

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7621706号  
(P7621706)

(45)発行日 令和7年1月27日(2025.1.27)

(24)登録日 令和7年1月17日(2025.1.17)

(51)国際特許分類 F I  
C 0 8 F 210/16 (2006.01) C 0 8 F 210/16  
H 1 0 F 19/80 (2025.01) H 0 1 L 31/04 5 6 0

請求項の数 9 (全20頁)

(21)出願番号	特願2021-544835(P2021-544835)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ ンポ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和2年9月25日(2020.9.25)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2022-519109(P2022-519109 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和4年3月18日(2022.3.18)	(72)発明者	ヨン・ウ・イ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2020/013077	(72)発明者	スル・キ・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー 最終頁に続く
(87)国際公開番号	WO2021/060917		
(87)国際公開日	令和3年4月1日(2021.4.1)		
審査請求日	令和3年8月2日(2021.8.2)		
審査番号	不服2023-6734(P2023-6734/J1)		
審査請求日	令和5年4月24日(2023.4.24)		
(31)優先権主張番号	10-2019-0120125		
(32)優先日	令和1年9月27日(2019.9.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 エチレン/ -オレフィン共重合体およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(a)~(d)の条件を満たすエチレン/ -オレフィン共重合体:

(a) 190、0.1~500 rad/sせん断速度の条件における応力緩和時間(Characteristic Relaxation Time、)は10.0ms(millisecond)未満であり、

(b) 重量平均分子量は49,000~150,000g/molであり、

(c) 分子量分布は1.5~2.5であり、および

(d) 密度は0.850~0.910g/ccである。

【請求項2】

前記応力緩和時間は1.0~9.5msである、請求項1に記載のエチレン/ -オレフィン共重合体。

【請求項3】

前記重量平均分子量は49,000~130,000g/molである、請求項1または2に記載のエチレン/ -オレフィン共重合体。

【請求項4】

前記分子量分布は1.5~2.4である、請求項1から3のいずれか一項に記載のエチレン/ -オレフィン共重合体。

【請求項5】

溶融指数(190、2.16kg荷重条件)は0.1~50g/10minである、

請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のエチレン / - オレフィン共重合体。

【請求項 6】

前記 - オレフィンは、プロピレン、1 - ブテン、1 - ペンテン、4 - メチル - 1 - ペンテン、1 - ヘキセン、1 - ヘプテン、1 - オクテン、1 - デセン、1 - ウンデセン、1 - ドデセン、1 - テトラデセン、1 - ヘキサデセン、および 1 - エイコセンからなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のエチレン / - オレフィン共重合体。

【請求項 7】

下記 ( a ) ~ ( d ) の条件を満たすエチレン / - オレフィン共重合体を含む封止材フィルム：

( a ) 190 、 0 . 1 ~ 500 rad / s せん断速度の条件における応力緩和時間 ( Characteristic Relaxation Time、 ) は 10 . 0 ms ( millisecond ) 未満であり、

( b ) 重量平均分子量は 49,000 ~ 150,000 g / mol であり、

( c ) 分子量分布は 1 . 5 ~ 2 . 5 であり、

( d ) 密度は 0.850 ~ 0.910 g / cc である。

【請求項 8】

架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤、不飽和シラン化合物、アミノシラン化合物、光安定剤、UV 吸収剤、および熱安定剤からなる群から選択される 1 種以上をさらに含む、請求項 7 に記載の封止材フィルム。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 に記載の封止材フィルムを含む太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2019年9月27日付けの韓国特許出願2019-0120125に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は、本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、応力緩和時間が短縮することにより体積抵抗が改善され、絶縁材として有用に活用可能なエチレン / - オレフィン共重合体、それを用いた封止材フィルム用組成物、およびそれを含む封止材フィルムに関する。

【背景技術】

【0003】

地球の環境問題、エネルギー問題などが益々深刻化する中、環境汚染と枯渇の恐れがないエネルギー生成手段として太陽電池が注目されている。太陽電池を建物の屋根などの屋外において用いる場合、一般的に太陽電池のモジュール形態で用いる。太陽電池モジュールの製造時に結晶型太陽電池モジュールを得るためには、太陽電池モジュール用保護シート（表面側の保護部材）/太陽電池封止材/結晶型太陽電池素子/太陽電池封止材/太陽電池モジュール用保護シート（裏面側の保護部材）の順に積層する。また、薄膜系太陽電池モジュールの製造時には、薄膜型太陽電池素子/太陽電池封止材/太陽電池モジュール用保護シート（裏面側の保護部材）の順に積層する。前記太陽電池封止材として、一般的に、透明性、柔軟性、接着性などに優れたエチレン / 酢酸ビニル共重合体やエチレン / - オレフィン共重合体などが用いられる。

【0004】

一方、前記太陽電池モジュールは一般的に外部で長期間用いられるが、種々の外部刺激による性能低下などの問題が持続的に観察される。特に、高出力の発電所形態から発見されるPID ( Potential Induced Degradation ) 現象の解決が急務である。

【0005】

10

20

30

40

50

複数の太陽電池モジュールを連結して高い電圧を得る大容量の発電型システムにおいて、設けられた場所の温度および湿度が高くなるにつれて封止材の体積抵抗が低くなり、太陽電池セルとフレームとの間に電位差が発生する。その結果、複数の太陽電池モジュールが直列連結されたアレイの終端に行くほど、太陽電池セルとフレームとの間の電位差は増加するようになる。このような電位差が存在した状態で漏れ電流が発生するようになって、発電効率が急激に低下することをPID現象という。

【0006】

上記のような背景下で、光透過率を低下させることなく体積抵抗を改善してPID現象を持続的に防止できるエチレン/ - オレフィン共重合体の開発が求められる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2015-211189号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、応力緩和時間が短縮して高い体積抵抗を示すエチレン/ - オレフィン共重合体を提供することにある。

また、本発明の目的は、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を含む封止材フィルム用組成物を提供することにある。

【0009】

また、本発明の目的は、前記封止材フィルム用組成物を含む封止材フィルムを提供することにある。

また、本発明の目的は、前記封止材フィルムを含む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】

前記課題を解決するために、本発明は、下記(a)~(c)の条件を満たすエチレン/ - オレフィン共重合体を提供する。

(a)  $190$ 、 $0.1 \sim 500 \text{ rad/s}$ せん断速度の条件における応力緩和時間 (Characteristic Relaxation Time、) は  $10.0 \text{ ms}$  (millisecond) 未満であり、

(b) 重量平均分子量は  $40,000 \sim 150,000 \text{ g/mol}$  であり、および

(c) 分子量分布は  $1.5 \sim 2.5$  である。

【0011】

また、本発明は、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を含む封止材フィルム用組成物を提供する。

