

(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8月21日(21.08.2014)



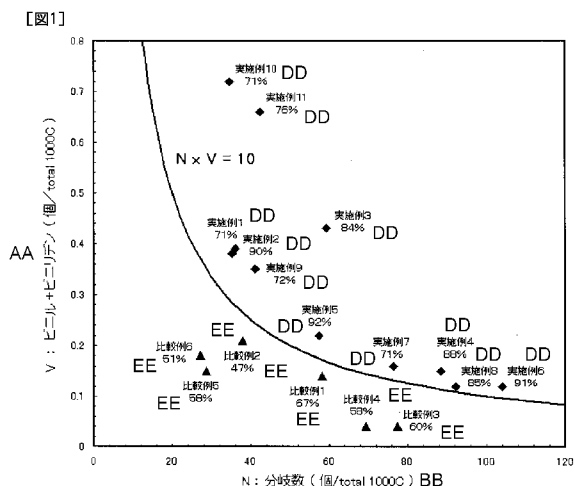
(10) 国際公開番号
WO 2014/126121 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2014.01) C08L 23/08 (2006.01)
C08K 5/14 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/053247
- (22) 国際出願日: 2014年2月13日(13.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-027654 2013年2月15日(15.02.2013) JP
- (71) 出願人: 日本ポリエチレン株式会社 (JAPAN POLYETHYLENE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008251 東京都千代田区丸の内一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 前山 智明(MAEYAMA Tomoaki); 〒2108548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内 Kanagawa (JP). 上野 真寛(UENO Masahiro); 〒2108548 神奈川県川崎市川崎区夜光二丁目3番2号 日本ポリエチレン株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 河備 健二(KAWABI Kenji); 〒1700013 東京都豊島区東池袋三丁目9番7号 東池袋織本ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR SOLAR CELL SEALING MATERIALS, SOLAR CELL SEALING MATERIAL USING SAME, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 太陽電池封止材用樹脂組成物、並びにそれを用いた太陽電池封止材及び太陽電池モジュール



CC * 実施例及び比較例の下に記載の数字は、耐熱性(ゲル分率)を示す。

AA V: vinyl + vinylidene (individuals/total 1,000 C)

BB N: number of branches (branches/total 1,000 C)

CC Numbers below examples and comparative examples show heat resistance (gel fraction).

DD Example

EE Comparative example

(57) Abstract: Provided are: a resin composition for solar cell sealing materials, which contains an ethylene/ α -olefin and has good crosslinkability, heat resistance, transparency and impact resistance; a solar cell sealing material which uses the resin composition; and a solar cell module. A resin composition for solar cell sealing materials, which is characterized by containing (A) an ethylene/ α -olefin copolymer that has the characteristics (a1)-(a3) described below, and (B) an organic peroxide. (a1) The number of branches (N) of comonomers in the ethylene/ α -olefin copolymer and the total number (V) of vinyl and vinylidene satisfy formula (1): $N \times V \geq 10$. (In this connection, N and V are numbers per 1,000 carbon atoms in total in the main chain and side chains as determined by NMR.) (a2) The MFR (at 190°C, under a load of 21.18 N) is 0.1-100 g/10 minutes. (a3) The density is 0.860-0.920 g/cm³.

(57) 要約: エチレン・ α -オレフィンを含有し、架橋性、耐熱性、透明性、耐衝撃性のよい太陽電池封止材用樹脂組成物、それを用いた太陽電池封止材、太陽電池モジュールの提供。下記 (a1) ~ (a3) の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体 (A) 及び有機過酸化化合物 (B) を含有することを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物などによって提供。 (a1) エチレン・ α -オレフィン共重合体中のコモノマーによる分岐数 (N) と、ビニルおよびビニリデンの合計数 (V) が式 (1): $N \times V \geq 10$ の関係を満たす。 (ただし、NおよびVは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の

炭素数あたりの数である。) (a2) MFR (190°C、21.18N荷重) が0.1~100 g/10分 (a3) 密度が0.860~0.920 g/cm³



WO 2014/126121 A1

WO 2014/126121 A1



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, 添付公開書類:
MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

太陽電池封止材用樹脂組成物、並びにそれを用いた太陽電池封止材及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池封止材用樹脂組成物、並びにそれを用いた太陽電池封止材及び太陽電池モジュールに関し、より詳しくは、エチレン・ α -オレフィン共重合体と有機過酸化物を含有し、架橋特性、耐熱性、透明性および耐衝撃性に優れた太陽電池封止材用樹脂組成物、並びにそれを用いた太陽電池封止材及び太陽電池モジュールに関するものである。

背景技術

[0002] 二酸化炭素の増加など地球環境問題がクローズアップされる中で、水力、風力、地熱などの有効利用とともに太陽光発電が再び注目されるようになった。

太陽光発電は、一般にシリコン、ガリウム-砒素、銅-インジウム-セレンなどの太陽電池素子を上部透明保護材と下部基板保護材とで保護し、太陽電池素子と保護材とを樹脂製の封止材で固定し、パッケージ化した太陽電池モジュールを用いるものであり、水力、風力発電などと比べて規模は小さいものの、電力が必要な場所に分散して配置できることから、発電効率等の性能向上と価格の低下を目指した研究開発が推進されている。また、国や自治体で住宅用太陽光発電システム導入促進事業として設置費用を補助する施策が採られることで、徐々にその普及が進みつつある。しかしながら、更なる普及には一層の低コスト化が必要であり、そのため従来型のシリコンやガリウム-砒素などに代わる新たな素材を用いた太陽電池素子の開発だけでなく、太陽電池モジュールの製造コストをより一層低減する努力も地道に続けられている。

[0003] 太陽電池モジュールを構成する太陽電池封止材の条件としては、太陽電池

の発電効率を低下しないように、太陽光の入射量を確保するため、透明性が良好なことが求められている。また、太陽電池モジュールは通常、屋外に設置されるから長期間太陽光に晒され温度上昇する。それにより樹脂製の封止材が流動し、モジュールが変形したりするトラブルを避けるために、耐熱性を有するものでなければならない。また年々、太陽電池素子の材料コストを削減するために薄肉化が進んでおり、セルを保護するために耐衝撃性にも優れた封止材も求められている。

[0004] 例えば太陽電池モジュールでは、従来から価格、加工性、耐湿性等の観点から、封止材として、酢酸ビニル含量の高いエチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）に有機過酸化物を配合して架橋構造を付与した組成物が採用されている（たとえば、特許文献1参照）。ところが、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）系樹脂は、長期にわたって使用されると黄変、亀裂入り、発泡等の劣化・変質により耐湿性が低下して、太陽電池セルの腐食等による発電量の低下を招いていた。これらはEVA系樹脂が加水分解性の高いエステル構造を有しているために、太陽光や水分の影響を受け易いものと考えられている。

[0005] そのため、太陽電池モジュールの封止材では、結晶化度が40%以下の非晶性又は低結晶性の α -オレフィン系共重合体からなるものが提案されている（特許文献2参照）。この特許文献2には、低結晶性のエチレン・ブテン共重合体に、有機過酸化物を混合し、異形押出機を用いて加工温度100℃でシートを作製することが例示されているが、加工温度が低いため、生産性が高められないという問題がある。

[0006] また、太陽電池モジュールの封止材として、（a）約0.90g/cc未満の密度、（b）ASTM D-882-02により測定して約150メガパスカル（MPa）未満の2%割線係数、（c）約95℃未満の融点、（d）ポリマーの重量に基づいて少なくとも約15および約50重量%未満の α -オレフィン含量、（e）約-35℃未満のTg、ならびに（f）少なくとも約50のSCBDI、の1以上の条件を満たすポリオレフィンコポリマー

