



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I736722 B

(45)公告日：中華民國 110 (2021) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：106144511

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 12 月 19 日

(51)Int. Cl. : C08G63/12 (2006.01)

C08G18/42 (2006.01)

C09J175/06 (2006.01)

H01L31/048 (2014.01)

(30)優先權：2016/12/20 日本

2016-246567

2017/07/27 日本

2017-145466

(71)申請人：日商迪愛生股份有限公司(日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：水田清嗣 MIZUTA, SEIJI (JP)；松尾高年 MATSUO, TAKATOSHI (JP)；三木翔 MIKI, SHOU (JP)；中村英美 NAKAMURA, HIDEMI (JP)；海野晃生 UMINO, AKIO (JP)；三原崇 MIHARA, TAKASHI (JP)；武田美穗 TAKEDA, MIHO (JP)；神山達哉 KOUYAMA, TATSUYA (JP)；武井秀晃 TAKEI, HIDEAKI (JP)

(74)代理人：黃政誠；丁國隆

(56)參考文獻：

TW 201610058A

JP 2003-73645A

JP 2012-214558A

審查人員：趙偉志

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 52 頁

(54)名稱

聚酯多元醇、反應型接著劑、及積層體

(57)摘要

提供一種可適用作為各種基材之積層體用的接著劑，且兼具高接著性、與層合加工後之優良的外觀、抗水解性(hydrolysis resistance)、成型加工性的反應型接著劑。

一種聚酯多元醇、以包含該聚酯多元醇的多元醇組成物(A)與聚異氰酸酯組成物(B)為必要成分反應型接著劑、及在第一基材與第二基材之間積層接著劑層而成的積層體，其中前述接著劑層為前述記載之反應型接著劑；該聚酯多元醇係以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其特徵為前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，且數量平均分子量為 3000~100000 的範圍。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

聚酯多元醇、反應型接著劑、及積層體

【中文】

提供一種可適用作為各種基材之積層體用的接著劑，且兼具高接著性、與層合加工後之優良的外觀、抗水解性(hydrolysis resistance)、成型加工性的反應型接著劑。

一種聚酯多元醇、以包含該聚酯多元醇的多元醇組成物(A)與聚異氰酸酯組成物(B)為必要成分反應型接著劑、及在第一基材與第二基材之間積層接著劑層而成的積層體，其中前述接著劑層為前述記載之反應型接著劑；該聚酯多元醇係以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其特徵為前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，且數量平均分子量為 3000~100000 的範圍。

【英文】

無。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

聚酯多元醇、反應型接著劑、及積層體

【技術領域】

【0001】本發明係有關於反應型接著劑、為其之一成分的聚酯多元醇、及使用該反應型接著劑之積層體。

【先前技術】

【0002】自昔至今，各種塑膠薄膜彼此之貼合、或者將塑膠薄膜與金屬蒸鍍薄膜或金屬箔積層(層合)而成之積層體係使用在各式各樣的用途，例如食品或醫藥品、生活用品之包裝材料、或防壁材、屋頂材、太陽能電池面板材、電池用包裝材料、窗材、屋外地板材料、照明保護材料、汽車構件、招牌、貼紙等屋外產業用途、使用於射出成形同時裝飾方法等之裝飾用途等。

此等積層體係視各自用途中的要求特性，而將各種之塑膠薄膜、金屬蒸鍍薄膜或者金屬箔適宜組合，並選擇因應其要求特性的接著劑。例如，若為食品或生活用品，為了保護內容物免於各式各樣的流通、冷藏等保存或加熱殺菌等處理等的影響，而要求強度或不易破裂、耐高溫殺菌性(retort resistance)、耐熱性等機能。或者在屋外產業用途，係要求用來在露天環境下亦長期維持接著性之耐候性或抗水解性。

再者，此等積層體少以片狀流通，而係例如作成將端部熱封而成的袋狀、或者有時為了熱成形用而進一步施加成形加工，而亦有要求熱封性或成形加工性的情況。

【0003】作為使用於此種層合的接著劑，向來已知有使羥基與異氰酸酯反應之反應型接著劑(亦稱二液型接著劑)。

例如在食品用途中，已知有一種接著劑，其係含有具有2個羥基之二醇化合物(A)、與具有2個以上之異氰酸酯基之聚異氰酸酯(B)而成的接著劑，其中前述二醇化合物(A)的數量平均分子量(Mn)為400~3000的範圍，前述聚異氰酸酯(B)為三價以上之聚異氰酸酯化合物(b1)、與對聚酯二醇加成異氰酸酯化合物而得之二異氰酸酯化合物(b2)的混合物(例如參照專利文獻1)。

已知在電池用包裝材料的層合薄膜用之接著劑中，含有多元醇成分之數量平均分子量為5000以上且小於14000的聚胺基甲酸酯聚酯多元醇，且胺基甲酸酯鍵的含有率及異氰酸酯基的含有率之總和為特定範圍內的層合用接著劑其成形加工性或耐濕熱性優良(例如參照專利文獻2)。

先行技術文獻

專利文獻

【0004】

專利文獻1 日本特開2014-101422號公報

專利文獻2 日本特開2016-196580號公報

【發明內容】

發明所欲解決之課題

【0005】本發明所欲解決之課題在於提供一種可適用作為將各種之塑膠薄膜、金屬蒸鍍薄膜或者金屬箔適

宜組合而成的積層體用之接著劑，且兼具高接著性、與層合加工後之優良的外觀、或用來在露天環境下亦長期維持接著性之抗水解性、甚至成形加工性的反應型接著劑。

用以解決課題之手段

【0006】本案發明人等發現以下反應型接著劑可解決上述課題：其係使羥基與異氰酸酯反應之反應型接著劑，其中羥基成分係聚酯多元醇，該聚酯多元醇係以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其中前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，且數量平均分子量為 3000~100000 的範圍。

【0007】亦即，本發明係提供一種聚酯多元醇，其係以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其中前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，且數量平均分子量為 3000~100000 的範圍。

【0008】又，本發明係提供一種反應型接著劑，其係以包含前述記載之聚酯多元醇的多元醇組成物(A)與聚異氰酸酯組成物(B)為必要成分。

【0009】又，本發明係提供一種積層體，其係至少在第一基材與第二基材之間積層接著劑層而成的積層體，其中前述接著劑層為前述記載之反應型接著劑。

發明之效果

【0010】藉由本發明，可獲得一種具有高接著性的反應型接著劑。本發明之反應型接著劑可適用於將各種

之塑膠薄膜、金屬蒸鍍薄膜或者金屬箔適宜組合而成的積層體用之層合用接著劑，且所得的積層體係層合加工後之外觀、用來在露天環境下亦長期維持接著性之抗水解性、甚至成形加工性皆優良。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

用以實施發明之形態

【0011】

(聚酯多元醇)

本發明之聚酯多元醇係以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其特徵為前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，且數量平均分子量為 3000~100000 的範圍(以下簡稱為聚酯多元醇(A))。藉由反應型接著劑之一成分為該聚酯多元醇，可兼具用來在露天環境下亦長期維持接著性之抗水解性、與成形加工性。

【0012】本發明中作為聚酯多元醇(A)的原料所使用之具有芳環之多元酸或其衍生物，具體而言，可舉出鄰苯二甲酸、對苯二甲酸、間苯二甲酸、焦蜜石酸、苯偏三甲酸(trimellitic acid)、1,4-萘二甲酸、2,5-萘二甲酸、2,6-萘二甲酸、萘二甲酸、聯苯二甲酸、1,2-雙(苯氧基)乙烷-p,p'-二甲酸及此等二羧酸之酐或者酯形成性衍生物等。作為羧酸酐，具體而言，可舉出鄰苯二甲酸酐、2,3-萘二甲酸酐、苯偏三甲酸酐、焦蜜石酸酐等。作為

此等之甲基酯化合物，具體而言，可舉出對苯二甲酸二甲酯、2,6-萘二甲酸二甲酯等。此處所稱酸酐，係指 1 分子內具有 2 個以上之羧基的羧酸酐。此等可單獨使用或者併用二種以上來使用。

其中較佳為鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、對苯二甲酸、苯偏三甲酸及其酐或其甲基酯化合物，更佳為間苯二甲酸、對苯二甲酸、苯偏三甲酸及其酸酐或其甲基酯化合物。

【0013】本發明中作為聚酯多元醇(A)的原料所使用之多元醇，可舉出二醇或 3 官能以上之多元醇。

【0014】前述二醇可舉出例如：乙二醇、二乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,2,2-三甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-3-異丙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基 1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-雙(羥甲基)環己烷、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇等的脂肪族二醇；

【0015】聚氧乙二醇(polyoxyethylene glycol)、聚氧丙二醇等的醚二醇；

【0016】藉由前述脂肪族二醇與環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、乙基環氧丙基醚、丙基環氧丙基醚、丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚等各種含有環醚鍵之化合物的開環聚合所得的改質聚醚二醇；

【0017】藉由前述脂肪族二醇與乳酸內酯(lactanoid)、 ϵ -己內酯等各種內酯類的聚縮合反應所得的內酯系聚酯多元醇；

【0018】雙酚 A、雙酚 F 等的雙酚；

【0019】對雙酚 A、雙酚 F 等的雙酚加成環氧乙烷、環氧丙烷等所得之雙酚的環氧烷加成物(alkylene oxide)等。

【0020】前述 3 官能以上之多元醇可舉出：三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷、甘油、己三醇、新戊四醇等的脂肪族多元醇；

【0021】藉由前述脂肪族多元醇與環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃、乙基環氧丙基醚、丙基環氧丙基醚、丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、烯丙基環氧丙基醚等各種含有環醚鍵之化合物的開環聚合所得的改質聚醚多元醇；

【0022】藉由前述脂肪族多元醇與 ϵ -己內酯等各種內酯類的聚縮合反應所得的內酯系聚酯多元醇等。

【0023】於本發明中，由提升層合加工後的外觀而言，作為多元醇，較佳包含分支伸烷基二醇。

【0024】分支伸烷基二醇，具體而言為於其分子結構內具有三級碳原子或四級碳原子的伸烷基二醇，可舉出例如 1,2,2-三甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-3-異丙基-1,3-丙二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、新戊二醇、1,4-雙(羥甲基)環己烷、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇等，此等可單獨使用或者併用二種類以上。又，此等當中，尤其是由可獲得抗水解性優良的聚酯多元醇(A)之觀點來看，較佳為新戊二醇。