また、本発明は、前記封止材フィルム用組成物を含む封止材フィルムを提供する。

また、本発明は、前記封止材フィルムを含む太陽電池モジュールを提供する。

【発明の効果】

【0012】

本発明のエチレン/ - オレフィン共重合体は、高い重量平均分子量および狭い分子量分布を有すると共に、応力緩和時間が短縮した特性を有するエチレン/ - オレフィン共重合体である。前記エチレン/ - オレフィン共重合体は、高い体積抵抗を示して絶縁性に優れるため、電池電子産業分野で多様な用途として利用可能である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をより詳細に説明する。

本発明の説明および特許請求の範囲で用いられた用語や単語は、通常もしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するた

10

20

30

40

50

めに、用語の概念を適切に定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

【0014】

エチレン/ -オレフィン共重合体

本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、下記(a)~(c)の条件を満たすことを特徴とする。

(a)  $190$ 、 $0.1 \sim 500$  rad/sせん断速度の条件における応力緩和時間 (Characteristic Relaxation Time、) は  $10.0$  ms (ミリ秒、millisecond) 未満であり、

(b) 重量平均分子量は  $40,000 \sim 150,000$  g/mol であり、および

(c) 分子量分布は  $1.5 \sim 2.5$  である。

10

【0015】

本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、後述するように、エチレンおよび -オレフィン単量体の重合生成物を有機溶媒に溶解するステップ、およびアルコールと混合して沈殿物を形成するステップを連続して行う後処理を経て製造される。

【0016】

前記溶解ステップおよび沈殿物の形成ステップにおいては、エチレン/ -オレフィン共重合体を完全に溶解可能な有機溶媒に溶かした後、アルコールに徐々に滴加して低分子量の分岐状構造の部分が除去された状態の沈殿物を得ようになる。前記後処理により、本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、応力緩和時間が特定値未満に短縮すると共に、高分子量および狭い分子量分布を有するようになる。

20

【0017】

本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、(a)  $190$ 、 $0.1 \sim 500$  rad/sせん断速度の条件における応力緩和時間 (Characteristic Relaxation Time、) は  $10.0$  ms (millisecond) 未満であることを特徴とする。前記応力緩和時間は  $10.0$  ms 未満、具体的には、 $9.5$  ms 未満、 $9.3$  ms 未満、 $1.0$  ms 以上であってもよい。

【0018】

前記応力緩和時間とは、重合体に一定の変形を加えた後に重合体内部の応力が平衡状態に戻る時間を意味する。応力緩和時間は、重合体の絡み合い (entanglement) 構造と関連性がある。重合体が長鎖分岐を有すると、鎖の絡み合いが増加するようになり、これは、応力緩和時間が長くなる原因となる。すなわち、重合体の応力緩和時間が短縮するとは、鎖の絡み合い程度が下がったことであって、重合体内の一部の分岐状構造が除去されるか、または直鎖状構造に変形されて分岐状構造が減少したと解釈される。

30

【0019】

エチレンおよび -オレフィン単量体が重合されるにつれて、共重合体には低分子量領域と高分子量領域が全て生成されるが、この中で、低分子量領域は、主鎖に多量の -オレフィン単量体が挿入され、-ヒドリド脱離 (-hydride elimination) により早期終結 (termination) が起こりつつ生成される。よって、低分子量領域は、分子量が低いながらも分岐度が高い構造を有するようになる。

40

【0020】

分岐状構造は、重合体の自由体積 (free volume) を増加させて結晶形成を阻害し体積抵抗の減少を招くため、体積抵抗を向上させるためには、共重合体内の低分子量でありながら分岐度が高い領域を除去することが重要である。

【0021】

本発明においては、エチレンおよび -オレフィン単量体の重合生成物を溶解した後に貧溶媒 (poor solvent) であるアルコールに沈殿させることにより、共重合体内の高分子量領域はアルコールに沈殿させ、低分子量領域はアルコールに溶解させて分離した。すなわち、本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、アルコールに沈殿した高分子量部分を最終生成物として得たものである。これは、前述したように、分岐状構

50

造を少なく含有し、重合体の自由体積が小さくて電子またはイオンの移動が制限された構造として、優れた体積抵抗を示すことができる。

【0022】

本発明のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、(b)重量平均分子量は40,000~150,000 g/molであり、(c)分子量分布は1.5~2.5であることを特徴とする。

【0023】

また、前記重量平均分子量は40,000~150,000 g/molであり、具体的には、40,000 g/mol以上、41,000 g/mol以上、42,000 g/mol以上、43,000 g/mol以上、44,000 g/mol以上であってもよく、150,000 g/mol以下、130,000 g/mol以下、100,000 g/mol以下であってもよい。

10

【0024】

また、前記分子量分布(MWD)は1.5~2.5であり、具体的には、1.50以上、1.80以上、2.50以下、2.40以下、2.30以下、2.25以下であってもよい。

前記重量平均分子量(Mw)および数平均分子量(Mn)は、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC; gel permeation chromatography)により分析されるポリスチレン換算分子量であり、前記分子量分布は、Mw/Mnの比から計算することができる。

20

【0025】

通常、2種以上の単量体を重合する場合、例えば、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体を重合して共重合体を製造する場合、反応器内部の反応温度勾配に応じて終結速度が異なり、 $\beta$ -ヒドリド脱離が起こるなどの副反応も発生するようになる。このため、重合体内に分岐状構造が生成され、低分子量鎖が生成されて分子量分布が広がることを制御し難く、重合体の応力緩和時間も長くなるようになる。これは、共重合体の衝撃強度と機械的物性などを減少させ、ブロッキング現象を誘導する問題として作用した。

【0026】

その反面、本発明の共重合体は、前述したように、有機溶媒に溶解させアルコールに沈殿させる過程を通じて分岐状構造の低分子量部分を除去して、高分子量でありながら狭い分子量分布を示し、応力緩和時間も短縮した特徴が同時に現れるものである。

30

【0027】

一方、本発明の共重合体は、応力緩和時間が短いと共に、重量平均分子量が高く、分子量分布は狭いことが特徴であり、それにより優れた体積抵抗を実現することができる。

例えば、分子量分布が狭いとしても共重合体に分岐状構造が複数含まれている場合、共重合体の応力緩和時間は長くなり、このような構造的特徴は、共重合体内の自由体積が大きいということを示すため、体積抵抗を低下させる要因となる。また、直線性が高いため、応力緩和時間が短い共重合体であるとしても、広い分子量分布を示すのであれば、低分子量領域を多く含むしかなく、低分子量領域での高い帯電性により体積抵抗が低くなるのである。

40

【0028】

本発明において、前記エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、ASTM D-792に準じて測定した密度が0.850~0.910 g/ccであってもよい。具体的には、前記密度は0.850 g/cc以上、0.855 g/cc以上、0.860 g/cc以上、または0.865 g/cc以上であってもよく、0.910 g/cc以下、0.900 g/cc以下、0.890 g/cc以下であってもよい。

