制する観点から好ましい。 R^1 および R^5 が表すアルキル基は2級または3級アルキル基であることが好ましく、2級アルキル基であることがより好ましい。 R^1 および R^5 が表すアルキル基は、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*sec*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチ

ル基、*i s o*ーブチル基、*n*ーペンチル基、*s e c*ーペンチル基、*i s o*ーペンチル基、*n*ーヘキシル基、*s e c*ーヘキシル基、*i s o*ーヘキシル基、シクロヘキシル基、などを挙げることができ、その中でも*i s o*ープロピル基、*t e r t*ーブチル基、*i s o*ーブチル基、*i s o*ーペンチル基、*i s o*ーヘキシル基、シクロヘキシル基が好ましく、*i s o*ープロピル基、シクロヘキシル基、*t e r t*ーブチル基がより好ましく、*i s o*ープロピル基およびシクロヘキシル基が特に好ましい。

R^1 および R^5 が表すアルキル基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。但し、 R^1 および R^5 が表すアルキル基は、カルボン酸との反応性の観点から、さらに置換基を有さないことが好ましい。

[0045] R^1 および R^5 が表すアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～12のアリール基であることがより好ましく、炭素数6のアリール基であることが特に好ましい。 R^1 および R^5 が表すアリール基は、 R^1 と R^2 が縮合または R^5 と R^6 が縮合して形成されたアリール基であってもよいが、 R^1 および R^5 は、それぞれ R^2 および R^6 と縮合して環を形成しないことが好ましい。 R^1 および R^5 が表すアリール基は、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基がより好ましい。

R^1 および R^5 が表すアリール基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。但し、 R^1 および R^5 が表すアリール基は、カルボン酸との反応性の観点から、さらに置換基を有さないことが好ましい。

[0046] R^1 および R^5 が表すアルコキシ基は、炭素数1～20のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～12のアルコキシ基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルコキシ基であることが特に好ましい。 R^1 および R^5 が表すアルコキシ基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよいが、分枝または環状であることが、ポリエステル末端に連結したイソシアエ

ネートとポリエステルの水酸基末端の反応を抑制し、増粘を抑制する観点から好ましい。R¹およびR⁵が表すアルコキシ基の好ましい例は、R¹およびR⁵が表すアルキル基の末端に－O－が連結した基を挙げることがあり、好ましい範囲も同様にR¹およびR⁵が表す好ましいアルキル基の末端に－O－が連結した基である。

R¹およびR⁵が表すアルコキシ基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。但し、R¹およびR⁵が表すアルコキシ基は、カルボン酸との反応性の観点から、さらに置換基を有さないことが好ましい。

[0047] R¹およびR⁵は、同じであっても異なってもよいが、コストの観点から同じであることが好ましい。

[0048] 上記一般式（O－1）中、R²～R⁴およびR⁶～R⁸は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表し、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基であることが好ましく、水素原子、炭素数1～6のアルキル基がより好ましく、水素原子が特に好ましい。

R²～R⁴およびR⁶～R⁸が表すアルキル基、アリール基またはアルコキシ基はさらに置換基を有していてもよく、該置換基としては特に制限されるものではない。

本発明の環状カルボジイミド化合物は、上記一般式（O－1）中、R²およびR⁶がともに水素原子であることが、R¹およびR⁵に嵩高い置換基を導入しやすい観点から好ましい。ここで、WO2010/071211号公報には、上記一般式（O－1）においてR²およびR⁶に相当する部位（カルボジイミド基に対してメタ位）にアルキル基やアリール基が置換した化合物が例示されているが、これらの化合物はポリエステルの末端に連結したイソシアネートとポリエステルの水酸基末端との反応を抑制することができない上、前記一般式（O－1）においてR²およびR⁶に相当する部位（カルボジイミド基に対してオルト位）に置換基を導入することが困難である。

[0049] 上記一般式 (O-1) 中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。このときに形成される環は特に制限はないが、芳香族環であることが好ましい。例えば、 $R^1 \sim R^4$ の2以上が互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $R^1 \sim R^4$ が置換しているベンゼン環とともに炭素数10以上のアリーレン基やヘテロアリーレン基を形成してもよい。このときに形成される炭素数10以上のアリーレン基としては、ナフタレンジイル基などの炭素数10～15の芳香族基が挙げられる。

同様に、例えば、 $R^5 \sim R^8$ の2以上が互いに結合して縮合環を形成してもよく、 $R^5 \sim R^8$ が置換しているベンゼン環とともに炭素数10以上のアリーレン基やヘテロアリーレン基を形成してもよく、そのときの好ましい範囲は $R^1 \sim R^4$ が置換しているベンゼン環とともに炭素数10以上のアリーレン基やヘテロアリーレン基を形成するときの好ましい範囲と同様である。

但し、本発明の環状カルボジイミド化合物は、上記一般式 (O-1) 中、 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成しないことが好ましい。

[0050] 上記一般式 (O-1) 中、 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ および $-CH_2-$ から選択される少なくとも1種を表し、その中でも $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ であることが好ましく、 $-O-$ 、 $-S-$ であることが合成容易性の観点からより好ましい。

[0051] 上記一般式 (O-1) 中、 L^1 は2価の連結基を表し、それぞれヘテロ原子ならびに置換基を含んでも良く、2価の炭素数1～20の脂肪族基、2価の炭素数3～20の脂環族基、2価の炭素数5～15の芳香族基、またはこれらの組み合わせであることが好ましく、2価の炭素数1～20の脂肪族基であることがより好ましい。

[0052] L^1 が表す2価の脂肪族基として、炭素数1～20のアルキレン基が挙げられる。炭素数1～20のアルキレン基として、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、ドデシレン基、ヘキサデシレン基な

どが挙げられ、メチレン基、エチレン基、プロピレン基がより好ましく、エチレン基が特に好ましい。これらの脂肪族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0053] L¹が表す2価の脂環族基として、炭素数3～20のシクロアルキレン基が挙げられる。炭素数3～20のシクロアルキレン基として、シクロプロピレン基、シクロブチレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロヘプチレン基、シクロオクチレン基、シクロノニレン基、シクロデシレン基、シクロドデシレン基、シクロヘキサデシレン基などが挙げられる。これらの脂環族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0054] L¹が表す2価の芳香族基として、ヘテロ原子を含んで複素環構造を持ってもよい、炭素数5～15のアリーレン基が挙げられる。炭素数5～15のアリーレン基として、フェニレン基、ナフタレンジイル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0055] 上記一般式(0-1)中、カルボジイミド基を含む環状構造中の原子数は、好ましくは8～50、より好ましくは10～30、さらに好ましくは10～20、特に好ましくは10～15である。

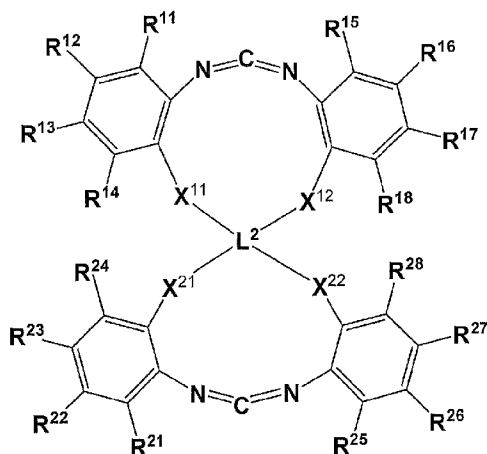
ここで、カルボジイミド基を含む環状構造中の原子数とは、カルボジイミド基を含む環状構造を直接構成する原子の数を意味し、例えば、8員環であれば8、50員環であれば50である。環状構造中の原子数が8より小さいと、環状カルボジイミド化合物の安定性が低下して、保管、使用が困難とな

る場合があるためである。また反応性の観点よりは環員数の上限値に関しては特別の制限はないが、50を超える原子数の環状カルボジイミド化合物は合成上困難となり、コストが大きく上昇する場合が発生するためである。かかる観点より前記一般式（O-1）中、環状構造中の原子数は好ましくは、10～30、より好ましくは10～20、特に好ましくは10～15の範囲が選択される。

[0056] 次に、前記一般式（O-2）で表される環状カルボジイミド化合物について説明する。

[化12]

一般式（O-2）



[0057] 一般式（O-2）中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^2 は4価の連結基を表す。

[0058] 上記一般式（O-2）中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} の好ましい範囲は、上記一般式（O-1）中の R^1 および R^5 の好ましい範囲と同様である。

R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} が表すアリール基は、 R^{11} と R^{12} が縮合、 R^{15} と R^{16} が縮合、 R^{21} と R^{22} が縮合または R^{25} と R^{26} が縮合して形成さ

れたアリール基であってもよいが、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ R^{12} 、 R^{16} 、 R^{22} および R^{26} と縮合して環を形成しないことが好ましい。

R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、同じであっても異なってもよいが、コストの観点から同じであることが好ましい。

[0059] 上記一般式 (O-2) 中、 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ の好ましい範囲は、上記一般式 (O-1) 中の $R^2 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^8$ の好ましい範囲と同様である。

$R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ 中、 R^{12} 、 R^{16} 、 R^{22} および R^{26} がともに水素原子であることが、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} に嵩高い置換基を導入しやすい観点から好ましい。

[0060] このようにカルボジイミド基の近傍に、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基のように嵩高い基を導入することで、カルボジイミド基とポリエステル末端カルボン酸が反応した後に生成するイソシアネート基とポリエステルの末端水酸基の反応を抑制できる。この結果、ポリエステルの高分子量化を抑制でき、上述のようなポリエステルの粘性増加による切り屑の発生を抑制できる。

[0061] 上記一般式 (O-2) 中、 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよく、好ましい環の範囲は上記一般式 (O-1) 中、 $R^1 \sim R^8$ が互いに結合して形成する環の範囲と同様である。

[0062] 上記一般式 (O-2) 中、 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} の好ましい範囲は、上記一般式 (O-1) 中の X^1 および X^2 の好ましい範囲と同様である。

[0063] 上記一般式 (O-2) 中、 L^2 は4価の連結基を表し、それぞれヘテロ原子ならびに置換基を含んでいてもよい、4価の炭素数1~20の脂肪族基、4価の炭素数3~20の脂環族基、4価の炭素数5~15の芳香族基、またはこれらの組み合わせであることが好ましく、4価の炭素数1~20の脂肪族基であることがより好ましい。

[0064] L^2 が表す4価の脂肪族基として、炭素数1~20のアルカンテトライル基などが挙げられる。炭素数1~20のアルカンテトライル基として、メタン

テトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基、ブタンテトライル基、ペンタンテトライル基、ヘキサンテトライル基、ヘプタンテトライル基、オクタンテトライル基、ノナンテトライル基、デカンテトライル基、ドデカンテトライル基、ヘキサデカンテトライル基などが挙げられ、メタンテトライル基、エタンテトライル基、プロパンテトライル基がより好ましく、エタンテトライル基が特に好ましい。これら脂肪族基は置換基を含んでもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0065] L^2 が表す4価の脂環族基として、脂環族基として、炭素数3～20のシクロアルカンテトライル基が挙げられる。炭素数3～20のシクロアルカンテトライル基として、シクロプロパンテトライル基、シクロブタンテトライル基、シクロペンタンテトライル基、シクロヘキサンテトライル基、シクロヘプタンテトライル基、シクロオクタンテトライル基、シクロノナンテトライル基、シクロデカンテトライル基、シクロドデカンテトライル基、シクロヘキサデカンテトライル基などが挙げられる。これら脂環族基は置換基を含んでもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリーレン基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0066] L^2 が表す4価の芳香族基として、ヘテロ原子を含んで複素環構造を持ってもよい、炭素数5～15のアレーンテトライル基が挙げられる。炭素数5～15のアレーンテトライル基（4価）として、ベンゼンテトライル基、ナフタレンテトライル基などが挙げられる。これらの芳香族基は置換されていてもよい。置換基として、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～15のアリール基、ハロゲン原子、ニトロ基、アミド基、ヒドロキシル基、エステル基、エーテル基、アルデヒド基などが挙げられる。

[0067] 上記一般式（O-2）中、4価の連結基である L^2 を介して、カルボジイミド基を含む環状構造が2つ含まれる。

上記一般式（O-2）中における各カルボジイミド基を含む環状構造中の原子数の好ましい範囲はそれぞれ、上記一般式（O-1）中におけるカルボジイミド基を含む環状構造中の原子数の好ましい範囲と同様である。

[0068] 本発明の環状カルボジイミド化合物は、分子内に2つ以上のカルボジイミド基の第一窒素と第二窒素とが連結基により結合した環構造を有さない芳香族カルボジイミドであること、すなわち本発明の環状カルボジイミド化合物は単環であり、上記一般式（O-1）で表されることが、増粘し難い観点から好ましい。

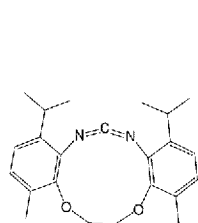
但し、揮散を抑制でき、製造時のイソシアネートガスの発生を抑制できる観点からは、本発明の環状カルボジイミド化合物は環状構造を複数有し、上記一般式（O-2）で表されることも好ましい。

[0069] 本発明に用いる環状カルボジイミド化合物の分子量が、400以上であると、揮散性が小さく、製造時のイソシアネートガスの発生を抑制できるため好ましい。また、環状カルボジイミド化合物の分子量の上限は本発明の効果を損なわない限り特に限定はないが、カルボン酸との反応性の観点から、1500以下が好ましい。

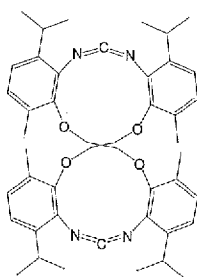
本発明に用いる環状カルボジイミド化合物の分子量は、500～1200であることがより好ましい。

[0070] 上記一般式（O-1）または一般式（O-2）で表されることを特徴とする環状カルボジイミド化合物の具体例、すなわち本発明の環状カルボジイミド化合物の具体例としては、以下の化合物が挙げられる。但し、本発明は以下の具体例により限定されるものではない。

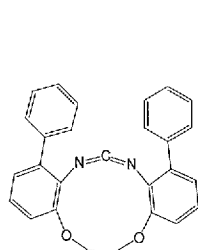
[化13]



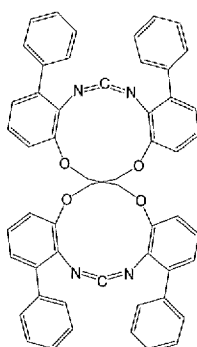
化合物 1



化合物 2

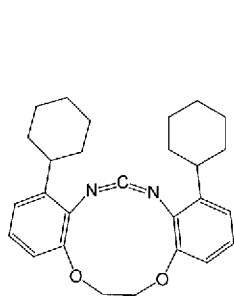


化合物 3

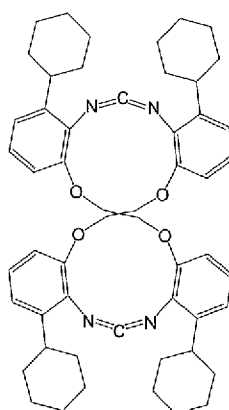


化合物 4

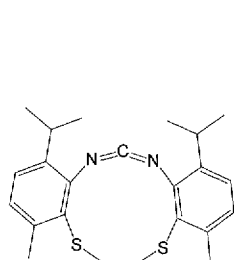
[化14]



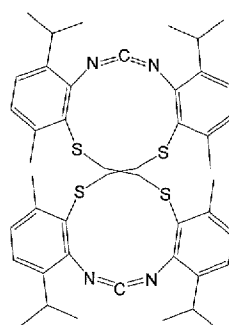
化合物 5



化合物 6



化合物 7



化合物 8

[0071] 本発明の環状カルボジイミド化合物は、芳香環に隣接して $-N=C=N-$ で表される構造（カルボジイミド基）を少なくとも1つ有する化合物であり、例えば、適当な触媒の存在下に、有機イソシアネートを加熱し、脱炭酸反応で製造できる。また、本発明の環状カルボジイミド化合物は、特開2011-256337号公報に記載の方法などを参考にして合成することができる。

本発明の環状カルボジイミド化合物を合成するにあたり、カルボジイミド基の第一窒素と第二窒素に隣接するアリーレン基のオルト位に特定の嵩高い置換基を導入する方法としては特に制限はないが、例えば既知の方法でアルキルベンゼンをニトロ化することで、アルキル基が置換されたニトロベンゼンを合成することができ、それを元にWO2011/158958に記載の方法で環状カルボジイミドを合成することができる。

[0072] 環状カルボジイミド化合物は、芳香族ポリエステルに対して、0.1～5質量%含有されていることが好ましく、0.2～3質量%含有されていることがより好ましく、0.3～2質量%含有されていることがさらに好ましい。環状カルボジイミド化合物の含有率を上記範囲内とすることにより、ポリエステルフィルムの粘度を適切な範囲内とすることができ、裁断時に、裁断屑の発生を抑制することができる。

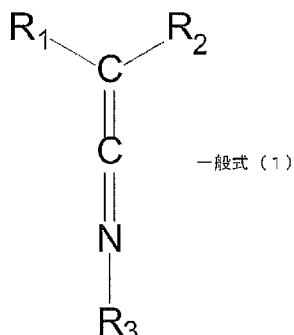
[0073] （ケテンイミン化合物）

本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、ケテンイミン化合物を含有する。ケテンイミン化合物は単独で用いても良く、上記環状カルボジイミド化合物と併用しても良い。

ケテンイミン化合物としては、下記一般式（1）で表されるケテンイミン化合物を用いることが好ましい。以下、下記一般式（1）で表されるケテンイミン化合物について説明する。

[0074]

[化15]



