

(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
2013年1月17日(17.01.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/008455 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01) C09J 175/06 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/004458
- (22) 国際出願日: 2012年7月10日(10.07.2012)
- (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 2011-153066 2011年7月11日(11.07.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 東洋アルミニウム株式会社(TOYO ALUMINIUM K.K.) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号 Osaka (JP). 東洋インキSCホールディングス株式会社(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP). トーヨーケム株式会社(TOYOICHEM CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP). 東洋モートン株式会社(TOYO-MORTON, LTD.) [JP/JP]; 〒1040031 東京都中央区京橋二丁目3番13号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてののみ): 猿渡 昌隆(SARUWATARI, Masataka) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 安川 秀範(YASUKAWA, Hidenori) [JP/JP]; 〒5410056 大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8号東洋アルミニウム株式会社内 Osaka (JP). 杉 裕紀(SUGI, Hiroki) [JP/JP]; 〒1048379 東京都中央区京橋二丁目3番13号トーヨーケム株式会社内 Tokyo (JP). 島田 健志郎(SHIMADA, Kenshiro) [JP/JP]; 〒1048378 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 家入 健(IEIRI, Takeshi); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目33番8アサヒビルディング10階響国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: SOLAR CELL BACKSIDE PROTECTIVE SHEET AND SOLAR CELL

(54) 発明の名称: 太陽電池裏面保護シート及び太陽電池モジュール

【図1】

低密度ポリエチレンフィルム	AA
接着剤(本発明)	BB
ポリエチレンテレフタレートフィルム	CC
接着剤(本発明)	BB
耐候性フィルム(PVF)	DD

AA Low-density polyethylene film
 BB Adhesive (present invention)
 CC Polyethylene terephthalate film
 DD Weather-resistance film (PVF)

(57) Abstract: Provided is a solar cell backside protective sheet which has excellent long-term reliability and moist heat resistance, and has excellent adhesiveness in low-temperature environments, and also has low cost and excellent coating properties; also provided is a solar cell module. In this solar cell backside protective sheet, an adhesive layer which bonds to at least one surface of the thickest of an outer layer substrate, a middle layer substrate and an inner layer substrate is adhered by means of an adhesive containing: a main component containing linear polyester polyols of a specific configuration, polyester polyurethane polyols and a bisphenol type epoxy resin; and a curing agent containing isocyanurate. The aforementioned adhesive contains 4-12 parts by weight of the solids content of the curing agent per 100 parts by weight of the solids content of the main component.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2013/008455 A1



SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

長期信頼性、及び湿熱耐性に優れ、かつ、低温環境下における接着性に優れ、さらに、コスト性、及び塗工性に優れる太陽電池裏面保護シート、及び太陽電池モジュールを提供する。本発明の太陽電池裏面保護シートは、外層基材、中間層基材、及び内層基材のうちの最も厚い基材の少なくとも片面を接合する接着剤層が特定の構造の直鎖ポリエステルポリオールと、ポリエステルポリウレタンポリオールと、ビスフェノール型エポキシ樹脂を含有する主剤と、イソシアヌレートを含む硬化剤を含有する接着剤により接着され、前記接着剤は、主剤の固形分 100 重量部に対し、前記硬化剤の固形分を 4 ~ 12 重量部含有する。

明 細 書

発明の名称：太陽電池裏面保護シート及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池モジュールの背面に用いられる太陽電池裏面保護シート、及びこの太陽電池裏面保護シートを具備する太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、クリーンなエネルギーの筆頭として、半導体特有の量子効果を利用して光エネルギーを電気エネルギーに変換する太陽光発電が注目されている。太陽光発電には太陽電池モジュールが用いられるが、その裏面からの保護及び絶縁を目的として太陽電池裏面保護シート（いわゆるバックシート）が設けられている。

[0003] 太陽電池モジュールは、十数年もの長期に亘る耐用年数が求められており、それを保護するバックシートにも同じく長期信頼性が求められている。また、バックシートには、セルと称される発電素子から発生する電気に対する絶縁性や、セルを封止するための封止材との良好な密着性が求められている。これらの要求に応えるために、従来さまざまな樹脂フィルムや金属箔を、接着剤を介して積層して得られるバックシートが提案されている（例えば、特許文献1、2等）。

また、ポリエステルポリオールやポリエステルポリウレタンポリオールを含有する屋外用ポリウレタン系接着剤が提案されている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2010-278375号公報

特許文献2：特開2009-290201号公報

特許文献3：特開2010-043238号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] バックシートは、長期信頼性が高いことが強く求められている。これを実現するために、バックシートに用いられる接着剤について、良好な接着性、及び長期の使用に耐え得る耐候性が求められる。また、接着剤がコスト的に安価で、しかもグラビア塗工、コンマコート等の一般的な塗工方法で容易に塗工できることが要求される。さらに、湿熱耐性に優れ、常温よりも低温の環境下においても優れた接着力を発揮できることが求められる。従来のバックシートにはこれらの点で更なる改善の余地があった。

[0006] 本発明は上記背景に鑑みてなされたものであり、長期信頼性、及び湿熱耐性に優れ、かつ、低温環境下における接着性に優れ、さらに、コスト性、及び塗工性に優れる太陽電池裏面保護シート、及び太陽電池モジュールを提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定組成の主剤及び硬化剤を含有する接着剤を用い、かつ、主剤に対して特定の硬化剤を特定の量とすることにより上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0008] 即ち、本発明に係る太陽電池裏面保護シートは、少なくとも、1) 耐候性を有する外層基材、2) 中間層基材、及び3) 太陽電池モジュールに用いられる発電素子を封止するための封止材と良好な接着性を有する内層基材から構成され、外層基材、中間層基材、及び内層基材のうちの最も厚い基材の少なくとも片面を接合する接着剤層が下記(1)～(3)を含有する主剤と、下記(4)の硬化剤を含有する接着剤により形成され、

前記接着剤は、主剤固形分100重量部に対し、硬化剤の固形分を4～12重量部とするものである。

(1) 芳香族二塩基酸40～70モル%と炭素数9～10の脂肪族二塩基酸30～60モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール30～40モル%を含む2価アルコール成分とを反応させてなる、重

量平均分子量が70,000~80,000の直鎖ポリエステルポリオール。

(2) 芳香族二塩基酸60~80モル%と炭素数9~10の脂肪族二塩基酸20~40モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール70~80モル%を含む2価アルコール成分とを反応させることにより得られるポリエステルポリオールに有機ジイソシアネートを反応させてなる、重量平均分子量が30,000~40,000のポリエステルポリウレタンポリオール。

(3) 数平均分子量が1,000~2,000のビスフェノール型エポキシ樹脂。

(4) イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートを含むポリイソシアネート。

前記最も厚い基材の厚みは125~350 μm とすることが好ましく、前記最も厚い基材と接する前記接着剤層の接着剤量は5g/m²を超えて30g/m²以下の範囲とすることが好ましい。