【0029】

本発明において、前記エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、溶融指数(Melt Index, MI<sub>2.16, 190</sub>、2.16 kg荷重の条件)が0.1~50 g/10 minであってもよい。具体的には、0.1 g/10 min以上、1 g/10 min以上、

50

1.5 g / 10 min以上、2.0 g / 10 min以上、50.0 g / 10 min以下、40.0 g / 10 min以下、35.0 g / 10 min以下、30.0 g / 10 min以下であってもよい。

【0030】

前記エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体において、前記 $\alpha$ -オレフィンは、共単量体である $\alpha$ -オレフィン単量体に由来したものであり、これは、炭素数4~20の $\alpha$ -オレフィン単量体であってもよい。具体的な例としては、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、または1-エイコセンなどが挙げられ、この中の1種の単独または2種以上の混合物が用いられてもよい。

10

【0031】

この中でも前記 $\alpha$ -オレフィン単量体は、1-ブテン、1-ヘキセン、または1-オクテンであってもよく、最も好ましくは、1-ブテンであってもよい。

また、前記エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体において、前記 $\alpha$ -オレフィンの含量は、前記物性的要件を満たす範囲内で適切に選択されてもよく、具体的には、0モル%超、99モル%以下、または10~50モル%であってもよいが、これらに制限されない。

【0032】

エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法

本発明のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の製造方法は、(S1)エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体の重合生成物を準備するステップと、(S2)前記重合生成物を有機溶媒に溶解するステップと、(S3)炭素数2~5のアルコールと混合して沈殿物を形成するステップと、を含むことを特徴とする。

20

【0033】

ステップ(S1)

前記ステップ(S1)は、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体の重合生成物を準備するステップである。

【0034】

前記重合生成物とは、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体の重合反応を行った後にエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を別に分離したり精製したりしていない状態の組成物であるか、または重合後にエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体だけを分離して固相として得たものを全て含む意味として用いられてもよい。

30

【0035】

前記重合生成物がエチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体の重合反応を行った後にエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を別に分離したり精製したりしていない状態の組成物である場合、重合反応により製造されたエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の他にも、未反応エチレン、未反応 $\alpha$ -オレフィン単量体、重合に用いられた触媒などを含むことができる。また、エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体の重合が溶液重合である場合、前記重合生成物は、前述した物質を全て含みながらも、重合に用いられた炭化水素溶媒を共に含むことができる。この際、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体は、重合生成物内で、一部または全部が膨潤(swellings)し、残りは炭化水素溶媒に分散した状態で存在することができる。

40

【0036】

また、前記重合生成物が重合後にエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体だけを分離して得た固相である場合、重合生成物を準備するためには、直接エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体を重合した後に溶媒、未反応反応物などを除去して準備するか、または市販中の固相のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を購入するなどの方法をいずれも用いることができる。

【0037】

前記エチレンおよび $\alpha$ -オレフィン単量体の重合のために用いられる方法には何の制限

50

もない。例えば、公知の遷移金属化合物および助触媒を含む触媒組成物を用いて、通常の反応条件および方法により重合反応を行うことができる。

【0038】

例えば、有機溶媒の存在下で気体または液体の単量体を供給して重合を行うスラリー重合、液体単量体の存在下で重合を行うバルク重合、気相の単量体の存在下で重合を行う気相重合などが挙げられ、連続的またはバッチ式重合などといった重合方法は特に制限されず、重合温度や圧力などといった重合条件も通常の技術者が適切に調節することができる。

【0039】

ステップ(S2)

前記ステップ(S2)は、前記重合生成物を有機溶媒に溶解するステップであり、前記重合生成物に膨潤した状態で存在するかまたは固相として存在するエチレン/ - オレフィン共重合体を溶解させるためのステップである。ステップ(S3)においてアルコール沈殿により低分子量分画を除去する効果を極大化するためには、溶液内に溶解されることができず膨潤しているかまたは固体状態であるエチレン/ - オレフィン共重合体を溶解させて鎖を解くステップが先に行われなければならないためである。

10

【0040】

前記目的を好ましく実現する点において、前記有機溶媒としては、炭素数7~16の化合物が好ましく用いられてもよい。有機溶媒の炭素数が6以下である場合には、エチレン/ - オレフィン共重合体に対する溶解度が充分ではなく、エチレン/ - オレフィン共重合体より有機溶媒の沸点(boiling point)が低いため、ステップ(S2)が行われる温度に応じて有機溶媒が乾燥してしまうという問題が発生し得る。また、有機溶媒の炭素数が17以上である場合には、有機溶媒が常温で固体状態として存在するようになって、前記エチレン/ - オレフィン共重合体を溶解させ難いという問題が発生し得る。

20

【0041】

前記有機溶媒は、ヘプタン、オクタン、イソオクタン、トルエン、キシレン、およびクメンからなる群から選択される1種以上であってもよく、好ましくは、ヘプタンであってもよいが、これらに制限されない。

【0042】

ステップ(S3)

前記ステップ(S3)は、炭素数2~5のアルコールと混合して沈殿物を形成するステップであり、溶解されたエチレン/ - オレフィン共重合体中の低分子量分画を除去し、高分子量分画を沈殿物として得るためのものである。

30

【0043】

前記アルコールに沈殿した高分子量分画は、ステップ(S2)および(S3)を行う前の重合生成物に比べて、エチレン/ - オレフィン共重合体内の低分子量でありながら分岐状鎖を多く含む部分が除去される。よって、それより得られた共重合体は、自由体積を少なく含み、体積抵抗が改善される。

【0044】

前記炭素数2~5のアルコールは、エタノール(ethanol)、プロパン-1-オール(propan-1-ol)、プロパン-2-オール(propan-2-ol)、ブタン-1-オール(butan-1-ol)、ブタン-2-オール(butan-2-ol)、2-メチルプロパン-2-オール(2-methylpropan-2-ol)、ペンタン-1-オール(pentan-1-ol)、ペンタン-2-オール(pentan-2-ol)、ペンタン-3-オール(pentan-3-ol)、2-メチルブタン-2-オール(2-methylbutan-2-ol)、および3-メチルブタン-2-オール(3-methylbutan-2-ol)からなる群から選択される1種以上であってもよいが、これらに制限されない。好ましくは、前記炭素数2~5のアルコールは、プロパン-2-オールまたはブタン-2-オールであってもよく、より好ましくは、プロパン-2-オール(イソプロピルアルコール)であってもよい。

40

50

## 【0045】

炭素数1のメタノールは、貧溶媒 (non-solvent) として低分子量部分の除去効果が微小であり、炭素数6以上のアルコールは、共重合体との溶解性が過度に良くて高分子量部分まで溶解させるため、沈殿物を通じてエチレン/ -オレフィン共重合体の高分子量部分だけを得ようとする収率が低くなるという問題が発生し得る。

