(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/132193 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 133/14 (2006.01) *C09J 175/04* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/000916

(22) 国際出願日: 2012 年 2 月 10 日(10.02.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2011-078188 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキＳＣホールディングス株式会社 **(TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目３番１３号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 齋藤 瑛 **(SAITO, Akira)** [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 前田 諭志 **(MAEDA, Satoshi)** [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 梅沢 三雄 **(UMEZAWA, Mitsuo)** [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP). 吉川 猛 **(YOSHIKAWA, Takeshi)** [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目３番１３号東洋インキＳＣホールディングス株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 家入 健 **(IEIRI, Takeshi)**; 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目３３番８アサヒビルヂング１０階響国際特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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)）

WO 2012/132193 A1

(54) **Title**: ADHESIVE AGENT COMPOSITION FOR LAMINATE SHEET, AND BACK SURFACE PROTECTING SHEET FOR SOLAR CELL

(54) 発明の名称 : 積層シート用接着剤組成物、及び太陽電池用裏面保護シート

(57) **Abstract**: Provided is an adhesive agent composition which exhibits a high adhesion force between various sheet-like members, particularly between layers including a surface treatment layer for a plastic film, can keep a high adhesion force even when exposed to high-temperature and high-humidity environments, and is suitable for the production of a back surface protecting sheet for a solar cell. An adhesive agent composition for a laminate sheet according to the present invention comprises (A) an acrylic polyol and (B) a polyisocyanate, wherein the acrylic polyol (A) has a number average molecular weight of 10,000-100,000, a hydroxyl value of 1-100 mgKOH/g and a glass transition temperature (Tg) of higher than -40°C and 10°C or lower and the equivalent ratio of an isocyanate group derived from the polyisocyanate (B) to a hydroxy group derived from the acrylic polyol (A), i.e., an NCO/OH ratio, is 0.1-3.

(57) 要約: 種々のシート状部材間、特にプラスチックフィルムの表面処理層を含む層間で高い接着力を示し、高温高湿度環境下に曝されても高い接着力を維持でき、太陽電池用裏面保護シートの製造に好適な接着剤組成物を提供する。 本発明に係る積層シート用接着剤組成物は、アクリルポリオール（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）とを含有してなる積層シート用接着剤組成物であって、アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量を１０，０００～１００，０００とし、かつ、水酸基価を１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇとし、さらに、ガラス転移温度（Ｔｇ）を－４０℃超え、１０℃以下とする。また、アクリルポリオール（Ａ）に由来する水酸基と、ポリイソシアネート（Ｂ）に由来するイソシアネート基との当量比ＮＣＯ／ＯＨを０．１～３とする。

明　細　書

発明の名称 ：

積層シート用接着剤組成物、及び太陽電池用裏面保護シート

技術分野

[0001] 本発明は、積層シート用接着剤組成物、及び太陽電池用裏面保護シートに関する。

背景技術

[0002] 近年、屋外産業用途向け、例えば、防壁材、屋根材、太陽電池パネル材、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材、看板、ステッカーなどに用いられる多層（複合）フィルム等をはじめとする多層（複合）積層体が実用化されている。多層積層体は、金属系素材やプラスチック系素材等を積層（ラミネート）することにより得られる。金属系素材としては、アルミニウムや銅、鋼板などの金属箔、金属板、金属蒸着フィルム等が挙げられる。プラスチック系素材としては、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、フッ素樹脂、アクリル樹脂などのプラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチック板、シリカ蒸着フィルム等の無機酸化物層を表面に形成したプラスチックフィルム等が挙げられる。金属系素材やプラスチック系素材の接合に用いる接着剤としては、従来より、ポリエポキシ系接着剤、及びポリウレタン系接着剤が知られている。