[0075] ここで、一般式(1)中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオシカルボニル基を表し、 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。

[0076] ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は320以上であることが好ましい。すなわち、上記一般式(1)では、 $R_1-C(=C)-R_2$ 基の分子量は320以上であることが好ましい。

[0077] R_1 および R_2 で表されるアルキル基は、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましい。 R_1 および R_2 が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R_1 および R_2 が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*iso*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*iso*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*iso*-ブチル基、シクロヘキシル基とすることがより好ましい。

R_1 および R_2 が表すアルキル基はさらに置換基を有していてもよい。ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されることはなく、上記の置換基を同様に例示することができる。なお

、 R_1 および R_2 が表すアルキル基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0078] R_1 および R_2 で表されるアリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～12のアリール基であることがより好ましい。 R_1 および R_2 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。

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

R_1 および R_2 が表すアリール基またはヘテロアリール基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、 R_1 および R_2 が表すアリール基またはヘテロアリール基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0079] R_1 および R_2 で表されるアルコキシ基は、炭素数1～20のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数1～12のアルコキシ基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルコキシ基であることが特に好ましい。 R_1 および R_2 が表すアルコキシ基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R_1 および R_2 が表すアルコキシ基の好ましい例としては、 R_1 および R_2 が表すアルキル基の末端に—O—が連結した基を挙げるができる。 R_1 および R_2 が表すアルコキシ基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、 R_1 および R_2 が表すアルコキシ基の炭素数は、置換基を含まな

い炭素数を示す。

[0080] R_1 および R_2 で表されるアルコキシカルボニル基は、炭素数2～20のアルコキシカルボニル基であることが好ましく、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基であることが特に好ましい。 R_1 および R_2 が表すアルコキシカルボニル基のアルコキシ部としては、上述したアルコキシ基の例を挙げることができる。

[0081] R_1 および R_2 で表されるアミノカルボニル基は、炭素数1～20のアルキルアミノカルボニル基、炭素数6～20のアリールアミノカルボニル基であることが好ましい。アルキルアミノカルボニル基のアルキルアミノ部の好ましい例としては、 R_1 および R_2 が表すアルキル基の末端に—NH—が連結した基を挙げることができる。 R_1 および R_2 が表すアルキルアミノカルボニル基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。

炭素数6～20のアリールアミノカルボニル基のアリールアミノ部の好ましい例としては、 R_1 および R_2 が表すアリール基の末端に—NH—が連結した基を挙げることができる。 R_1 および R_2 が表すアリールアミノカルボニル基のアリール部としては、上述したアリール基またはヘテロアリール基の例を挙げることができる。 R_1 および R_2 が表すアリールアミノカルボニル基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、 R_1 および R_2 が表すアルキルアミノカルボニル基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0082] R_1 および R_2 で表されるアリールオキシ基は、炭素数6～20のアリールオキシ基であることが好ましく、炭素数6～12のアリールオキシ基であることがより好ましい。 R_1 および R_2 が表すアリールオキシ基のアリール部としては、上述したアリール基またはヘテロアリール基の例を挙げることができる。

[0083] R_1 および R_2 で表されるアシル基は、炭素数2～20のアシル基であることが好ましく、炭素数2～12のアシル基であることがより好ましく、炭素数2～6のアシル基であることが特に好ましい。 R_1 および R_2 が表すアシル基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。なお、 R_1 および R_2 が表すアシル基の炭素数は、置換基を含まない炭素数を示す。

[0084] R_1 および R_2 で表されるアリールオキシカルボニル基は、炭素数7～20のアリールオキシカルボニル基であることが好ましく、炭素数7～12のアリールオキシカルボニル基であることがより好ましい。 R_1 および R_2 が表すアリールオキシカルボニル基のアリール部としては、上述したアリール基またはヘテロアリール基の例を挙げることができる。

[0085] R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。アルキル基は、炭素数1～20のアルキル基であることが好ましく、炭素数1～12のアルキル基であることがより好ましい。 R_3 が表すアルキル基は直鎖であっても分枝であっても環状であってもよい。 R_3 が表すアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*sec*-ペンチル基、*i*s*o*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*sec*-ヘキシル基、*i*s*o*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、などを挙げることができる。中でもメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*s*o*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*s*o*-ブチル基、シクロヘキシル基とすることがより好ましい。

R_3 が表すアルキル基はさらに置換基を有していてもよい。ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されることはなく、上記の置換基を同様に例示することができる。

アリール基は、炭素数6～20のアリール基であることが好ましく、炭素数6～12のアリール基であることがより好ましい。 R_3 が表すアリール基としては、フェニル基、ナフチル基などを挙げることができ、その中でもフェニル基が特に好ましい。

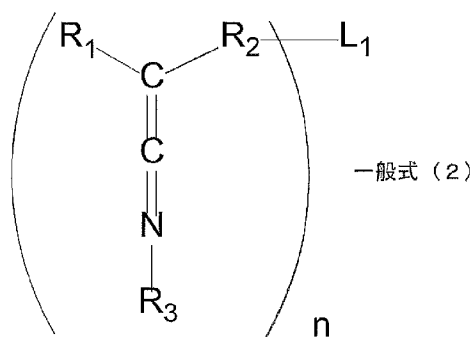
[0086] アリール基にはヘテロアリール基が含まれるものとする。ヘテロアリール基とは、芳香族性を示す5員、6員又は7員の環又はその縮合環の環構成原子の少なくとも1つがヘテロ原子に置換されたものをいう。ヘテロアリール基としては、例えば、イミダゾリル基、ピリジル基、キノリル基、フリル基、チエニル基、ベンズオキサゾリル基、インドリル基、ベンズイミダゾリル基、ベンズチアゾリル基、カルバゾリル基、アゼピニル基を例示することができる。ヘテロアリール基に含まれるヘテロ原子は、酸素原子、硫黄原子、窒素原子であることが好ましく、中でも、酸素原子または窒素原子であることが好ましい。

R_3 が表すアリール基またはヘテロアリール基はさらに置換基を有していてもよく、ケテンイミン基とカルボキシル基との反応性を低下させない限り、置換基は特に制限されない。

[0087] なお、一般式(1)は、繰り返し単位を含んでいてもよい。この場合、 R_1 または R_3 の少なくとも一方が繰り返し単位であり、この繰り返し単位には、ケテンイミン部が含まれることが好ましい。

[0088] また、ケテンイミン化合物としては、下記一般式(2)で表されるケテンイミン化合物を用いることが好ましい。以下、下記一般式(2)で表されるケテンイミン化合物について説明する。

[0089] [化16]



[0090] ここで一般式(2)中、 R_1 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 は置換基として L_1 を有する

アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。 n は1～4の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。 $(R_1-C(=C)-R_2)-n-L_1$ 基の分子量は320以上であることが好ましい。

[0091] 一般式(2)中、 R_1 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0092] 一般式(2)中、 R_2 は、 n 価の連結基である L_1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基としては、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0093] 一般式(2)中、 R_3 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。

[0094] L_1 は n 価の連結基を表し、ここで、 n は1～4の整数を表す。中でも、 n は2～4であることが好ましい。

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

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

られる。

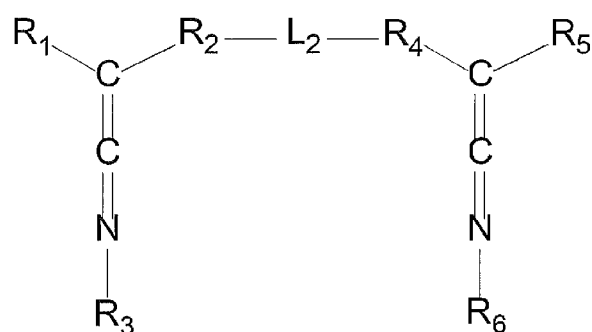
四価の連結基の具体例としては、例えば、例えば、二価の連結基の例として挙げた連結基のうち置換基を有するものから2つの水素原子を取り除いた基が挙げられる。

[0095] 本発明では、 n を2～4とすることにより、ケテンイミン部を一分子中に2以上有する化合物とすることができ、より優れた末端封止効果を発揮することができる。また、ケテンイミン部を一分子中に2以上有する化合物とすることにより、ケテンイミン基当たりの分子量を低くすることができ、効率良くケテンイミン化合物とポリエステル末端カルボキシル基を反応させることができる。さらに、ケテンイミン部を一分子中に2以上有することにより、ケテンイミン化合物やケテン化合物が揮散することを抑制することができる。

[0096] 一般式(2)中、 n は3または4であることがより好ましい。 n を3または4とすることにより、ケテンイミン部を一分子中に3または4有する化合物とすることができ、より優れた末端封止効果を発揮することができる。また、 n を3または4とすることにより、一般式(2)中の R_1 または R_2 の置換基のモル分子量を小さくした場合であっても、ケテンイミン化合物の揮散を抑制することができる。

[0097] ケテンイミン化合物としては、下記一般式(3)で表されるケテンイミン化合物を用いることが好ましい。以下、下記一般式(3)で表されるケテンイミン化合物について説明する。

[0098] [化17]



一般式(3)

- [0099] 一般式(3)中、 R_1 および R_5 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 および R_4 は置換基として L_2 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 および R_6 はアルキル基またはアリール基を表す。 L_2 は単結合または二価の連結基を表す。 $R_1-C(=C)-R_2-L_2-R_4-C(=C)-R_5$ 基の分子量は320以上であることが好ましい。
- [0100] 一般式(3)中、 R_1 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。また、 R_5 は、一般式(1)における R_1 と同意であり、好ましい範囲も同様である。
- [0101] 一般式(3)中、 R_2 は、一般式(2)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。また、 R_4 は、一般式(2)における R_2 と同意であり、好ましい範囲も同様である。
- [0102] 一般式(3)中、 R_3 は、一般式(1)におけるそれと同意であり、好ましい範囲も同様である。また、 R_6 は、一般式(1)における R_3 と同意であり、好ましい範囲も同様である。
- [0103] 一般式(3)中、 L_2 は、単結合または二価の連結基を表す。二価の連結基の具体例としては、一般式(2)の L_1 で例示した連結基を挙げることができる。
- [0104] 本発明では、ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は320以上であることが好ましい。ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量は320以上であれば良く、400以上であることが好ましく、500以上であることがさらに好ましい。また、一分子中のケテンイミン部の数に対するケテンイミン化合物のモル分子量(モル分子量/ケテンイミン部の数)は、1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、400以下であること

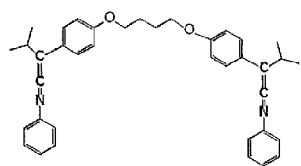
がさらに好ましい。本発明では、ケテンイミン化合物のケテンイミン部炭素上の置換基の分子量及びケテンイミン部の数に対するケテンイミン化合物のモル分子量を上記範囲内とすることにより、ケテンイミン化合物自体の揮散を抑制し、ポリエステル末端カルボキシル基を封止する際に生じるケテン化合物の揮散を抑制し、さらにポリエステルの末端カルボキシル基の封止を低添加量のケテンイミン化合物にて行うことができる。

[0105] 本発明のケテンイミン化合物は、ケテンイミン基を少なくとも1つ有する化合物であり、例えば、J. Am. Chem. Soc., 1953, 75 (3), pp 657-660記載の方法などを参考にして合成することができる。

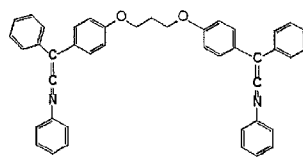
[0106] 下記に一般式(1)の好ましい具体例を示すが、本発明はこれに限定されない。

[0107]

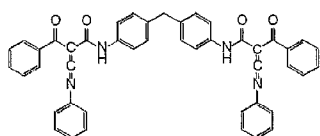
[化18]



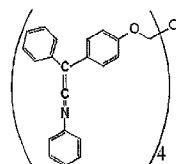
例示化合物(1)



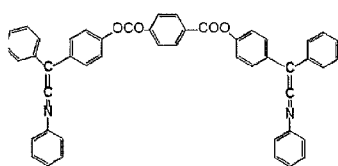
例示化合物(2)



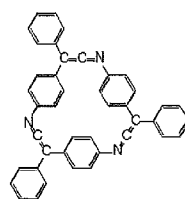
例示化合物(3)



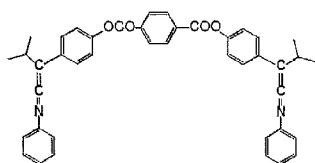
例示化合物(4)



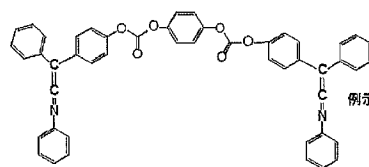
例示化合物(5)



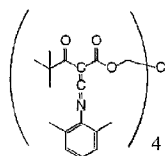
例示化合物(6)



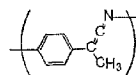
例示化合物(7)



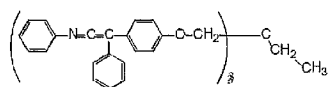
例示化合物(8)



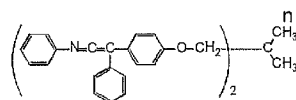
例示化合物(9)



例示化合物(10)

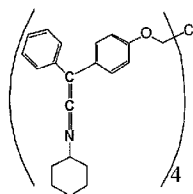


例示化合物(11)

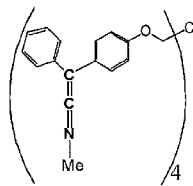


例示化合物(12)

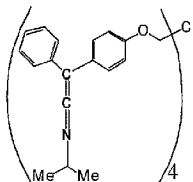
[化18-2]



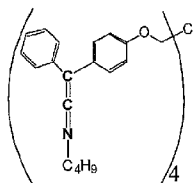
例示化合物(13)



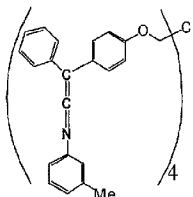
例示化合物(14)



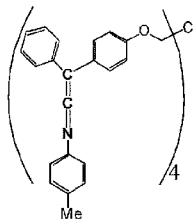
例示化合物(15)



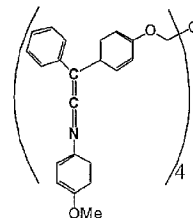
例示化合物(16)



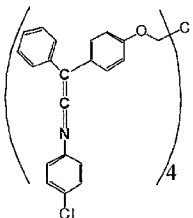
例示化合物(17)



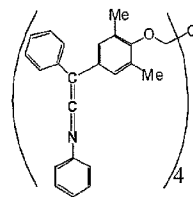
例示化合物(18)



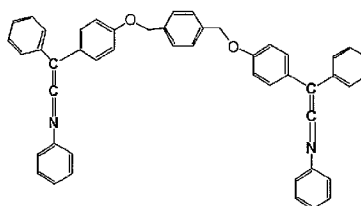
例示化合物(19)



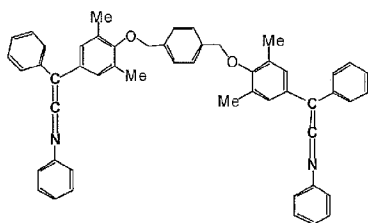
例示化合物(20)



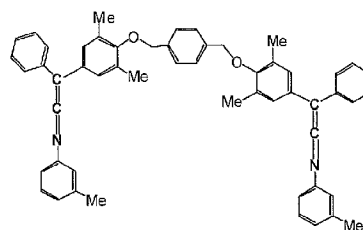
例示化合物(21)



例示化合物(22)

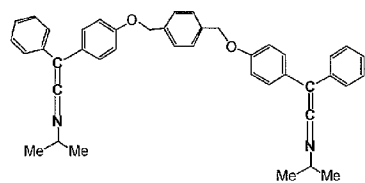


例示化合物(23)

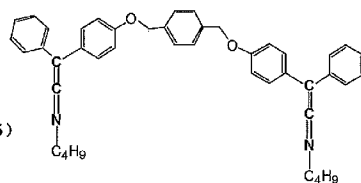


例示化合物(24)

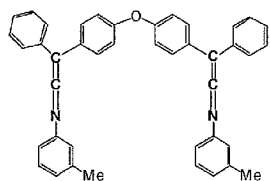
[化18-3]



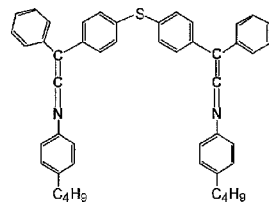
例示化合物(25)



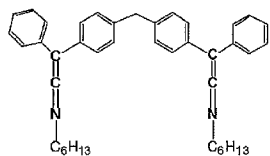
例示化合物(26)



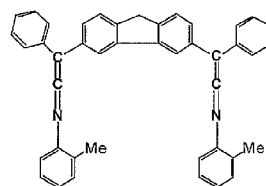
例示化合物(27)



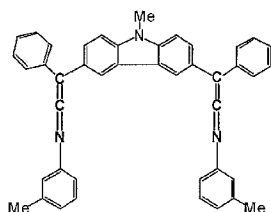
例示化合物(28)



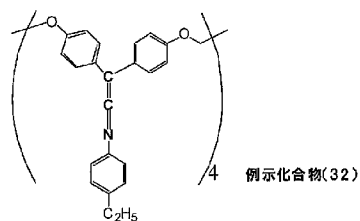
例示化合物(29)



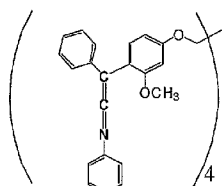
例示化合物(30)



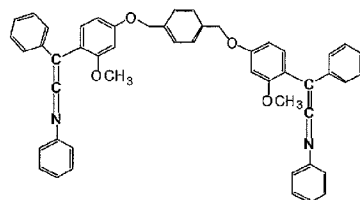
例示化合物(31)