## 【0046】

本発明において、前記ステップ(S2)およびステップ(S3)は、それぞれ2~5回繰り返し交互に行うことができる。好ましくは、ステップ(S2)およびステップ(S3)をそれぞれ4回または5回繰り返し交互に行うことができる。ここで、2回繰り返し交互に行うということは、ステップ(S2)、ステップ(S3)、ステップ(S2)、ステップ(S3)を順次行い、4回繰り返し交互に行うということは、ステップ(S2)、ステップ(S3)、ステップ(S2)、ステップ(S3)、ステップ(S2)、ステップ(S3)、ステップ(S2)、ステップ(S3)を順次行うことである。

10

## 【0047】

前記ステップ(S2)およびステップ(S3)を繰り返し交互に行う回数が増加するほど、除去できていない低分子量分画を溶解させて除去することができるが、洗浄回数が6回以上である場合には、分子量分布や体積抵抗の明らかな変化が現れなくなる。洗浄効果と経済性を考慮して、洗浄回数は、4回または5回にすることが好ましい。

## 【0048】

また、前記製造方法は、ステップ(S3)の結果物を濾過し、濾過物を洗浄および乾燥してエチレン/ -オレフィン共重合体を得るステップをさらに含むことができる。

20

## 【0049】

## 封止材フィルム用組成物および封止材フィルム

本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、追加の物質を含めて樹脂組成物として製造されてもよく、前記樹脂組成物は、射出、押出などの方法により成形して多様な成形品として活用されてもよい。具体的に、多様な光電子装置(optoelectronic device)において素子をカプセル化する封止材(encapsulant)として用いられてもよく、例えば、昇温ラミネーション工程などに適用される産業用材料として用いられてもよいが、用途がこれらに制限されるものではない。

## 【0050】

具体的に、本発明のエチレン/ -オレフィン共重合体は、封止材フィルム用組成物などに加工されてもよく、例えば、シラン変性樹脂組成物またはアミノシラン変性樹脂組成物を製造してもよい。

30

具体的に、前記封止材フィルム用組成物は、前述したエチレン/ -オレフィン共重合体の他にも、公知の架橋剤、架橋助剤、シランカップリング剤などを含むことができる。

## 【0051】

前記架橋剤は、シラン変性樹脂組成物の製造ステップにおいては、ラジカル開始剤として、樹脂組成物に不飽和シラン化合物がグラフトされる反応を開始する役割をすることができる。また、光電子装置の製造時にラミネートするステップにおいて、前記シラン変性樹脂組成物の間またはシラン変性樹脂組成物と非変性樹脂組成物との間の架橋結合を形成することにより、最終製品、例えば、封止材フィルムの耐熱耐久性を向上させることができる。

40

## 【0052】

前記架橋剤は、ビニル基のラジカル重合を開始できるかまたは架橋結合を形成できる架橋性化合物であれば、当該技術分野で公知の多様な架橋剤を多様に用いてもよく、例えば、有機過酸化物、ヒドロ過酸化物、およびアゾ化合物からなる群から選択される1種または2種以上を用いてもよい。

## 【0053】

具体的には、t-ブチルクミルペルオキシド、ジ-t-ブチルペルオキシド、ジ-クミルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2

50

、5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( t - ブチルペルオキシ ) - 3 - ヘキシンなどのジアルキルペルオキシド類；クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( ヒドロペルオキシ ) ヘキサン、t - ブチルヒドロペルオキシドなどのヒドロペルオキシド類；ビス - 3 , 5 , 5 - トリメチルヘキサノイルペルオキシド、オクタノイルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、o - メチルベンゾイルペルオキシド、2 , 4 - ジクロロベンゾイルペルオキシドなどのジアシルペルオキシド類；t - ブチルペルオキシイソブチレート、t - ブチルペルオキシアセテート、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキシルカーボネート ( T B E C )、t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート、t - ブチルペルオキシピバレート、t - ブチルペルオキシオクトエート、t - ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、t - ブチルペルオキシベンゾエート、ジ - t - ブチルペルオキシフタレート、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( ベンゾイルペルオキシ ) ヘキサン、2 , 5 - ジメチル - 2 , 5 - ジ ( ベンゾイルペルオキシ ) - 3 - ヘキシンなどのペルオキシエステル類；メチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、ラウリルペルオキシドなどのケトンペルオキシド類；およびアゾビスイソブチロニトリル、アゾビス ( 2 , 4 - ジメチルバレロニトリル ) などのアゾ化合物からなる群から選択される1種以上が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

10

## 【 0 0 5 4 】

前記有機過酸化物は、1 2 0 ~ 1 3 5 、例えば、1 2 0 ~ 1 3 0 、1 2 0 ~ 1 2 5 、好ましくは、1 2 1 の1時間半減期温度を有する有機過酸化物であってもよい。前記「1時間半減期温度」とは、前記架橋剤の半減期が1時間になる温度を意味する。前記1時間半減期温度に応じて、ラジカル開始反応が効率的に起こる温度が異なり、よって、前述した範囲の1時間半減期温度を有する有機過酸化物を架橋剤として用いる場合、光電子装置を製造するためのラミネーション工程温度においてラジカル開始反応、すなわち、架橋反応が効果的に行われることができる。

20

## 【 0 0 5 5 】

前記架橋剤は、前記封止材フィルム用組成物1 0 0重量部に対して0 . 0 1 ~ 1重量部、例えば、0 . 0 5 ~ 0 . 5 5重量部、0 . 1 ~ 0 . 5重量部、または0 . 1 5 ~ 0 . 4 5重量部の含量で含まれてもよい。前記架橋剤が0 . 0 1重量部未満の場合には、耐熱特性の向上効果が微小であり、1重量部超過の場合には、封止材フィルムの成形性が減少して工程上に制約が発生し得るし、封止材の物性に影響を与え得る。

30

## 【 0 0 5 6 】

また、前記封止材フィルム用組成物は、前記架橋剤の他にも架橋助剤を含むことができる。前記架橋助剤が含まれることにより、前述した架橋剤による封止材フィルム用組成物間の架橋度を高めることができ、それにより最終製品、例えば、封止材フィルムの耐熱耐久性をさらに向上させることができる。

## 【 0 0 5 7 】

前記架橋助剤としては、当該技術分野で公知の多様な架橋助剤を用いてもよく、例えば、アリル基または(メタ)アクリロキシ基などの不飽和基を少なくとも1つ以上含有する化合物を用いてもよい。

40

## 【 0 0 5 8 】

前記アリル基を含有する化合物としては、トリアリルイソシアヌレート ( T A I C )、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、またはジアリルマレエートなどのポリアリル化合物などが挙げられ、前記(メタ)アクリロキシ基を含有する化合物としては、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などのポリ(メタ)アクリロキシ化合物などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

## 【 0 0 5 9 】

前記架橋助剤は、前記封止材フィルム用組成物1 0 0重量部に対して0 . 0 1 ~ 0 . 5重量部、例えば、0 . 0 1 ~ 0 . 3重量部、0 . 0 1 5 ~ 0 . 2重量部、または0 . 0 1