【0025】於本發明中，前述聚酯多元醇(A)亦可為以前述多元酸或其衍生物原料全具有芳環之多元酸或其衍生物、前述多元醇、與聚異氰酸酯為必要原料的聚酯聚胺基甲酸酯多元醇。此時所使用之聚異氰酸酯，可舉出二異氰酸酯化合物、或3官能以上之聚異氰酸酯化合物。此等聚異氰酸酯可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0026】前述二異氰酸酯化合物可舉出例如：丁烷-1,4-二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、伸苯二甲基二異氰酸酯、間四甲基伸苯二甲基二異氰酸酯等的脂肪族二異氰酸酯；

【0027】環己烷-1,4-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷(1,3-bis(isocyanatomethyl)cyclohexane)、甲基環己烷二異氰酸酯、亞異丙基二環己基-4,4'-二異氰酸酯、降莖烷二異氰酸酯等的脂環族二異氰酸酯；

【0028】1,5-伸萘基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、二烷基二苯基甲烷二異氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、甲伸苯基二異氰酸酯(tolylene diisocyanate)、伸苯二甲基二異氰酸酯、四甲基伸苯二甲基二異氰酸酯等的芳香族二異氰酸酯。

【0029】前述 3 官能以上之聚異氰酸酯化合物，可舉出例如分子內具有胺基甲酸酯鍵部位之加合物型聚異氰酸酯化合物、或分子內具有三聚異氰酸酯環結構之脲酸酯(nurate)型聚異氰酸酯化合物。

【0030】前述分子內具有胺基甲酸酯鍵部位之加合物型聚異氰酸酯化合物，例如可使二異氰酸酯化合物與多元醇反應而得。該反應所使用之二異氰酸酯化合物，可舉出例如作為前述二異氰酸酯化合物所例示的各種二異氰酸酯化合物，此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。又，該反應所使用之多元醇化合物，可舉出作為前述多元醇所例示的各種多元醇化合物、或使多元醇與多元酸反應而得的聚酯多元醇等，此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0031】前述分子內具有三聚異氰酸酯環結構之脲酸酯型聚異氰酸酯化合物，例如可使二異氰酸酯化合物與單醇(monoalcohol)及/或二醇反應而得。該反應所使用之二異氰酸酯化合物，可舉出例如作為前述二異氰酸酯化合物所例示的各種二異氰酸酯化合物，此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。又，作為該反應所使用之單醇，可舉出己醇、2-乙基己醇、辛醇、正癸醇、正十一醇、正十二醇、正十三醇、正十四醇、正十五醇、正十七醇、正十八醇、正十九醇、二十醇、5-乙基-2-壬醇、三甲基壬醇、2-己基癸醇、3,9-二乙基-6-十三醇、2-異庚基異十一醇、2-辛基十二醇、2-癸基十四醇等；作為二醇，可舉出於前述多元醇所例示的脂肪族二醇等。此等單醇或二醇可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0032】本發明之聚酯多元醇(A)的固體成分羥值，由使用於接著劑用途時的接著強度更優良，且硬化後的接著層成爲適於獲得成形性、耐熱性、耐濕熱性的交聯密度而言，較佳爲 1.0~40.0mgKOH/g 的範圍，更佳爲 1.0~30.0mgKOH/g，最佳爲 3.0~25.0mgKOH/g 的範圍。

【0033】本發明之聚酯多元醇(A)的數量平均分子量(Mn)，由使用於接著劑用途時的接著強度更優良而言，較佳爲 3000~100000 的範圍，更佳爲 3500~50000，再更佳爲 4000~20000，再更佳爲 5000~20000。數量平均分子量小於 3000 時，有層合加工後的外觀、成形加工性差的情況。

另一方面，重量平均分子量(Mw)較佳爲 5000~300000 的範圍，更佳爲 10000~200000 的範圍。

【0034】此外，於本案發明中，重量平均分子量(Mw)、數量平均分子量(Mn)爲藉由下述條件之凝膠滲透層析法(GPC)所測定的值。

【0035】

測定裝置：TOSOH 股份有限公司製 HLC-8320GPC

管柱：TOSOH 股份有限公司製 TSKgel 4000HXL、
TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

檢測器：RI(示差折射計)

數據處理：TOSOH 股份有限公司製 Multi-Station
GPC-8020modelIII

測定條件：管柱溫度 40℃
展開溶媒 四氫呋喃
流速 0.35ml/分鐘

標準：單分散聚苯乙烯

試料：以樹脂固體成分換算為 0.2 質量%的四氫呋喃溶液經微過濾器過濾者(100 μ l)

【0036】本發明之聚酯多元醇(A)的固體成分酸值不特別限定，較佳為 10.0mgKOH/g 以下。若為 5.0mgKOH/g 以下，則使用於接著劑用途時的耐濕熱性更優良而較佳。更佳為 2.0mgKOH/g 以下。最佳的是 1.8mgKOH/g 以下。視用途而定，將本發明之接著劑應用於例如後述之太陽能電池的後罩板用途時更佳為 1.6mgKOH/g 以下。此種聚酯多元醇(A)可藉由後述之製造方法獲得。下限愈少愈佳，但由反應性觀點來看，難以對聚酯多元醇(A)的全部末端導入羥基，而一部分的末端為羧基。因此，固體成分酸值實質上為 1.0mgKOH/g 以上；對具有芳環之多元酸或其衍生物使用過量的多元醇來進行反應等控制而製造時，大多為 0.5mgKOH/g 以上。

【0037】本發明之聚酯多元醇(A)的玻璃轉移溫度不特別限定，例如假設為接著劑用途時，為了抑制製造積層體時之乾式層合時的接著劑滲出，較佳為 -30℃ 以上，更佳為 -20℃ 以上，再更佳為 -10℃ 以上。又，為了抑制乾式層合時的筋痕浮起(tunneling)，較佳為 80℃ 以下，更佳為 70℃ 以下，再更佳為 55℃ 以下。

【0038】此外，本案發明中的玻璃轉移溫度係指如以下式所測定的值。

使用示差掃描熱量測定裝置(SII NanoTechnology 股份有限公司製 DSC-7000，下稱 DSC)，將 5mg 的試料在 30mL/min 的氮氣氣流下由室溫以 10°C/min 昇溫至 200°C 後，以 10°C/min 冷卻至 -80°C。再度以 10°C/min 昇溫至 150°C，測定 DSC 曲線，以將第二次昇溫步驟中所觀測到的測定結果之低溫側的基線延長至高溫側所得的直線、與由玻璃轉移之階梯狀部分的曲線之梯度達最大的點所拉出的切線之交點作為玻璃轉移點，以此時的溫度作為玻璃轉移溫度。又，在第一次昇溫中係昇溫至 200°C，惟其只要是可將聚酯多元醇(A)充分熔融的溫度即可，若 200°C 不足時則適宜調整。同樣地，冷卻溫度若 -80°C 不足時(玻璃轉移溫度更低時等)亦適宜調整。

【0039】將本發明之聚酯多元醇(A)用於接著劑用途時可提供成形性、耐熱性、及耐濕熱性優良的接著劑之理由仍不明確，惟可如下推測。亦即，藉由多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，可對聚酯多元醇中導入剛性骨架，且藉由其數量平均分子量(Mn)為 3000~100000 的範圍，而反應後的接著劑(接著層)具備高凝聚力，可耐受成形時的變形。又，可認為源自具有芳環之多元酸或其衍生物的剛性骨架有助於提升耐熱性、耐濕熱性。

【0040】作為本發明之聚酯多元醇(A)較佳的一態樣，可舉出下述聚酯多元醇(A)：為以多元酸或其衍生物

與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其中前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之二元酸或其衍生物，前述多元醇全為二元醇的聚酯多元醇(A)。

【0041】作為本發明之聚酯多元醇(A)其他較佳的一態樣，可舉出下述聚酯多元醇(A)：為以多元酸或其衍生物、多元醇與聚異氰酸酯為必要原料的聚酯聚胺基甲酸酯多元醇，其中前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之二元酸或其衍生物，前述多元醇全為二元醇，且前述聚異氰酸酯全為二異氰酸酯化合物的聚酯多元醇(A)。

【0042】藉由後述之多元醇組成物(A)包含此種全以2官能化合物為原料的直鏈狀聚酯多元醇(A)，而藉由多元醇組成物(A)與後述之聚異氰酸酯組成物(B)的反應來形成硬化塗膜時的硬化收縮變小，抑制基材間的變形。因此，後述之反應型接著劑成為接著強度優良者。

又，藉由多元醇組成物(A)包含此種聚酯多元醇(A)，而提升硬化塗膜的伸展性。因此，後述之反應型接著劑成為成形加工性特別優異者。

【0043】再者，藉由多元醇組成物(A)包含此種聚酯多元醇(A)，而黏度變得較低，塗敷適性優良，亦可將反應型接著劑適用作為如後述之無溶劑型接著劑、或者固體成分濃度高的溶劑型接著劑。

【0044】此外，本說明書中所稱「全以2官能化合物為原料」，係指實質上全部使用2官能化合物作為原料。例如以工業上所製造，於純化階段無法去除乾淨而殘留單官能之醇或3官能以上之多元醇的二元醇為原料

時，相當於上述全以 2 官能化合物為原料的直鏈狀聚酯多元醇(A)。關於二元酸或其衍生物、二異氰酸酯化合物亦同。

【0045】作為本發明之聚酯多元醇(A)其他較佳的一態樣，可舉出下述聚酯多元醇(A)：為以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，其中前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，前述多元醇包含分支伸烷基二醇，且前述多元醇 100 莫耳%中之前述分支伸烷基二醇的含量為 5 莫耳%以上 95 莫耳%以下的聚酯多元醇(A)。

