



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201239057 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：101104898 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 15 日
(51)Int. Cl. : C09J175/14 (2006.01) C09J7/02 (2006.01)
C08G18/32 (2006.01) C08G18/72 (2006.01)
H01L31/02 (2006.01)
(30)優先權：2011/02/16 日本 2011-030369
(71)申請人：東洋油墨 S C 控股股份有限公司 (日本) TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：齋藤瑛 SAITO, AKIRA (JP) ; 前田諭志 MAEDA, SATOSHI (JP) ; 吉川猛
YOSHIKAWA, TAKESHI (JP) ; 梅澤三雄 UMEZAWA, MITSUO (JP)
(74)代理人：詹銘文；葉璟宗
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片

ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATING SHEET AND BACK PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR CELL

(57)摘要

提供一種接著劑組成物，其於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)，丙烯酸多元醇(A)之數量平均分子量為 10,000~100,000，且羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度(Tg)超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自丙烯酸多元醇(A)之羥基與源自聚異氰酸酯(B)之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201239057 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：101104898 (22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 02 月 15 日

(51)Int. Cl. : **C09J175/14 (2006.01)** **C09J7/02 (2006.01)**
 C08G18/32 (2006.01) **C08G18/72 (2006.01)**
 H01L31/02 (2006.01)

(30)優先權：2011/02/16 日本 2011-030369

(71)申請人：東洋油墨 S C 控股股份有限公司 (日本) TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：齋藤瑛 SAITO, AKIRA (JP) ; 前田諭志 MAEDA, SATOSHI (JP) ; 吉川猛
 YOSHIKAWA, TAKESHI (JP) ; 梅澤三雄 UMEZAWA, MITSUO (JP)

(74)代理人：詹銘文 ; 葉璟宗

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：4 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片

ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATING SHEET AND BACK PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR CELL

(57)摘要

提供一種接著劑組成物，其於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多元醇(A)與聚異氰酸酯(B)，丙烯酸多元醇(A)之數量平均分子量為 10,000~100,000，且羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度(Tg)超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自丙烯酸多元醇(A)之羥基與源自聚異氰酸酯(B)之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片。

【先前技術】

近年來，以面向室外產業用途的例如屏障材料、屋頂材料、太陽電池面板材料、窗戶材料、室外地板材料、照明保護材料、汽車部件、招牌、標籤等中所使用的多層（複合）膜等為首的多層（複合）積層體得到實用化。多層積層體可藉由對金屬系原材料或塑膠系原材料等進行積層（層壓）而獲得。金屬系原材料可列舉鋁或銅、鋼板等金屬箔、金屬板、金屬蒸鍍膜等。塑膠系原材料可列舉聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、氟樹脂、丙烯酸系樹脂等之塑膠膜、塑膠片、塑膠板，於表面形成有二氧化矽蒸鍍膜等無機氧化物層的塑膠膜等。金屬系原材料或塑膠系原材料之接合中所使用的接著劑於先前已知有聚環氧系接著劑、及聚胺基甲酸酯系接著劑。

於專利文獻 1 中記載了一種太陽電池背面密封用片材，其包含以聚胺基甲酸酯系接著劑將至少 2 層以上基材貼合而成的積層體。更詳細而言，記載了滿足如下條件、且含有具有耐水解性之接著劑的聚胺基甲酸酯系接著劑：
條件 1：在作為利用加壓蒸汽之促進評價裝置的高加速溫度濕度未飽和蒸汽應力測試（HAST）室中，於 105°C、1.05 atm 下保存 168 小時後的層壓強度至少為 1 N/15 mm 以

上；條件 2：在作為利用加壓蒸汽之促進評價裝置的 HAST 室中，於 105°C、1.05 atm 下保持 168 小時後，並不產生伴隨著脫層（delamination）的基材間的隆起。具體而言，提出了分別相對於多元醇 A～多元醇 F 這 6 種類型的多元醇而組合有交聯劑的多種聚胺基甲酸酯系接著劑。（參照專利文獻 1 之申請專利範圍第 2 項～第 11 項）。

於專利文獻 2 中記載了一種太陽電池模組用後片，其包含以丙烯酸系接著劑將至少 2 個基材貼合而成的積層體。更詳細而言，提出了一種丙烯酸系接著劑作為具有耐水解性、耐絕緣性、及水分阻障性之丙烯酸系接著劑，所述丙烯酸系接著劑含有使含有通式 (I) 所表示之單體的單體成分聚合而成的丙烯酸系聚合物（參照專利文獻 2 之申請專利範圍第 2 項）。



於式中， R^1 表示氫原子或甲基，Z 表示碳數為 4～25 之烴基。

另外，至於成為優先權之基礎的先前申請後所公開的專利文獻，於專利文獻 3、專利文獻 4 中記載了一種適合如下用途之接著劑組成物：於對塑膠膜之未經處理之面與其他基材進行接著之片材中使用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]國際公開 2007-148754 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2009-246360 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-105819 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2011-111519 號公報

為了在室外的嚴酷條件下經過長時間地穩定地維持接著劑，重要的是接著強度即使隨時間經過亦穩定。於最近，盛行開發如專利文獻 3 或專利文獻 4 所示那樣可將未進行表面處理之聚酯膜等的塑膠之未經處理之面與其他基材良好地接著的接著劑。由於未進行表面處理而可實現製造步驟之縮短化，因此可降低成本。然而，於其另一方面而言，亦運用了自先前所運用的表面處理技術，對於使接著劑組成物本來的性能進一步提高、且協同地具有更優異之接著特性的接著劑組成物的需求亦變高。

【發明內容】

本發明是鑒於上述背景而成的，其目的在於提供一種積層片用接著劑組成物以及太陽電池用背面保護片，所述積層片用接著劑組成物於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層的層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。

本發明者等人為了解決上述課題而進行了銳意研究，結果發現可藉由以下所示之積層片用接著劑組成物而解決上述課題，從而完成本發明。

亦即，本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多

元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，所述丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000~100,000，羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，且玻璃轉移溫度 (T_g) 超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自所述丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自所述聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。

所述聚異氰酸酯 (B) 之較佳例可列舉包含由脂環族二異氰酸酯或脂肪族二異氰酸酯所衍生之聚異氰酸酯之例子。

上述態樣之積層片用接著劑組成物於包含 2 層以上片狀部件的太陽電池用背面保護片之製造中使用，適用於如下之用途中：形成用以將所述片狀部件彼此接合的接著劑層的至少一部分。

而且，本發明之太陽電池用背面保護片包含：由上述態樣之積層片用接著劑組成物而形成的接著劑層；介隔所述接著劑層而積層的 2 個以上的片狀部件。

[發明的效果]

根據本發明可獲得如下的優異效果：可提供一種積層片用接著劑組成物以及太陽電池用背面保護片，所述積層片用接著劑組成物於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層的層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。

【實施方式】

以下對本發明之實施形態加以詳細說明。另外，只要符合本發明的宗旨，其他實施形態亦可屬於本發明之範疇。而且，於本說明書中，「任意之數 A~任意之數 B」的記載是表示數 A 及大於數 A 之範圍，且為數 B 及小於數 B 的範圍。而且，於本說明書及申請專利範圍中所記載之「(甲基)丙烯酸醯」之記載包含換稱為「丙烯酸醯」之化合物及換稱為「甲基丙烯酸醯」之化合物的任意者。而且，於「(甲基)丙烯酸基」及「(甲基)丙烯酸酯」中亦同樣地定義。

< 丙烯酸多元醇 (A) >

丙烯酸多元醇 (A) 可較佳地使用含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體與不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體之共聚物。含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體是於 1 分子中含有 1 個(甲基)丙烯酸醯基與 1 個以上羥基之單體。較佳例可列舉藉由 2 元醇與(甲基)丙烯酸之反應而所得之單(甲基)丙烯酸酯單體、 ϵ -己內酯改質(甲基)丙烯酸系單體等。

若丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為同種程度，則自提高接著力之方面考慮，與單(甲基)丙烯酸酯單體之共聚無關之部分、亦即經由酯鍵而與(甲基)丙烯酸部分鍵結之部分(烷基或烯基等部分。以下稱為「側鏈部分」)之碳數較佳的是 1~17，更佳的是 1~9，進一步更佳的是 1~3。所述側鏈部分於共聚後形成丙烯酸多元醇 (A) 之側鏈。單(甲基)丙烯酸酯單體之所述側鏈部分之碳數一般情況下是 1~30 左右，但如果丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為同等程度，則所述側鏈部分越短，丙烯酸多元

醇 (A) 之主鏈越相對性變長。其結果，硬化後之接著層的機械性質 (具體而言為伸長率) 提高，接著力提高。

由 2 元醇所得之單(甲基)丙烯酸酯單體例如可列舉(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單(甲基)丙烯酸酯等。

另外，如(甲基)丙烯酸-2,3-二羥基丙酯等這樣的由 3 元以上之醇而所得之單(甲基)丙烯酸酯單體亦可用作含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體。

不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體可適宜選擇自先前以來所公知之自由基聚合性單體而使用。適宜的例子例如可列舉以(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯單體為代表之長鏈(甲基)丙烯酸系單體、及丙烯腈等。

另外，除了上述含有羥基之(甲基)丙烯酸酯單體與不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體之外，還可以共聚其他單體，例如：(甲基)丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐等含有羧基之單體或其酸酐，或者苯乙烯等乙烯系單體等。另外，含有羥基之(甲基)丙烯酸酯單體、不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體可分別獨立地使用 1 種化合物，亦可將 2 種以上化合物組合使用。關於使用其他單體之情形亦同樣。

於本發明中，丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量必須為 10,000~100,000。進一步而言，較佳的是 10,000

~70,000，更佳的是 25,000~50,000。

使用本發明之積層片用接著劑組成物(以下亦稱為「接著劑組成物」)將 2 個以上片狀部件積層而成的積層片、例如太陽電池用背面保護片例如可經過如下之步驟而獲得。於其中一個片狀部件之接合面塗佈接著劑組成物而使其乾燥。其次，將其他片狀部件重疊於接著劑層上，藉由於 40°C~60°C 之環境下保存 2 日~1 星期左右之被稱為「老化」之步驟，進行接著劑層之硬化而獲得積層片。

於丙烯酸多元醇之數量平均分子量不足 10,000 之情形時，存在老化步驟前之接著劑層之凝聚力不足之傾向，且存在老化步驟前之接著力變小之虞。在工業性生產之情形時，捲繞為輓狀之狀態的積層體在通常情況下使捲芯為上下垂直方向而進行老化。若老化步驟前之接著力小，則於正在進行老化時捲繞容易散開，並不適於工業性生產。而且，若不足 10,000，則存在老化步驟後之凝聚力不足之傾向，伴隨於此而存在耐濕熱性變低、產生脫層等之虞。

而且，若丙烯酸多元醇之數量平均分子量超過 100,000，則存在接著劑之黏度變高，於塗佈性方面產生問題，對片狀部件之濕潤性降低之傾向，其結果存在老化步驟前之接著力變小之虞。雖然初始接著力由於老化而與老化前相比而言變大，但存在由於其後之耐濕熱性試驗而緩緩降低，於經過 3000 小時後低於使用下限之虞。

另外，本發明中之數量平均分子量是藉由凝膠滲透層析儀(GPC)而求出，進行聚苯乙烯換算之值。更具體而

言，本發明中之數量平均分子量是表示藉由後述之實例中所記載之測定方法而求出之值。而且，關於玻璃轉移溫度、NCO/OH 當量比，亦同樣地表示藉由後述之實例中所記載之方法而求出之值。

丙烯酸多元醇(A)之羥值由含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體之含量而決定，於本發明中羥值必須為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g。進一步而言，更佳的是 4 mgKOH/g~40 mgKOH/g。若不足 1 mgKOH/g，則存在與異氰酸酯硬化劑之交聯降低之傾向，且存在耐濕熱性降低之虞。而且，若超過 100 mgKOH/g，則存在雖然可表現出老化前之接著力，但於老化後交聯密度變高之傾向，且存在無法表現出充分之接著力，於其後之耐濕熱性試驗中接著力進一步降低之虞。

而且，於本發明中，丙烯酸多元醇(A)之玻璃轉移點(Tg)由於後述之理由而必須超過 10°C 且為 50°C 以下。進一步而言，更佳的是超過 10°C 且為 30°C 以下。

<聚異氰酸酯(B)>

聚異氰酸酯(B)例如為由周知之二異氰酸酯所衍生之化合物，可無限制地利用公知之化合物。例如可列舉：由 2,4-甲苯二異氰酸酯(別名：2,4-TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯(別名：2,6-TDI)、二甲苯二異氰酸酯(別名：XDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯(別名：MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯(別名：HDI)、雙(4-異氰酸酯環己基)甲烷、或氫化二苯基甲烷二異氰酸