[0003] 特許文献１には、少なくとも２層以上の基材をポリウレタン系接着剤にて貼り合わせた積層体を具備する太陽電池裏面封止用シートが記載されている。より詳細には、条件１：加圧蒸気による促進評価装置であるＨＡＳＴチャンバーに１０５°Ｃ、１．０５ａｔｍ、１６８時間保存した後のラミネート強度が少なくとも１Ｎ／１５ｍｍ以上である、条件２：加圧蒸気による促進評価装置であるＨＡＳＴチャンバーに１０５°Ｃ、１．０５ａｔｍ、１６８時間保存した後、ディラミネーションに伴う基材間の浮きが発生しないという条件を満たす耐加水分解性を有する接着剤を含有するポリウレタン系接着

剤が記載されている。具体的には、ポリオールＡ～ポリオールＦの６つのタイプのポリオールそれぞれに対し、架橋剤を組み合わせた複数のポリウレタン系接着剤が提案されている（特許文献１の請求項２～１１参照）。

[0004] 特許文献２には、少なくとも２つの基材をアクリル系接着剤で貼り合わせた積層体を具備する太陽電池モジュール用バックシートが記載されている。より詳細には、耐加水分解性、耐絶縁性、及び水分バリア性を有するアクリル系接着剤として、一般式（Ｉ）で表わされるモノマーを含有するモノマー成分を重合させてなるアクリル系ポリマーを含有するアクリル系接着剤が提案されている（特許文献２の請求項２参照）。

$$CH_2=C(R^1)-CO-OZ \qquad (I)$$

式中、R^1は水素原子、またはメチル基、Ｚは炭素数４～２５の炭化水素基を表す。

[0005] なお、優先権の基礎となる先の出願後に公開された特許文献であるが、特許文献３、４には、プラスチックフィルム未処理面と、他の基材とを接着したシートに用いる用途に好適な接着剤組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開２００７－１４８７５４号

特許文献2：特開２００９－２４６３６０号公報

特許文献3：特開２０１１－１０５８１９号公報

特許文献4：特開２０１１－１１１５１９号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 屋外の過酷な条件下で長期間に亘って安定に接着剤を維持するためには、接着強度が経時的にも安定であることが重要である。昨今においては、特許文献３や４のように、表面処理を行わないポリエステルフィルム等のプラスチック未処理面と、他の基材とを良好に接着可能な接着剤の開発が盛んに行

われている。表面処理を行わないことで、製造工程の短縮化を実現できるので、コストダウンが可能となるためである。しかしながら、その一方で、従来から活用されてきた表面処理技術も活用し、接着剤組成物の本来の性能をより高め、相乗的により優れた接着特性を有する接着剤組成物に対するニーズも高いものとなっている。

[0008] 本発明は、上記背景に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、種々のシート状部材間、特にプラスチックフィルムの表面処理層を含む層間で高い接着力を示し、高温高湿度環境下に曝されても高い接着力を維持でき、太陽電池用裏面保護シートの製造に好適な積層シート用接着剤組成物、及び太陽電池用裏面保護シートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下に示す積層シート用接着剤組成物により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る積層シート用接着剤組成物は、アクリルポリオール（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）とを含有してなる積層シート用接着剤組成物であって、前記アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量が１０，０００～１００，０００であり、かつ、水酸基価が１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、さらに、ガラス転移温度（Ｔｇ）がー４０℃を越え、１０℃以下であり、前記アクリルポリオール（Ａ）に由来する水酸基と、前記ポリイソシアネート（Ｂ）に由来するイソシアネート基との当量比ＮＣＯ／ＯＨが、０．１～３であるものである。

前記ポリイソシアネート（Ｂ）の好ましい例として、脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを含むものが挙げられる。

上記態様の積層シート用接着剤組成物は、２層以上のシート状部材を具備した太陽電池用裏面保護シートの製造に用いられ、前記シート状部材同士を接合するための接着剤層の少なくとも一部を形成する用途に好適に用いられ

