

(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  
2011年10月20日(20.10.2011)

PCT

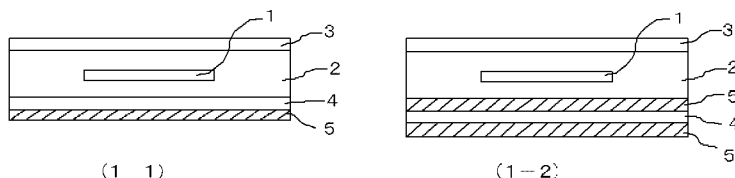
(10) 国際公開番号  
WO 2011/129412 A1

- (51) 国際特許分類:  
H01L 31/042 (2006.01) C09D 123/08 (2006.01)  
C08J 7/04 (2006.01) C09D 127/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059306
- (22) 国際出願日: 2011年4月14日(14.04.2011)
- (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 2010-095210 2010年4月16日(16.04.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 中野 貴志 (NAKANO, Takashi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 代田 直子 (SHIROTA, Naoko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4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, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告(条約第21条(3))

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

(54) 発明の名称: 太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュール

[図1]



(1-1)

(1-2)

(57) Abstract: Disclosed is a solar cell module back sheet which is light-weight and exhibits excellent productivity, and wherein a coating film, which is formed from a coating composition containing a fluorine-containing copolymer (A), is formed on at least one side of a substrate sheet and exhibits excellent adhesion with the substrate and does not cause the problems of cracking, breaking, whitening and detachment. The disclosed solar cell module back sheet has a coating film, which is formed from a coating composition containing a fluorine-containing copolymer (A), and is formed on at least one side of a substrate sheet. Further disclosed is a solar cell module which uses the back sheet.

(57) 要約: 基材シートの少なくとも一方の側に形成された含フッ素共重合体(A)を含有するコーティング用組成物から形成された塗膜が、基材との密着性が良好で、ヒビ、割れ、白化、剥離の問題を起こすことのない、軽量で生産性に優れた太陽電池モジュール用バックシートの提供。基材シートの少なくとも一方の側に形成された、含フッ素共重合体(A)を含有するコーティング用組成物から形成された塗膜を有する太陽電池用バックシートおよび該バックシートを用いた太陽電池モジュール。



WO 2011/129412 A1

## 明 細 書

発明の名称：

太陽電池モジュール用バックシートおよび太陽電池モジュール

### 技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池モジュール用バックシートおよび該バックシートを有する太陽電池モジュールに関する。

### 背景技術

[0002] 太陽電池モジュールは、表面層、太陽電池セルを封止する封止材層、およびバックシートからなる。封止材層を形成する封止材としては通常、エチレンと酢酸ビニルとの共重合体（以下、EVAという。）が用いられている。

バックシートには、機械的強度、耐候性、防水・防湿性、電気絶縁性など、種々の特性が要求される。通常、バックシートの構成は多層構造になっており、たとえば太陽電池セルの封止材層と接する側から順に、電気絶縁層／防水・防湿層／太陽電池裏側に位置する裏面層からなっている。

一般的には電気絶縁層および裏面層には、耐候性、防水・防湿性、および電気絶縁性に優れる等の理由からポリフッ化ビニルのフィルムが用いられ、基材シートにはポリエチレンテレフタレート（エチレングリコールとテレフタル酸の共重合体であり、以下、PETという。）フィルムが用いられている。また、バックシートに高い防水・防湿効果が要求される場合には、基材シートの表面に、シリカなどの金属化合物の蒸着層、またはアルミニウム箔などの金属層、が設けられている。

前記バックシートの厚さは、前記要求特性や、耐久性、遮光性などの諸要求特性を満たすため、通常20～100 $\mu$ mとされる。しかし、近年、軽量化および薄膜化の要求がなされている。

[0003] 本発明者らは、電気絶縁層およびバックシートの裏面層に用いられるポリフッ化ビニルのフィルムは、PETフィルムと貼り合わせる必要があり、かつ、接着層をも要することから、軽量化、薄膜化の点において不利と考えた

。また製造工程が煩雑である問題もあった。

水不透過性シートの少なくとも一方の面に硬化性官能基含有含フッ素ポリマー塗料の硬化塗膜が形成されてなる太陽電池モジュールのバックシートが提案されている（特許文献1）。該硬化性官能基含有含フッ素ポリマーとして硬化性テトラフルオロエチレン（TFE）系共重合体（ゼッフルGK570、ダイキン工業社商標）が開示されている。しかし、該硬化性官能基含有含フッ素ポリマー塗料の硬化塗膜は、塗膜の柔軟性、基材との密着性、および耐折曲げ性が不十分であるため、塗膜のヒビや割れ、白化、剥離等の問題を生じたり、顔料や硬化剤の分散性の低さから、分散性不良による色ムラや、硬化剤の分散不良による硬化不良を起こす問題があることが判明した。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0004] 特許文献1：特開2007-035694号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、基材シートの少なくとも一方の側に特定の含フッ素共重合体（A）の塗膜を設けることによって、該塗膜の基材との密着性に優れ、ヒビや割れの問題を起こすことがなく、軽量で生産性に優れた太陽電池モジュール用バックシートを提供する。

### 課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは、鋭意検討した結果、基材シートの少なくとも一方の側に特定の含フッ素共重合体（A）を必須成分とするコーティング用組成物の塗膜が、塗膜の柔軟性、および基材との密着性に特に優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、次の[1]～[11]である。

[1] 基材シートの少なくとも一方の側に、エチレンに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とを有する含フッ素共重合

体（A）と、含フッ素共重合体（A）の融点以下の温度で含フッ素共重合体（A）を溶解可能な溶媒とを含有するコーティング用組成物から形成された塗膜を有する太陽電池モジュール用バックシート。

[2] 前記コーティング用組成物中の含フッ素共重合体（A）が、含フッ素重合体（A）を前記溶媒に溶解させた溶液から析出させて得られたものである、[1]に記載の太陽電池用モジュール用バックシート。

[3] 含フッ素共重合体（A）中の全繰り返し単位における、テトラフルオロエチレンおよびエチレン以外の単量体の繰り返し単位の割合が、0.1～30モル%である[1]または[2]に記載の太陽電池モジュール用バックシート。

[4] 含フッ素共重合体（A）が、架橋性基を有する含フッ素共重合体である[1]～[3]のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。

[5] 前記架橋性基が、カルボキシル基、酸無水物基およびカルボン酸ハライド基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、[4]に記載の太陽電池モジュール用バックシート。

[6] 前記溶媒における、下記式（1）で示されるハンセン溶解度パラメータに基づく前記含フッ素共重合体（A）に対する溶解指標（R）が25未満である[1]～[5]のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。

$$R = 4 \times (\delta d - 15.7)^2 + (\delta p - 5.7)^2 + (\delta h - 4.3)^2 \dots$$

(1)

（式（1）中、 $\delta d$ 、 $\delta p$ および $\delta h$ は、ハンセン溶解度パラメータにおける、分散項、極性項および水素結合項をそれぞれ示し、単位はいずれも（MPa）<sup>1/2</sup>である。）

[7] 前記コーティング用組成物が、紫外線吸収剤を含有する[1]～[6]のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。

[8] 前記コーティング用組成物が、顔料を含有する[1]～[6]のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。

[ 9 ] 太陽電池セルと接する側のバックシートの最表面に、前記塗膜とは異なる重合体からなる層が設けられた [ 1 ] ~ [ 8 ] のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。

[ 1 0 ] エチレンに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とを有する含フッ素共重合体 ( A ) を、含フッ素共重合体 ( A ) の融点以下の温度で含フッ素共重合体 ( A ) を溶解可能な溶媒に溶解させたコーティング用組成物を基材シートの少なくとも一方の側に塗布した後に、溶媒を除去して塗膜を形成することを特徴とする太陽電池モジュール用バックシートの製造方法。

[ 1 1 ] 表面シート、太陽電池セルが樹脂で封止されてなる封止層、および、 [ 1 ] ~ [ 9 ] のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシートが順に積層されてなる太陽電池モジュール。

### 発明の効果

[0007] 本発明によれば、基材シートの少なくとも一方の側に特定の含フッ素共重合体 ( A ) を含むコーティング用組成物から形成される塗膜を設けることによって、該塗膜の基材との密着性に特に優れ、ヒビや割れの問題を起こすことがなく、軽量で生産性に優れた太陽電池モジュール用バックシートが得られる。また、該バックシートを備えた太陽電池モジュールが得られる。

### 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の太陽電池モジュールの実施形態の断面図

[図2]本発明の太陽電池モジュールのうち、金属層が設けられた実施形態の断面図

[図3]本発明の太陽電池モジュールのうち、EVA層が設けられた実施形態の断面図

### 発明を実施するための形態

[0009] 本明細書中では、重合によって直接得られる繰り返し単位と、重合によって直接得られた繰り返し単位にさらに反応を起こさせることによって得られる繰り返し単位とを総称して「単位」という。

[0010] 本発明の太陽電池モジュール用バックシート（以下、単に「バックシート」ということがある。）は、基材シートの少なくとも一方の側に、含フッ素共重合体（A）を含むコーティング用組成物（以下、単に「コーティング用組成物」ということがある。）より調製される塗料の塗膜が形成されたことを特徴とする。

