

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月25日 (25.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/119767 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 23/10 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/058034
- (22) 国際出願日: 2007年4月12日 (12.04.2007)
- (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2006-111069 2006年4月13日 (13.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒1057117 東京都港区東新橋一丁目5番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 保谷 裕 (HOYA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 野田 公憲 (NODA, Kiminori) [JP/JP]; 〒2990108 千葉県市原市千種海岸3 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 鈴木 俊一郎 (SUZUKI, Shunichiro); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 鈴木国際特許事務所 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION, SHEET FOR SEALING SOLAR CELL, AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物、太陽電池封止用シートおよび太陽電池

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition giving a solar cell sealing sheet which, even in a non-crosslinked state, is satisfactory in mechanical strength, solar-cell-sealing properties, transparency, and weatherability. The thermoplastic resin composition comprises: 1-95 wt.% propylene polymer (A) satisfying the following (i) and (ii); and 5-99 wt.% propylene copolymer (B) which is a copolymer of propylene with at least one C₂₋₂₀ α-olefin other than propylene and which, when examined with a differential scanning calorimeter (DSC), has a melting point lower than 80°C or has no melting point. (i) When examined with a differential scanning calorimeter (DSC), the polymer has a melting point in the range of 80-135°C and (ii) when examined with a differential scanning calorimeter (DSC), the polymer gives an endotherm curve in which no endotherm attributable to crystal fusion is observed in the region of temperatures not lower than 140°C.

(57) 要約: 非架橋でも良好な機械強度・太陽電池封止性・透明性・耐候性を有する太陽電池封止シートが得られる熱可塑性樹脂組成物を提供する。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、下記(i)および(ii)を満たすプロピレン系重合体(A)1~95重量%、およびプロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2~20までのα-オレフィンとの共重合体であって、かつ示差走査熱量計(DSC)で観測される融点が80°C未満であるかまたは融点が観測されないプロピレン系共重合体(B)5~99重量%からなる。(i)示差走査熱量計(DSC)法によって測定される融点が80~135°Cの範囲にあり、(ii)示差走査熱量計(DSC)法によって観測される吸熱曲線において、140°C以上の領域で、結晶融解に起因する吸熱が観測されない。

WO 2007/119767 A1

明 細 書

熱可塑性樹脂組成物、太陽電池封止用シートおよび太陽電池

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス、プラスチックなどの板状物またはシート状物からなる表裏面材間に太陽電池を封止するためのシートに関し、特に、低温で熱ラミネートが可能な非架橋太陽電池封止シートに関する。

背景技術

[0002] 従来この種の太陽電池封止シートとしては、有機過酸化物を含有したエチレン・酢酸ビニル共重合体(EVAと略記する)が、樹脂特性として、柔軟で透明性が高く、また適切な耐候安定剤、接着促進剤などの添加剤を配合することにより長期的耐久性に優れることより一般的に使用されている。

[0003] しかしながら、EVAは、融点が低く、太陽電池モジュールが使用される環境温度では、熱変形を起こすなどの耐熱性不足の問題がある為に、有機過酸化物の配合により架橋構造を形成させることで耐熱性を発現させている。

[0004] 太陽電池封止シートの作成は、ポリオレフィンを成形することのできる公知のシート成形法が用いられるが、上述の有機過酸化物を配合すると、有機過酸化物の分解を防止する為に、低温での成形を余儀なくされ、高速生産性が阻害されるという問題があった。

[0005] また、(表面保護層＝ガラス、プラスチック)／(太陽電池封止シート)／(発電モジュール＝太陽電池素子)／(太陽電池封止シート)／(表面保護層＝ガラス、プラスチック)構成を持つ太陽電池の製造工程においては、真空熱ラミネートによる仮接着工程および、高温オープンによる架橋工程の二工程を採ることが一般的である。こうした有機過酸化物による架橋工程は、時間が数十分必要であるために、架橋工程の時間短縮や廃止の強い要求がある。

[0006] また、長期間使用の際には、EVA材料の分解ガス(酢酸ガス)あるいはEVA自体が有する酢酸ビニル基により発電モジュールが悪影響を受けて発電効率が低下するという懸念が存在する。

- [0007] 前述したEVAの問題点を回避するためにエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いた太陽電池封止シートが提案されている(特開2000-91611)。これらの材料により発電モジュールへの悪影響は低減されると考えられるが、これらの材料は耐熱性と柔軟性とのバランスが十分ではなく、非架橋では良好な耐熱性を発現しないため、架橋工程を省略することが困難であった(特許文献1)。
- [0008] 一方、本発明者らは耐熱性に優れたポリプロピレンまたはプロピレンを主成分とする共重合体をベースとした非架橋でも使用可能な太陽電池封止シートの開発に取り組んできた。本発明者らの検討によれば、このようなポリプロピレンまたはプロピレンを主成分とする共重合体をベースとした太陽電池封止シートは、良好な柔軟性と耐熱性を示す一方で太陽電池を製造する際の熱ラミネート(太陽電池の発電モジュールおよび本発明の太陽電池封止シート、さらにはガラスやバックシートを重ね合わせてこれを加熱により接着または融着させる工程)可能温度幅が非常に狭いという問題点が存在することが分かってきた。
- [0009] 熱ラミネートを行うにあたり、高温では前述した太陽電池を構成する発電モジュールや表面保護層がダメージを受けるため、できるだけ低い温度(具体的には160°C以下、より好ましくは160°C未満の温度)で熱ラミネートが可能であることが望ましい。
- [0010] 特許文献2においても、120°Cから160°Cの範囲で透光性樹脂を熱ラミネーションすることが記載されている。
- 特許文献1:特開2000-91611号公報
特許文献2:特開平11-163377号公報
- 発明の開示
- 発明が解決しようとする課題
- [0011] 本発明者らの検討によれば、ポリプロピレンまたはプロピレンを主成分とする共重合体をベースとした材料を融点付近で加熱すると白濁が発生してしまい、これを用いた太陽電池封止シートは、透明性が大きく損なわれてしまうことが分かってきた。したがって本発明者らは、これらの問題点を解決し、耐熱性と低温での熱ラミネート性能とが両立した非架橋太陽電池封止シートの開発が課題であると考えた。
- [0012] 本発明の課題は、成形可能な程度の流動性を有しながら、実用上十分な耐熱性を

有するとともに低温で熱ラミネートしても白濁が発生しない熱可塑性樹脂組成物およびこれからなる太陽電池封止シートを提供することである。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物は、以下の(i)～(ii)の特徴を有するプロピレン系重合体(A)1～95重量%、およびプロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2～20までの α -オレフィンとの共重合体であって、かつ示差走査熱量計で観測される融点が80℃未満または融点が観測されないプロピレン系共重合体(B)5～99重量%とからなる((A)と(B)との合計を100重量%とする)。

プロピレン系重合体(A)の特徴:

(i)示差走査熱量計(DSC)法によって測定される融点が80～135℃の範囲にある

(ii) 示差走査熱量計(DSC)法によって観測される吸熱曲線において、140℃以上の領域で、結晶融解に起因する吸熱が観測されないこと。

[0014] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物においては、プロピレン系重合体(A)がさらに以下の(iii)を満たすことが好ましい；
(iii) 示差走査熱量計(DSC)で観測される融点 T_m とASTM D1525に準拠して測定されるビカット軟化温度 T_v が式(I)の関係を満たす；

$$0.234 \times (T_m)^{1.277} \leq T_v \leq T_m \quad \text{式(I)}$$

(ただし T_m は80～135℃)。

[0015] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物は、前記プロピレン系重合体(A)とプロピレン系共重合体(B)との合計100重量部に対してカップリング剤(Y)を0.1～5重量部含んでいてもよい。

[0016] 前記第一の熱可塑性樹脂組成物は、230℃におけるMFRが0.05g/10分以上であることが望ましい。

[0017] また、前記プロピレン系重合体(A)1～95重量%と、前記プロピレン系共重合体(B)99～5重量%との混合物((A)と(B)との合計は100重量%である)と、前記カップリング剤(Y)の(A)と(B)との合計100重量部に対し0.1～5重量部とを、有機過酸化物の存在下に、熔融混練して得られる熱可塑性樹脂組成物は、本発明の好ましい態

様の1つである(以下「第二の熱可塑性樹脂組成物」ということがある)。前記第二の熱可塑性樹脂組成物は、230℃におけるMFRが0.05g/10分以上であることが望ましい。

[0018] これら、第一の熱可塑性樹脂組成物および第二の熱可塑性樹脂組成物は、いずれも太陽電池封止に好適に用いられる。本発明の太陽電池封止用シートは、前記第一の熱可塑性樹脂組成物または前記第二の熱可塑性樹脂組成物からなる。

[0019] 本発明の太陽電池は、前記太陽電池封止用シートを用いてなる。

[0020] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物は、以下の (ia) および (iia) を満たすプロピレン系重合体 (AA) 1~95重量%、およびプロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2~20までの α -オレフィンとの共重合体であって、かつ示差走査熱量計で観測される融点が80℃未満または融点が観測されないプロピレン系共重合体 (BB) 5~99重量%からなる。

(ia) 示差走査熱量計 (DSC) 法によって測定される融点が80℃以上140℃以下

(iia) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) から得られる分子量分布が3以下。

[0021] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物においては、前記プロピレン系共重合体 (BB) が以下のプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (BB-1) であることが好ましい；

プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (BB-1) は、プロピレン由来の構成単位45~92モル%、エチレン由来の構成単位5~25モル%、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位3~30モル%からなり、かつ示差走査熱量計で観測される融点が80℃未満または融点が観測されない。

[0022] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物においては、前記プロピレン系重合体 (AA) とプロピレン系共重合体 (BB) との合計100重量部に対してカップリング剤 (Y) を0.1~5重量部配合していてもよい。

[0023] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物は、230℃におけるMFRが0.05g/10分以上であることが好ましい。

[0024] 前記第三の熱可塑性樹脂組成物は、太陽電池封止に好適に用いられる。

[0025] 本発明の別の太陽電池封止用シートは、前記第三の熱可塑性樹脂組成物からなる。

本発明の別の太陽電池は、本発明の前記した第三の熱可塑性樹脂組成物からなる太陽電池封止シートを用いてなる。

発明の効果

[0026] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物または第二の熱可塑性樹脂組成物を用いることで、成形可能な程度の流動性を有しながら、実用上十分な耐熱性を有するとともに低温で熱ラミネートしても白濁が発生しない太陽電池封止シートを提供することが可能となる。この太陽電池封止シートを用いることで、太陽電池は生産時の熱ラミネートが可能な温度範囲を広くすることが可能となり、具体的にはより低温で熱ラミネートが可能になることから他の部材（発電モジュールや表面保護層）へのダメージを少なくすることができる。また、耐熱性の発現に、樹脂の流動性を失わせる架橋を行う工程が必要ないため、太陽電池の製造工程時間を大きく短縮できるとともに、使用後の太陽電池のリサイクルを容易にすることが可能となる。さらに、カップリング剤(Y)を配合してなる第一の熱可塑性樹脂組成物は、被着体との接着性にも優れた熱可塑性樹脂組成物となる。また第二の熱可塑性樹脂組成物も被着体との接着性にも優れた熱可塑性樹脂組成物となる。