る。

[0010] 本発明に係る太陽電池用裏面保護シートは、上記態様の積層シート用接着剤組成物から形成された接着剤層と、前記接着剤層を介して積層された少なくとも２層以上のシート状部材とを具備するものである。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、種々のシート状部材間、特にプラスチックフィルムの表面処理層を含む層間で高い接着力を示し、高温高湿度環境下に曝されても高い接着力を維持でき、太陽電池用裏面保護シートの製造に好適な積層シート用接着剤組成物、及び太陽電池用裏面保護シートを提供することができるという優れた効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施の形態を、詳細に説明する。なお、本発明の趣旨に合致する限り、他の実施形態も本発明の範疇に属し得る。また、本明細書において「任意の数Ａ～任意の数Ｂ」なる記載は、数Ａ及び数Ａより大きい範囲であって、数Ｂ及び数Ｂより小さい範囲を意味する。また、本明細書及び請求の範囲において記載する「（メタ）アクリロ」という表記は、「アクリロ」に読み替えた化合物、及び「メタクリロ」に読み替えた化合物の何れも含むものとする。また、「（メタ）アクリル」、及び「（メタ）アクリレート」においても同様に定義する。

[0013] ＜アクリルポリオール（Ａ）＞

アクリルポリオール（Ａ）は、水酸基含有モノ（メタ）アクリレートモノマーと、水酸基を含有しないモノ（メタ）アクリレートモノマーとの共重合体が好ましく用いられる。水酸基含有モノ（メタ）アクリレートモノマーは、１分子中に１個の（メタ）アクリロイル基と１個以上の水酸基を含有するモノマーである。好ましい例として、２価アルコールと（メタ）アクリル酸との反応により得られるモノ（メタ）アクリル酸エステルモノマー、ε－カプロラクトン変性（メタ）アクリルモノマー等が挙げられる。

アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量が同程度であれば、接着力向上

の点から、モノ（メタ）アクリレートモノマーの共重合には関与しない部分、即ち、(メタ)アクリル酸部分にエステル結合を介して結合する部分（アルキル基やアルケニル基等の部分。以下「側鎖部分」という）の炭素の数としては、１～１７であることが好ましく、１～９であることがより好ましく、１～３であることが更に好ましい。前記側鎖部分は、共重合後、アクリルポリオール（Ａ）の側鎖を形成することとなる。モノ（メタ）アクリレートモノマーの前記側鎖部分の炭素数は１～３０程度であることが一般的であるが、アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量が同程度であれば、前記側鎖部分が短い程、アクリルポリオール（Ａ）の主鎖が相対的に長くなる。その結果、硬化後の接着層の機械的性質（具体的には伸び率）が向上し、接着力が向上するものと考察される。

[0014] ２価アルコールから得られるモノ（メタ）アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピル、１，４－ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、（ポリ）エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0015] さらには、（メタ）アクリル酸２，３－ジヒドロキシプロピルなどのような、３価以上のアルコールから得られるモノ（メタ）アクリル酸エステルモノマーも、水酸基含有モノ（メタ）アクリレートモノマーとして利用可能である。

[0016] 水酸基を含有しないモノ（メタ）アクリレートモノマーは、従来から公知のラジカル重合性モノマーを適宜選択して使用することができる。好適な例として、例えば、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクレート、ステアリル（メタ）アクリレート等のアルキル（メタ）アクリレートモノマーに代表される長鎖（メタ）アクリルモノマー、及びアクリロニトリル等が挙げられる。

さらに、上述の水酸基含有（メタ）アクリレートモノマーと、水酸基を含有しないモノ（メタ）アクリレートモノマーに加えて、その他のモノマー、例えば、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有モノマーやその無水物、あるいはスチレン等のビニルモノマー等を共重合させることができる。なお、水酸基含有（メタ）アクリレートモノマー、水酸基を含有しないモノ（メタ）アクリレートモノマーは、それぞれ独立に、１種類の化合物を用いても、２種類以上の化合物を組み合わせて用いてもよい。その他のモノマーを用いる場合についても同様である。

[0017] 本発明において、アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量は、１０，０００～１００，０００であることが必要である。さらに１０，０００～７０，０００であることが好ましく、２５，０００～５０，０００であることがより好ましい。