[0011] [含フッ素共重合体（A）]

含フッ素共重合体（A）としては、エチレンに基く繰返し単位と、テトラフルオロエチレンに基づく繰返し単位とを含有する含フッ素共重合体であれば、他に特に制限はない。このような含フッ素共重合体の例として具体的には、エチレンに基づく繰返し単位とテトラフルオロエチレン（以下、「TFE」と呼ぶことがある。）に基づく繰返し単位とを共重合体中の主な繰返し単位とするETFE等が挙げられる。ここで、本明細書において「ETFE」の用語は、TFEおよびエチレン以外の共単量体に基づく繰返し単位を共重合体の構成単位として含んでもよい、TFEおよびエチレンを共重合体中の主な繰返し単位とする含フッ素共重合体の総称として用いるものである。

[0012] 本発明における含フッ素共重合体（A）としては、TFEに基づく繰返し単位／エチレンに基づく繰返し単位のモル比が、好ましくは70／30～30／70、より好ましくは65／35～40／60、最も好ましくは60／40～40／60のものが挙げられる。

[0013] また、本発明における含フッ素共重合体（A）においては、得られる共重合体に各種機能を付加するために、TFEおよびエチレンの他に、これら以外の共単量体に基づく繰返し単位を含んでいることが好ましい。このようなTFEおよびエチレンと共に用いる共単量体としては、架橋性基を有さない単量体（以下、「非架橋性単量体」という。）と架橋性基を有する単量体（以下、「架橋性単量体」という。）が挙げられる。架橋性基は、基材と化学結合するか、水素結合等により相互作用をする場合には、基材との密着性にも寄与することがある。

[0014] 非架橋性単量体としては、 $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 等のフルオロエチレン類（ただし、TFEを除く。）； $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCF}_3$ 等のフルオロプロピレン類； $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ 等の炭素数が2～12のフルオロアルキル基を有するポリフルオロアルキルエチレン類； $\text{R}^f$ （ $\text{OCF}_m\text{CF}_2$ ） $\text{OCF}=\text{CF}_2$ （式中 $\text{R}^f$ は、炭素数1～6のペルフルオロアルキル基、 $\text{X}$ は、フッ素原子またはトリフルオロメチル基、 $m$ は、0～5の整数を表す。）等のペルフルオロビニルエーテル類；プロピレン等の炭素数3個のC3オレフィン、ブチレン、イソブチレン等の炭素数4個のC4オレフィン、4-メチル-1-ペンテン、シクロヘキセン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等のオレフィン（ただし、エチレンを除く。）類；酢酸ビニル、乳酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル等のビニルエステル類；酢酸アリル等のアリルエステル類；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*tert*-ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、等のビニルエーテル類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸*n*-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル等の（メタ）アクリル酸エステル類；塩化ビニル、塩化ビニリデン等のクロロオレフィン類などが挙げられる。

これらの単量体の中でも、含フッ素共重合体（A）の溶媒への溶解性を向上させる観点からはフルオロオレフィン類、特に $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ が好ましい。また、含フッ素共重合体の靱性や耐ストレスクラック性を向上させる観点からは、ポリフルオロアルキルエチレン、特に $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ が好ましい。

これらの非架橋性単量体は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0015] 架橋性単量体が有する架橋性基としては、ヒドロキシ基、カルボン酸基、

1分子中の2つのカルボキシ基が脱水縮合した残基（以下、「酸無水物基」という。）、スルホン酸基、エポキシ基、シアノ基、カーボネート基、イソシアネート基、エステル基、アミド基、アルデヒド基、アミノ基、加水分解性シリル基、炭素-炭素二重結合、カルボン酸ハライド基が挙げられる。前記カルボン酸基とは、カルボキシ基もしくはとその塩（ $-\text{COOM}^1$ ： $M^1$ はカルボン酸と塩を形成しうる金属原子または原子団）を、スルホン酸基とは、スルホ基もしくはその塩（ $-\text{SO}_3M^2$ ： $M^2$ はスルホン酸と塩を形成しうる金属原子または原子団）を意味する。

最も好ましくは、ヒドロキシ基、カルボン酸基、酸無水物基およびカルボン酸ハライド基からなる群から選ばれる少なくとも1種である。

[0016] 架橋性単量体としては、例えば水酸基を有する単量体、酸無水物、カルボキシル基を有する単量体、エポキシ基を有する単量体などが挙げられる。

水酸基を有する単量体としては、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシ-2-メチルブチルビニルエーテル、5-ヒドロキシペンチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニルエーテル等の水酸基含有ビニルエーテル類；2-ヒドロキシエチルアリルエーテル、4-ヒドロキシブチルアリルエーテル、グリセロールモノアリルエーテル等の水酸基含有アリルエーテル類等が挙げられる。これらの中でも水酸基含有ビニルエーテル類、特に4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、または2-ヒドロキシエチルビニルエーテルが入手容易性、重合反応性、架橋性基の架橋性が優れる点でより好ましい。

酸無水物としては、無水イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物等が挙げられる。これらの中でも無水イタコン酸が好ましい。

[0017] カルボキシル基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、ビニル酢酸、クロトン酸、桂皮酸、ウンデシレン酸、3-アリルオキシプロピ



オン酸、3-(2-アリロキシエトキシカルボニル)プロピオン酸、フタル酸ビニル等の不飽和モノカルボン酸類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和ジカルボン酸類；イタコン酸モノエステル、マレイン酸モノエステル、フマル酸モノエステル等の不飽和ジカルボン酸物エステル類が挙げられる。エポキシ基を有する単量体としては、グリシジルビニルエーテル、グリシジルアリルエーテル等のエポキシ基を有する単量体が挙げられる。

これらの中で硬度の高い塗膜を得るという観点や基材との密着性を高めるという観点から、水酸基を有する単量体または酸無水物が好ましい。

これらの架橋性単量体は、単独でまたは2種以上を組み合わせ使用してもよい。すなわち、架橋性基は、含フッ素共重合体(A)1分子中に異なる種類のものが2種類以上存在していてもよい。

含フッ素共重合体(A)が、架橋性単量体に基づく単位を含有する場合は、その含有割合は、含フッ素共重合体(A)の全単量体繰返し単位に対して、好ましくは0.1~10モル%であり、より好ましくは0.1~5モル%である。

[0018] 上記含フッ素共重合体(A)がこれらのTFEおよびエチレン以外の共単量体に基づく繰返し単位を含有する場合は、その含有割合の合計は、含フッ素共重合体(A)の全単量体繰返し単位に対して、好ましくは0.1~30モル%であり、より好ましくは0.1~25モル%であり、さらに好ましくは0.1~20モル%であり、最も好ましくは0.1~15モル%である。なお、溶解性を一層向上させるなどの目的によっては、上限を50モル%としてTFEおよびエチレン以外の共単量体に基づく繰返し単位を含有してもよい。

本発明におけるコーティング用組成物に使用する含フッ素共重合体(A)において、TFEおよびエチレン以外の共単量体に基づく繰返し単位の含有量がこの範囲にあると、ほぼTFEおよびエチレンのみで構成されるETFEが有する特性を損なうことなく、高い溶解性、撥水性、撥油性、硬化性、基材に対する接着性などの機能を付与することが可能になる。

[0019] なお、コーティング用組成物から得られる塗膜の硬度や基材との密着性の観点から、本発明におけるコーティング用組成物に用いる含フッ素共重合体（A）は、前記架橋性基を分子の主鎖または側鎖に有していることが好ましい。該架橋性基は、含フッ素共重合体（A）の分子末端または側鎖または主鎖のいずれに有していてもよい。また、該架橋性基は、含フッ素共重合体（A）中に1種が単独で用いられていてもよく、また2種類以上が併用されていてもよい。基材に対して接着性を有する官能基の種類、含有量は、コーティング用組成物を塗布する基材の種類、形状、用途、要求される接着性、接着方法、官能基導入方法等により適宜選択される。

[0020] 含フッ素共重合体（A）に、架橋性基を導入する方法としては、（i）含フッ素共重合体（A）の重合時に、接着性官能基を有する共重合可能な単量体を他の原料単量体とともに共重合する方法、（ii）重合開始剤、連鎖移動剤等により、重合時に含フッ素共重合体（A）の分子末端に接着性官能基を導入する方法、（iii）接着性官能基とグラフト化が可能な官能基とを有する化合物（グラフト化合物）を含フッ素共重合体（A）にグラフトさせる方法等が挙げられる。これらの導入方法は単独で、あるいは適宜、組合せて用いることができる。耐久性を考慮した場合、上記（i）、（ii）の方法の少なくとも一方で製造される含フッ素共重合体（A）が好ましい。

[0021] 本発明におけるコーティング用組成物は、上記エチレンに基づく繰り返し単位とTFEに基づく繰り返し単位とを有する含フッ素共重合体（A）として、該含フッ素共重合体の作製に必須の共単量体であるエチレンおよびTFEと、さらに任意に含んでもよい上記説明したその他共単量体とを通常の方法で共重合させたものを用いることが可能であるが、商業品目として得られるものを用いることもできる。このような含フッ素共重合体（A）の市販品として、具体的には、旭硝子社製：Fluon（登録商標）ETFE Series、Fluon（登録商標）LM-ETFE Series、Fluon（登録商標）LM-ETFE AH Series、ダイキン工業社製：ネオフロン（登録商標）、Dyneon社製：Dyneon（登録商