[0027] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物を用いることで、成形可能な程度の流動性を有しながら、実用上十分な耐熱性を有するとともに低温で熱ラミネートしても白濁が発生しない太陽電池封止シートを提供することが可能となる。この太陽電池封止シートを用いることで、太陽電池は生産時の熱ラミネートが可能な温度範囲を広くすることが可能となり、具体的にはより低温で熱ラミネートが可能になることから他の部材（発電モジュールや表面保護層）へのダメージを少なくすることができる。また、耐熱性の発現に、樹脂の流動性を失わせる架橋を行う工程が必要ないため、太陽電池の製造工程時間を大きく短縮できるとともに、使用後の太陽電池のリサイクルを容易にすることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]図1は、実施例で用いたプロピレン系重合体(A-1)の20℃/分の昇温速度

における -150°C から 200°C までの昇温時のDSCカーブである。

[図2]図2は、実施例で用いたプロピレン系重合体(A-2)のDSCカーブである。

[図3]図3は、実施例で用いたプロピレン系重合体(A-3)のDSCカーブである。

[図4]図4は、実施例で用いたプロピレン系重合体(A-4)のDSCカーブである。

[図5]図5は、本発明の太陽電池封止シートを適用する形態の一例を示す。

[図6]図6は、実施例11および比較例11で用いた耐熱試験用サンプルを示す。

[図7]図7は、実施例11および比較例11で用いたガラス接着試験用サンプルを示す。

。

発明を実施するための最良の形態

[0029] 第一および第二の熱可塑性樹脂組成物、該組成物を用いた太陽電池封止シート、

該太陽電池封止シートを用いてなる太陽電池

(A)プロピレン系重合体

本発明で用いられるプロピレン系重合体(A)としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンと少なくとも1種のプロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられるが、本発明においてはエチレンまたは/および炭素原子数が4~10の α -オレフィンとの共重合体が好ましく使用できる。

。

[0030] これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に35モル%以下、好ましくは20モル%(ここでプロピレン由来の構成単位と、炭素数2~20の α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)由来の構成単位との合計を100モル%とする)以下の割合で含んでいてもよい。また、プロピレン以外の α -オレフィン由来の構成単位は2種以上含まれていてもよい。

[0031] これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよいが、本発明においてはランダム共重合体を形成しているものが好ましく使用できる。

- [0032] 本発明では前述のように、プロピレン・炭素数2～20の α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)のランダム共重合体が好ましく、その場合、炭素数2～20の α -オレフィン由来の構成単位の含有量は、1～7.5モル%であることが好ましく、2～7モル%であることがより好ましく、2.5～6.5モル%であることがさらに好ましい。
- [0033] また、プロピレン系重合体(A)は、ASTM D1238に準拠して230℃、荷重2.16 kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.01～1000g/10分、好ましくは0.05～100g/10分の範囲にあることが望ましい。
- [0034] 本発明のプロピレン系重合体(A)の示差走査熱量計(DSC)で観測される融点(プロピレン系重合体の結晶の融解を表す吸熱曲線のピーク)は80～135℃、好ましくは100～135℃、より好ましくは110～130℃、特に好ましくは115℃～130℃である。
- [0035] 本発明のプロピレン系重合体(A)は、示差走査熱量計(DSC)法によって観測される吸熱曲線において、140℃以上の領域で、結晶融解に起因する吸熱が観測されない。なお、融点測定および140℃以上における吸熱の有無確認のための測定方法は、実施例の項の「(1)融点および140℃以上における吸熱の有無確認」に記載したとおりである。
- [0036] ここで、結晶融解に起因する吸熱が観測されないとは、以下で定義される。
- [0037] すなわち、乾燥アルミナを上記「(1)融点および140℃以上における吸熱の有無確認」の1-1)に記載されたものと同じアルミパンに詰めたものをリファレンスとして調製し、この状態で上記1-1)に記載の(i)～(iii)に記載の条件で得られた吸熱曲線において、縦軸(熱量)の読みを以下のように採る。
- [0038] D_{top} = 融点(最高融点)のピーク位置における縦軸の値
 $D_{140}^{\circ C}$ = 140℃における縦軸の値
 $D_{150}^{\circ C}$ = 150℃における縦軸の値
- さらに、以下のようにD1、D2を定義し、これらが式(1)、好ましくは式(1')を満たしているとき、140℃以上の領域で、結晶融解に起因する吸熱が観測されないことになる。
- [0039] $D1 = D_{top} - D_{150}^{\circ C}$

$$D2 = D_{140}^{\circ\text{C}} - D_{150}^{\circ\text{C}}$$

$$D2/D1 \leq 0.05 \quad \text{式(1)}$$

$$D2/D1 \leq 0.03 \quad \text{式(1')}$$

ここでD2は負の値をとることもできる。

[0040] なお、融点や融解熱量を確認するDSC測定条件は、実施例記載のとおりである。

[0041] プロピレン系重合体(A)はJIS K7113-2号に準拠したダンベルを用い、チャック間:80mm、引っ張り速度:200mm/minで23°Cにて測定した引っ張り弾性率に特に制限はないが、通常、600MPa以上、好ましくは700MPa以上、さらに好ましくは750MPa以上である。

[0042] なお、測定に用いるサンプルは、厚さ4mmのSUSからなる金型を上下に設置して190°Cで加熱/加圧を行い、これを20°Cの冷却チラーで急冷して成形した後、72時間以上経過させたプレスシートである。

[0043] さらに本発明のプロピレン系重合体(A)は、示差走査熱量計(DSC)で観測される融点 T_m とASTM D1525に準拠して測定されるビカット軟化温度 T_v とが以下の式(2)、好ましくは式(2)'の関係を満たすものが好適である。

$$0.234 \times (T_m)^{1.277} \leq T_v \leq T_m \quad \text{式(2)}$$

$$0.234 \times (T_m)^{1.277} \leq T_v \leq 0.902 \times (T_m)^{1.011} \quad \text{式(2)'}$$

(ただし、 T_m は80°C~135°C)。

[0044] 上記(i)融点が135°C以下であり、かつ(ii)を満たすプロピレン系重合体(A)は、狭い組成分布、すなわち狭い融点分布を有することを意味する。

[0045] このようなプロピレン系重合体(A)を用いた本発明の熱可塑性樹脂組成物は、加熱ラミネートを行う温度をより低くしても、白濁することが少なく良好な透明性を維持できる。

[0046] (i)融点が135°C以下にあり、かつ(ii)を満たし、さらに融点 T_m とビカット軟化温度 T_v とが上記関係を満たすプロピレン系重合体(A)は、均一な組成分布を有する分子から形成されていることを意味する。

[0047] 一般にポリプロピレンのビカット軟化温度 T_v は、融点 T_m よりも低くなり、特に組成分布の広いポリプロピレンは、融点 T_m とビカット軟化温度 T_v の差が大きくなる傾向にあ

る。これに対し、融点 T_m とビカット軟化温度 T_v とが上式の関係を満たす(融点 T_m とビカット軟化温度 T_v との差が小さい)ことはポリプロピレン系重合体(A)が非常に狭い組成分布を有していることを意味する。

[0048] なお、ビカット軟化点の測定に用いるサンプルは、厚さ4mmのSUSからなる金型を上下に設置して190°Cで加熱/加圧を行い、これを20°Cの冷却チラーで急冷して成形した後、72時間以上経過させたプレスシートである。

[0049] このようなプロピレン系重合体(A)を用いた本発明の熱可塑性樹脂組成物は、融点付近(すなわち150°C前後)で加熱ラミネートしても白濁することがなく良好な透明性を維持できる。

[0050] この理由としては、このようなポリプロピレン系重合体(A)は、均一な組成分布を持つために高融点成分(すなわち135°C以上で吸熱を示す成分)をもたず、結晶化したときに形成される結晶ラメラや結晶ドメインサイズが均一になるためであると推測される。

[0051] 本発明のプロピレン系重合体(A)は、アイソタクチック構造、シンジオタクチック構造のどちらも使用することができる。また、必要に応じて複数のプロピレン系重合体(A)を併用することができ、例えば融点や剛性、分子量の異なる2種類以上の成分を用いることもできる。

[0052] 上述のようなプロピレン系重合体(A)は、例えばマグネシウム、チタン、ハロゲンおよび電子供与体を必須成分として含有する固体触媒成分と有機アルミニウム化合物および電子供与体とからなるチーグラ触媒系、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒系でプロピレンを重合あるいはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合することにより得られるが、メタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒系で重合されたものが上記特徴を有するプロピレン系重合体(A)として好ましく使用できる。

[0053] 使用するメタロセン触媒としては、 α -オレフィンを重合することのできる公知のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物とからなるメタロセン触媒で、好ましくはアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造などの立体規則性重合をすることので

きるメタロセン触媒を挙げることができる。例えば国際公開2001年27124号パンフレットや、特開2006-52313号公報に記載の触媒を用いて製造することができる。共重合の際、プロピレンとともに用いられる α -オレフィンの好ましい具体例としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどを挙げることができる。

[0054] また(A)として市販品を用いてもよい。例えば式(2)を満たす、好ましくは式(2)'を満たすプロピレン系重合体(A)を製造するには、式(2)を満たさないプロピレン系重合体から、低融点の成分を分別により取り除くことにより製造することも可能である。

[0055] (B)プロピレン系共重合体

本発明におけるプロピレン系共重合体(B)は、プロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2~20までの α -オレフィンとの共重合体であって、かつ示差走査熱量計DSCで観測される融点が80℃未満または融点が観測されないものである。ここで、融点が観測されないとは、-150~200℃の範囲において、結晶融解熱量が1 J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。測定条件は、実施例記載のとおりである。

[0056] 本発明にて用いられるプロピレン系共重合体(B)は、DSCで測定した融点が60℃以下または融点が観測されないことが好ましく、融点が観測されないことがより好ましい。

[0057] 本発明のプロピレン系共重合体(B)において、モノマーとして用いられる α -オレフィンはエチレンおよび/または炭素数4~20の α -オレフィンが好ましい。

[0058] 本発明のプロピレン系共重合体(B)は、プロピレン単位を45~92モル%、好ましくは56~90モル%含み、モノマーとして用いられる α -オレフィンの含量としては、8~55モル%、好ましくは10~44モル%の範囲である。

[0059] 本発明のプロピレン系共重合体(B)は、ASTM D1238に準拠して230℃、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~50g/10分の範囲にあることが望ましい。

[0060] 本発明におけるプロピレン系共重合体(B)の製造方法としては、特に制限は無いが、オレフィンをアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造となるよう立体規則性

重合することのできる公知の触媒、例えば固体状チタン成分と有機金属化合物とを主成分とする触媒、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒の存在下でプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。好ましくは、後述のように、メタロセン触媒の存在下、プロピレン、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンを共重合させることにより得られ、例えば国際公開2004-087775の触媒、例えば同号パンフレットの実施例1eから5eに記載の触媒などを用いることができる。