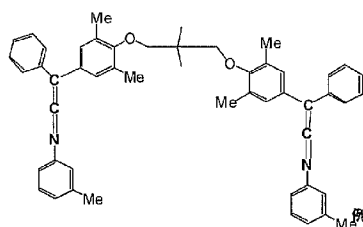
例示化合物(32)



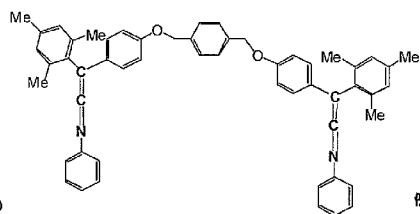
例示化合物(33)



例示化合物(34)



例示化合物(35)



例示化合物(36)

[0108] 上記例示化合物に示されているように、本発明では、ケテンイミン化合物は、3官能または4官能であることがより好ましい。これにより、末端封止効果をより高めることができ、ケテンイミン化合物やケテン化合物の揮散を

効果的に抑制することができる。また、例示化合物（６）のようにケテンイミン部を環骨格として環状構造を有する場合、 R_1 と R_3 は連結して環状構造を形成し、 R_3 は、環骨格のアルキレン基またはアリーレン基からなる。この場合、 R_1 はケテンイミン部を含む連結基を有する。

例示化合物（１０）は繰り返し数 n の繰り返し単位を示し、 n は３以上の整数を表す。例示化合物（１０）に示される左末端は水素原子であり、右末端はフェニル基である。

[0109] ケテンイミン化合物は、芳香族ポリエステルに対して、０．１～５質量％含有されていることが好ましく、０．２～３質量％含有されていることがより好ましく、０．３～２質量％含有されていることがさらに好ましい。ケテンイミン化合物の含有率を上記範囲内とすることにより、裁断時に、裁断層の発生を抑制することができる。

なお、ケテンイミン化合物と環状カルボジイミド化合物が併用される場合は、２種類の化合物の含有率の合計が、上記範囲内であることが好ましい。

[0110] （芳香族ポリエステルフィルム）

本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、芳香族ポリエステル樹脂、微粒子、環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物を含む。なお、環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物は、いずれか一方のみが含まれてもよく、両方が含まれてもよい。

[0111] 芳香族ポリエステルフィルム中の末端カルボキシル基含量（芳香族ポリエステルのカルボン酸価、以下、 AV ともいう）は、 $0 \sim 30 \text{ eq} / \text{ton}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \text{ eq} / \text{ton}$ 、さらに好ましくは $3 \sim 15 \text{ eq} / \text{ton}$ である。固有粘度（以下、 IV ともいう）は $0.6 \sim 1.2 \text{ dl} / \text{g}$ が好ましく、より好ましくは $0.65 \sim 1 \text{ dl} / \text{g}$ 、さらに好ましくは $0.7 \sim 0.85 \text{ dl} / \text{g}$ である。 AV および IV を上記範囲内とすることにより、サーモテスト中に加水分解が進行し低分子量化することを抑制でき、サーモテスト後の切り屑（裁断屑）の発生を抑制することができる。また、 IV を上記範囲内とすることにより、耐加水分解性に加えて膜均一性も高めるこ

とができる。A Vを上記範囲内とすることにより、耐熱性を高め、湿熱経時の強度の低下を抑制することができる。さらに、A Vを上記範囲内とすることにより、フィルムを積層した際に、層間の密着性を高めることができる。一方、I Vがこの範囲を超え分子量が増大しすぎると、分子間の絡み合いが大きくなり過ぎ破断伸度が低下し脆化し易い傾向となる。この場合、切り屑が発生し易くなり好ましくない。なお、これらのI V、A V値は芳香族ポリエステルフィルムでの測定値を指す。

[0112] 芳香族ポリエステルフィルムは、重合後に固相重合されることが好ましい。具体的には、重合した樹脂を乾燥、結晶化したあと、180～230℃、より好ましくは190～220℃、さらに好ましくは195～215℃で、5～50時間、より好ましくは10～40時間、さらに好ましくは15～35時間、不活性気流中（窒素等）あるいは真空中で熱処理する。これにより、上記範囲内のA V、I Vとすることができ、低A V、高I Vを達成することができる。

[0113] また、芳香族ポリエステルフィルムは、上述したような環状カルボジイミド化合物やケテンイミン化合物などの末端封止剤を添加することによっても、上記範囲内のA V、I Vを達成できる。末端封止剤は、芳香族ポリエステルの末端カルボン酸と反応することで、A Vを低下させる。さらに、カルボジイミド基またはケテンイミン基が末端カルボン酸と反応して、生成したイソシアネート基が他の芳香族ポリエステルの末端水酸基と反応することにより、I Vを高めることができる。なお、末端封止剤はマスターペレット作成時に添加してもよく、製膜工程での押出し工程で添加しても良い。

[0114] 本発明の芳香族ポリエステルフィルムの分子量は、耐熱性や粘度の観点から、重量平均分子量（M_w）35000～125000であることが好ましく、50000～90000であることがより好ましく、60000～80000であることが特に好ましい。重量平均分子量は、ヘキサフルオロイソプロパノールを溶媒として用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によって測定したポリメチルメタクリレート（PMMA）換算の

値を用いることができる。

[0115] 本発明の芳香族ポリエステルフィルムの厚みは、用途によって異なるが、太陽電池モジュール用バックシートの部材として用いる場合には、 $25 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $120 \sim 300 \mu\text{m}$ であることがより好ましい。厚みを上記下限値以上とすることにより、十分な力学強度が得られ、上記上限値以下とすることにより、コスト上のメリットが得られる。

[0116] 本発明の芳香族ポリエステルフィルムは延伸されていることが好ましく、二軸延伸されていることがさらに好ましく、平面二軸延伸されていることがチューブラーなどの延伸と比較して特に好ましく、逐次二軸延伸されていることがより特に好ましい。本発明のポリエステルフィルムの縦（MD）配向度、及び、横（TD）配向度は、それぞれ 0.14 以上であることが好ましく、 0.155 以上が更に好ましく、 0.16 以上が特に好ましい。各配向度が上記下限値以上であると、非晶鎖の拘束性が向上し（運動性が低下）、耐加水分解性が向上する。MD及びTD配向度は、アップの屈折率計を用い、光源としては単色光ナトリウムD線を用い、マウント液としてはヨウ化メチレンを用いて 25°C 雰囲気中で二軸配向フィルムのx、y、z方向の屈折率を測定し、MD配向度： $\Delta n(x-z)$ 、TD： $\Delta n(y-z)$ から算出することができる。

[0117] （積層フィルム）

本発明は、上述した微粒子と環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物を含有した芳香族ポリエステルフィルムを少なくとも1層含み、複数の層が積層された積層フィルムに関するものである。積層されるフィルム数は、 $2 \sim 8$ 層であることが好ましく、 $2 \sim 5$ 層であることがより好ましく、 $2 \sim 3$ 層であることが好ましい。積層されるフィルムには、上述した芳香族ポリエステルフィルムが少なくとも1層含まれていればよいが、より好ましくは微粒子含有量が異なる層を積層することがより好ましい。このように、積層構造とすることにより、光の反射率をより効果的に高めることができる。さらに、微粒子含有量が異なる層を積層することで、隣接する層間の

熱膨張係数を異なるものとすることができる。これにより、積層フィルムの各層に僅かながら湾曲（反り）が発生することになる。この積層フィルムに発生した湾曲は、裁断時の衝撃を吸収する働きするため、裁断屑が発生することを効果的に抑制することができる。

積層フィルムに積層される層の数を上記下限値以上とすることにより、積層フィルムの各層に湾曲が発生させることができる。また、積層数を上記上限値以下とすることにより、積層フィルムの膜厚と各層の膜厚を適切な範囲内に抑えることができる。

[0118] 積層フィルムにおいて最も厚い層の厚みの変動率は、1～10%、好ましくは1.5～8%。さらに好ましくは2～6%であることが好ましい。上記範囲内となるように厚みの変動を与えることで、層間の接触長を長くでき、層間の密着性を高めることができる。これにより、裁断時に層間が剥離し、そこから裁断屑が発生することを抑制できる。厚みの変動率は、上記範囲未満ではこの効果が発現できず切り屑が発生し易くなり、上記範囲を超えると層間の区別が付き難くなり、層間の熱膨張係数の差に由来する反りが発現しにくくなり裁断屑が増加する傾向になる。

なお、層の厚みは、MD、TD方向に断面をSEM観察し、各層の厚みを1cmごとに10点計測することによって求めることができる。10点計測の結果、最大値と最小値の差を平均値で割り百分率で表したものが、厚みの変動率となる。本発明では、厚みの変動率をMD、TDごとにもとめ、その平均値を算出している。

[0119] 積層フィルムを構成する各層は、共押出しにより形成される。共押出し機から押し出された樹脂（メルト）は、必要に応じて濾過機、ギアポンプに通され、積層用ダイに供給される。厚みの変動率は、積層用ダイ内部に1～10℃、好ましくは1.5～8℃、よりに好ましくは2～7℃の温度分布を付与することで形成することができる。上記範囲内で温度分布を付与することにより、層に厚みの変動率をつけることができる。これにより、より効果的に、裁断屑の発生を抑制することができる。

積層用ダイ内部で温度分布をつけると、メルトの流動性（粘弾性）が変化し、微妙な流動むらが形成される。ダイ中のメルトの流れは、各層の微妙な粘弾性のバランスにより成立しているため、この結果、層の厚みむらが形成される。

[0120] 積層用ダイ内部の温度分布は長手方向、幅方向の何れかで行っても良いが、より好ましくは両方に付与されることが好ましい。これにより、上記範囲内の層の厚みの変動率をより形成しやすくなる。

また、なお、温度分布を与える周期は、MD、TDとも1～30cmが好ましく、2～25cmがより好ましくは、3～20cmがさらに好ましい。この範囲未満では厚み変動のピッチが細かすぎる傾向となり、これを超えると厚み変動のピッチが大きすぎ、有効な「反り」を形成しにくくなる。

[0121] 積層用ダイ内部の温度分布を付与する方法としては、長手方向、幅方向に分割したヒーターを設け、これらの温度を制御する方法がある。また、ダイの温度を下げたい箇所に放冷板を取り付け冷却することで温度分布を付与することもできる。

[0122] （芳香族ポリエステルフィルムの製造方法）

本発明の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法は、芳香族ポリエステル樹脂と微粒子を混練し微粒子を高濃度に分散したマスターペレットを調製する工程と、マスターペレットと芳香族ポリエステルペレットを混合して押出した後、ダイから冷却ドラム上にキャストし製膜する工程を有する。マスターペレットを調製する工程または製膜する工程の少なくとも一方は、環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物を混合する工程を含む。マスターペレットを調製する工程は、芳香族ポリエステル樹脂と微粒子をスクリー回転トルクで混練する工程を含み、スクリー回転トルクには0.1～10%の変動が与えられる。

[0123] （マスターペレットを調製する工程）

マスターペレットの調製に用いる芳香族ポリエステル樹脂は、ジオールとジカルボン酸を常法に従い重縮合した後、ペレット状に加工することが好ま

しい。乾燥した微粒子、末端封止剤（環状カルボジイミド化合物またはケテンイミン化合物）、芳香族ポリエステルを混練し、高濃度に微粒子の分散したマスターペレットを作成する。

[0124] 乾燥は、微粒子、末端封止剤、芳香族ポリエステル樹脂等の組成物を真空中あるいは熱風中で乾燥し含水率を100ppm以下、より好ましくは80ppm以下、さらに好ましくは60ppm以下にすることによって行われる。この時の乾燥温度は80～200℃が好ましく、より好ましくは100～180℃、さらに好ましくは110～170℃である。乾燥時間は、上記含水率になるように適宜調整することができる。

[0125] 混練には、単軸押出し機、2軸押出し機、バンバリーミキサー、ブラベンダー等の各種混練機を使用できる。中でも2軸押出し機を用いるのが好ましい。混練温度はポリエステル樹脂の結晶融解温度（ T_m ）以上 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $T_m + 10 \sim T_m + 70^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_m + 20 \sim T_m + 60^\circ\text{C}$ である。混練雰囲気は、空气中、真空中、不活性気流中いずれでも良いが、より好ましくは真空中、不活性気流中である。混練時間は1～20分、より好ましくは2～18分、さらに好ましくは3～15分である。

[0126] 本発明では、混練には2軸押出し機を用いることが好ましい。図1は、本発明に係る芳香族ポリエステルフィルムの製造方法を実施する際に使用することができる2軸押出し機の構成例を概略的に示している。溶融押出し法によりポリエステルフィルムを製造する場合、一般的に用いられる押出機は大別して、単軸と多軸があり、多軸としては二軸押出機（2二軸スクリュウ押出機）が広く使用されている。

本発明では、供給口12及び押出機出口14を有するバレル10と、バレル10内で回転する2つのスクリュウ20A、20Bと、バレル10の周囲に配置され、該バレル10内の温度を制御する温度制御手段30を備えた2軸押出し機100を用いることができる。

バレル10には真空を引くためのベント16A、16Bが設けられていて

も良い。ベント 16 A, 16 B を複数箇所に設けることで、原料水分量等を制御することが可能となる。

[0127] バレル 10 内には、駆動モーター 21 によって回転する 2 つのスクリー 20 A、20 B が設けられている。大量生産の観点から、スクリーの径は好ましくは 140 mm 以上、より好ましくは 150 mm 以上であり、さらに好ましくは 160 ~ 200 mm である。

2 軸押し機 100 は、2 つのスクリー 20 A、20 B の噛み合い型と非噛み合い型に大別され、噛み合い型のほうが、非噛み合い型よりも混練効果が大きい。本発明では、噛み合い型と非噛み合い型のいずれのタイプでも良いが、原料樹脂を十分混練して溶融ムラを抑制する観点から、噛み合い型を用いることが好ましい。

また、2 つのスクリー 20 A、20 B の回転方向もそれぞれ同方向と異方向に分かれる。異方向回転スクリー 20 A、20 B は同方向回転型よりも混練効果が高く、同方向回転型は自己清掃効果を持っているため、押し機内の滞留防止には有効である。さらに軸方向も平行と斜交があり、強いせん断を付与する場合に用いられるコニカルタイプの形状もある。

[0128] 本発明で用いることができる 2 軸押し機 100 では、様々な形状のスクリーセグメントが用いられる。スクリー 20 A、20 B の形状としては、例えば、等ピッチの 1 条のらせん状フライト 22 が設けられたフルフライトスクリーが用いられる。スクリー 20 A、20 B には、図 1 に示すように、ベント 16 A、16 B 付近に、原料樹脂の溶融を促進する混練部 24 A、24 B を設けることができる。

[0129] 2 軸押し機 100 の後半では溶融樹脂を冷却するための温調ゾーン（冷却部）を設けても良い。温調ゾーン（冷却部）にピッチの短いスクリー 28 を設けることで、バレル 10 壁面の樹脂移動速度が高まり、温調効率を上げることができる。

[0130] この時、スクリー 20 A、20 B には、トルク変動を加えるのが好ましい。具体的には、スクリー 20 A、20 B の回転トルクに 0.1 ~ 10 %

、好ましくは0.2～5%、さらに好ましくは0.3～3%の変動を与えることが好ましい。

上記のようなスクリュウのトルク変動は、連続し常時付与しても良いが、1回／分～100回／分付与することが好ましく、3回／分～80回／分付与することがより好ましく、5回／分～60回／分付与することがさらに好ましい。なお、このようなトルクの変動はスクリュウを回転させるモーターの供給電力を変動させることで達成できる。押出し機のスクリュウ駆動モーターに供給する電流値を、コンピューター制御により変動させることによって、所望のスクリュウ回数、トルク変動率を得ることができる。

[0131] 混練した樹脂はストランド状に押出し、空气中あるいは水中で冷却、固化した後に裁断しペレット化する。

[0132] マスターペレット中の粒子、末端封止剤の添加剤濃度は、フィルムでの使用濃度の1.5～20倍が好ましく、より好ましくは2～15倍、さらに好ましくは3～10倍である。添加濃度を目的とする濃度よりも高くするのは、次工程の製膜工程で、芳香族ポリエステルペレットによって希釈されて目的濃度となるためである。

[0133] (製膜工程)

マスターペレットも、上記ポリエステル樹脂と同様に、含水率を100ppm以下、より好ましくは80ppm以下、さらに好ましくは60ppm以下になるように乾燥させる。得られたマスターペレットと芳香族ポリエステルペレットを混合し、単軸あるいは2軸の押出し機に投入し溶融押出しする。

[0134] 溶融温度はポリエステル樹脂の結晶融解温度 (T_m) 以上 $T_m + 80^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、より好ましくは $T_m + 10 \sim T_m + 70^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_m + 20 \sim T_m + 60^\circ\text{C}$ である。混練雰囲気は、空气中、真空中、不活性気流中いずれでも良いが、より好ましくは真空中、不活性気流中である。

[0135] 押出された溶融樹脂 (メルト) は、メルト配管を通し、ギアポンプ、濾過器を通すことが好ましい。濾過器の目開きは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ が好ましく、より

好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ である。またメルト配管中にスタチックミキサーを設け、樹脂と添加物の混合を促すことも好ましい。

[0136] 積層（共押出し）する場合は、樹脂の種類ごとに上記溶融押出しを行なう。積層する場合は、積層する層の組み合わせに特に限定はないが、例えば下記のような組合せを挙げることができる。