標) E T F E、D u P o n t 社製 : T e f z e l (登録商標) 等が挙げられる。

[0022] 本発明におけるコーティング用組成物には、これら含フッ素共重合体 (A) の 1 種を単独で用いて、あるいは 2 種以上を併用して、含有させることが可能である。

[0023] [溶媒]

本発明におけるコーティング用組成物は上記含フッ素共重合体 (A) とともに溶媒を含有する。本発明におけるコーティング用組成物に用いる溶媒としては、上記含フッ素共重合体 (A) の融点以下の温度でこの含フッ素共重合体 (A) を溶解可能な溶媒である。さらにこの溶媒に含フッ素共重合体 (A) を溶解した溶液から含フッ素共重合体 (A) を析出させた際に、少なくとも常温常圧において、分散状態を維持することができるものであることが好ましい。

[0024] 本発明に用いる溶媒としては、上記条件に適合する範囲で種々の溶媒が挙げられる。ここで、用いる溶媒が上記条件に適合するためには、その溶媒が有する極性はある特定の範囲にあることが好ましい。本発明においては、上記条件に適合する溶媒を、ハンセン溶解度パラメータ (Hansen solubility parameters) に基づいて、ある特定の範囲の極性を有する溶媒として選択する、以下の方法を用いた。

[0025] ハンセン (Hansen) 溶解度パラメータは、ヒルデブランド (Hildebrand) によって導入された溶解度パラメータを、分散項  $\delta_d$ 、極性項  $\delta_p$ 、水素結合項  $\delta_h$  の 3 成分に分割し、3次元空間に表したものである。分散項  $\delta_d$  は分散力による効果、極性項  $\delta_p$  は双極子間力による効果、水素結合項  $\delta_h$  は水素結合力の効果を示す。

[0026] なお、ハンセン溶解度パラメータの定義と計算は、Charles M. Hansen 著、Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook (CRCプレス, 2007年) に記載されている。また、コンピュータソフトウェア Hansen So

l u b i l i t y P a r a m e t e r s i n P r a c t i c e ( H S P i P ) を用いることにより、簡便にハンセン溶解度パラメータを推算することができる。本発明では、HSPiPバージョン3でデータベースに登録されている溶媒に関しては、その値を、データベースにない溶媒に関しては推算される値を用いることにより、使用する溶媒を選定することが好ましい。

[0027] 一般に、特定の重合体のハンセン溶解度パラメータは、その重合体のサンプルをハンセン溶解度パラメータが確定している数多くの異なる溶媒に溶解させて溶解度を測る試験を行うことによって決定され得る。具体的には、上記溶解度試験に用いた溶媒のうちその重合体を溶解した溶媒の3次元上の点をすべて球の内側に内包し、溶解しない溶媒の点は球の外側になるような球（溶解度球）を探し出し、その球の中心座標をその重合体のハンセン溶解度パラメータとする。

[0028] ここで、例えば、上記重合体のハンセン溶解度パラメータの測定に用いられなかったある別の溶媒のハンセン溶解度パラメータが  $(\delta d, \delta p, \delta h)$  であった場合、その座標で示される点が上記重合体の溶解度球の内側に内包されれば、その溶媒は、上記重合体を溶解すると考えられる。一方、その座標点が上記重合体の溶解度球の外側にあれば、この溶媒は上記重合体を溶解することができないと考えられる。

[0029] 本発明においては、このハンセン溶解度パラメータを利用して、コーティング用組成物が含有する含フッ素共重合体（A）をその融点以下の温度で溶解可能な溶媒であり、室温において該含フッ素共重合体（A）を微粒子として分散する最適な溶媒であるジイソプロピルケトンを基準として、そのハンセン溶解度パラメータである座標  $(15.7, 5.7, 4.3)$  から一定の距離にある溶媒群を好ましい溶媒として使用することができる。

[0030] すなわち、下記式（1）で示されるハンセン溶解度パラメータに基づく値であるRを上記含フッ素共重合体（A）に対する溶解指標とした。

$$R = 4 \times (\delta d - 15.7)^2 + (\delta p - 5.7)^2 + (\delta h - 4.3)^2 \dots$$

(1)

(式(1)中、 $\delta d$ 、 $\delta p$ および $\delta h$ は、ハンセン溶解度パラメータにおける、分散項、極性項および水素結合項をそれぞれ示し、単位はいずれも(MPa)<sup>1/2</sup>である。)

[0031] 本発明において用いる溶媒は、その溶媒のハンセン溶解度パラメータ座標( $\delta d$ 、 $\delta p$ 、 $\delta h$ )を用いて上記式(1)で算出される溶解指標(R)が25未満であることが好ましく、16未満であることがより好ましい。上記式(1)で示されるRが、この範囲に入るハンセン溶解度パラメータを有する溶媒は、含フッ素共重合体(A)との親和性が高く、溶解性および含フッ素共重合体(A)を微粒子とした場合の分散性が高い。

[0032] また、本発明に用いる溶媒においては、化合物1種からなる溶媒でも、2種以上の化合物の混合溶媒であっても、上記式(1)によりハンセン溶解度パラメータに基づいて算出されるRの値を、含フッ素共重合体(A)の溶解指標とすることができる。例えば、混合溶媒を用いる場合には、用いる溶媒の混合比(体積比)による平均のハンセン溶解度パラメータを求め、それをハンセン溶解度パラメータとして用いて上記溶解指標(R)を算出することができる。

[0033] また、本発明に用いる溶媒の沸点は、取扱い性および塗布後の溶媒除去性の観点から、210℃以下が好ましく、180℃以下がより好ましい。また、溶媒の沸点が低すぎると、例えば、組成物をコーティングした後の溶媒の蒸発除去(以下、乾燥ともいう)時に気泡が発生しやすい等の問題があるため、40℃以上が好ましく、55℃以上がさらに好ましく、80℃以上が特に好ましい。

[0034] 上記のような条件を満たす溶媒としては、炭素数3~10のケトン類、エステル類、カーボネート類、エーテル類などが好ましく挙げられ、炭素数5~9のケトン類、エステル類がさらに好ましく挙げられる。具体例としては、メチルエチルケトン、2-ペンタノン、メチルイソプロピルケトン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ピナコリン、2-ヘプタノン、4-

ヘプタノン、ジイソピロピルケトン、イソアミルメチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、ジイソブチルケトン、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸イソプロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、ギ酸*sec*-ブチル、ギ酸*t*-ブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、ギ酸ヘキシル、ギ酸シクロヘキシル、ギ酸ヘプチル、ギ酸オクチル、ギ酸2-エチルヘキシル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*sec*-ブチル、酢酸*t*-ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ヘプチル、酢酸オクチル、酢酸2-エチルヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸*sec*-ブチル、プロピオン酸*t*-ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸シクロヘキシル、プロピオン酸ヘプチル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸*sec*-ブチル、酪酸*t*-ブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、酪酸ヘキシル、酪酸シクロヘキシル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸*sec*-ブチル、イソ酪酸*t*-ブチル、イソ酪酸アミル、イソ酪酸イソアミル、イソ酪酸ヘキシル、イソ酪酸シクロヘキシル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸*sec*-ブチル、吉草酸*t*-ブチル、吉草酸アミル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸*sec*-ブチル、イソ吉草酸*t*-ブチル、イソ吉草酸アミル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸プロピル、ヘキサン酸イソプロピル、ヘキサン酸ブチル、ヘキサン酸イソブチル、ヘキサン酸*sec*-ブチル、ヘキサン酸*t*-ブチル、ヘプタン酸メチル、ヘプタン酸エチル、ヘプタン酸プロピル、ヘプタン酸イソプロピル、オクタン酸メチル、オクタン酸エチル、ノナン酸

メチル、シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸プロピル、シクロヘキサンカルボン酸イソプロピル、酢酸2-プロポキシエチル、酢酸2-ブトキシエチル、酢酸2-ペンチルオキシエチル、酢酸2-ヘキシルオキシエチル、1-エトキシ-2-アセトキシプロパン、1-プロポキシ-2-アセトキシプロパン、1-ブトキシ-2-アセトキシプロパン、1-ペンチルオキシ-2-アセトキシプロパン、酢酸3-メトキシブチル、酢酸3-エトキシブチル、酢酸3-プロポキシブチル、酢酸3-ブトキシブチル、酢酸3-メトキシ-3-メチルブチル、酢酸3-エトキシ-3-メチルブチル、酢酸3-プロポキシ-3-メチルブチル、酢酸4-メトキシブチル、酢酸4-エトキシブチル、酢酸4-プロポキシブチル、酢酸4-ブトキシブチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジブチル、テトラヒドロフランなどが挙げられる。なお、これらの溶媒はいずれも、上記式(1)から算出されるRが25未満の溶媒である。