[0061] 本発明のプロピレン系共重合体(B)は、付加的に独立して以下の性能を有するものが好ましい。

[0062] ^{13}C -NMRで測定されるトリアダクティシティ(mm分率)が好ましくは85%以上、より好ましくは85~97.5%、さらに好ましくは87~97%、特に好ましくは90~97%の範囲にある。トリアダクティシティ(mm分率)がこの範囲にあると、特に柔軟性と機械強度とのバランスに優れるため、本発明に好適である。mm分率は、国際公開2004-087775号パンフレットの21頁7行目から26頁6行目までに記載された方法を用いて測定することができる。

[0063] 本発明のプロピレン系共重合体(B)のショアーA硬度は、特に制限はないが、通常、30~80、好ましくは35~75の範囲にある。

[0064] さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体(B)は、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベルを用い、スパン間:30mm、引っ張り速度:30mm/minで23°Cにて測定した、100%歪での応力(M100)が、通常、4MPa以下、好ましくは3MPa以下、さらに好ましくは2MPa以下である。プロピレン系共重合体(B)がこのような範囲にあると柔軟性、透明性、ゴム弾性に優れる。

[0065] 本発明におけるプロピレン系共重合体(B)は、X線回折で測定した結晶化度が、通常、20%以下、好ましくは0~15%である。また、本発明におけるプロピレン系共重合体(B)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度T_gが、通常、-10°C以下であり、好ましくは-15°C以下の範囲にある。

[0066] 本発明におけるプロピレン系共重合体(B)のガラス転移温度T_gが前記範囲内にあ

ると、耐寒性、低温特性に優れる。

[0067] 本発明におけるプロピレン系共重合体(B)は、示差走査型熱量計(DSC)における吸熱曲線において融点(T_m , °C)が存在する場合には、通常、融解熱量 ΔH が30J/g以下であり、かつC3含量(mol%)と融解熱量 ΔH (J/g)との関係において通常は、以下の関係式が成り立つ。

$$\Delta H < 345 \text{Ln}(\text{C3含量mol}\%) - 1492,$$

ただし融点を有する場合、 $70 \leq \text{C3含量(mol}\%) \leq 90$ であるのが通常である。

[0068] 本発明におけるプロピレン系共重合体(B)のGPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n 、ポリスチレン換算、 M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)は4.0以下であることが好ましく、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

[0069] 本発明のプロピレン系共重合体(B)の好ましい具体例として、以下のプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)を挙げることができる。このようなプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)を用いることで、柔軟性と耐熱性・機械強度・太陽電池封止性・透明性が良好な太陽電池封止シートとなる。ここで太陽電池封止性とは、良好な柔軟性により、発電モジュールを充填する際の太陽電池素子(シリコンセル)の割れ率を減らせることを意味する。

[0070] プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)は、プロピレン由来の構成単位を45~92モル%、好ましくは56~90モル%、より好ましくは61~86モル%、エチレン由来の構成単位を5~25モル%、好ましくは5~14モル%、さらに好ましくは8~14モル%、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を3~30モル%、好ましくは5~30モル%、さらに好ましくは6~25モル%の量にて含んでいる。 α -オレフィンに関しては、1-ブテンであることが特に好ましい。

[0071] このような量でプロピレン由来の構成単位、エチレン由来の構成単位、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を含有するプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)は、プロピレン系重合体(A)との相溶性が良好となり、得られる太陽電池封止シートは、十分な透明性、柔軟性、耐熱性、耐傷付性を発揮する。

[0072] 熱可塑性樹脂組成物、および太陽電池封止シート

本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物は、下記(A)、(B)が下記配合量からなる。

(A)プロピレン系重合体が1~95重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~50重量部

(B)プロピレン系共重合体が5~99重量部、好ましくは20~95重量部、より好ましくは50~90重量部

ここで(A)および(B)の合計量は100重量部である。

[0073] 前記(A)、(B)が上記範囲にあると、シートの成形性が良好であるとともに得られる太陽電池封止シートの耐熱性、透明性、柔軟性が良好となり、本発明に好適である。

[0074] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、好ましくは上記(A)、(B)にガラス、プラスチックなどに対する接着促進剤としてカップリング剤を配合したものであり、ガラスやプラスチックと張り合わせるための太陽電池封止シートを得るために好ましく使用できる。

[0075] 本発明に用いるカップリング剤(Y)は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む層と極性基含有樹脂を含む他の層、または金属やガラスなどの無機化合物を50重量%以上の量で含む他の層との接着性を向上できるものであれば、特に制限無く用いることができるが、シラン系、チタネート系、クロム系の各カップリング剤が好ましく用いられ、特にシラン系のカップリング剤(シランカップリング剤)が好適に用いられる。シランカップリング剤については公知のものが使用でき、特に制限はないが、具体的には、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが使用できる。シランカップリング剤の配合量としては、本発明の前記(A)プロピレン系重合体と(B)プロピレン系共重合体との合計量100重量部に対してシランカップリング剤0.1~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。

[0076] また、カップリング剤(Y)は、有機過酸化物を用いることにより、前記熱可塑性樹脂組成物を構成する(A)または(B)の少なくともいずれかにグラフトされた状態で存在していてもよい。この場合、用いられるカップリング剤量は、前記(A)プロピレン系重合体と(B)プロピレン系共重合体との合計量100重量部に対して0.1~5重量部程度が望ましい。このシラングラフト化された熱可塑性樹脂組成物を用いても、ガラス、プラスチックに対してシランカップリング剤ブレンドと同等以上の接着性が得られる。

- [0077] 有機過酸化物を用いる場合には、前記(A)と(B)との合計100重量部に対して、例えば0.001~5重量部、好ましくは0.01~3重量部の量にて用いられる。
- [0078] 有機過酸化物としては、公知のものが使用でき、特に制限はないが、具体的には、ジラウロイルパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキシド、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、1,1-ジ(t-アミルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ジ(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサノール、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシノルマルオクトエート、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、1,1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサノール、t-アミルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソノナノエート、t-ブチルパーオキシベンゾエート、2,2-ジ(ブチルパーオキシ)ブタン、n-ブチル-4,4-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブチレート、メチルエチルケトンパーオキシド、エチル3,3-ジ(t-ブチルパーオキシ)ブチレート、ジクミルパーオキシド、t-ブチルクミルパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、1,1,3,3-テトララメチルブチルヒドロパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシドなどが挙げられる。
- [0079] さらに、本発明では必要に応じて以下の助剤を使用することも可能である。助剤の例としては、具体的には、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ助剤;あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。また、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどの多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーなどが挙げられる。

。中でも、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

[0080] 本発明においては、上記のような助剤は、助剤と有機過酸化物との重量比〔(助剤)/(有機過酸化物)〕が1/30～20/1、好ましくは1/20～10/1となる量で用いることが望ましい。

[0081] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物は、架橋されていてもよいが非架橋が好ましい。ここで架橋されているとは、熱可塑性樹脂組成物の230℃におけるMFRが0.04g/10分以下であることを意味する。

[0082] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物は、230℃におけるMFRが0.05g/10分以上であることが好ましい。

[0083] 第二の熱可塑性樹脂組成物

本発明の第二の熱可塑性樹脂組成物は、前記プロピレン系重合体(A)1～95重量%と前記プロピレン系共重合体(B)5～99重量%((A)と(B)との合計を100重量%とする)、(A)と(B)との合計100重量部に対して前記カップリング剤(Y)を0.1～5重量部とを、前記有機過酸化物の存在下に熔融混練して得られる。例えば(A)、(B)、(Y)のうち2種以上から予め組成物を調製し、得られた組成物を有機過酸化物との熔融混練に使用してもよい。有機過酸化物との熔融混練の温度は、特に制限はないが、有機過酸化物の分解開始温度以上で、前記熱可塑性樹脂組成物の、熱による劣化が少ない程度の温度であればよく、例えば140℃～300℃である。

[0084] また熔融混練の際に、前記(A)、(B)、(Y)成分のいずれでもない成分を、本発明の目的を損なわない範囲でさらに含んでいてもよい。例えば後述する添加剤が含まれていてもよい。

[0085] 本発明第二の熱可塑性樹脂組成物は、架橋されていてもよいが非架橋が好ましい。ここで架橋されているとは熱可塑性樹脂組成物の230℃におけるMFRが0.04g/10分以下であることを意味する。

[0086] 本発明の第二の熱可塑性樹脂組成物は、230℃におけるMFRが0.05g/10分以上であることが好ましい。

[0087] 各種添加剤

また、本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物、または第二の熱可塑性樹脂組成物には、その他の各種添加剤が配合される。このような添加剤としては、例えば太陽光中の紫外線による劣化を防ぐ為の紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などが例示される。

[0088] 紫外線吸収剤としては、具体的には、2-ヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン、2-2-ジヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メキシ-4-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、フェニルサルチレート、*p*-オクチルフェニルサルチレートなどのサリチル酸エステル系のものが用いられる。

[0089] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系のものが使用される。また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系やホスファイト系のものが使用される。

[0090] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物、または第二の熱可塑性樹脂組成物としては、厚み0.5mmのプレスシート(プレスシートの両面は、例えばPETフィルム(東レ製 商品名ルミラー)などを離型フィルムとして用いることで平滑性を有する)を作製して測定したときの光線透過率(トランス)が86%以上、好ましくは88%以上であるものが好ましく使用できる。

[0091] また、本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物、または第二の熱可塑性樹脂組成物は、メルトフローレート(ASTM D1238、230°C、荷重2.16kg)が、通常、0.05~1000g/10分、好ましくは0.1~900g/10分、さらに好ましくは0.5~800g/10分である。

[0092] また、本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物、または第二の熱可塑性樹脂組成物において、メルトテンション(MT)は、通常、0.5~10g、好ましくは1~10gであり、この場合には本発明の太陽電池封止シートを成形する際の成形性に優れている。なお、このメルトテンション(MT)は、メルトテンションテスター[(株)東洋精機製作所製]により、測定温度200°C、押出速度15mm/分の条件下で押し出されるストランドを一定速度(10m/分)で引き取る際にフィラメントにかかる張力として求めた。

[0093] 本発明の第一の熱可塑性樹脂組成物、または第二の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲でその他の各種添加剤を配合することが可能である。このような添加剤としては、例えば太陽光中の紫外線による劣化を防ぐ為の紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、透明核剤、滑剤(シリコンオイルなど)、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤などが挙げられる。

[0094] 太陽電池封止用シート、太陽電池

本発明の太陽電池封止シートは、例えば上記第一の熱可塑性樹脂組成物、または第二の熱可塑性樹脂組成物からなるシートであり、厚さは特に制限はないが、例えば厚さ0.1mm～3mmのシートであることが好ましい。この厚みの範囲であれば、ラミネート工程において、ガラス、太陽電池モジュールの破損が起きることが少なく、光線透過率、光発電量の点でも好ましい。

[0095] 本発明の太陽電池封止シートの成形方法としては特に制限は無いが、公知の押出し成形(キャスト成形、押出しシート成形、インフレーション成形、射出成形など)、圧縮成形、カレンダー成形などにより成形可能である。また、シートにはエンボス加工を施すことが可能であり、エンボス加工によりシートの表面を装飾することでシート同士のブロッキングを防止し、さらに、エンボスが、ラミネート時のガラス、太陽電池モジュールに対するクッションとなって、これらの破損を防止するので好ましい。