また、前記中間層基材は、複数あり、少なくとも一部において互いに前記接着剤層を介して接着されていることが好ましい。

また、前記直鎖ポリエステルポリオールと、前記ポリエステルポリウレタンポリオールとの合計100重量%中、前記直鎖ポリエステルポリオールが60~80重量%であることが好ましい。

[0009] 本発明に係る太陽電池モジュールは、上記態様の太陽電池裏面保護シートを備えるものである。

発明の効果

[0010] 本発明の太陽電池裏面保護シートによれば、長期信頼性、及び湿熱耐性に優れ、かつ、低温環境下における接着性に優れ、さらに、コスト性、及び塗工性に優れる太陽電池裏面保護シート、及び太陽電池モジュールを提供することができるという優れた効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]実施例で作製した太陽電池裏面保護シートの層構成を示す図である。

[図2]比較例で作製した太陽電池裏面保護シートの層構成を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。また、本明細書において「任意の数A～任意の数B」なる記載は、数A及び数Aより大きい範囲であって、数B及び数Bより小さい範囲を意味する。

[0013] 本発明の太陽電池裏面保護シートは、少なくとも、1) 耐候性を有する外層基材、2) 中間層基材、及び3) 太陽電池モジュールに用いられる発電素子を封止するための封止材と良好な接着性を有する内層基材から構成されるものである。そして、本発明の太陽電池裏面保護シートは、外層基材、中間層基材、及び内層基材のうちの最も厚い基材の少なくとも片面を接合する接着剤層が下記(1)～(3)を含有する主剤と、下記(4)の硬化剤を含有する接着剤により形成されるものである。従って、上記条件を満たす範囲において、本発明の太陽電池裏面保護シートは、他の接着剤により基材同士を接合することも可能である。内層基材は、太陽電池裏面保護シートのうち発光素子側の表層に配設されるものであり、外層基材は、発光素子から最も離れた位置に配設されるものである。中間層基材は、単数であってもよいが、複数有していてもよい。太陽電池裏面保護シートは、耐電圧性を有することが求められる。耐電圧性は、主として中間層基材に持たせることが好ましい。但し、中間層基材を複数設ける場合には、すべての中間層基材が耐電圧性を有していなくてもよい。なお、以降において特に断りなく「接着剤」というときには、下記(1)～(3)を含有する主剤と、下記(4)の硬化剤を含有する本発明の接着剤をいうものとする。

[0014] 本発明の太陽電池裏面保護シートは、外層基材、中間層基材、及び内層基材のうちの最も厚い基材の厚みを125～350 μm とすることが好ましい。また、最も厚い基材と接する接着剤層の乾燥後の接着剤量が5 g/m^2 を超えて30 g/m^2 以下の範囲にあることが好ましい。その理由については後述

する。最も厚い基材は、外層基材、中間層基材、及び内層基材のいずれでもよいが、中間層基材が最も厚い基材であることが好ましい。なお、外層基材、又は内層基材が最も厚い基材の場合には、上記接着材量の塗布面は一面となるが、中間層基材が最も厚い基材の場合には、中間層基材の2つの接合面の少なくとも一面において、上記塗布条件を満足することが好ましい。中間層基材が最も厚い基材の場合には、2つの接合面において、本発明の接着剤層が 5 g/m^2 を超えて 30 g/m^2 以下の範囲となるようにすることがより好ましい。また、最も厚い基材以外の基材同士の接合にも上記接着剤を好適に適用できる。即ち、本発明の接着剤は、太陽電池裏面保護シートを構成する各基材（例えば、プラスチックフィルム、金属箔等）の接合すべてに好適に用いることができる。

[0015] 本発明の接着剤は、主剤及び硬化剤を含有するポリウレタン系接着剤である。上記接着剤は、主剤と硬化剤とを使用時に混合する2液混合タイプの接着剤であってもよいし、主剤と硬化剤とが予め混合された1液タイプの接着剤であってもよい。また、複数の主剤及び／又は複数の硬化剤を使用時に混合するタイプであってもよい。

[0016] 上記接着剤の主剤は、（1）芳香族二塩基酸40～70モル%と炭素数9～10の脂肪族二塩基酸30～60モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール30～40モル%を含む2価アルコール成分とを反応させてなる、重量平均分子量が70,000～80,000の直鎖ポリエステルポリオールと、（2）芳香族二塩基酸60～80モル%と炭素数9～10の脂肪族二塩基酸20～40モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール70～80モル%を含む2価アルコール成分とを反応させることにより得られるポリエステルポリオールに有機ジイソシアネートを反応させてなる、重量平均分子量が30,000～40,000のポリエステルポリウレタンポリオールと、（3）数平均分子量が1,000～2,000のビスフェノール型エポキシ樹脂を含有する。

上記接着剤の硬化剤は、（4）イソホロンジイソシアネートのイソシアヌ

レートを含むポリイソシアネートを含む。本発明の接着剤は、主剤の固形分100重量部に対し、前記硬化剤の固形分を4～12重量部含有する。より好ましくは、6～12重量部であり、さらに好ましくは8～10重量部である。

[0017] [(1) 直鎖ポリエステルポリオール]

本発明で用いる直鎖ポリエステルポリオール（以下、単に「ポリエステルポリオール」とも言う）は、芳香族二塩基酸40～70モル%と炭素数9～10の脂肪族二塩基酸30～60モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール30～40モル%を含む2価アルコール成分とを反応させてなる。上記条件を満たす範囲であれば、他の構造の二塩基酸や多価アルコール成分を含んでいてもよい。

[0018] 二塩基酸及びそのエステル化合物としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、無水フタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸及びそのエステル化合物を例示できる。

[0019] 本発明ではこれらを適宜組み合わせ使用できるが、二塩基酸全量に対し、芳香族二塩基酸が40～70モル%（好ましくは50～60モル%）、炭素数9～10の脂肪族二塩基酸が30～60モル%（好ましくは40～50モル%）となるように組み合わせる。

[0020] 芳香族二塩基酸の使用量が40モル%未満であると、十分な耐熱性及び粘弾性が得られないおそれがある。また、70モル%以下とすることにより、接着力をより効果的に発揮させることができる。また、炭素数9～10の脂肪族二塩基酸を30モル%以上とすることにより、ポリエステルポリオールのエステル結合度を適切なものとして加水分解基点を抑制し、長期耐湿熱性をより効果的に引き出すことができる。また、炭素数9～10の脂肪族二塩基酸を60モル%以下とすることにより、耐熱性と粘弾性を適切に調整し、接着力をより効果的に発現させることができる。