[0035] これらのうちでも、本発明の溶媒としてより好ましい化合物として具体的には、以下の化合物が例示できる。

メチルエチルケトン、2-ペンタノン、メチルイソプロピルケトン、2-ヘキサノン、メチルイソブチルケトン、ピナコリン、2-ヘプタノン、4-ヘプタノン、ジイソピロピルケトン、イソアミルメチルケトン、2-オクタノン、2-ノナノン、ジイソブチルケトン、ギ酸イソプロピル、ギ酸イソブチル、ギ酸*sec*-ブチル、ギ酸*t*-ブチル、ギ酸アミル、ギ酸イソアミル、ギ酸ヘキシル、ギ酸ヘプチル、ギ酸オクチル、ギ酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*t*-ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸ヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸ヘプチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸イソブチル、プロピオン酸*sec*-ブチル、プロピオン酸*t*-ブチル、プロピオン酸アミル、プロピオン酸イソアミル、プロピオン酸ヘキシル、プロピオン酸

シクロヘキシル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソブチル、酪酸 *sec*-ブチル、酪酸 *t*-ブチル、酪酸アミル、酪酸イソアミル、イソ酪酸メチル、イソ酪酸エチル、イソ酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、イソ酪酸ブチル、イソ酪酸イソブチル、イソ酪酸 *sec*-ブチル、イソ酪酸 *t*-ブチル、イソ酪酸アミル、イソ酪酸イソアミル、吉草酸メチル、吉草酸エチル、吉草酸プロピル、吉草酸イソプロピル、吉草酸ブチル、吉草酸イソブチル、吉草酸 *sec*-ブチル、吉草酸 *t*-ブチル、イソ吉草酸メチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸プロピル、イソ吉草酸イソプロピル、イソ吉草酸ブチル、イソ吉草酸イソブチル、イソ吉草酸 *sec*-ブチル、イソ吉草酸 *t*-ブチル、ヘキサン酸メチル、ヘキサン酸エチル、ヘキサン酸プロピル、ヘキサン酸イソプロピル、ヘプタン酸メチル、ヘプタン酸エチル、オクタン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸メチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸プロピル、シクロヘキサンカルボン酸イソプロピル、酢酸 2-プロポキシエチル、酢酸 2-ブトキシエチル、酢酸 2-ペンチルオキシエチル、1-エトキシ-2-アセトキシプロパン、1-プロポキシ-2-アセトキシプロパン、1-ブトキシ-2-アセトキシプロパン、酢酸 3-エトキシブチル、酢酸 3-プロポキシブチル、酢酸 3-メトキシ-3-メチルブチル、酢酸 3-エトキシ-3-メチルブチル、酢酸 4-メトキシブチル、酢酸 4-エトキシブチル、酢酸 4-プロポキシブチル。なお、これらの溶媒はいずれも、上記式 (1) から算出される R が 16 未満の溶媒である。

[0036] 上記溶媒は、上記本発明の条件を満たす範囲であれば、単独で用いても、2種以上を混合して用いてもよい。また、上記条件を満たしていれば、上記溶媒に上記以外の溶媒を混合して用いてもよい。さらに、混合溶媒が上記条件を満たしていれば、上記以外の2種以上の溶媒を混合して用いることもできる。

[0037] このような混合溶媒は、混合溶媒とした際にこれを構成する各溶媒のハンセン溶解パラメータとその混合比から算出される混合溶媒における溶解指標



(R) の値が好ましくは 2.5 未満、より好ましくは 1.6 未満となるように配合量が適宜調整されて作製される。

[0038] [コーティング用組成物]

本発明におけるコーティング用組成物に含有される含フッ素共重合体 (A) は、溶解状態で存在していてもよいが、以下に説明する溶媒中に分散した状態で存在していることが好ましい。ここで、含フッ素共重合体 (A) が分散した状態で存在する場合には、該含フッ素共重合体 (A) は、以下に説明する溶媒に溶解させた溶液から析出した含フッ素共重合体 (A) であることが好ましい。含フッ素共重合体 (A) は、溶媒に溶解させた溶液から析出することにより微粒子の状態で溶媒に分散する。この場合の含フッ素共重合体 (A) の微粒子の平均粒子径は、20°Cにおいて、小角 X 線散乱法で測定した平均粒子径として、0.005~2 μm の範囲にあることが好ましく、0.005~1 μm であることがより好ましい。本発明におけるコーティング用組成物において、含フッ素共重合体 (A) の微粒子の平均粒子径が、この範囲にあれば均質で透明性、平坦性、密着性に優れた塗膜を形成することができる。

[0039] 本発明におけるコーティング用組成物中の含フッ素共重合体 (A) の含有量は、目的とする成形物の膜厚に応じて適宜変えることができる。成膜性の観点から、含フッ素共重合体 (A) の含有量は、組成物全量に対して 0.05~30 質量%が好ましく、0.1~20 質量%がより好ましい。前記含有量がこの範囲にあると粘度、乾燥速度、膜の均一性等の取り扱い性に優れ、含フッ素共重合体 (A) からなる均質な塗膜を形成できる。

[0040] 本発明におけるコーティング用組成物中の溶媒の含有量は、これを用いて成形物を得る際の成形性の観点から、組成物全量に対して 70~99.95 質量%が好ましく、80~99.9 質量%がより好ましい。前記含有量がこの範囲にあると、コーティング用組成物として塗膜作製における塗布時の取り扱い性等に優れ、かつ得られる含フッ素共重合体 (A) を含有する塗膜を均質かつ均一なものとすることができる。

[0041] [コーティング用組成物の製造方法]

本発明におけるコーティング用組成物の製造方法について以下に説明する。本発明の製造方法は、具体的には、上に説明した本発明におけるコーティング用組成物を製造する方法として用いられる。

[0042] 本発明におけるコーティング用組成物の製造方法は、下記（１）および（２）の工程を有することが好ましい。

（１）エチレンに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とを有する含フッ素共重合体（Ａ）を、前記含フッ素共重合体（Ａ）の融点以下の温度で該含フッ素共重合体（Ａ）を溶解可能な溶媒に溶解して溶液とする工程、（以下、「溶解工程」という。）

（２）前記溶液において前記溶媒中に前記含フッ素共重合体（Ａ）を微粒子として析出させて、前記溶液を該微粒子が前記溶媒に分散した分散液とする工程（以下「析出工程」という。）

（１）溶解工程

溶解工程において使用する溶媒は、上記条件を満たす溶媒、すなわち、上記含フッ素共重合体（Ａ）の融点以下の温度でこの含フッ素共重合体を溶解可能な溶媒である。さらに続いて析出工程を行って、この溶媒に含フッ素共重合体を溶解した溶液から含フッ素共重合体（Ａ）の微粒子を析出させる場合には、使用する溶媒は、少なくとも常温常圧において、含フッ素共重合体（Ａ）を安定して微粒子として分散させることができることが好ましい。

[0043] 上記溶解工程における温度、圧力、攪拌等の条件としては、上記溶媒に上記含フッ素共重合体（Ａ）が溶解される条件であれば特に制限されないが、該溶解工程における温度条件としては、用いる含フッ素共重合体（Ａ）の融点より低い温度であることが好ましい。本発明に用いる含フッ素共重合体（Ａ）の融点は、最も高いもので概ね 275℃であることから、上記溶媒にこれを溶解する工程の温度は、概ね 275℃以下の温度であることが好ましい。前記含フッ素共重合体（Ａ）を前記溶媒に溶解する温度としては、230℃以下がより好ましく、200℃以下が特に好ましい。また、この溶解工程

の温度の下限としては、0°Cが好ましく、20°Cがより好ましい。前記溶解工程の温度が0°C未満では、十分な溶解状態が得られない場合があり、275°Cを超える温度では、実際作業を行う上で、容易に実行できないことがある。

[0044] 本発明におけるコーティング用組成物の製造方法が有する上記溶解工程において、温度以外の条件は特に限定されるものではなく、通常は常圧～0.5 MPa程度の微加圧の条件下に実施することが好ましい。含フッ素共重合体(A)や溶媒の種類によって、溶媒の沸点が溶解工程の温度より低い場合等には、耐圧容器中で、少なくとも自然発生圧力以下、好ましくは3 MPa以下、より好ましくは2 MPa以下、さらに好ましくは1 MPa以下の条件下、最も好ましくは常圧以下の条件下で溶解する方法が挙げられるが、一般的には、0.01～1 MPa程度の条件下で溶解を実施することができる。

[0045] 溶解時間は、本発明におけるコーティング用組成物中の含フッ素共重合体(A)の含有量や該含フッ素共重合体(A)の形状等に依存する。用いる含フッ素共重合体(A)の形状は、溶解時間を短くする作業効率の点でいえば、粉末状のものが好ましいが、入手のし易さ等からペレット状等、その他の形状のものを用いることも可能である。

[0046] 上記溶解工程における溶解の手段は特別なものではなく、一般的な方法によればよい。例えば、コーティング用組成物に配合する各成分の必要量を秤量し、好ましくは0°C以上用いる含フッ素共重合体の融点以下の温度、より好ましくは0～230°C、特に好ましくは20～200°Cの温度でこれら成分を均一に混合して上記溶媒に溶解させればよい。なお、ホモミキサー、ヘンシェルミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、一軸または二軸押出機等の一般的な攪拌混合機を用いて、上記溶解を実施することが効率の点で好ましい。また、溶解工程において加熱が必要な場合は、各種原料成分の混合と加熱は同時に行ってもよく、各種原料成分を混合した後、必要に応じて攪拌しながら加熱する方法をとってもよい。