[0018] 本発明の積層シート用接着剤組成物（以下、「接着剤組成物」ともいう）を用いて２つ以上のシート状部材を積層してなる積層シート、例えば太陽電池用裏面保護シートは、例えば、以下の工程を経て得られる。一方のシート状部材の接合面に接着剤組成物を塗工・乾燥する。次いで、他のシート状部材を接着剤層に重ね合わせ、４０℃～６０℃の環境下で２日～１週間程度の保存を行う「エージング」と称する工程にて、接着剤層の硬化を進行させて積層シートを得る。

アクリルポリオールの数平均分子量が１０，０００未満の場合、エージング工程前の接着剤層の凝集力が不足する傾向にあり、エージング工程前の接着力が小さくなる恐れがある。工業的生産の場合、ロール状に巻き取った状態の積層体は、通常、巻き芯を天地方向にしてエージングされる。エージング工程前の接着力が小さいと、エージングの最中に巻きが崩れ易く、工業的生産には不適である。また、１０，０００未満では、エージング工程後の凝集力が不足する傾向にあり、これに伴って耐湿熱性が低くなり、デラミネーション等を生じる恐れがある。

また、アクリルポリオールの数平均分子量が１００，０００を超えると、

接着剤の粘度が高くなり、塗工性に問題が生じたり、シート状部材への濡れ性が低下する傾向にあり、その結果エージング工程前の接着力が小さくなる恐れがある。エージングによって初期接着力は、エージング前に比して大きくなるとはいうものの、その後の耐湿熱性試験により徐々に低下し、３０００時間経過後は使用下限を下回る恐れがある。

[0019] なお、本発明における数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（ＧＰＣ）により求め、ポリスチレン換算した値である。より具体的には、本発明における数平均分子量は、後述する実施例に記載の測定方法により求めた値を示している。また、ガラス転移温度、ＮＣＯ／ＯＨ当量比についても同様に、後述する実施例に記載の方法により求めた値を示している。

[0020] アクリルポリオール（Ａ）の水酸基価は、水酸基含有モノ（メタ）アクリレートモノマーの含有量によって決定されるが、本発明において水酸基価は、１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、１～５０ｍｇＫＯＨ／ｇが好ましく、１～１５ｍｇＫＯＨ／ｇがより好ましい。１ｍｇＫＯＨ／ｇ未満では、イソシアネート硬化剤との架橋が低下する傾向にあり、耐湿熱性が低下する恐れがある。また、１００ｍｇＫＯＨ／ｇを超えると、エージング前の接着力は発現できるものの、エージング後は架橋密度が高くなる傾向にあり、十分な接着力を発現できず、その後の耐湿熱性試験にてさらに接着力が低下する恐れがある。

[0021] また、本発明において、アクリルポリオール（Ａ）のガラス転移点（Ｔｇ）は、後述する理由により－４０℃を越え、１０℃以下であり、－２５℃を越え、１０℃以下がより好ましい。

[0022] ＜ポリイソシアネート（Ｂ）＞

ポリイソシアネート（Ｂ）は、例えば、周知のジイソシアネートから誘導された化合物であり、公知の化合物を制限なく利用することができる。例えば、２，４－トリレンジイソシアネート（別名：２，４－ＴＤＩ）、２，６－トリレンジイソシアネート（別名：２，６－ＴＤＩ）、キシリレンジイソ

シアネート（別名：ＸＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシアネート（別名：ＭＤＩ）、イソホロンジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（別名：ＨＤＩ）、ビス（４－イソシアネートシクロヘキシル）メタン、若しくは水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートから誘導された化合物、即ち、前記ジイソシアネートのヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット型、イソシアネート残基を有するプレポリマー（ジイソシアネートとポリオールから得られる低重合体）、イソシアネート残基を有するウレトジオン体、アロファネート体、若しくはこれらの複合体、及びブロックイソシアネートが挙げられる。ポリイソシアネート（Ｂ）は、単一の化合物を単独で、あるいは２種以上を組み合わせて使用できる。