酯等二異氰酸酯所衍生之化合物，亦即所述二異氰酸酯之氰酯體、三羥甲基丙烷加合物體、縮二脲型、具有異氰酸酯殘基之預聚物（由二異氰酸酯與多元醇所得之低聚合物）、具有異氰酸酯殘基之脲二酮體、脲基甲酸酯體、或該些化合物之複合物、及嵌段異氰酸酯。聚異氰酸酯（B）可單獨使用單一之化合物或者將 2 種以上組合使用。

自交聯後之硬化塗膜之黏彈性之觀點考慮，聚異氰酸酯（B）較佳的是使用由脂環族二異氰酸酯、或脂肪族二異氰酸酯而衍生之聚異氰酸酯。更詳細而言，脂環族二異氰酸酯可列舉異佛爾酮二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯等。而且，脂肪族二異氰酸酯可列舉六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯等。而且可列舉：作為前述之脂環族二異氰酸酯及脂肪族二異氰酸酯化合物之衍生物的二異氰酸酯之氰酯體、三羥甲基丙烷加合物體、縮二脲型、具有異氰酸酯殘基之預聚物（由二異氰酸酯與多元醇所得之低聚合物）、具有異氰酸酯殘基之脲二酮體、脲基甲酸酯體、或該些之複合物等。

而且，於重視硬化速度快慢之情形時，較佳的是使用如二甲苯二異氰酸酯（別名：XDI）這樣的雖然具有芳香環，但於 NCO 與芳香環之間具有伸烷基的異氰酸酯。若硬化速度快，則於可縮短老化時間之方面而言較佳。

而且，聚異氰酸酯（B）中之異氰酸酯基濃度較佳的是 5 wt%~30 wt%。另外，聚異氰酸酯（B）中之異氰酸酯基濃度可藉由滴定法而求出。滴定藉由正丁基胺/鹽酸滴

定法而進行評價。具體而言，使試樣溶解於乾燥甲苯中後，添加過剩之二正丁基胺(dibutylamine)溶液而使其反應，藉由鹽酸而反滴定剩餘之二正丁基胺，將滴定曲線上之反曲點作為終點，根據直至終點之滴定量而算出異氰酸酯基含有率。

聚異氰酸酯(B)之使用量可由源自丙烯酸多元醇(A)之羥基與源自聚異氰酸酯(B)之異氰酸酯基之NCO/OH當量比而決定，將NCO/OH當量比設為0.1~10。更佳的是NCO/OH當量比為0.5~6。若不足0.1，則存在於暴露在室內外後接著力降低之傾向。而且，若超過10，則存在於初始之老化後的接著力降低之傾向。NCO/OH當量比可使用以下之數學式(1)而求出。

NCO/OH 比=聚異酸酯必需量(重量份)×(561/OH值)×(NCO%/(42×100))×(100/多元醇量(固形物重量)) 數學式(1)

本發明者等人查明：藉由滿足以下之所有條件，可獲得令人驚訝之優異特性的積層片用接著劑組成物。亦即，查明藉由滿足如下之所有條件，可提供一種接著劑組成物(所述接著劑組成物於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜之表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，可製造太陽電池用背面保護片)：使用上述之具有(i)特定範圍之數量平均分子量、(ii)特定範圍之羥值、(iii)特定範圍之玻璃轉移溫度(Tg)的丙烯酸多元醇(A)，進一步將(iv)源自

丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 設定為前述之特定範圍。以下，對其理由加以說明。

與積層表面未經處理之塑膠膜之情形相比而言，於積層以電暈放電等對表面進行處理的塑膠膜之情形時，要求製造步驟增加部分之附加價值。於接著力中，要求與積層表面未經處理之塑膠膜之情形相比而言更高的接著力。

若丙烯酸多元醇之 Tg 過低，則老化前之接著劑層之硬化尚不充分，因此由接著劑組成物所形成之接著劑層柔軟。而且，由於其柔軟程度而可於片狀部件間表現出某種程度的接著力。然而，於老化後，即使接著劑層充分硬化，亦由於作為原料之丙烯酸多元醇之 Tg 低而存在接著劑層之凝聚力不足變明顯，變得難以確保大的接著力之傾向。另外，若將積層體長時間地置於高溫高濕度下，則存在如下之傾向：由於接著劑層之凝聚力不足的原因而造成接著力緩緩降低。

另一方面，若丙烯酸多元醇之 Tg 過高，則存在對基材之濕潤性不足的傾向。雖然老化後之接著力與老化前相比而言多少有所變大，但交聯後之硬化接著劑層過於變硬，因此存在老化步驟後之接著力惡化之傾向。

於本發明中，進行研究而得知獲得上述優異效果之理由是由於：將丙烯酸多元醇之 Tg 設為並不過低且不過高之溫度範圍（具體而言為超過 10°C 且為 50°C 以下），於其基礎上進一步設為特定之羥值、特定之 NCO/OH 當量比、

及特定之數量平均分子量之範圍，藉此而協同地激發分子運動級別的丙烯酸多元醇之運動的活躍程度，從而使對接著對象之濕潤性與錨固性提高。特別是進行研究而得知藉由將 NCO/OH 當量比控制為 0.1~10 之範圍、特別是 0.5~6 之範圍，可實現適度之交聯度之平衡且於老化步驟後顯示出高的接著力。而且，令人驚訝地發現即使於老化前亦表現出高的接著力。另外發現：於老化步驟後，於置於高溫高濕度下之後亦可維持高的接著力。

於使用金屬箔、金屬板、或金屬蒸鍍膜等為基材之情形時，自使接著強度提高之觀點考慮，較佳的是本發明之積層片用接著劑組成物含有矽烷偶合劑。

矽烷偶合劑並非限定於以下者，例如可列舉乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基乙氧基矽烷、及乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷類；γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、及 γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷等(甲基)丙烯醯氧基矽烷類；β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)甲基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)甲基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、及 γ-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷等環氧基矽烷類；N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-β(胺基乙基)γ-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-γ-胺

基丙基三甲氧基矽烷、及 N-苯基- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷等胺基矽烷類；以及 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、及 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷等含硫矽烷類等。該些化合物可分別單獨使用或者將 2 種以上任意組合而使用。

矽烷偶合劑之添加量相對於丙烯酸多元醇 (A) 100 重量份而言較佳的是 0.1 重量份~5 重量份，更佳的是 1 重量份~3 重量份。若不足 0.1 重量份，則由於添加矽烷偶合劑而帶來之對金屬箔之接著強度提高的效果差；即使添加超過 5 重量份，亦存在未發現其以上之性能提高之情況。

本發明之積層片用接著劑組成物可為於使用時將主劑與硬化劑加以混合的所謂 2 液混合型接著劑，亦可為預先將主劑與硬化劑加以混合的 1 液型接著劑。另外，本發明之丙烯酸多元醇 (A) 或聚異氰酸酯 (B) 亦可各自獨立地使用多種。另外，本發明以外的其他主劑或硬化劑亦可各自獨立地使用一種或多種。通常情況下，主劑包括丙烯酸多元醇 (A)、矽烷偶合劑、有機溶劑、其他添加劑，硬化劑包括聚異氰酸酯 (B)、有機溶劑、其他添加劑。

作為其他添加劑，可於在不脫離本發明之主旨之範圍內，於本發明之積層片用接著劑中調配增黏劑、反應促進劑、均化劑、磷系或酚系之抗氧化劑、紫外線穩定劑、金屬減活劑、阻燃劑、塑化劑、有機顏料、無機顏料等各種添加劑。

於使用金屬層（金屬箔、金屬板等）作為片狀部件之

情形時，為了使本發明之積層片用接著劑組成物之金屬密接提高，可添加磷酸系化合物，例如磷酸、偏磷酸、焦磷酸、亞磷酸或該些酸之酯等。

而且，本發明之積層片用接著劑組成物除了作為用以製造太陽電池用背面保護片之接著劑而較佳地使用以外，亦可作為太陽電池積層片用增黏塗層劑而使用。於此情形時，較佳的是放入防結塊劑。

另外，可於不脫離本發明之主旨之範圍內無限制地調配作為接著劑用途而公知之添加劑。例如可使用反應促進劑。具體而言可列舉二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、二馬來酸二丁基錫等金屬系觸媒；1,8-二氮雜-雙環(5,4,0)十一碳烯-7、1,5-二氮雜雙環(4,3,0)壬烯-5、6-二丁基胺基-1,8-二氮雜雙環(5,4,0)十一碳烯-7 等三級胺；如三乙醇胺這樣的反應性三級胺等。反應促進劑可使用 1 種或 2 種以上之反應促進劑。

另外，為了使層壓外觀提高，亦可於主劑中調配公知之均化劑或消泡劑。

均化劑例如可列舉聚醚改質聚二甲基矽氧烷、聚酯改質聚二甲基矽氧烷、芳烷基改質聚甲基烷基矽氧烷、聚酯改質含羥基聚二甲基矽氧烷、聚醚酯改質含羥基聚二甲基矽氧烷、丙烯酸系共聚物、甲基丙烯醯基系共聚物、聚醚改質聚甲基烷基矽氧烷、丙烯酸烷基酯共聚物、甲基丙烯酸烷基酯共聚物、卵磷脂、或該些之混合物等公知之均化劑。

消泡劑可列舉矽酮樹脂、矽酮溶液、烷基乙烯基醚與丙烯酸烷基酯與甲基丙烯酸烷基酯之共聚物、或該些之混合物等公知之消泡劑。於添加均化劑、消泡劑之情形時，各自獨立地可使用 1 種化合物亦可將 2 種以上化合物任意地組合而使用。

而且，作為本發明中所使用之公知的添加劑，為了進一步抑制由於太陽等之紫外線所造成之接著劑隨時間經過之黃化、由於太陽熱等熱所造成之接著劑隨時間經過之黃化，可於主劑中調配公知之磷系或酚系之抗氧化劑、紫外線穩定劑、金屬減活劑。該些添加劑可單獨使用，亦可將 2 種以上任意組合而使用。本發明中所使用之磷系或酚系之抗氧化劑、紫外線穩定劑、金屬減活劑相對於丙烯酸多元醇 (A) 之固形物 100 重量份而言較佳的是 0.05 重量份～5 重量份之範圍，更佳的是 0.1 重量份～1 重量份。若添加量不足 0.05 重量，則存在無法獲得充分之黃化抑制效果之虞；若多於 5 重量份，則存在使接著劑之接著力大程度地惡化之虞。

作為硬化劑，除了上述聚異氰酸酯 (B) 以外，可以在不阻礙本發明之效果的範圍內任意地包含周知之噁唑啉化合物 (例如 2,5-二甲基-2-噁唑啉、或 2,2-(1,4-伸丁基)-雙(2-噁唑啉)) 或醯肼化合物 (例如間苯二甲酸二醯肼、癸二酸二醯肼、或己二酸二醯肼) 等。

本發明中所使用之溶劑，例如可列舉乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸賽路蘇等酯類；丙酮、丁酮、異丁基酮、甲基

異丁基酮、環己酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷等醚類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等鹵代烴類；二甲基亞砷、二甲基磺醯胺等。該些溶劑可單獨使用，亦可將2種以上任意組合而使用。

本發明之接著劑之不揮發成份（固形物）較佳的是10 wt%~50 wt%之範圍。本接著劑可使用如上述所例示之溶劑而進行固形物之調整。

其次，對製造使用本發明之積層片用接著劑組成物而成的太陽電池用背面保護片之方法、及太陽電池用背面保護片之一例加以說明。太陽電池用背面保護片之製造方法或構成並不限定於以下之例，可根據目的或需要而採用各種各樣之製造方法或構成。

作為太陽電池模組，單純的太陽電池模組具有在作為太陽電池元件之太陽電池單元的兩個面順次積層有填充劑、玻璃板的構成形態。玻璃板之透明性、耐候性、耐擦傷性優異，因此現在亦一般用作太陽之受光面側的密封片。然而，於無需透明性之非受光面側，自成本或安全性、加工性之方面考慮，由各公司開發玻璃板以外之太陽電池用背面保護片，該些太陽電池用背面保護片正在取代玻璃板。

太陽電池用背面保護片存在有積層有如下者之太陽電池用背面保護片：聚酯膜等塑膠膜、於聚酯膜等上設有金屬氧化物或非金屬氧化物之蒸鍍層的附有金屬層之塑膠膜、鋁箔等金屬箔、附有氮化矽層之塑膠膜等。所積層之

各片狀部件間可使用本發明之積層片用接著劑組成物而進行接合。多層構成之太陽電池用背面保護片可藉由該多層結構而賦予各種性能。例如可藉由使用聚酯膜而賦予絕緣性，藉由使用氟系膜而賦予耐候性，使用鋁箔而賦予水蒸氣阻障性。至於使用何種太陽電池用背面保護片，可根據使用太陽電池模組之產品、用途而適宜選擇。