【0046】作為本發明之聚酯多元醇(A)其他較佳的一態樣，可舉出下述聚酯多元醇(A)：為以多元酸或其衍生物、多元醇與聚異氰酸酯為必要原料的聚酯聚胺基甲酸酯多元醇，其中前述多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，前述多元醇包含分支伸烷基二醇，且前述多元醇 100 莫耳%中之前述分支伸烷基二醇的含量為 5 莫耳%以上 95 莫耳%以下的聚酯多元醇(A)。

【0047】藉由將分支伸烷基二醇的含量設為 5 莫耳%以上，而將本發明之聚酯多元醇(A)應用於後述之反應型接著劑時，變得更容易抑制乾式層合後在接著劑表面產生橘皮狀紋路等的外觀劣化。又，為了使流動性、對基材表面之濕潤性良好，並確保初始接著強度，較佳使用體積相對較小、於分子結構內不具有三級碳原子或四級碳原子的多元醇。由兼具優良的外觀與初始接著強度之觀點來看，分支伸烷基二醇的含量較佳限於 95 莫耳%以下。

【0048】本發明之聚酯多元醇(A)可符合上述較佳態樣中的複數種態樣。

【0049】前述具有芳環之多元酸或其衍生物與前述多元醇的反應；或者具有芳環之多元酸或其衍生物、前述多元醇與前述聚異氰酸酯的反應，只要以周知之方法進行即可。

例如，具有芳環之多元酸或其衍生物與前述多元醇的反應，可使用具有芳環之多元酸或其衍生物與多元醇、及聚合觸媒，以周知慣用之聚縮合反應(或酯化反應)來進行。又，前述具有芳環之多元酸或其衍生物、前述多元醇與前述聚異氰酸酯的反應，藉由使前述具有芳環之多元酸或其衍生物與前述多元醇以前述方法反應而成的聚酯多元醇與前述聚異氰酸酯，視需求而在周知慣用之胺基甲酸酯化觸媒的存在下進行鏈伸長反應，可獲得本發明之聚酯多元醇(A)。

【0050】具有芳環之多元酸或其衍生物與多元醇的酯化反應，更具體而言，係將具有芳環之多元酸或其衍生物、多元醇、與聚合觸媒裝入具備攪拌機、精餾設備的反應容器中，一面攪拌，一面在常壓下予以昇溫至130℃左右。其後，一面在130~260℃之範圍的反應溫度下以1小時5~10℃的比例昇溫，一面餾去生成的水。使其進行4~12小時的酯化反應後，一面由常壓緩緩地提高減壓度至1~300torr的範圍內，一面餾去剩餘的多元醇來促進反應，藉此可製造聚酯多元醇(A)。

【0051】作為用於酯化反應之聚合觸媒，較佳為包含：選自包含週期表 2 族、4 族、12 族、13 族、14 族、15 族之群組的至少 1 種金屬、或該金屬之化合物的聚合觸媒。作為包含所述金屬或其金屬化合物的聚合觸媒，可舉出 Ti、Sn、Zn、Al、Zr、Mg、Hf、Ge 等金屬、此等金屬之化合物，更具體而言為四異丙氧化鈦、四丁氧化鈦、乙醯丙酮氧鈦 (titanium oxyacetylacetonate)、辛酸錫、2-乙基己烷錫、乙醯丙酮鋅、四氯化鋇、四氯化鋇四氫呋喃錯合物、四氯化鉛、四氯化鉛四氫呋喃錯合物、氧化鋇、四乙氧基鋇 (tetraethoxygermanium) 等。

【0052】作為可用於酯化反應之聚合觸媒的市售品，較佳可舉出 Matsumoto Fine Chemical 公司製之 ORGATIX TA 系列、TC 系列、ZA 系列、ZC 系列、AL 系列、日東化成公司製之有機錫系觸媒、無機金屬觸媒、無機錫化合物。

【0053】此等聚合觸媒的用量，只要可控制酯化反應，且可獲得品質良好的聚酯多元醇(A)則不特別限制；就其一例而言，相對於多元酸或其衍生物與多元醇的合計量為 10~1000ppm，較佳為 20~800ppm。為了抑制聚酯多元醇(A)的著色，更佳為 30~500ppm。

【0054】本發明所使用之聚酯多元醇(A)，為直鏈狀聚酯多元醇(A)時，較佳的是兩末端為羥基；為具備分支結構之聚酯多元醇(A)時，較佳的是全部末端為羥基。為了獲得此種聚酯多元醇(A)，只要相對於具有芳環之多元酸或其衍生物，使用過量的多元醇來進行反應即可。相

對於 1.0 莫耳之具有芳環之多元酸或其衍生物，只要將多元醇的裝入量設為 1.0 莫耳(惟不包含 1.0 莫耳)~1.4 莫耳、更佳設為 1.0 莫耳(惟不包含 1.0 莫耳)~1.2 莫耳即可。

【0055】又，本發明所使用之聚酯聚胺基甲酸酯多元醇(A)可將以上述方法所得之聚酯多元醇(A)藉由聚異氰酸酯進行鏈伸長而得。就其具體的製造方法而言，係將聚酯多元醇(A)、聚異氰酸酯、鏈伸長觸媒、及視需求使用之聚酯多元醇(A)與聚異氰酸酯之良溶劑裝入反應容器中，以 60~90℃的反應溫度加以攪拌。進行反應至源於所用之聚異氰酸酯的異氰酸酯基變得實質上不殘留為止，而得到本發明所使用之聚酯聚胺基甲酸酯多元醇(A)。

【0056】就前述鏈伸長觸媒而言，可使用作為一般的胺基甲酸酯化觸媒所使用的周知常用觸媒。具體而言，可舉出有機錫化合物、有機羧酸錫鹽、鉛羧酸鹽、鉍羧酸鹽、鈦化合物、鋯化合物等，可單獨使用或併用來使用。就前述鏈伸長觸媒的用量而言，只要是充分促進聚酯多元醇(A)與聚異氰酸酯之反應的量即可，具體而言，相對於聚酯多元醇(A)與聚異氰酸酯的合計量，較佳為 5.0 質量%以下。為了抑制因觸媒導致之對樹脂的水解或著色，更佳為 1.0 質量以下。再者，此等鏈伸長觸媒亦可考量作為後述之聚酯多元醇(A)與異氰酸酯組成物(B)的硬化觸媒之作用而使用。

【0057】作為異氰酸酯基之殘量的確認方法，可舉出：藉由紅外吸收光譜測定，而確認有無源自異氰酸酯基之在吸收光譜的 2260cm^{-1} 附近所觀察到的吸收峰；或藉由滴定法來定量異氰酸酯基。

【0058】作為用於聚酯聚胺基甲酸酯多元醇(A)之製造的良溶劑，可舉出乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、丙二醇單甲基醚乙酸酯、甲苯、二甲苯等。可單獨使用，亦可併用二種以上。

【0059】本發明之聚酯多元醇(A)亦可於不損及本發明之效果的範圍併用其他的反應原料。

【0060】

(反應型接著劑)

本發明之反應型接著劑係以包含前述聚酯多元醇(A)的多元醇組成物(A)與聚異氰酸酯組成物(B)為必要成分。

【0061】

(聚異氰酸酯組成物(B))

本發明所使用之聚異氰酸酯組成物(B)包含異氰酸酯化合物(以下於本發明中稱為異氰酸酯化合物(B))。異氰酸酯化合物(B)只要是一分子中具有異氰酸酯基的化合物則不特別限定，可使用各種的化合物。具體而言，可使用前述之聚酯多元醇(A)的原料中所述之各種的二異氰酸酯化合物、使各種的二異氰酸酯化合物與二醇化合物反應所得之加合物改質二異氰酸酯化合物、此等之雙脲改質體、脲基甲酸酯改質體、或各種3官能以上之

聚異氰酸酯化合物。此等異氰酸酯化合物(B)可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0062】前述各種的二異氰酸酯化合物可舉出例如：丁烷-1,4-二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、2,2,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、2,4,4-三甲基六亞甲基二異氰酸酯、伸苯二甲基二異氰酸酯、間四甲基伸苯二甲基二異氰酸酯等的脂肪族二異氰酸酯化合物；

【0063】環己烷-1,4-二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、二環己基甲烷-4,4'-二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸基甲基)環己烷、甲基環己烷二異氰酸酯等的脂環族二異氰酸酯化合物；

【0064】1,5-伸萘基二異氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基二甲基甲烷二異氰酸酯、4,4'-二苯基二異氰酸酯、二烷基二苯基甲烷二異氰酸酯、四烷基二苯基甲烷二異氰酸酯、1,3-伸苯基二異氰酸酯、1,4-伸苯基二異氰酸酯、甲伸苯基二異氰酸酯等的芳香族二異氰酸酯化合物等。此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0065】作為前述加合物改質聚異氰酸酯化合物之反應原料的二醇化合物，可舉出例如乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,2,2-三甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-3-異丙基-1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、3-甲基-1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基 1,5-戊二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-雙(羥甲基)環己烷、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇等。此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0066】又，前述 3 官能以上之聚異氰酸酯化合物，只要是一分子中具有 3 個以上之異氰酸酯基的化合物則不特別限定，可使用各種的化合物。具體而言，可舉出各種的二異氰酸酯化合物之三聚異氰酸酯改質聚異氰酸酯化合物、或使各種的二異氰酸酯化合物與 3 官能以上之多元醇化合物反應所得之加合物改質聚異氰酸酯化合物、各種的二異氰酸酯化合物之雙脲改質體、各種的二異氰酸酯化合物之脲基甲酸酯改質體等。此等聚異氰酸酯化合物可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。

【0067】

(反應型接著劑 其他成分)

本發明之反應型接著劑，在不損及本發明之效果的範圍可併用其他成分。例如，多元醇組成物(A)中，較佳為除了前述聚酯多元醇(A)外亦含有聚碳酸酯多元醇化合物。此時，前述聚酯多元醇化合物與聚碳酸酯多元醇化合物的摻混比率，由成為對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，相對於兩者的合計質量，聚酯多元醇化合物較佳為 30~99.5 質量%的範圍，更佳為 60~99 質量%的範圍。

【0068】前述聚碳酸酯多元醇化合物的數量平均分子量(Mn)，由成為對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，較佳為 300~2,000 的範圍。其羥值較佳為 30~250mgKOH/g 的範圍，更佳為 40~200mgKOH/g 的範圍。又，前述聚碳酸酯多元醇化合物較佳為聚碳酸酯二醇化合物。