[0023] ポリイソシアネート（Ｂ）は、架橋後の硬化塗膜の粘弾性の観点から、脂環式ジイソシアネート、若しくは脂肪族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを使用することが好ましい。より詳細には、脂環族ジイソアネートとしてはイソホロンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネートなどが挙げられる。また、脂肪族ジイソシアネートとしてはヘキサメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。また、前述の脂環式ジイソシアネート及び脂肪族ジイソシアネートの化合物の誘導体であるジイソシアネートのヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット型、イソシアネート残基を有するプレポリマー（ジイソシアネートとポリオールから得られる低重合体）、イソシアネート残基を有するウレトジオン体、アロファネート体、若しくはこれらの複合体などが挙げられる。

また、硬化速度の速さを重要視する場合には、キシリレンジイソシアネート（別名：ＸＤＩ）のような、芳香環を有するが、ＮＣＯと芳香環の間にアルキレン基があるイソシアネートを使用することが好ましい。硬化速度が速いとエージング時間を短縮できるという点で好ましい。

[0024] また、ポリイソシアネート（Ｂ）中のイソシアネート基濃度が、５～３０

重量％であることが好ましい。ポリイソシアネート（Ｂ）中のイソシアネート基濃度が５重量％～３０重量％の範囲とする。尚、ポリイソシアネート（Ｂ）中のイソシアネート基濃度は、滴定法により求めることができる。滴定は、ｎ－ブチルアミン・塩酸滴定法により評価した。具体的には、試料を乾燥トルエンに溶解後、過剰のｎ－ジブチルアミン溶液を加えて反応させ、残ったｎ－ジブチルアミンを塩酸で逆滴定し、滴定曲線上の変曲点を終点とし、終点までの滴定量から、イソシアネート基含有率を算出した。

[0025] ポリイソシアネート（Ｂ）の使用量は、アクリルポリオール（Ａ）に由来する水酸基と、ポリイソシアネート（Ｂ）に由来するイソシアネート基とのＮＣＯ／ＯＨ当量比によって決定されるが、ＮＣＯ／ＯＨ当量比を０．１～３とする。より好ましくは、ＮＣＯ／ＯＨ当量比が１～３であり、１．５～３であることがさらに好ましい。ＮＣＯ／ＯＨ当量比は、以下の数式（１）を用いて行った。

ＮＣＯ／ＯＨ比＝ポリイソシネート必要量（重量部）×（５６１／ＯＨ価）×（ＮＣＯ％／（４２×１００））×（１００／ポリオール量（固形分重量））　　数式（１）

[0026] 本発明者らは、以下の条件を全て満たすことによって、驚くべきことに優れた特性の積層シート用接着剤組成物が得られることを突き止めた。即ち、上述した（ｉ）特定の範囲の数平均分子量と、（ｉｉ）特定の範囲の水酸基価と、（ｉｉｉ）特定範囲のガラス転移温度（Ｔｇ）を有するアクリルポリオール（Ａ）を用い、さらに、（ｉｖ）アクリルポリオール（Ａ）に由来する水酸基とポリイソシアネート（Ｂ）に由来するイソシアネート基との当量比ＮＣＯ／ＯＨを、前述の特定の範囲とするという条件を全て満たすことによって、種々のシート状部材間、特にプラスチックフィルムの表面処理層を含む層間で高い接着力を示し、高温高湿度環境下に曝されても高い接着力を維持でき、太陽電池用裏面保護シートの製造に好適な接着剤組成物を提供できることを突き止めた。以下、その理由について説明する。

[0027] 表面が未処理のプラスチックフィルムを積層する場合に比して、コロナ放

電等で表面が処理されたプラスチックフィルムを積層する場合、製造工程が増える分の付加価値が要求される。接着力においては、表面が未処理のプラスチックフィルムを積層する場合よりも高い接着力が要求される。

アクリルポリオールのＴｇが低すぎると、エージング前の接着剤層はまだ硬化が不十分なので、接着剤組成物から形成した接着剤層は柔らかい。そして、その柔らかさによってシート状部材間において、ある程度の接着力は発現できる。しかし、エージング後に接着剤層が十分硬化しても、原料のアクリルポリオールのＴｇの低さ故に接着剤層の凝集力不足が顕在化し、大きな接着力を確保することが難しくなる傾向にある。さらに、積層体を長時間、高温高湿度下に置くと接着剤層の凝集力不足が原因で接着力が徐々に低下する傾向にある。