を含むポリマー材料が提案されている（特許文献3参照）。

太陽電池モジュールでは、太陽電池素子の薄膜化に伴い、太陽電池封止材も薄膜化する傾向がある。その際、太陽電池封止材の上部または下部保護材側から衝撃が加わると、配線が断線しやすいことが問題となっていた。それを改良するため、封止材の剛性を高くすることが求められるが、特許文献3のポリマー材料では剛性を高くすると、架橋効率が悪くなることが問題となっていた。

[0007] このように従来技術では、架橋特性、耐熱性、透明性及び耐衝撃性に優れる太陽電池封止材用樹脂組成物は得られていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開昭58-023870号公報

特許文献2：特開2006-210906号公報

特許文献3：特表2010-504647号公報

特許文献4：特開2012-009688号公報

特許文献5：特開2012-009691号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明の目的は、かかる従来技術の問題点に鑑み、エチレン・ α -オレフィン共重合体と有機過酸化物などを含有し、架橋特性、耐熱性、透明性、耐衝撃性に優れる太陽電池封止材用樹脂組成物、並びにそれを用いた太陽電池封止材及び太陽電池モジュールを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、樹脂成分として、共重合体中のモノマーによる分岐数とビニル及びビニリデン数とに関し、所定の条件を満たす特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体を選択し、これに有機過酸化物を配合することにより、架橋性、耐熱性、透明性および

耐衝撃性に優れる太陽電池封止材用樹脂組成物が得られ、これを用いることで太陽電池モジュールの生産性が大幅に向上するとの知見を得て、本発明を完成させるに至った。

[0011] 即ち、本発明の第1の発明によれば、下記の成分(A)及び成分(B)を含有することを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

成分(A)：下記(a1)～(a3)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体

(a1) エチレン・ α -オレフィン共重合体中のモノマーによる分岐数(N)と、ビニルおよびビニリデンの合計数(V)が下記式(1)の関係を満たす。

$$\text{式(1)} : N \times V \geq 10$$

(ただし、N、Vは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。)

(a2) MFR (190℃、21.18N荷重)が0.1～100g/10分

(a3) 密度が0.860～0.920g/cm³

成分(B)：有機過酸化物

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、成分(A)が、さらに下記(a4)の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

(a4) エチレン・ α -オレフィン共重合体中のモノマーによる分岐数(N)が下記式(2)の関係を満たす。

$$\text{式(2)} : 0 < N < 54.0$$

(ただし、Nは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。)

[0012] また、本発明の第3の発明によれば、第1または2の発明において、成分(B)の含有量が、成分(A)100重量部に対して、0.2～5重量部であることを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第4の発明によれば、第1～3のいずれかの発明において、さらに、下記の成分（C）を含有することを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

成分（C）：ヒンダードアミン系光安定化剤

また、本発明の第5の発明によれば、第4の発明において、成分（C）の含有量が、成分（A）100重量部に対して、0.01～2.5重量部であることを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

[0013] また、本発明の第6の発明によれば、第1～5のいずれかの発明において、成分（A）の α -オレフィンの炭素原子数が8～20であることを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

また、本発明の第7の発明によれば、第1～6のいずれかの発明において、成分（A）の α -オレフィンが、1-オクテンであることを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物が提供される。

[0014] 一方、本発明の第8の発明によれば、第1～7のいずれかの発明に係り、太陽電池封止材用樹脂組成物からなる太陽電池封止材が提供される。

また、本発明の第9の発明によれば、第8の発明に係り、太陽電池封止材を用いた太陽電池モジュールが提供される。

発明の効果

[0015] 本発明の太陽電池封止材用樹脂組成物は、分岐数とビニル及びビニリデン数に関し特定の条件を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体を主成分とし、これに有機過酸化物を配合するため、この樹脂組成物をシート化する際には、エチレン・ α -オレフィン共重合体が比較的短時間で架橋でき、太陽電池封止材としてモジュールの形成が容易であり、製造コストを低減することができる。また、得られた太陽電池モジュールは、架橋特性、耐熱性、透明性、耐衝撃性等に優れるものとなり、長期間安定した変換効率を維持することが期待できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]図1は、実施例及び比較例における、分岐数（N）及びビニル、ビニリ

デンの個数（V）の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明は、樹脂成分として特定のエチレン・ α -オレフィン共重合体及び有機過酸化物を含有してなる新規な太陽電池封止材用樹脂組成物、並びにそれを用いた太陽電池封止材及び太陽電池モジュールに係るものである。

以下、本発明において用いられる各成分、得られる太陽電池封止材用樹脂組成物、それを用いた太陽電池封止材、太陽電池モジュール等について詳細に説明する。

[0018] 1. 太陽電池封止材用樹脂組成物

本発明の太陽電池封止材用樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物ともいう）は、エチレン・ α -オレフィン共重合体である成分（A）及び有機過酸化物である成分（B）を含有することを特徴とする。

[0019] （1）成分（A）

本発明に用いる成分（A）は、下記（a1）～（a3）の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体である。

（a1）エチレン・ α -オレフィン共重合体中のモノマーによる分岐数（N）と、ビニルおよびビニリデンの合計数（V）が下記式（1）の関係を満たす。

$$\text{式（1） } N \times V \geq 10$$

（ただし、NおよびVは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。個／total 1000C）

（a2）MFR（190℃、21.18N荷重）が0.1～100g／10分

（a3）密度が0.860～0.920g／cm³

本発明の樹脂組成物は、上記特性を満たすことにより、良好な架橋特性、耐熱性および透明性を有する。

[0020] （i）成分（A）の特性

（a1）モノマーによる分岐数（N）とビニル及びビニリデンの個数（V

) との関係

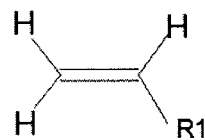
本発明で用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、モノマーによる分岐数 (N) とビニルおよびビニリデンの合計数 (V) が、下記式 (1) を満たすことが重要である。

$$\text{式 (1)} : N \times V \geq 10$$

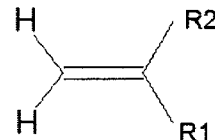
ここで、分岐数 (N) およびビニル、ビニリデンの個数 (V) は、NMR で測定した主鎖、側鎖の合計 1000 個の炭素数あたりの数 (個 / total 1000 C) である。

下記にビニル、ビニリデンの構造を示す。ここで R1 はポリマー主鎖、R2 はメチル基あるいはポリマー主鎖を示す。

[0021] [化1]



ビニル



ビニリデン

[0022] 従来、太陽電池封止材用樹脂組成物として、二重結合数の多いエチレン・ α -オレフィン共重合体を用いることにより、架橋特性が良好となることが報告されている (特許文献4 参照)。また、エチレン・ α -オレフィン共重合体の二重結合数が多いと、良好な架橋特性を得られることも報告されている (特許文献5 参照)。

しかし、エチレン・ α -オレフィン共重合体に含まれる二重結合には、種々の二重結合 (ビニル、ビニリデン、シス-ビニレン、トランス-ビニレン、三置換ビニレン) が含まれるが、これらの二重結合の種類の違いによる架橋特性発現への寄与の程度の差については言及されていない。また、エチレン・ α -オレフィン共重合体における分岐数と二重結合数とは、独立に制御可能であるが、架橋特性発現のためには、この2つのいずれかだけ満たしている必要があるのか否かについても言及されていない。