[0096] 本発明の太陽電池封止シートを発電モジュールの片面および/または両面に積層し、さらに必要に応じてこれら太陽電池封止シートの外面に表面保護層を積層することにより、太陽電池として利用できる。太陽電池封止シートを適用する形態の一例を図5に示す。

[0097] 太陽電池を成形する方法としても特に制限は無いが、例えば表面保護層、太陽電池素子、そして本発明の太陽電池封止シートを順次積層し、これらを真空吸引などにより加熱圧着させる方法により得ることができる。

[0098] 本発明の太陽電池封止シートの表裏面に用いる表面保護層についても特に制限はなく、太陽電池および太陽電池封止シートからなる層の保護が可能となり、太陽電池としての目的を損なわないものであれば公知の材料が使用できる。表面保護層と

なる材料の具体的な例としては、ガラスをはじめ、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、AS(アクリロニトリル-スチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン)樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリル系樹脂、各種ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられ、これらの樹脂を複数用いることも可能である。また、ガス・水分のバリア性を向上させるために、無機酸化物などを蒸着させた無機/有機複合フィルムも好ましく利用できる。

[0099] このような表面保護層と本発明の太陽電池封止シート層間、または複数の表面保護層間との接着力を向上させるために公知の接着剤および接着性樹脂層を設けることも可能である。また、本発明の太陽電池を実施する形態により、上記表面保護層の片面が遮光性・光反射性を有していてもよい。

[0100] 第三の熱可塑性樹脂組成物
(AA)プロピレン系重合体

本発明で用いられるプロピレン系共重合体(AA)としては、プロピレン単独重合体またはプロピレンと少なくとも1種のプロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとの共重合体を挙げることができる。ここで、プロピレン以外の炭素原子数が2~20の α -オレフィンとしては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられるが、本発明においてはエチレンまたは/および炭素原子数が4~10の α -オレフィンとの共重合体が好ましく使用できる。

[0101] これらの α -オレフィンから導かれる構成単位は、ポリプロピレン中に35モル%以下、好ましくは20モル%以下の割合で含んでいてもよい。またプロピレン以外の α -オレフィン由来の構成単位は、2種以上含まれていてもよい。

[0102] これらの α -オレフィンは、プロピレンとランダム共重合体を形成してもよく、ブロック共重合体を形成してもよいが、本発明においてはランダム共重合体を形成しているも

のが好ましく使用できる。

- [0103] 本発明では前述のように、プロピレン・炭素数2~20の α -オレフィン(ただしプロピレンを除く)のランダム共重合体が好ましく、その場合、 α -オレフィン由来の構成単位の含有量は、1~7.5モル%であることが好ましく、2~7モル%であることがより好ましく、2.5~6.5モル%であることがさらに好ましい。
- [0104] また、プロピレン系重合体(AA)は、ASTM D1238に準拠して230°C、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~100g/10分の範囲にあることが望ましい。
- [0105] 本発明のプロピレン系重合体(AA)の示差走査熱量計(DSC)で観測される融点(プロピレン系重の結晶の融解を表す吸熱曲線のピーク)は80°C以上140°C以下、より好ましくは110~140°C、さらに好ましくは110~135°Cである。融点や融解熱量を確認するDSC測定条件は、実施例記載のとおりである。
- [0106] さらに本発明のプロピレン系重合体(AA)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)から得られる分子量分布が3以下、好ましくは1~2.7、より好ましくは1.8~2.5の範囲にある。
- [0107] 融点や分子量分布が上記範囲にある本発明のプロピレン系重合体(AA)を用いることで、(AA)の融点付近(すなわち150°C前後)の温度で加熱しても白濁することがない熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。この原因は定かではないが、一つにはプロピレン系重合体(AA)は、均一な組成分布などを有する分子から形成されているために分子の結晶化速度が均一であり、融点付近(すなわち150°C前後)の加熱において溶融状態にある分子が結晶化したときに形成される結晶ラメラや結晶ドメインサイズも均一となることが予測され、そのことが関係するのではないか、と推測される。
- [0108] 本発明のプロピレン系重合体(AA)は、後述するプロピレン系共重合体(BB)と良好に相溶するものであればアイソタクチック構造、シンジオタクチック構造どちらも使用することができる。また、必要に応じて複数のプロピレン系重合体(AA)を併用することができ、例えば融点や剛性の異なる2種類以上の成分を用いることもできる。
- [0109] このようなプロピレン系重合体(AA)は、例えばメタロセン化合物を触媒の一成分と

して用いたメタロセン触媒系でプロピレンを重合あるいはプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合することにより得られる。

- [0110] 使用するメタロセン触媒としては、 α -オレフィンを重合することのできる公知のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはメタロセン化合物と反応してイオン対を形成することのできる化合物とからなるメタロセン触媒で、好ましくはアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造などの立体規則性重合をすることのできるメタロセン触媒を挙げることができる。例えば国際公開2001年27124号パンフレットや、特開2006-52313号公報に記載の触媒を用いて製造することができる。共重合の際、プロピレンとともに用いられる α -オレフィンの好ましい具体例としては、エチレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンなどを挙げることができる。

[0111] (BB)プロピレン系共重合体

本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)は、プロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2~20までの α -オレフィンとの共重合体であってショア-A硬度が30~80、好ましくは35~70であり、かつ示差走査熱量計DSCで観測される融点が80°C未満または融点が観測されないものである。ここで、融点が観測されないとは、-150~200°Cの範囲において、結晶融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークが観測されないことをいう。測定条件は、実施例記載のとおりである。

- [0112] 本発明のプロピレン系共重合体(BB)において、モノマーとして用いられる α -オレフィンはエチレンおよび/または炭素数4~20の α -オレフィンが好ましい。

- [0113] 本発明のプロピレン系共重合体(BB)は、プロピレン単位を45~92モル%、好ましくは56~90モル%含み、モノマーとして用いられる α -オレフィンの含量としては、8~55モル%、好ましくは10~44モル%の範囲である。

- [0114] 本発明のプロピレン系共重合体(BB)は、ASTM D1238に準拠して230°C、荷重2.16kgで測定されるメルトフローレート(MFR)が0.01~1000g/10分、好ましくは0.05~50g/10分の範囲にあることが望ましい。

- [0115] 本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)の製造方法としては、特に制限は無いが、オレフィンをアイソタクチックまたはシンジオタクチック構造となるよう立体規則性

重合することのできる公知の触媒、例えば固体状チタン成分と有機金属化合物とを主成分とする触媒、またはメタロセン化合物を触媒の一成分として用いたメタロセン触媒の存在下でプロピレンと他の α -オレフィンとを共重合させることによって製造することができる。好ましくは、後述のように、メタロセン触媒の存在下、プロピレン、エチレンおよび炭素数4~20の α -オレフィンを共重合させることにより得られ、例えば国際公開2004-087775の触媒、例えば同号パンフレットの実施例1eから5eに記載の触媒などを用いることができる。

[0116] 本発明のプロピレン系共重合体(BB)は、付加的に独立して以下の性能を有するものが好ましい。

[0117] ^{13}C -NMRで測定されるトリアダクティシティ(mm分率)が好ましくは85%以上、より好ましくは85~97.5%、さらに好ましくは87~97%、特に好ましくは90~97%の範囲にある。トリアダクティシティ(mm分率)がこの範囲にあると、特に柔軟性と機械強度とのバランスに優れるため、本発明に好適である。mm分率は、国際公開2004-087775号パンフレットの21頁7行目から26頁6行目までに記載された方法を用いて測定することができる。

[0118] 本発明のプロピレン系共重合体(BB)のショアA硬度は、特に制限はないが、通常、30~80、好ましくは35~75の範囲にある。

[0119] さらに、本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)は、JIS K6301に準拠して、JIS3号ダンベルを用い、スパン間:30mm、引っ張り速度:30mm/minで23°Cにて測定した100%歪での応力(M100)が、通常、4MPa以下、好ましくは3MPa以下、さらに好ましくは2MPa以下である。プロピレン系共重合体(BB)がこのような範囲にあると柔軟性、透明性、ゴム弾性に優れる。

[0120] 本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)は、X線回折で測定した結晶化度が、通常、20%以下、好ましくは0~15%である。また本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)は、単一のガラス転移温度を有し、かつ示差走査熱量計(DSC)によって測定したガラス転移温度T_gが、通常、-10°C以下、好ましくは-15°C以下の範囲にあることが望ましい。

[0121] 本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)のガラス転移温度T_gが前記範囲内に

あると、耐寒性、低温特性に優れる。

[0122] 本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)は、示差走査型熱量計(DSC)における吸熱曲線において融点(T_m , °C)が存在する場合には、通常、融解熱量 ΔH が30 J/g以下であり、かつC3含量(mol%)と融解熱量 ΔH (J/g)の関係において以下の関係式が成り立つ。

$$\Delta H < 345 \ln(\text{C3含量mol}\%) - 1492,$$

ただしこの場合、 $76 \leq \text{C3含量(mol}\%) \leq 90$ である。

[0123] 本発明におけるプロピレン系共重合体(BB)のGPCにより測定した分子量分布(M_w/M_n 、ポリスチレン換算、 M_w :重量平均分子量、 M_n :数平均分子量)は、4.0以下であることが好ましく、より好ましくは3.0以下、さらに好ましくは2.5以下である。

[0124] 本発明のプロピレン系共重合体(BB)の好ましい具体例として、以下のプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(BB-1)を挙げることができる。このようなプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(BB-1)を用いることで、柔軟性と耐熱性・機械強度・太陽電池封止性・透明性が良好な太陽電池封止シートとなる。ここで太陽電池封止性とは、良好な柔軟性により、発電モジュールを充填する際の太陽電池素子(シリコンセル)の割れ率を減らせることを意味する。

[0125] プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(BB-1)は、プロピレン由来の構成単位を45~92モル%、好ましくは56~90モル%、より好ましくは61~86モル%、エチレン由来の構成単位を5~25モル%、好ましくは5~14モル%、さらに好ましくは8~14モル%、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を3~30モル%、好ましくは5~30モル%、さらに好ましくは6~25モル%の量にて含んでいる。 α -オレフィンに関しては、1-ブテンであることが特に好ましい。

[0126] このような量でプロピレン由来の構成単位、エチレン由来の構成単位、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位を含有するプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(BB-1)は、プロピレン系重合体(AA)との相溶性が良好となり、得られる太陽電池封止シートは、十分な透明性、柔軟性、耐熱性、耐傷付性を発揮する。

[0127] 第三の熱可塑性樹脂組成物、および太陽電池封止シート

本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物は、下記(AA)、(BB)が下記配合量からな

る。

(AA)プロピレン系重合体が1~95重量部、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~50重量部

(BB)プロピレン系共重合体が5~99重量部、好ましくは20~95重量部、より好ましくは50~90重量部

ここで(AA)および(BB)の合計量は100重量部である。

[0128] 前記(AA)、(BB)が好ましい範囲にあると、シートの成形性が良好であるとともに得られる太陽電池封止シートの耐熱性、透明性、柔軟性が良好となり、本発明に好適である。