一方、アクリルポリオールのＴｇが高すぎると、基材への濡れ性が不足する傾向にある。エージング前に比してエージング後の接着力が多少大きくはなるものの、架橋後の硬化接着剤層が硬くなりすぎてしまうので、エージング工程後の接着力が悪化する傾向にある。

本発明において、上述した優れた効果が得られた理由は、アクリルポリオールのＴｇが低すぎず、かつ、高すぎない温度範囲（具体的には、－４０℃越え、１０℃以下）とし、その上でさらに、特定の水酸基価、特定のＮＣＯ／ＯＨ当量比、及び特定の数平均分子量の範囲とすることによって相乗的に分子運動レベルでのアクリルポリオールの運動の活発さを活かし、接着対象への濡れ性と投錨性を向上することができたことによるものと考察している。特に、ＮＣＯ／ＯＨ当量比を０．１～３の範囲、特に１～３の範囲で制御することによって、適度な架橋度のバランスを実現しエージング工程後に高い接着力を示すことができたと考察している。しかも、驚くべきことに、エージング前においても高い接着力を発現できることを見出した。さらには、エージング工程後、高温高湿度下に置いた後も高い接着力を維持できることを見出した。

[0028] 本発明の積層シート用接着剤組成物は、金属箔、金属板、又は金属蒸着フ

ィルム等を基材として使用する場合、接着強度を向上させる観点から、シランカップリング剤を含有させることが好ましい。

[0029] シランカップリング剤としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ビニルトリス（β－メトキシエトキシ）シラン、ビニルエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類；γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ－（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、及びγ－（メタ）アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン等の（メタ）アクリロキシシラン類；β－（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、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルトリメトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β－（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチルトリエトキシシラン、γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及びγ－グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類；Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－β（アミノエチル）γ－アミノプロピルメチルジエトキシシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン、γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、Ｎ－フェニル－γ－アミノプロピルトリメトキシシラン、及びＮ－フェニル－γ－アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；並びに、γ－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及びγ－メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は２種以上を任意に組み合わせて使用できる。

[0030] シランカップリング剤の添加量は、アクリルポリオール（Ａ）１００重量部に対して、０．１～５重量部であることが好ましく、１～３重量部であることがより好ましい。０．１重量部未満では、シランカップリング剤を添加することによる金属箔に対する接着強度向上効果に乏しく、５重量部を超えて添加しても、それ以上の性能の向上は認められない場合がある。

[0031] 本発明の積層シート用接着剤組成物は、主剤と硬化剤とを使用時に混合す

る、いわゆる２液混合タイプの接着剤であってもよいし、主剤と硬化剤とが予め混合された１液タイプの接着剤であってもよい。また、アクリルポリオール（Ａ）やポリイソシアネート（Ｂ）を、それぞれ独立に複数種類で用いてもよい。さらに、前記以外の他の主剤や硬化剤を、それぞれ独立に単数あるいは複数種類で用いてもよい。通常、主剤は、アクリルポリオール（Ａ）、シランカップリング剤、有機溶剤、その他の添加剤を含み、硬化剤は、ポリイソシアネート（Ｂ）、有機溶剤、その他の添加剤を含む。

[0032] その他の添加剤としては、本発明の積層シート用接着剤には、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、粘着付与剤、反応促進剤、レベリング剤、リン系やフェノール系の酸化防止剤、紫外線安定剤、金属不活性化剤、難燃剤、可塑剤、有機・無機顔料など種々の添加剤を配合することができる。

[0033] シート状部材として金属層（金属箔、金属板等）を用いる場合、本発明の積層シート用接着剤組成物の金属密着性を向上させるために、リン酸系化合物、例えば、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、亜リン酸や、それらのエステル等を添加することができる。