50

6 ~ 0 . 1 6 重量部の含量で含まれてもよい。前記架橋助剤が 0 . 0 1 重量部未満の場合には、耐熱特性の向上効果が微小であり、0 . 5 重量部超の場合には、最終製品、例えば、封止材フィルムの物性に影響を及ぼす問題が発生し、生産単価が増加し得る。

【 0 0 6 0 】

また、前記封止材フィルム用組成物は、前記エチレン / - オレフィン共重合体、架橋剤、および架橋助剤の他に、シランカップリング剤をさらに含むことができる。

前記シランカップリング剤としては、N - ( - アミノエチル ) - - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - ( - アミノエチル ) - - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 - アミノプロピルトリエトキシシラン、 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、および - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( M E M O ) からなる群から選択される 1 種以上を用いてもよい。

10

【 0 0 6 1 】

前記シランカップリング剤は、封止材フィルム用組成物 1 0 0 重量部に対して 0 . 1 ~ 1 重量部で含まれてもよい。0 . 1 重量部未満の場合には、太陽光モジュールの作製時、ガラスとの接着力の不良により水分浸透が容易となってモジュールの長期性能を保障することができず、1 重量部超過の場合には、Y . I の増加要因として作用して好ましくない。

【 0 0 6 2 】

また、前記封止材フィルム用組成物は、不飽和シラン化合物、アミノシラン化合物をさらに含むことができる。

前記不飽和シラン化合物は、ラジカル開始剤などの存在下で、本発明のエチレン / - オレフィン共重合体の単量体の重合単位を含む主鎖にグラフト ( g r a f t i n g ) され、シラン変性樹脂組成物またはアミノシラン変性樹脂組成物に重合された形態で含まれてもよい。

20

【 0 0 6 3 】

前記不飽和シラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルトリベントキシシラン、ビニルトリフェノキシシラン、またはビニルトリアセトキシシランなどであってもよく、一例として、この中でもビニルトリメトキシシランまたはビニルトリエトキシシランを用いてもよいが、これらに制限されるものではない。

30

【 0 0 6 4 】

また、前記アミノシラン化合物は、エチレン / - オレフィン共重合体のグラフト変性ステップにおいて、共重合体の主鎖にグラフトされた不飽和シラン化合物、例えば、ビニルトリエトキシシランのアルコキシ基などの反応性官能基をヒドロキシ基に転換する加水分解反応を促進させる触媒として作用することにより、上下部のガラス基板またはフッ素樹脂などから構成される裏面シートとの接着強度をさらに向上させることができる。また、前記アミノシラン化合物は、共重合反応に反応物としても直接関与することにより、アミノシラン変性樹脂組成物にアミン官能基を有する部分 ( m o i e t y ) を提供することができる。

【 0 0 6 5 】

前記アミノシラン化合物としては、アミン基を含むシラン化合物であって、1 級アミンまたは 2 級アミンであれば特に制限されない。例えば、アミノシラン化合物としては、アミノトリアルコキシシラン、アミノジアルコキシシランなどを用いてもよく、例としては、3 - アミノプロピルトリメトキシシラン ( 3 - a m i n o p r o p y l t r i m e t h o x y s i l a n e ; A P T M S )、3 - アミノプロピルトリエトキシシラン ( 3 - a m i n o p r o p y l t r i e t h o x y s i l a n e ; A P T E S )、ビス [ ( 3 - トリエトキシシリル ) プロピル ] アミン、ビス [ ( 3 - トリメトキシシリル ) プロピル ] アミン、3 - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3 - アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N - [ 3 - ( トリメトキシシリル ) プロピル ] エチレンジアミン ( N - [ 3 - ( T r i m e t h o x y s i l y l ) p r o p y l ] e t h y l e n e d i a m i n e ; D

40

50

A S)、アミノエチルアミノプロピルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルメチルジメトキシシラン、アミノエチルアミノプロピルメチルジエトキシシラン、アミノエチルアミノメチルトリエトキシシラン、アミノエチルアミノメチルメチルジエトキシシラン、ジエチレントリアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチレントリアミノプロピルトリエトキシシラン、ジエチレントリアミノプロピルメチルジメトキシシラン、ジエチレンアミノメチルメチルジエトキシシラン、(N-フェニルアミノ)メチルトリメトキシシラン、(N-フェニルアミノ)メチルトリエトキシシラン、(N-フェニルアミノ)メチルメチルジメトキシシラン、(N-フェニルアミノ)メチルメチルジエトキシシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルトリメトキシシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルトリエトキシシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルメチルジメトキシシラン、3-(N-フェニルアミノ)プロピルメチルジエトキシシラン、およびN(N-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランからなる群から選択される1種以上が挙げられる。前記アミノシラン化合物は、単独でまたは混合して用いてもよい。

10

## 【0066】

前記不飽和シラン化合物および/またはアミノシラン化合物の含量は特に限定されない。

また、前記封止材フィルム用組成物は、必要に応じて、光安定剤、UV吸収剤、および熱安定剤などから選択される1種以上の添加剤をさらに含むことができる。

## 【0067】

前記光安定剤は、前記組成物が適用される用途に応じて、樹脂の光劣化開始の活性種を捕捉して光酸化を防止する役割をすることができる。使用可能な光安定剤の種類は、特に制限されず、例えば、ヒンダードアミン系化合物またはヒンダードピペリジン系化合物などの公知の化合物を用いてもよい。

20

## 【0068】

前記UV吸収剤は、組成物の用途に応じて、太陽光などからの紫外線を吸収して分子内で無害な熱エネルギーに変換させ、組成物中の光劣化開始の活性種が励起されるのを防止する役割をすることができる。使用可能なUV吸収剤の具体的な種類は、特に制限されず、例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、アクリルニトリル系、金属錯塩系、ヒンダードアミン系、超微粒子酸化チタン、または超微粒子酸化亜鉛などの無機系UV吸収剤などの1種または2種以上の混合物を用いてもよい。

## 【0069】

また、前記熱安定剤の例としては、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、ビス[2,4-ビス(1,1-ジメチルエチル)-6-メチルフェニル]エチルエステル亜リン酸、テトラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)[1,1-ピフェニル]-4,4'-ジイルビスホスホネート、およびビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどのリン系熱安定剤；8-ヒドロキシ-5,7-ジ-tert-ブチル-フラン-2-オンとo-キシレンとの反応生成物などのラクトン系熱安定剤が挙げられ、この中の1種または2種以上を用いてもよい。

30

## 【0070】

前記光安定剤、UV吸収剤、および/または熱安定剤の含量は特に限定されない。すなわち、前記添加剤の含量は、樹脂組成物の用途、添加剤の形状や密度などを考慮して適切に選択してもよく、通常、封止材フィルム用組成物の全体固形分100重量部に対して0.01~5重量部の範囲内で適切に調節されてもよい。