[0021] 上記例示化合物の中でも、芳香族二塩基酸としては、エステル交換反応における反応性の観点から、テレフタル酸、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸、無水フタル酸が好ましい。炭素数9～10の脂肪族二塩基酸としては、親油性が高く、疎水性を有し、ポリマーへの吸水を抑制する観点から、炭素数9のアゼライン酸及び炭素数10のセバシン酸が好ましい。

[0022] 多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,9-ナノンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール等が挙げられる。これらは単独又は2種以上で使用できるが、多価アルコール全量に対し、炭素数5以上の脂肪族2価アルコールを30～40モル%（好ましくは32～38モル%）の割合で使用する。

[0023] 2価アルコール成分において、炭素数5以上の脂肪族2価アルコールの割合を30モル%以上とすることによりポリエステルポリオールのエステル結合度を適切にして加水分解基点が増加するのを抑制し、長期耐湿熱性をより効果的に引き出すことができる。また、脂肪族2価アルコールの割合を40モル%以下とすることにより生成物の有機溶剤への溶解性が良好となり、接着剤の塗工性が良好となる。

[0024] 上記例示化合物の中でも、炭素数5以上の脂肪族2価アルコールとして、側鎖を有し溶解安定性を向上させる炭素数5のネオペンチルグリコール、炭素数6の3-メチル-1,5-ペンタンジオール、親油性が高く疎水性を有しポリマーへの吸水を抑制する1,6-ヘキサンジオール等が好ましい。

[0025] ポリエステルポリオールの重量平均分子量は、凝集力、延伸性及び接着強度を確保する観点から70,000～80,000とする。この中でも、樹脂の溶解性、粘度及び接着剤の塗工性（取り扱い性）の観点から、72,000～78,000であることが一層好ましい。

なお、本発明における数平均分子量測定は東ソー社製GPC（ゲルパーミ

ーションクロマトグラフィー)「HPC-8020」を用いた。GPCは溶媒(THF;テトラヒドロフラン)に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーである。本発明における測定は、カラムに「LF-604」(昭和電工社製:迅速分析用GPCカラム:6MMID×150MMサイズ)を直列に2本接続して用い、流量0.6ML/MIN、カラム温度40℃の条件で行い、重量平均分子量(Mw)の決定はポリスチレン換算で行った。

[0026] [(2) ポリエステルポリウレタンポリオール]

本発明で用いるポリエステルポリウレタンポリオールは、芳香族二塩基酸60~80モル%(好ましくは65~75モル%)と炭素数9~10の脂肪族二塩基酸20~40モル%(好ましくは25~35モル%)とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール70~80モル%(好ましくは72~78モル%)を含む2価アルコール成分とを反応させることにより得られるポリエステルポリオールに、有機ジイソシアネートを反応させてなる。

[0027] 芳香族二塩基酸の使用量を60モル%以上とすることにより、効果的に耐熱性及び粘弾性を得ることができる。一方、80モル%以下とすることにより、接着力をより効果的に発揮させることができる。また、炭素数9~10の脂肪族二塩基酸を20モル%以上とすることにより、ポリエステルポリオールのエステル結合度を適切なものとして加水分解基点を抑制し、長期耐湿熱性をより効果的に引き出すことができる。また、炭素数9~10の脂肪族二塩基酸を40モル%以下とすることにより、耐熱性と粘弾性を適切に調整し、接着力をより効果的に発現させることができるという効果が得られる。さらに、炭素数5以上の脂肪族2価アルコールの割合を70モル%以上とすることによりポリエステルポリオールのエステル結合度を適切にして加水分解基点が増加するのを抑制し、長期耐湿熱性をより効果的に引き出すことができる。また、脂肪族2価アルコールの割合を80モル%以下とすることにより生成物の有機溶剤への溶解性が良好となり、接着剤の塗工性が良好とな

る。

[0028] ここで、芳香族二塩基酸、脂肪族二塩基酸及び炭素数5以上の脂肪族2価アルコールの説明については前記と同じである。

[0029] 有機ジイソシアネートとしては特に限定されない。具体的には、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等が挙げられる。これらは単独又は2種以上で使用できる。なお、接着剤の経時的な黄変を低減させる観点では、ウレタン架橋部には、脂肪族又は脂環族のイソシアネート化合物を用いることが好ましい。

[0030] ポリエステルポリウレタンポリオールとポリエステルポリオールを併用することにより、ポリオール成分全体としてのエステル結合度（後述する）を下げることができ、その結果、加水分解起点を減らして耐湿熱性を高めることができる。

[0031] ポリエステルポリウレタンポリオールの重量平均分子量は、ポリエステルポリオールの重量平均分子量が大きく粘度が高いことを考慮し、接着剤としての粘度を調整する点で30,000~40,000とする。この中でも、32,000~38,000であることが一層好ましい。

[0032] [(3)ビスフェノール型エポキシ樹脂]

本発明で用いるビスフェノール型エポキシ樹脂は、数平均分子量が1,000~2,000であり、更にエポキシ当量が500~1,000g/eqであることが好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂を含むことにより、ビスフェノール骨格の疎水性によって、エポキシ基がエステル結合の加水分解により発生したカルボキシル基と反応して分子量低下を抑制することが期待される。

[0033] ビスフェノール型エポキシ樹脂の中でも、せん断強度保持の観点から、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等が好ま

しく、これらは単独又は2種以上を混合して使用できる。

[0034] ビスフェノール型エポキシ樹脂の数平均分子量は、接着剤硬化膜の耐熱性・粘弾性調整と溶液粘度の調整の観点から、1,000～2,000であればよい。ビスフェノール型エポキシ樹脂の数平均分子量が1,000未満であると、十分な耐熱性が得られないおそれがある。また、数平均分子量を2,000以下とすることにより、接着力をより効果的に発揮させることができる。また、本発明では高分子量のポリオールを使用する点で、低分子量のエポキシ樹脂により接着剤溶液の粘度を低下させて塗工性を向上させる効果が期待されるが、数平均分子量を2,000以下とすることにより、溶液粘度を効果的に低下させることができる。湿熱耐性と低温での接着力のバランスから、ビスフェノール型エポキシ樹脂の数平均分子量は1,200～1,800であることが好ましい。

[0035] ビスフェノール型エポキシ樹脂の含有量は、接着剤硬化皮膜の粘弾性調整の観点から、主剤固形分100重量%中、50重量%以下が好ましく、接着力を考慮して20～40重量%がより好ましい。

[0036] [上記成分を含有する主剤]