[0034] また、本発明の接着剤組成物は、太陽電池用裏面保護シート製造用の接着剤として好ましく用いられる他、太陽電池積層シート用アンカーコート剤としても用いることができる。その場合、アンチブロッキング剤を入れることが好ましい。

[0035] その他、本発明の趣旨を逸脱しない範囲において、接着剤用として公知の添加剤を制限なく配合することができる。例えば、反応促進剤を使用することができる。具体的には、ジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジマレート等金属系触媒；１，８－ジアザービシクロ（５，４，０）ウンデセン－７、１，５－ジアザビシクロ（４，３，０）ノネン－５、６－ジブチルアミノ－１，８－ジアザビシクロ（５，４，０）ウンデセン－７等の３級アミン；トリエタノールアミンのような反応性３級アミン等が挙げられる。反応促進剤は、１種又は２種以上を併用して使用できる。

[0036] さらに、ラミネート外観を向上させる目的で、公知のレベリング剤又は消泡剤を主剤に配合することもできる。

[0037] レベリング剤としては、例えば、ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン、ポリエステル変性ポリジメチルシロキサン、アラルキル変性ポリメチルアルキルシロキサン、ポリエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、ポリエーテルエステル変性水酸基含有ポリジメチルシロキサン、アクリル系共重合物、メタクリル系共重合物、ポリエーテル変性ポリメチルアルキルシロキサン、アクリル酸アルキルエステル共重合物、メタクリル酸アルキルエステル共重合物、レシチン、又はそれらの混合物等公知のものが挙げられる。

[0038] 消泡剤としては、シリコーン樹脂、シリコーン溶液、アルキルビニルエーテルとアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルとの共重合物、又はそれらの混合物等の公知のものが挙げられる。レベリング剤、消泡剤を添加する場合、それぞれ独立に、１種類の化合物を使用してもよいし、２種以上の化合物を任意に組み合わせて使用してもよい。

[0039] また、本発明で使用される公知の添加剤として、太陽などの紫外線による接着剤の経時での黄変、太陽熱などの熱による接着剤の経時での黄変をさらに抑制する目的で、公知のリン系やフェノール系の酸化防止剤、紫外線安定剤、金属不活性化剤を、主剤に配合することができる。これらは単独で使用してもよいし、２種以上を任意に組み合わせて使用してもよい。本発明で使用されるリン系やフェノール系の酸化防止剤、紫外線安定剤、金属不活性化剤は、アクリルポリオール（Ａ）の固形分１００重量部に対し０．０５～５重量部の範囲が好ましく、さらに好ましくは０．１～１重量部である。添加量が０．０５重量未満であると、十分な黄変抑制効果が得られない恐れがあり、５重量部よりも多いと、接着剤の接着力を大きく悪化させてしまう恐れがある。

[0040] 硬化剤としては、上記ポリイソシアネート（Ｂ）の他に、本発明の効果を阻害しない範囲内で、任意に、周知のオキサゾリン化合物、例えば、２，５

ージメチルー２ーオキサゾリン、若しくは２，２－（１，４ーブチレン）ービス（２ーオキサゾリン）、又は、ヒドラジド化合物、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、若しくはアジピン酸ジヒドラジド等を含むことができる。

[0041] 本発明で使用される溶剤としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテートなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチレンクロリド、エチレンクロリドなどのハロゲン化炭化水素類；ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホアミドなどが挙げられる。用いる溶剤は、１種類の溶剤を使用してもよいし、２種以上を任意に組み合わせて使用してもよい。

[0042] 本発明の接着剤の不揮発分（固形分）は、１０～５０重量%の範囲が好ましい。本接着剤は上記に例示したような溶剤を用いて固形分の調整を行うことができる。

[0043] 次に、本発明の積層シート用接着剤組成物を用いてなる太陽電池用裏面保護シートを製造する方法、及び太陽電池用裏面保護シートの一例について説明する。なお、太陽電池用裏面保護シートの製造方法や構成は、以下の例に限定されるものではなく、目的やニーズに応じて、様々な製造方法や構成を採用できる。