[0047] 加圧下に溶解する場合には、攪拌機付きオートクレーブ等の装置を用いる

ことができる。攪拌翼の形状としては、マリンプローペラ翼、パドル翼、アンカー翼、タービン翼等が用いられる。小スケールで行う場合には、マグネティックスターラー等を用いてもよい。

本発明におけるコーティング用組成物としては、析出工程を行わずに、溶解工程によって溶媒に溶解した状態の含フッ素共重合体（A）を含有する組成物を使用することもできる。

[0048] （2）析出工程

上記（1）溶解工程で得られた、上記含フッ素共重合体（A）を上記溶媒に溶解した溶液を、該含フッ素共重合体（A）が上記溶媒中に析出する条件下、一般的には常温常圧下におくことで、含フッ素共重合体（A）が上記溶媒中に析出する。具体的には、上記（1）溶解工程を加熱下で行った場合には、得られる溶液を含フッ素共重合体（A）が析出する温度以下の温度まで、通常は常温まで冷却することにより上記含フッ素共重合体（A）の微粒子を上記溶媒中に析出させることができる。この場合、冷却の方法は、特に制限されず、徐冷でもよく、急冷であってもよい。

[0049] 析出工程においては、上記含フッ素共重合体（A）は通常微粒子として析出し、該微粒子が上記溶媒中に分散した組成物が得られる。なお、析出工程において析出する含フッ素共重合体（A）微粒子の平均粒子径は、20℃において、小角X線散乱法で測定した平均粒子径として、0.005～2μmの範囲にあることが好ましく、0.005～1μmであることがより好ましい。

本発明においては、コーティング用組成物として、微粒子として分散した状態の含フッ素共重合体（A）を含有する組成物を使用することが好ましい。

[0050] [その他任意成分]

本発明におけるコーティング用組成物は、必要に応じてその他任意成分を本発明の効果を損なわない範囲で含有することができる。このような任意成分として、例えば、硬化剤、硬化促進剤、密着性改良剤、表面調整剤、酸化

防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、架橋剤、滑剤、可塑剤、増粘剤、つや消し剤、分散安定剤、充填剤（フィラー）、強化剤、レベリング剤、顔料、染料、難燃剤、帯電防止剤、他の樹脂等の各種添加剤が挙げられる。また、本発明の効果を損なわないこれらの任意成分の含有量としては、コーティング用組成物全量に対して30質量%以下の含有量を挙げることができる。

[0051] 本発明におけるコーティング用組成物は、含フッ素共重合体（A）を溶媒に溶解して溶液とする工程を含んでいるため、溶融混練などの方法と比較して、上記添加剤を必要に応じて多量に、かつ均一に混合することが可能である。また、そのような上記添加剤を高濃度に含有するコーティング用組成物を使用すれば、より薄い膜厚で必要な機能を発揮することが可能であるため、含フッ素共重合体（A）の使用量を、より少なくすることができる。

[0052] 塗料を硬化させるには硬化剤を添加することが好ましいが、架橋性基の種類によっては乾燥するだけで硬化するので、硬化剤の添加が不要な場合もある。硬化剤は、含フッ素共重合体（A）に含まれる架橋性基により、適宜選択すればよい。

たとえば、架橋性基が水酸基の場合にはイソシアネート系硬化剤、メラミン樹脂、シリケート化合物、イソシアネート含有シラン化合物などを選択し、カルボキシル基の場合にはアミノ系硬化剤、エポキシ系硬化剤を選択し、アミノ基の場合にはカルボニル含有硬化剤、エポキシ系硬化剤、酸無水物系硬化剤を選択し、エポキシ基の場合にはカルボキシル基を選択し、イソシアネート基の場合には水酸基を選択する。硬化剤が不要な架橋性基としては、加水分解性シリル基などがある。

[0053] 特に含フッ素共重合体が水酸基を有する場合には、硬化剤としてポリイソシアネートが好ましく、中でも無黄変ポリイソシアネートまたは無黄変ポリイソシアネートの変性体がより好ましい。

無黄色変性ポリイソシアネートとしては、IPDI（イソホロンジイソシアネート）、HMDI（ヘキサメチレンジイソシアネート）、HDI（ヘキサレンジイソシアネート）、またはこれらの変性体が好ましい。

変性体としては、イプシロンカプロラクタム（E-CAP）やメチルエチルケトンオキシム（MEK-OX）、メチルイソブチルケトンオキシム（MIBK-OX）、ピラリジンまたはトリアジン（TA）を用い、イソシアネート基をブロックしたもの、ポリイソシアネート同士をカップリングしてウレトジオン結合としたもの等が好ましい。

硬化促進剤としては、たとえばスズ系、その他金属系、有機酸系、アミノ系硬化促進剤などが使用できる。

[0054] 密着性改良剤は特に限定されないが、たとえばシランカップリング剤を好適に用いることができる。シランカップリング剤としては、たとえば3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、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、ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのアミノアルキルシラン類；ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、(メタ)アクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピルなどの不飽和アルキルシラン類；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メトキシシランなどのエポキシシラン類；3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどが好ましい。

[0055] 顔料はバックシートの美観を向上させる、または、光を反射して光の利用効率を高める等の効果を有する。顔料としては、白色顔料である酸化チタン、炭酸カルシウム、黒色顔料であるカーボンブラック、その他に複合金属類などが添加される。

顔料の中でも、白色顔料の酸化チタンは、光触媒作用により顔料が含まれている塗膜を分解劣化することが知られている。そこで酸化チタンとしては、内側から順に、酸化チタンを含む粒子、該粒子の外側を覆う酸化セリウムを含む第一の被覆層、および第一の被覆層の外側を覆う酸化ケイ素を含む第二の被覆層、とを含む複合粒子としたものを用いることが好ましい。

該複合粒子は、酸化セリウム被覆層、酸化ケイ素被覆層の内側または外側に他の被覆層を有していてもよい。たとえば酸化チタンを含む粒子と、該粒子の外側を覆う酸化セリウムを含む第一被覆層との間に、酸化ケイ素の被覆層を有することが好ましい。

[0056] また、複合粒子の最外の被覆層には、複合粒子の要求特性に応じて、被覆層を構成する金属化合物とは別の金属化合物を添加することが好ましい。たとえば硬くして顔料がつぶれないようする目的でジルコニアを添加したり、親水性を高めて分散性をよくする目的でアルミナを添加することが好ましい。前記複合粒子の最外層が前記酸化ケイ素を含む第2層である場合には、酸化ケイ素に前記ジルコニア、アルミナを添加することが好ましい。被覆層に、被覆層を構成する金属化合物とは別の金属化合物を添加する場合の量は、被覆層を構成する金属化合物の総質量に対して10～50質量%が好ましく、20～30質量%がより好ましい。

[0057] レベリング剤としては、たとえばポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性シロキサンなどが好ましい。

[0058] 太陽電池は、紫外線の強い屋外で長期間使用されるため、バックシートの紫外線による劣化の対策は重要である。そこで含フッ素共重合体(A)を必須成分とする塗料に紫外線吸収剤を添加して、塗膜に紫外線吸収の機能を付与することが好ましい。

紫外線吸収剤としては、有機系、無機系のいずれの紫外線吸収剤も用いることができる。有機化合物系では、たとえばサリチル酸エステル系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、シアノアクリレート系、の紫外線吸収剤などがあげられ、無機系では酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどのフィラー型無機系紫外線吸収剤などが好ましい。

紫外線吸収剤として酸化チタンを用いる場合には、前記の複合粒子とした酸化チタンを用いることが好ましい。

紫外線吸収剤は1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。紫外線吸収剤の量は、塗料中の含フッ素共重合体(A)の固形

分総質量に対して0.1～15質量%であることが好ましい。紫外線吸収剤の量が少なすぎる場合には、耐光性の改良効果が十分に得られず、また、多すぎても効果が飽和する。

[0059] 光安定剤としては、たとえばヒンダードアミン系の光安定剤などがあげられ、アデカスタブルA62、アデカスタブルA67（以上、アデカアーガス化学社製、商品名）、チヌビン292、チヌビン144、チヌビン123、チヌビン440（以上、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製、商品名）などが好ましい。

光安定剤は1種または2種以上を組み合わせ用いてもよく、紫外線吸収剤と組み合わせ用いてもよい。

増粘剤としては、たとえばポリウレタン系会合性増粘剤などがあげられる。

つや消し剤としては、超微粉合成シリカ等など常用の無機または有機のつや消し剤を用いることができる。

[0060] 他の樹脂としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アクリルポリオール樹脂、ポリエステルポリオール樹脂、ウレタン樹脂、アクリルシリコーン樹脂、シリコーン樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂等の非フッ素系樹脂等が挙げられる。他の樹脂は、架橋性基を有し、硬化剤によって架橋されて硬化する樹脂であってもよい。

本発明の塗料組成物に他の樹脂を配合する場合、他の樹脂の含有量は、含フッ素共重合体（A）の100質量部に対して1～200質量部が好ましい。

前記のように調製したコーティング用組成物中の含フッ素共重合体（A）の濃度は、塗料の全質量に対して1～50質量%であることが好ましい。

[0061] [基材シート]

基材シートの材質は特に限定されず、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン類；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデンなどのポリハロゲン化ビニル類；PET、ポリ