[0129] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、上記(AA)、(BB)にガラス、プラスチックなどに対する接着促進剤としてカップリング剤を配合したものであり、ガラスやプラスチックと張り合わせるための太陽電池封止シートを得るために好ましく使用できる。

[0130] 本発明に用いるカップリング剤(Y)は、本発明の熱可塑性樹脂組成物を含む層と極性基含有樹脂を含む他の層、または金属やガラスなどの無機化合物を50重量%以上の量で含む他の層との接着性を向上できるものであれば、特に制限無く用いることができるが、シラン系、チタネート系、クロム系の各カップリング剤が好ましく用いられ、特にシラン系のカップリング剤(シランカップリング剤)が好適に用いられる。シランカップリング剤については公知のものが使用でき、特に制限はないが具体的には、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β -メトキシエトキシシラン)、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシランなどが使用できる。シランカップリング剤の配合量としては、本発明の前記(AA)プロピレン系重合体と(BB)プロピレン系共重合体との合計量100重量部に対して、シランカップリング剤0.1~5重量部、好ましくは0.1~3重量部である。

[0131] また、カップリング剤は有機過酸化物を用いることにより、前記熱可塑性樹脂組成物を構成する(AA)または(BB)の少なくともいずれかにグラフト反応させることも可能である。

[0132] この場合、カップリング剤量は前記(AA)プロピレン系重合体と(BB)プロピレン系共重合体との合計量100重量部に対して0.1~5重量部程度が望ましい。このシラ

ングラフト化された熱可塑性樹脂組成物を用いても、ガラス、プラスチックに対してシランカップリング剤ブレンドと同等以上の接着性が得られる。

[0133] さらに、本発明では必要に応じて以下の助剤を使用することも可能である。助剤の例としては、具体的には、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミドのようなペルオキシ助剤;あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。また、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレートなどの多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレートのような多官能性ビニルモノマーなどが挙げられる。中でも、トリアリルシアヌレート(TAC)、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)が好ましい。

[0134] 本発明においては、上記のような助剤は、助剤と有機過酸化物との重量比[(助剤)/(有機過酸化物)]が1/30~20/1、好ましくは1/20~10/1となる量で用いることが望ましい。

[0135] 本発明の熱可塑性樹脂組成物においては、架橋されていてもよいが非架橋が好ましい。ここで架橋されているとは、熱可塑性樹脂組成物の230℃のMFRが0.04g/10分以下であることを意味する。

[0136] 有機過酸化物については公知のものが使用でき、特に制限はないが具体的には、ジラウロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、ジベンゾイルパーオキシド、t-アミルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシマレイン酸、1, 1-ジ(t-アミルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ジ(t-アミルパーオキシ)シクロヘキサノール、t-アミルパーオキシイソノナノエート、t-アミルパーオキシノルマルオクトエート、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ジ(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサノール、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボ

ネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-アミルーパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソノナノエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、2, 2-ジ(ブチルパーオキシ)ブタン、*n*-ブチル-4, 4-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ブチレート、メチルエチルケトンパーオキサイド、エチル3, 3-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ブチレート、ジクミルパーオキサイド、*t*-ブチルクミルパーオキサイド、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトララメチルブチルハイドロパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイドなどが挙げられる。

[0137] また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、その他の各種添加剤が配合される。このような添加剤としては、例えば太陽光中の紫外線による劣化を防ぐ為の紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤などが例示される。

[0138] 紫外線吸収剤としては、具体的には、2-ヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン、2-2-ジヒドロキシ-4-メキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メキシ-4-カルボキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-N-オクトキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、2-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系、フェニルサルチレート、*p*-オクチルフェニルサルチレートなどのサリチル酸エステル系のものが用いられる。

[0139] 光安定剤としては、ヒンダードアミン系のものが使用される。また、酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系やホスファイト系のものが使用される。

[0140] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物としては、厚み0. 5mmのプレスシート(プレスシートの両面は、例えばPETフィルム(東レ製 商品名ルミラー)などを離型フィルムとして用いることで平滑性を有する)を作製して測定したときの光線透過率(トランス)が86%以上、好ましくは88%以上であるものが好ましく使用できる。

[0141] また、本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物は、メルトフローレート(ASTM D1238、230℃、荷重2. 16kg)が、通常、0. 05~1000g/10分、好ましくは0. 1~900g/10分、さらに好ましくは0. 5~800g/10分である。

[0142] また、本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物において、メルトテンション(MT)は、

通常、0.5～10g、好ましくは1～10gであり、この場合には、本発明の太陽電池封止シートを成形する際の成形性に優れている。なお、このメルトテンション(MT)は、メルトテンションテスター[(株)東洋精機製作所製]により、測定温度200℃、押出速度15mm/分の条件下で押し出されるストランドを一定速度(10m/分)で引き取る際にフィラメントにかかる張力として求めた。

[0143] 本発明の第三の熱可塑性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の各種添加剤を配合することが可能である。このような添加剤としては、例えば太陽光中の紫外線による劣化を防ぐ為の紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、透明核剤、滑剤(シリコンオイルなど)、顔料、染料、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤などが挙げられる。

[0144] 太陽電池封止用シート、太陽電池

本発明の太陽電池封止シートは、例えば上記第三の熱可塑性樹脂組成物からなる厚さ0.1mm～3mmのシートである。この厚み以下であると、ラミネート工程において、ガラス、太陽電池モジュールの破損が起きやすく好ましくない。また、この厚み以上であると、光線透過率が低下し、光発電量が低下するので好ましくない。

[0145] 本発明の太陽電池封止シートの成形方法としては、特に制限は無いが、公知の押出し成形(キャスト成形、押出しシート成形、インフレーション成形、射出成形など)、圧縮成形、カレンダー成形などにより成形可能である。また、シートにはエンボス加工を施すことが可能であり、エンボス加工によりシートの表面を装飾することでシート同士のブロッキングを防止し、さらに、エンボスがラミネート時のガラス、太陽電池モジュールに対するクッションとなって、これらの破損を防止するので好ましい。

[0146] 本発明の太陽電池封止シートを発電モジュールの片面および/または両面に積層し、さらに必要に応じてこれら太陽電池封止シートの外面に表面保護層を積層することにより、太陽電池として利用できる。太陽電池封止シートを適用する形態の一例を図5に示す。

[0147] 太陽電池を成形する方法としても特に制限は無いが、例えば表面保護層、太陽電池素子、そして本発明の太陽電池封止シートを順次積層し、これらを真空吸引など

により加熱圧着させる方法により得ることができる。

[0148] 本発明の太陽電池封止シートの表裏面に用いる表面保護層についても特に制限はなく、太陽電池および太陽電池封止シートからなる層の保護が可能となり、太陽電池としての目的を損なわないものであれば公知の材料が使用できる。表面保護層となる材料の具体的な例としては、ガラスをはじめ、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、環状ポリオレフィン樹脂、AS(アクリロニトリルスチレン)樹脂、ABS(アクリロニトリルブタジエンスチレン)樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、フッ素系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、フェノール樹脂、ポリアクリル系樹脂、各種ナイロンなどのポリアミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース系樹脂、シリコーン系樹脂、ポリカーボネート樹脂などが挙げられ、これらの樹脂を複数用いることも可能である。また、ガス・水分のバリア性を向上させるために、無機酸化物などを蒸着させた無機／有機複合フィルムも好ましく利用できる。

[0149] このような表面保護層と本発明の太陽電池封止シート層間、または複数の表面保護層間との接着力を向上させるために公知の接着剤および接着性樹脂層を設けることも可能である。また、本発明の太陽電池を実施する形態により、上記表面保護層の片面が遮光性・光反射性を有していてもよい。

実施例

[0150] 以下本発明について実施例を挙げてさらに詳細に説明する。

評価項目:

1. MFR

ASTM D1238に準拠し、190℃または230℃、2. 16kg荷重におけるMFRを測定した。

[0151] 2. 透明性(トランス)

実施例に記載の方法で作成したプレスシート(ブランク)およびプレスシートサンプル(再加熱)について、シクロヘキサノール中で、日本電色工業(株)製のデジタル濁度計「NDH-2000」にてC光源を用いて測定した。下式によりトランス値を計算した。

トランス(%) = 100 × (全透過光量) / (入射光量)

3. 外観(白濁の有無)

実施例に記載の方法で作成したプレスシート(ブランク)およびプレスシートサンプル(再加熱)について、白濁の有無を確認した。

[0152] ○:白濁無し、△:わずかに白濁が見られる、×:白濁あり

4. 耐熱性(擬似モジュール流動の有無)

実施例に記載の方法で作成した耐熱試験用サンプルを、90°Cのオーブン中で水平に対して60°傾けた状態で1000時間保持し、耐熱試験用サンプルにおける擬似モジュールの流動の有無を評価した。

[0153] 5. ガラスとの接着性(接着強度)

実施例に記載の方法で作成したガラス接着試験用サンプルを用いて、ガラスとの接着強度を評価した。

[0154] 本発明に用いた原材料:

プロピレン系重合体(A):

(A-1) メタロセンアイソタクティックプロピレン系重合体(mPP)

融点=125°C、MFR(230°C)=7g/10分、ビカット軟化温度=113°C、引張り弾性率=960MPaのプロピレン系重合体(日本ポリプロ株式会社製 ウインテック(登録商標) 銘柄名:WFX4T)を使用した。

[0155] (A-2) アイソタクティックプロピレン系重合体(PP1)

MFR(230°C)=7g/10分、融点=140°C、ビカット軟化温度=123°C、引張り弾性率=1080MPaのプロピレン系重合体(プライムポリマー製 銘柄名:F327)を使用した。

[0156] (A-3) アイソタクティックプロピレン系重合体(PP2)

MFR(230°C)=7g/10分、融点=132°C、ビカット軟化温度=115°C、引張り弾性率=910MPaのプロピレン系重合体(プライムポリマー製 銘柄名:F337D)を使用した。

[0157] (A-4) アイソタクティックプロピレン系重合体(PP3)

MFR(230°C)=7g/10分、融点=110°C、ビカット軟化温度=85°C、引張り弾性率=380MPaのプロピレン系重合体(三井化学製 銘柄名:XR-110T)を使用

した。

[0158] [表1]

実施例に用いた各プロピレン系重合体 (A) の物性

		単位	(A-1)mPP	(A-2)PP1	(A-3)PP2	(A-4)PP3
融点	T _m	°C	125	140	132	110
吸熱(140°C以上)	ΔH(>140°C)	有無	無し	有り	有り	無し
パラメータ1	$0.234 \times (T_m)^{1.277}$		111.4	128.8	119.5	94.6
ピカット軟化温度	T _v	°C	113	123	115	85
パラメータ2	$0.902 \times (T_m)^{1.011}$		118.9	133.3	125.6	104.5
引張り弾性率	Y _m	MPa	960	1080	910	380
D1		mW	5.61	4.83	4.78	2.39
D2		mW	-0.11	4.49	0.32	-0.05
D2/D1			-0.02	0.93	0.07	-0.02