【0069】又，前述多元醇組成物(A)，較佳為除了前述聚酯多元醇化合物外亦含有聚氧伸烷基(polyoxyalkylene)改質多元醇化合物。此時，前述聚酯多元醇化合物與聚氧伸烷基改質多元醇化合物的摻混比率，由成為對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，相對於兩者的合計質量，聚酯多元醇化合物較佳為30~99.5質量%的範圍，更佳為60~99質量%的範圍。

【0070】前述聚氧伸烷基改質多元醇化合物的數量平均分子量(Mn)，由成為對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，較佳為300~2,000的範圍。其羥值較佳為40~250mgKOH/g的範圍，更佳為50~200mgKOH/g的範圍。又，前述聚氧伸烷基改質多元醇化合物較佳為聚氧伸烷基改質二醇化合物。

【0071】本發明所使用之前述多元醇組成物(A)，除了前述聚酯多元醇(A)外，亦可含有其他的樹脂成分。使用其他的樹脂成分時，相對於主劑的總質量，較佳以50質量%以下來使用，更佳以30質量%以下來使用。作為其他的樹脂成分的具體例，可舉出環氧樹脂。前述環氧樹脂可舉出例如：雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂等的雙酚型環氧樹脂；聯苯型環氧樹脂、四甲基聯苯型環氧樹脂等的聯苯型環氧樹脂；二環戊二烯-苯酚加成反應型環氧樹脂等。此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。此等當中，由成為對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，較佳使用雙酚型環氧樹脂。

【0072】前述環氧樹脂的數量平均分子量(Mn)，由成爲對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，較佳爲 300~2,000 的範圍。又，其環氧當量較佳爲 150~1000g/當量的範圍。

【0073】使用前述環氧樹脂時，前述聚酯多元醇(A)與環氧樹脂的摻混比率，由成爲對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的反應型接著劑而言，相對於兩者的合計質量，聚酯多元醇(A)較佳爲 30~99.5 質量%的範圍，更佳爲 60~99 質量%的範圍。

【0074】本發明所使用之前述多元醇組成物(A)亦可含有增黏劑。作爲增黏劑，可舉出例如松香系或松香酯系增黏劑、萜烯系或萜烯酚系增黏劑、飽和烴樹脂、苯并呋喃系增黏劑、苯并呋喃-茛系增黏劑、苯乙烯樹脂系增黏劑、二甲苯樹脂系增黏劑、酚樹脂系增黏劑、石油樹脂系增黏劑等。此等可各自單獨使用，亦可併用二種類以上。又，該增黏劑主要可藉由分子量而獲得具有各種軟化點者，由與構成前述多元醇組成物(A)的其他樹脂混合時的相溶性、色調或熱穩定性等之點而言，特佳爲：軟化點爲 80~160℃、較佳爲 90~110℃的松香系樹脂及其氫化衍生物。通常，相對於 100 質量份之構成前述多元醇組成物(A)之樹脂的固體成分，係以 1~30 質量份(固體成分)的範圍使用，特佳以 5~20 質量份(固體成分)的範圍使用。

【0075】作爲松香系或松香酯系，可舉出聚合松香、歧化松香(disproportionated rosin)、氫化松香、順丁烯二

酸酐化松香 (maleated rosin)、反丁烯二酸酐化松香 (fumarated rosin)、及此等之甘油酯、新戊四醇酯、甲酯、乙酯、丁酯、乙二醇酯、二乙二醇酯、三乙二醇酯等。

【0076】作為萜烯系或萜烯酚系，可舉出低聚合萜烯系、 α -蒎烯聚合物、 β -蒎烯聚合物、萜烯酚系、芳香族改質萜烯系、氫化萜烯系等。

【0077】作為石油樹脂系，可例示：由戊烯、戊二烯、異戊二烯等所得之將碳數為 5 個的石油餾分聚合而成之石油樹脂；由茚、甲基茚、乙烯基甲苯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯等所得之將碳數為 9 個的石油餾分聚合而成之石油樹脂；由前述各種單體所得之 C5-C9 共聚合石油樹脂及將此等氫化而成之石油樹脂；由環戊二烯、二環戊二烯所得之石油樹脂；以及此等石油樹脂之氫化物；將此等石油樹脂以順丁烯二酸酐、順丁烯二酸、反丁烯二酸、(甲基)丙烯酸、苯酚等改質而成之改質石油樹脂等。

【0078】作為酚樹脂系，可使用酚類與甲醛之縮合物。作為該酚類，可舉出苯酚、間甲酚、3,5-二甲酚、對烷基酚、間苯二酚等，可例示使此等酚類與甲醛以鹼觸媒進行加成反應而成之可溶酚醛樹脂、或以酸觸媒進行縮合反應而成之酚醛清漆樹脂等。又，亦可例示藉由對松香以酸觸媒加成酚並進行熱聚合而得之松香酚樹脂等。

【0079】此等當中，特佳為軟化點為 $80 \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的氫化松香系；更佳為酸值為 $2 \sim 10\text{mgKOH/g}$ 、經值為 5mgKOH/g 以下的氫化松香系。

【0080】又，本發明之多元醇組成物(A)也可含有酮樹脂。作為酮樹脂，可舉出周知慣用者，可適用甲醛樹脂、環己酮·甲醛樹脂或酮醛縮合樹脂等。

【0081】使用前述酮樹脂時，前述聚酯多元醇(A)與酮樹脂的摻混比率，由成為對各種基材的接著性高且耐濕熱性亦優良的接著劑而言，相對於兩者的合計質量，聚酯多元醇(A)較佳為30~99.5質量%的範圍，更佳為60~99質量%的範圍。

【0082】本發明之接著劑亦可含有環醯胺化合物。當本發明之接著劑含有環醯胺化合物時，可添加於多元醇組成物(A)，亦可添加於異氰酸酯組成物(B)。也可於混合多元醇組成物(A)與異氰酸酯組成物(B)時添加。

藉由併用環醯胺化合物，可使耐濕熱性更良好。作為環醯胺樹脂，可舉出 δ -戊內醯胺、 ϵ -己內醯胺、 ω -庚內醯胺(enantholactam)、 η -辛內醯胺(capryl lactam)、 β -丙內醯胺等，可單獨使用或併用二種以上。特佳使用 ϵ -己內醯胺。

【0083】使用環醯胺化合物時，其摻混量較佳為每多元醇組成物(A)與異氰酸酯組成物(B)的合計100質量份為0.1質量份以上，較佳為5質量份以下。

【0084】本發明之接著劑中，作為另一良好之態樣，可併用周知之磷酸類或其衍生物。藉此，可進一步提升接著劑的初始接著性，解決筋痕浮起等問題。

【0085】作為此處所使用之磷酸類或其衍生物，可舉出：例如次磷酸、亞磷酸、正磷酸、連二磷酸等的磷

酸類；例如偏磷酸、焦磷酸、三聚磷酸、聚磷酸、超磷酸 (ultraphosphoric acid) 等的縮合磷酸類；例如正磷酸單甲酯、正磷酸單乙酯、正磷酸單丙酯、正磷酸單丁酯、正磷酸單-2-乙基己酯、正磷酸單苯酯、亞磷酸單甲酯、亞磷酸單乙酯、亞磷酸單丙酯、亞磷酸單丁酯、亞磷酸單-2-乙基己酯、亞磷酸單苯酯、正磷酸二-2-乙基己酯、正磷酸二苯酯、亞磷酸二甲酯、亞磷酸二乙酯、亞磷酸二丙酯、亞磷酸二丁酯、亞磷酸二-2-乙基己酯、亞磷酸二苯酯等之單、二酯化物、來自縮合磷酸與醇類之單、二酯化物；例如對前述之磷酸類加成例如環氧乙烷、環氧丙烷等的環氧化合物而成者；例如對脂肪族或芳香族之二環氧丙基醚加成前述之磷酸類而得之環氧磷酸酯類等。

【0086】上述之磷酸類或其衍生物可使用一種或二種以上。作為含有其之方法，僅單純予以混入即可。

【0087】又，本發明之接著劑中，亦可使用接著促進劑。接著促進劑可舉出矽烷偶合劑、鈦酸酯系偶合劑、鋁系等的偶合劑、環氧樹脂等。

【0088】作為矽烷偶合劑，可舉出例如 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、 γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺丙基三甲基二甲氧基矽烷、N-苯基- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等的胺基矽烷； β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷 (γ -glycidoxypropyltrimethoxysilane)、 γ -環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷等的環氧矽烷；乙烯基參(β -甲

氧乙氧基)矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -甲基丙醯氧丙基三甲氧基矽烷(γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane)等的乙烯基矽烷；六甲基二矽氮烷、 γ -巰丙基三甲氧基矽烷等。

【0089】作為鈦酸酯系偶合劑，可舉出例如四異丙氧基鈦、四正丁氧基鈦、鈦酸丁酯二聚物、鈦酸四硬脂酯、乙醯丙酮鈦、乳酸鈦、四辛二醇鈦酸酯、四硬脂氧基鈦等。

【0090】又，作為鋁系偶合劑，可舉出例如乙醯烷氧基二異丙醇鋁(acetoalkoxyaluminium diisopropylate)等。

【0091】本發明之反應型接著劑中，多元醇組成物(A)與聚異氰酸酯組成物(B)的摻混比，藉由使多元醇組成物(A)所含之羥基的合計莫耳數[OH]、與聚異氰酸酯組成物(B)所含之異氰酸酯基的莫耳數[NCO]的比[NCO]/[OH]為0.5~30的範圍，而成為反應性優良的二液型接著劑。其中，[NCO]/[OH]較佳為0.8~20的範圍。

【0092】本發明之反應型接著劑可為溶劑型或無溶劑型之任一形態。此外，本發明中所稱「溶劑」，係指可溶解本發明所使用之前述多元醇組成物(A)或聚異氰酸酯組成物(B)之高溶解性的有機溶劑；所稱「無溶劑」，係指不含此等高溶解性的有機溶劑之形態，尤為不含乙酸乙酯或甲基乙基酮之形態。具體而言，可舉出例如乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸賽路蘇等的酯類、丙酮、甲基乙基酮、異丁基酮、環己酮等的酮類、四氫呋喃、二噁