上記ポリエステルポリオールとポリエステルポリウレタンポリオール（以下、これらをまとめて「ポリオール成分」とも称する）の組成比は、特に限定されないが、ポリエステルポリオールを、ポリオール成分の合計100重量%中、60～80重量%使用することが好ましく、65～75重量%使用することがより好ましい。ポリオール成分中のポリエステルポリオールの割合を、80重量%以下とすることにより耐湿熱性をより効果的に引き出すことができる。一方、ポリエステルポリオールの割合を60重量%以上とすることにより低温での接着力をより良好にできる。従って、湿熱耐性と低温での接着力のバランスから、ポリオール成分中のポリエステルポリオールの割合は、60～80重量%の範囲であることが好ましい。

[0037] 本発明では、ポリオール成分におけるカルボキシル基と水酸基の反応（カルボキシル基と水酸基の反応比を1対1とする）によるエステル結合の割合

を、分子中のエステル結合度（モル／100g）として表した際、1未満になるように設計することが望ましい。即ち、エステル結合度を1未満とすることでエステル結合の割合を小さくして耐加水分解性を高め、経時的な接着強度劣化を更に抑制して長期の耐湿熱性を向上させることができる。この点、本発明では二塩基酸として分子量の大きい炭素数が9～10の二塩基酸、及び分子量の大きい炭素数5以上の多価アルコールを使用しているため、単位重量中（100g中）のエステル結合度が小さくなる。

[0038] 特に、室温での接着強度及び高温（80～150℃など）下での接着強度の両立を考慮すると、ポリオール成分のエステル結合度は0.75～0.99の範囲が好ましい。このようなエステル結合度は、本発明で用いる接着剤における二塩基酸成分中の芳香族二塩基酸の割合及び多価アルコールの炭素数の範囲内で達成することができる。また、ポリオール成分の酸価（mg KOH/g）は5以下であることが好ましく、2以下であることがより好ましい。

[0039] 接着剤の主剤は、前記ポリオール成分、及びビスフェノール型エポキシ樹脂に加えて、本発明の効果を阻害しない範囲で、任意の添加剤を含むことができる。添加剤としては、例えば、シランカップリング剤、反応促進剤、レベリング剤、消泡剤等が挙げられる。

[0040] シランカップリング剤としては、例えば、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニル基を有するトリアルコキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのアミノ基を有するトリアルコキシシラン；3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(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、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのグリシジル基を有するトリアルコキシシランが挙げられる。これらのシランカップリング剤は、単独又は2種以上で使用できる。

[0041] シランカップリング剤の添加量は、主剤全量に対し、0.5～5重量%で

あることが好ましく、1～3重量%であることがより好ましい。0.5重量%未満では、シランカップリング剤を添加することによる接着強度向上効果に乏しく、5重量%を超えて添加してもそれ以上の性能の向上は認められない。

[0042] 反応促進剤としては、例えば、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジマレート等金属系触媒；1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7,1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5,6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の3級アミン；トリエタノールアミンのような反応性3級アミン等が挙げられ、これらの群から選ばれた1種または2種以上の反応促進剤を使用できる。

[0043] レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエーテルエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、アクリル系共重合体、メタクリル系共重合体、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン、アクリル酸アルキルエステル共重合体、メタクリル酸アルキルエステル共重合体、レシチンなどが挙げられる。

[0044] 消泡剤としては、例えば、シリコーン樹脂、シリコーン溶液、アルキルビニルエーテルとアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルとの共重合体などが挙げられる。

[0045] [硬化剤]

本発明で用いる硬化剤は、イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレートを含むポリイソシアネートを含む。このイソシアヌレートは、主剤と混合した後のポットライフが長く、溶液安定性が良好である上、接着剤の長期に亘る耐湿熱性が得られる。このイソシアヌレートの含有量はポリイソシアネート中に50～100重量%である。なお、イソシアヌレートとは、ジイソシアネートの三量体の意である。

- [0046] 本発明では、硬化剤は、上記ポリイソシアネート以外に任意のポリイソシアネートを50重量%未満の量で含むことができる。但し、接着剤の黄変を抑制する点では低黄変型の脂肪族又は脂環族のポリイソシアネートであることが好ましい。
- [0047] 具体的には、低分子量ポリイソシアネート、低分子量ポリイソシアネートと水又は多価アルコールとを反応させて得られるポリウレタンイソシアネート、及び低分子量イソシアネートの二量体等から選ばれる1種以上を併用することができる。
- [0048] 低分子量ポリイソシアネートとしては、例えば、ヘキサメチレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びこれらの混合物が挙げられる。これらの低分子量ポリイソシアネートと反応させる多価アルコールとしては、例えば、上記ポリエステルポリウレタンポリオールを製造する前段階のポリエステルポリオールの原料として前記したものが挙げられる。
- [0049] 硬化剤は、本発明の効果を阻害しない範囲内で、任意に、周知のオキサゾリン化合物、例えば、2,5-ジメチル-2-オキサゾリン、2,2-(1,4-ブチレン)-ビス(2-オキサゾリン)又はヒドラジド化合物、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド等を含むことができる。
- [0050] 主剤と硬化剤は、前述したように、主剤固形分100重量部に対して硬化剤固形分を4~12重量部とする。硬化剤の量を4重量部以上とすることにより耐湿熱性をより効果的に改善することができる。また、硬化剤を12重量部以下とすることにより、低温での接着力をより効果的に発揮させることができる。従って、湿熱耐性と低温での接着力とのバランスから、硬化剤の量は4~12重量部とする。

また、主剤中のポリエステルポリオール及びポリエステルポリウレタンポリオールの水酸基の合計に対して、硬化剤中のイソシアネート基が当量比にして1.0～10.0になるように配合されることが好ましく、空気中の水分との反応によるイソシアネート基の消失や、ラミネート後のエージング時間を考慮すると3.0～7.0であることが好ましい。

[0051] [太陽電池裏面保護シート]

耐候性を有する外層基材1)としては、例えば、ポリエチレン(PE)(高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニリデン系樹脂、ポリフッ化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート)、ポリアミド系樹脂、その他の各種の樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。これらの樹脂のフィルムまたはシートは、一軸又は二軸方向に延伸されているものでもよい。

[0052] 外層基材1)には、紫外線を吸収又は反射する目的で、酸化チタン、硫酸バリウム等の白色顔料、カーボン等の黒色顔料を混入してもよい。また、着色顔料以外の公知の紫外線吸収剤、水分吸収剤(乾燥剤)、酸素吸収剤、酸化防止剤等公知の添加剤を混入してもよい。

[0053] 外層基材1)の厚さは限定的ではないが、例えば、10～350 μm 、好ましくは、10～100 μm 程度とすることができる。

[0054] 中間層基材2)としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート樹脂、エチレントリフルオロエチレンフィルム、その他の各種の樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。これらの樹脂のフィルムまたはシートは、一軸又は二軸方向に延伸されているものでもよい。