[0023] そこで、本発明者らは、鋭意検討した結果、1) エチレン・ α -オレフィ

ン共重合体に含まれる二重結合のうち、ビニル、ビニリデンが架橋特性の発現に重要であること、2) 図1に示されるように、ビニル及びビニリデンの総数と重合体の分岐数とが上記式(1)を満たすことにより場合、架橋効率の向上が達成できることを見出し、本発明を完成させた。

[0024] また、特許文献5では、モノマーによる分岐数(N)を特定数有し、架橋特性が良好な太陽電池封止材用樹脂組成物が開示されているが、本発明者らは、該組成物は、シート成形時の耐ブロッキング性が悪いという問題があることを見出した。

そこで、本発明者らが、さらに検討したところ、密度が $0.860 \sim 0.920 \text{ g/cm}^3$ を満たす限りにおいて、上記式(1)を満たし、かつ、分岐数(N)が下記式(2)の範囲であることにより、架橋特性に優れるとともに、シート成形時の耐ブロッキング性が向上する樹脂組成物を得られることを見出した。

$$\text{式(2)} : 0 < N < 54.0$$

(ただし、Nは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。)

[0025] なお、ポリマー中のモノマーによる分岐数(N)は、例えばE. W. Hansen, R. Blom, and O. M. Bade, Polymer, 36巻 4295頁(1997年)を参考に ^{13}C -NMRスペクトルから算出することができる。

ポリマー中のモノマーによる分岐数(N)は、製造時の α -オレフィンの添加量、重合温度等の重合条件により調整することができる。

[0026] また、エチレン・ α -オレフィン共重合体中のビニル及びビニリデンの個数(V)は、式(1)を満たす限りにおいて、 0.10 (個/ $\text{total } 1000\text{C}$)以上が好ましく、 0.12 以上がより好ましく、 0.17 以上がさらに好ましく、 0.2 以上が特に好ましい。個数(V)の上限はとくに制限されないが、 5.0 以下が好ましく、樹脂の熱的安定性の観点から、 3.0 以下がさらに好ましく、 1.5 以下が特に好ましい。

ビニルとビニリデンの個々の量は、特に制限されないが、例えば、ビニル、ビニリデンは、それぞれ0.05以上が好ましい。

[0027] ここで、ビニルおよびビニリデンの個数は¹H-NMR法によって測定することができる。ポリマー中のビニルおよびビニリデンの個数は、¹H-NMR法によって測定し、主鎖および側鎖の合計1000個の炭素数あたりの個数で求める。具体的には、化学シフト0.4～2.8ppmの間に現れる飽和アルキル鎖由来のピーク面積と4.9ppm付近のビニル由来のピーク面積から炭素数1000個あたりのビニル数を算出した。また、ビニリデン数は、4.7ppm付近の特性ピークを用いて算出した。

また、ビニルおよびビニリデンの個数は重合温度等の製造条件、又は、モノマーとしてジエン化合物を用いることで調整することができる。

[0028] (a2) MFR

本発明で用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、MFRが0.1～100g/10分であり、好ましくは5～50g/10分、さらに好ましくは20～40g/10分である。エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRが0.1g/10分未満では、分子量が高すぎて混練時に押出しが困難になり、一方、MFRが100g/10分を超えると熔融粘度が低くなりすぎて、取り扱い性に欠けるものとなる。エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRは、JIS-K6922-2:1997附属書(190℃、21.18N荷重)に準拠して測定する。

[0029] (a3) 密度

本発明で用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、密度が0.860～0.920g/cm³であり、好ましくは0.865～0.915g/cm³、さらに好ましくは0.870～0.900g/cm³である。エチレン・ α -オレフィン共重合体の密度が0.860g/cm³未満では、加工後のシートがブロッキングしてしまい、一方、密度が0.920g/cm³を超えると加工後のシートの剛性が高すぎて、取り扱い性に欠けるものとなる。

ポリマーの密度を調節するには、例えば α -オレフィン含有量、重合温度

、触媒量など適宜調節する方法がとられる。なお、エチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は、JIS-K6922-2:1997附属書（低密度ポリエチレンの場合）に準拠して測定する（23℃）。

[0030] (ii) 成分(A)のモノマー構成

本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、エチレンから誘導される構成単位を主成分としたエチレンと α -オレフィンのランダム共重合体である。

モノマーとして用いられる α -オレフィンとは、炭素数3～50の α -オレフィンであり、好ましくは炭素数8～20の α -オレフィンである。具体的には、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、ビニルベンゼン、5-ビニル-2-ノルボルネン、1-4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4,4-ジメチル-1-ペンテン等を挙げることができる。これらの中でも、好ましくは、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、ビニルベンゼンであり、特に好ましくは、1-オクテンである。

[0031] 太陽電池モジュールでは、太陽電池素子の薄膜化に伴い、太陽電池封止材も薄膜化が求められている。薄膜化した太陽電池封止材では、上部または下部保護材側から衝撃が加わった時の断線を防ぐために、封止材の高剛性化が求められる。

そこで、耐衝撃性の向上の観点から、モノマーとして用いられる α -オレフィンとしては、炭素原子数が8～20の α -オレフィンが好ましく、中でも、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、ビニルベンゼン等を用いることが好ましい。これらを用いた場合、引張弾性率が大きくなり、優れた耐衝撃性を示す。

[0032] しかし、一般的に、炭素数の多い α -オレフィンでは共重合性が悪くなるという問題点がある。そこで、本発明者らが、検討したところ、上記式(1)及び式(2)を満たすエチレン・ α -オレフィン共重合体において、コモ

ノマーとして特に1-オクテンを用いた場合、架橋特性及び耐ブロッキング性の向上に加えて、高剛性化した封止材が得られることを見出した。

本願の実施例においても、コモノマーとして1-オクテンを使用した場合、架橋特性に優れるとともに、他の1-プロペン、1-ブテン、1-ヘキセンを使用した場合と比較して、優れた引張弾性率及び耐ブロッキング性を示している。

[0033] また、 α -オレフィンとは1種または2種以上の組み合わせでもよい。

コモノマーとして、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、及び1, 9-デカジエン等のジエン化合物を、 α -オレフィンに少量配合してもよい。これらのジエン化合物を配合すると、長鎖分岐ができるので、エチレン・ α -オレフィン共重合体の結晶性を低下させ、透明性、柔軟性、接着性等が良くなり、分子間の架橋剤ともなるので、機械的強度が増加する。また長鎖分岐の末端基は、不飽和基であるから、有機過酸化物による架橋反応や、酸無水物基含有化合物若しくはエポキシ基含有化合物との共重合反応やグラフト反応を容易におこすことができる。また α -オレフィンに少量配合されるジエン化合物として、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネンのような環状ジエンも使用できる。

[0034] 本発明で用いるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、その α -オレフィンの含有量が5～40重量%であることが好ましく、10～35重量%がより好ましく、特に15～35重量%が好ましい。この範囲であれば、フィルムなどの柔軟性と架橋後の耐熱性が良好になる。

[0035] (iii) 成分(A)の重合触媒及び重合方法

本発明で用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、チーグラ触媒、バナジウム触媒又はメタロセン触媒等、好ましくはバナジウム触媒又はメタロセン触媒、より好ましくはメタロセン触媒を使用して製造することができる。製造法としては、高圧イオン重合法、気相法、溶液法、スラリー法等が挙げられる。特に、高圧イオン重合法等の高圧法を利用するのが好まし