烷等的醚類、甲苯、二甲苯等的芳香族烴類、二氯甲烷、氯化乙烯等的鹵化烴類、二甲基亞砷、二甲基磺醯二胺等。此等當中，通常較佳為單獨或混合使用乙酸乙酯或甲基乙基酮。

為溶劑型時，溶劑亦有在所述多元醇組成物(A)或聚異氰酸酯組成物(B)的製造時作為反應介質使用，甚而於塗裝時作為稀釋劑使用的情況。

本發明之反應型接著劑為溶劑型時，由於黏度可藉由溶劑稀釋而降低，因此，所用之前述多元醇組成物(A)或聚異氰酸酯組成物(B)即使黏度稍高亦可使用。另一方面，為無溶劑型時，在藉由加熱來降低黏度之特性上係重視為低黏度；作為降低黏度之手段，聚異氰酸酯組成物(B)通常使用將有助於黏度的芳香族濃度降低者。

【0093】本發明之反應型接著劑亦可含有紫外線吸收劑、抗氧化劑、矽系添加劑、氟系添加劑、流變控制劑、脫泡劑、抗靜電劑、防霧劑、金屬滅活劑、過氧化物分解劑、阻燃劑、防焰劑、補強劑、防鏽劑、螢光增白劑、無機系熱線吸收劑、脫水劑等的各種添加劑。

【0094】本發明之反應型接著劑可用於各式各樣物質之接著用途，作為接著對象，不僅是塑膠薄膜、金屬蒸鍍薄膜或者金屬箔，亦可適用作為紙、木材、塑膠成形品等各式各樣素材之基材的反應型接著劑。

【0095】上述各種成分，只要視接著用途或接著對象而適宜選擇即可。例如，本發明之反應型接著劑可適用作為後述之太陽能電池後罩板用接著劑。此時，藉由

併用環氧樹脂、聚碳酸酯多元醇化合物、增黏劑、環醯胺化合物，可使接著性、抗水解性更良好而較佳。

【0096】

(積層體)

本發明之積層體係至少在第一基材與第二基材之間積層接著劑層而成的積層體，且為使用以上詳述之本發明之反應型接著劑作為該接著劑層而成的積層體。具體而言，作為將至少 2 個基材接著之接著劑，只要使用本發明之接著劑即可。積層體所具有的基材可為 2 個以上；此時，係例如如第一基材/接著層/第二基材/接著層/第三基材...般，接著層亦變得增加。於本發明中，只要將本發明之反應型接著劑使用於至少一接著層即可；又，亦可使用於全部的接著層，不特別限定。

【0097】前述積層體係至少塗布於第一基材，接著對塗布面積層第二基材，並使該接著劑層硬化而得者。

具體而言，可舉出將本發明之反應型接著劑，以例如輥塗機塗敷方式塗布於第一基材，隨後，若為溶劑型則經過乾燥步驟、若為無溶劑型則不經過乾燥步驟，而貼合其他基材之方法。塗敷條件於一般的輥塗機，較佳為在加熱至 $25^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 左右的狀態下為 $500 \sim 2500\text{mPa} \cdot \text{s}$ 左右。又，塗布量較佳為 $0.5 \sim 50\text{g}/\text{m}^2$ ，更佳宜以 $1.5 \sim 20\text{g}/\text{m}^2$ 左右來使用。

【0098】使用本發明之反應型接著劑時，層合後，在常溫或加熱下，以 $6 \sim 168$ 小時使接著劑硬化，而展現實用物性。

通常，接著劑硬化溫度，一般係以 15~60 度的範圍進行。

【0099】作為前述基材，可舉出例如廣泛使用作為食品用途的聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚醯胺薄膜、聚丙烯腈薄膜、聚乙烯薄膜(LLDPE：低密度聚乙烯薄膜、HDPE：高密度聚乙烯薄膜)或聚丙烯薄膜(CPP：無延伸聚丙烯薄膜、OPP：雙軸延伸聚丙烯薄膜)等的聚烯烴薄膜、聚乙烯醇薄膜、乙烯-乙醇共聚物薄膜等。此等可施加延伸處理。作為延伸處理方法，一般係以擠出成膜法等將樹脂熔融擠出而作成片狀後，進行同時雙軸延伸或者逐次雙軸延伸。又，為逐次雙軸延伸時，一般係首先進行縱延伸處理，其次進行橫延伸。具體而言，大多採用將利用輓間之速度差的縱延伸與使用拉幅機之橫延伸加以組合的方法。再者，亦可使用對此等積層用之薄膜積層鋁、不鏽鋼等金屬、或者氧化矽或氧化鋁等金屬氧化物之蒸鍍層而成的薄膜。

【0100】又，亦可舉出廣泛使用作為產業用途之包含聚碳酸酯、聚對苯二甲酸乙二酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚苯乙烯、聚酯、聚烯烴、環氧樹脂、三聚氰胺樹脂、三乙醯基纖維素樹脂、聚乙烯醇、ABS 樹脂、降莖烯系樹脂、環烯烴系樹脂、聚醯亞胺樹脂、聚氟乙烯樹脂、聚偏二氟乙烯樹脂、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物等的薄膜。

又，除了薄膜以外，亦可使用紙、紙板、塗料紙、木材、皮革等的多孔質基材；此時，為了使接著劑滲透至基材中，需增加接著劑的塗布量。

【0101】如此所得之積層體可適用作為各式各樣的用途，例如食品或醫藥品、生活用品之包裝材料、或防壁材、屋頂材、太陽能電池面板材、電池用包裝材料、窗材、屋外地板材料、照明保護材料、汽車構件、招牌、貼紙等屋外產業用途、使用於射出成形同時裝飾方法等之裝飾用片、清洗用液態清潔劑、廚房用液態清潔劑、浴用液態清潔劑、浴用液態皂、液態洗髮精、液態護髮素等包裝材料等。

【0102】

(太陽能電池後罩板)

本發明之反應型接著劑可如上述適用作為太陽能電池後罩板接著劑，其係用於製造為太陽能電池之一構件的太陽能電池後罩板。太陽能電池一般係成為：在作為受光面側透明保護構件的玻璃基板與背面側保護構件(後罩板)之間，以EVA(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)薄膜封裝矽發電元件等的太陽能電池單元而成之構成。此等構成材料係依受光側透明保護構件、配置於表面側的片狀封裝樹脂、太陽能電池用單元、配置於背面側的片狀封裝樹脂、及後罩板之順序積層，使其加熱真空層合而成為太陽能電池模組。

【0103】後罩板係要求機械強度、耐候性、耐熱性、耐濕熱性、耐光性等特性，而經常使用將氟系樹脂薄膜與金屬箔或聚丙烯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(下稱PET薄膜)等廣用塑膠薄膜以接著劑貼合而成的積層體。此時所使用的接著劑係要求對此等各種薄膜之高接

著性、用來在露天環境下亦長期維持接著性之耐濕熱性、積層體之優良的外觀等。

【0104】本發明之太陽能電池後罩板為上述本發明之積層體之一例，包含第一基材、第二基材、及配置於第一基材與第二基材之間且用來貼合第一基材與第二基材的接著層。此接著層為上述本發明之接著劑之硬化物(反應生成物)。亦可進一步包含其他基材。當本發明之太陽能電池後罩板除了第一基材、第二基材外亦進一步包含其他基材時，第一基材或第二基材與其他基材可使用本發明之接著劑貼合，也可不是如此。

【0105】作為第一基材、第二基材、其他基材，可使用例如紙、由烯烴系樹脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS樹脂)、聚氯乙烯系樹脂、氟系樹脂、聚(甲基)丙烯酸系樹脂、碳酸酯系樹脂、聚醯胺系樹脂、聚醯亞胺系樹脂、聚苯醚系樹脂、聚苯硫醚系樹脂或聚酯系樹脂所得之合成樹脂薄膜、如銅箔、鋁箔之金屬箔等。

【0106】較佳為：第一基材與第二基材的其中一者為聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氯三氟乙烯、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物、乙烯·四氟乙烯共聚物等的氟系樹脂薄膜，且另一者為金屬箔或 PET 薄膜。為了提升基材與硬化塗膜的密接性，亦可對基材之形成硬化塗膜之一側的面進行表面處理。作為此表面處理，可舉出例如電暈處理、電漿處理、臭氧處理、火焰處理、放射線處理等。

【0107】本發明之太陽能電池後罩板係對第一基材與第二基材的其中一者塗布本發明之接著劑，接著積層另一者，並使接著劑硬化而得。當接著劑為溶劑型時，係塗布接著劑後，經過乾燥步驟再積層另一基材。為無溶劑型時不需設置乾燥步驟。

作為塗敷方法，可採用凹版塗布機方式、微凹版塗布機方式、反向塗布機(reverse coater)方式、棒塗布機方式、輥塗機方式、模塗布機方式等。

【0108】進行塗敷時，係將接著劑的黏度調整成適於塗敷的黏度。例如，使用輥塗機進行塗布時，在加熱至 $25^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 左右的狀態下，接著劑的黏度較佳為 $500 \sim 2500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。接著劑的塗布量較佳為 $5 \sim 15\text{g}/\text{m}^2$ ，更佳為 $5 \sim 10\text{g}/\text{m}^2$ 。

【0109】較佳於積層後設置老化步驟。以 $15 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 、 $6 \sim 168$ 小時左右使接著劑硬化，而展現實用物性。

【0110】為了提升後罩板與後述之封裝樹脂的接著性，亦可在太陽能電池後罩板之與封裝樹脂相接的面易接著劑塗敷、硬化而成的易接著層。或者，為了提升後罩板的耐候性，亦可在露出至外部的面設置將保護用之塗覆劑塗敷、硬化而成的塗覆層。

【0111】

(太陽能電池模組)

本發明之太陽能電池模組包含：透明保護構件、太陽能電池用單元、被覆太陽能電池用單元整面的封裝樹脂、及後罩板。

太陽能電池用單元係例如作成積體型太陽能電池元件，此元件係在基板上積層透明電極層、光半導體層及背面電極層，藉由分隔槽加以分隔，以形成複數個光電轉換單元，並將此等光電轉換單元電性串聯而成者。作為光半導體層中的光電轉換層，可使用矽或薄膜多晶矽等。再者，其係變得可由太陽能電池用單元向模組外部進行電輸出。