塑膠膜例如可列舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸萘二酯等之聚酯系樹脂膜，聚乙烯系樹脂膜，聚丙烯系樹脂膜，聚氯乙炔系樹脂膜，聚碳酸酯系樹脂膜，聚矽系樹脂膜，聚(甲基)丙烯酸系樹脂膜，聚氯乙炔、聚偏二氯乙烯、聚氯三氯乙烯、聚乙烯四氯乙烯、聚四氯乙烯、四氯乙烯全氟烷基乙烯醚共聚物、四氯乙烯-六氟丙烯共聚物等之氟系樹脂膜等。

可使用將該些塑膠膜作為支撐體並塗佈丙烯酸系、氟系塗料而成之膜，或者藉由共擠出而積層聚偏二氯乙烯或丙烯酸系樹脂等而成的多層膜等。另外，亦可使用介隔胺基甲酸酯系接著劑層等積層多個上述塑膠膜而成之片狀部件。

上述塑膠膜可適宜使用藉由對表面進行如下處理而製成易接著面之塑膠膜：電暈放電、電漿處理、火焰處理等物理性處理，以酸或鹼等對膜表面進行改質的化學性處理，於膜表面附以微細之凹凸，使其成為所謂之褶皺狀態的褪光加工等等。當然，亦可將本發明之積層片用接著劑組成物適用於表面未經處理之原材料中。

金屬箔可列舉鋁箔或銅箔。作為所蒸鍍之金屬氧化物或非金屬無機氧化物例如可使用矽、鋁、鎂、鈣、鉀、錫、鈉、硼、鈦、鉛、銦、釷等之氧化物

該些中較佳的是為了滿足作為太陽電池模組而使用時之耐候性、水蒸氣透過性、電氣絕緣性、機械特性、封裝作業性等性能，積層有對溫度具有耐受性之聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸萘二酯等聚酯系樹脂膜、聚碳酸酯系樹脂膜而成的太陽電池用背面保護片；為了防止太陽電池單元由於水之影響而造成的輸出降低，較佳的是積層有具有水蒸氣阻障性之蒸鍍有金屬氧化物或非金屬無機氧化物之塑膠膜或鋁箔等金屬箔而成的太陽電池用背面保護片；為了防止由於光劣化所產生之外觀不良；較佳的是積層有耐候性良好之氟系樹脂膜而成的太陽電池用背面保護片。

而且，太陽電池用背面保護片為了保護太陽電池模組免受由於電壓施加所造成之破損，根據太陽電池單元之發電容量，多採用藉由要求部分放電電壓為 700 V 或 1000 V 之耐受性的電氣絕緣性或者包含發泡層而使部分放電電壓提高之構成。作為使部分放電電壓提高的方法的電氣絕緣性，依存於膜或發泡層之厚度，因此存在膜或發泡層成為壓膜之傾向。於最近，多採用使用 100 μm ~300 μm 左右者之構成。

接著劑層之形成例如是在其中一個塑膠膜等之片狀部件之單面上塗佈接著劑組成物，使溶劑揮發後，與另一個

層壓基材貼合，於常溫或加溫下使其硬化而獲得。或者可藉由如下方式而製造：於任意一個片狀部件上塗佈接著劑組成物而進行加熱硬化，形成接著劑層，形成接著劑層後，塗佈其他之片狀部件形成用塗液，藉由熱或活性能量線而形成其他片狀部件。作為將接著劑組成物塗佈於片狀部件上之裝置，可列舉缺角輪塗佈機 (comma coater)、乾式貼合機、刀輥塗佈機、模塗機、輥塗機、棒式塗佈機、凹版輥式塗佈機、反向輥塗機、刮刀塗佈機 (blade coater)、凹板印刷塗佈機、微型凹板塗佈機等。於層壓基材表面所塗佈之接著劑量以乾燥換算計而言，較佳的是 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 左右。更佳的是 $1 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 左右。作為層壓基材，可根據用途而以任意數選擇任意基材，於設為 3 層以上之多層構成時，可於各層之貼合之全部或一部分中使用本發明之接著劑組成物。

作為片狀部件形成用塗液，可列舉可於塑膠膜之形成中使用的聚酯系樹脂溶液、聚乙烯系樹脂溶液、聚丙烯系樹脂溶液、聚氯乙烯系樹脂溶液、聚碳酸酯系樹脂溶液、聚矽系樹脂溶液、聚(甲基)丙烯酸系樹脂溶液、氟系樹脂溶液等作為較佳例。

可考慮作為太陽電池用背面保護片而要求的性能、價格、生產性等，選擇各種製造方法或者進一步將該些方法加以組合。

《實例》

以下，藉由實例對本發明加以更詳細之說明，但以下

之實例並不對本發明之權利範圍作任何限制。另外，實例中之各評價依照下述方法而進行。另外，於實例中，份表示重量份，%表示 wt%，羥值表示 mgKOH/g。數量平均分子量、玻璃轉移溫度、羥值可藉由如下方式而求出。

<數量平均分子量>

數量平均分子量之測定使用東曹公司製造之 GPC (凝膠滲透層析儀)「HPC-8020」，溶劑使用四氫呋喃。數量平均分子量可藉由標準聚苯乙烯換算而求出。

<玻璃轉移溫度 (Tg) >

玻璃轉移溫度 (Tg) 之測定可使用精工電子股份有限公司製造之 DSC「RDC220」而進行。於鋁鍋中量取約 10 mg 之藉由下述手法而合成之聚碳酸酯胺基甲酸酯多元醇 A-1 ~ 聚碳酸酯胺基甲酸酯多元醇 A-14 溶液乾燥而成之試樣，裝置於 DSC 裝置中而以液氮冷卻至 -100°C 後，根據以 10°C/min 進行升溫而所得之 DSC 圖而求出玻璃轉移溫度。

<羥值>

羥值可藉由如下方式而求出：將約 2 g 之試樣溶解於約 10 ml 之吡啶中之後，加入預先調整之乙酸酐/吡啶之體積比為 15/85 的混合溶液 5 ml，放置 20 小時。其後，加入水 1 ml 與乙醇 10 ml，藉由 0.1 N 之氫氧化鉀 (乙醇溶液) 進行滴定而求出。指示劑使用酚酞。

<丙烯酸多元醇 (A) 之製造>

(合成例 A-1) 於具有冷凝器、氮氣導入管、滴液漏斗、及溫度計之 4 口燒瓶中裝入乙酸乙酯 100 重量份，升

溫至 80°C 後藉由滴液漏斗以 2 小時滴加將丙烯酸丁酯 42.7 重量份、甲基丙烯酸乙酯 55.5 重量份、丙烯酸-2-羥基乙酯 1.8 重量份、及偶氮雙異丁基腈 2.0 重量份預先預先混合而成之單體液體。其後使其反應 1 小時，其次加入偶氮雙異丁基腈 0.2 重量份使其反應 1 小時，進行如上之步驟直至單體之轉化率成為 98% 以上，然後加以冷卻。繼而，加入乙酸乙酯而獲得固形物為 50% 之溶液。

(合成例 A-2~合成例 A-18) 藉由聚合起始劑偶氮雙異丁基腈之添加量而調節分子量，除此以外與合成例 1 同樣地進行而獲得表 1 中所示之合成例 A-2~合成例 A-18 之丙烯酸多元醇。

另外，關於合成例 A-15，是於專利文獻 2 中作為合成例 1 而表示之組成的丙烯酸多元醇。另外，表 1 中之簡稱如下所述。

BA：丙烯酸丁酯、EMA：甲基丙烯酸乙酯、EA：丙烯酸乙酯、St：苯乙烯、CHMA：甲基丙烯酸環己酯、2EHA：丙烯酸-2-乙基己酯、HEA：丙烯酸-2-羥基乙酯、4HBA：丙烯酸-4-羥基丁酯

[表 1]

	單體組成								數量平均分子 子量	Tg (°C)	羥值 (mgKOH/g)
	BA	EMA	EA	St	CHMA	2EHA	HEA	4HBA			
A-1	42.7	55.5					1.8		10000	15	8.6
A-2	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-3	42.7	55.5					1.8		60000	15	8.6
A-4	31.2	67.0					1.8		35000	30	8.6
A-5	20.2	78.0					1.8		35000	45	8.6
A-6	43.0	56.1					0.9		35000	15	4.3
A-7	41.4	55.0					3.6		35000	15	17.2
A-8	39.5	53.3					7.2		35000	15	34.4
A-9	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-10	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-11	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-12	42.3	45.5		10.0				2.2	35000	15	8.6
A-13		48.0	50.2				1.8		35000	15	8.6
A-14	68.0	20.0		10.0			2.0		50000	-20	9.6
A-15		70.0			10.0	10.0	10.0		25000	55	8.6
A-16	42.7	55.5					1.8		6000	15	8.6
A-17	42.7	55.5					1.8		120000	15	8.6
A-18	19.5	63.5					23.0		35000	15	110.0

< 接著劑組成物之調配例 >

(實例 1~實例 13、比較例 1~比較例 6) 相對於以固形物換算計而言為 100 重量份之作為主劑的丙烯酸多元醇 (A)，以表 2 中所示之調配比而調配作為硬化劑之聚異氰酸酯 (B)，且調配作為添加劑之含有縮水甘油基之矽烷偶合劑 (「KBM-403」信越化學公司製造) 3.0 重量份、及二月桂酸二辛基錫 (「NEOSTANN U-810」、日東化成公司製造) 0.01 重量份，進一步以乙酸乙酯將固形物調整為 30%。

[表 2]

	丙烯酸多元醇 (A)				聚異氰酸酯 (B)		
		數量平均分子量	Tg (°C)	羥值 (mgKOH/g)	種類	NCO/OH 比	調配比
實例 1	A-1	10000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 2	A-2	35000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 3	A-3	60000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 4	A-4	35000	30	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 5	A-5	35000	45	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 6	A-6	35000	15	4.3	硬化劑 B	2.0	3.4
實例 7	A-7	35000	15	17.2	硬化劑 B	2.0	13.4
實例 8	A-8	35000	15	34.4	硬化劑 B	2.0	26.8
實例 9	A-9	35000	15	8.6	硬化劑 B	1.2	4.0
實例 10	A-10	35000	15	8.6	硬化劑 B	4.0	13.4
實例 11	A-11	35000	15	8.6	硬化劑 C	2.0	10.7
實例 12	A-12	35000	15	8.6	硬化劑 C	2.0	10.7
實例 13	A-13	35000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
比較例 1	A-14	50000	-20	9.6	硬化劑 D	4.5	15.0
比較例 2	A-15	25000	55	48.3	硬化劑 E	0.5	8.0
比較例 3	A-16	6000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
比較例 4	A-17	120000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
比較例 5	A-18	35000	15	110.0	硬化劑 A	0.5	32.7
比較例 6	A-2	35000	15	8.6	硬化劑 A	12.0	61.3

*1 調配比=主劑：硬化劑（固形物比）

*2 相對於 (A) 100 重量份(不揮發成份) 而言，調配 KBM-403 (矽烷偶合劑) 3.0 重量份。

*3 相對於 (A) 100 重量份(不揮發成份) 而言，調配 U-810 0.01 重量份作為反應促進劑。

*4 硬化劑 A：Takenate D-160N (三井化學公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之 TMP 加合物改質物)

硬化劑 B：Takenate D-178N (三井化學公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之脲基甲酸酯改質物)

硬化劑 C：異佛爾酮二異氰酸酯之異氰尿酸酯改質物)

硬化劑 D：Sumidur N3300 (Sumika Bayer Urethane 公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯改質物)

硬化劑 E：Sumidur N3200 (Sumika Bayer Urethane 公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之縮二脲改質物)

<積層膜 1 之製作例>

使用實例 1~實例 13、及比較例 1~比較例 6 之各接著劑組成物，以乾燥塗佈量成為 $4 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 之量而藉由乾式貼合機將接著劑組成物塗佈於聚酯膜[東麗公司製造、Lumirror X-10S、厚度為 $50 \mu\text{m}$]之電暈處理面。繼而，

使溶劑揮發後，層壓於另 1 枚聚酯膜[東麗公司製造、Lumirror X-10S、厚度為 50 μm]之電暈處理面上。其後，於 40°C 下進行 3 天之硬化處理（老化），由此使接著劑硬化而製作積層膜 1。

<積層膜 2 之製作例>

使用實例 1~實例 4、及比較例 2、比較例 3 之接著劑組成物，依照前述積層膜 1 之製作法，製作成為[電暈處理聚酯膜/接著劑層/鋁箔]之構成的積層膜 2。

<積層膜 3 之製作例>

使用實例 1~實例 4、及比較例 2、比較例 3 之接著劑組成物，依照前述積層膜 1 之製作法，製作以二氧化矽蒸鍍聚酯膜之蒸鍍層與接著劑層相接之方式而成為[電暈處理聚酯膜/接著劑層/二氧化矽蒸鍍聚酯膜]之構成的積層膜 3。