い。

メタロセン触媒としては、特に限定されるわけではないが、シクロペンタジエニル骨格を有する基等が配位したジルコニウム化合物などのメタロセン化合物と助触媒とを触媒成分とする触媒が挙げられる。特に、シクロペンタジエニル骨格を有する基等が配位したジルコニウム化合物などのメタロセン化合物を使用するのが、好ましい。市販品としては、日本ポリエチレン社製のハーモレックスシリーズ、カーネルシリーズ、プライムポリマー社製のエボリュースシリーズ、住友化学社製のエクセレンGMHシリーズ、エクセレンFXシリーズ、ダウ・ケミカル社製のエンゲージシリーズ、エクソンモービル社製のエグザクトシリーズが挙げられる。バナジウム触媒としては、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウムハライドとを触媒成分とする触媒が挙げられる。

[0036] (2) 成分 (B)

本発明における成分 (B) の有機過酸化物は、主に成分 (A) を架橋するために用いられる。

有機過酸化物としては、分解温度（半減期が1時間である温度）が70～180℃、とくに90～160℃の有機過酸化物を用いることができる。このような有機過酸化物として、例えば、*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、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、ジクミルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3,1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、メチルエチルケトンパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキシル-2,5-ジパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルヒドロパーオキサイド、*p*-メンタンヒドロパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、*p*-クロルベンゾイルパーオキサイド、*t*-ブチルパー

オキシイソブチレート、ヒドロキシヘプチルパーオキサイド、ジクロヘキサノンパーオキサイドなどが挙げられる。

[0037] 成分（B）の配合割合は、成分（A）を100重量部としたときに、好ましくは、0.2～5重量部であり、より好ましくは、0.5～3重量部、さらに好ましくは、1～2重量部である。成分（B）の配合割合が上記範囲よりも少ないと、架橋しないかまたは架橋に時間がかかる。また、上記範囲よりも大きいと、分散が不十分となり架橋度が不均一になりやすい。

[0038] （3）成分（C）

本発明において、樹脂組成物には成分（C）としてヒンダードアミン系光安定化剤を配合することが好ましい。ヒンダードアミン系光安定化剤は、ポリマーに対して有害なラジカル種を補足し、新たなラジカルを発生しないようにするものである。ヒンダードアミン系光安定化剤には、低分子量のものから高分子量のものまで多くの種類の化合物があるが、従来公知のものであれば特に制限されずに用いることができる。

[0039] 低分子量のヒンダードアミン系光安定化剤としては、デカン二酸ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-（オクチルオキシ）-4-ピペリジニル）エステル、1, 1-ジメチルエチルヒドロパーオキサイド及びオクタンの反応生成物（分子量737）70重量%とポリプロピレン30重量%からなるもの；ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル）[[3, 5-ビス（1, 1-ジメチルエチル）-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート（分子量685）；ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル）セバケート及びメチルー1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジルセバケート混合物（分子量509）；ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル）セバケート（分子量481）；テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート（分子量791）；テトラキス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート（分子量847）；2, 2, 6, 6-テト

ラメチル-4-ピペリジル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートの混合物（分子量900）；1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレートの混合物（分子量900）などが挙げられる。

[0040] 高分子量のヒンダードアミン系光安定化剤としては、ポリ [{6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] （分子量2, 000～3, 100）；コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合物（分子量3, 100～4, 000）；N, N', N'', N'''-テトラキス- (4, 6-ビス- (ブチル- (N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン（分子量2, 286）と上記コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合物の混合物；ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN- (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物（分子量2, 600～3, 400）、並びに、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-1-ブチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1, 2, 2, 6,

6-ペンタメチルペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1-エチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メタクリロイルオキシ-1-ブチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-クロトノイルオキシ-1-プロピル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の環状アミノビニル化合物とエチレンとの共重合体などが挙げられる。上述したヒンダードアミン系光安定化剤は、一種単独で用いられてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

- [0041] これらの中でも、ヒンダードアミン系光安定化剤としては、ポリ [{6-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ} ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) イミノ}] (分子量2, 000~3, 100) ; コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合体 (分子量3, 100~4, 000) ; N, N', N'', N'''-テトラキス-(4, 6-ビス-(ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アミノ)-トリアジン-2-イル)-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン (分子量2, 286) と上記コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合体の混合物 ; ジブチルアミン・1, 3, 5-トリアジン・N, N'-ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル-1, 6-ヘキサメチレンジアミンとN-(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物 (分子量2, 600~3, 400) 環状アミノビニル化合物とエチレンとの共重合体を用いるのが好ましい。製品使用時に経時でのヒンダードアミン系光安定化剤のブリードアウトが妨げられるからである。また、ヒンダードアミン系光安定化剤は、融点が、60℃以上であるものを用いるのが、組成物の作製しやすさの観点から好ましい。

[0042] 本発明において、ヒンダードアミン系光安定化剤の含有量は、前記エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対して、0.01～2.5重量部とし、好ましくは0.01～1.0重量部、より好ましくは0.01～0.5重量部、さらに好ましくは0.01～0.2重量部、最も好ましくは0.03～0.1重量部とするのがよい。

前記含有量を0.01重量部以上とすることにより安定化への効果が十分に得られ、2.5重量部以下とすることによりヒンダードアミン系光安定化剤の過剰な添加による樹脂の変色を抑えることができる

また、本発明において、前記有機過酸化物（B）と前記ヒンダードアミン系光安定化剤（C）との重量比（B：C）を、1：0.01～1：10とし、好ましくは1：0.02～1：6.5とする。これにより、樹脂の黄変を顕著に抑制することが可能となる。

[0043] （4）架橋助剤

また、本発明の樹脂組成物には架橋助剤を配合することができる。架橋助剤は、架橋反応を促進させ、エチレン・ α -オレフィン共重合体の架橋度を高めるのに有効であり、その具体例としては、ポリアリル化合物やポリ（メタ）アクリロキシ化合物のような多不飽和化合物を例示することができる。

より具体的には、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルフマレート、ジアリルマレエートのようなポリアリル化合物、エチレングリコールジアクリレート、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のようなポリ（メタ）アクリロキシ化合物、ジビニルベンゼンなどを挙げることができる。架橋助剤は、成分（A）100重量部に対し、0～5重量部程度の割合で配合することができる。

[0044] （5）紫外線吸収剤

本発明の樹脂組成物には、紫外線吸収剤を配合することができる。紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、サリチル酸エステル系など各種タイプのものを挙げることができる。

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-2'-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、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-n-オクタデシルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-5-クロロベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンなどを挙げることができる。

[0045] ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、ヒドロキシフェニル置換ベンゾトリアゾール化合物であって、例えば、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-5-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3-メチル-5-t-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-t-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール、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、などを挙げることができる。またトリアジン系紫外線吸収剤としては、2-[4,6-ビス(2,4-ジメチルフェニル)-1,3,5-トリアジン-2-イル]-5-(オクチルオキシ)フェノール、2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-(ヘキシルオキシ)フェノールなどを挙げることができる。サリチル酸エステル系としては、フェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートなどを挙げることができる。

これら紫外線吸収剤は、エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対し0~2.0重量部配合し、好ましくは0.05~2.0重量部、より