[0159] プロピレン系重合体(B):

(B)プロピレン・ブテン・エチレンランダム共重合体(iPBER)

エチレン含量=14.0モル%、1-ブテン含量=20モル%、MFR(230°C)=8.5g/10分、融点=観測されず、分子量分布(M_w/M_n)=2.0、ショアーA硬度=38、mm値=90%。

[0160] なお、本発明に用いるプロピレン・エチレン・1-ブテン共重合体は、以下の方法で得た。

[0161] 十分に窒素置換した2000mLの重合装置に、917mLの乾燥ヘキサン、1-ブテン90gとトリイソブチルアルミニウム(1.0mmol)を常温で仕込んだ後、重合装置内温を65°Cに昇温し、プロピレンで系内の圧力を0.77MPaになるように加圧した後に、エチレンで、系内圧力を0.79MPaに調整した。次いで、ジメチルメチレン(3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)フルオレニルジルコニウムジクロライドと、メチルアルミノキサンのトルエン溶液(東ソー・ファインケム社製)とを混合して、アルミニウム原子およびジルコニウム原子が、アルミニウム原子/ジルコニウム原子=300/1(モル比)の割合で含まれるトルエン溶液を調製し、次いで当該トルエン溶液の内の、ジルコニウム原子が0.002mmol含まれる量(従ってアルミニウム原子が0.6mmol含まれる量)を採取して重合器内に添加し、内温65°C、系内圧力を0.79MPaにエチレンで保ちながら20分間重合し、20mLのメタノールを添加し重合を停止した。脱圧後、2Lのメタノール中で重合溶液からポリマーを析出し、真空下130°C、12時間乾燥した。得られたポリマーは、60.4gであった。

[0162] (C) エチレン・酢酸ビニル共重合体(EVA)

密度 = 950 kg/m^3 、酢酸ビニル含量 = 28wt%、MFR(190°C) = 15g/10分、
融点 = 71°C

(M) 光安定剤(HALS) Seesorb102

(N) 紫外線吸収剤 サノール770

(X) シランカップリング剤(VMMS)

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(VMMS)、東レダウコーニング製SZ-6
030。

[0163] (Y) 有機化酸化物(PH25B)

ジアルキル型過酸化物(パーヘキサ25B(日本油脂製))

(Z) 助剤(TAIC)

トリアルリルイソシアヌレート(TAIC)[商品名 M-60(TAIC含有量60%)、日本化成
(株)製]0.2重量部(すなわちTAIC含量としては0.12重量部)

上記原料の物性測定方法:

(1) 融点および140°C以上における吸熱の有無確認

1-1) 融点

DSCの発熱・吸熱曲線を求め、昇温時の最大融解ピーク位置の温度を T_m とした。
測定は、試料をアルミパンに詰め、(i) 100°C/分で200°Cまで昇温して200°Cで5分
間保持したのち、(ii) 20°C/分で-150°Cまで降温し、次いで(iii) 20°C/分で200
°Cまで昇温して行う。この(iii)で観察される吸熱ピークの温度が、融点 T_m である。

[0164] 1-2) 140°C以上における吸熱の有無確認(図1、参照)

乾燥アルミナを上記1-1)と同じアルミパンに詰めたものをリファレンスとして調製し
、この状態で上記1-1)に記載の条件で測定し、(iii)で得られた吸熱曲線において
、縦軸(熱量)の読みを以下のように採る。

[0165] D_{top} = 融点(最高融点)のピーク位置における縦軸の値

$D_{140}^{\circ\text{C}}$ = 140°Cにおける縦軸の値

$D_{150}^{\circ\text{C}}$ = 150°Cにおける縦軸の値

この値から、以下に定義した D_1 、 D_2 を計算し、式(1)を満たしているか確認した。

$$[0166] \quad D1 = D_{\text{top}} - D_{150}^{\circ\text{C}}$$

$$D2 = D_{140}^{\circ\text{C}} - D_{150}^{\circ\text{C}}$$

$$D2/D1 \leq 0.05 \quad \text{式(1)}$$

(2) コモノマー (エチレン、1-ブテン) 含量

^{13}C -NMRスペクトルの解析により求めた。

[0167] (3) MFR

ASTM D1238に準拠し、190°Cまたは230°C、2.16kg荷重におけるMFRを測定した。

[0168] (4) ビカット軟化温度

ASTM D1525に準拠して測定した。

[0169] (5) 密度

密度は、ASTM 1505に記載の方法に従い測定した。

[0170] (6) ショア-A硬度

2mm厚みのシートサンプルを用いて、測定後室温で48時間経過させた後、A型測定器を用い押針接触後、直ちに目盛りを読み取った (ASTM D2240に準拠)。

[0171] (7-1) 引張り弾性率 (プロピレン系重合体 (A))

JIS K7113-2号に準拠したダンベルを用い、チャック間: 80mm、引っ張り速度: 200mm/minで23°Cにて測定した。このときのサンプルは、厚さ4mmのSUSからなる金型を上下に設置して190°Cで加熱/加圧を行い、これを20°Cの冷却チラーで急冷して成形した後、72時間以上経過させたプレスシートである。

[0172] (7-2) 引張り弾性率 (プロピレン系共重合体 (B))

JIS K6301に準拠し、JIS3号ダンベルを用い、スパン間: 30mm、引っ張り速度: 200mm/minで23°Cにて測定した。

[0173] このときのサンプルは、厚さ4mmのSUSからなる金型を上下に設置して190°Cで加熱/加圧を行い、これを20°Cの冷却チラーで急冷して成形したプレスシートである。

(8) 分子量分布 (M_w/M_n)

GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) を用い、オルトジクロロベンゼン溶媒

(移動相)とし、カラム温度140℃で測定した(ポリスチレン換算、Mw:重量平均分子量、Mn:数平均分子量)。具体的には分子量分布(Mw/Mn)は、Waters社製ゲル浸透クロマトグラフAlliance GPC-2000型を用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKgel GNH6-HTを2本、およびTSKgel GNH6-HTLを2本であり、カラムサイズはいずれも直径7.5 mm、長さ300 mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相には α -ジクロロベンゼン(和光純薬工業)および酸化防止剤としてBHT(武田薬品)0.025重量%を用いて、1.0 ml/分で移動させ、試料濃度は15 mg/10 mlとし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w < 1000$ 、および $M_w > 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用いて、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。

[0174] 低温での熱ラミネート適性の評価:

[実施例1、2、3、比較例1、2]

表2に記載した配合比からなる原料組成物をラボプラストミル(東洋精機製)に同時に投入して混練(190℃、3分、40rpm)して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物をプレス成形機(190℃、7分加熱後冷却、離型フィルムとしてテフロン(登録商標)シート(300 μ m)を使用)で加工して0.5mmのプレスシート(ブランク)を作成した。

[0175] さらに、このプレスシート(ブランク)を再度プレス成形機で150℃、160℃で10分加熱(最初に190℃でプレスシートを成形したときに用いた金型内、同じく離型フィルムとしてテフロン(登録商標)シートを使用)して0.5mmのプレスシートサンプル(再加熱)を得た。これらについてMFR、光線透過率および白濁の有無を評価した結果を表2に示す。

[0176] [比較例3]

表2に記載の原料樹脂組成物をラボプラストミル(東洋精機製)同時に投入して混練(110℃、3分、40rpm)し、熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物をプレス成形機(120℃)によって加工して0.5mmのプレスシート(ブランク)を作成した。

[0177] また、このプレスシートをさらに同様のプレス成形機を用いて150℃、160℃で20分加熱して0.5mmのプレスシートサンプル(再加熱)を得た。これらについてMFR、光線透過率および白濁の有無を評価した結果を表2に示す。

[0178] [表2-1]

			実施例1	実施例2
A-1	mPP	重量%	20	50
B	PBER	重量%	80	50
C	EVA	重量%		
M	光安定剤	重量部 ^{※1}	0.2	0.2
N	紫外線吸収剤	重量部 ^{※1}	0.1	0.1
X	VMMS	重量部 ^{※1}	0.5	0.5
Y	PH25B	重量部 ^{※1}	0.06	0.06
Z	TAIC	重量部 ^{※1}	0.02	0.02
ブランク	MFR	g/10min	29	27
	光線透過率	%	96	93
	白濁の有無	目視	○	○
150℃加熱 ^{※2} (圧力=1気圧)	MFR	g/10min	26	28
	光線透過率	%	95	93
	白濁の有無	目視	○	○
160℃加熱 ^{※2} (圧力=1気圧)	MFR	g/10min	26	28
	光線透過率	%	96	92
	白濁の有無	目視	○	○

※1:重量部:A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

※2:実施例1、2は10分

[0179] [表2-2]

[表 2 - 1 の続き]

			比較例1	比較例2	実施例3	比較例3
A-2	PP1	重量%	20			
A-3	PP2	重量%		20		
A-4	PP3	重量%			20	
B	PBER	重量%	80	80	80	
C	EVA	重量%				100
M	光安定剤	重量部 ^{※1}	0.2	0.2	0.2	0.2
N	紫外線吸収剤	重量部 ^{※1}	0.1	0.1	0.1	0.1
X	VMMS	重量部 ^{※1}	0.5	0.5	0.5	0.5
Y	PH25B	重量部 ^{※1}	0.06	0.06	0.06	0.06
Z	TAIC	重量部 ^{※1}	0.02	0.02	0.02	
ブランク	MFR	g/10min	26	27	25	15
	光線透過率	%	96	95	96	95
	白濁の有無	目視	○	○	○	○
150°C加熱 ^{※2} (圧力=1気圧)	MFR	g/10min	28	27	31	流動せず
	光線透過率	%	86	90	89	95
	白濁の有無	目視	×	×	×	○
160°C加熱 ^{※2} (圧力=1気圧)	MFR	g/10min	26	27	30	流動せず
	光線透過率	%	90	93	95	94
	白濁の有無	目視	△	△	○	○

※1: 重量部: A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

※2: 比較例1、2、実施例3は10分、比較例3は20分

[0180] 表2の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることにて低温で加熱しても白濁が発生せず、透明なシートが得られることが確認できた。また、樹脂の流動性は失われていなかった。

[0181] 耐熱性、ガラス接着性の評価:

[実施例11]

実施例1に記載の方法で作成した0.5mmのプレスシート(190°C成形)を2枚用いて擬似モジュールとして使用する300 μ mのアルミ板を封入し、さらにこの上から3mmのガラス板、50 μ mのPET(白色)フィルムを重ね合わせて加熱ラミネート(150°C、10分、1気圧)して耐熱試験用サンプル(図6)を、また3mmのガラス板と0.5mmのプレスシート1枚を加熱ラミネート(150°C、10分、1気圧)してガラス接着試験用サンプル(図7)を作成した。

これらについて評価した結果を表3に示す。

[0182] [比較例11]

比較例1に記載の方法で作成した0.5mmのプレスシート(140°C成形)を2枚用いて擬似モジュールとして使用する300 μ mのアルミ板を封入し、さらにこの上から3mm

mtのガラス板、50 μ mのPET(白色)フィルムを重ね合わせて加熱ラミネート(150°C、10分、1気圧)して耐熱試験用サンプル(図6)を、また3mmtのガラス板と0.5mmのプレスシート1枚を加熱ラミネート(150°C、10分、1気圧)してガラス接着試験用サンプル(図7)を作成した。