於表 2、表 3 中表示實例 1~實例 13、比較例 1~比較例 6 中之主劑與硬化劑之組合，以及積層膜 1 之初始接著力與於 85°C、濕度 85%之環境下暴露 1000 小時、2000 小時、及 3000 小時後之接著力。

而且，於表 4、表 5 中表示使用實例 1~實例 4、比較例 2、比較例 3 之積層膜 2、積層膜 3 之初始接著力與於 85°C、濕度 85%之環境下暴露 1000 小時、2000 小時、及 3000 小時後之接著力。以下對具體之評價方法加以說明。

<老化前、老化後之接著力試驗>

將老化前及老化後之所述積層膜 1、積層膜 2、積層膜

3 分別切斷為 200 mm×15 mm 之大小，於 25°C、濕度 65% 之環境下靜置 6 小時後，依據 ASTM-D1876-61 之試驗法而使用拉伸試驗機，於 25°C、濕度 65% 之環境下，以負載速度為 300 mm/min 而進行 T 型剝離試驗。以 5 個試片的平均值表示 PET 膜/PET 膜間、PET 膜/鋁箔間、PET 膜/二氧化矽蒸鍍聚酯膜間之剝離強度 (N/15 mm 寬)。

<耐濕熱性試驗後之接著力試驗>

將老化後之所述積層體分別切斷為 200 mm×15 mm 之大小，於 85°C、濕度 85% 之環境下靜置 1000 小時、2000 小時、3000 小時。其後，於 25°C、濕度 65% 之環境下靜置 6 小時後，依據 ASTM-D1876-61 之試驗法而使用拉伸試驗機，於 25°C、濕度 65% 之環境下，以負載速度為 300 mm/min 而進行 T 型剝離試驗。以 5 個試片的平均值表示 PET 膜/PET 膜間、PET 膜/鋁箔間、PET 膜/二氧化矽蒸鍍聚酯膜間之剝離強度 (N/15 mm 寬)。

<評價基準>

[老化前之接著力試驗]

◎於實用上優異：3 N/15 mm 以上

○實用區域：2 N/15 mm～3 N/15 mm

△實用下限：1 N/15 mm～2 N/15 mm

×不能實用：不足 1 N/15 mm

[老化後之試驗、耐濕熱性試驗後之接著力試驗]

◎於實用上優異：5 N/15 mm 以上

○實用區域：4 N/15 mm～5 N/15 mm

△實用下限：2 N/15 mm～4 N/15 mm

×不能實用：不足 2 N/15 mm

[表 3]

	接著力				耐濕熱性試驗					
	老化前後之接著強度 (N/15 mm)				85°C、85%RH 之隨時間經過後之接著強度 (N/15 mm)					
	老化前	於 40°C 下	老化 3 天後		1000 小時後		2000 小時後		3000 小時後	
實例 1	2.4	○	4.6	○	4.7	○	4.4	○	4.0	△
實例 2	3.3	◎	6.2	◎	6.3	◎	6.1	◎	6.0	◎
實例 3	2.2	○	5.6	◎	5.4	◎	5.5	◎	5.3	◎
實例 4	2.8	○	6.1	◎	6.3	◎	6.2	◎	6.0	◎
實例 5	1.8	△	4.7	○	4.9	○	4.9	○	4.6	○
實例 6	3.1	◎	5.2	◎	5.4	◎	4.6	○	4.2	○
實例 7	3.4	◎	5.5	◎	5.1	◎	4.5	○	4.1	○
實例 8	3.2	◎	4.7	○	4.7	○	4.2	○	3.7	△
實例 9	3.5	◎	4.5	○	4.6	○	4.2	○	3.8	△
實例 10	3.3	◎	5.9	◎	6.0	◎	4.9	○	4.7	○
實例 11	3.1	◎	4.2	○	4.3	○	4.1	○	3.4	△
實例 12	3.1	◎	4.6	○	4.6	○	4.3	○	3.2	△
實例 13	2.8	◎	6.3	◎	6.3	◎	6.0	◎	5.9	◎
比較例 1	3.2	◎	3.9	△	3.4	△	3.1	△	2.9	△
比較例 2	0.1	×	1.2	×	0.9	×	0.7	×	0.3	×
比較例 3	0.3	×	3.1	△	2.8	△	2.2	×	1.4	×
比較例 4	0.5	×	3.7	△	3.8	△	3.2	△	3.1	△
比較例 5	4.5	◎	1.9	×	1.5	×	0.5	×	0.1	×
比較例 6	於調製接著劑時產生凝膠物，因此未實施塗佈									

[表 4]

	鋁箔/經處理之聚酯膜									
	接著力				耐濕熱性試驗					
	老化前後之接著強度 (N/15 mm)				85°C、85%RH 之隨時間經過後之接著強度 (N/15 mm)					
	老化前	於 40°C 下	老化 3 天後		1000 小時後		2000 小時後		3000 小時後	
實例 1	2.1	○	4.4	○	4.8	○	3.9	△	3.7	△
實例 2	3.2	◎	5.7	◎	5.4	◎	5.1	◎	4.6	○
實例 3	2.3	○	4.7	○	4.3	○	4.2	○	4.1	○
實例 4	2.5	○	4.5	○	5.1	◎	4.7	○	4.2	○
比較例 2	0.6	×	2.5	△	2.7	△	2.3	×	1.4	×
比較例 3	0.8	×	2.8	△	2.9	△	2.3	△	1.5	×

[表 5]

	矽蒸鍍聚酯膜/經處理之聚酯膜									
	接著力				耐濕熱性試驗					
	老化前後之接著強度(N/15 mm)				85°C、85%RH 之隨時間經過後之接著強度(N/15 mm)					
	老化前	於 40°C 下老化 3 天後			1000 小時後		2000 小時後		3000 小時後	
實例 1	2.6	○	4.8	○	4.8	○	3.5	△	3.1	△
實例 2	3.8	○	5.2	◎	4.9	○	4.7	○	3.9	△
實例 3	2.4	○	5.5	◎	4.8	○	4.3	○	3.6	△
實例 4	2.7	○	5.2	◎	4.5	○	4.3	○	4.1	○
比較例 2	0.6	×	3.1	△	2.5	△	1.9	×	0.9	×
比較例 3	0.3	×	2.5	△	2.3	△	2.1	△	1.9	×

如表 3 所示可知獲得如下之結果：實例之接著劑組成物於老化前、老化後這兩者中接著力均優異。而且，可知於耐濕熱性試驗後亦獲得優異之接著力。可經長時間而維持接著強度，因此實例之接著劑組成物於面向室外用途之長期耐濕熱性方面而言特別適宜。

於 JIS C 8917（結晶系太陽電池模組之環境試驗方法及耐久試驗方法）中，將於 85°C、濕度 85% 下耐久 1000 小時規定為耐濕性試驗 B-2，已知為特別嚴酷之試驗方法。於本實例中，表現出於超過 1000 小時，經過 3000 小時之長時間後亦可維持接著強度之特性，可以說本發明之接著劑組成物具有充分之長期耐濕熱性。

太陽電池用背面保護片於此種長期耐濕熱試驗中保持充分的層間接著強度（層壓強度），於片材層間並不產生脫層，因此可有助於太陽電池元件之保護、發電效率之維持，進一步可有助於太陽電池之壽命延長。太陽電池之壽命延長與太陽電池系統之普及相關，自確保化石燃料以外之能量的觀點考慮，亦有助於環境保護。

本發明之接著劑組成物可作為面向建築物等室外產業用途之多層積層材料（屏障材料、外牆材料、屏障劑、屋頂材料、太陽電池面板材料（太陽電池用背面保護片、太陽電池表面保護片）、窗戶材料、室外地板材料、證明保護材料、汽車部件等）用接著劑而提供強的接著強度。而且，可抑制於室外暴露時由於水解等所造成之接著強度隨時間經過而降低，可經長時間地維持強的接著強度。

比較例 1 是丙烯酸多元醇（A）之玻璃轉移溫度為 -20°C ，低於 10°C 之例子。評價之結果是獲得即使於表面處理聚酯膜之情形時，亦僅僅表現出 3 (N/15 mm) 左右之接著力的結果。

比較例 2 是丙烯酸多元醇（A）之玻璃轉移溫度為 55°C ，高於 50°C 之例子。評價之結果是獲得基本上沒有對基材之濕潤性，因此初始之接著力極其小，且於耐濕熱性試驗中進一步降低之結果。

比較例 3 是丙烯酸多元醇（A）之數量平均分子量為 6,000，不足 10,000 之例子。可知評價之結果是老化步驟前之接著劑之凝聚力不足，老化步驟前之接著力極小。於工業性生產之情形時，捲繞為輻狀之狀態的積層體使捲芯為上下垂直方向而進行老化。若老化步驟前之接著力極小，則於老化時捲繞容易散開，並不適於工業性生產。

比較例 4 是丙烯酸多元醇（A）之數量平均分子量為 120,000，大於 100,000 之例子。可知評價之結果是對 PET 膜之濕潤性不足，無法於老化前獲得充分之接著力。與比

較例 3 同樣的是在老化時捲繞容易散開，並不適於工業性生產。而且，於耐濕熱性試驗後，並未發現耐濕熱性試驗之接著力降低，但由於接著力本來就低，因此可知比實例差。

比較例 5 是丙烯酸多元醇 (A) 之 OH 值為 110.0，大於 100 之例子。可知評價之結果是交聯變得過剩從而成為非常硬的硬化塗膜，接著性差。

比較例 6 是聚異氰酸酯 (B) 之調配量為 $\text{NCO/OH}=12$ 之例子。可知評價之結果是於塗佈之前進行與丙烯酸多元醇 (A) 之反應，產生凝膠物，因此無法進行塗佈。

本申請案主張於 2011 年 2 月 16 號向日本智慧財產局提出申請之日本專利申請案第 2011-030369 號的優先權，該專利申請案所揭露之內容系完整結合於本說明書中。

[產業上之可利用性]

本發明之積層片用接著劑組成物是用以接合同一或不同原材料之被黏著體者，例如可於塑膠系原材料與金屬系原材料之多層積層體之接合中適宜地使用。當然，亦適於塑膠系原材料彼此、金屬系原材料彼此之接合。本發明之積層片用接著劑組成物即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力。因此，作為面向建築物等室外產業用途之多層積層材料（屏障材料、外牆材料、屋頂材料、太陽電池面板材料（太陽電池用背面保護片、太陽電池表面保護片）、窗戶材料、室外地板材料、照明保護材料、汽車部件等）用接著劑而言適宜。可經長時間地隨時間經過地維

持接著強度，因此特別適於強烈要求環境耐受性之用途、例如太陽電池用背面保護片之形成。而且，亦適於太陽電池用表面保護片之形成。而且，本發明之積層片用接著劑組成物於特別是於包含塑膠膜之表面處理層的層間顯示出高的接著力，亦可適宜地適用於表面未經處理之原材料(亦包含表面未經處理之塑膠膜)中。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101/04898

※申請日：101.2.15

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片

ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATING
SHEET AND BACK PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR
CELL

二、中文發明摘要：

提供一種接著劑組成物，其於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000~100,000，且羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度 (Tg) 超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition for fabricating a back

protective sheet of solar cell is provided. The adhesive composition provides high adhesion between various sheet-like portions, especially between layers including surface treatment layer of plastic film, and the high adhesion can be maintained even when the adhesive composition is exposed to an environment of high temperature and high humidity. The adhesive composition for a laminating sheet of this invention includes an acrylic polyol (A) and a polyisocyanate (B), wherein a number average molecular weight of the acrylic polyol (A) is 10,000 to 100,000, a hydroxyl value is 1 to 100 mgKOH/g, and a glass transition temperature (T_g) is more than 10°C and no more than 50°C. Further, an equivalent ratio NCO/OH of a hydroxyl group from the acrylic polyol (A) and an isocyanate group from the polyisocyanate (B) is 0.1 to 10.