好ましくは0.1～1.0重量部、さらに好ましくは0.1～0.5重量部、最も好ましくは0.2～0.4重量部配合するのがよい。

[0046] (6) シランカップリング剤

本発明の樹脂組成物には、主に太陽電池の上部保護材や太陽電池素子との接着力を向上させる目的でシランカップリング剤を用いることができる。

本発明におけるシランカップリング剤としては、例えば γ -クロロプロピルトリメトキシシラン；ビニルトリクロルシラン；ビニルトリエトキシシラン；ビニルトリメトキシシラン；ビニルトリスー（ β -メトキシエトキシ）シラン； γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン； β -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン；ビニルリアセトキシシラン； γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン； γ -アミノプロピルトリメトキシシラン；N- β -（アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。好ましくは、ビニルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランである。

これらのシランカップリング剤は、エチレン・ α -オレフィン共重合体100重量部に対して0～5重量部使用し、好ましくは0.01～4重量部、より好ましくは0.01～2重量部、さらに好ましくは、0.05～1重量部で使用される。

[0047] (7) 他の添加成分

本発明の樹脂組成物には、本発明の目的を著しく損なわない範囲で、他の付加的任意成分を配合することができる。このような任意成分としては、通常のポリオレフィン系樹脂材料に使用される酸化防止剤、結晶核剤、透明化剤、滑剤、着色剤、分散剤、充填剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、光安定剤等を挙げることができる。

[0048] また、本発明の樹脂組成物には、柔軟性等を付与するため、本発明の目的を損なわない範囲で、チーグラ系又はメタロセン系触媒によって重合され

た結晶性のエチレン・ α -オレフィン共重合体及び／又はEBR、EPR等のエチレン・ α -オレフィンエラストマー若しくはSEBS、水添スチレンブロック共重合体等のスチレン系エラストマー等のゴム系化合物を3～75重量部配合することもできる。さらに、溶融張力等を付与するため、高圧法低密度ポリエチレンを3～75重量部配合することもできる。

[0049] 2. 太陽電池封止材および太陽電池モジュール

本発明の太陽電池封止材（以下、単に封止材ともいう）は、上記樹脂組成物をペレット化し、あるいはシート化したものである。

この太陽電池封止材を用いれば、太陽電池素子を上下の保護材とともに固定することにより太陽電池モジュールを製作することができる。このような太陽電池モジュールとしては、種々のタイプのものを例示することができる。例えば上部透明保護材／封止材／太陽電池素子／封止材／下部保護材のように太陽電池素子の両側から封止材で挟む構成のもの、下部基板保護材の内周面上に形成させた太陽電池素子上に封止材と上部透明保護材を形成させるような構成のもの、上部透明保護材の内周面上に形成させた太陽電池素子、例えばフッ素樹脂系透明保護材上にアモルファス太陽電池素子をスパッタリング等で作成したものの上に封止材と下部保護材を形成させるような構成のものなどを挙げることができる。

[0050] 太陽電池素子としては、特に制限されず、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、ガリウム－砒素、銅－インジウム－セレン、カドミウム－テルルなどのIII－V族やII－VI族化合物半導体系等の各種太陽電池素子を用いることができる。本発明においては、基板としてガラスを用いたものが好ましい。

[0051] 太陽電池モジュールを構成する上部保護材としては、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂などを例示することができる。

また、下部保護材としては、金属や各種熱可塑性樹脂フィルムなどの単体もしくは多層のシートであり、例えば、錫、アルミ、ステンレススチールな

どの金属、ガラス等の無機材料、ポリエステル、無機物蒸着ポリエステル、フッ素含有樹脂、ポリオレフィンなどの1層もしくは多層の保護材を例示することができる。このような上部及び／又は下部の保護材には、封止材との接着性を高めるためにプライマー処理を施すことができる。本発明においては、上部保護材としてガラスが好ましい。

[0052] 本発明の太陽電池封止材は、ペレットとして使用してもよいが、通常、0.1～1mm程度の厚みのシート状に成形して使用される。0.1mmよりも薄いと強度が小さく、接着が不十分となり、1mmよりも厚いと透明性が低下して問題になる場合がある。好ましい厚さは、0.1～0.8mmである。

[0053] シート状太陽電池封止材は、Tダイ押出機、カレンダー成形機などを使用する公知のシート成形法によって製造することができる。例えばエチレン・ α -オレフィン共重合体に、架橋剤を添加し、必要に応じて、ヒンダードアミン系光安定化剤、さらには架橋助剤、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤等の添加剤を予めドライブレンドしてTダイ押出機のホッパーから供給し、80～150℃の押出温度において、シート状に押出成形することによって得ることができる。これらドライブレンドに際して、一部又は全部の添加剤は、マスターバッチの形で使用することができる。またTダイ押出やカレンダー成形において、予め非晶性 α -オレフィン系共重合体に一部又は全部の添加剤を、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーなどを用いて熔融混合して得た樹脂組成物を使用することもできる。

[0054] 成形されたシートは、容易に保管および輸送するために紙管に巻き取られるが、このときにシート同士が密着（ブロッキングが発生）することがある。ブロッキングが発生してしまうと、次の工程でシートを繰り出して使用する際に、安定して繰り出すことができず、生産性が低下してしまう。

[0055] 太陽電池モジュールを製造するに当たっては、本発明の封止材のシートを予め作っておき、封止材の樹脂組成物が熔融する温度、例えば150～200

0℃で圧着するという方法によって、前記のような構成のモジュールを形成することができる。また本発明の封止材を押出コーティングすることによって太陽電池素子や上部保護材あるいは下部保護材と積層する方法を採用すれば、わざわざシート成形することなく一段階で太陽電池モジュールを製造することも可能である。

[0056] 一方、太陽電池モジュールを製造する際、有機過酸化物が実質的に分解せず、かつ本発明の封止材料が溶融するような温度で、太陽電池素子や保護材に該封止材を仮接着し、次いで昇温して十分な接着とエチレン・ α -オレフィン共重合体の架橋を行うこともできる。この場合は、封止材層の融点（DSC法）が85℃以上、150℃の貯蔵弾性率が 10^3 Pa以上の耐熱性が良好な太陽電池モジュールを得るために、封止材層におけるゲル分率（試料1gをキシレン100mlに浸漬し、110℃、24時間加熱した後、20メッシュ金網で濾過し未溶融分の質量分率を測定）が50～98%、好ましくは70～95%程度になるように架橋するのがよい。

[0057] 太陽電池素子の封止方法としては、太陽電池素子を本発明の封止材でカバーした後、有機過酸化物が分解しない程度の温度に数分から10分程度加熱して仮接着し、次に、オープン内において有機過酸化物が分解する150～200℃程度の高温で5分から30分間加熱処理して接着させる等の方法がある。

本発明の封止材においては、成分（A）の分岐数（N）とビニル及びビニリデンの合計数（V）が、上述したような特定の関係を満たすことにより、架橋特性が向上し、耐熱性に優れた太陽電池モジュールを得ることができる。

実施例

[0058] 以下、本発明を実施例によって、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例、比較例で用いた評価方法及び使用樹脂は、以下の通りである。

[0059] 1. 樹脂物性の評価方法

(1) メルトフローレート (MFR) : 前述の通り、エチレン・ α -オレフィン共重合体のMFRは、JIS-K6922-2:1997附属書(190°C、21.18N荷重)に準拠して測定した。

(2) 密度: 前述の通り、エチレン・ α -オレフィン共重合体の密度は、JIS-K6922-2:1997附属書(23°C、低密度ポリエチレンの場合)に準拠して測定した。

[0060] (3) 分岐数および二重結合数: ポリマー中の分岐数(N)は、 ^{13}C -NMRにより、ビニルおよびビニリデンの数(V)は、 ^1H -NMRにより、次の条件で測定し、モノマー量は、主鎖及び側鎖の合計1000個の炭素あたりの個数で求めた。