ブチレンテレフタレートなどのポリエステル類；ナイロン6、ナイロン66、MXDナイロン（メタキシレンジアミン／アジピン酸共重合体）などのポリアミド類；ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレートなどの置換基を有するオレフィン類の重合体；EVA、エチレン／ビニルアルコール共重合体などの共重合体などを用いることができる。

これらの中でも、PET、EVA、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニリデン、ナイロン6、ナイロン66、またはエチレン／ビニルアルコール共重合体が好ましい。

[0062] 本発明のバックシートは塗膜と基材シートとを有するため、防水、防湿性を有する。しかし、太陽電池の使用条件によってはより高度な防水、防湿性が要求されることがある。その場合には、基材シートの一方または両方の面に金属もしくは金属化合物（以下、金属もしくは金属化合物を総称して「金属類」という。）からなる層（以下、両者をあわせて「金属層」という。）を設けて、水不透性シートとするのが好ましい。

金属層は、基材シート表面に金属もしくは金属化合物を蒸着する、または金属もしくは金属化合物の箔を接着剤によって接着することによって設けることができる。箔と基材シートとは、接着剤によって形成される接着剤層を介して接着されていることが好ましい。

[0063] 金属類としては、防水、防湿性に優れ、耐蝕性が高いものが好ましい。また、蒸着によって金属層を設ける場合には、さらに蒸着可能な金属類から選択できる。

該金属類としては、シリコン、マグネシウム、ジルコニウム、亜鉛、スズ、ニッケル、チタン、およびアルミニウムからなる群から選ばれる金属、もしくは該金属の化合物またはステンレスなどがあげられる。これらの中でも、蒸着に用いる金属類としてはシリコン、アルミニウム、酸化アルミ、酸化珪素、窒化酸化珪素、または窒化珪素が好ましい。蒸着においては、一種の金属類を用いてもよいし、2種以上の金属類を組み合わせ用いてもよい。

一方、金属類の箔を接着剤によって接着する場合の金属類としては、アル

ミニウム、チタン、またはステンレスが好ましい。

[0064] [バックシートの構成]

本発明のバックシートは、前記基材シートの片面または両面に、前記含フッ素共重合体（A）を必須成分とするコーティング用組成物から形成される塗膜を有する。以下、基材シートの太陽電池セル側の面を内側面と記し、太陽電池セルとは反対側の面を外側面と記す。

図1は、基材シート4の片面に塗膜5が形成された場合の態様を示し、外側面に形成された場合を図（1-1）に、基材シート4の両面に塗膜5が形成された場合を図（1-2）に示す。

塗膜5は、耐候性の観点から、基材シート4の外側面のみ、または基材シートの表面に形成されていることが好ましい。さらに、経済性および軽量化の観点から、塗膜は基材シートの外側面のみ形成されていることが好ましい。すなわち、好ましいバックシートの構成は、基材シート、および基材シートの外側面に塗膜が積層された図（1-1）の構成である。

[0065] 基材シートが金属層6を有する場合には、基材シート4の一方または両方の面に設けられるが、経済的観点から通常は一方の面のみ設けられる。基材シート4の水分による劣化を効率的に防ぐには、基材シートの水分が浸入のおそれがある基材シートの外側面に、金属層6が設けられた図2の図（2-1）および図（2-2）の態様が好ましい。さらに、金属層6を有する場合の好ましいバックシートの構成は、基材シート4、基材シートの外側面に積層された金属層6、該金属層の外側面に積層された塗膜5、からなる図（2-1）の構成である。

さらに金属層を有していてもよい基材シート表面に塗膜を形成する際には、硬化塗膜を直接形成させてもよく、プライマー層を形成させたあとに塗膜を形成させてもよい。直接形成させる場合には、含フッ素共重合体（A）を必須成分とするコーティング用組成物を直接塗布する方法によるのが好ましい。プライマー層を形成させる場合には、プライマー用塗料を、金属層を有していてもよい基材シート表面に塗布し、つぎに含フッ素共重合体（A）を

必須成分とするコーティング用組成物を塗布するのが好ましい。プライマー塗料としては、たとえばエポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などがあげられる。

- [0066] さらに、本発明のバックシートは、内側面の封止材層と接する最表面に、他の重合体（以下、重合体（B）ともいう。）層7が積層されていてもよい。該他の重合体層は、前記塗膜とは異なる重合体からなる層であるのが好ましく、前記基材シートの材質において例示した重合体等が採用できる。重合体層としては、太陽電池セルを封止する樹脂（以下、封止樹脂という。）との接着性を向上させうるEVA層が好ましい。

重合体層は、バックシートの基材シートの上に直接設けられていてもよいし、基材シートとの間に塗膜などの別の層を介して、該別の層の上に設けられていてもよい。

- [0067] 本発明のバックシートとして、内側面の封止材層2と接する表面にEVA層7を有する場合の態様としては図3に示され、それぞれ図（1-1）、図（1-2）のバックシートの態様において、内側面の封止材層と接する表面にEVA層が形成された図（3-1）、図（3-2）の態様があげられる。これらの態様において、基材シート4の片面または両面には、金属層6が設けられていてもよく、特に基材シートの外側面にのみ、金属層6が設けられていることが好ましい。

- [0068] さらに、バックシートを形成する各層間の接着性が低い場合には、接着性を有する他の化合物の層（以下、接着剤層という）を設けてもよい。

たとえば、基材シートの表面に金属箔からなる金属層を形成する場合の基材シートと金属箔との間に接着剤層を設ける場合があげられる。また、他の重合体（B）層の接着性を改善するために、他の重合体（B）層の片面または両面、好ましくは片面に、接着剤層を設けてもよい。他の重合体（B）層がEVAである場合には、EVA層の封止材層と接する面と反対側の面に接着剤層を設けるのが好ましい。他の重合体層がEVAであり、封止材層がEVAからなる場合には、両者は、圧着により接着できる。接着剤としては、

積層する層の材質によって適宜変更されうるが、ポリエステル系接着剤、アクリル系接着剤、ウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤などがあげられる。

さらに、本発明のバックシートにおいては、上記で説明した各層の間、封止材と接する面、および最外側の面には、それぞれ必要に応じて他の層が形成されうる。

[0069] 本発明のバックシートは、電気絶縁性が高いものが好ましい。電気絶縁性を高くするには、バックシートを構成する層が、低誘電率の材料からなる層であるのが好ましい。たとえば、接着剤層に低誘電率の接着剤を用いることが好ましく、低誘電率の観点から、エポキシ系接着剤、ポリアミド系接着剤、ポリイミド系接着剤がより好ましい。誘電率は太陽電池モジュールの要求特性にもよるが、誘電率が3.5以下であることが好ましく、3.3以下であることがより好ましく、3.0以下であることが最も好ましい。なお、本発明の誘電率とは、JIS C-2151に準じた方法で測定した値であり、23℃、周波数1kHzでの測定値である。

バックシートを構成する各層の厚さは、要求性能に応じて適宜変更されうる。たとえば含フッ素共重合体(A)を必須成分とする塗料の塗膜は1~75 $\mu\text{m}$ が好ましい。金属層は0.01~50 $\mu\text{m}$ が好ましい。基材シートは25~200 $\mu\text{m}$ が好ましい。他の重合体(B)層は50~200 $\mu\text{m}$ が好ましい。接着剤層が0.1~25 $\mu\text{m}$ が好ましい。さらに本発明のバックシートの総膜厚は30~300 $\mu\text{m}$ が好ましい。

[0070] [太陽電池]

本発明のバックシートは、太陽電池セルと組み合わせて太陽電池モジュールを構成する。通常は、表面シート、太陽電池セルが樹脂で封止されてなる封止層、およびバックシートが順に積層されて太陽電池モジュールとなる。さらに、積層において密着性が不十分である場合には、接着剤層を設けてもよい。

表面シートとしては、通常はガラス基板が用いられるが、表面シートに樹

脂シートなどフレキシブルな材料を用いてもよい。本発明のバックシートは、膜厚が小であり、かつ、軽量化が可能であるため、フレキシブル太陽電池にも好適に用いる。

## 実施例

[0071] 以下に本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[ETFE1のコーティング用組成物(A1)の製造]

<コーティング用組成物(A1)>

硼珪酸ガラス製耐圧反応器に、含フッ素共重合体(A)として、ETFE1(構成単量体およびモル比:テトラフルオロエチレン/エチレン/ヘキサフルオロプロピレン/3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロ-1-ヘキセン/無水イタコン酸=44.6/45.6/8.1/1.3/0.4、融点:192°C、以下、「ETFE1」という。)の2.40g、ジソプロピルケトン(上記式(1)で算出されるR(以下、単に「R」と表す。)=0)の37.60gを入れ、攪拌しながら140°Cに加熱したところ、均一で透明な溶液となった。

該反応器を徐々に室温まで冷却したところ、均一で沈降物のないETFE1の微粒子分散液(ETFE1の濃度6重量%)が得られた。ETFE1の微粒子の平均粒子径は、20°Cにおいて、小角X線散乱法で測定した平均粒子径として20nmであった。また、この分散液を0.05重量%に希釈して、透過型電子顕微鏡で観察したところ、1次粒子径は、20-30nmであることが確認できた。