40

## 【0071】

また、本発明の封止材フィルム用組成物は、前記成分の他にも、樹脂成分が適用される用途に応じて、当該分野で公知の多様な添加剤を適切にさらに含むことができる。

また、本発明は、前記封止材フィルム用組成物を含む封止材フィルムを提供する。

## 【0072】

本発明の封止材フィルムは、前記封止材フィルム用組成物をフィルムまたはシート形状に成形することで製造することができる。このような成形方法は、特に制限されず、例え

50

ば、Tダイ工程または押出などの通常の工程によりシート化またはフィルム化して製造することができる。例えば、前記封止材フィルムの製造は、前記封止材フィルム用組成物を用いた変性樹脂組成物の製造、およびフィルム化またはシート化工程が互いに連結されている装置を用いてイン・シチュ（*in situ*）工程により行うことができる。

#### 【0073】

前記封止材フィルムの厚さは、光電子装置における素子の支持効率および破損可能性、装置の軽量化や作業性を考慮して、約10～2,000 $\mu\text{m}$ 、または約100～1,250 $\mu\text{m}$ に調節してもよく、具体的な用途に応じて変更されてもよい。

#### 【0074】

##### 太陽電池モジュール

また、本発明は、前記封止材フィルムを含む太陽電池モジュールを提供する。本発明において、太陽電池モジュールは、直列または並列に配置された太陽電池セルを前記本発明の封止材フィルムで間隔を埋め、太陽光が当たる面にはガラス面が配置され、裏面はバックシートで保護する構成を有してもよいが、これに制限されるものではなく、当該技術分野において封止材フィルムを含ませて製造した太陽電池モジュールの多様な種類と形態はいずれも本発明に適用されることができる。

#### 【0075】

前記ガラス面としては、外部の衝撃から太陽電池を保護し破損を防止するために強化ガラスを用いてもよく、太陽光の反射を防止し太陽光の透過率を高めるために鉄成分含量の低い低鉄強化ガラス（*low iron tempered glass*）を用いてもよいが、これらに制限されない。

#### 【0076】

前記バックシートは、太陽電池モジュールの裏面を外部から保護する耐候性フィルムであり、例えば、フッ素系樹脂シート、アルミニウムなどの金属板または金属箔、環状オレフィン系樹脂シート、ポリカーボネート系樹脂シート、ポリ（メタ）アクリル系樹脂シート、ポリアミド系樹脂シート、ポリエステル系樹脂シート、耐候性フィルムとバリアフィルムとをラミネート積層した複合シートなどが挙げられるが、これらに制限されない。

この他にも、本発明の太陽電池モジュールは、前述した封止材フィルムを含むことを除いては、当該技術分野で周知の方法により制限されずに製造することができる。

#### 【0077】

本発明の太陽電池モジュールは、体積抵抗に優れた封止材フィルムを用いて製造されたものであり、封止材フィルムを介して太陽電池モジュール内の電子が移動して外部に電流が流出するのを防止することができ、よって、絶縁性が悪化して漏れ電流が発生しモジュールの出力が急激に低下するPID（*Potential Induced Degradation*）現象を著しく抑制させることができる。

#### 【0078】

##### 実施例

以下、実施例により本発明をより詳細に説明しようとする。但し、下記の実施例は、本発明を例示するためのものであって、これらだけに本発明の範囲が限定されるものではない。

#### 【0079】

##### 触媒の製造

##### （1）リガンド化合物の製造

< N - tert - ブチル - 1 - ( 1 , 2 - ジメチル - 3 H - ベンゾ [ b ] シクロペンタ [ d ] チオフェン - 3 - イル ) - 1 , 1 - ジメチルシランアミンの合成 >

#### 【0080】

100 mL のシュレンクフラスコにクロロ ( 1 , 2 - ジメチル - 6 , 7 - ジヒドロ - 3 H - ベンゾ [ b ] シクロペンタ [ d ] チオフェン - 3 - イル ) ジメチルシランの化合物 4 . 65 g ( 15 . 88 mmol ) を定量して添加した後、THF 80 mL を投入した。常温で *t* BuNH<sub>2</sub> ( 4 eq, 6 . 68 mL ) を投入した後、常温で3日間反応させた。

10

20

30

40

50

反応後、THFを除去し、ヘキサンで濾過した。溶媒乾燥後、黄色液体を4.50g(86%)の収率で得た。

【0081】

$^1\text{H NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 7.99 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.35 (dd, 1H), 7.24 (dd, 1H), 3.49 (s, 1H), 2.37 (s, 3H), 2.17 (s, 3H), 1.27 (s, 9H), 0.19 (s, 3H), -0.17 (s, 3H)。

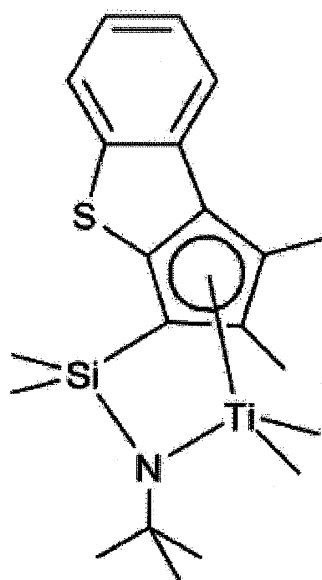
【0082】

(2) 遷移金属化合物の製造

【化1】

10

[化学式1]



20

30

【0083】

50 mLのシュレンクフラスコに前記リガンド化合物(1.06g, 3.22 mmol / 1.0 eq)およびMTBE 16.0 mL (0.2 M)を入れて先に攪拌させた。-40 でn-BuLi(2.64 mL, 6.60 mmol / 2.05 eq, 2.5 M THF中)を入れ、常温で一晩反応させた。その後、-40 でMeMgBr(2.68 mL, 8.05 mmol / 2.5 eq, 3.0 M ジエチルエーテル(diethyl ether)中)を徐々に滴加した後、TiCl<sub>4</sub>(2.68 mL, 3.22 mmol / 1.0 eq, 1.0 M トルエン(toluene)中)を順に入れ、常温で一晩反応させた。その後、反応混合物を、ヘキサンを用いて、セライト(Celite)を通して濾過した。溶媒乾燥後、茶色固体を1.07g(82%)の収率で得た。

40

【0084】

$^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz): 7.99 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.40 (dd, 1H), 7.30 (dd, 1H), 3.22 (s, 1H), 2.67 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.54 (s, 9H), 0.58 (s, 3H), 0.57 (s, 3H), 0.40 (s, 3H), -0.45 (s, 3H)。