- 1) 微粒子層と透明層（微粒子、ボイドを含まない層）の組合せ
- 2) 微粒子層どうし濃度の異なる層の組合せ
- 3) 微粒子層とボイド層の組合せ
- 4) ボイド層と透明層の組合せ
- 5) ボイド層どうし濃度の異なる層の組合せ
- 6) 微粒子層とボイド層と透明層の組合せ

[0137] 積層数は2層から8層が好ましく、より好ましくは2層から5層、より好ましくは2層から3層である。複数層積層する場合、例えば、下記のような構成とすることができる。

- 1) 微粒子の多い層／微粒子の少ない層、
- 2) 微粒子層／透明層
- 3) 微粒子の多い層／透明層／微粒子の少ない層
- 4) 微粒子の多い層／微粒子の少ない層／透明層
- 5) 透明層／微粒子層／透明層
- 6) ボイドの多い層／ボイドの少ない層、
- 7) ボイド層／透明層
- 8) ボイドの多い層／透明層／ボイドの少ない層
- 9) ボイドの多い層／ボイドの少ない層／透明層
- 10) 透明層／ボイド層／透明層

[0138] 溶融樹脂（メルト）は、ダイを介して冷却ロール上に押し出され、キャストし固化する。このようにして得られたフィルムは、キャストフィルム（未延伸原反）となる。

層を積層する場合は、ダイとしては、マルチマニホールダイ、フィードブロックダイを用いることができる。ここで、積層用ダイ内部には $1 \sim 10^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $1.5 \sim 8^{\circ}\text{C}$ 、よりに好ましくは $2 \sim 7^{\circ}\text{C}$ の温度分布を付与することが好ましい。上記範囲内で温度分布を付与することにより、層に厚みの変動率をつけることができる。これにより、より効果的に、裁断屑の発生を抑制することができる。

なお、温度分布を与える周期は、MD、TDとも $1 \sim 30\text{ cm}$ が好ましく、 $2 \sim 25\text{ cm}$ がより好ましくは、 $3 \sim 20\text{ cm}$ がさらに好ましい。

[0139] 冷却ドラムの温度は $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 55^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ である。この時、メルトと冷却ドラムの密着を向上させ平面性を向上させるため、静電印加法、エアナイフ法、冷却ドラム上への水被覆等の等を用いることも好ましい。さらに冷却を効率的に行なうため、冷却ドラム上から冷風を吹きつけても良い。

[0140] (延伸工程)

原反は縦(MD)、横(TD)に少なくとも一回延伸されることが好ましい。縦、横に延伸する場合は、縦→横、横→縦のように逐次で行なってもよく、同時に2方向に延伸しても構わない。さらに、例えば縦→縦→横、縦→横→縦、縦→横→横のように多段で延伸することも好ましい。このような延伸の間に易接着層、静電防止層等の機能層を塗布しても良い。

[0141] 縦延伸は、通常2対以上のニップロールを設置、その間を加熱した原反を通して、出口側ニップロールの周速を入口側より速くすることで達成できる。この時、上記のように表裏に温度差を付与することが好ましい。

また、縦延伸の前に原反を予熱することが好ましい。予熱温度はポリエステルの $T_g - 50 \sim T_g + 30^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $T_g - 40 \sim T_g + 15^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g - 30 \sim T_g$ である。このような予熱は、加熱ロールと接触させてもよく、放射熱源(IRヒーター、ハロゲンヒーター等)を用いても良く、熱風を吹き込んでも良い。

縦延伸は $T_g - 10 \sim T_g + 50^{\circ}\text{C}$ で行なうのが好ましく、より好ましく

は $T \sim T_g + 40^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g + 10 \sim T_g + 35^\circ\text{C}$ で行なうのが好ましい。延伸倍率は2～5倍が好ましく、より好ましくは2.5～4.5倍、さらに好ましくは3～4倍である。

[0142] 縦延伸後、冷却するのが好ましく、 $T_g - 50 \sim T_g$ が好ましく、より好ましくは $T_g - 45 \sim T_g - 5^\circ\text{C}$ がより好ましくは、さらに好ましくは $T_g - 40 \sim T_g - 10^\circ\text{C}$ である。このような冷却は、冷却ロールに接触させても良く、冷風を吹き付けても良い。

[0143] 横延伸はテンターを用いて行なうのが好ましい。即ちポリエステルフィルムの両端をクリップで把持しながら熱処理ゾーンを搬送しながら、クリップを幅方向に拡げることで行うことができる。

好ましい延伸温度は $T_g \sim T_g + 100^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g + 10 \sim T_g + 80^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g + 20 \sim T_g + 70^\circ\text{C}$ である。延伸倍率は2～5.5倍が好ましく、より好ましくは2.5～5倍、さらに好ましくは3～4.5倍である。

[0144] 延伸工程においては、延伸処理後に、フィルムに熱処理後に、熱固定、緩和を行なうのが好ましい。

[0145] 熱固定とは、 $180 \sim 210^\circ\text{C}$ 程度（更に好ましくは、 $185 \sim 210^\circ\text{C}$ ）で1～60秒間（更に好ましくは2～30秒間）の熱処理をフィルムに施すことをいう。熱固定は、横延伸に引き続き、テンター内でチャックに把持した状態で行なうのが好ましく、この際チャック間隔は横延伸終了時の幅で行なっても、さらに拡げて、あるいは幅を縮めて行なっても良い。熱固定を施すことによって、微結晶を生成し、力学特性や耐久性を向上させることができる。

[0146] 熱固定に引き続き、緩和処理を行なうことが好ましい。熱緩和処理とは、フィルムに対して応力緩和のために熱を加えて、フィルムを収縮させる処理である。熱緩和処理は、緩和は縦、横少なくとも一方に行なうことが好ましく、緩和量は縦横とも1～15%（横延伸後の幅に対する割合）が好ましく、より好ましくは2～10%、さらに好ましくは3～8%である。緩和温度

は $T_g + 50 \sim T_g + 180^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $T_g + 60 \sim T_g + 150^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_g + 70 \sim T_g + 140^\circ\text{C}$ である。

[0147] 熱緩和は、ポリエステル融点を T_m とした場合、 $-100 \sim T_m - 10^\circ\text{C}$ で行なうのが好ましく、より好ましくは $T_m - 80 \sim T_m - 20^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $T_m - 70 \sim T_m - 35^\circ\text{C}$ である。これにより結晶の生成を促し、力学強度、熱収縮性が改善できる。さらに $T_m - 35^\circ\text{C}$ 以下の熱固定により耐加水分解性が向上する。これは加水分解が発生し易い非晶部の配向を崩さず緊張（束縛）を高めることで水との反応性を抑制するためである。

[0148] 横緩和はテンターのクリップの幅を縮めることで実施できる。また、縦緩和は、テンターの隣接するクリップ間隔を狭めることで実施できる。これは隣接するクリップ間をパンタグラフ状に連結し、このパンタグラフを縮めることで達成できる。また、テンターから取り出した後に、低張力で搬送しながら熱処理し緩和することもできる。張力はフィルムの断面積あたり $0 \sim 0.8 \text{ N/mm}^2$ が好ましく、より好ましくは $0 \sim 0.6 \text{ N/mm}^2$ 、さらに好ましくは $0 \sim 0.4 \text{ N/mm}^2$ である。 0 N/mm^2 は、搬送させる際2対以上のニップロールを設け、この間で（懸垂状に）弛ませることで実施できる。

[0149] （巻取り工程）

テンターから出てきたフィルムは、クリップで把持していた両端がトリミングされ、両端にナーリング加工（型押し加工）が施された後、巻き取られる。好ましい幅は $0.8 \sim 10 \text{ m}$ 、より好ましくは $1 \sim 6 \text{ m}$ 、さらに好ましくは $1.5 \sim 4 \text{ m}$ である。厚みは $30 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $40 \sim 280 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $45 \sim 260 \mu\text{m}$ である。このような厚みの調整は、押出し機の吐出量の調整、あるいは製膜速度の調整（冷却ロールの速度、これに連動する延伸速度等の調整）により達成できる。

[0150] 以上説明したように、上述の方法によって、本発明に係る芳香族ポリエステルフィルムを作製することができる。本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、後述するように太陽電池モジュールの保護シート（太陽電池モジュール

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

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

[0151] （太陽電池モジュール用バックシート）

本発明の太陽電池モジュール用バックシートは、上述した芳香族ポリエステルフィルムを含むことを特徴とする。本発明の芳香族ポリエステルフィルムを太陽電池モジュール用バックシートに用いると、裁断屑によってバックシートが剥落するという問題が少なくなり、特に湿熱経時後の層間の密着性を大きく改善することができる。

[0152] 本発明の太陽電池モジュール用バックシートには、例えば、一軸延伸後及び／又は二軸延伸後のポリエステルフィルムに下記の機能性層を塗設してもよい。塗設には、ロールコート法、ナイフエッジコート法、グラビアコート法、カーテンコート法等の公知の塗布技術を用いることができる。

また、これらの塗設前に表面処理（火炎処理、コロナ処理、プラズマ処理、紫外線処理等）を実施してもよい。さらに、粘着剤を用いて貼り合わせることも好ましい。

[0153] ＜易接着性層＞

本発明の太陽電池モジュールは、太陽電池素子が封止材で封止された電池側基板の該封止材と向き合う側に、易接着性層を有していることが好ましい。封止材（特にエチレン-酢酸ビニル共重合体）を含む被着物（例えば太陽電池素子が封止材で封止された電池側基板の封止材の表面）に対して接着性を示す易接着性層を設けることにより、バックシートと封止材との間を強固に接着することができる。具体的には、易接着性層は、特に封止材として用いられる EVA（エチレン-酢酸ビニル共重合体）との接着力が 10 N/cm 以上、好ましくは 20 N/cm 以上であることが好ましい。

さらに、易接着性層は、太陽電池モジュールの使用中にバックシートの剥

離が起こらないことが必要であり、そのために易接着性層は高い耐加水分解性を有することが望ましい。易接着層には、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン等のバインダーや、微粒子、架橋剤、添加剤を含有することができる。

[0154] 本発明における易接着性層の形成方法としては、易接着性を有するポリマーシートをポリエステルフィルムに貼合する方法や塗布による方法があるが、塗布による方法は、簡便でかつ均一性の高い薄膜での形成が可能である点で好ましい。塗布方法としては、例えば、グラビアコーターやバーコーターなどの公知の方法を利用することができる。塗布に用いる塗布液の溶媒としては、水でもよいし、トルエンやメチルエチルケトンのような有機溶媒でもよい。溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、2種類以上を混合して用いてもよい。

また、易接着性層を塗布により形成する場合は、熱処理後の乾燥ゾーンにおいて塗布層の乾燥と熱処理を兼ねることが好ましい。なお、後述する着色層やその他の機能性層を塗布により形成する場合も同様である。

[0155] 易接着性層の厚みには特に制限はないが、通常は0.05～8 μm が好ましく、より好ましくは0.1～5 μm の範囲である。易接着性層の厚みは、0.05 μm 以上であることで必要とする易接着性が得られやすく、8 μm 以下であることで面状をより良好に維持することができる。

また、本発明における易接着性層は、透明性を有していることが好ましい。

[0156] <着色層>

本発明のポリエステルフィルムには、着色層を設けることができる。着色層は、ポリエステルフィルムの表面に接触させて、あるいは他の層を介して配置される層であり、顔料やバインダーを用いて構成することができる。

[0157] 着色層の第一の機能は、入射光のうち太陽電池セルで発電に使われずにバックシートに到達した光を反射させて太陽電池セルに戻すことにより、太陽電池モジュールの発電効率を上げることにある。第二の機能は、太陽電池モ

ジュールをオモテ面側から見た場合の外観の装飾性を向上することにある。一般に太陽電池モジュールをオモテ面側から見ると、太陽電池セルの周囲にバックシートが見えており、バックシートに着色層を設けることにより装飾性を向上させることができる。

[0158] 顔料としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、群青、紺青、カーボンブラック等の無機顔料、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料が挙げられる。これら顔料のうち、入射する太陽光を反射する反射層として着色層を構成する観点からは、白色顔料が好ましい。白色顔料としては、例えば、酸化チタン、硫酸バリウム、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルクなどが好ましい。

[0159] 着色層に好適なバインダーとしては、例えば、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン等を用いることができる。バインダーは、耐久性の観点から、アクリル樹脂、ポリオレフィンが好ましい。また、アクリル樹脂として、アクリルとシリコーンとの複合樹脂も好ましい。好ましいバインダーの例として、以下のものが挙げられる。

前記ポリオレフィンの例としては、ケミパールS-120、同S-75N（ともに三井化学（株）製）などが挙げられる。前記アクリル樹脂の例としては、ジュリマーET-410、SEK-301（ともに日本純薬工業（株）製）などが挙げられる。前記アクリルとシリコーンとの複合樹脂の例としては、セラネートWSA1060、WSA1070（ともにDIC（株）製）、H7620、H7630、H7650（ともに旭化成ケミカルズ（株）製）等を挙げることができる。

[0160] 本発明における着色層には、バインダー及び顔料以外に、必要に応じて、さらに架橋剤、界面活性剤、フィラー等を添加してもよい。

[0161] <下塗り層>

本発明のポリエステルフィルムには、下塗り層を設けることができる。下

塗り層は、例えば、着色層が設けられるときには、着色層とポリエステルフィルムとの間に下塗り層を設けてもよい。下塗り層は、バインダー、架橋剤、界面活性剤等を用いて構成することができる。

[0162] 下塗り層中に含有するバインダーとしては、ポリエステル、ポリウレタン、アクリル樹脂、ポリオレフィン等が挙げられる。下塗り層には、バインダー以外にエポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジイミド系、オキサゾリン系等の架橋剤、アニオン系やノニオン系等の界面活性剤、シリカ等のフィラーなどを添加してもよい。

[0163] <防汚層（フッ素系樹脂層・ケイ素系樹脂層）>

本発明のポリエステルフィルムには、フッ素系樹脂層及びケイ素系（Si系）樹脂層の少なくとも一方を防汚層として設けることが好ましい。フッ素系樹脂層やSi系樹脂層を設けることで、ポリエステル表面の汚れ防止、耐候性向上が図れる。具体的には、特開2007-35694号公報、特開2008-28294号公報、WO2007/063698明細書に記載のフッ素樹脂系塗布層を有していることが好ましい。

また、テドラー（DuPont社製）等のフッ素系樹脂フィルムを張り合わせることも好ましい。

[0164] [太陽電池モジュール]

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

本発明の太陽電池モジュールは、太陽光の光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池素子を、太陽光が入射する透明性の基板と既述の本発明のポリエステルフィルム（太陽電池用バックシート）との間に配置して構成されている。基板とポリエステルフィルムとの間は、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体等の樹脂（いわゆる封止材）で封止して構成することができる。

[0165] 太陽電池モジュール、太陽電池セル、バックシート以外の部材については、例えば、「太陽光発電システム構成材料」（杉本栄一監修、（株）工業調

査会、2008年発行)に詳細に記載されている。

[0166] 透明性の基板は、太陽光が透過し得る光透過性を有していればよく、光を透過する基材から適宜選択することができる。発電効率の観点からは、光の透過率が高いものほど好ましく、このような基板として、例えば、ガラス基板、アクリル樹脂などの透明樹脂などを好適に用いることができる。

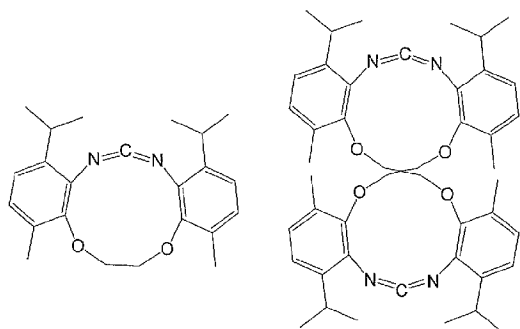
[0167] 太陽電池素子としては、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどのシリコン系、銅ーインジウムーガリウムーセレン、銅ーインジウムーセレン、カドミウムーテルル、ガリウムー砒素などのⅢーⅤ族やⅢーⅤⅠ族化合物半導体系など、各種公知の太陽電池素子を適用することができる。

実施例

[0168] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

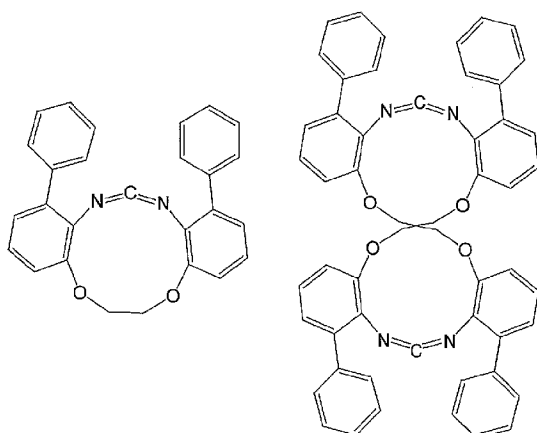
[0169] 以下の構造の本発明の一般式(0-1)または(0-2)で表される環状カルボジイミド化合物1~4を末端封止剤として、各実施例に用いた。

[化19]



化合物 1

化合物 2



化合物 3

化合物 4

[0170] 各実施例で使用した上記の化合物 1 ～ 4 は以下の方法によって合成した。

[0171] [合成例 1]

(化合物 1 の合成)

水 400 ml、濃塩酸 400 ml、硝酸ナトリウム 0.5 モル、硝酸ランタン 6 水和物 5 ミリモルを、攪拌装置を取り付けた反応装置に仕込み、カルバクロール 0.5 モルをエーテル 1 L に溶解した溶液を水冷下、1 時間かけて滴下した。その後、空冷下 2 時間反応させ、クロロホルム 1 L で 2 回抽出し十分に水洗した。得られた有機相を硫酸マグネシウムで脱水した後、濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーにて精製し、カルバクロールのオルトニトロ体を 202 g 得た。