[0072] この分散液をガラス基板上に室温でポッティングにより塗布・風乾後、120°Cのホットプレート上で5分間加熱して乾燥し、表面にETFE1の薄膜が形成されたガラス基板を得た。得られた薄膜を光学顕微鏡(50倍)で観察したところ、均一で平滑な膜であることを確認した。また、触針式表面形状測定器にて膜厚を測定したところ、3μmであった。得られたETFE1膜の密着性を評価したところ、全く剥離は見られなかった。

[0073] <コーティング用組成物(A2)>

溶媒としてシクロヘキサノン（R=25.6）を用いる以外はコーティング用組成物（A1）と同様にして、コーティング用組成物（A2）を得た。

<コーティング用組成物（A3）>

含フッ素共重合体（A）として、ETFE2（構成単量体およびモル比：テトラフルオロエチレン／エチレン／ヘキサフルオロプロピレン／3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキセン／無水イタコン酸=47.7/42.5/8.4/1.2/0.2、融点：188℃、以下、「ETFE2」という。）の1.20gを、溶媒として2-ヘキサノン（R=0.8）の38.80gを用いる以外はコーティング用組成物（A1）と同様にして、コーティング用組成物（A3）を得た。

[0074] [複合粒子の製造]

<複合体粒子（C）の製造>

酸化チタン顔料（石原産業社製、CR50、平均粒子径：0.20μm）500gを純水10リットルに加え、デスパミル（ホソカワミクロン社製）で1時間分散させ、水分散液を得た。該水分散液を80℃に加熱および攪拌しながら、該水分散液に硝酸セリウム水溶液（セリウム含有量：CeO<sub>2</sub>換算で10質量%）264gを滴下した。該水分散液に水酸化ナトリウム溶液を添加し、該液をpH7~9に中和して、酸化チタン顔料表面に水酸化セリウムを沈積させた。水酸化セリウム被覆粒子を含む液をろ過し、水酸化セリウム被覆粒子を水洗、乾燥した。水酸化セリウム被覆粒子の塊を粉砕して、水酸化セリウム被覆粒子を得た。

[0075] 水酸化セリウム被覆粒子を純水10リットルに加え、デスパミルで1時間分散させ、水分散液を得た。該水分散液を80℃に加熱および攪拌しながら、該水分散液に3号ケイ酸ナトリウム（ケイ素含有量：SiO<sub>2</sub>換算で28.5質量%）348gを添加した。この際、希硫酸も添加して、液のpHを9~11に保ち、さらに1時間攪拌を続けた後、硫酸を添加して液のpHを6~8とし、水酸化セリウム被覆粒子上に第2の被覆層を形成した。前駆体粒子を含む液をろ過し、前駆体粒子を水洗、乾燥した。前駆体粒子の塊を粉砕

して、前駆体粒子を得た。

前駆体粒子を温度500°Cで2時間焼成し、粒子の塊をハンマーミルで粉碎して平均粒子径が0.25 μmの複合体粒子(C)を得た。該複合粒子における酸化チタンの含有量は72質量%であり、酸化セリウムの含有量は10質量%であり、酸化ケイ素の含有量は18質量%であった。よって、酸化チタン100質量部に対する酸化セリウムの量は13.9質量部であり、酸化チタン100質量部に対する酸化ケイ素の量は25.0質量部であった。

[0076] [顔料組成物の調製]

<顔料組成物(B1)>

得られた含フッ素共重合体を含有するコーティング用組成物(A1)の40gに、酸化チタン顔料(石原産業社製、CR97、平均粒子径:0.25 μm)のメチルエチルケトン分散液(固形分濃度:34.2%)の2.50gを加え、さらに、直径1mmのガラスビーズの40gを加えて、ペイントシェーカーで2時間攪拌した。攪拌後ろ過を行ってガラスビーズを取り除き、顔料組成物(B1)を得た。この顔料組成物(B1)をポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上に室温でポッピングにより塗布・風乾後、110°Cのホットプレート上で10分間加熱して乾燥し、表面に顔料組成物(B1)の薄膜が形成されたPETフィルムを得た。得られた薄膜の可視光およびUVの透過率を調べたところ、200~800nmの全範囲で、2%以下であった。

<顔料組成物(B2)>

コーティング用組成物(A1)に代えて、コーティング用組成物(A2)を用いた他は、顔料組成物(B1)と同様にして、顔料組成物(B2)を得る。

<顔料組成物(B3)>

コーティング用組成物(A1)に代えて、コーティング用組成物(A3)を用いた他は、顔料組成物(B1)と同様にして、顔料組成物(B3)を得る。

[0077] <顔料組成物 (B 1 - a) >

酸化チタン顔料 (石原産業社製、CR 9 7、平均粒子径 : 0. 2 5  $\mu$ m) に代えて、複合体粒子 (C) のメチルエチルケトン分散液 (固形分濃度 : 3 4 %) を用いた他は、顔料組成物 (B 1) と同様にして、顔料組成物 (B 1 - a) を得る。

[0078] [塗料組成物]

<塗料組成物 (D 1) >

顔料組成物 (B 1) の 4 0 g に、コーティング用組成物 (A 1) の 1 0 g を加えて混合し、塗料組成物 (D 1) を得る。

<塗料組成物 (D 2) >

顔料組成物 (B 1) に代えて顔料組成物 (B 2) を用い、かつコーティング用組成物 (A 1) に代えて、コーティング用組成物 (A 2) を用いた他は、塗料組成物 D 1 と同様にして、塗料組成物 (D 2) を得る。

<塗料組成物 (D 3) >

顔料組成物 (B 1) に代えて顔料組成物 (B 3) を用い、かつコーティング用組成物 (A 1) に代えて、コーティング用組成物 (A 3) を用いた他は、塗料組成物 D 1 と同様にして、塗料組成物 (D 3) を得る。

<塗料組成物 (D 1 - a) >

顔料組成物 (B 1) に代えて顔料組成物 (B 1 - a) を用いた他は、塗料組成物 D 1 と同様にして、塗料組成物 (D 1 - a) を得る。

<塗料組成物 (D 1 - b) >

顔料組成物 (B 1) に代えて顔料組成物 (B 1 - a) を用い、チバスペシヤルティケミカルズ社製紫外線吸収剤チヌビン 3 8 4 の 1 0 g およびチヌビン 4 0 0 の 3 g を加えた他は、塗料組成物 D 1 と同様にして、塗料組成物 (D 1 - b) を得る。

<塗料組成物 (D 1 - c) >

顔料組成物 (B 1) に代えて顔料組成物 (B 1 - a) を用い、チバスペシヤルティケミカルズ社製紫外線吸収剤チヌビン 3 8 4 の 2. 0 g およびチヌ



ビン400の0.6gを加えた他は、塗料組成物D1と同様にして、塗料組成物(D1-c)を得る。

<塗料組成物(D1-d)>

顔料組成物(B1)に代えて顔料組成物(B1-a)を用い、コーティング用組成物(A1)に代えてメチルメタクリレート-ブチルメタクリレート共重合体(Aldrich社製、カタログ番号:474029、質量平均分子量:75000)のジソプロピルケトン溶液(固形分濃度6%)の10gを加えた他は、塗料組成物D1と同様にして、塗料組成物(D1-d)を得る。

[0079] <実施例>

厚さ50 $\mu$ mのPETフィルムの片面に塗料組成物(D1)、(D1-a)、(D1-b)、(D1-c)、(D1-d)、(D2)、(D3)をそれぞれ膜厚20 $\mu$ mになるように塗装し80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させる。得られた2層シートの折り曲げ性と密着性を評価し結果を表1に示す。

2層シートのフッ素塗料塗装面に100 $\mu$ mのEVAシートを重ね、150度、100g/cm<sup>2</sup>の荷重で圧着する。フッ素樹脂層とEVA層の接着性を評価し結果を表1に示す。

[0080] [評価方法]

折り曲げ性評価-1: 2層構造シートを塗装面が外側になるように直径2mmの円筒マンドレルに沿って180度折り曲げたときの塗膜の割れを確認する。割れない状態を○、割れた状態を×とする。

折り曲げ性評価-2: 2層構造シートを塗装面が外側になるように折り、50g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけて1分間置いた後、荷重を取り除き塗膜の割れを確認する。割れない状態を○、割れた状態を×とする。

密着性評価: 塗膜に幅1mm100マスの切り込みを入れ、セロファンテープを張り、はがした際の塗膜の下地への密着性を評価する。91マス以上が接着していたものを○、90~51マス接着していたものを△、50~0マス以上が接着していたものを×とする。

## [0081] [表1]

使用した塗料組成物	D1	D1-a	D1-b	D1-c	D1-d	D2	D3
折曲性評価1	○	○	○	○	○	×	○
折曲性評価2	○	○	○	○	○	×	○
密着性 (PET/含フッ素共重合体)	○	○	○	○	○	×	○
密着性 (EVA/含フッ素共重合体)	○	○	○	○	○	×	○

## [0082] [太陽電池モジュール1]

厚さ50 $\mu$ mのPETフィルムの片面にポリエステル系接着剤を介して塗料組成物(D1)、(D1-a)、(D1-b)、(D1-c)、(D1-d)、(D2)、(D3)をそれぞれ膜厚20 $\mu$ mになるように塗装し80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させる。PETフィルムの塗装膜と逆の面に、ポリエステル系接着剤を介して100 $\mu$ mのEVAシートを重ね、150度、100g/cm<sup>2</sup>の荷重で圧着しバックシートを作成する。このバックシートのEVA側に太陽電池セル、EVAシート、ガラス板を重ねた構成で太陽電池モジュールを作成する。