装置 : ブルカー・バイオスピン(株) AVANCEIIIcryo-400MHz

溶媒 : α -ジクロロベンゼン/重化ブROMOベンゼン=8/2混合溶液
<試料量>

460mg/2.3ml

< ^{13}C -NMR>

・ ^1H デカップル、NOEあり

・積算回数: 256scan

・フリップ角: 90°

・パルス間隔20秒

・AQ(取り込み時間)=5.45s D1(待ち時間)=14.55

s

< ^1H -NMR>

・積算回数: 1400scan

・フリップ角: 1.03°

・AQ(取り込み時間)=1.8s D1(待ち時間)=0.01s

[0061] 2. 押出成形物(シート)の評価方法

(1) HAZE

得られたペレットを、 $150^{\circ}\text{C}-0\text{ kg/cm}^2$ の条件で、3分予熱した後、 $150^{\circ}\text{C}-100\text{ kg/cm}^2$ の条件で27分加圧（ 150°C で30分間プレス成形）し、その後、 30°C に設定された冷却プレスに 100 kg/cm^2 の加圧の条件で、10分間冷却することで、厚み 0.7 mm の架橋済シートを作製した。厚み 0.7 mm のプレスシートを用いて、JIS-K7136-2000に準拠して測定した。流動パラフィン（関東化学製）で満たしたセルにプレスシート片をセットし測定した。HAZE値は、小さいほど良い。

[0062] (2) 光線透過率

得られたペレットを、 $150^{\circ}\text{C}-0\text{ kg/cm}^2$ の条件で、3分予熱した後、 $150^{\circ}\text{C}-100\text{ kg/cm}^2$ の条件で27分加圧（ 150°C で30分間プレス成形）し、その後、 30°C に設定された冷却プレスに 100 kg/cm^2 の加圧の条件で、10分間冷却することで、厚み 0.7 mm の架橋済シートを作製した。厚み 0.7 mm のプレスシートを用いて、JIS-K7361-1-1997に準拠して測定した。流動パラフィン（関東化学製）で満たしたセルにプレスシート片をセットし測定した。

光線透過率は、80%以上であり、好ましくは、85%以上、さらに好ましくは90%以上である。

[0063] (3) 引張弾性率

得られたペレットを、 $150^{\circ}\text{C}-0\text{ kg/cm}^2$ の条件で、3分予熱した後、 $150^{\circ}\text{C}-100\text{ kg/cm}^2$ の条件で27分加圧（ 150°C で30分間プレス成形）し、その後、 30°C に設定された冷却プレスに 100 kg/cm^2 の加圧の条件で、10分間冷却することで、厚み 0.7 mm の架橋済シートを作製した。厚み 0.7 mm のプレスシートを用いて、ISO1184-1983に準拠して測定した。尚、引張速度 1 mm/min 、試験片幅 10 mm 、つかみ具間を 100 mm とし、伸び率1%のときの引張弾性率を求めた。この値が大きい程、剛性、耐衝撃性に優れていることを示す。

[0064] (4) 耐熱性

得られたペレットを、 $150^{\circ}\text{C}-0\text{ kg/cm}^2$ の条件で、3分予熱した後、 $150^{\circ}\text{C}-100\text{ kg/cm}^2$ の条件で27分加圧（ 150°C で30分間プレス成形）し、その後、 30°C に設定された冷却プレスに 100 kg/cm^2 の加圧の条件で、10分間冷却することで、厚み 0.7 mm の架橋済シートを作製した。厚み 0.7 mm のシートのゲル分率で評価した。ゲル分率が高いほど架橋が進行しており、耐熱性が高いと評価できる。ゲル分率が $70\text{ wt}\%$ 以上のものを、耐熱性評価「○」とした。尚、ゲル分率は、当該シートを、約 1 g を切り取り精秤して、キシレン 100 cc に浸漬し 110°C で24時間処理し、ろ過後残渣を乾燥し精秤して、処理前の重量で割りゲル分率を算出する。

[0065] (5) シートの耐ブロッキング性

得られたペレットを、 $100^{\circ}\text{C}-0\text{ kg/cm}^2$ の条件で、3分予熱した後、 $100^{\circ}\text{C}-100\text{ kg/cm}^2$ の条件で2分加圧し、その後、 30°C に設定された冷却プレスに 100 kg/cm^2 の加圧の条件で、3分間冷却することで、厚み 0.7 mm の未架橋シートを作製した。この厚み 0.7 mm のプレスシートを用いて評価した。シートを重ね合わせ、シート同士の密着がないときは、耐ブロッキング評価を「○」とし、シート同士の密着がわずかにあるときは、耐ブロッキング評価を「△」とし、シート同士の密着が著しいときは、耐ブロッキング評価を「×」とした。

[0066] 3. 使用原料

(1) 成分(A) : エチレン・ α -オレフィン共重合体

(PE-1) : DEX Plastomers社製 Exact 8230

(PE-2) : DEX Plastomers社製 Exact 8210

(PE-3) : 下記<PE-3、PE-5、PE-13~17の製造方法>に製造方法を記載

(PE-4) : 三井化学社製 タフマーP-0180

(PE-5) : 下記<PE-3、PE-5、PE-13~17の製造方法>に製造方法を記載

(PE-6) : 三井化学社製 タフマーP-0275

(PE-7) : エクソンモービル社製 Exact 5008

(PE-8) : 三井化学社製 タフマーP-0280

(PE-9) : エクソンモービル社製 Exact 4041

(PE-10) : ダウ社製 エンゲージ8401

(PE-11) : 三井化学社製 タフマーA-4050S

(PE-12) : 三井化学社製 タフマーA-4070S

(PE-13) ~ (PE-17) : 下記<PE-3、PE-5、PE-13 ~ 17の製造方法>に製造方法を記載

なお、PE-1~8、PE-13~15を実施例に用い、PE-9~12、PE-16、17を比較例に用いた。

物性を表1に示す。

[0067] <PE-3、PE-5、PE-13~17の製造方法>

(i) 触媒の調製

特開平10-218921号公報に記載された方法で調製した錯体「rac-ジメチルシリレンビスインデニルハフニウムジメチル」0.05モルに、等モルの「N,Nジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート」を加え、トルエンで50リットルに希釈して触媒溶液を調製した。

[0068] (ii) PE-3の重合方法

内容積5.0リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器を用い、反応器内の圧力を80MPaに保ち、エチレンを34.4重量%、プロピレンを26.3重量%、1-ヘキセンを39.2重量%となるように40kg/時の割合で原料ガスを連続的に供給した。また、上記(i)触媒の調製の項に記載の触媒溶液を連続的に供給し、重合温度が213℃を維持するようにその供給量を調整した。1時間あたりのポリマー生産量は約3.9kgであった。反応終了後、プロピレン含有量が12.1重量%、1-ヘキセン含有量が11.3重量%、MFRが30g/10分、密度が0.880g/cm³で

あるエチレン・プロピレン・1-ヘキセン共重合体（PE-3）を得た。

[0069] (iii) PE-5の重合方法

内容積5.0リットルの攪拌式オートクレーブ型連続反応器を用い、反応器内の圧力を80MPaに保ち、エチレンを37.8重量%、プロピレンを25.6重量%、1-ヘキセンを36.6重量%となるように40kg/時の割合で原料ガスを連続的に供給した。また、上記(i)触媒の調製の項に記載の触媒溶液を連続的に供給し、重合温度が165℃を維持するようにその供給量を調整した。1時間あたりのポリマー生産量は約4.0kgであった。反応終了後、プロピレン含有量が11.9重量%、1-ヘキセン含有量が10.7重量%、MFRが2.2g/10分、密度が0.880g/cm³であるエチレン・プロピレン・1-ヘキセン共重合体（PE-5）を得た。