【0112】就作為封裝樹脂使用的樹脂而言，可使用 EVA、PVB(聚乙烯縮丁醛)、PIB(聚異丁烯)、烯烴系樹脂(尤為接枝改質聚乙烯樹脂)、離子聚合物樹脂、矽樹脂等，較佳使用 EVA。就 EVA 而言，其乙酸乙烯酯含量為 10~40 質量%，由確保太陽能電池模組的耐熱性、物理強度之觀點來看，較佳為藉由熱或者光等將 EVA 交聯而成者。

【0113】進行 EVA 的熱交聯時通常係使用有機過氧化物，且係使用在 70°C 以上的溫度下分解而產生自由基者。通常係使用半衰期 10 小時的分解溫度為 50°C 以上者，可使用 2,5-二氫過氧化-2,5-二甲基己烷(2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide)、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷-3、過氧化二(三級丁基)、三級丁基過氧化異丙苯(tert-butyl cumyl peroxide)、2,5-二甲基-2,5-二(三級丁基過氧)己烷、過氧化二異丙苯、 α,α' -雙(三級丁基過氧異丙基)苯、正丁基-4,4-雙(三級丁基過氧)戊酸酯、三級丁基過氧苯甲酸酯、過氧化苯甲醯等。

【0114】進行光硬化時係使用光敏劑，可使用為奪氫型(二分子反應型)之二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚、異丙基氧硫吡啶等；作為內部裂解型起始劑，可使用苯偶姻醚、苯甲基二甲基縮酮等；作為 α -羥基烷基苯酮(α -hydroxyalkylphenone)型，可使用2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-羥基環己基苯基酮、烷基苯基乙醛酸酯(alkyl phenyl glyoxylate)、二乙氧基苯乙酮等。再者，作為 α -胺基烷基苯酮型，亦可使用2-甲基-1-[4(甲硫基)苯基]-2-咪啉基丙烷-1、2-苯甲基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁酮-1等、或醯基磷氧化物等。

【0115】又，考量與構成太陽能電池模組之玻璃板的接著，亦摻混矽烷偶合劑，係摻混乙烯基三乙氧基矽烷、乙烯基參(β -甲氧乙氧基)矽烷、 γ -甲基丙醯氧丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、 γ -環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、 γ -環氧丙氧丙基三乙氧基矽烷、 β -(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、 γ -氯丙基甲氧基矽烷、乙烯基三氯矽烷、 γ -巰丙基三甲氧基矽烷、 γ -胺丙基三乙氧基矽烷、N- β (胺乙基)- γ -胺丙基三甲氧基矽烷等。

【0116】再者，以促進接著性及硬化為目的，有時也摻混含環氧基之化合物；作為含環氧基之化合物，也有摻混三環氧丙基參(2-羥乙基)三聚異氰酸酯、新戊二醇二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、丙烯醯基環氧丙基醚、2-乙基己基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、酚環氧丙基醚、對三級丁基苯基環氧丙基醚、己二酸二

環氧丙酯、鄰苯二甲酸二環氧丙酯、甲基丙烯酸環氧丙酯、丁基環氧丙基醚等的化合物、或含有環氧基之分子量為數百至數千的寡聚物或重量平均分子量為數千至數十萬的聚合物的情況。

【0117】以提升封裝樹脂的交聯、接著性、機械強度、耐熱性、耐濕熱性、耐候性等為目的，而添加含有丙烯醯氧基、甲基丙烯酸醯氧基或烯丙基之化合物，最一般的為(甲基)丙烯酸衍生物，例如其烷基酯或醯胺。此時，作為烷基，除了如甲基、乙基、十二基、硬脂基、月桂基等烷基外，亦可舉出環己基、四氫糠基、胺乙基、2-羥乙基、3-羥丙基、3-氯-2-羥丙基等。又，(甲基)丙烯酸與乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷、新戊四醇等多官能醇之酯亦可同樣地使用。作為醯胺，其代表例為丙烯醯胺。又，作為含有烯丙基之化合物，係摻混三聚氰酸三烯丙酯、三聚異氰酸三烯丙酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯、順丁烯二酸二烯丙酯等。

【0118】再者，亦可摻混各種用來賦予阻燃性的無機化合物、或用來賦予耐候性的紫外線吸收劑、用來防止氧化劣化的抗氧化劑。亦即，構成太陽能電池模組的EVA係為了滿足作為太陽能電池模組所要求之機能，而摻混各種添加劑而成的樹脂組成物。

【0119】作成太陽能電池模組而一體化之方法，作為其一例，可舉出真空層合方式。此方法係例如在加熱至100~150℃的真空層合裝置之加熱板上的仿真玻璃

(dummy glass)或金屬板上，依透明保護構件、透明保護構件側封裝樹脂、施有配線之太陽能電池用單元、後罩板側封裝樹脂、及後罩板之順序積層並予以靜置。其後，關閉真空層合裝置，開始減壓，保持此減壓狀態 3~10 分鐘後，自供/排氣管導入空氣，藉由壓力差而使橡膠製隔膜抵接於上述太陽能電池後罩板來進行加壓。雖隨封裝樹脂的種類而異，惟藉由保持此狀態 10~40 分鐘而完成加熱真空層合步驟。

此外，真空層合方式僅為一例，可應用周知之層合方式。

藉由使用本發明之後罩板，可提升太陽能電池模組的耐久性。

[實施例]

【0120】以下，舉出具體的合成例、實施例而更詳細地說明本發明，惟本發明不受此等實施例所限定。此外，以下各例中，「份」及「%」除非特別指明，係分別表示「質量份」及「質量%」。

【0121】

(分子量測定方法)

此外，於本案發明中，數量平均分子量(Mn)及重量平均分子量(Mw)係藉由下述條件之凝膠滲透層析法(GPC)來測定。

測定裝置：TOSOH 股份有限公司製 HLC-8320GPC

管柱：TOSOH 股份有限公司製 TSKgel 4000HXL、TSKgel 3000HXL、TSKgel 2000HXL、TSKgel 1000HXL

檢測器：RI(示差折射計)

數據處理：TOSOH 股份有限公司製 Multi-Station
GPC-8020modelII

測定條件：管柱溫度 40℃

展開溶媒 四氫呋喃

流速 0.35ml/分鐘

標準：單分散聚苯乙烯

試料：以樹脂固體成分換算為 0.2 質量%的四氫呋喃
溶液經微過濾器過濾者(100 μ l)

【0122】

(酸值測定方法)

此外，於本實施例中，酸值係以下述方法測定。

精秤試料 5.0g，添加四氫呋喃 30mL 使其溶解，使用 0.1N 氫氧化鉀溶液(醇性)進行滴定。指示劑係使用酚酞。測定結果係換算成爲了中和 1g 的試料所需之氫氧化鉀的量，單位設爲 mgKOH/g。此外，當試料含有有機溶劑時，係將藉由上述測定方法直接測定的酸值，使用溶液的不揮發分換算成固體成分酸值。

【0123】

(羥值測定方法)

此外，於本實施例中，羥值係以下述方法測定。

精秤試料 4.0g，添加包含乙酸酐/吡啶(容量比 1/19)的乙醯化劑 25mL，予以密閉而以 100℃加熱 1 小時。乙醯化後，添加離子交換水 10mL 與四氫呋喃 100mL，使用 0.5N 氫氧化鉀溶液(醇性)進行滴定。指示劑係使用酚

酞。測定結果係換算成爲了中和使 1g 的試料乙醯化時所生成的乙酸所需之氫氧化鉀的量，單位設爲 mgKOH/g。此外，當試料含有有機溶劑時，係將藉由上述測定方法直接測定的經值，使用溶液的不揮發分換算成固體成分經值。

【0124】

(玻璃轉移溫度測定法)

將 5mg 的試料，使用 DSC，在 30mL/min 的氮氣氣流下由室溫以 10°C/min 昇溫至 200°C 後，以 10°C/min 冷卻至 -80°C，再度以 10°C/min 昇溫至 150°C，測定 DSC 曲線。以在第二次昇溫步驟所觀測到的測定結果中，將低溫側的基線延長至高溫側所得的直線、與由玻璃轉移之階梯狀部分的曲線之梯度達最大的點所拉出的切線之交點作爲玻璃轉移點，以此時的溫度作爲玻璃轉移溫度。

【0125】

(製造例 1) 聚酯多元醇(A-1)的合成

對具有攪拌棒、溫度感測器、精餾管的燒瓶裝入間苯二甲酸(MITSUBISHI GAS CHEMICAL 股份有限公司製)790.8 重量份、對苯二甲酸(三井化學股份有限公司製)339.4 重量份、苯偏三甲酸酐(MITSUBISHI GAS CHEMICAL 股份有限公司製)20.0 重量份、1,6-己二醇(BASF 公司製)738.0 重量份、新戊二醇(MITSUBISHI GAS CHEMICAL 股份有限公司製)107.4 重量份及有機鈦化合物(Matsumoto Fine Chemical 股份有限公司製「ORGATIX TC-100」)4.0 重量份，一面攪拌一面使乾燥

氮氣流入燒瓶內，一面餾去生成的水一面昇溫至 240℃。其後，一面提高真空度至 30torr 一面進行酯化反應，在樹脂酸值成爲 1.50mgKOH/g 以下的時間點使反應中止。將所得的聚酯多元醇以乙酸乙酯稀釋成樹脂固體成分 58%，而得到數量平均分子量(Mn)爲 7,000、重量平均分子量(Mw)爲 23,500、樹脂羥值(固體成分換算)爲 22.4mgKOH/g、樹脂酸值(固體成分換算)爲 1.26mgKOH/g、玻璃轉移溫度(Tg)爲 2.1℃的聚酯多元醇(A-1)。