[0055] 中間層基材2)の厚さは限定的ではないが、30~350 μm が好ましく、100~350 μm であることがより好ましく、125~350 μm であることが一層好ましく、特に150~300 μm であることが好ましい。

太陽電池用裏面保護シートには、太陽電池モジュールを電圧印加による破損から保護する為に、太陽電池セルの発電容量に応じ、部分放電電圧600V、若しくは1,000Vの耐性が要求されることがある。部分放電電圧は、太陽電池裏面保護シートの厚みに依存するので、太陽電池裏面保護シートを構成する基材は、食品包装用積層体を構成する基材よりも厚いことが求められる。太陽電池裏面保護シートを構成する基材のうち、耐電圧性を担う中間層基材2)が、主として「厚さ」を担う。そこで、中間層基材2)の厚みは前記の通り、100~350 μm であることが好ましい。一方、太陽電池裏面保護シートを構成する基材が厚くなると、価格が高くなる。そこで、中間層基材2)の厚みは125~350 μm であることが好ましい。

[0056] 太陽電池モジュールに用いられる発電素子を封止するための封止材と良好な接着性を有する内層基材としては、例えば、ポリエチレン(PE)(高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン)、ポリプロピレン(PP)、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体ケン化物、ポリビニルアルコール、ポリカーボネート系樹脂、フッ素樹脂、ポリフッ化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、アセタール系樹脂、ポリエステル系樹脂(ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート)、ポリアミド系樹脂、その他の各種の樹脂のフィルム又はシートを使用することができる。これらの樹脂のフィルム又はシートは、一軸又は二軸方向に延伸されているものでもよい。

[0057] 内層基材の厚さは限定的ではないが、例えば10~350 μm であり、30~250 μm 程度が好ましく、30~100 μm がより好ましい。

[0058] また、本発明では、少なくとも上記3層を用いればよく、その他、太陽電

池裏面保護シートの構成として公知の任意層を更に積層してもよい。例えば、内層基材として125～350 μm のオレフィン層を、中間層基材として125～350 μm のポリエチレンテレフタレートフィルム層を、外層基材として10～100 μm のフッ素層からなる太陽電池裏面保護シートを例示できる。

[0059] 上述したように、上記接着剤により外層基材1)、中間層基材2)、内層基材3)のうちの最も厚い基材の少なくとも片面を接合する。接着方法は特に限定されないが、一方のラミネート基材の片面に、グラビア印刷、コンマコート、ドライラミネート等によって接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、他方のラミネート基材と貼り合わせ、常温もしくは加温下で硬化させれば良い。外層基材、中間層基材、及び内層基材のうちの最も厚い基材の厚み及び乾燥後の接着剤層の量は、適宜設計し得るが、最も厚い基材の厚みを125～350 μm とし、そのラミネート基材の少なくとも片面に塗布される乾燥後の接着剤層の量は、前述したように5 g/m^2 を超えて30 g/m^2 以下とすることが好ましい。より好ましくは、5 g/m^2 を超えて、25 g/m^2 以下であり、さらに好ましくは、6 g/m^2 以上、20 g/m^2 以下である。有機溶剤を除く接着剤の比重は、約1.1 g/cm^3 なので、1.1 g/m^2 は約1 $\mu\text{m}/\text{m}^2$ と換算できる。従って、前記接着剤層の量は、厚みに換算すると約4.5～27.3 μm となる。乾燥後の接着剤層の量を5 g/m^2 超えとすることにより、接着剤層が受ける加水分解の影響をより効果的に低減できる。また、接着剤層の量を30 g/m^2 以下とすることにより、基材と貼り合わせる前の乾燥時に接着剤中の有機溶剤を十分揮発させやすくできる。

[0060] 本発明の太陽電池裏面保護シートは、工業的に複数の基材を貼り合せた後、ロール状に巻いた状態で接着剤層の硬化を完了させて製造する場合、本発明者らが鋭意検討を重ねたところ、以下の態様において工業的生産性をより改善できることがわかった。即ち、外層基材、中間層基材、及び内層基材のうちの最も厚い基材の厚みを125～350 μm とし、かつ、接着剤層の量を5 g/m^2 を超えて30 g/m^2 以下とすることにより、太陽電池モジュール

ル内に配設された発光素子に対して効果的に電氣的な絶縁を満たしつつ、接着剤を塗工した後の接着性発現プロセスにおいて積層体をロール状に巻いても、ロール状積層体に浮き（以下、トンネリングという）が生じるのをより効果的に抑制できることがわかった。その結果、接着剤の塗工後の接着性発現プロセスにおいて工業的生産性が高い太陽電池裏面保護シートを提供することができる。

[0061] 本発明の太陽電池裏面保護シートは、内層基材側を太陽電池モジュールの発電素子を封止するための封止材と接着することにより太陽電池モジュールに設置される。本発明の太陽電池モジュールの構成は特に限定されず、公知の太陽電池モジュールが使用できる。

[0062] 本発明の太陽電池裏面保護シートによれば、上述した特定の接着剤により外層基材、中間層基材、及び内装基材のうち最も厚い基材の少なくとも片面が接着されていることにより、接着剤性能として良好な接着剤、及び長期の使用に耐え得る耐候性が得られる。その結果、長期信頼性の高い太陽電池裏面保護シートを提供することができる。また、本発明で用いる接着剤はコスト的に安価であり、しかもグラビア塗工、コンマコート等の一般的な塗工方法で容易に塗工できるという特性も有する。さらに、本発明の太陽電池裏面保護シートは、主剤と硬化剤の割合が主剤固形分100重量部に対して、硬化剤固形分が4～12重量部である接着剤を用いることにより、湿熱耐性と低温での接着力に優れる。即ち、長期信頼性、及び湿熱耐性に優れ、かつ、低温環境下における接着性に優れ、さらに、コスト性、及び塗工性に優れる太陽電池裏面保護シートを提供できる。

実施例

[0063] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明する。但し、本発明は実施例に限定されない。実施例中、部は重量部を示す。

[0064] 実施例1

密度 0.91 g/cm^3 の低密度ポリエチレン樹脂（LDPE）100kgに酸化チタン粒子25kgを添加し、十分に混練してLDPE樹脂組成物を

調製した。次いで押出機で押出して厚み50 μ mの第1フィルムを作製した。

[0065] 次に、電気絶縁性に優れる第2フィルムとして厚さ250 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績社製：東洋紡エステルフィルムE5102）を用意した。また、第3フィルムとしてPVFフィルム（デュポン社製、38 μ m）を用意した。これらのフィルムを、ドライラミネート用接着剤を用いたドライラミネート法で接着した。