次に上記で得られたニトロ体 (0.1 mol) と 1,2-ジブロモエタン (0.05 mol)、炭酸カリウム (0.3 mol)、N,N-ジメチルホ

ルムアミド200mlを攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN₂雰囲気下仕込み、130℃で12時間反応後、DMFを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン200mlに溶かし、水100mlで3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物A（ニトロ体）を得た。

次に中間生成物A（0.1mol）と5%パラジウムカーボン（Pd/C）（1g）、エタノール／ジクロロメタン（70／30）200mlを、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了する。Pd/Cを回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物B（アミン体）が得られた。

次に攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物B（0.025mol）とイミダゾール（0.2mol）、二硫化炭素（0.2mol）、アセトニトリル150mlを仕込む。この反応溶液の温度を80℃にし、15時間反応させる。得られたアセトニトリル溶液を濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製することで中間生成物C（チオウレア体）が得られた。

次に、攪拌装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物C（0.025mol）、塩化パラトルエンスルホン（0.1mol）、ピリジン50mlを仕込み攪拌する。25℃で3時間反応させた後、メタノール150mlを加え、さらに25℃で1時間攪拌する。その後クロロホルム500mlを加え、十分に水洗した。得られたクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで脱水し濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製することで目的の化合物を得た。構造はNMR、IRで確認した。

¹H-NMR (CDCl₃) δ (ppm) ; 1.22 (12H)、2.33 (6H)、3.41 (2H)、4.18 (4H)、6.94 (4H)

以上の反応により、化合物1を合成した。

[0172] [合成例2]

(化合物2の合成)

合成例1で得たニトロ体(0.1mol)とペンタエリスリトールテトラブロミド(0.025mol)、炭酸カリウム(0.3mol)、N,N-ジメチルホルムアミド200mlを攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN₂雰囲気下仕込み、130℃で12時間反応後、DMFを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン200mlに溶かし、水100mlで3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物A(ニトロ体)を得た。

次に中間生成物A(0.02mol)と5%パラジウムカーボン(Pd/C)(1g)、エタノール/ジクロロメタン(70/30)200mlを、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了する。Pd/Cを回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物B(アミン体)が得られた。

次に攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物B(0.015mol)とイミダゾール(0.2mol)、二硫化炭素(0.2mol)、アセトニトリル150mlを仕込む。この反応溶液の温度を100℃にし、15時間反応させる。反応後析出した固体をろ過回収し、洗浄することで中間生成物C(チオウレア体)が得られた。

次に、攪拌装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物C(0.01mol)、塩化パラトルエンスルホン(0.1mol)、ピリジン50mlを仕込み攪拌する。25℃で3時間反応させた後、メタノール150mlを加え、さらに25℃で1時間攪拌する。その後クロロホルム500mlを加え、十分に水洗した。得られたクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで脱水し濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製することで目的の化合物を得た。構造はNMR、IRで確認した。

以上の反応により、化合物2を合成した。

[0173] [合成例3]

(化合物3の合成)

3-ヒドロキシビフェニル171g (1.0mol) をニトロメタン1700ml に溶解し、氷浴で2℃に冷却した後、攪拌しながら発煙硝酸を34ml 滴下し、そのまま12時間攪拌した。200ml の水を加え、500ml のクロロホルムで反応性生物を抽出して塩酸水200ml、水100ml で洗浄した後、濃縮した。その後、カラムクロマトグラフィーにて生成し、2-ニトロ-3-ヒドロキシビフェニルを41g (0.3mol) 得た。

次に上記で得られたニトロ体 (0.1mol) と1,2-ジブromoエタン (0.05mol)、炭酸カリウム (0.3mol)、N,N-ジメチルホルムアミド200ml を攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN₂雰囲気下仕込み、130℃で12時間反応後、DMFを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン200ml に溶かし、水100ml で3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物A (ニトロ体) を得た。

次に中間生成物A (0.1mol) と5%パラジウムカーボン (Pd/C) (1g)、エタノール/ジクロロメタン (70/30) 200ml を、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了する。Pd/Cを回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物B (アミン体) が得られた。

次に攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物B (0.025mol) とイミダゾール (0.2mol)、二硫化炭素 (0.2mol)、アセトニトリル150ml を仕込む。この反応溶液の温度を80℃にし、15時間反応させる。得られたアセトニトリル溶液を濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製することで中間生成物C (チオウレア体) が得られた。

次に、攪拌装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物C (0.025mol)、塩化パラトルエンスルホン (0.1mol)、ピリジン

50 ml を仕込み攪拌する。25℃で3時間反応させた後、メタノール150 ml を加え、さらに25℃で1時間攪拌する。その後クロロホルム500 ml を加え、十分に水洗した。得られたクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで脱水し濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製することで目的の化合物を得た。構造はNMR、IRで確認した。

以上の反応により、化合物3を合成した。

[0174] [合成例4]

(化合物4の合成)

合成例3で得たニトロ体(0.1 mol)とペンタエリスリトールテトラブロミド(0.025 mol)、炭酸カリウム(0.3 mol)、N,N-ジメチルホルムアミド200 ml を攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置にN₂雰囲気下仕込み、130℃で12時間反応後、DMFを減圧により除去し、得られた固形物をジクロロメタン200 ml に溶かし、水100 ml で3回分液を行った。有機層を硫酸ナトリウム5 gで脱水し、ジクロロメタンを減圧により除去し、中間生成物A(ニトロ体)を得た。

次に中間生成物A(0.02 mol)と5%パラジウムカーボン(Pd/C)(1 g)、エタノール/ジクロロメタン(70/30)200 ml を、攪拌装置を設置した反応装置に仕込み、水素置換を5回行い、25℃で水素を常に供給した状態で反応させ、水素の減少がなくなったら反応を終了する。Pd/Cを回収し、混合溶媒を除去すると中間生成物B(アミン体)が得られた。

次に攪拌装置および加熱装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物B(0.015 mol)とイミダゾール(0.2 mol)、二硫化炭素(0.2 mol)、アセトニトリル150 ml を仕込む。この反応溶液の温度を100℃にし、15時間反応させる。反応後析出した固体をろ過回収し、洗浄することで中間生成物C(チオウレア体)が得られた。

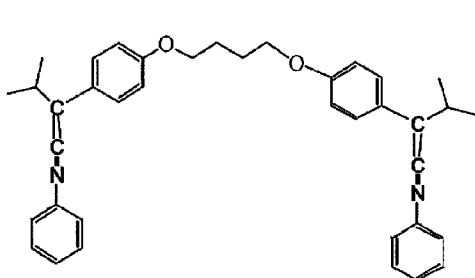
次に、攪拌装置を設置した反応装置に、N₂雰囲気下、中間生成物C(0.01 mol)、塩化パラトルエンスルホン(0.1 mol)、ピリジン5

0 m l を仕込み攪拌する。25℃で3時間反応させた後、メタノール150 m l を加え、さらに25℃で1時間攪拌する。その後クロロホルム500 m l を加え、十分に水洗した。得られたクロロホルム溶液を硫酸マグネシウムで脱水し濃縮後、カラムクロマトグラフィーで精製することで目的の化合物を得た。構造はNMR、IRで確認した。

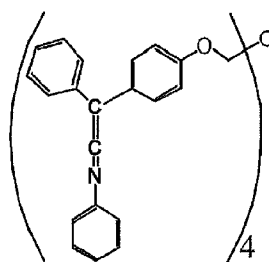
以上の反応により、化合物4を合成した。

[0175] 以下の構造の本発明の一般式(1)で表されるケテンイミン化合物を末端封止剤として、各実施例に用いた。

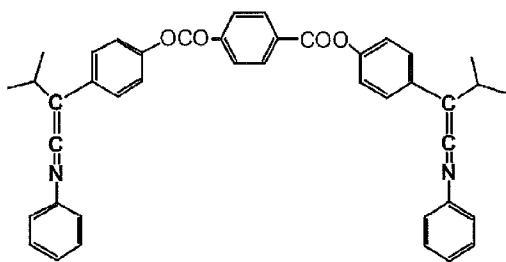
[化20]



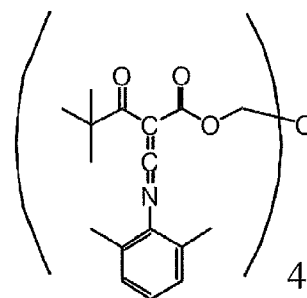
例示化合物(1)



例示化合物(4)



例示化合物(7)



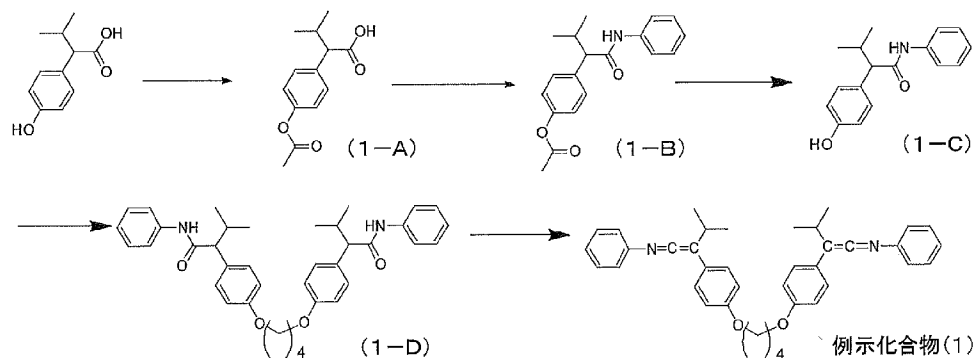
例示化合物(9)

[0176] 各実施例で使用した上記の例示化合物(1)(4)(7)(9)は以下の方法によって合成した。

[0177] [合成例5]

(例示化合物1の合成)

[化21]



[0178] 2-(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチル酪酸 2.9 g (15.0 mmol)、無水酢酸 37.5 mL を三口フラスコに仕込み、還流下で3時間攪拌した。TLCにて反応終了を確認した後、過剰の無水酢酸を減圧留去した。得られた固体を酢酸エチルに溶解させ、1 N塩酸水で分液洗浄を行った。溶媒を留去することで3.0 g (収率87.5%) の(1-A)を得た。構造はNMRで確認した。

[0179] (1-A) 17.1 g (72.4 mmol)、塩化チオニル 21.5 g (181 mmol)、トルエン 50 mL を三口フラスコに仕込み70℃で1時間攪拌した。TLCにて反応終了を確認したあと、過剰の塩化チオニルと溶媒を減圧留去した。続けてトルエン 50 mL を加え、生成物を溶解させた後、5℃に冷却し、アニリン 14.8 g (159 mmol)、トリエチルアミン 16.1 g (159 mmol) を同時にゆっくり滴下し、氷冷下で2時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、酢酸エチルに溶解させ、1 N塩酸水で分液洗浄を行った。溶媒を留去することで16.2 g の(1-B)を得た。(収率88%)

[0180] (1-B) 16.2 g (52 mmol)、ナトリウムメトキシド(28%メタノール溶液) 15.0 g、メタノール 50 mL を三口フラスコに仕込み、室温下で2時間攪拌した。TLCにて反応の終了を確認した後、酢酸エチルを加え、1 N塩酸水で分液洗浄を行った。溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒にて晶析させることで12.2 g の(1-C)を得た。(収率87%)

[0181] (1-C) 10.7 g (40 mmol)、炭酸カリウム 16.6 g (120 mmol)、DMF 70 mL を三口フラスコに仕込み、50℃で窒素下攪拌を行った。1,4-ジブロモブタン 4.31 g (20 mmol) 滴下し、系内温度を 110℃まで昇温し、24時間反応させた。反応後、酢酸エチルを加え、1 N 塩酸水、次に 1 N 炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和塩化ナトリウム水溶液で分液洗浄した。溶媒を減圧留去した後、2-プロパノール／ヘキサン混合溶媒にて晶析させることで 8.3 g の (1-D) を得た (収率 70%)。

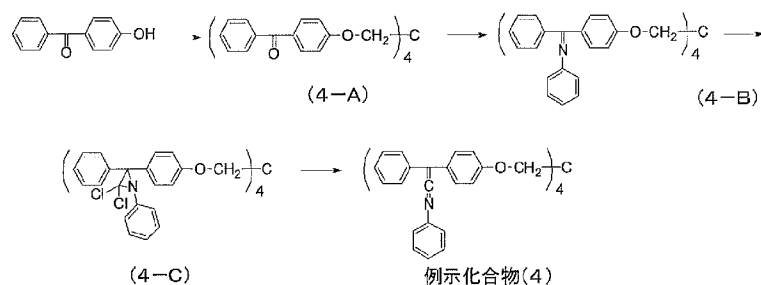
[0182] (1-D) 6.0 g (10.1 mmol)、トリフェニルホスフィン 6.9 g (26.3 mmol) トリエチルアミン 4.08 g (40.5 mmol)、四塩化炭素 3.12 g (20.2 mmol)、クロロホルム 210 mL を三口フラスコに仕込み、70℃で窒素下で8時間攪拌を行った。溶媒を減圧濃縮した後、ヘキサンで洗浄し、シリカゲルクロマトにて精製することで、2.5 g の例示化合物 (1) を得た。(収率：45%)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) δ (ppm) ; 1.2 (12H)、1.8-1.9 (4H)、2.9 (2H)、4.0 (4H)、6.9-7.0 (4H)、7.1 (4H)、7.2-7.5 (10H)

[0183] [合成例 6]

(例示化合物 4 の合成)

[化22]



[0184] ベンゾフェノン 15.1 g (76 mmol)、ペンタエリスリトールテトラブロミド 6.08 g (16 mmol)、炭酸カリウム 31.1 g (225 mmol)、DMF 130 mL を三口フラスコに仕込み、130℃で10

時間攪拌した。溶媒を減圧留去して得られた固体を、蒸留水で1回、エタノールで1回洗浄し、酢酸エチルで晶析して(4-A) 13.0 g 得た(収率95%)。構造はNMRで確認した。

[0185] (4-A) 10.9 g (12.7 mmol)、アニリン7.08 g (76.2 mmol)、DABCO 22.96 g (154.6 mmol)、クロロベンゼン390 ml を三口フラスコに仕込み125℃で1時間攪拌し、続けてテトラクロロタン9.9 g (51 mmol) 加えて4時間攪拌した。得られた反応液を減圧濾過、続けて濃縮し、得られた固体をエタノールで洗浄して(4-B) 13.5 g 得た(収率92%)。構造はNMRで確認した。

[0186] (4-B) 10.2 g (8.7 mmol)、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド6.0 g、クロロホルム90 ml を三口フラスコに仕込み、十分に攪拌しながら50%水酸化ナトリウム水溶液60 g を一気に加え、40~45℃で1時間攪拌した。純水120 ml、クロロホルム180 ml を加えて2回純水で洗浄し、溶媒を減圧留去し(4-C) を12.9 g (8.7 mmol) 得た(収率100%)。構造はNMRで確認した。

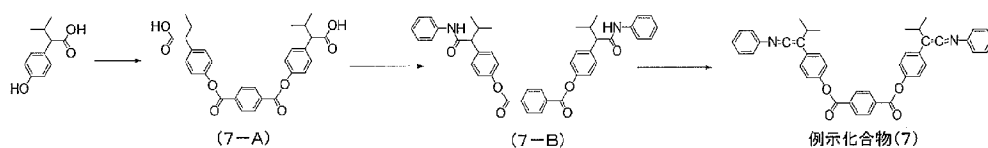
[0187] (4-C) 12.9 g (8.7 mmol)、ヨウ化ナトリウム39 g、アセトン210 ml をフラスコに仕込み、75℃で2時間還流した。3.5%チオ硫酸ナトリウム水溶液に反応溶液をゆっくり滴下し、1時間攪拌した後、減圧濾過して固体を得た。得られた固体をカラムクロマトグラフィーで精製し、例示化合物(4) を7.2 g (6.0 mmol) 得た(収率69%)。構造はNMRで確認した。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ (ppm) ; 4.32 (8H)、7.05 (8H)、7.20 (20H)、7.36 (20H)、7.45 (8H)

[0188] [合成例7]

(例示化合物7の合成)

[化23]



[0189] 2-(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチル酪酸 32.0 g (165 mmol)、1 N 水酸化ナトリウム水溶液 450 mL を三口フラスコに仕込み、室温下で攪拌した。テレフタロイルクロリド 16.9 g (83 mmol) のトルエン 100 mL 溶液を室温下で滴下した。滴下終了後、2 N 水酸化ナトリウム水溶液 450 mL を加えた。4 時間反応させた後、3 N 塩酸水 450 mL を加えて、系内の pH を 2 にし、固体を析出させた。有機層をろ過し、39.0 g の (7-A) を得た (収率 88%)。

[0190] (7-A) 16.0 g (30 mmol)、THF 180 mL を三口フラスコに仕込み、氷水化で攪拌しながら、メタンサルホン酸クロリド 4.61 mL (30 mmol)、ついで N, N-ジイソプロピルエチルアミン 11.5 mL (66 mmol) を滴下した。5 時間攪拌し、TLC にて反応終了を確認した後、アニリン 5.04 g (54 mmol) の THF 50 mL 溶液、N, N-ジイソプロピルエチルアミン 11.5 mL (66 mmol) を続けて滴下し、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン少量添加した。室温下で 3 時間攪拌し、TLC にて反応終了を確認した後、飽和塩化ナトリウム水溶液、1 N 塩酸水、飽和塩化ナトリウム水溶液、ついで水で分液洗浄した。溶媒留去後、酢酸エチルで再結晶を行い 11.7 g の (7-B) を得た (収率 60%)。