【0126】

(製造例 2) 聚酯多元醇(A-2)的合成

對具有攪拌棒、溫度感測器、冷凝器的燒瓶裝入前述聚酯多元醇(A-1)75.9 重量份、乙酸乙酯 22.9 重量份、六亞甲基二異氰酸酯(Sumika Covestro Urethane 股份有限公司製「Desmodur H」)1.1 重量份及有機錫化合物(日東化成股份有限公司製「NEOSTANN U-130」)0.01 重量份，使乾燥氮氣流入燒瓶內，一面攪拌一面加熱至 75~78℃而進行鏈伸長反應。在異氰酸酯重量%成爲 0.05%以下的時間點將反應中止，使用甲基乙基酮以成爲樹脂固體成分 35%的方式進行稀釋，而得到數量平均分子量(Mn)爲 14,500、重量平均分子量(Mw)爲 117,500、樹脂羥值(固體成分換算)爲 5.2mgKOH/g、樹脂酸值(固體成分換算)爲 1.75mgKOH/g、玻璃轉移溫度(Tg)爲 10.0℃的聚酯多元醇(A-2)。

【0127】

(製造例 3) 聚酯多元醇(A-3)的合成

對具有攪拌棒、溫度感測器、冷凝器的燒瓶裝入前述聚酯多元醇(A-1)75.4重量份、乙酸乙酯 23.2重量份、異佛爾酮二異氰酸酯(Evonic 公司製)1.4重量份及有機錫化合物 0.01重量份，使乾燥氮氣流入燒瓶內，一面攪拌一面加熱至 75~78℃而進行鏈伸長反應。在異氰酸酯重量%成爲 0.05%以下的時間點將反應中止，使用甲基乙基酮以成爲樹脂固體成分 35%的方式進行稀釋，而得到數量平均分子量(Mn)爲 13,900、重量平均分子量(Mw)爲 101,700、樹脂羥值(固體成分換算)爲 4.9mgKOH/g、樹脂酸值(固體成分換算)爲 1.57mgKOH/g、玻璃轉移溫度(Tg)爲 12.8℃的聚酯多元醇(A-3)。

【 0128 】

(製造例 4) 聚酯多元醇(A-4)的合成

對具有攪拌棒、溫度感測器、冷凝器的燒瓶裝入前述聚酯多元醇(A-1)74.9重量份、乙酸乙酯 23.4重量份、4,4-二苯基甲烷二異氰酸酯(TOSOH 股份有限公司製「Lupranate MT」)1.7重量份及有機錫化合物 0.01重量份，使乾燥氮氣流入燒瓶內，一面攪拌一面加熱至 75~78℃而進行鏈伸長反應。在異氰酸酯重量%成爲 0.05%以下的時間點將反應中止，使用甲基乙基酮以成爲樹脂固體成分 35%的方式進行稀釋，而得到數量平均分子量(Mn)爲 12,000、重量平均分子量(Mw)爲 168,900、羥值(固體成分換算)爲 6.8mgKOH/g、酸值(固體成分換算)爲 1.34mgKOH/g、玻璃轉移溫度(Tg)爲 14.9℃的聚酯多元醇(A-4)。

【 0129】

(製造例 5) 聚酯多元醇 (A-5) 的合成

對具有攪拌棒、溫度感測器、冷凝器的燒瓶裝入前述聚酯多元醇 (A-1) 75.8 重量份、乙酸乙酯 23.0 重量份、甲伸苯基二異氰酸酯 (TOSOH 股份有限公司製「COSMONATE T-80」) 1.2 重量份及有機錫化合物 0.01 重量份，使乾燥氮氣流入燒瓶內，一面攪拌一面加熱至 75 ~ 78℃ 而進行鏈伸長反應。在異氰酸酯重量 % 成爲 0.05% 以下的時間點將反應中止，使用甲基乙基酮以成爲樹脂固體成分 35% 的方式進行稀釋，而得到數量平均分子量 (Mn) 爲 8,900、重量平均分子量 (Mw) 爲 120,000、羥值 (固體成分換算) 爲 6.8mgKOH/g、酸值 (固體成分換算) 爲 1.34mgKOH/g、玻璃轉移溫度 (Tg) 爲 15.4℃ 的聚酯多元醇 (A-5)。

【 0130】

(製造例 6) 聚酯多元醇 (AH-1) 的合成

對具有攪拌棒、溫度感測器、精餾管的燒瓶裝入癸二酸 310 重量份、間苯二甲酸 420 重量份、鄰苯二甲酸酐 212 重量份、苯偏三甲酸酐 11.1 重量份、新戊二醇 610 重量份及有機鈦化合物 0.7 重量份，一面攪拌一面使乾燥氮氣流入燒瓶內，一面餾去生成的水一面昇溫至 240℃。其後，一面提高真空度至 30torr 一面進行酯化反應，在酸值成爲 2.00mgKOH/g 以下的時間點將反應中止，冷卻至 150℃ 後，使用乙酸乙酯以成爲樹脂固體成分 62.0% 的方式進行稀釋，而得到數量平均分子量 (Mn) 爲

6,000、重量平均分子量(Mw)爲 17,000、樹脂羥值(固體成分換算)爲 14.6mgKOH/g、樹脂酸值(固體成分換算)爲 1.94mgKOH/g、玻璃轉移溫度(Tg)爲 6.0°C的聚酯多元醇(AH-1)。

【0131】

(接著劑的配方 1)

依循表 1~3 所示配方，將多元醇組成物與聚異氰酸酯組成物一起混合來調製反應型接著劑。此外，表中的摻混量爲固體成分質量份。

【0132】惟，表中的[NCO]/[OH]係表示聚異氰酸酯組成物所含之異氰酸酯基的莫耳數[NCO]、與前述多元醇組成物所含之羥基的莫耳數[OH]的比[NCO]/[OH]。

【0133】

(評價方法 1)

(評價 1-1：層合外觀)

以 125 μ m 厚的 PET 薄膜(TORAY 股份有限公司製「Lumirror X10S」)爲基材，將上述之反應型接著劑塗裝成 4~6g/m²(乾燥質量)，將作爲貼合用薄膜之 30 μ m 厚的白色聚偏二氟乙烯薄膜(Arkema 公司製「Kyner」)積層，而得到評價試樣。評價試樣係以 40°C、72 小時進行老化後，供予評價。

對前述評價試樣，由白色聚偏二氟乙烯薄膜側目視評價層合外觀。

○：薄膜表面平滑

△：薄膜表面存在少許凹坑(凹陷)

×：薄膜表面存在多數凹坑(凹陷)

【0134】

(評價 1-2：接著力)

以 30 μm 厚的鋁箔 (Toyo Aluminium 股份有限公司製「1N30」) 為基材，對鋁箔的無光澤面側，將上述之反應型接著劑塗裝成 4~6 g/m^2 (乾燥質量)，將作為貼合用薄膜之 70 μm 厚的 CPP 薄膜 (TORAY ADVANCED FILM 股份有限公司製「ZK-93KM」) 積層，而得到評價試樣。評價試樣係以 40 $^{\circ}\text{C}$ 、72 小時進行老化後，供予評價。

用前述評價試樣，以拉伸試驗機 (島津製作所股份有限公司製「Auograph AGS-J」) 評價剝離速度 100 mm/min 下的強度 (N/15 mm 、180 $^{\circ}$ 剝離) 作為接著力。

【0135】

(評價 1-3：成形加工性)

以 30 μm 厚的鋁箔 (Toyo Aluminium 股份有限公司製「1N30」) 為基材，對鋁箔的無光澤面側，將上述之反應型接著劑塗裝成 4~6 g/m^2 (乾燥質量)，將作為貼合用薄膜之 25 μm 厚的延伸聚醯胺薄膜 (UNITIKA 股份有限公司製「EMBLEM ONBC」) 積層。其次，對鋁箔的光澤面亦將反應型接著劑塗裝成 4~6 g/m^2 (乾燥質量)，同樣地積層延伸聚醯胺薄膜，而得到評價試樣。評價試樣係以 40 $^{\circ}\text{C}$ 、72 小時進行老化後，切成寬 1.5 cm ×長 23 cm 的長條狀而供予評價。

將前述評價試樣，以夾頭間距離成為 10 cm 的方式保持於拉伸試驗機 (A&D 股份有限公司「Tensilon 萬能試驗機 RTG-1210」)，並以移動速度 500 mm/min 拉伸至夾頭間距離成為 12 cm ，而將評價試樣進行成形加工。

由經成形加工之評價試樣的聚醯胺薄膜側目視判定外觀。

○：薄膜表面平滑

△：薄膜表面存在斑點狀圖案、或者在評價試樣的端部產生微小龜裂

×：聚醯胺薄膜剝離、或者評價試樣破裂

【0136】

(評價 1-4：接著劑的抗水解性)

以 PTFE 薄膜(日東電工股份有限公司製「NITOFILON Films No.900UL」)為基材，以施用器(applicator)塗裝上述之反應型接著劑。使溶劑揮發後，以 40℃、72 小時進行老化，而得到評價試樣。

將評價試樣在高度加速壽命試驗裝置(ESPEC 股份有限公司製「EMS-221M」)中於 121℃、100%RH 保持 48 小時，來進行濕熱處理。

藉由下述所示方法，測定初始(老化後)及濕熱處理後之接著劑的凝膠分率，算出濕熱處理後之凝膠分率相對於初始之凝膠分率的保持率，來評價反應型接著劑的抗水解性。

【0137】

◎：保持率為 80%以上(實用上特別優良)

○：保持率為 50%以上～小於 80%(實用上優良)

△：保持率為 20%以上～小於 50%(實用範圍)

×：保持率為 0%以上～小於 20%

【0138】前述反應型接著劑的凝膠分率係藉由以下所說明的測定方法來算出。

由評價試樣採取約 0.2g 的接著劑層，置入多孔質之茶包中，而製作待測試樣。其次，測定待測試樣的質量而作為浸漬前質量。

接著，將待測試樣置入裝滿甲基乙基酮的 70ml 容器中，於 23℃ 保存 24 小時。其後，由容器中取出待測試樣，在 120℃ 的乾燥機中乾燥 1 小時而去除甲基乙基酮。其次，測定去除甲基乙基酮之待測試樣的質量而作為浸漬後質量。