【0085】

製造例1

1.5 Lの連続工程反応器にヘキサン溶媒を5.00 kg/h、1-ブテンを1.30 kg/hで投入しつつ120 で予熱した。トリイソブチルアルミニウム(Tibal、

50

Triisobutylaluminum、 $60 \mu\text{mol}/\text{min}$ ）、前記〔化学式1〕の遷移金属化合物（ $0.35 \mu\text{mol}/\text{min}$ ）、および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）ボレート助触媒（ $1.05 \mu\text{mol}/\text{min}$ ）を同時に反応器に投入した。次いで、前記反応器内にエチレン（ $0.87 \text{kg}/\text{h}$ ）および水素ガス（ $20 \text{cc}/\text{min}$ ）を投入し、 $89 \text{bar}$ の圧力で連続工程で $150$  で $60$ 分以上維持させて共重合反応を進行し共重合体を得た。その後、真空オープンで $12$ 時間以上乾燥させて、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造した。

【0086】

製造例2～8

重合条件を下記表1のように変更したことを除いては、製造例1と同様にエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造した。

【0087】

【表1】

〔表1〕

	C2	$\alpha$ -オレフィン		Cat.	Co-cat.	Tibal	溶媒	重合温度
	kg/h	種類	kg/h	$\mu\text{mol}/\text{min}$		$\mu\text{mol}/\text{min}$	kg/h	$^{\circ}\text{C}$
製造例1	0.87	1-C4	1.30	0.35	1.05	60	5.00	150
製造例2	0.87	1-C4	0.90	0.15	0.45	20	5.00	140
製造例3	0.87	1-C4	0.90	0.25	0.75	30	7.00	150
製造例4	0.87	1-C4	1.00	0.20	0.60	30	5.00	145
製造例5	0.87	1-C4	1.50	0.44	1.32	30	4.65	160
製造例6	0.87	1-C8	0.48	0.48	0.43	30	5.00	160
製造例7	0.87	1-C8	0.50	0.55	1.65	30	5.00	160
製造例8	0.87	1-C8	1.30	0.70	2.10	60	4.00	160

【0088】

実施例1

ステップ(S2)

前記製造例1のエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体 $20 \text{g}$ とヘプタン $400 \text{mL}$ とを混合して組成物を製造した後、 $80$  で共重合体が完全に溶解されて肉眼上で透明になるまで攪拌した。

【0089】

ステップ(S3)

常温に温度を下げた後、攪拌中であったイソプロピルアルコール $1.4 \text{L}$ に前記透明な組成物を滴加した。滴加完了後、液相部分を除去し、固相として沈殿した部分を分離した後、 $110$  で $48$ 時間真空乾燥した。

前記ステップ(S2)およびステップ(S3)をそれぞれ4回ずつ繰り返し交互に行って、エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造した。

【0090】

実施例2～8、比較例1～8

エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体の種類、ステップ(S2)およびステップ(S3)の実行回数を下記表2のように変更したことを除いては、実施例1と同様にエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体を製造した。

【0091】

## 【表 2】

[表 2]

	エチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体	ステップ (S 2) の回数	ステップ (S 3) の回数
実施例 1	製造例 1	4	4
実施例 2	製造例 2	4	4
実施例 3	製造例 3	4	4
実施例 4-1	製造例 4	3	3
実施例 4-2	製造例 4	4	4
実施例 5-1	製造例 5	1	1
実施例 5-2	製造例 5	2	2
実施例 5-3	製造例 5	3	3
実施例 5-4	製造例 5	4	4
実施例 6	製造例 6	4	4
実施例 7	製造例 7	4	4
実施例 8	製造例 8	4	4
比較例 1	製造例 1	0	0
比較例 2	製造例 2	0	0
比較例 3-1	製造例 3	0	0
比較例 3-2	製造例 3	0	1
比較例 4	製造例 4	0	0
比較例 5	製造例 5	0	0
比較例 6	製造例 6	0	0
比較例 7-1	製造例 7	0	0
比較例 7-2	製造例 7	1	0
比較例 8	製造例 8	0	0

10

20

## 【0092】

## 実験例 1

前記実施例および比較例で製造されたエチレン/ $\alpha$ -オレフィン共重合体に対し、下記方法により物性を評価して表 3 に示した。

30

## 【0093】

## (1) 応力緩和時間

TA社製の ARES-G2 レオメータを用いて、190、0.1~500 rad/s 角速度範囲で 5% の歪み (Strain) で前記共重合体の角速度に応じた複素粘度を求め、応力緩和時間は、下記 Carreau-Yasuda 方程式にフィッティングして計算した。

## 【数 1】

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\lambda \dot{\gamma})^{\alpha}]^{(n-1)/\alpha}$$

40

## 【0094】

( ) : 粘度 (viscosity)

$\eta_0$  : 無限粘度 (infinite viscosity)

0 : ゼロ - せん断粘度 (zero-shear viscosity)

$\lambda$  : 応力緩和時間 (relaxation time)

$\alpha$  : せん断速度 (shear-rate)

$n$  : 物質定数 (material constants)

50

n :せん断減粘指数 (shear thinning index)

【0095】

(2) 重量平均分子量 (Mw) および分子量分布 (MWD)

ゲル浸透クロマトグラフィ (GPC、Gel Permeation Chromatography) を用いて重量平均分子量 (Mw) および数平均分子量 (Mn) をそれぞれ測定し、重量平均分子量 (Mw) を数平均分子量 (Mn) で割って分子量分布を計算した。

【0096】

- カラム : PL Olexis

- 溶媒 : TCB (トリクロロベンゼン (Trichlorobenzene))

- 流速 : 1.0 mL/min

- 試料濃度 : 1.0 mg/mL

- 注入量 : 200  $\mu$ L

- カラム温度 : 160

- 検出器 (Detector) : Agilent High Temperature RI detector

- 標準 (Standard) : ポリスチレン (3次関数で補正)

【0097】

(3) 密度 (Density、 $g/cm^3$ )

ASTM D-792 に準じて測定した。

(4) 溶融指数 (Melt Index、MI<sub>2.16</sub>、 $g/10min$ )

ASTM D-1238 (条件E、190、2.16 kg 荷重) に準じて測定した。

【0098】

【表3】

[表3]

	応力緩和時間	Mw ( $g/mol$ )	MWD	密度 ( $g/cm^3$ )	溶融指数 ( $g/10min$ )
実施例1	4.9	73,000	2.08	0.864	4.7
実施例2	4.8	72,000	2.03	0.873	5.0
実施例3	4.3	58,000	2.02	0.875	14.3
実施例4-1	4.1	49,000	2.16	0.880	18.5
実施例4-2	3.5	50,000	2.00	0.880	17.1
実施例5-1	8.0	44,000	2.25	0.871	30.0
実施例5-2	5.3	44,000	2.19	0.871	29.5
実施例5-3	4.2	46,000	2.10	0.871	27.2
実施例5-4	3.0	46,000	2.05	0.871	25.4
実施例6	9.2	83,000	1.92	0.901	2.4
実施例7	4.4	70,000	2.02	0.902	6.0
実施例8	3.2	45,000	2.15	0.872	27.8
比較例1	53.1	69,000	2.31	0.864	5.0
比較例2	87.1	69,000	2.30	0.873	5.5
比較例3-1	25.2	56,000	2.27	0.875	15.6
比較例3-2	24.3	56,000	2.25	0.875	15.2
比較例4	16.9	48,000	2.36	0.880	20.2
比較例5	12.1	43,000	2.37	0.871	33.8
比較例6	190.2	79,000	2.20	0.901	2.8
比較例7-1	70.0	67,000	2.29	0.902	6.4
比較例7-2	67.2	67,000	2.27	0.902	6.2
比較例8	4.8	41,000	2.54	0.872	36.5