[0183] これらについて評価した結果を表3に示す。

[0184] [表3]

			実施例11	比較例11
A-1	mPP	重量%	20	
A-2	rPP	重量%		
B	PBER	重量%	80	
C	EVA	重量%		100
M	光安定剤	重量部 ^{※1}	0.2	0.2
N	紫外線吸収剤	重量部 ^{※1}	0.1	0.1
X	VMMS	重量部 ^{※1}	0.5	0.5
Y	PH25B	重量部 ^{※1}	0.06	0.06
Z	TAIC	重量部 ^{※1}	0.02	
耐熱性			目視	流動無し
ガラス接着力			N/cm	19
				16

※1: 重量部:A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

[0185] 表3の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで樹脂の流動性を失うような架橋をせずとも実用上十分な耐熱性を有しており、また本発明の熱可塑性樹脂組成物は、実用上十分なガラス接着強度が発現できるということが確認できた。

[0186] [実施例4、5、参考例1]

実施例4、5では、プロピレン系重合体(AA)として、プロピレン系重合体(A-5)を用いた。参考例1としては、プロピレン系重合体(A-6)を用いた。

[0187] プロピレン系重合体(AA):

(A-5)メタロセンアイソタクティックランダムポリプロピレン(mPP)

融点=125°C、MFR(230°C)=7g/10分、Mw/Mn=2.1、エチレン含量=4.6モル%、mm=95%、このプロピレン系重合体(A-1)はジフェニルメチレン(3-*t*-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル)(2,7-ジ-*t*-ブチルフルオレニル)ジルコニウムジクロリドとメチルアルミノキサンを組み合わせたメタロセン触媒の存在下で、プロピレンとエチレンを共重合することにより得られた。

[0188] (A-6)アイソタクティックランダムポリプロピレン (rPP)

MFR(230°C) = 7g/10分、融点 = 140°C、Mw/Mn = 4.8、mm = 97%。

[0189] 表4に記載した配合比からなる原料をラボプラストミル(東洋精機製)に同時に投入して混練(190°C、3分、40rpm)して、熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物をプレス成形機(190°C、7分加熱後冷却、離型フィルムとして東レ製ルミラー(100 μ m)を使用)で加工して0.5mmのプレスシート(ブランク)を作成した。

[0190] また、このプレスシートを、さらに同様のプレス成形機を用いて150°C、160°Cで10分加熱(190°Cで最初にプレスシートを成形したときに用いた金型内)した0.5mmのサンプルを得た。これらについて、MFR、光線透過率および白濁の有無を評価した結果を表4に示す。

[0191] [比較例4]

表4に記載の原料をラボプラストミル(東洋精機製)同時に投入して混練(110°C、3分、40rpm)し、熱可塑性樹脂組成物を得た。この熱可塑性樹脂組成物をプレス成形機(140°C)によって加工して0.5mmのプレスシート(ブランク)を作成した。

[0192] また、このプレスシートを、さらに同様のプレス成形機を用いて150°C、160°Cで20分加熱した0.5mmのシートサンプルを得た。これらについて、MFR、光線透過率および白濁の有無を評価した結果を表4に示す。

[0193] [表4]

			実施例 4	実施例 5	参考例 1	比較例 4
A-5	mPP	重量%	20	50		
A-6	rPP	重量%			20	
B	PBER	重量%	80	50	80	
C	EVA	重量%				100
M	光安定剤	重量部* ¹	0.2	0.2	0.2	0.2
N	紫外線吸収剤	重量部* ¹	0.1	0.1	0.1	0.1
X	VMMS	重量部* ¹	0.5	0.5	0.5	0.5
Y	PH25B	重量部* ¹	0.06	0.06	0.06	0.06
Z	TAIC	重量部* ¹	0.02	0.02	0.02	
ブランク	MFR	g/10min	29	27	26	15
	光線透過率	%	93	92	93	93
	白濁の有無	目視	○	○	○	○
150°C加熱 * ² (圧力=1気圧)	MFR	g/10min	28	28	28	流動せず
	光線透過率	%	92	92	86	92
	白濁の有無	目視	○	○	x	○
160°C加熱 * ² (圧力=1気圧)	MFR	g/10min	29	28	26	流動せず
	光線透過率	%	93	91	90	92
	白濁の有無	目視	○	○	△	○

*¹:重量部: A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

*²:実施例4、5、参考例1は10分、比較例4は20分

[0194] 表4の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで非架橋かつ低温で加熱しても白濁が発生せず、透明なシートが得られることが確認できた。

[0195] 耐熱性、ガラス接着性の評価:

[実施例41]

実施例4に記載の方法で作成した0.5mmのプレスシート(190°C成形)を2枚用いて擬似モジュールとして使用する300μmのアルミ板を封入し、さらにこの上から3mmのガラス板、50μmのPET(白色)フィルムを重ね合わせて加熱ラミネート(150°C、10min、1気圧)して耐熱試験用サンプル(図6)を、また3mmのガラス板と0.5mmのプレスシート1枚を加熱ラミネート(150°C、10min、1気圧)してガラス接着試験用サンプル(図7)を作成した。

これらについて評価した結果を表5に示す。

[0196] [比較例41]

比較例4に記載の方法で作成した0.5mmのプレスシート(140°C成形)を2枚用い

て擬似モジュールとして使用する300 μ mのアルミ板を封入し、さらにこの上から3mmのガラス板、50 μ mのPET(白色)フィルムを重ね合わせて加熱ラミネート(150°C、10min、1気圧)して耐熱試験用サンプル(図6)を、また3mmのガラス板と0.5mmのプレスシート1枚を加熱ラミネート(150°C、10min、1気圧)してガラス接着試験用サンプル(図7)を作成した。

これらについて評価した結果を表5に示す。

[0197] [表5]

			実施例41	比較例41
A-5	mPP	重量%	20	
A-6	rPP	重量%		
B	PBER	重量%	80	
C	EVA	重量%		100
M	光安定剤	重量部* ¹	0.2	0.2
N	紫外線吸収剤	重量部* ¹	0.1	0.1
X	VMMS	重量部* ¹	0.5	0.5
Y	PH25B	重量部* ¹	0.06	0.06
Z	TAIC	重量部* ¹	0.02	
耐熱性				
目視		流動なし		流動なし
ガラス接着力		19		16

*¹:重量部: A~C成分の合計量100重量部に対する配合量

[0198] 表5の結果から、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いることで実用上十分な耐熱性とガラス接着強度が発現できることが確認できた。

請求の範囲

- [1] 以下の(i)および(ii)を満たすプロピレン系重合体(A)1~95重量%、およびプロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2~20までの α -オレフィンとの共重合体であつて、かつ示差走査熱量計(DSC)で観測される融点が80°C未満であるかまたは融点が観測されないプロピレン系共重合体(B)5~99重量%((A)と(B)との合計を100重量%とする)からなる熱可塑性樹脂組成物;
- (i)示差走査熱量計(DSC)法によって測定される融点が80~135°Cの範囲にある
- (ii)示差走査熱量計(DSC)法によって観測される吸熱曲線において、140°C以上の領域で、結晶融解に起因する吸熱が観測されないこと。
- [2] プロピレン系重合体(A)が、さらに以下の(iii)を満たすことを特徴とする請求項1に記載の熱可塑性樹脂組成物;
- (iii)示差走査熱量計(DSC)で観測される融点 T_m とASTM D1525に準拠して測定されるビカット軟化温度 T_v が式(I)の関係を満たす;
- $$0.234 \times (T_m)^{1.277} \leq T_v \leq T_m \quad \text{式(1)}$$
- (ただし T_m は80~135°C)。
- [3] 請求項1に記載のプロピレン系共重合体(B)が、以下のプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物;
- プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体(B-1)は、プロピレン由来の構成単位45~92モル%、エチレン由来の構成単位5~25モル%、炭素数4~20の α -オレフィン由来の構成単位3~30モル%からなり、かつ示差走査熱量計で観測される融点が80°C未満であるかまたは融点が観測されない。
- [4] 前記プロピレン系重合体(A)とプロピレン系共重合体(B)との合計100重量部に対してカップリング剤(Y)を0.1~5重量部配合してなることを特徴とする請求項1~3に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [5] 前記プロピレン系重合体(A)1~95重量%と前記プロピレン系共重合体(B)5~99重量%(ここで(A)と(B)との合計は100重量%である)とカップリング剤(Y)を(A)と(B)との合計100重量部に対し0.1~5重量部とを、有機過酸化物の存在下に溶

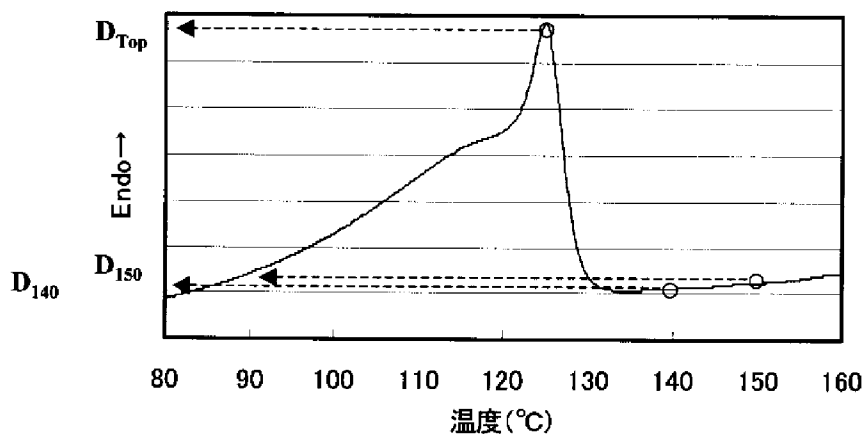
融混練して得られる熱可塑性樹脂組成物。

- [6] 230°CにおけるMFRが0.05g/10分以上であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [7] 太陽電池封止に用いられるものである請求項1～6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [8] 請求項1～7のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる太陽電池封止用シート。
- [9] 請求項8に記載の太陽電池封止シートを用いてなる太陽電池。
- [10] 以下の (ia) および (iia) を満たすプロピレン系重合体 (AA) 1～95重量%、およびプロピレンと少なくとも一種のプロピレンを除く炭素数2～20までの α -オレフィンとの共重合体であって、かつ示差走査熱量計で観測される融点が80°C未満または融点が観測されないプロピレン系共重合体 (BB) 5～99重量%からなる熱可塑性樹脂組成物；
- (ia) 示差走査熱量計 (DSC) 法によって測定される融点が80°C以上140°C以下
- (iia) ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) から得られる分子量分布が3以下。
- [11] 請求項10に記載のプロピレン系共重合体 (BB) が、以下のプロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (BB-1) であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物；
- プロピレン・エチレン・ α -オレフィン共重合体 (BB-1) は、プロピレン由来の構成単位45～92モル%、エチレン由来の構成単位5～25モル%、炭素数4～20の α -オレフィン由来の構成単位3～30モル%からなり、かつ示差走査熱量計で観測される融点が80°C未満または融点が観測されない。
- [12] 前記プロピレン系重合体 (AA) とプロピレン系共重合体 (BB) との合計100重量部に対してカップリング剤 (Y) を0.1～5重量部配合してなることを特徴とする請求項10～11に記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [13] 230°CにおけるMFRが0.05g/10分以上であることを特徴とする請求項10～12のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物。
- [14] 太陽電池封止に用いられるものである請求項10～13のいずれかに記載の熱可塑