なお、ドライラミネート用接着剤は次の通りである。

[0066] テレフタル酸ジメチル119.5部、エチレングリコール92.2部、ネオペンチルグリコール72.2部及び酢酸亜鉛0.02部を反応缶に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら160~210 $^{\circ}$ Cに加熱してエステル交換反応を行った。理論量の97%のメタノールが留出した後、イソフタル酸93.0部、アゼライン酸130.0部を仕込み、160~270 $^{\circ}$ Cに加熱してエステル化反応を行った。反応缶を徐々に1~2トールまで減圧し、酸価が0.8mgKOH/g以下となったところで減圧下での反応を停止し、重量平均分子量が75,000のポリエステルポリオールを得た。酢酸エチルで希釈して得られたポリエステルポリオールの濃度を50%とする樹脂溶液をポリオールAとした。

[0067] ネオペンチルグリコール94.2部、1,6-ヘキサジオール91.7部、エチレングリコール37.6部、イソフタル酸211.5部、及びセバシン酸122.9部を反応缶に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら160~250 $^{\circ}$ Cに加熱してエステル化反応を行なった。反応缶を徐々に1~2トールまで減圧し、酸価が1mgKOH/g以下となったところで減圧下での反応を停止し、重量平均分子量が6,000の前段階のポリエステルポリオールを得た。得られたポリエステルポリオールにイソホロンジイソシアネート22.9部を徐々に加えて100~150 $^{\circ}$ Cで加熱反応させた。6時間反応後に、重量平均分子量35,000のポリエステルポリウレタンポリオールを得た。酢酸エチルで希釈して得られたポリエステルポリウレタンポリオー

ルの濃度を50%とする樹脂溶液をポリオールBとした。

[0068] ポリオールA 100部（固形分50部）、ポリオールB 40部（固形分20部）、数平均分子量1,200でエポキシ当量600g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂30部及びエポキシ基含有オルガノシランカップリング剤3部を70℃で加熱・溶解・混合し、酢酸エチルで希釈して得られた固形分50%の樹脂溶液を主剤1とした。

なお、主剤1中のポリオールAとポリオールBとの合計のエステル結合度は、以下のようにして求めると0.89である。

即ち、各ポリオールの原料である二塩基酸：2価アルコール=1：1（モル比）で反応したとして、そのエステル結合数を1とする。そのポリオール中の二塩基酸と2価アルコールの平均分子量（当量）を算出する。（反応時の脱水などを差し引いた）エステル結合数をその分子量で割り算したものを、エステル結合度と規定する。

式）エステル結合度 = 1 / 分子量値（単位 /g） = 100 / 分子量値（単位 / 100g）

ポリオールAのエステル結合度が0.93であり、ポリオールBのエステル結合が0.79であるので、主剤1のエステル結合度は、

$$(0.93 \times 100 + 0.79 \times 40) / (100 + 40) = 0.89$$

となる。

[0069] イソホロンジイソシアネートの三量体を酢酸エチルで希釈して固形分50%の樹脂溶液としたものを硬化剤1とした。

[0070] 主剤1と硬化剤1を固形分において100：12（重量比）で配合し、酢酸エチルで希釈して固形分30%に調整した溶液を接着剤溶液とした。

[0071] 上記接着剤溶液を乾燥後の接着剤層の量が10g/m²となるように調整し、第1フィルム～第3フィルムのラミネートを行い、210mm×295mm（A4サイズ）の積層体を得た。ラミネート後、前記の210mm×295mm（A4サイズ）の積層体をほぼ水平に置いた状態で、60℃で7日間エージングを行い、接着剤を硬化させて太陽電池用裏面保護シートを作製し

た。

後述する方法にて、接着力（25℃、15℃）、耐候性試験後の接着力（25℃）、トンネリングを評価した。

[0072] 実施例2～4

100部の主剤1に対して、硬化剤1をそれぞれ10部（実施例2）、6部（実施例3）、4部（実施例4）とした以外は、実施例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0073] 比較例1

固形分100部の主剤1に対して、硬化剤1の固形分を14部とした以外は、実施例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0074] 実施例5～11

実施例2の接着剤溶液を用い、乾燥後の接着剤層の量が3g/m²（実施例5）、5g/m²（実施例6）、15g/m²（実施例7）、20g/m²（実施例8）、25g/m²（実施例9）、30g/m²（実施例10）、35g/m²（比較例11）となるように調整した以外は、実施例2と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0075] 実施例12

第2フィルムとして厚さ250μmのポリエチレンテレフタレートフィルムの代わりに厚さ100μmのポリエチレンテレフタレートフィルム（東洋紡績社製：東洋紡エステルフィルムE5100）を用い、実施例2と同様の接着剤溶液を用いた。そして、硬化剤1を10重量部となるように調整した以外は、実施例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0076] 比較例2、実施例13～16

使用する樹脂製フィルムの種類は実施例1と同様とし、使用する接着剤を変更した。

ポリオールA40部（固形分20部）、ポリオールB100部（固形分50部）、数平均分子量1,200でエポキシ当量600g/eqのビスフェ

ノールA型エポキシ樹脂30部及びエポキシ基含有オルガノシランカップリング剤3部を70℃で加熱・溶解・混合し、酢酸エチルで希釈して得られた固形分50%の樹脂溶液を主剤2とした。

[0077] 100部の主剤2に対して、硬化剤1をそれぞれ14部（比較例2）、12部（実施例13）、10部（実施例14）、6部（実施例15）、4部（実施例16）とした以外は、実施例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0078] 実施例17、18

数平均分子量1,200のエポキシ樹脂の代わりに、数平均分子量1,400、エポキシ当量700g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂（実施例17）、数平均分子量1,000、エポキシ当量500g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂（実施例18）をそれぞれ30部用いた以外は、実施例2と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0079] 比較例3

ポリオールAを120部（固形分60部）、ポリオールBを20部（固形分10部）とした以外は比較例1と同様にして固形分50%の樹脂溶液を主剤3とした。

主剤3と硬化剤1を100:14（重量比）で配合し、酢酸エチルで希釈して固形分30%に調整した溶液を接着剤溶液として用いた以外は、実施例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0080] 比較例4（ポリオールBを使用しない）

ポリオールBを使用せず、ポリオールAを140部（固形分70部）とした以外は、比較例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0081] 比較例5（ポリオールAを使用しない）

ポリオールAを使用せず、ポリオールBを140部（固形分70部）とした以外は、比較例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0082] 比較例 6 (硬化剤が異なる)

イソホロンジイソシアネートの三量体を酢酸エチルで希釈して固形分 50% の樹脂溶液の代わりに、トリレンジイソシアネートの TMP アダクト体を酢酸エチルで希釈して固形分 50% の樹脂溶液としたものを硬化剤 2 とした。また、固形分 100 部の主剤 1 に対して硬化剤 2 の固形分を 14 部用いた。これ以外は実施例 1 と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0083] 比較例 7、8 (ポリオール A を使用しない)