七、申請專利範圍：

1. 一種積層片用接著劑組成物，包括丙烯酸多元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，

所述丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000 ~ 100,000，且羥值為 1 mgKOH/g ~ 100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度 (T_g) 超過 10°C 且為 50°C 以下，

源自所述丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自所述聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1 ~ 10。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之積層片用接著劑組成物，其中，

所述聚異氰酸酯 (B) 包含由脂環族二異氰酸酯或脂肪族二異氰酸酯衍生的聚異氰酸酯。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層片用接著劑組成物，其中，

其於包含 2 層以上片狀部件的太陽電池用背面保護片之製造中使用，

用於如下之用途中：形成用以將所述片狀部件彼此接合的接著劑層的至少一部分。

4. 一種太陽電池用背面保護片，其包含：

由如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之積層片用接著劑組成物所形成的接著劑層；介隔所述接著劑層而積層的至少 2 層以上的片狀部件。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、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，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片

ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATING
SHEET AND BACK PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR
CELL

二、中文發明摘要：

提供一種接著劑組成物，其於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000~100,000，且羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度 (Tg) 超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition for fabricating a back

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片。

【先前技術】

近年來，以面向室外產業用途的例如屏障材料、屋頂材料、太陽電池面板材料、窗戶材料、室外地板材料、照明保護材料、汽車部件、招牌、標籤等中所使用的多層（複合）膜等為首的多層（複合）積層體得到實用化。多層積層體可藉由對金屬系原材料或塑膠系原材料等進行積層（層壓）而獲得。金屬系原材料可列舉鋁或銅、鋼板等金屬箔、金屬板、金屬蒸鍍膜等。塑膠系原材料可列舉聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、氟樹脂、丙烯酸系樹脂等之塑膠膜、塑膠片、塑膠板，於表面形成有二氧化矽蒸鍍膜等無機氧化物層的塑膠膜等。金屬系原材料或塑膠系原材料之接合中所使用的接著劑於先前已知有聚環氧系接著劑、及聚胺基甲酸酯系接著劑。

於專利文獻 1 中記載了一種太陽電池背面密封用片材，其包含以聚胺基甲酸酯系接著劑將至少 2 層以上基材貼合而成的積層體。更詳細而言，記載了滿足如下條件、且含有具有耐水解性之接著劑的聚胺基甲酸酯系接著劑：
條件 1：在作為利用加壓蒸汽之促進評價裝置的高加速溫度濕度未飽和蒸汽應力測試（HAST）室中，於 105℃、1.05 atm 下保存 168 小時後的層壓強度至少為 1 N/15 mm 以

上；條件 2：在作為利用加壓蒸汽之促進評價裝置的 HAST 室中，於 105°C、1.05 atm 下保持 168 小時後，並不產生伴隨著脫層（delamination）的基材間的隆起。具體而言，提出了分別相對於多元醇 A～多元醇 F 這 6 種類型的多元醇而組合有交聯劑的多種聚胺基甲酸酯系接著劑（參照專利文獻 1 之申請專利範圍第 2 項～第 11 項）。

於專利文獻 2 中記載了一種太陽電池模組用後片，其包含以丙烯酸系接著劑將至少 2 個基材貼合而成的積層體。更詳細而言，提出了一種丙烯酸系接著劑作為具有耐水解性、耐絕緣性、及水分阻障性之丙烯酸系接著劑，所述丙烯酸系接著劑含有使含有通式 (I) 所表示之單體的單體成分聚合而成的丙烯酸系聚合物（參照專利文獻 2 之申請專利範圍第 2 項）。



於式中， R^1 表示氫原子或甲基，Z 表示碳數為 4～25 之烴基。

另外，至於成為優先權之基礎的先前申請後所公開的專利文獻，於專利文獻 3、專利文獻 4 中記載了一種適合如下用途之接著劑組成物：於對塑膠膜之未經處理之面與其他基材進行接著之片材中使用。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]國際公開 2007-148754 號

[專利文獻 2]日本專利特開 2009-246360 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2011-105819 號公報

[專利文獻 4]日本專利特開 2011-111519 號公報

為了在室外的嚴酷條件下經過長時間地穩定地維持接著力，重要的是接著強度即使隨時間經過亦穩定。於最近，盛行開發如專利文獻 3 或專利文獻 4 所示那樣可將未進行表面處理之聚酯膜等的塑膠之未經處理之面與其他基材良好地接著的接著劑。由於未進行表面處理而可實現製造步驟之縮短化，因此可降低成本。然而，於其另一方面而言，亦運用了自先前所運用的表面處理技術，對於使接著劑組成物本來的性能進一步提高、且協同地具有更優異之接著特性的接著劑組成物的需求亦變高。

【發明內容】

本發明是鑒於上述背景而成的，其目的在於提供一種積層片用接著劑組成物以及太陽電池用背面保護片，所述積層片用接著劑組成物於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層的層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。

本發明者等人為了解決上述課題而進行了銳意研究，結果發現可藉由以下所示之積層片用接著劑組成物而解決上述課題，從而完成本發明。

亦即，本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多

元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，所述丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000~100,000，羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，且玻璃轉移溫度 (Tg) 超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自所述丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自所述聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。

所述聚異氰酸酯 (B) 之較佳例可列舉包含由脂環族二異氰酸酯或脂肪族二異氰酸酯所衍生之聚異氰酸酯之例子。

上述態樣之積層片用接著劑組成物於包含 2 層以上片狀部件的太陽電池用背面保護片之製造中使用，適用於如下之用途中：形成用以將所述片狀部件彼此接合的接著劑層的至少一部分。

而且，本發明之太陽電池用背面保護片包含：由上述態樣之積層片用接著劑組成物而形成的接著劑層；介隔所述接著劑層而積層的 2 個以上的片狀部件。

[發明的效果]

根據本發明可獲得如下的優異效果：可提供一種積層片用接著劑組成物以及太陽電池用背面保護片，所述積層片用接著劑組成物於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層的層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。

【實施方式】

以下對本發明之實施形態加以詳細說明。另外，只要符合本發明的宗旨，其他實施形態亦可屬於本發明之範疇。而且，於本說明書中，「任意之數 A~任意之數 B」的記載是表示數 A 及大於數 A 之範圍，且為數 B 及小於數 B 的範圍。而且，於本說明書及申請專利範圍中所記載之「(甲基)丙烯酸鹽」之記載包含換稱為「丙烯酸鹽」之化合物及換稱為「甲基丙烯酸鹽」之化合物的任意者。而且，於「(甲基)丙烯基」及「(甲基)丙烯酸酯」中亦同樣地定義。

< 丙烯酸多元醇 (A) >

丙烯酸多元醇 (A) 可較佳地使用含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體與不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體之共聚物。含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體是於 1 分子中含有 1 個(甲基)丙烯酸基與 1 個以上羥基之單體。較佳例可列舉藉由 2 元醇與(甲基)丙烯酸之反應而所得之單(甲基)丙烯酸酯單體、 ϵ -己內酯改質(甲基)丙烯酸系單體等。

若丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為同種程度，則自提高接著力之方面考慮，與單(甲基)丙烯酸酯單體之共聚無關之部分、亦即經由酯鍵而與(甲基)丙烯酸部分鍵結之部分(烷基或烯基等部分。以下稱為「側鏈部分」)之碳數較佳的是 1~17，更佳的是 1~9，進一步更佳的是 1~3。所述側鏈部分於共聚後形成丙烯酸多元醇 (A) 之側鏈。單(甲基)丙烯酸酯單體之所述側鏈部分之碳數一般情況下是 1~30 左右，但如果丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為同等程度，則所述側鏈部分越短，丙烯酸多元

醇 (A) 之主鏈越相對性變長。其結果，硬化後之接著層的機械性質 (具體而言為伸長率) 提高，接著力提高。

由 2 元醇所得之單(甲基)丙烯酸酯單體例如可列舉(甲基)丙烯酸-2-羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、1,4-丁二醇單(甲基)丙烯酸酯、(聚)乙二醇單(甲基)丙烯酸酯等。

另外，如(甲基)丙烯酸-2,3-二羥基丙酯等這樣的由 3 元以上之醇而所得之單(甲基)丙烯酸酯單體亦可用作含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體。

不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體可適宜選擇自先以前來所公知之自由基聚合性單體而使用。適宜的例子例如可列舉以(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸月桂基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸硬脂基酯等(甲基)丙烯酸烷基酯單體為代表之長鏈(甲基)丙烯酸系單體、及丙烯腈等。

另外，除了上述含有羥基之(甲基)丙烯酸酯單體與不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體之外，還可以共聚其他單體，例如：(甲基)丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐等含有羧基之單體或其酸酐，或者苯乙烯等乙烯系單體等。另外，含有羥基之(甲基)丙烯酸酯單體、不含羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體可分別獨立地使用 1 種化合物，亦可將 2 種以上化合物組合使用。關於使用其他單體之情形亦同樣。

於本發明中，丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量必須為 10,000~100,000。進一步而言，較佳的是 10,000

~70,000，更佳的是 25,000~50,000。

使用本發明之積層片用接著劑組成物(以下亦稱為「接著劑組成物」)將 2 個以上片狀部件積層而成的積層片、例如太陽電池用背面保護片例如可經過如下之步驟而獲得。於其中一個片狀部件之接合面塗佈接著劑組成物而使其乾燥。其次，將其他片狀部件重疊於接著劑層上，藉由於 40°C~60°C 之環境下保存 2 日~1 星期左右之被稱為「老化」之步驟，進行接著劑層之硬化而獲得積層片。

於丙烯酸多元醇之數量平均分子量不足 10,000 之情形時，存在老化步驟前之接著劑層之凝聚力不足之傾向，且存在老化步驟前之接著力變小之虞。在工業性生產之情形時，捲繞為輓狀之狀態的積層體在通常情況下使捲芯為上下垂直方向而進行老化。若老化步驟前之接著力小，則於正在進行老化時捲繞容易散開，並不適於工業性生產。而且，若不足 10,000，則存在老化步驟後之凝聚力不足之傾向，伴隨於此而存在耐濕熱性變低、產生脫層等之虞。

而且，若丙烯酸多元醇之數量平均分子量超過 100,000，則存在接著劑之黏度變高，於塗佈性方面產生問題，對片狀部件之濕潤性降低之傾向，其結果存在老化步驟前之接著力變小之虞。雖然初始接著力由於老化而與老化前相比而言變大，但存在由於其後之耐濕熱性試驗而緩緩降低，於經過 3000 小時後低於使用下限之虞。

另外，本發明中之數量平均分子量是藉由凝膠滲透層析儀 (GPC) 而求出，進行聚苯乙烯換算之值。更具體而

言，本發明中之數量平均分子量是表示藉由後述之實例中所記載之測定方法而求出之值。而且，關於玻璃轉移溫度、NCO/OH 當量比，亦同樣地表示藉由後述之實例中所記載之方法而求出之值。

丙烯酸多元醇 (A) 之羥值由含有羥基之單(甲基)丙烯酸酯單體之含量而決定，於本發明中羥值必須為 1 mgKOH/g ~ 100 mgKOH/g。進一步而言，更佳的是 4 mgKOH/g ~ 40 mgKOH/g。若不足 1 mgKOH/g，則存在與異氰酸酯硬化劑之交聯降低之傾向，且存在耐濕熱性降低之虞。而且，若超過 100 mgKOH/g，則存在雖然可表現出老化前之接著力，但於老化後交聯密度變高之傾向，且存在無法表現出充分之接著力，於其後之耐濕熱性試驗中接著力進一步降低之虞。

而且，於本發明中，丙烯酸多元醇 (A) 之玻璃轉移點 (T_g) 由於後述之理由而必須超過 10°C 且為 50°C 以下。進一步而言，更佳的是超過 10°C 且為 30°C 以下。

< 聚異氰酸酯 (B) >

聚異氰酸酯 (B) 例如為由周知之二異氰酸酯所衍生之化合物，可無限制地利用公知之化合物。例如可列舉：由 2,4-甲苯二異氰酸酯 (別名：2,4-TDI)、2,6-甲苯二異氰酸酯 (別名：2,6-TDI)、二甲苯二異氰酸酯 (別名：XDI)、二苯基甲烷二異氰酸酯 (別名：MDI)、異佛爾酮二異氰酸酯、1,5-萘二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯 (別名：HDI)、雙(4-異氰酸酯環己基)甲烷、或氫化二苯基甲烷二異氰酸

酯等二異氰酸酯所衍生之化合物，亦即所述二異氰酸酯之異氰酸酯體、三羥甲基丙烷加合物體、縮二脲型、具有異氰酸酯殘基之預聚物（由二異氰酸酯與多元醇所得之低聚合物）、具有異氰酸酯殘基之脲二酮體、脲基甲酸酯體、或該些化合物之複合物、及嵌段異氰酸酯。聚異氰酸酯（B）可單獨使用單一之化合物或者將 2 種以上組合使用。

自交聯後之硬化塗膜之黏彈性之觀點考慮，聚異氰酸酯（B）較佳的是使用由脂環族二異氰酸酯、或脂肪族二異氰酸酯而衍生之聚異氰酸酯。更詳細而言，脂環族二異氰酸酯可列舉異佛爾酮二異氰酸酯、甲基-2,6-環己烷二異氰酸酯等。而且，脂肪族二異氰酸酯可列舉六亞甲基二異氰酸酯、五亞甲基二異氰酸酯等。而且可列舉：作為前述之脂環族二異氰酸酯及脂肪族二異氰酸酯化合物之衍生物的二異氰酸酯之異氰酸酯體、三羥甲基丙烷加合物體、縮二脲型、具有異氰酸酯殘基之預聚物（由二異氰酸酯與多元醇所得之低聚合物）、具有異氰酸酯殘基之脲二酮體、脲基甲酸酯體、或該些之複合物等。

而且，於重視硬化速度快慢之情形時，較佳的是使用如二甲苯二異氰酸酯（別名：XDI）這樣的雖然具有芳香環，但於 NCO 與芳香環之間具有伸烷基的異氰酸酯。若硬化速度快，則於可縮短老化時間之方面而言較佳。