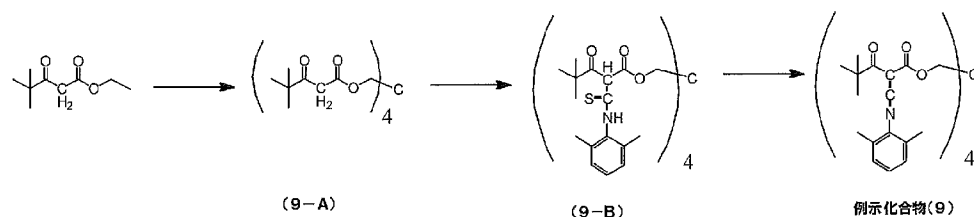
[0191] (7-B) 5.73 g (9.1 mmol)、トリフェニルホスフィン 6.18 g (23.7 mmol)、トリエチルアミン 3.68 g (36.4 mmol)、四塩化炭素 2.80 g (18.2 mmol)、クロロホルム 190 mL を三口フラスコに仕込み、70℃で窒素下で 8 時間攪拌を行った。溶媒を減圧濃縮した後、ヘキサンで洗浄を行うことで、3.7 g の例示化合物 (7) を得た (収率 83%)。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm) ; 0.6 (6H)、0.9 (6H)、2.1–2.3 (m、2H)、6.7 (4H)、6.9 (2H)、7.0–7.2 (4H)、7.2–7.3 (4H)、7.3–7.4 (4H)、7.7 (4H)

[0192] [合成例8]

(例示化合物9の合成)

[化24]



[0193] ピバロイルアセト酢酸エチル 17.2 g (0.1 mol)、ペンタエリスリトール 2.7 g (20 mmol)、パラトルエンスルホン酸 0.3 g (1.5 mmol) を窒素雰囲気下、180℃にて攪拌した。TLCにて原料の消失を確認した後、系の温度を室温まで下げ、酢酸エチルに溶解させた。水を加えて分液し、有機層を硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を減圧留去した。カラムクロマトグラフィーにて精製を行うことで、9.7 gの(9-A)を得た(収率76%)。

[0194] (9-A) 9.0 g (14 mmol)、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカー7-エン 9.2 ml (62 mmol) のテトラヒドロフラン 30 ml 溶液を氷冷却下、2,6-ジメチルフェニルチオイソシアネート 10.1 g (62 mmol) のテトラヒドロフラン 10 ml 溶液をゆっくりと滴下した。反応系の温度を室温まで昇温し、TLCにて原料の消失を確認した後、水／酢酸エチルを加えて分液した。有機層を食塩水、水にて洗浄した後、硫酸マグネシウムにて乾燥させた。溶媒を減圧留去し、カラムクロマトグラフィーにて精製を行うことで、16.5 gの(9-B)を得た。(収率91%)

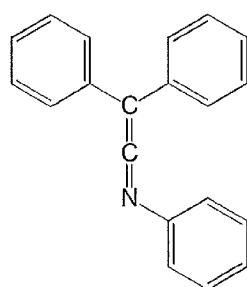
[0195] (9-B) 10.0 g (7.7 mmol) のクロロホルム 100 ml 溶液

に、氷冷下、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムクロライド2.0 g (11.8 mmol) のクロロホルム50 ml 溶液を添加し、トリエチルアミン4.3 ml (30.8 mmol) をゆっくりと滴下した。滴下終了後、攪拌しながら反応系の温度をゆっくりと室温まで昇温した。TLCにて原料の消失を確認した後、クロロホルム／水を加えて分液し、溶媒を減圧留去した。シリカゲルカラムクロマトにて精製を行うことで、5.6 g の例示化合物(9)を得た(収率63%)。

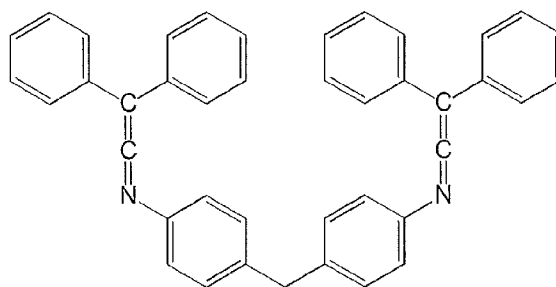
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 -d) δ (ppm) ; 1.3 (36H)、2.1 (24H)、4.2 (8H)、7.0–7.2 (12H)

[0196] さらに、ケテンイミン系の末端封止剤として、以下の化合物を実施例に用いた。なお、下記の例示化合物A及び例示化合物Bは米国特許3692745号公報の実施例に記載のmonoおよびbisで表される化合物である。

[化25]



例示化合物A



例示化合物B

[0197] (実施例1～37、比較例1～4)

(ポリエステル調製)

(1) PET

特開2011-165698号公報に記載の方法により、ポリエチレンテレフタレートのパリマーを得た。具体的には、エステル交換反応容器にジメチルテレフタレート100質量部、エチレングリコール61質量部、酢酸マグネシウム四水塩0.06質量部仕込み、150℃に加熱して熔融し攪拌した。反応容器内温度をゆっくりと235℃まで昇温しながら反応を進め、生成するメタノールを反応容器外へ留出させた。メタノールの留出が終

了したらトリメチルリン酸を0.02質量部添加した。トリメチルリン酸を添加した後、三酸化アンチモンを0.03質量部添加し、反応物を重合装置に移行した。ついで重合装置内の温度を235℃から290℃まで90分かけて昇温し、同時に装置内の圧力を大気圧から100Paまで90分かけて減圧した。重合装置内容物の攪拌トルクが所定の値に達したら装置内を窒素ガスで大気圧に戻して重合を終了した。重合装置下部のバルブを開いて重合装置内部を窒素ガスで加圧し、重合の完了したポリエチレンテレフタレートを手ラント状にして水中に吐出した。手ラントはカッターによってチップ化した。このようにして固有粘度 $IV=0.50$ 、 $AV=20$ のPETを得た。これをPET-Aとした。

[0198] (2) PEN

ナフタレン-2,6-ジカルボン酸ジメチル100部、およびエチレングリコール60部を、エステル交換触媒として酢酸マンガソ四水塩0.03部を使用し、150℃から238℃に徐々に昇温させながら120分間エステル交換反応を行なった。途中反応温度が170℃に達した時点で三酸化アンチモン0.024部を添加し、エステル交換反応終了後、リン酸トリメチル（エチレングリコール中で135℃、5時間0.11~0.16MPaの加圧下で加熱処理した溶液：リン酸トリメチル換算量で0.023部）を添加した。その後反応生成物を重合反応器に移し、290℃まで昇温し、27Pa以下の高真空下にて重縮合反応を行って、固有粘度が0.61dl/g、 $AV=18$ の、実質的に粒子を含有しない、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートを得た。これをPEN-Aと称する。

[0199] (ポリエステルの手相重合)

PET-A、PEN-Aを特開2009-182186号公報に従い手相重合を行なった。具体的には、得られたポリマー（PET-A、PEN-A）を155℃で3時間予備乾燥した後、窒素ガス雰囲気下で手相重合を行なった。手相重合温度は210℃で下記表1に記載の時間、手相重合した。なお、手相重合時間を長くすると IV は増加、 AV は減少し易く、手相重合温度を

上げることでAVは増加しIVは低下し易い。

[0200] 固相重合したPET、PEN（PET-B、PEN-B）、固相重合しないPET、PEN（PET-A、PEN-A／表1中の固相重合時間＝0のもの）を用い、下記のように微粒子を含むマスターペレットを作成した。また一部のペレットには末端封止剤も添加した。さらに、微粒子を含まないペレット（希釈ペレット）を配合し製膜した。また一部の希釈ペレットには末端封止剤を添加した。マスターペレット、希釈ペレットとも同一PEN、PET（固相重合時間のおなじもの）を使用した。

[0201]（芳香族ポリエステルと微粒子、末端封止剤を含むマスターペレットの製造）

PET（以降、PET-A、PET-Bの総称）、PEN（PEN-A、PEN-Bの総称）に、微粒子を80℃で24時間乾燥し含水率を30ppm以下とした後、2軸混練押出し機に投入し窒素気流中280℃で3分間混練した。この時の微粒子とポリエステルの組成、および2軸押出し機のスクリュウのトルク変動、微粒子の種類、添加量（対芳香族ポリエステル）は表1に示した。

[0202] <微粒子>

TiO₂-1：ルチル型二酸化酸価チタン（表面をアルミナ被覆、平均粒径0.2μm）

TiO₂-2：ルチル型二酸化酸価チタン（表面をアルミナとトリメチロールプロパンで被覆、平均粒径0.3μm）

BaSO₄-1：硫酸バリウム単体

BaSO₄-2：硫酸バリウムをシリカで被覆

なお、これらの粒径は後述の方法で製膜後、フィルムから微粒子を取り出し特開2009-263604に記載の方法で測定した。

[0203] また、一部のマスターペレットには下記から選んだ末端封止剤を表1記載の量だけ2軸混練押出し機に添加した。

環状カルボジイミド化合物

封止剤 A : 上記化学式に記載した化合物 1

封止剤 B : 上記化学式に記載した化合物 2

封止剤 C : 上記化学式に記載した化合物 3

封止剤 D : 上記化学式に記載した化合物 4

封止剤 E : WO 2 0 1 1 / 0 9 3 4 7 8、p 1 7 7 - 8 参考例 5 の化合物

封止剤 F : WO 2 0 1 1 / 0 9 3 4 7 8、p 1 7 8 - 1 8 0 参考例 6 の化合物

封止剤 G : スタビライザー 9 0 0 0 (ラシヒ社製)

なお、封止剤 E, F は WO 2 0 1 1 / 0 9 3 4 7 8 に準じて合成した。

[0204] これらの芳香族ポリエステル、微粒子、末端封止剤は、2 軸押出し機を用い混合し、2 8 0 ° C で、窒素気流中、3 分間行なった。混練後、ストランド状に水中に押出し冷却固化した後、直径 3 m m、長さ 5 m m に裁断しマスターペレットを得た。

[0205] 実施例 1 ~ 3 7 および比較例 1 ~ 4 で用いたマスターペレットの組成と、その作成条件を表 1 にまとめた。尚、MP 1 3 ~ MP 2 2 においては、末端封止剤をマスターペレットに添加していないが、これらは、製膜工程で、末端封止剤を添加している。

[0206]

[表1]

マスターペレットの名称	ポリエステル樹脂		カルボジイミド		微粒子			マスターペレットの作成条件	
	種類	固相重合時間(重合温度210°C)	種類	含有率(マスターペレット中)	種類	粒径	含有率(マスターペレット中)	スクリュ回転トルク変動	トルク変動回数
	—	hr	—	wt%		μm	wt%	%	回/分
MP-1	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	0	20
MP-2	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	0.1	20
MP-3	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	0.2	20
MP-4	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	1	20
MP-5	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	4	20
MP-6	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	10	20
MP-7	PET	20	封止剤B	7.5	TiO2-1	0.2	30	11	20
MP-8	PET	30	封止剤A	10	TiO2-2	0.3	40	2	1
MP-9	PET	30	封止剤A	10	TiO2-2	0.3	40	2	3
MP-10	PET	30	封止剤A	10	TiO2-2	0.3	40	2	40
MP-11	PET	30	封止剤A	10	TiO2-2	0.3	40	2	80
MP-12	PET	30	封止剤A	10	TiO2-2	0.3	40	2	100
MP-13	PET	0	封止剤D	0	TiO2-1	0.1	50	2.5	10
MP-14	PET	0	封止剤D	0	TiO2-2	1	50	2.5	10
MP-15	PET	0	封止剤D	0	BaSO4-1	1	50	2.5	10
MP-16	PET	0	封止剤D	0	BaSO4-1	5	50	2.5	10
MP-17	PET	0	封止剤D	0	BaSO4-2	10	50	2.5	10
MP-18	PET	0	封止剤C	0	TiO2-1	0.25	60	1.5	30
MP-19	PET	0	封止剤C	0	TiO2-1	0.25	60	1.5	30
MP-20	PET	0	封止剤C	0	TiO2-1	0.25	60	1.5	30
MP-21	PET	0	封止剤C	0	TiO2-1	0.25	60	1.5	30
MP-22	PET	0	封止剤C	0	TiO2-1	0.25	60	1.5	30
MP-23	PET	10	封止剤A	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-24	PET	10	封止剤B	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-25	PET	10	封止剤C	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-26	PET	10	封止剤D	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-27	PET	10	封止剤E	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-28	PET	10	封止剤F	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-29	PET	10	封止剤G	9.8	TiO2-1	0.25	70	2	50
MP-30	PET	20	封止剤B	10	TiO2-2	0.3	40	1	25
MP-31	PEN	20	封止剤B	10	TiO2-2	0.3	40	1	25
MP-32	PET	20	封止剤B	0	TiO2-1	0.2	30	1	20
MP-33	PET	20	封止剤D	0	BaSO4-1	1	50	2.5	10
MP-34	PET	0	封止剤F	0	BaSO4-1	0.7	50	0	0
MP-35	PET	0	封止剤F	0	BaSO4-1	0.7	16.7	1.5	30

[0207] (製膜)

上記マスターペレットに希釈用の芳香族ポリエステルペレットを混合し、表2の微粒子濃度（フィルム中の濃度）となるようにした。表2の本発明29～35では、一部のカルボジイミド化合物を希釈用の芳香族ポリエステルペレットに添加することにより、カルボジイミド化合物を製膜中に混合して

いる。

[0208] 押出しの前に80℃で12時間以上乾燥し含水率を30ppm以下にした後、2軸押出し機を用い、280℃で真空ベントを行ないながら混練した。これを、ギアポンプを通したあと20μmの目開きのフィルターでろ過した。

[0209] ろ過後にダイに通した。単層の場合はコートハンガーダイに、積層の場合はフィードブロックダイにとおした。

1m幅のダイに長手方向5cm間隔（ダイリップから3cmのところから上流側に3列）で3列×幅方向12等分した点（合計6点）にヒーターを設け、各々の温度を変えることでダイの温度分布を付与した。長手方向1列は交互に高温、低温を繰り返し、長手方向2列目は高温、中温、高温の繰り返し、長手方向3列目は高温、高温、低温の繰り返しになるように温度設定した。

ダイの温度分布は各ヒーターとヒーターの間の中間点の温度を接触式温度計で測定し、最高温度と最低温度の差を平均値で割り百等分して求め、表2に記載した。

ダイから30℃の冷却ドラム上に押出し固化した。この時室温の風を送り固化を促した。さらにダイから出たメルトと冷却ドラムの接触点近傍に静電印加を行なった。

[0210] （延伸）

上記で得た未延伸シートを8本の予熱ロール（直径300mmφ、ラップ角180度）を千鳥状に交互に通過させた。

[0211] 縦延伸したあと、PET系の水準は120℃、PEN系の水準は160℃で4倍にテンターを用い横延伸した。この後、いずれの水準も210℃で熱固定した後、190℃でMD、TDに3%ずつ緩和処理を行なった。この後、両端のチャック部をトリミングした後、ナーリングを付与し2000m巻き取った。この厚みは表2に記載した。

[0212] （評価方法）

微粒子の粒径

サンプルフィルムを900℃、空气中で2時間処理し、微粒子を取り出す。これを特開2009-263604の[0054]に記載の方法でパーティクルアナライザーを用いて測定した。

[0213] 微粒子の凝集率

サンプルフィルムをMD, TDに平行に断面観察した(SEMを用い5000倍で観察)。微粒子を任意に100個観察し、粒子間の最近接距離が0.3μm以下のものを凝集粒子とする。この個数を観察個数(100個)で割り百分率で示したものを「微粒子の凝集率」とした。これをMD断面、TD断面で測定し、その平均値を示した。

[0214] 積層フィルムの最も厚い層の厚み変動

サンプルフィルムを1cmごとに10点断面観察した(SEMを用い5000倍で観察)。各層の厚みを測定し、最も厚い層の各10点の厚み測定値の最大厚みと最小厚みの差を平均厚みで割り百分率で示した。この測定をMD、TDの断面で求め、平均値を厚み変動とした。

[0215] IV, AV

製膜後のフィルムに対し、下記手法でAV, IVを測定した。カルボキシル末端量AVは、Mauliceの方法によって、カルボキシル末端量を測定した。(文献 M. J. Maulice, F. Huizinga. Anal. Chim. Acta, 22363(1960))。

得られたこれらのポリエステルの固有粘度(IV)は、ポリエステルをオルトクロロフェノールに溶解し、25℃で測定した溶液粘度から、下式より固有粘度を得た。

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

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

[0216] 裁断時の切り屑

下記の手法により、裁断時の裁断屑を計測した。

- i) 刃角 60 度のトムソン刃を用い、25℃において、50 mm/分、線圧 5 kg/mm で掛け打ち抜いた。（刃角が鈍角であり、切断し難い条件であることにより切り屑を発生し易くしている。）
- ii) 最断面を 1 m 長にわたり黒紙で擦り、この上の切り屑の数を数え表 1 に記載した（サーモテスト前の切り屑の数）。
- iii) サーモテスト後の切り屑：上記切り屑の測定を、120℃100% rh 100 時間後に同様に裁断、切り屑計測し表 1 に記載した（サーモテスト後の切り屑／このサーモによりポリエステルが加水分解し低分子量化するため、より脆くなり切り屑が発生し易くなっている）。

[0217] 可視光反射率

特開 2011-25473 号に記載された反射率測定法に準じて、フィルムの可視光反射率を求めた。

[0218] 異臭

テンター出口でカルボジイミドの分解物特有に刺激臭があるか否かを、官能評価を行った。その結果を記載した。

[0219]