テレフタル酸ジメチル 99.6 部、エチレングリコール 92.2 部、ネオペンチルグリコール 72.2 部、酢酸亜鉛 0.02 部を反応缶に仕込み、窒素気流下で攪拌しながら 160~210℃ に加熱してエステル交換反応を行い、理論量の 97% のメタノールが留出した後、イソフタル酸 77.5 部、アジピン酸 129.6 部を仕込み、160~240℃ に加熱してエステル化反応を行った。反応缶を徐々に 1~2 トールまで減圧した。酸価が 0.8 mg KOH/g 以下で減圧反応を停止し、重量平均分子量が 60,000 のポリエステルポリオール (エステル結合度 0.90 モル/100 g) を得た。酢酸エチルで希釈して得られた固形分 50% の樹脂溶液を、ポリオール C とした。

100 部のポリオール A の代わりに 100 部のポリオール C を用いた。また、固形分 100 部の主剤 1 に対して硬化剤 1 の固形分を 14 部 (比較例 7)、または 10 部 (比較例 8) 用いた。これ以外は実施例 1 と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

なお、前記ポリオール C は、重量平均分子量が 60,000 であり、炭素数 9~10 の脂肪族二塩基酸を含まないので、本願発明におけるポリエステルポリオール A には該当しない。

[0084] 比較例 9 (ビスフェノール型エポキシ樹脂を含有しない)

ポリオール A 40 部 (固形分 20 部)、ポリオール B 100 部 (固形分 50 部) 及びエポキシ基含有オルガノシランカップリング剤 3 部を 70℃ で加

熱・溶解・混合し、酢酸エチルで希釈して得られた固形分50%の樹脂溶液を主剤4とした。また、100部の主剤4に対して硬化剤1を14部用いた。これ以外は、実施例1と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0085] 比較例10

数平均分子量1,200のエポキシ樹脂の代わりに、数平均分子量800、エポキシ当量400g/eqのビスフェノールA型エポキシ樹脂を30部用いた以外は、実施例2と同様にして太陽電池用裏面保護シートを作製し、評価した。

[0086] 以下、評価方法について説明する。

<25℃初期接着力、15℃接着力>

実施例及び比較例で作製した太陽電池裏面保護シート（試料）を15mm幅・約150mm長さに切り出し、JIS K6854 T型剥離試験に準拠し、接着力（=剥離強度）を測定した。試験機を用いて、25℃、15℃の雰囲気下にて、引張速度100mm/minで各樹脂フィルム層を180°剥離することで剥離強度を測定し、以下の基準にて評価した。

- ◎：12N/15mm以上
- ：9N/15mm以上12N未満
- △：6N/15mm以上9N未満
- ×：6N/15mm未満

[0087] <耐候性試験後の接着力>

ダンプヒート（試験条件85℃、85%）、1,000時間後、2,000時間後（屋外実曝露状態10年以上に相当）の接着力を試験前と同様にして25℃の雰囲気下にて測定し、初期を100%として剥離強度の保持率（%）を算出し、以下の基準にて評価した。

- ◎：2,000時間後に95%以上強度保持
- ：2,000時間後に85%以上95%未満強度保持
- △：2,000時間後に60%以上85%未満強度保持

×：2, 000時間後に60%未満強度保持

[0088] <トンネリング（ロール状の太陽電池裏面保護シートの浮き）>

実施例及び比較例で第1フィルム～第3フィルムのラミネートを行い、1m幅の長尺の積層体を、外径（直径）170mmの紙製の筒の外周に長さ10m分、巻き付け、ロール状積層体を得た。巻芯を天地方向にした状態で前記ロール状積層体を立て、60℃で7日間エージングし、太陽電池裏面保護シートを得た。ロール状の太陽電池裏面保護シートの浮きの有無を観察した。浮きの生じた箇所の数で以下の基準にて評価した。「浮き」とは、接着剤層と基材との間に隙間が生じることをいう。

○：浮き無し

△：浮き5箇所以内

×：浮き5箇所以上

[0089]

[表1A]

	主剤				硬化剤		接着剤層の量 (g/m ²)	基材*1 厚み (μm)	PVFとPETとの層間接着力												
	ポリオール(A(C)/ホリオールB)		エポキシ樹脂		種類	重量部			25°Cにおける接着力		15°Cにおける接着力										
	重量部 (固形分)	Mn	重量部	重量部					初期	評価	1000時間後	2000時間後	評価	*2	評価						
					*2	評価										*2	評価				
実施例	1	50/20	1200	30	1	12	10	250	○	95	95	◎	8	△							
	2					10			○	95	95	◎	10	○							
	3					6			◎	95	85	○	10	○							
	4					4			○	80	65	△	10	○							
	5					50/20			1200	30	1	3	○	95	60	△	8	△			
	6											5	○	95	70	△	9	○			
	7											15	◎	95	95	◎	10	○			
	8											20	◎	95	95	◎	11	○			
	9											25	◎	95	90	○	12	◎			
	10											30	◎	95	80	△	10	○			
	11											35	○	90	80	△	8	△			
	12											10	○	90	80	△	8	△			
	13											12	○	100	90	○	7	△			
	14											10	20/50	1200	30	1	12	10	250	○	100
	15					10			○	100	90	○					7			△	
	16					6			○	95	85	○					8			△	
	17					4			○	85	70	△					9			○	
	18					1			10	10	10	250					◎			95	80
18	10	10	10	10	250	◎	101	95	◎	4	×										
比較例	1	50/20	1200	30	1	14	10	250	△	100	95	◎	3	×							
	2	20/50				×			100	95	◎	3	×								
	3	60/10				△			90	80	△	5	×								
	4	70(A)/0				◎			91	35	×	7	△								
	5	0/70				△			90	37	×	4	×								
	6	50(A)/20				△			85	21	×	5	×								
	7	50(C)/20				△			92	15	×	5	×								
	8					○			90	14	×	6	△								
	9					◎			87	12	×	11	○								
	10					○			90	50	×	6	△								

*1: 基材...最も厚い基材
*2: 接着力の単位 (N/15mm)

[表1B]