而且，聚異氰酸酯（B）中之異氰酸酯基濃度較佳的是 5 wt%~30 wt%。另外，聚異氰酸酯（B）中之異氰酸酯基濃度可藉由滴定法而求出。滴定藉由正丁基胺/鹽酸滴

定法而進行評價。具體而言，使試樣溶解於乾燥甲苯中後，添加過剩之二正丁基胺(dibutylamine)溶液而使其反應，藉由鹽酸而反滴定剩餘之二正丁基胺，將滴定曲線上之反曲點作為終點，根據直至終點之滴定量而算出異氰酸酯基含有率。

聚異氰酸酯(B)之使用量可由源自丙烯酸多元醇(A)之羥基與源自聚異氰酸酯(B)之異氰酸酯基之 NCO/OH 當量比而決定，將 NCO/OH 當量比設為 0.1~10。更佳的是 NCO/OH 當量比為 0.5~6。若不足 0.1，則存在於暴露在室內外後接著力降低之傾向。而且，若超過 10，則存在於初始之老化後的接著力降低之傾向。NCO/OH 當量比可使用以下之數學式(1)而求出。

$$\text{NCO/OH 比} = \text{聚異氰酸酯必需量(重量份)} \times (561/\text{OH 值}) \times (\text{NCO}\% / (42 \times 100)) \times (100 / \text{多元醇量(固形物重量)})$$
 數學式(1)

本發明者等人查明：藉由滿足以下之所有條件，可獲得令人驚訝之優異特性的積層片用接著劑組成物。亦即，查明藉由滿足如下之所有條件，可提供一種接著劑組成物（所述接著劑組成物於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜之表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，可製造太陽電池用背面保護片）：使用上述之具有(i)特定範圍之數量平均分子量、(ii)特定範圍之羥值、(iii)特定範圍之玻璃轉移溫度(Tg)的丙烯酸多元醇(A)，進一步將(iv)源自

丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 設定為前述之特定範圍。以下，對其理由加以說明。

與積層表面未經處理之塑膠膜之情形相比而言，於積層以電暈放電等對表面進行處理的塑膠膜之情形時，要求製造步驟增加部分之附加價值。於接著力中，要求與積層表面未經處理之塑膠膜之情形相比而言更高的接著力。

若丙烯酸多元醇之 Tg 過低，則老化前之接著劑層之硬化尚不充分，因此由接著劑組成物所形成之接著劑層柔軟。而且，由於其柔軟程度而可於片狀部件間表現出某種程度的接著力。然而，於老化後，即使接著劑層充分硬化，亦由於作為原料之丙烯酸多元醇之 Tg 低而存在接著劑層之凝聚力不足變明顯，變得難以確保大的接著力之傾向。另外，若將積層體長時間地置於高溫高濕度下，則存在如下之傾向：由於接著劑層之凝聚力不足的原因而造成接著力緩緩降低。

另一方面，若丙烯酸多元醇之 Tg 過高，則存在對基材之濕潤性不足的傾向。雖然老化後之接著力與老化前相比而言多少有所變大，但交聯後之硬化接著劑層過於變硬，因此存在老化步驟後之接著力惡化之傾向。

於本發明中，進行研究而得知獲得上述優異效果之理由是由於：將丙烯酸多元醇之 Tg 設為並不過低且不過高之溫度範圍（具體而言為超過 10°C 且為 50°C 以下），於其基礎上進一步設為特定之羥值、特定之 NCO/OH 當量比、

及特定之數量平均分子量之範圍，藉此而協同地激發分子運動級別的丙烯酸多元醇之運動的活躍程度，從而使對接著對象之濕潤性與錨固性提高。特別是進行研究而得知藉由將 NCO/OH 當量比控制為 0.1~10 之範圍、特別是 0.5~6 之範圍，可實現適度之交聯度之平衡且於老化步驟後顯示出高的接著力。而且，令人驚訝地發現即使於老化前亦表現出高的接著力。另外發現：於老化步驟後，於置於高溫高濕度下之後亦可維持高的接著力。

於使用金屬箔、金屬板、或金屬蒸鍍膜等為基材之情形時，自使接著強度提高之觀點考慮，較佳的是本發明之積層片用接著劑組成物含有矽烷偶合劑。

矽烷偶合劑並非限定於以下者，例如可列舉乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)矽烷、乙烯基乙氧基矽烷、及乙烯基三甲氧基矽烷等乙烯基矽烷類；γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基三乙氧基矽烷、及 γ-(甲基)丙烯醯氧基丙基二甲氧基甲基矽烷等(甲基)丙烯醯氧基矽烷類；β-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)甲基三甲氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧基矽烷、β-(3,4-環氧環己基)甲基三乙氧基矽烷、γ-縮水甘油氧基丙基三甲氧基矽烷、及 γ-縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷等環氧基矽烷類；N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、N-β-(胺基乙基)-γ-胺基丙基甲基二乙氧基矽烷、γ-胺基丙基三乙氧基矽烷、γ-胺基丙基三甲氧基矽烷、N-苯基-γ-

胺基丙基三甲氧基矽烷、及 N-苯基- γ -胺基丙基三乙氧基矽烷等胺基矽烷類；以及 γ -巰基丙基三甲氧基矽烷、及 γ -巰基丙基三乙氧基矽烷等含硫矽烷類等。該些化合物可分別單獨使用或者將 2 種以上任意組合而使用。

矽烷偶合劑之添加量相對於丙烯酸多元醇 (A) 100 重量份而言較佳的是 0.1 重量份~5 重量份，更佳的是 1 重量份~3 重量份。若不足 0.1 重量份，則由於添加矽烷偶合劑而帶來之對金屬箔之接著強度提高的效果差；即使添加超過 5 重量份，亦存在未發現其以上之性能提高之情況。

本發明之積層片用接著劑組成物可為於使用時將主劑與硬化劑加以混合的所謂 2 液混合型接著劑，亦可為預先將主劑與硬化劑加以混合的 1 液型接著劑。另外，本發明之丙烯酸多元醇 (A) 或聚異氰酸酯 (B) 亦可各自獨立地使用多種。另外，本發明以外的其他主劑或硬化劑亦可各自獨立地使用一種或多種。通常情況下，主劑包括丙烯酸多元醇 (A)、矽烷偶合劑、有機溶劑、其他添加劑，硬化劑包括聚異氰酸酯 (B)、有機溶劑、其他添加劑。

作為其他添加劑，可於在不脫離本發明之主旨之範圍內，於本發明之積層片用接著劑中調配增黏劑、反應促進劑、均化劑、磷系或酚系之抗氧化劑、紫外線穩定劑、金屬減活劑、阻燃劑、塑化劑、有機顏料、無機顏料等各種添加劑。

於使用金屬層（金屬箔、金屬板等）作為片狀部件之

情形時，為了使本發明之積層片用接著劑組成物之金屬密接性提高，可添加磷酸系化合物，例如磷酸、偏磷酸、焦磷酸、亞磷酸或該些酸之酯等。

而且，本發明之積層片用接著劑組成物除了作為用以製造太陽電池用背面保護片之接著劑而較佳地使用以外，亦可作為太陽電池積層片用增黏塗層劑而使用。於此情形時，較佳的是放入防結塊劑。

另外，可於不脫離本發明之主旨之範圍內無限制地調配作為接著劑用途而公知之添加劑。例如可使用反應促進劑。具體而言可列舉二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、二馬來酸二丁基錫等金屬系觸媒；1,8-二氮雜-雙環[5.4.0]十一碳烯-7、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]壬烯-5、6-二丁基胺基-1,8-二氮雜雙環[5.4.0]十一碳烯-7 等三級胺；如三乙醇胺這樣的反應性三級胺等。反應促進劑可使用 1 種或 2 種以上之反應促進劑。

另外，為了使層壓外觀提高，亦可於主劑中調配公知之均化劑或消泡劑。

均化劑例如可列舉聚醚改質聚二甲基矽氧烷、聚酯改質聚二甲基矽氧烷、芳烷基改質聚甲基烷基矽氧烷、聚酯改質含羥基聚二甲基矽氧烷、聚醚酯改質含羥基聚二甲基矽氧烷、丙烯酸系共聚物、甲基丙烯醯基系共聚物、聚醚改質聚甲基烷基矽氧烷、丙烯酸烷基酯共聚物、甲基丙烯酸烷基酯共聚物、卵磷脂、或該些之混合物等公知之均化劑。

消泡劑可列舉矽酮樹脂、矽酮溶液、烷基乙烯基醚與丙烯酸烷基酯與甲基丙烯酸烷基酯之共聚物、或該些之混合物等公知之消泡劑。於添加均化劑、消泡劑之情形時，各自獨立地可使用 1 種化合物亦可將 2 種以上化合物任意地組合而使用。

而且，作為本發明中所使用之公知的添加劑，為了進一步抑制由於太陽等之紫外線所造成之接著劑隨時間經過之黃化、由於太陽熱等熱所造成之接著劑隨時間經過之黃化，可於主劑中調配公知之磷系或酚系之抗氧化劑、紫外線穩定劑、金屬減活劑。該些添加劑可單獨使用，亦可將 2 種以上任意組合而使用。本發明中所使用之磷系或酚系之抗氧化劑、紫外線穩定劑、金屬減活劑相對於丙烯酸多元醇 (A) 之固形物 100 重量份而言較佳的是 0.05 重量份～5 重量份之範圍，更佳的是 0.1 重量份～1 重量份。若添加量不足 0.05 重量份，則存在無法獲得充分之黃化抑制效果之虞；若多於 5 重量份，則存在使接著劑之接著力大程度地惡化之虞。

作為硬化劑，除了上述聚異氰酸酯 (B) 以外，可以在不阻礙本發明之效果的範圍內任意地包含周知之噁唑啉化合物 (例如 2,5-二甲基-2-噁唑啉、或 2,2-(1,4-伸丁基)-雙(2-噁唑啉)) 或醯肼化合物 (例如間苯二甲酸二醯肼、癸二酸二醯肼、或己二酸二醯肼) 等。

本發明中所使用之溶劑，例如可列舉乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸賽路蘇等酯類；丙酮、丁酮、異丁基酮、甲基

異丁基酮、環己酮等酮類；四氫呋喃、二噁烷等醚類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等鹵代烴類；二甲基亞砷、二甲基磺醯胺等。該些溶劑可單獨使用，亦可將 2 種以上任意組合而使用。

本發明之接著劑之不揮發成份（固形物）較佳的是 10 wt%~50 wt%之範圍。本接著劑可使用如上述所例示之溶劑而進行固形物之調整。

其次，對製造使用本發明之積層片用接著劑組成物而成的太陽電池用背面保護片之方法、及太陽電池用背面保護片之一例加以說明。太陽電池用背面保護片之製造方法或構成並不限定於以下之例，可根據目的或需要而採用各種各樣之製造方法或構成。

作為太陽電池模組，單純的太陽電池模組具有在作為太陽電池元件之太陽電池單元的兩個面順次積層有填充劑、玻璃板的構成形態。玻璃板之透明性、耐候性、耐擦傷性優異，因此現在亦一般用作太陽電池模組之受光面側的密封片。然而，於無需透明性之非受光面側，自成本或安全性、加工性之方面考慮，由各公司開發玻璃板以外之太陽電池用背面保護片，該些太陽電池用背面保護片正在取代玻璃板。

太陽電池用背面保護片存在有積層有如下者之太陽電池用背面保護片：聚酯膜等塑膠膜、於聚酯膜等上設有金屬氧化物或非金屬氧化物之蒸鍍層的附有金屬層之塑膠膜、鋁箔等金屬箔、附有氮化矽層之塑膠膜等。所積層之

各片狀部件間可使用本發明之積層片用接著劑組成物而進行接合。多層構成之太陽電池用背面保護片可藉由該多層結構而賦予各種性能。例如可藉由使用聚酯膜而賦予絕緣性，藉由使用氟系膜而賦予耐候性，使用鋁箔而賦予水蒸氣阻障性。至於使用何種太陽電池用背面保護片，可根據使用太陽電池模組之產品、用途而適宜選擇。

塑膠膜例如可列舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸萘二酯等之聚酯系樹脂膜，聚乙烯系樹脂膜，聚丙烯系樹脂膜，聚氯乙烯系樹脂膜，聚碳酸酯系樹脂膜，聚矽系樹脂膜，聚(甲基)丙烯酸系樹脂膜，聚氯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯三氟乙烯、聚乙烯四氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯全氟烷基乙烯醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等之氟系樹脂膜等。

可使用將該些塑膠膜作為支撐體並塗佈丙烯酸系、氟系塗料而成之膜，或者藉由共擠出而積層聚偏二氟乙烯或丙烯酸系樹脂等而成的多層膜等。另外，亦可使用介隔胺基甲酸酯系接著劑層等積層多個上述塑膠膜而成之片狀部件。