[表2]

	押出し				シナー	製膜フィルムの物性														
	マスターレ ット	積層	ダイ温度 分布	出口で の製膜 臭		加熱シート		微粒子				厚み・層構成			特性			裁断性・裁断屑		
						含有率 (フィルム 中)	凝集率	種類	粒径	含有率 (フィルム 中)	上・層構成 下：各層の厚み	最も厚い 層の厚み 変動	IV	AV	反射率 (550nm)	リ・モ前	リ・モ後			
																		wt%	%	μm
比較例1	MP-1	単層	0	なし	封止剤B	1	9	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	25	52			
本発明1	MP-2	単層	0	なし	封止剤B	1	10	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	9	18			
本発明2	MP-3	単層	0	なし	封止剤B	1	15	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	5	8			
本発明3	MP-4	単層	0	なし	封止剤B	1	30	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	0	2			
本発明4	MP-5	単層	0	なし	封止剤B	1	45	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	4	8			
本発明5	MP-6	単層	0	なし	封止剤B	1	50	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	8	17			
比較例2	MP-7	単層	0	なし	封止剤B	1	52	TiO2-1	0.2	4	100(単層)	0	0.85	5	92	24	54			
本発明6	MP-8	単層	0	なし	封止剤A	0.5	15	TiO2-2	0.3	2	50(単層)	0	0.8	7	84	5	8			
本発明7	MP-9	単層	0	なし	封止剤A	0.5	20	TiO2-2	0.3	2	50(単層)	0	0.8	7	84	1	2			
本発明8	MP-10	単層	0	なし	封止剤A	0.5	30	TiO2-2	0.3	2	50(単層)	0	0.8	7	84	0	0			
本発明9	MP-11	単層	0	なし	封止剤A	0.5	40	TiO2-2	0.3	2	50(単層)	0	0.8	7	84	1	2			
本発明10	MP-12	単層	0	なし	封止剤A	0.5	48	TiO2-2	0.3	2	50(単層)	0	0.8	7	84	6	15			
本発明11	MP-13	単層	0	なし	封止剤D	1.5	12	TiO2-1	0.1	1	150(単層)	0	0.75	9	80	2	3			
本発明12	MP-14	単層	0	なし	封止剤D	1.5	42	TiO2-2	1	5	150(単層)	0	0.75	9	92	1	2			
本発明13	MP-15	単層	0	なし	封止剤D	1.5	35	BaSO4-1	1	5	150(単層)	0	0.75	9	82	2	3			
本発明14	MP-16	単層	0	なし	封止剤D	1.5	42	BaSO4-1	5	5	150(単層)	0	0.75	9	88	4	5			
本発明15	MP-17	単層	0	なし	封止剤D	1.5	47	BaSO4-2	10	10	150(単層)	0	0.75	9	83	8	16			
本発明16	MP-18	単層	0	なし	封止剤C	0.1	25	TiO2-1	0.25	6	250(単層)	0	0.6	30	93	5	10			
本発明17	MP-19	単層	0	なし	封止剤C	0.2	26	TiO2-1	0.25	6	250(単層)	0	0.65	5	93	2	5			
本発明18	MP-20	単層	0	なし	封止剤C	0.75	24	TiO2-1	0.25	6	250(単層)	0	0.77	5	93	0	0			
本発明19	MP-21	単層	0	なし	封止剤C	3	22	TiO2-1	0.25	6	250(単層)	0	0.92	2	93	2	4			
本発明20	MP-22	単層	0	なし	封止剤C	5	23	TiO2-1	0.25	6	250(単層)	0	1.2	0	93	5	7			
本発明21	MP-23	単層	0	なし	封止剤A	0.7	25	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	0.78	2	94	1	1			
本発明22	MP-24	単層	0	なし	封止剤B	0.7	30	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	0.78	0	94	0	0			
本発明23	MP-25	単層	0	なし	封止剤C	0.7	20	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	0.77	3	94	2	2			
本発明24	MP-26	単層	0	なし	封止剤D	0.7	25	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	0.77	1	94	1	1			
本発明25	MP-27	単層	0	なし	封止剤E	0.7	45	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	0.91	5	93	15	25			
本発明26	MP-28	単層	0	なし	封止剤F	0.7	48	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	1.18	4	93	12	23			
比較例3	MP-29	単層	0	なし	封止剤G	0.7	8	TiO2-1	0.25	5	200(単層)	0	0.58	31	82	22	52			
本発明27	MP-30	単層	0	なし	封止剤B	1	25	TiO2-2	0.3	4	125(単層)	0	0.84	5	91	0	2			
本発明28	MP-31	単層	0	なし	封止剤B	1	18	TiO2-2	0.3	4	125(単層)	0	0.77	2	91	12	16			
本発明29	MP-4 MP-32	2層	0	なし	封止剤B	1	20	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	0	0.85	5	90	10	22			
本発明30	MP-4 MP-32	2層	1	なし	封止剤B	1	23	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	1	0.85	5	91	5	11			
本発明31	MP-4 MP-32	2層	1.5	なし	封止剤B	1	27	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	1.5	0.85	5	92	2	4			
本発明32	MP-4 MP-32	2層	4	なし	封止剤B	1	30	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	4	0.85	5	93	0	0			
本発明33	MP-4 MP-32	2層	8	なし	封止剤B	1	35	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	8	0.85	5	92	2	4			
本発明34	MP-4 MP-32	2層	10	なし	封止剤B	1	35	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	10	0.85	5	91	5	10			
本発明35	MP-4 MP-32	2層	11	なし	封止剤B	1	38	TiO2-1 TiO2-2	0.2 0.3	1.33 2.88	MP-4/MP-32 30/60	11	0.85	5	90	10	23			
本発明36	MP-15 MP-33	3層	6	なし	封止剤D	1.5	31	BaSO4-1	1	2.99	MP-15/MP-33/MP-15 30/120/30	5	0.75	8	85	0	0			
比較例4	MP-34	単層	0	なし	封止剤F	1	0	BaSO4-1	0.7	30	250(単層)	0	0.85	0	98	32	68			
本発明37	MP-35	単層	0	なし	封止剤F	1	30	BaSO4-1	0.7	10	250(単層)	0	0.84	0	98	0	0			

[0220] 表2に示されているように、本発明1～5は、フィルムの厚みが100 μm であり、凝集率が10～50%のものである。これらは、凝集率が9%の比較例1や、凝集率が52%の比較例2に比べて、裁断後の裁断屑の発生が格段に抑制されているのがわかる。また、比較例1ではサーモ前に比べてサーモ後において裁断屑の発生が倍増しているが、本発明1～5では、サーモ後であっても裁断屑の発生が抑制されている。

[0221] 本発明 6 ～ 28 は、フィルムの厚みを 50 ～ 250 μm であり、環状カルボジイミド化合物の含有率が 0.1 ～ 5 質量% である。これらは、凝集率が 8% の比較例 3 に比べて、サーモ前後の裁断屑の発生が格段に抑制されているのがわかる。

[0222] 本発明 29 ～ 36 は、フィルムを積層した積層フィルムである。積層フィルムにおいても、サーモ前後の裁断屑の発生がおさえられており、単層の場合と同様の効果が得られていることがわかる。

[0223] 比較例 4 は、特開 2011-258641 の実施例 1 (PET+環状封止剤) に WO 2011/093478 の実施例 23 (ポリ乳酸+環状封止剤+微粒子 (BaSO₄)) を組合せたものである。比較例 4 では、微粒子を含有しているが、その凝集率が本発明の範囲ではないため、裁断屑の発生が抑制されていない。本発明 37 は比較例 4 に対応した実施例であり、微粒子の凝集率を 30% とすることにより裁断屑の発生が抑制されていることがわかる。

[0224] (実施例 38 ～ 70、比較例 5 および 6)

末端封止剤に下記のケテンイミン化合物を用い、実施例 1 と同様の方法で実施例 38 ～ 70、比較例 5 および 6 フィルムを作成した。

[0225] ケテンイミン化合物

封止剤 H : 上記化学式に記載した例示化合物 (1)

封止剤 I : 上記化学式に記載した例示化合物 (4)

封止剤 J : 上記化学式に記載した例示化合物 (7)

封止剤 K : 上記化学式に記載した例示化合物 (9)

封止剤 L : 上記化学式に記載した例示化合物 A

封止剤 M : 上記化学式に記載した例示化合物 B

[0226] 実施例 38 ～ 70、比較例 5 および 6 で用いたマスターペレットの組成と、その作成条件を表 3 にまとめた。

[0227]

[表3]

マスターペレットの名称	ポリエステル樹脂		ケテンイミン化合物			微粒子			マスターペレットの作成条件	
	種類	固相重合時間(重合温度 210℃)	種類	窒素および窒素に結合している置換基を除いた部分の分子量	含有率(マスターペレット中)	種類	粒径	含有率(マスターペレット中)	スクリュー回転速度	トルク変動回数
	—	hr	—	—	wt%		μm	wt%	%	回/分
MP-101	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	0	25
MP-102	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	0.1	25
MP-103	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	0.2	25
MP-104	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	1	25
MP-105	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	4	25
MP-106	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	10	25
MP-107	PET	20	封止剤 I	840	10	TiO2-1	0.2	30	11	25
MP-108	PET	30	封止剤 H	374	12	TiO2-2	0.4	40	2	1
MP-109	PET	30	封止剤 H	374	12	TiO2-2	0.4	40	2	3
MP-110	PET	30	封止剤 H	374	12	TiO2-2	0.4	40	2	40
MP-111	PET	30	封止剤 H	374	12	TiO2-2	0.4	40	2	80
MP-112	PET	30	封止剤 H	374	12	TiO2-2	0.4	40	2	100
MP-113	PET	0	封止剤 J	529	75	TiO2-1	0.1	50	2.5	7
MP-114	PET	0	封止剤 J	529	75	TiO2-2	1	50	2.5	7
MP-115	PET	0	封止剤 J	529	75	BaSO4-1	1	50	2.5	7
MP-116	PET	0	封止剤 J	529	75	BaSO4-1	5	50	2.5	7
MP-117	PET	0	封止剤 J	529	75	BaSO4-2	10	50	2.5	7
MP-118	PET	0	封止剤 K	680	1	TiO2-1	0.5	60	1	40
MP-119	PET	0	封止剤 K	680	1	TiO2-1	0.5	60	1	40
MP-120	PET	0	封止剤 K	680	1	TiO2-1	0.5	60	1	40
MP-121	PET	0	封止剤 K	680	1	TiO2-1	0.5	60	1	40
MP-122	PET	0	封止剤 K	680	1	TiO2-1	0.5	60	1	40
MP-123	PET	10	封止剤 H	374	3.5	TiO2-2	0.3	70	3	60
MP-124	PET	10	封止剤 I	374	3.5	TiO2-2	0.3	70	3	60
MP-125	PET	10	封止剤 J	374	3.5	TiO2-2	0.3	70	3	60
MP-126	PET	10	封止剤 K	374	3.5	TiO2-2	0.3	70	3	60
MP-127	PET	10	封止剤 L	374	3.5	TiO2-2	0.3	70	3	60
MP-128	PET	10	封止剤 M	374	3.5	TiO2-2	0.3	70	3	60
MP-132	PET	20	封止剤 H	374	4	BaSO4-1	8	20	1	5

[0228] 得られたマスターペレットに希釈用の芳香族ポリエステルペレットを混合し、表4の微粒子濃度（フィルム中の濃度）となるように調製した。その後の製膜、延伸等の工程においては、実施例1と同様の処理を行った。

[0229]

[表4]

	マスターレット	種類	押出し ダイ温度 分布	テンター 出口での割傷 率	製造フィルムの物性												
					ケテンイミン化合物		微粒子				厚み・層構成		特性			裁断性／裁断屑	
						含有率 (フィルム 中)	凝集率	種類	粒径	含有率 (フィルム 中)	上：層構成 下：各層の厚み	最も厚い 層の厚み 変動	IV	AV	反射率 (550nm)	サーモ前	サーモ後
			°C			wt%	%		μm	wt%	μm	%	g/d	eq/ton	%		
比較例5	MP-101	単層	0	なし	封止剤 I	1	9	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.75	4	83	23	55
本発明38	MP-102	単層	0	なし	封止剤 I	1	11	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.76	5	84	8	15
本発明39	MP-103	単層	0	なし	封止剤 I	1	16	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.77	4	83	4	8
本発明40	MP-104	単層	0	なし	封止剤 I	1	32	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.76	5	83	0	2
本発明41	MP-105	単層	0	なし	封止剤 I	1	43	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.75	5	82	3	7
本発明42	MP-106	単層	0	なし	封止剤 I	1	48	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.78	4	84	7	15
比較例6	MP-107	単層	0	なし	封止剤 I	1	52	TiO2-1	0.2	3	75(単層)	0	0.77	4	83	25	58
本発明43	MP-108	単層	0	なし	封止剤 H	0.6	17	TiO2-2	0.4	2	50(単層)	0	0.77	7	86	4	7
本発明44	MP-108	単層	0	なし	封止剤 H	0.6	22	TiO2-2	0.4	2	50(単層)	0	0.76	6	86	1	2
本発明45	MP-110	単層	0	なし	封止剤 H	0.6	32	TiO2-2	0.4	2	50(単層)	0	0.77	7	86	0	0
本発明46	MP-111	単層	0	なし	封止剤 H	0.6	38	TiO2-2	0.4	2	50(単層)	0	0.75	8	86	2	3
本発明47	MP-112	単層	0	なし	封止剤 H	0.6	46	TiO2-2	0.4	2	50(単層)	0	0.77	7	85	5	17
本発明48	MP-113	単層	0	なし	封止剤 J	1.5	13	TiO2-1	0.1	1	150(単層)	0	0.72	11	81	2	7
本発明49	MP-114	単層	0	なし	封止剤 J	1.5	38	TiO2-2	1	5	150(単層)	0	0.71	10	91	1	2
本発明50	MP-115	単層	0	なし	封止剤 J	1.5	30	BaSO4-1	1	5	150(単層)	0	0.72	11	83	2	2
本発明51	MP-116	単層	0	なし	封止剤 J	1.5	44	BaSO4-1	5	5	150(単層)	0	0.73	10	87	5	6
本発明52	MP-117	単層	0	なし	封止剤 J	1.5	48	BaSO4-2	10	10	150(単層)	0	0.72	10	82	9	19
本発明53	MP-118	単層	0	なし	封止剤 K	0.1	21	TiO2-1	0.5	6	200(単層)	0	0.6	28	94	6	13
本発明54	MP-119	単層	0	なし	封止剤 K	0.2	23	TiO2-1	0.5	6	200(単層)	0	0.65	4	94	2	4
本発明55	MP-120	単層	0	なし	封止剤 K	0.75	26	TiO2-1	0.5	6	200(単層)	0	0.77	3	94	0	0
本発明56	MP-121	単層	0	なし	封止剤 K	3	23	TiO2-1	0.5	6	200(単層)	0	0.92	1	93	3	3
本発明57	MP-122	単層	0	なし	封止剤 K	5	24	TiO2-1	0.5	6	200(単層)	0	1.2	0	93	5	8
本発明58	MP-123	単層	0	なし	封止剤 H	0.3	23	TiO2-2	0.3	6	250(単層)	0	0.81	3	93	2	3
本発明59	MP-124	単層	0	なし	封止剤 I	0.3	28	TiO2-2	0.3	6	250(単層)	0	0.82	0	92	0	1
本発明60	MP-125	単層	0	なし	封止剤 J	0.3	22	TiO2-2	0.3	6	250(単層)	0	0.81	2	94	1	2
本発明61	MP-126	単層	0	なし	封止剤 K	0.3	27	TiO2-2	0.3	6	250(単層)	0	0.82	1	93	2	2
本発明62	MP-127	単層	0	なし	封止剤 L	0.3	43	TiO2-2	0.3	6	250(単層)	0	1.15	11	93	17	31
本発明63	MP-128	単層	0	なし	封止剤 M	0.3	49	TiO2-2	0.3	6	250(単層)	0	0.97	8	92	12	28
本発明64	MP-134 MP-132	2層	0	なし	封止剤 I, H	2	21	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	0	0.72	8	88	12	26
本発明65	MP-134 MP-132	2層	1	なし	封止剤 I, H	2	24	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	1.2	0.73	7	87	4	12
本発明66	MP-134 MP-132	2層	1.5	なし	封止剤 I, H	2	18	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	1.7	0.72	8	89	1	5
本発明67	MP-134 MP-132	2層	4	なし	封止剤 I, H	2	31	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	3.5	0.72	9	87	0	1
本発明68	MP-134 MP-132	2層	8	なし	封止剤 I, H	2	34	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	7	0.73	7	88	2	4
本発明69	MP-104 MP-132	2層	10	なし	封止剤 I, H	2	38	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	9	0.72	8	89	3	9
本発明70	MP-104 MP-132	2層	11	なし	封止剤 I, H	2	40	TiO2-1 BaSO4-1	0.2 8	10	MP-104/MP-130 50/75	11	0.72	8	87	11	27

[0230] 表4に示されているように、本発明38～42は、フィルムの厚みが75 μm であり、凝集率が10～50%のものである。これらは、凝集率が9%の比較例5や、凝集率が52%の比較例6に比べて、裁断後の裁断屑の発生が格段に抑制されているのがわかる。また、比較例5および6ではサーモ前に比べてサーモ後において裁断屑の発生が倍増しているが、本発明38～42では、サーモ後であっても裁断屑の発生が抑制されている。