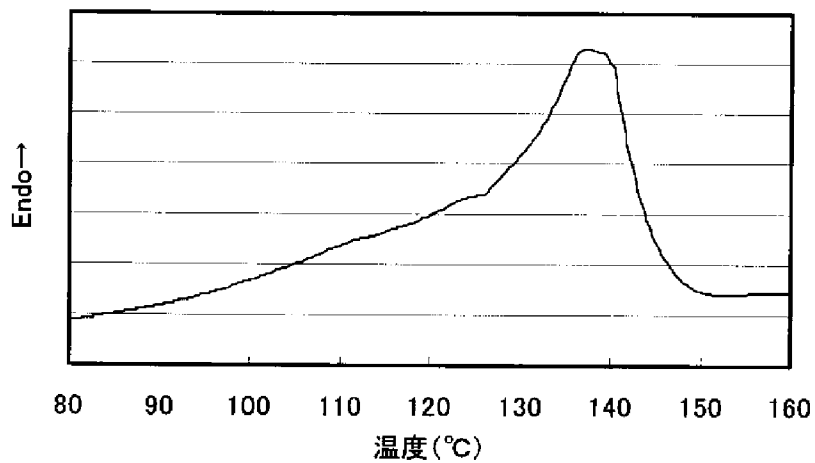
性樹脂組成物。

- [15] 請求項10～14のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物からなる太陽電池封止用シート。
- [16] 請求項15に記載の太陽電池封止シートを用いてなる太陽電池。

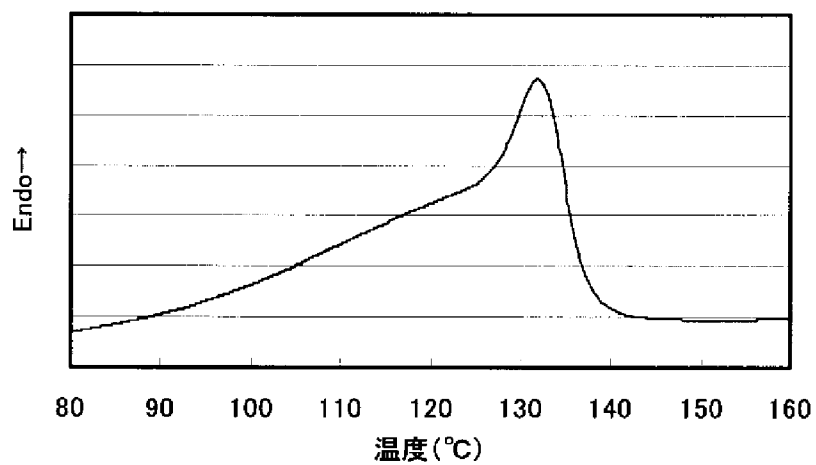
[図1]



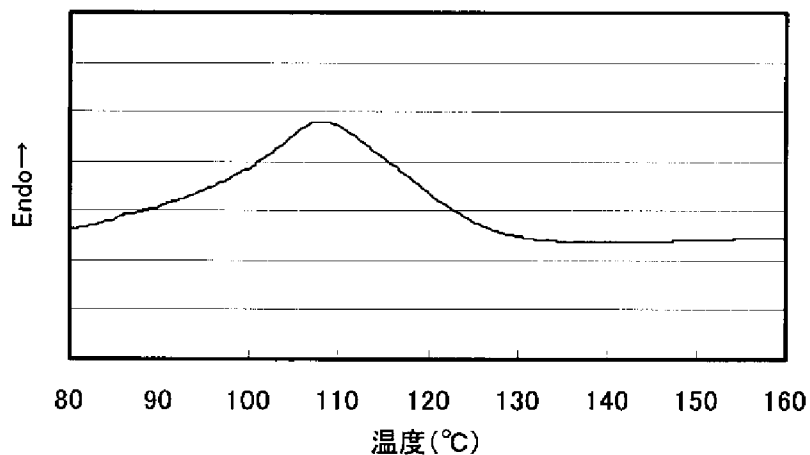
[図2]



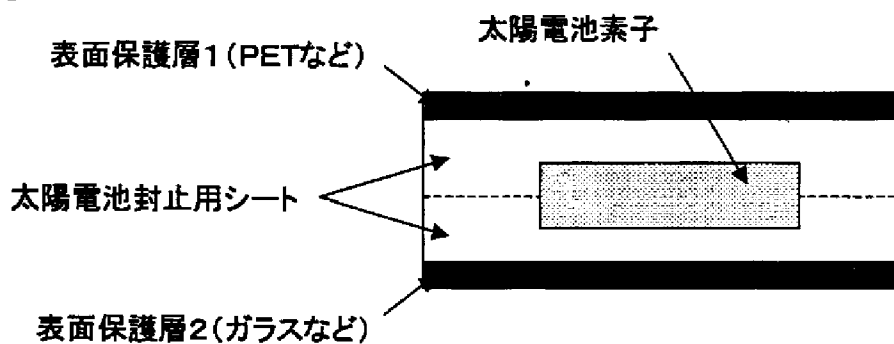
[図3]



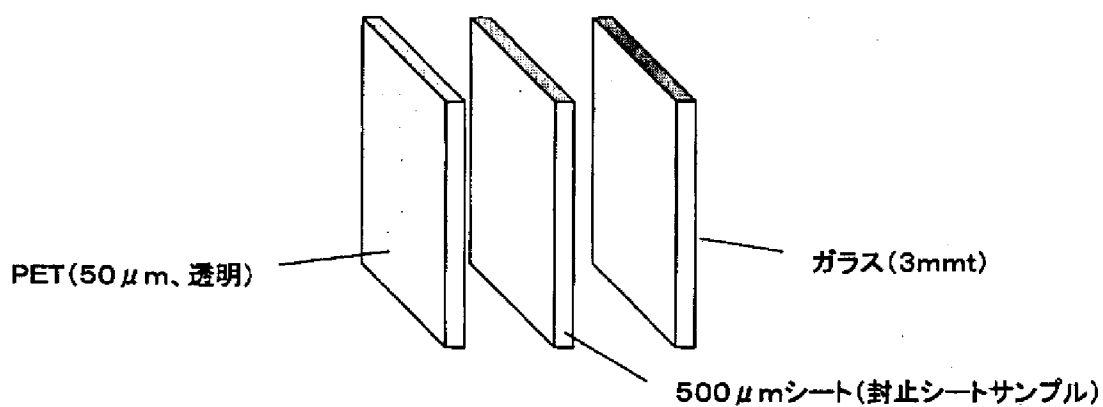
[図4]



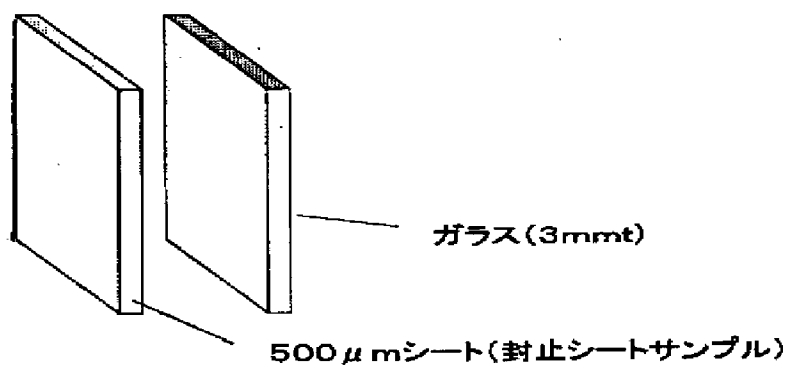
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L23/10(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)

C08L, C08F, C08K, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
P, X	WO 2006/070793 A1 (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd., Mitsui Chemicals Fabro Inc.), 06 July, 2006 (06.07.06), Full descriptions	1-16
P, X	WO 2006/098452 A1 (Mitsui Chemicals, Inc.), 21 September, 2006 (21.09.06), Full descriptions (Family: none)	1-3, 6, 10, 11, 13
A	JP 2006-036875 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 09 February, 2006 (09.02.06), Full descriptions (Family: none)	1-16

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
06 July, 2007 (06.07.07)

Date of mailing of the international search report
17 July, 2007 (17.07.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/058034

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 2005-019975 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 20 January, 2005 (20.01.05), Full descriptions	1-16
A	JP 2001-332751 A (Canon Inc.), 30 November, 2001 (30.11.01), Full descriptions (Family: none)	1-16
A	JP 2001-089616 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Full descriptions (Family: none)	1-16
A	JP 2000-183386 A (Bridgestone Corp.), 30 June, 2000 (30.06.00), Full descriptions (Family: none)	1-16
A	JP 8-283696 A (Haishito Kogyo Kabushiki Kaisha), 29 October, 1996 (29.10.96), Full descriptions (Family: none)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2007/058034

WO 2006/070793 A1	2006.07.06	JP 2006-210905 A	2006.08.10
		JP 2006-210906 A	2006.08.10
JP 2005-019975 A	2005.01.20	WO 2004/109811 A1	2004.12.16
		US 2006/142490 A1	2006.06.29
		CN 1799147 A	2006.07.05

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L23/10(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08L, C08F, C08K, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号
PX	WO 2006/070793 A1(三井・デュポンポリケミカル株式会社, 三井化学ファブロ株式会社)2006.07.06, 全明細書	1-16
PX	WO 2006/098452 A1(三井化学株式会社)2006.09.21, 全明細書(ファミリーなし)	1-3, 6, 10, 11, 13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 06.07.2007	国際調査報告の発送日 17.07.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 三谷 祥子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 9362

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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-036875 A(三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2006. 02. 09, 全明細書(ファミリーなし)	1-16
A	JP 2005-019975 A(大日本印刷株式会社)2005. 01. 20, 全明細書	1-16
A	JP 2001-332751 A(キャノン株式会社)2001. 11. 30, 全明細書(ファミリーなし)	1-16
A	JP 2001-089616 A(三井・デュポンポリケミカル株式会社) 2001. 04. 03, 全明細書(ファミリーなし)	1-16
A	JP 2000-183386 A(株式会社ブリヂストン)2000. 06. 30, 全明細書(ファミリーなし)	1-16
A	JP 8-283696 A(ハイシート工業株式会社)1996. 10. 29, 全明細書(ファミリーなし)	1-16

WO 2006/070793 A1	2006.07.06	JP 2006-210905 A	2006.08.10
		JP 2006-210906 A	2006.08.10

JP 2005-019975 A	2005.01.20	WO 2004/109811 A1	2004.12.16
		US 2006/142490 A1	2006.06.29
		CN 1799147 A	2006.07.05