上述塑膠膜可適宜使用藉由對表面進行如下處理而製成易接著面之塑膠膜：電暈放電、電漿處理、火焰處理等物理性處理，以酸或鹼等對膜表面進行改質的化學性處理，於膜表面附以微細之凹凸，使其成為所謂之褶皺狀態的褪光加工等。當然，亦可將本發明之積層片用接著劑組成物適用於表面未經處理之原材料中。

金屬箔可列舉鋁箔或銅箔。作為所蒸鍍之金屬氧化物或非金屬無機氧化物例如可使用矽、鋁、鎂、鈣、鉀、錫、鈉、硼、鈦、鉛、銻、釷等之氧化物。

該些中較佳的是為了滿足作為太陽電池模組而使用時之耐候性、水蒸氣透過性、電氣絕緣性、機械特性、封裝作業性等性能，積層有對溫度具有耐受性之聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸萘二酯等聚酯系樹脂膜、聚碳酸酯系樹脂膜而成的太陽電池用背面保護片；為了防止太陽電池單元由於水之影響而造成的輸出降低，較佳的是積層有具有水蒸氣阻障性之蒸鍍有金屬氧化物或非金屬無機氧化物之塑膠膜或鋁箔等金屬箔而成的太陽電池用背面保護片；為了防止由於光劣化所產生之外觀不良；較佳的是積層有耐候性良好之氟系樹脂膜而成的太陽電池用背面保護片。

而且，太陽電池用背面保護片為了保護太陽電池模組免受由於電壓施加所造成之破損，根據太陽電池單元之發電容量，多採用藉由要求部分放電電壓為 700 V 或 1000 V 之耐受性的電氣絕緣性或者包含發泡層而使部分放電電壓提高之構成。作為使部分放電電壓提高的方法的電氣絕緣性，依存於膜或發泡層之厚度，因此存在膜或發泡層成為壓膜之傾向。於最近，多採用使用 100 μm ~300 μm 左右者之構成。

接著劑層之形成例如是在其中一個塑膠膜等之片狀部件之單面上塗佈接著劑組成物，使溶劑揮發後，與另一個

層壓基材貼合，於常溫或加溫下使其硬化而獲得。或者可藉由如下方式而製造：於任意一個片狀部件上塗佈接著劑組成物而進行加熱硬化，形成接著劑層後，塗佈其他之片狀部件形成用塗液，藉由熱或活性能量線而形成其他片狀部件。作為將接著劑組成物塗佈於片狀部件上之裝置，可列舉缺角輪塗佈機 (comma coater)、乾式貼合機、刀輥塗佈機、模塗機、輥塗機、棒式塗佈機、凹版輥式塗佈機、反向輥塗機、刮刀塗佈機 (blade coater)、凹板印刷塗佈機、微型凹板塗佈機等。於層壓基材表面所塗佈之接著劑量以乾燥換算計而言，較佳的是 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 左右。更佳的是 $1 \text{ g/m}^2 \sim 50 \text{ g/m}^2$ 左右。作為層壓基材，可根據用途而以任意數選擇任意基材，於設為 3 層以上之多層構成時，可於各層之貼合之全部或一部分中使用本發明之接著劑組成物。

作為片狀部件形成用塗液，可列舉可於塑膠膜之形成中使用的聚酯系樹脂溶液、聚乙烯系樹脂溶液、聚丙烯系樹脂溶液、聚氯乙烯系樹脂溶液、聚碳酸酯系樹脂溶液、聚砜系樹脂溶液、聚(甲基)丙烯酸系樹脂溶液、氟系樹脂溶液等作為較佳例。

可考慮作為太陽電池用背面保護片而要求的性能、價格、生產性等，選擇各種製造方法或者進一步將該些方法加以組合。

《實例》

以下，藉由實例對本發明加以更詳細之說明，但以下

之實例並不對本發明之權利範圍作任何限制。另外，實例中之各評價依照下述方法而進行。另外，於實例中，份表示重量份，%表示 wt%，羥值表示 mgKOH/g。數量平均分子量、玻璃轉移溫度、羥值可藉由如下方式而求出。

<數量平均分子量>

數量平均分子量之測定使用東曹公司製造之 GPC (凝膠滲透層析儀)「HPC-8020」，溶劑使用四氫呋喃。數量平均分子量可藉由標準聚苯乙烯換算而求出。

<玻璃轉移溫度 (Tg)>

玻璃轉移溫度 (Tg) 之測定可使用精工電子股份有限公司製造之 DSC「RDC220」而進行。於鋁鍋中量取約 10 mg 之藉由下述手法而合成之丙烯酸多元醇 A-1~丙烯酸多元醇 A-18 溶液乾燥而成之試樣，裝置於 DSC 裝置中而以液氮冷卻至 -100°C 後，根據以 10°C/min 進行升溫而所得之 DSC 圖而求出玻璃轉移溫度。

<羥值>

羥值可藉由如下方式而求出：將約 2 g 之試樣溶解於約 10 ml 之吡啶中之後，加入預先製備之乙酸酐/吡啶之體積比為 15/85 的混合溶液 5 ml，放置 20 小時。其後，加入水 1 ml 與乙醇 10 ml，藉由 0.1 N 之氫氧化鉀 (乙醇溶液) 進行滴定而求出。指示劑使用酚酞。

<丙烯酸多元醇 (A) 之製造>

(合成例 A-1) 於具有冷凝器、氮氣導入管、滴液漏斗、及溫度計之 4 口燒瓶中裝入乙酸乙酯 100 重量份，升

溫至 80°C 後藉由滴液漏斗以 2 小時滴加將丙烯酸丁酯 42.7 重量份、甲基丙烯酸乙酯 55.5 重量份、丙烯酸-2-羥基乙酯 1.8 重量份、及偶氮雙異丁基腈 2.0 重量份預先混合而成之單體液體。其後使其反應 1 小時，其次加入偶氮雙異丁基腈 0.2 重量份使其反應 1 小時，進行如上之步驟直至單體之轉化率成為 98% 以上，然後加以冷卻。繼而，加入乙酸乙酯而獲得固形物為 50% 之溶液。

(合成例 A-2~合成例 A-18) 藉由聚合起始劑偶氮雙異丁基腈之添加量而調節分子量，除此以外與合成例 1 同樣地進行而獲得表 1 中所示之合成例 A-2~合成例 A-18 之丙烯酸多元醇。

另外，關於合成例 A-15，是於專利文獻 2 中作為合成例 A-1 而表示之組成的丙烯酸多元醇。另外，表 1 中之簡稱如下所述。

BA：丙烯酸丁酯、EMA：甲基丙烯酸乙酯、EA：丙烯酸乙酯、St：苯乙烯、CHMA：甲基丙烯酸環己酯、2EHA：丙烯酸-2-乙基己酯、HEA：丙烯酸-2-羥基乙酯、4HBA：丙烯酸-4-羥基丁酯

[表 1]

	單體組成								數量平均分 子量	Tg (°C)	羟值 (mgKOH/g)
	BA	EMA	EA	St	CHMA	2EHA	HEA	4HBA			
A-1	42.7	55.5					1.8		10000	15	8.6
A-2	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-3	42.7	55.5					1.8		60000	15	8.6
A-4	31.2	67.0					1.8		35000	30	8.6
A-5	20.2	78.0					1.8		35000	45	8.6
A-6	43.0	56.1					0.9		35000	15	4.3
A-7	41.4	55.0					3.6		35000	15	17.2
A-8	39.5	53.3					7.2		35000	15	34.4
A-9	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-10	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-11	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-12	42.3	45.5		10.0				2.2	35000	15	8.6
A-13		48.0	50.2				1.8		35000	15	8.6
A-14	68.0	20.0		10.0			2.0		50000	-20	9.6
A-15		70.0			10.0	10.0	10.0		25000	55	8.6
A-16	42.7	55.5					1.8		6000	15	8.6
A-17	42.7	55.5					1.8		120000	15	8.6
A-18	19.5	63.5					23.0		35000	15	110.0

< 接著劑組成物之調配例 >

(實例 1~實例 13、比較例 1~比較例 6) 相對於以固形物換算計而言為 100 重量份之作為主劑的丙烯酸多元醇 (A)，以表 2 中所示之調配比而調配作為硬化劑之聚異氰酸酯 (B)，且調配作為添加劑之含有縮水甘油基之矽烷偶合劑 (「KBM-403」信越化學公司製造) 3.0 重量份、及二月桂酸二辛基錫 (「NEOSTANN U-810」、日東化成公司製造) 0.01 重量份，進一步以乙酸乙酯將固形物調整為 30%。

[表 2]

	丙烯酸多元醇 (A)				聚異氰酸酯 (B)		
		數量平均分子 子量	Tg (°C)	羥值 (mgKOH/g)	種類	NCO/OH 比	調配比
實例 1	A-1	10000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 2	A-2	35000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 3	A-3	60000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 4	A-4	35000	30	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 5	A-5	35000	45	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
實例 6	A-6	35000	15	4.3	硬化劑 B	2.0	3.4
實例 7	A-7	35000	15	17.2	硬化劑 B	2.0	13.4
實例 8	A-8	35000	15	34.4	硬化劑 B	2.0	26.8
實例 9	A-9	35000	15	8.6	硬化劑 B	1.2	4.0
實例 10	A-10	35000	15	8.6	硬化劑 B	4.0	13.4
實例 11	A-11	35000	15	8.6	硬化劑 C	2.0	10.7
實例 12	A-12	35000	15	8.6	硬化劑 C	2.0	10.7
實例 13	A-13	35000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
比較例 1	A-14	50000	-20	9.6	硬化劑 D	4.5	15.0
比較例 2	A-15	25000	55	48.3	硬化劑 E	0.5	8.0
比較例 3	A-16	6000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
比較例 4	A-17	120000	15	8.6	硬化劑 A	2.0	10.2
比較例 5	A-18	35000	15	110.0	硬化劑 A	0.5	32.7
比較例 6	A-2	35000	15	8.6	硬化劑 A	12.0	61.3

*1 調配比=主劑：硬化劑（固形物比）

*2 相對於 (A) 100 重量份(不揮發成份) 而言，調配 KBM-403 (矽烷偶合劑) 3.0 重量份。

*3 相對於 (A) 100 重量份(不揮發成份) 而言，調配 U-810 0.01 重量份作為反應促進劑。

*4 硬化劑 A：Takenate D-160N (三井化學公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之 TMP 加合物改質物)

硬化劑 B：Takenate D-178N (三井化學公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之脲基甲酸酯改質物)

硬化劑 C：異佛爾酮二異氰酸酯之異氰尿酸酯改質物

硬化劑 D：Sumidur N3300 (Sumika Bayer Urethane 公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之異氰尿酸酯改質物)

硬化劑 E：Sumidur N3200 (Sumika Bayer Urethane 公司製造、六亞甲基二異氰酸酯之縮二脲改質物)

<積層膜 1 之製作例>

使用實例 1~實例 13、及比較例 1~比較例 6 之各接著劑組成物，以乾燥塗佈量成為 $4 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ 之量而藉由乾式貼合機將接著劑組成物塗佈於聚酯膜[東麗公司製造、Lumirror X-10S、厚度為 $50 \mu\text{m}$]之電暈處理面。繼而，

使溶劑揮發後，層壓於另 1 枚聚酯膜[東麗公司製造、Lumirror X-10S、厚度為 50 μm]之電暈處理面上。其後，於 40°C 下進行 3 天之硬化處理（老化），由此使接著劑硬化而製作積層膜 1。

<積層膜 2 之製作例>

使用實例 1~實例 4、及比較例 2、比較例 3 之接著劑組成物，依照前述積層膜 1 之製作法，製作成為[電暈處理聚酯膜/接著劑層/鋁箔]之構成的積層膜 2。

<積層膜 3 之製作例>

使用實例 1~實例 4、及比較例 2、比較例 3 之接著劑組成物，依照前述積層膜 1 之製作法，製作以二氧化矽蒸鍍聚酯膜之蒸鍍層與接著劑層相接之方式而成為[電暈處理聚酯膜/接著劑層/二氧化矽蒸鍍聚酯膜]之構成的積層膜 3。

於表 2、表 3 中表示實例 1~實例 13、比較例 1~比較例 6 中之主劑與硬化劑之組合，以及積層膜 1 之初始接著力與於 85°C、濕度 85%之環境下暴露 1000 小時、2000 小時、及 3000 小時後之接著力。

而且，於表 4、表 5 中表示使用實例 1~實例 4、比較例 2、比較例 3 之積層膜 2、積層膜 3 之初始接著力與於 85°C、濕度 85%之環境下暴露 1000 小時、2000 小時、及 3000 小時後之接著力。以下對具體之評價方法加以說明。