[0231] 本発明43～63は、フィルムの厚みを50～250 μm であり、ケテンイミン化合物の含有率が0.1～5質量%である。これらにおいても、サー

モ前後の裁断屑の発生が格段に抑制されているのがわかる。

- [0232] 本発明 64～70 は、フィルムを積層した積層フィルムである。積層フィルムにおいても、サーモ前後の裁断屑の発生がおさえられており、単層の場合と同様の効果が得られていることがわかる。

産業上の利用可能性

- [0233] 本発明によれば、環状カルボジイミド化合物と微粒子を含有した芳香族ポリエステルフィルムを裁断する際、裁断屑が発生することを抑制することができる。このため、本発明の芳香族ポリエステルフィルムは、太陽電池パネルとの密着性が良好となり、太陽電池のバックシートとして好適に用いられる。本発明は環状カルボジイミド化合物と微粒子を含有した芳香族ポリエステルフィルムの製造効率を高めることもでき、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

- [0234] 10 バレル
12 供給口
14 押出機出口
16A、16B ベント
20A、20B スクリュー
21 駆動モーター
22 フライト
23 減速ギア
24A、24B 混練部
30 温度制御手段
100 2軸押出し機
C1～C9 加熱／冷却装置

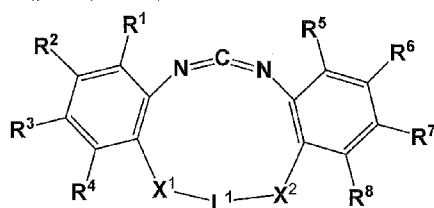
請求の範囲

[請求項1] 環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物、またはケテンイミン化合物と、微粒子と、芳香族ポリエステル樹脂とを含み、
前記環状カルボジイミド化合物または前記ケテンイミン化合物の含有率は、前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して0.1～5質量%であり、
前記微粒子の粒径は0.1～10 μm であり、前記微粒子の含有率は前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して1～10質量%であり、
前記微粒子の一部は凝集しており、その凝集率が10～50%であることを特徴とする芳香族ポリエステルフィルム。

[請求項2] 前記環状カルボジイミド化合物は下記一般式（O-1）または一般式（O-2）で表されることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化1]

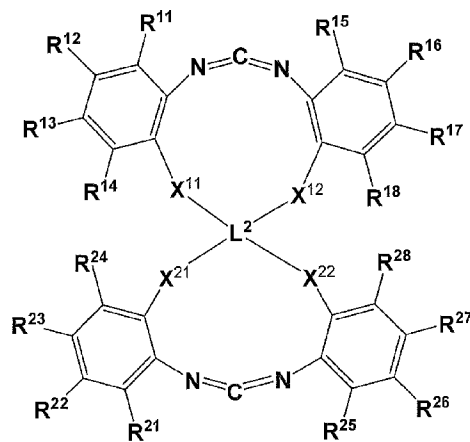
一般式（O-1）



（一般式（O-1）中、 R^1 および R^5 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^2\sim R^4$ および $R^6\sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^1\sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{NH}-$ または $-\text{CH}_2-$ を表す。 L^1 は2価の連結基を表す。）

[化2]

一般式 (O-2)



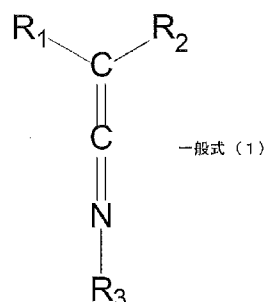
(一般式 (O-2) 中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^2 は4価の連結基を表す。)

[請求項3] 前記一般式 (O-1) および (O-2) 中、 R^1 および R^5 、ならびに、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} がそれぞれ独立に2級もしくは3級アルキル基、または、アリール基を表すことを特徴とする請求項2に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[請求項4] 前記一般式 (O-1) 中、 R^2 および R^6 がともに水素原子であることを特徴とする請求項2または3に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[請求項5] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化3]

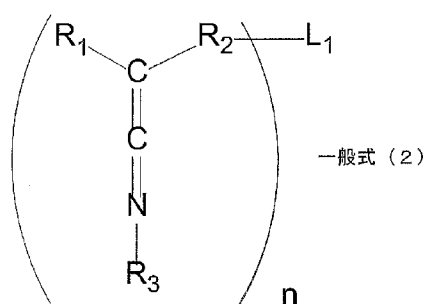


(一般式 (1) 中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。)

[請求項6]

前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (2) で表されることを特徴とする請求項 1 に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化4]



(一般式 (2) 中、 R_1 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 は置換基として L_1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。 n は 1 から 4 の整数を表し、 L_1 は n 個の連結基を表す。)

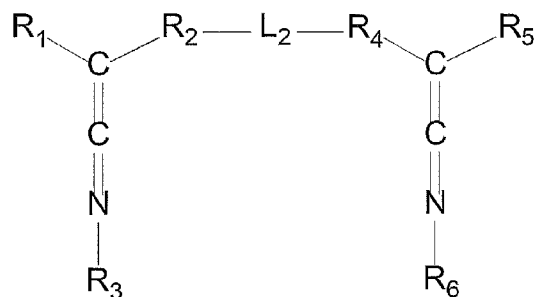
[請求項7]

前記一般式 (2) における、 n が 3 または 4 であることを特徴とする

請求項6に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[請求項8] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式(3)で表されることを特徴とする請求項1に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[化5]



一般式(3)

(一般式(3)中、 R_1 および R_5 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 および R_4 は置換基として L_2 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 および R_6 はアルキル基またはアリール基を表す。 L_2 は単結合または二価の連結基を表す。)

[請求項9] 前記ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量が320以上であることを特徴する請求項5～8のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

[請求項10] 前記芳香族ポリエステル樹脂は、ジカルボン酸成分として、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジオール成分としてエチレングリコールを主として含み、
固有粘度(IV)が0.7～0.9 g/dl、酸価(AV)が1～20 eq/tonであることを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルム。

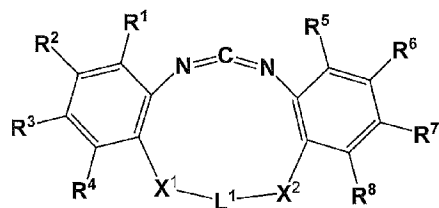
- [請求項11] 請求項1～10のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルムを少なくとも1層以上含み、積層数が2～8層であることを特徴とする積層フィルム。
- [請求項12] 前記積層フィルムを構成する層のうち、最も膜厚が大きい層の厚みの変動率が1～10%であることを特徴とする請求項11に記載の積層フィルム。
- [請求項13] 環骨格にカルボジイミド基を1つ含み、その第一窒素と第二窒素が結合基により結合されている環状構造を分子内に少なくとも1つ有する環状カルボジイミド化合物、またはケテンイミン化合物と、微粒子と、芳香族ポリエステル樹脂とを含む芳香族ポリエステルフィルムの製造方法において、
前記芳香族ポリエステル樹脂と、前記微粒子とを混練しマスターペレットを調製する工程と、
前記マスターペレットと芳香族ポリエステルペレットを混合して押出した後、ダイから冷却ドラム上にキャストし製膜する工程を有し、
前記マスターペレットを調製する工程または前記製膜する工程の少なくとも一方は、前記環状カルボジイミド化合物または前記ケテンイミン化合物を混合する工程を含み、
前記微粒子の粒径は0.1～10 μ mであり、前記微粒子の含有率は、前記芳香族ポリエステル樹脂の質量に対して1～10質量%であり、
前記マスターペレットを調製する工程は、前記芳香族ポリエステル樹脂と微粒子をスクリー回転トルクで混練する工程を含み、前記スクリー回転トルクには0.1～10%の変動が与えられる芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項14] 前記スクリー回転トルクには1回/分～100回/分の変動が与えられることを特徴とする請求項13に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項15] 前記製膜する工程は、前記ダイの内部に1～10℃の温度分布を付与する工程を含むことを特徴とする請求項13または14に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項16] 前記環状カルボジイミド化合物は下記一般式（O-1）または一般式（O-2）で表されることを特徴とする請求項13～15のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[化6]

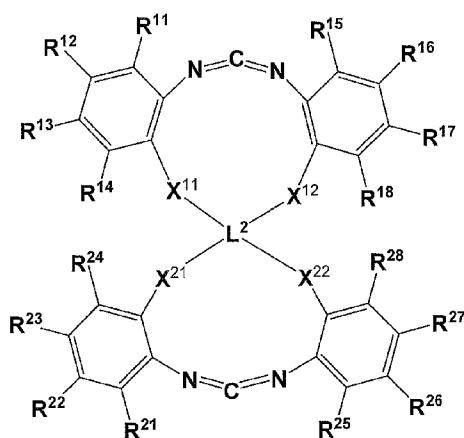
一般式（O-1）



（一般式（O-1）中、 R^1 および R^5 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^2 \sim R^4$ および $R^6 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^1 \sim R^8$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^1 および X^2 は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^1 は2価の連結基を表す。）

[化7]

一般式（O-2）



（一般式（O-2）中、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} は、それぞれ

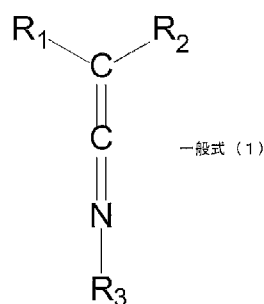
独立にアルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{12} \sim R^{14}$ 、 $R^{16} \sim R^{18}$ 、 $R^{22} \sim R^{24}$ および $R^{26} \sim R^{28}$ は、それぞれ独立に水素原子、アルキル基、アリール基またはアルコキシ基を表す。 $R^{11} \sim R^{28}$ は互いに結合して環を形成してもよい。 X^{11} 、 X^{12} 、 X^{21} および X^{22} は、それぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NH-$ または $-CH_2-$ を表す。 L^2 は4価の連結基を表す。)

[請求項17] 前記一般式 (O-1) および (O-2) 中、 R^1 および R^5 、ならびに、 R^{11} 、 R^{15} 、 R^{21} および R^{25} がそれぞれ独立に2級もしくは3級アルキル基、または、アリール基を表すことを特徴とする請求項16に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項18] 前記一般式 (O-1) 中、 R^2 および R^6 がともに水素原子であることを特徴とする請求項16または17に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項19] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (1) で表されることを特徴とする請求項13～15のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[化8]

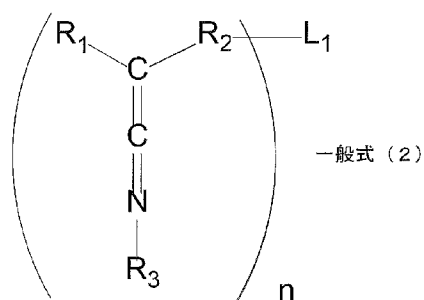


(一般式 (1) 中、 R_1 および R_2 は、それぞれ独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表し、 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。)

[請求項20] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (2) で表されることを特徴と

する請求項 13～15 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリエステルフィルム
の製造方法。

[化9]

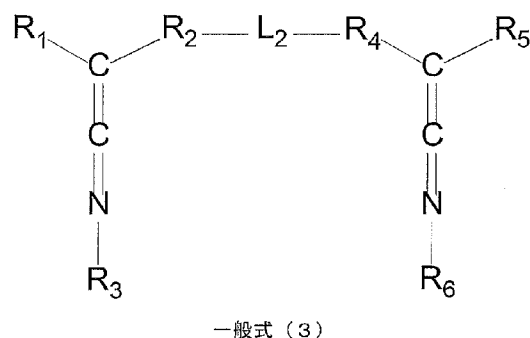


(一般式 (2) 中、 R_1 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 は置換基として L_1 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 はアルキル基またはアリール基を表す。 n は 1 から 4 の整数を表し、 L_1 は n 価の連結基を表す。)

[請求項21] 前記一般式 (2) における、 n が 3 または 4 であることを特徴とする請求項 20 に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

[請求項22] 前記ケテンイミン化合物は下記一般式 (3) で表されることを特徴とする請求項 13～15 のいずれか 1 項に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。

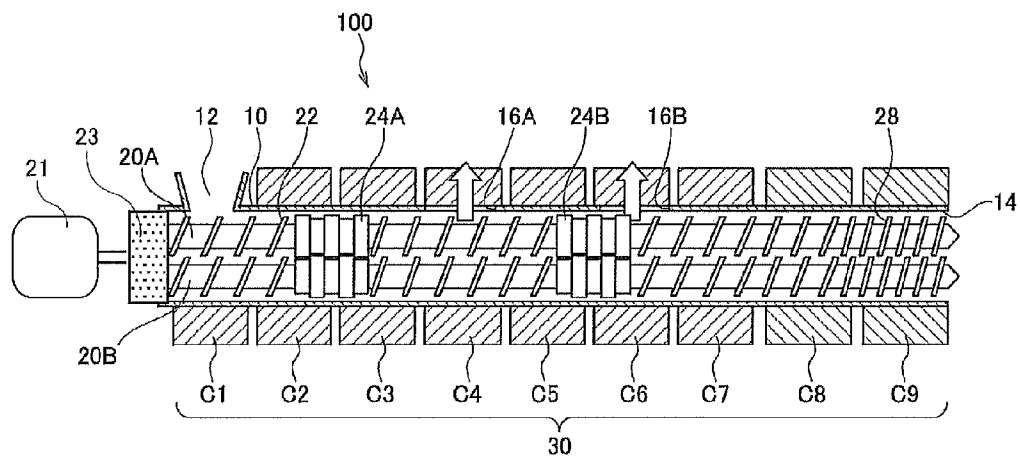
[化10]



(一般式(3)中、 R_1 および R_5 はアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_2 および R_4 は置換基として L_2 を有するアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アミノカルボニル基、アリールオキシ基、アシル基またはアリールオキシカルボニル基を表す。 R_3 および R_6 はアルキル基またはアリール基を表す。 L_2 は単結合または二価の連結基を表す。)

- [請求項23] 前記ケテンイミン化合物のケテンイミンを構成する窒素原子と該窒素原子に結合している置換基を除く部分の分子量が320以上であることを特徴する請求項19～22のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルムの製造方法。
- [請求項24] 請求項13～23のいずれか1項に記載の製造方法により製造された芳香族ポリエステルフィルム。
- [請求項25] 請求項1～10及び請求項24のいずれか1項に記載の芳香族ポリエステルフィルムを用いた太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項26] 請求項11または12に記載の積層フィルムを用いた太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項27] 請求項25または26に記載の太陽電池モジュール用バックシートを用いた太陽電池モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056427

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L67/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K5/29(2006.01)i, C08K5/35(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)

C08L67/00-08, B32B27/18, B32B27/36, C08J5/18, C08K3/00-13/08, H01L31/042

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
A	JP 2011-258641 A (Teijin Ltd.), 22 December 2011 (22.12.2011), claims; paragraphs [0001] to [0008], [0035] to [0070], [0086] to [0087], [0090] to [0092]; examples & WO 2011/093478 A1 & EP 2530111 A1 & US 2012/302676 A1	1-27
A	US 3692745 A (Akzona Inc.), 19 September 1972 (19.09.1972), claims; column 1, line 49 to column 3, line 43; examples & GB 1275898 A & DE 2102798 A1	1-24



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
08 April, 2013 (08.04.13)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2013 (16.04.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/056427

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-62158 A (Diafoil Hoechst Co., Ltd.), 12 March 1993 (12.03.1993), claims; paragraphs [0005] to [0008], [0051] & EP 0530774 A1 & US 5279881 A	1-24
A	JP 7-240021 A (Toray Industries, Inc.), 12 September 1995 (12.09.1995), claims; paragraphs [0003], [0010], [0035] to [0042], [0061] (Family: none)	1-24
A	JP 64-60821 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 March 1989 (07.03.1989), claims; page 2, lower left column, lines 2 to 8; page 6, lower right column, lines 9 to 13 (Family: none)	1-24
A	WO 2004/038703 A1 (Teijin DuPont Films Japan Ltd.), 06 May 2004 (06.05.2004), claims; page 10, line 4 to page 11, line 8; page 20, lines 18 to 28; pages 31 to 32 & US 2005/147795 A1 & EP 1555657 A1	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08L67/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i,
C08K5/29(2006.01)i, C08K5/35(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 (I P C))

Int.Cl. C08L67/00-08, B32B27/18, B32B27/36, C08J5/18, C08K3/00-13/08, H01L31/042

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
A	JP 2011-258641 A (帝人株式会社) 2011. 12. 22, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0008], [0035]-[0070], [0086]-[0087], [0090]-[0092], 実施例 & WO 2011/093478 A1 & EP 2530111 A1 & US 2012/302676 A1	1-27
A	US 3692745 A (Akzona Incorporated) 1972. 09. 19, 特許請求の範囲, 第1欄49行-第3欄43行, 実施例 & GB 1275898 A & DE 2102798 A1	1-24

☒ 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

0 8 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 4 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤本 保

4 J

9 5 5 2

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-62158 A (ダイアホイルヘキスト株式会社) 1993. 03. 12, 特許請求の範囲, 段落[0005]-[0008], [0051] & EP 0530774 A1 & US 5279881 A	1-24
A	JP 7-240021 A (東レ株式会社) 1995. 09. 12, 特許請求の範囲, 段落[0003], [0010], [0035]-[0042], [0061] (ファミリーなし)	1-24
A	JP 64-60821 A (富士写真フイルム株式会社) 1989. 03. 07, 特許請求の範囲, 第2頁左下欄2-8行, 第6頁右下欄9-13行 (ファミリーなし)	1-24
A	WO 2004/038703 A1 (帝人デュポンフイルム株式会社) 2004. 05. 06, 特許請求の範囲, 第10頁4行-第11頁8行, 第20頁18-28行, 第31-32頁 & US 2005/147795 A1 & EP 1555657 A1	1-24