[0070] (iv) PE-13~17の重合方法

前記PE-3、PE-5の重合方法に準じて、それぞれエチレン、1-オクテンの供給量、重合温度を調整することにより、エチレン・1-オクテン共重合体（PE-13~17）を得た。

[0071] (2) 有機過酸化物：2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン（アルケマ吉富社製、ルペロックス101）

(3) ヒンダードアミン系光安定化剤：コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合体（BASF社製、TINUVIN 622LD）

(4) 紫外線吸収剤：2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン（サンケミカル社製、CYTEC UV531）

[0072]

[表1]

	コモノマー	MFR	密度	分岐数 (N)	ビニル	ビニリデン	ビニル+ ビニリデン (V)	N×V
		g/10分	g/cm ³	個/Total 1000C	個/Total 1000C	個/Total 1000C	個/Total 1000C	
PE1	C8	30	0.882	36.1	0.16	0.23	0.39	14.1
PE2	C8	10	0.882	35.3	0.15	0.23	0.38	13.4
PE3	C3/C6	30	0.880	59.2	0.21	0.22	0.43	25.5
PE4	C3	4	0.870	88.4	0.03	0.12	0.15	13.3
PE5	C3/C6	2.2	0.880	57.4	0.11	0.11	0.22	12.6
PE6	C3	3	0.860	103.9	0.02	0.10	0.12	12.5
PE7	C4	10	0.865	76.3	0.05	0.11	0.16	12.2
PE8	C3	3	0.870	92.1	0.03	0.09	0.12	11.1
PE13	C8	33	0.881	41.1	0.14	0.21	0.35	14.4
PE14	C8	25	0.891	34.5	0.33	0.39	0.72	24.8
PE15	C8	36	0.878	42.5	0.25	0.41	0.66	28.0
PE9	C4	3	0.878	58.3	0.05	0.09	0.14	8.2
PE10	C8	30	0.885	37.9	0.06	0.15	0.21	8.0
PE11	C4	3.6	0.860	77.3	0.02	0.02	0.04	3.1
PE12	C4	3.6	0.870	69.3	0.02	0.02	0.04	2.8
PE16	C8	28	0.900	28.6	0.07	0.08	0.15	4.3
PE17	C8	24	0.903	27.2	0.08	0.10	0.18	4.9

<コモノマー>C3:プロピレン、C4:1-ブテン、C6:1-ヘキセン、C8:1-オクテン

[0073] (実施例1)

エチレンと1-オクテンの共重合体(PE-1)100重量部に対して、有機過酸化物として、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン(アルケマ吉富社製、ルペロックス101)を1.5重量部、ヒンダードアミン系光安定化剤として、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールの重合体(BASF社製、TINUVIN 622LD)0.05重量部、紫外線吸収剤として、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(サンケミカル社製 CYTEC UV531)0.3重量部を配合した。これを十分に混合し、40mmφ単軸押出機を用いて設定温度130℃、押出量(17kg/時)の条件でペレット化した。

得られたペレットを使用して、HAZE、光線透過率、引張弾性率、耐熱性、耐ブロッキング性を測定、評価した。評価結果を表2に示す。

[0074] (実施例2)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 2 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0075] (実施例 3)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 3 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0076] (実施例 4)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0077] (実施例 5)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0078] (実施例 6)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 6 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0079] (実施例 7)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 7 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0080] (実施例 8)

実施例 1 において、P E - 1 に替えて、P E - 8 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0081] (実施例 9)

実施例 1 において、P E - 1 3 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0082] (実施例 1 0)

実施例 1 において、P E - 1 4 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0083] (実施例 1 1)

実施例 1 において、P E - 1 5 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシート

を作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0084] (比較例 1)

エチレンと 1-オクテンの共重合体 (PE-1) の代わりに、PE-9 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0085] (比較例 2)

PE-1 の代わりに、PE-10 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0086] (比較例 3)

PE-1 の代わりに、PE-11 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0087] (比較例 4)

PE-1 の代わりに、PE-12 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0088] (比較例 5)

PE-1 の代わりに、PE-16 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0089] (比較例 6)

PE-1 の代わりに、PE-17 を用いた以外は、実施例 1 と同様にシートを作製した。評価結果を表 2 に示す。

[0090]

[表2]

	コモノマー	N×V	内部HAZE	光線透過率	耐熱性		引張弾性率 Mpa	ブロッキング性
					ゲル分率	判定		
			%	%	%			
実施例1	C8	14.1	0.8	91.9	71%	○	19.0	○
実施例2	C8	13.4	0.8	91.9	90%	○	19.9	○
実施例3	C3/C6	25.5	0.7	92.2	84%	○	16.2	△
実施例4	C3	13.3	2.2	91.2	88%	○	6.7	×
実施例5	C3/C6	12.6	0.8	92.2	92%	○	17.2	△
実施例6	C3	12.5	2.3	90.8	91%	○	5	×
実施例7	C4	12.2	0.5	92.3	71%	○	6.7	×
実施例8	C3	11.1	2.2	91.2	85%	○	6.8	×
実施例9	C8	14.4	0.7	92.0	72%	○	18.2	○
実施例10	C8	24.8	0.8	92.0	71%	○	33.8	○
実施例11	C8	28.0	0.6	92.0	76%	○	15.3	○
比較例1	C4	8.2	0.8	91.8	67%	×	16.8	△
比較例2	C8	8.0	0.6	92.2	47%	×	22.5	○
比較例3	C4	3.1	10.0	91.1	60%	×	5.2	×
比較例4	C4	2.8	2.2	90.8	58%	×	6.5	×
比較例5	C8	4.3	0.7	92.0	58%	×	55.9	○
比較例6	C8	4.9	0.8	92.0	51%	×	61.6	○

<コモノマー>C3:プロピレン、C4:1-ブテン、C6:1-ヘキセン、C8:1-オクテン

[0091] (評価)

この結果、表2から明らかなように、150℃で30分架橋したシートのゲル分率について、実施例1～11は比較例1～6よりも高い値を示している。よって、実施例のシートは比較例のものと比較して、架橋特性が高く高い耐熱性を有していることがわかる。

また、実施例中、エチレン・ α -オレフィン共重合体の α -オレフィンとして、1-オクテン(C8)を用いている実施例1、2、9～11で得られるシートは、他の実施例のシートと比較して、引張弾性率が高い。従って、1-オクテン(C8)をコモノマーとしたエチレン・ α -共重合体から得られるシートは、剛性と耐衝撃性に優れることを示している。さらに、これらのシートは、耐ブロッキング性にも優れていることがわかる。

HAZEについては、比較例3は10.0%であり比較的高い値であるが、実施例1～11のいずれも2.5%以下であり良好である。一方、光線透過率については、実施例1～11のいずれも90%以上を示し、本発明から

得られるシートは透明性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0092] 本発明の太陽電池封止材用樹脂組成物は、架橋特性が良く高い耐熱性を持ち、しかも透明性、耐衝撃性等に優れるので太陽電池封止材として好ましく利用される。特に薄膜太陽電池や太陽電池モジュールとして有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記の成分（A）及び成分（B）を含有することを特徴とする太陽電池封止材用樹脂組成物。