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 9 】

前記表に整理したように、本発明により有機溶媒への溶解とアルコール沈殿ステップを行ってエチレン/ - オレフィン共重合体を製造した実施例の場合は、応力緩和時間、Mw、MWDのいずれも本発明において特定の数値範囲を満たすことを確認した。

## 【 0 1 0 0 】

特に、実施例 4 - 1 および 4 - 2、実施例 5 - 1 ~ 5 - 4 を比較してみると、有機溶媒への溶解とアルコール沈殿を繰り返す回数が増加するほど、高分子量でありながら MWD が狭いエチレン/ - オレフィン共重合体が製造され、応力緩和時間も次第に短くなった。

## 【 0 1 0 1 】

一方、比較例の場合は、エチレンおよび - オレフィン単量体の重合後に有機溶媒への溶解、アルコール沈殿ステップを行っていないものである。比較例 1 ~ 7 - 2 などは実施例に比べて顕著に高い応力緩和時間を示し、比較例 8 は広い MWD を示しており、本発明で定義した要件から外れることを確認した。

10

## 【 0 1 0 2 】

特に、有機溶媒とアルコールをいずれも用いていない比較例だけでなく、有機溶媒に溶解させずアルコールに直ちに沈殿させた比較例 3 - 2 は、共重合体鎖が十分に解かれず、アルコールにろくに沈殿することができず、低分子量部分が除去されることができず、よって、依然として長い応力緩和時間を示すことを確認した。また、有機溶媒に溶解だけをし、アルコールには沈殿していない比較例 7 - 2 の場合も、分岐状低分子量部分の除去がなされることができず、長い応力緩和時間を示した。

20

## 【 0 1 0 3 】

## 実験例 2

前記エチレン/ - オレフィン共重合体 6 g を 0 . 5 T の正方形の型に入れ、正面および後面を 3 T の鋼板で覆った後、それを高温プレス機に投入した。190 °C、25 N / cm<sup>2</sup> (240 秒)、6 回の減圧 / 加圧脱ガス (degassing)、190 °C、151 N / cm<sup>2</sup> で 240 秒間連続して処理した後、分当たり 15 °C 下げながら 30 °C に冷却し、この際、圧力は 151 N / cm<sup>2</sup> に維持した。30 °C、151 N / cm<sup>2</sup> で 300 秒間維持させ、試片の製造を完了した。

このように製造した試片を対象に、下記方法により体積抵抗および光透過率を測定して示した。

30

## 【 0 1 0 4 】

( 1 ) 体積抵抗 ( Ω · cm )

23 ± 1 °C の温度と 50 ± 3 % の湿度の条件で Agilent 4339B High - Resistance meter (アジレントテクノロジー株式会社製) を用いて、1000 V の電圧を 600 秒間加えて測定した。

## 【 0 1 0 5 】

( 2 ) 光透過率 ( % )

550 nm での光透過率を Shimadzu UV - 3600 分光光度計を用いて測定した。

- 測定モード : transmittance

- 波長間隔 : 1 nm

- 測定速度 : medium

40

## 【 0 1 0 6 】

50

## 【表 4】

[表 4]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 1	$2.60 \times 10^{16}$	91.1
比較例 1	$3.10 \times 10^{14}$	91.0

## 【0107】

10

## 【表 5】

[表 5]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 2	$5.20 \times 10^{16}$	90.6
比較例 2	$2.50 \times 10^{14}$	90.5

## 【0108】

20

## 【表 6】

[表 6]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 3	$7.50 \times 10^{16}$	90.5
比較例 3-1	$1.00 \times 10^{14}$	90.4
比較例 3-2	$2.10 \times 10^{14}$	90.4

## 【0109】

30

## 【表 7】

[表 7]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 4-1	$3.40 \times 10^{16}$	89.3
実施例 4-2	$4.50 \times 10^{16}$	89.5
比較例 4	$1.40 \times 10^{14}$	89.2

## 【0110】

40

## 【表 8】

[表 8]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 5-1	$8.90 \times 10^{15}$	90.2
実施例 5-2	$2.20 \times 10^{16}$	90.2
実施例 5-3	$3.00 \times 10^{16}$	90.3
実施例 5-4	$4.10 \times 10^{16}$	90.5
比較例 5	$3.20 \times 10^{14}$	90.2

50

【 0 1 1 1 】

【 表 9 】

[表 9]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 6	$9.80 \times 10^{16}$	89.0
比較例 6	$4.20 \times 10^{14}$	88.8

【 0 1 1 2 】

【 表 1 0 】

[表 1 0]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 7	$1.60 \times 10^{16}$	88.6
比較例 7-1	$4.60 \times 10^{14}$	88.5
比較例 7-2	$4.42 \times 10^{14}$	88.5

【 0 1 1 3 】

【 表 1 1 】

[表 1 1]

	体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	光透過率 (%)
実施例 8	$1.50 \times 10^{16}$	90.4
比較例 8	$7.80 \times 10^{14}$	90.2

【 0 1 1 4 】

前記表は、同一の製造例を用いた実施例と比較例とを対応させて整理したものである。上記のように、本発明により製造されたエチレン / - オレフィン共重合体は、いずれも優れた体積抵抗および光透過率を実現できることを確認した。その反面、比較例のように、本発明の要件の中で応力緩和時間から外れるかまたは広いMWDを示すなどのように本発明の範囲から外れる場合には、いずれも体積抵抗が低下することが明らかになった。

【 0 1 1 5 】

このように、本発明で定義した応力緩和時間、Mw、MWDを全て満たすエチレン / - オレフィン共重合体は、別の添加剤を用いなくても優れたレベルの体積抵抗および光透過率を実現することができた。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- ・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 テ・ウン・イ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジン・クク・イ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ウン・ジュン・イ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジン・サム・ゴン  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジュン・ホ・ジュン  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 ジュン・ヒョク・イ  
大韓民国・テジョン・34122・ユソン - グ・ムンジ - ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

## 合議体

審判長 吉澤英一

審判官 藤井 勲

審判官 岸 智之

- (56)参考文献 特開2014 - 189623 (JP, A)  
特表2016 - 525587 (JP, A)  
特表2001 - 505949 (JP, A)  
国際公開第2021 / 034554 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08F210/00-210/18