<老化前、老化後之接著力試驗>

將老化前及老化後之所述積層膜 1、積層膜 2、積層膜

3 分別切斷為 200 mm×15 mm 之大小，於 25°C、濕度 65% 之環境下靜置 6 小時後，依據 ASTM-D1876-61 之試驗法而使用拉伸試驗機，於 25°C、濕度 65% 之環境下，以負載速度為 300 mm/min 而進行 T 型剝離試驗。以 5 個試片的平均值表示 PET 膜/PET 膜間、PET 膜/鋁箔間、PET 膜/二氧化矽蒸鍍聚酯膜間之剝離強度 (N/15 mm 寬)。

〈耐濕熱性試驗後之接著力試驗〉

將老化後之所述積層體分別切斷為 200 mm×15 mm 之大小，於 85°C、濕度 85% 之環境下靜置 1000 小時、2000 小時、3000 小時。其後，於 25°C、濕度 65% 之環境下靜置 6 小時後，依據 ASTM-D1876-61 之試驗法而使用拉伸試驗機，於 25°C、濕度 65% 之環境下，以負載速度為 300 mm/min 而進行 T 型剝離試驗。以 5 個試片的平均值表示 PET 膜/PET 膜間、PET 膜/鋁箔間、PET 膜/二氧化矽蒸鍍聚酯膜間之剝離強度 (N/15 mm 寬)。

〈評價基準〉

[老化前之接著力試驗]

- ◎於實用上優異：3 N/15 mm 以上
- 實用區域：2 N/15 mm～3 N/15 mm
- △實用下限：1 N/15 mm～2 N/15 mm
- ×不能實用：不足 1 N/15 mm

[老化後之試驗、耐濕熱性試驗後之接著力試驗]

- ◎於實用上優異：5 N/15 mm 以上
- 實用區域：4 N/15 mm～5 N/15 mm

△實用下限：2 N/15 mm~4 N/15 mm

×不能實用：不足 2 N/15 mm

[表 3]

	接著力				耐濕熱性試驗					
	老化前後之接著強度 (N/15 mm)				85°C、85%RH 之隨時間經過後之接著強度 (N/15 mm)					
	老化前	於 40°C 下老化 3 天後			1000 小時後		2000 小時後		3000 小時後	
實例 1	2.4	○	4.6	○	4.7	○	4.4	○	4.0	△
實例 2	3.3	◎	6.2	◎	6.3	◎	6.1	◎	6.0	◎
實例 3	2.2	○	5.6	◎	5.4	◎	5.5	◎	5.3	◎
實例 4	2.8	○	6.1	◎	6.3	◎	6.2	◎	6.0	◎
實例 5	1.8	△	4.7	○	4.9	○	4.9	○	4.6	○
實例 6	3.1	◎	5.2	◎	5.4	◎	4.6	○	4.2	○
實例 7	3.4	◎	5.5	◎	5.1	◎	4.5	○	4.1	○
實例 8	3.2	◎	4.7	○	4.7	○	4.2	○	3.7	△
實例 9	3.5	◎	4.5	○	4.6	○	4.2	○	3.8	△
實例 10	3.3	◎	5.9	◎	6.0	◎	4.9	○	4.7	○
實例 11	3.1	◎	4.2	○	4.3	○	4.1	○	3.4	△
實例 12	3.1	◎	4.6	○	4.6	○	4.3	○	3.2	△
實例 13	2.8	◎	6.3	◎	6.3	◎	6.0	◎	5.9	◎
比較例 1	3.2	◎	3.9	△	3.4	△	3.1	△	2.9	△
比較例 2	0.1	×	1.2	×	0.9	×	0.7	×	0.3	×
比較例 3	0.3	×	3.1	△	2.8	△	2.2	×	1.4	×
比較例 4	0.5	×	3.7	△	3.8	△	3.2	△	3.1	△
比較例 5	4.5	◎	1.9	×	1.5	×	0.5	×	0.1	×
比較例 6	於調製接著劑時產生凝膠物，因此未實施塗佈									

[表 4]

	鋁箔/經處理之聚酯膜									
	接著力				耐濕熱性試驗					
	老化前後之接著強度 (N/15 mm)				85°C、85%RH 之隨時間經過後之接著強度 (N/15 mm)					
	老化前	於 40°C 下老化 3 天後			1000 小時後		2000 小時後		3000 小時後	
實例 1	2.1	○	4.4	○	4.8	○	3.9	△	3.7	△
實例 2	3.2	◎	5.7	◎	5.4	◎	5.1	◎	4.6	○
實例 3	2.3	○	4.7	○	4.3	○	4.2	○	4.1	○
實例 4	2.5	○	4.5	○	5.1	◎	4.7	○	4.2	○
比較例 2	0.6	×	2.5	△	2.7	△	2.3	×	1.4	×
比較例 3	0.8	×	2.8	△	2.9	△	2.3	△	1.5	×

[表 5]

	矽蒸鍍聚酯膜/經處理之聚酯膜									
	接著力				耐濕熱性試驗					
	老化前後之接著強度(N/15 mm)				85°C、85%RH 之隨時間經過後之接著強度(N/15 mm)					
	老化前	於 40°C 下老化 3 天後			1000 小時後		2000 小時後		3000 小時後	
實例 1	2.6	○	4.8	○	4.8	○	3.5	△	3.1	△
實例 2	3.8	○	5.2	◎	4.9	○	4.7	○	3.9	△
實例 3	2.4	○	5.5	◎	4.8	○	4.3	○	3.6	△
實例 4	2.7	○	5.2	◎	4.5	○	4.3	○	4.1	○
比較例 2	0.6	×	3.1	△	2.5	△	1.9	×	0.9	×
比較例 3	0.3	×	2.5	△	2.3	△	2.1	△	1.9	×

如表 3 所示可知獲得如下之結果：實例之接著劑組成物於老化前、老化後這兩者中接著力均優異。而且，可知於耐濕熱性試驗後亦獲得優異之接著力。可經長時間而維持接著強度，因此實例之接著劑組成物於面向室外用途之長期耐濕熱性方面而言特別適宜。

於 JIS C 8917（結晶系太陽電池模組之環境試驗方法及耐久試驗方法）中，將於 85°C、濕度 85% 下耐久 1000 小時規定為耐濕性試驗 B-2，已知為特別嚴酷之試驗方法。於本實例中，表現出於超過 1000 小時，經過 3000 小時之長時間後亦可維持接著強度之特性，可以說本發明之接著劑組成物具有充分之長期耐濕熱性。

太陽電池用背面保護片於此種長期耐濕熱試驗中保持充分的層間接著強度（層壓強度），於片材層間並不產生脫層，因此可有助於太陽電池元件之保護、發電效率之維持，進一步可有助於太陽電池之壽命延長。太陽電池之壽命延長與太陽電池系統之普及相關，自確保化石燃料以外之能量的觀點考慮，亦有助於環境保護。

本發明之接著劑組成物可作為面向建築物等室外產業用途之多層積層材料（屏障材料、外牆材料、屏障劑、屋頂材料、太陽電池面板材料（太陽電池用背面保護片、太陽電池表面保護片）、窗戶材料、室外地板材料、照明保護材料、汽車部件等）用接著劑而提供強的接著強度。而且，可抑制於室外暴露時由於水解等所造成之接著強度隨時間經過而降低，可經長時間地維持強的接著強度。

比較例 1 是丙烯酸多元醇（A）之玻璃轉移溫度為 -20°C ，低於 10°C 之例子。評價之結果是獲得即使於表面處理聚酯膜之情形時，亦僅僅表現出 3 (N/15 mm) 左右之接著力的結果。

比較例 2 是丙烯酸多元醇（A）之玻璃轉移溫度為 55°C ，高於 50°C 之例子。評價之結果是獲得基本上沒有對基材之濕潤性，因此初始之接著力極其小，且於耐濕熱性試驗中進一步降低之結果。

比較例 3 是丙烯酸多元醇（A）之數量平均分子量為 6,000，不足 10,000 之例子。可知評價之結果是老化步驟前之接著劑之凝聚力不足，老化步驟前之接著力極小。於工業性生產之情形時，捲繞為輓狀之狀態的積層體使捲芯為上下垂直方向而進行老化。若老化步驟前之接著力極小，則於老化時捲繞容易散開，並不適於工業性生產。

比較例 4 是丙烯酸多元醇（A）之數量平均分子量為 120,000，大於 100,000 之例子。可知評價之結果是對 PET 膜之濕潤性不足，無法於老化前獲得充分之接著力。與比

較例 3 同樣的是在老化時捲繞容易散開，並不適於工業性生產。而且，於耐濕熱性試驗後，並未發現耐濕熱性試驗之接著力降低，但由於接著力本來就低，因此可知比實例差。

比較例 5 是丙烯酸多元醇 (A) 之 OH 值為 110.0，大於 100 之例子。可知評價之結果是交聯變得過剩從而成為非常硬的硬化塗膜，接著性差。

比較例 6 是聚異氰酸酯 (B) 之調配量為 NCO/OH=12 之例子。可知評價之結果是於塗佈之前進行與丙烯酸多元醇 (A) 之反應，產生凝膠物，因此無法進行塗佈。

本申請案主張於 2011 年 2 月 16 號向日本智慧財產局提出申請之日本專利申請案第 2011-030369 號的優先權，該專利申請案所揭露之內容系完整結合於本說明書中。

[產業上之可利用性]

本發明之積層片用接著劑組成物是用以接合同一或不同原材料之被黏著體者，例如可於塑膠系原材料與金屬系原材料之多層積層體之接合中適宜地使用。當然，亦適於塑膠系原材料彼此、金屬系原材料彼此之接合。本發明之積層片用接著劑組成物即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力。因此，作為面向建築物等室外產業用途之多層積層材料（屏障材料、外牆材料、屋頂材料、太陽電池面板材料（太陽電池用背面保護片、太陽電池表面保護片）、窗戶材料、室外地板材料、照明保護材料、汽車部件等）用接著劑而言適宜。可經長時間地隨時間經過地維

持接著強度，因此特別適於強烈要求環境耐受性之用途、例如太陽電池用背面保護片之形成。而且，亦適於太陽電池用表面保護片之形成。而且，本發明之積層片用接著劑組成物於特別是於包含塑膠膜之表面處理層的層間顯示出高的接著力，亦可適宜地適用於表面未經處理之原材料(亦包含表面未經處理之塑膠膜)中。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

※申請日：

※IPC 分類：

一、發明名稱：(中文/英文)

積層片用接著劑組成物及太陽電池用背面保護片

ADHESIVE COMPOSITION FOR LAMINATING
SHEET AND BACK PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR
CELL

二、中文發明摘要：

提供一種接著劑組成物，其於各種片狀部件間、特別是於包含塑膠膜表面處理層之層間顯示出高的接著力，即使暴露於高溫高濕度環境下亦可維持高的接著力，適於製造太陽電池用背面保護片。本發明之積層片用接著劑組成物包括丙烯酸多元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000~100,000，且羥值為 1 mgKOH/g~100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度 (Tg) 超過 10°C 且為 50°C 以下，另外，源自丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1~10。

三、英文發明摘要：

An adhesive composition for fabricating a back

protective sheet of solar cell is provided. The adhesive composition provides high adhesion between various sheet-like portions, especially between layers including surface treatment layer of plastic film, and the high adhesion can be maintained even when the adhesive composition is exposed to an environment of high temperature and high humidity. The adhesive composition for a laminating sheet of this invention includes an acrylic polyol (A) and a polyisocyanate (B), wherein a number average molecular weight of the acrylic polyol (A) is 10,000 to 100,000m, a hydroxyl value is 1 to 100 mgKOH/g, and a glass transition temperature (Tg) is more than 10°C and no more than 50°C. Further, an equivalent ratio NCO/OH of a hydroxyl group from the acrylic polyol (A) and an isocyanate group from the polyisocyanate (B) is 0.1 to 10.

七、申請專利範圍：

1. 一種積層片用接著劑組成物，包括丙烯酸多元醇 (A) 與聚異氰酸酯 (B)，

所述丙烯酸多元醇 (A) 之數量平均分子量為 10,000 ~ 100,000，且羥值為 1 mgKOH/g ~ 100 mgKOH/g，另外玻璃轉移溫度 (T_g) 超過 10°C 且為 50°C 以下，

源自所述丙烯酸多元醇 (A) 之羥基與源自所述聚異氰酸酯 (B) 之異氰酸酯基之當量比 NCO/OH 為 0.1 ~ 10。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之積層片用接著劑組成物，其中，

所述聚異氰酸酯 (B) 包含由脂環族二異氰酸酯或脂肪族二異氰酸酯衍生的聚異氰酸酯。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之積層片用接著劑組成物，其中，

其於包含 2 層以上片狀部件的太陽電池用背面保護片之製造中使用，

用於如下之用途中：形成用以將所述片狀部件彼此接合的接著劑層的至少一部分。

4. 一種太陽電池用背面保護片，其包含：

由如申請專利範圍第 1 項至第 3 項中任一項所述之積層片用接著劑組成物所形成的接著劑層；介隔所述接著劑層而積層的至少 2 層以上的片狀部件。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。