## [0083] [太陽電池モジュール2]

厚さ50 $\mu$ mのPETフィルムの両面にポリエステル系接着剤を介して塗料組成物(D1)、(D1-a)、(D1-b)、(D1-c)、(D1-d)、(D2)、(D3)をそれぞれ膜厚20 $\mu$ mになるように塗装し80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させる。次に塗膜を塗装した片面に、ポリエステル系接着剤を介して100 $\mu$ mのEVAシートを重ね、150度、100g/cm<sup>2</sup>の荷重で圧着しバックシートを作成する。このバックシートのEVAシート側に太陽電池セル、EVAシート、ガラス板を重ねた構成で太陽電池モジュールを作成する。

**産業上の利用可能性**

[0084] 本発明は、基材シートの少なくとも一方の側に形成された含フッ素共重合体(A)の塗膜が、ヒビ、割れ、白化、剥離の問題を起こすことのない、軽量で生産性に優れた太陽電池モジュール用バックシートを提供する。

なお、2010年4月16日に出願された日本特許出願2010-095210号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

### 符号の説明

- [0085] 1：太陽電池セル  
2：封止材層  
3：表面層  
4：基材シート  
5：塗膜  
6：金属層  
7：他の重合体層（EVA層など。）

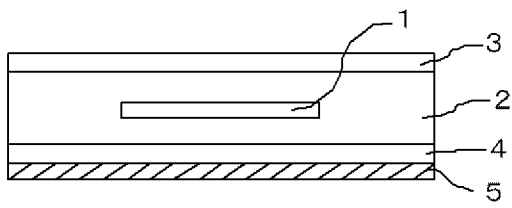
## 請求の範囲

- [請求項1] 基材シートの少なくとも一方の側に、エチレンに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とを有する含フッ素共重合体（A）と、含フッ素共重合体（A）の融点以下の温度で含フッ素共重合体（A）を溶解可能な溶媒とを含有するコーティング用組成物から形成された塗膜を有する太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項2] 前記コーティング用組成物中の含フッ素共重合体（A）が、含フッ素重合体（A）を前記溶媒に溶解させた溶液から析出させて得られたものである、請求項1に記載の太陽電池用モジュール用バックシート。
- [請求項3] 含フッ素共重合体（A）中の全繰り返し単位における、テトラフルオロエチレンおよびエチレン以外の単量体の繰り返し単位の割合が、0.1～30モル%である請求項1または2に記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項4] 含フッ素共重合体（A）が、架橋性基を有する含フッ素共重合体である請求項1～3のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項5] 前記架橋性基が、カルボキシル基、酸無水物基およびカルボン酸ハライド基からなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項4に記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項6] 前記溶媒における、下記式（1）で示されるハンセン溶解度パラメータに基づく前記含フッ素共重合体（A）に対する溶解指標（R）が25未満である請求項1～5のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- $$R = 4 \times (\delta d - 15.7)^2 + (\delta p - 5.7)^2 + (\delta h - 4.3)^2 \dots (1)$$
- （式（1）中、 $\delta d$ 、 $\delta p$ および $\delta h$ は、ハンセン溶解度パラメータ

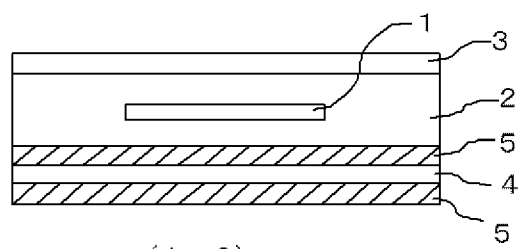
における、分散項、極性項および水素結合項をそれぞれ示し、単位は  
いずれも  $(MPa)^{1/2}$  である。) )

- [請求項7] 前記コーティング用組成物が、紫外線吸収剤を含有する請求項1～6のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項8] 前記コーティング用組成物が、顔料を含有する請求項1～6のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項9] 太陽電池セルと接する側のバックシートの最表面に、前記塗膜とは異なる重合体からなる層が設けられた請求項1～8のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項10] エチレンに基づく繰り返し単位とテトラフルオロエチレンに基づく繰り返し単位とを有する含フッ素共重合体(A)を、含フッ素共重合体(A)の融点以下の温度で含フッ素共重合体(A)を溶解可能な溶媒に溶解させたコーティング用組成物を基材シートの少なくとも一方の側に塗布した後に、溶媒を除去して塗膜を形成することを特徴とする太陽電池モジュール用バックシートの製造方法。
- [請求項11] 表面シート、太陽電池セルが樹脂で封止されてなる封止層、および、請求項1～9のいずれかに記載の太陽電池モジュール用バックシートが順に積層されてなる太陽電池モジュール。

[図1]

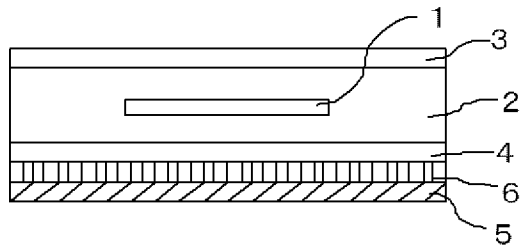


(1-1)

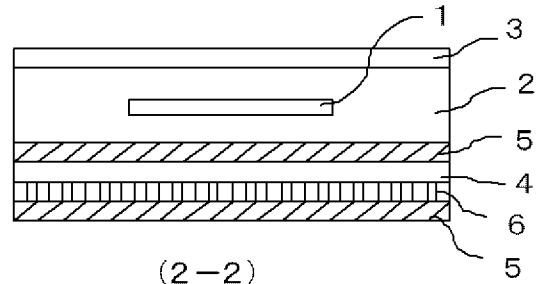


(1-2)

[図2]

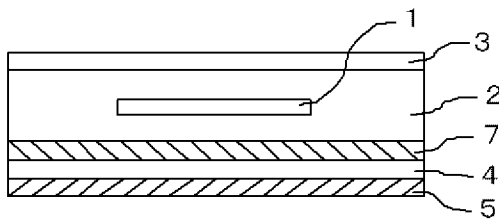


(2-1)

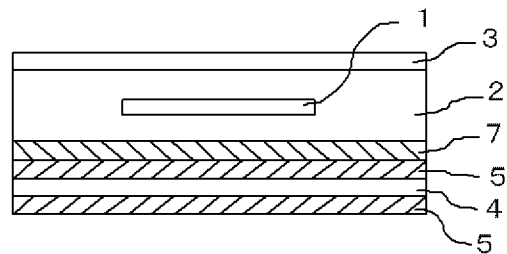


(2-2)

[図3]



(3-1)



(3-2)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059306

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01L31/042(2006.01) i, C08J7/04(2006.01) i, C09D123/08(2006.01) i, C09D127/18(2006.01) i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01L31/04-31/078, C08J7/04, C09D123/08, C09D127/18  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 1996-2011 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011  Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/157449 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 30 December 2009 (30.12.2009), paragraphs [0005], [0011] to [0064]; fig. 1 to 2 & AU 2009263416 A	1-11
Y	JP 50-138047 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 04 November 1975 (04.11.1975), entire text; all drawings (Family: none)	1-11
A	WO 2010/024349 A1 (Fujifilm Corp.), 04 March 2010 (04.03.2010), paragraphs [0012] to [0054]; fig. 1 & JP 2010-53317 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 06 July, 2011 (06.07.11)		Date of mailing of the international search report 19 July, 2011 (19.07.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer  Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059306

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-217436 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 10 August 2001 (10.08.2001), paragraph [0049]; fig. 1 (Family: none)	1-11
A	JP 2007-35694 A (Daikin Industries, Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0024] to [0067]; fig. 1 to 2 & EP 1938967 A1 & WO 2007/010706 A1 & CN 101272903 A	1-11
P, X	WO 2011/002041 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-11



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, C08J7/04(2006.01)i, C09D123/08(2006.01)i, C09D127/18(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. H01L31/04-31/078, C08J7/04, C09D123/08, C09D127/18		
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 1971-2011年 日本国実用新案登録公報 1996-2011年 日本国登録実用新案公報 1994-2011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	WO 2009/157449 A1 (旭硝子株式会社) 2009.12.30, 段落 [0005], [0011] - [0064], 第1-2図 & AU 2009263416 A	1-11
Y	JP 50-138047 A (旭硝子株式会社) 1975.11.04, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2010/024349 A1 (富士フイルム株式会社) 2010.03.04, 段落 [0012] - [0054], 第1図 & JP 2010-53317 A	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.07.2011	国際調査報告の発送日 19.07.2011	
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) 山本 元彦 電話番号 03-3581-1101 内線 3255	2K 3914

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2001-217436 A (大日本印刷株式会社) 2001.08.10, 段落【0049】, 第1図 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-35694 A (ダイキン工業株式会社) 2007.02.08, 段落【0024】 - 【0067】, 第1-2図 & EP 1938967 A1 & WO 2007/010706 A1 & CN 101272903 A	1-11
P, X	WO 2011/002041 A1 (旭硝子株式会社) 2011.01.06, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-11