No.	主剤		硬化剤		接着剤層の量 (g/m ²)	基材*1 厚み (μm)	PETとLLDPEの間接着力				部分放電1000V	トンネリング
	ポリオール(A)/ポリオールB		種類				25°Cにおける接着力		15°Cにおける接着力			
	重量部 (固形分)	エポキシ樹脂 重量部	Mn	重量部			85°C、85%RH 試験後、保持率		15°Cにおける接着力			
							*2 評価	1000 時間後	*2 評価	2000 時間後		
実施例												
1				12	10	250	◎	95	◎	8	△	○
2				10	10		◎	95	◎	10	○	○
3				6	6		◎	95	◎	10	○	○
4				4	4		◎	85	△	11	○	△
5					3		○	90	△	7	△	△
6	50/20	30	1200		5		○	95	△	10	○	△
7					15		◎	95	◎	10	○	○
8					20		○	95	◎	11	○	○
9					25		○	95	◎	12	◎	○
10					30		◎	95	◎	11	○	○
11					35		○	90	△	11	○	○
12					10		○	90	△	10	○	△
比較例												
1				12	10	250	◎	100	◎	7	△	○
2				10	10		◎	100	◎	8	△	○
3				6	6		◎	95	◎	8	△	○
4				4	4		◎	85	△	9	○	△
5					1400		○	95	◎	9	○	○
6					1000		◎	95	◎	10	○	○
7	50/20	30	1200		10		△	100	◎	5	×	○
8					14		△	99	◎	4	×	○
9					14		○	95	◎	6	△	○
10					14		○	93	×	4	×	○
11					14		○	95	△	10	○	○
12					14		○	90	×	6	△	○
13					14		○	89	×	6	△	○
14					10		△	85	×	8	△	○
15					14		◎	92	×	12	◎	×
16					10		○	95	×	6	△	○
17					30		○	95	×	6	△	○
18					0		○	95	×	6	△	○

*1: 基材...最も厚い基材
*2: 接着力の単位 (N/15mm)

[0090] <部分放電>

IEC部分放電試験 (IEC 61730-2, IEC 60664-1)に準拠した方法によって、気中および油中にて測定を行った。

○: 気中及び油中測定方法で1, 000V以上であるもの

△：油中測定方法のみで1,000V以上であるもの

×：どの測定方法でも1,000Vに満たないもの

部分放電評価は、必ずしも太陽電池裏面保護シートに必須の特性ではないが、第2のフィルムとして250 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムの代わりに厚さ100 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた実施例12以外は、いずれのサンプルにおいても良好な結果が得られた。

[0091] この出願は、2011年7月11日に出願された日本出願特願2011-153066を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1]

少なくとも、1) 耐候性を有する外層基材、2) 中間層基材、及び3) 太陽電池モジュールに用いられる発電素子を封止するための封止材と良好な接着性を有する内層基材から構成され、

前記外層基材、前記中間層基材、及び前記内層基材のうちの最も厚い基材の少なくとも片面を接合する接着剤層が下記(1)～(3)を含有する主剤と、下記(4)の硬化剤を含有する接着剤により形成され、

前記接着剤は、主剤の固形分100重量部に対し、前記硬化剤の固形分を4～12重量部含有する太陽電池裏面保護シート。

(1) 芳香族二塩基酸40～70モル%と炭素数9～10の脂肪族二塩基酸30～60モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール30～40モル%を含む2価アルコール成分とを反応させてなる、重量平均分子量が70,000～80,000の直鎖ポリエステルポリオール。

(2) 芳香族二塩基酸60～80モル%と炭素数9～10の脂肪族二塩基酸20～40モル%とを含む二塩基酸成分と、炭素数5以上の脂肪族2価アルコール70～80モル%を含む2価アルコール成分とを反応させることにより得られるポリエステルポリオールに有機ジイソシアネートを反応させてなる、重量平均分子量が30,000～40,000のポリエステルポリウレタンポリオール。

(3) 数平均分子量が1,000～2,000のビスフェノール型エポキシ樹脂。

(4) イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート含有ポリイソシアネート。

[請求項2]

前記最も厚い基材の厚みが125～350 μm であり、前記最も厚い基材と接する前記接着剤層の接着剤量が5 g/m^2 を超えて30 g/m^2 以下の範囲である請求項1記載の太陽電池裏面保護シート。

[請求項3] 前記中間層基材は、複数あり、少なくとも一部において互いに前記接着剤層を介して接着されている請求項1又は2に記載の太陽電池裏面保護シート。

[請求項4] 前記直鎖ポリエステルポリオールと、前記ポリエステルポリウレタンポリオールとの合計100重量%中、前記直鎖ポリエステルポリオールが60～80重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の太陽電池裏面保護シート。

[請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の太陽電池裏面保護シートを備えた太陽電池モジュール。

[図1]

低密度ポリエチレンフィルム
接着剤（本発明）
ポリエチレンテレフタレートフィルム
接着剤（本発明）
耐候性フィルム（PVF）

[図2]

低密度ポリエチレンフィルム
接着剤（ウレタン系接着剤）
ポリエチレンテレフタレートフィルム
接着剤（ウレタン系接着剤）
耐候性フィルム（PVF）

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004458

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J175/06(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, B32B7/12, B32B27/40, C09J163/00, C09J175/06

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
Y	JP 2010-43238 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 25 February 2010 (25.02.2010), paragraphs [0052] to [0072] & US 2011/0104482 A1 & EP 2308939 A1 & WO 2010/007697 A1 & KR 10-2011-0025881 A & CN 102099434 A & TW 201005061 A	1-5
Y	JP 2008-85293 A (Keiwa Inc.), 10 April 2008 (10.04.2008), paragraphs [0061], [0065] to [0069], [0089] to [0090]; fig. 2 & US 2008/0053512 A1 & EP 1898470 A1	1-5

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
28 August, 2012 (28.08.12)

Date of mailing of the international search report
04 September, 2012 (04.09.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/004458

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-140866 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 June 2008 (19.06.2008), paragraph [0010] (Family: none)	3
A	JP 2011-1484 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-5
A	JP 2007-320218 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 December 2007 (13.12.2007), entire text; all drawings (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01L31/042(2006.01)i, B32B7/12(2006.01)i, B32B27/40(2006.01)i, C09J163/00(2006.01)i, C09J175/06(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. H01L31/042, B32B7/12, B32B27/40, C09J163/00, C09J175/06

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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
Y	JP 2010-43238 A (東洋インキ製造株式会社) 2010.02.25, 【0052】 - 【0072】 & US 2011/0104482 A1 & EP 2308939 A1 & WO 2010/007697 A1 & KR 10-2011-0025881 A & CN 102099434 A & TW 201005061 A	1-5
Y	JP 2008-85293 A (恵和株式会社) 2008.04.10, 【0061】、【0065】 - 【0069】、【0089】 - 【009 0】、【図2】 & US 2008/0053512 A1 & EP 1898470 A1	1-5

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

28.08.2012

国際調査報告の発送日

04.09.2012

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)

森江 健蔵

電話番号 03-3581-1101 内線 3255

2K

4466

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-140866 A (凸版印刷株式会社) 2008.06.19, 【0010】 (ファミリーなし)	3 1-5
A	JP 2011-1484 A (東洋インキ製造株式会社) 2011.01.06, 全文、全図 (ファミリーなし)	
A	JP 2007-320218 A (凸版印刷株式会社) 2007.12.13, 全文、全図 (ファミリーなし)	1-5