其後，由下述式算出接著劑的凝膠分率。

【0139】

$$\text{凝膠分率(質量\%)} = (A - B) / (C - B) \times 100$$

【0140】(上述式中，A 為浸漬後質量，B 為茶包的質量，C 為浸漬前質量)。

【0141】將結果示於表 1～3。

【0142】表 1

表 1	實施例 1-1	實施例 1-2	實施例 1-3	實施例 1-4	實施例 1-5
聚酯多元醇 A-1	100	100	100	100	
聚酯多元醇 A-2					100
聚酯多元醇 A-3					
聚酯多元醇 A-4					
聚酯多元醇 A-5					
聚異氰酸酯 B-1	7.6	15.1	19.1		
聚異氰酸酯 B-2				10.1	25.7
[NCO]/[OH]	1.0	2.0	2.5	1.0	12.0
評價 1-1：層合外觀	○	○	○	○	○
評價 1-2：接著力	9.4	10.0	9.6	11.4	9.8
評價 1-3：成形加工性	○	○	○	○	○
評價 1-4：抗水解性	◎	◎	◎	○	△

【0143】表 2

表 2	實施例 1-6	實施例 1-7	實施例 1-8	實施例 1-9	實施例 1-10
聚酯多元醇 A-1					
聚酯多元醇 A-2	100	100			
聚酯多元醇 A-3			100		
聚酯多元醇 A-4				100	
聚酯多元醇 A-5					100
聚異氰酸酯 B-1					
聚異氰酸酯 B-2	34.3	42.9	37.9	15.6	25.0
[NCO]/[OH]	16.0	20.0	11.0	5.0	8.0
評價 1-1：層合外觀	○	○	○	○	○
評價 1-2：接著力	8.2	8.2	7.1	12.5	11.1
評價 1-3：成形加工性	○	○	○	○	○
評價 1-4：抗水解性	△	△	△	○	△

【0144】表 3

表 3	比較例 1-1	比較例 1-2	比較例 1-3	比較例 1-4	比較例 1-5
聚酯多元醇 AH-1	100	100	100	100	100
環氧樹脂 A					10.2
聚異氰酸酯 B-1	5.1	11.5	46.1		5.1
聚異氰酸酯 B-2				5.89	
[NCO]/[OH]	1.0	3.0	11.0	1.0	1.0
評價 1-1：層合外觀	△	×	×	△	×
評價 1-2：接著力	13.1	11.8	11.1	13.0	12.6
評價 1-3：成形加工性	△	△	△	△	△
評價 1-4：抗水解性	×	○	◎	×	◎

【0145】各表中的簡稱如下：

聚異氰酸酯 B-1：Sumika Covestro Urethane 股份有限公司製「Sumidur N3300」

六亞甲基二異氰酸酯之三聚異氰酸酯體

NCO 基含有率 21.8%，固體成分 100 質量%

聚異氰酸酯 B-2：Sumika Covestro Urethane 股份有限公司製「Desmodur L75」

甲伸苯基二異氰酸酯之加合物，NCO 基含有率 13%

乙酸乙酯稀釋物，固體成分 75 質量%

環氧樹脂 A：DIC 股份有限公司製「EPICLON 860-80SE」

雙酚 A 型環氧樹脂 環氧當量 250g/eq，
乙酸乙酯稀釋物，固體成分 80 質量%

【0146】其結果，顯然使用本發明之聚酯多元醇(A)的反應型接著劑係層合外觀、接著力、成形加工性、抗水解性均優良。

【0147】

(接著劑的配方 2)

使用上述合成之聚酯多元醇，如以下方式評價作為太陽能電池後罩板用接著劑之適性。

(實施例 2-1)

對 100 份的聚酯多元醇(A-1)添加 7.6 份之作為聚異氰酸酯(B-1)的脲酸酯型六亞甲基二異氰酸酯(Sumika Covestro Urethane 公司製「Sumidur N3300」)，並以不揮發分成為 35%的方式添加乙酸乙酯且充分攪拌，而製作太陽能電池後罩板用接著劑。

【0148】

(實施例 2-2)~(實施例 2-4)

以表 4 所記載之配方，與實施例 2-1 同樣地進行，製作太陽能電池後罩板用接著劑。

(比較例 2-1)

以表 5 所記載之配方，與實施例 2-1 同樣地進行，製作太陽能電池後罩板用接著劑。

此外，表中的摻混量為固體成分質量比。

【0149】

(評價方法 2)

(評價 2-1：層合外觀)

以 125 μm 厚的 PET 薄膜(TORAY 股份有限公司製「Lumirror X10S」)為基材，對 PET 薄膜，將上述之太陽能電池後罩板用接著劑塗裝成 10g/m²(乾燥質量)並使溶劑揮發後，將作為貼合用薄膜之 30 μm 厚的白色聚偏二氟乙烯薄膜(Arkema 公司製「Kyner」)積層。其後，以 40℃、72 小時進行老化，而得到評價試樣。

對前述評價試樣，由白色聚偏二氟乙烯薄膜側目視評價層合外觀。

【0150】

○：薄膜表面平滑

△：薄膜表面存在少許凹坑(凹陷)

×：薄膜表面存在多數凹坑(凹陷)

【0151】

(評價 2-2：接著力)

以 125 μm 厚的 PET 薄膜(TORAY 股份有限公司製「Lumirror X10S」)為基材，對 PET 薄膜，將上述之太陽能電池後罩板用接著劑塗裝成 10g/m²(乾燥質量)並使溶劑揮發後，將作為貼合用薄膜之 30 μm 厚的白色聚偏二氟乙烯薄膜(Arkema 公司製「Kyner」)積層。其後，以 40℃、72 小時進行老化，而得到評價試樣。

將評價試樣以拉伸試驗機(島津製作所股份有限公司製「Autograph AGS-J」)評價剝離速度 100mm/min 下的強度(N/15mm、180°剝離)作為接著力。測定初始(老化

後)的接著力及在高度加速壽命試驗裝置(ESPEC 股份有限公司製「EMS-221M」)中於 121℃、100%RH 保持 48 小時進行濕熱處理後的接著力。

【0152】

(評價 2-3：接著劑的抗水解性)

以 PTFE 薄膜(日東電工股份有限公司製「NITOFILON Films No.900UL」)為基材，以施用器塗裝上述之太陽能電池後罩板用接著劑。使溶劑揮發後，以 40℃、72 小時進行老化，而得到評價試樣。

將評價試樣在上述高度加速壽命試驗裝置中於 121℃、100%RH 保持 48 小時，來進行濕熱處理。

藉由下述所示方法，測定初始(老化後)及濕熱處理後之接著劑的凝膠分率，算出濕熱處理後之凝膠分率相對於初始之凝膠分率的保持率，來評價太陽能電池後罩板用接著劑的抗水解性。

【0153】

- ◎：保持率為 80%以上(實用上特別優良)
- ：保持率為 50%以上～小於 80%(實用上優良)
- △：保持率為 20%以上～小於 50%(實用範圍)
- ×：保持率為 0%以上～小於 20%

【0154】上述之太陽能電池後罩板用接著劑的凝膠分率係藉由以下所說明的測定方法來算出。由評價試樣採取約 0.2g 的接著劑層，置入多孔質茶包中，而製作待測試樣。其次，測定待測試樣的質量而作為浸漬前質量。接著，將待測試樣置入裝滿甲基乙基酮的 70ml 容器中，

於 23℃ 保存 24 小時。其後，由容器中取出待測試樣，在 120℃ 的乾燥機中乾燥 1 小時而去除甲基乙基酮。其次，測定去除甲基乙基酮之待測試樣的質量而作為浸漬後質量。其後，由下述式算出接著劑的凝膠分率。

【 0155 】

$$\text{凝膠分率(質量\%)} = (A - B) / (C - B) \times 100$$

(上述式中，A 為浸漬後質量，B 為茶包的質量，C 為浸漬前質量)。

【 0156 】 將結果示於表 4、表 5。

【 0157 】 表 4

	實施例 2-1	實施例 2-2	實施例 2-3	實施例 2-4
聚酯多元醇 A-1	100	100	100	100
聚異氰酸酯 B-1	7.6	11.4	15.1	19.1
[NCO] / [OH]	1.0	1.5	2	2.5
評價 2-1：層合外觀	○	○	○	○
評價 2-2：接著力	初始	6.9	6.9	6.4
	121℃、100% 48 小時後	5.0	4.2	3.6
評價 2-3：抗水解性	◎	◎	◎	◎

【 0158 】 表 5

	比較例 2-1
聚酯多元醇 AH-1	100
聚異氰酸酯 B-1	5.1
[NCO] / [OH]	1.0
評價 2-1：層合外觀	△
評價 2-2：接著力	初始
	121℃、100% 48 小時後
評價 2-3：抗水解性	×

【 0159 】 由實施例、比較例可知，本發明之太陽能電池後罩板用接著劑係層合外觀、接著力、抗水解性優良。

【 符號說明 】

無。

申請專利範圍

1. 一種反應型接著劑，其特徵為以包含聚酯多元醇與增黏劑的多元醇組成物(A)與聚異氰酸酯組成物(B)為必要成分，其中該聚酯多元醇係以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇，該多元酸或其衍生物原料全為具有芳環之多元酸或其衍生物，且數量平均分子量為 3000~100000 的範圍，玻璃轉移溫度為超過 -10℃ 且 55℃ 以下。
2. 如請求項 1 之反應型接著劑，其中該多元醇原料係包含分支伸烷基二醇。
3. 如請求項 1 之反應型接著劑，其中該聚酯多元醇係以多元酸或其衍生物、多元醇與聚異氰酸酯為必要原料。
4. 如請求項 1 之反應型接著劑，其中該聚酯多元醇為以多元酸或其衍生物與多元醇為必要原料的聚酯多元醇與聚異氰酸酯之反應生成物。
5. 如請求項 1 至 4 中任一項所記載之反應型接著劑，其係太陽能電池後罩板用。
6. 一種積層體，其係至少在第一基材與第二基材之間積層接著劑層而成的積層體，其特徵為該接著劑層為如請求項 1 至 4 中任一項所記載之反應型接著劑。
7. 一種太陽能電池後罩板，其特徵為包含如請求項 6 之積層體。
8. 一種太陽能電池模組，其係將如請求項 7 之太陽能電池後罩板與太陽能電池單元經由封裝材貼合而成。