成分（A）：下記（a 1）～（a 3）の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体

（a 1）エチレン・ α -オレフィン共重合体中のモノマーによる分岐数（N）と、ビニルおよびビニリデンの合計数（V）が下記式（1）の関係を満たす。

$$\text{式（1）： } N \times V \geq 10$$

（ただし、NおよびVは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。）

（a 2）MFR（190℃、21.18N荷重）が0.1～100g／10分

（a 3）密度が0.860～0.920g／cm³

成分（B）：有機過酸化物

[請求項2] 成分（A）が、さらに下記（a 4）の特性を有するエチレン・ α -オレフィン共重合体であることを特徴とする請求項1に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

（a 4）エチレン・ α -オレフィン共重合体中のモノマーによる分岐数（N）が下記式（2）の関係を満たす。

$$\text{式（2）： } 0 < N < 54.0$$

（ただし、Nは、NMRで測定した主鎖、側鎖の合計1000個の炭素数あたりの数である。）

[請求項3] 成分（B）の含有量が、成分（A）100重量部に対して、0.2～5重量部であることを特徴とする請求項1または2に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

[請求項4] さらに、下記の成分（C）を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

成分（C）：ヒンダードアミン系光安定化剤

[請求項5] 成分（C）の含有量が、成分（A）100重量部に対して、0.01～2.5重量部であることを特徴とする請求項4に記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

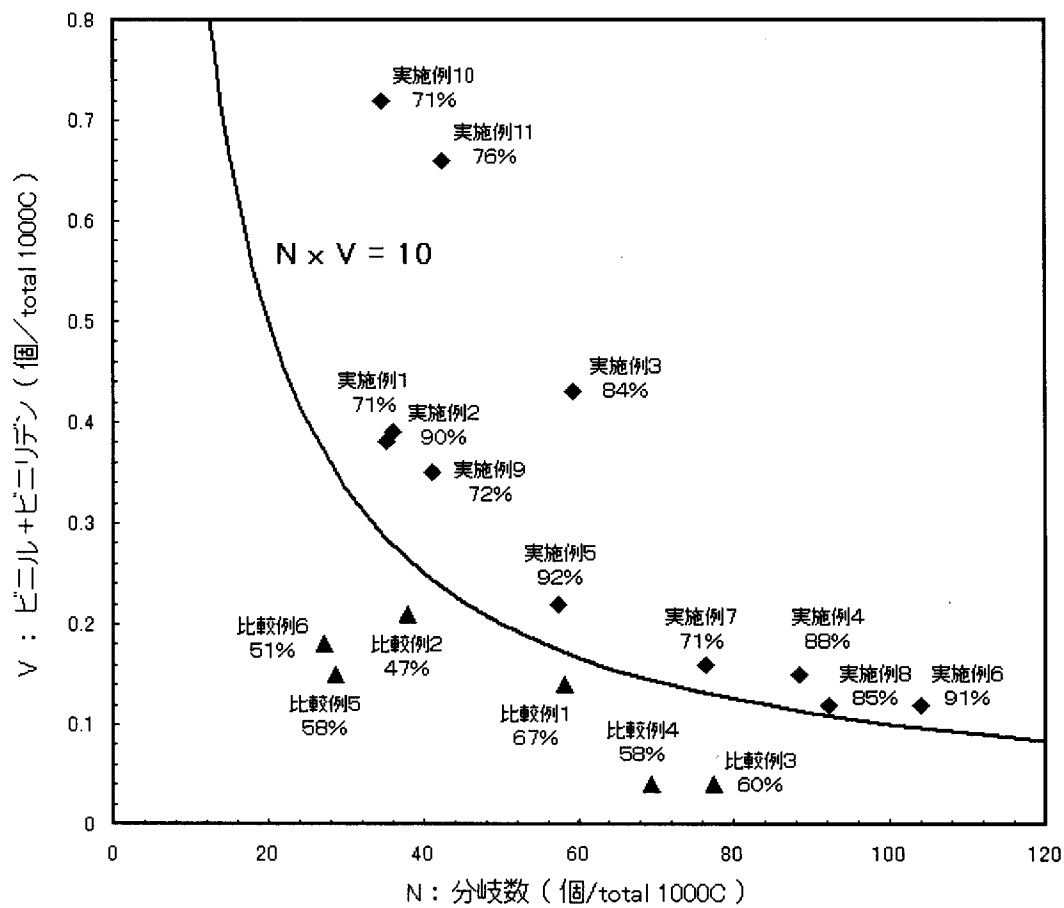
[請求項6] 成分（A）の α -オレフィンの炭素原子数が8～20であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

[請求項7] 成分（A）の α -オレフィンが、1-オクテンであることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の太陽電池封止材用樹脂組成物からなる太陽電池封止材。

[請求項9] 請求項8に記載の太陽電池封止材を用いた太陽電池モジュール。

[図1]



* 実施例及び比較例の下に記載の数字は、耐熱性(ゲル分率)を示す。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2014.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C09K3/10(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)

H01L31/042-31/056, C08K5/14, C08L23/00-23/36, C09K3/10

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	WO 2012/066923 A1 (Fujifilm Corp.), 24 May 2012 (24.05.2012), paragraphs [0070] to [0076], [0079] to [0081], [0131] to [0147] & JP 2012-114125 A	1, 3, 8, 9 4, 5 2, 6, 7
Y A	WO 2011/150193 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC), 01 December 2011 (01.12.2011), page 42, line 1 to page 52, line 18 & US 2011/0290317 A1 & EP 2576685 A1 & CN 102906179 A & JP 2013-528241 A	4, 5 1-3, 6-9



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

27 March, 2014 (27.03.14)

Date of mailing of the international search report

08 April, 2014 (08.04.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/053247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	WO 2010/114028 A1 (Japan Polyethylene Corp.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0072] to [0099] & US 2012/0000514 A1 & EP 2416375 A1 & CN 102365754 A & JP 2010-254989 A & JP 2010-258439 A	4, 5 1-3, 6-9
Y A	JP 2012-009688 A (Japan Polyethylene Corp.), 12 January 2012 (12.01.2012), paragraphs [0003] to [0011], [0018] to [0027], [0030] to [0034], [0050] to [0068] (Family: none)	4, 5 1-3, 6-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L31/042(2014.01)i, C08K5/14(2006.01)i, C08L23/08(2006.01)i, C09K3/10(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. H01L31/042-31/056, C08K5/14, C08L23/00-23/36, C09K3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2012/066923 A1（富士フイルム株式会社） 2012.05.24, [0070]-[0076], [0079]-[0081], [0131]-[0147]	1, 3, 8, 9
Y	& JP 2012-114125 A	4, 5
A		2, 6, 7

☒ 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

2 7 . 0 3 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

清水 靖記

2 K

3 6 0 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/150193 A1 (DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC)	4, 5
A	2011.12.01, 第 42 頁第 1 行-第 52 頁第 18 行 & US 2011/0290317 A1 & EP 2576685 A1 & CN 102906179 A & JP 2013-528241 A	1-3, 6-9
Y	WO 2010/114028 A1 (日本ポリエチレン株式会社)	4, 5
A	2010.10.07, 【0072】 - 【0099】 & US 2012/0000514 A1 & EP 2416375 A1 & CN 102365754 A & JP 2010-254989 A & JP 2010-258439 A	1-3, 6-9
Y	JP 2012-009688 A (日本ポリエチレン株式会社)	4, 5
A	2012.01.12, 【0003】 - 【0011】 , 【0018】 - 【0027】 , 【0030】 - 【0034】 , 【0050】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-3, 6-9