[0044] 太陽電池モジュールは、単純なものは、太陽電池素子である太陽電池セルの両面に充填剤、及びガラス板を順に積層した構成形態を有している。ガラス板は、透明性、耐候性、耐擦傷性に優れることから、太陽の受光面側の封止シートとして、現在も一般的に用いられている。しかし、透明性を必要としない非受光面側においては、コストや安全性、加工性の面から、ガラス板以外の太陽電池用裏面保護シート（以下裏面保護シート）が各社により開発され、これらがガラス板に置き換わりつつある。

[0045] 太陽電池用裏面保護シートとしては、ポリエステルフィルム等のプラスチ

ックフィルム、ポリエステルフィルム等に金属酸化物や非金属酸化物の蒸着層を設けた金属層付きプラスチックフィルム、アルミニウム箔などの金属箔、窒化珪素層付きプラスチックフィルム等を積層したものがある。積層する各シート状部材間は、本発明の積層シート用接着剤組成物を用いて接合することができる。多層構成の太陽電池用裏面保護シートは、その多層構造により、様々な性能を付与することができる。例えば、ポリエステルフィルムを用いることで絶縁性を、フッ素系フィルムを用いることで耐候性を、アルミニウム箔を用いることで水蒸気バリア性を付与することができる。どのような太陽電池用裏面保護シートを用いるかは、太陽電池モジュールが用いられる製品・用途によって、適宜選択され得る。

[0046] プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム、ポリエチレン系樹脂フィルム、ポリプロピレン系樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、ポリスルホン系樹脂フィルム、ポリ（メタ）アクリル系樹脂フィルム、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂フィルム等が挙げられる。

これらのプラスチックフィルムを支持体とし、アクリル系、フッ素系塗料がコーティングされてなるフィルムや、ポリフッ化ビニリデンやアクリル樹脂などが共押出しにより積層されてなる多層フィルムなどを使用することができる。さらに、ウレタン系接着剤層などを介して上記のプラスチックフィルムが複数積層されたシート状部材を用いてもよい。

上記のプラスチックフィルムは、表面がコロナ放電、プラズマ処理、フレーム処理等の物理的処理や、フィルム表面を酸やアルカリなどで改質する化学的処理、フィルム表面に微細な凹凸をつけ、いわゆるシボ状態にするマッ

ト加工等などによって、易接着面とされているものを好適に用いることができる。無論、本発明の積層シート用接着剤組成物を、表面未処理素材に適用してもよいことは言うまでもない。

[0047] 金属箔としては、アルミニウム箔や銅箔が挙げられる。蒸着される金属酸化物、若しくは非金属無機酸化物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウムなどの酸化物が使用できる。

[0048] これらの中でも、太陽電池モジュールとして使用する際の耐候性、水蒸気透過性、電気絶縁性、機械特性、実装作業性などの性能を満たす為に、温度に対する耐性を有する、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルムと、太陽電池セルの水の影響による出力低下を防止する為に水蒸気バリア性を有する金属酸化物、若しくは非金属無機酸化物が蒸着されたプラスチックフィルムまたはアルミニウム箔などの金属箔と、光劣化による外観不良発生を防止する為に耐候性の良好なフッ素系樹脂フィルムが積層されてなる太陽電池用裏面保護シートが好ましい。

[0049] また、太陽電池用裏面保護シートには、太陽電池モジュールを電圧印加による破損から保護する為に、太陽電池セルの発電容量に併せ、部分放電電圧７００Ｖ、若しくは１０００Ｖの耐性が要求され電気絶縁性や発泡層を含むことで部分放電電圧を向上させる構成が多く採用されている。部分放電電圧を向上させる方法としての電気絶縁性はフィルムや発泡層の厚みに依存する為に、フィルムや発泡層は圧膜となる傾向がある。最近では１００μｍから３００μｍ程度のものを用いる構成が多く採用されている。

[0050] 接着剤層の形成は、例えば、一方のプラスチックフィルム等のシート状部材の片面に、コンマコーターやドライラミネーターによって接着剤組成物を塗布し、溶剤を揮散させた後、他方のラミネート基材と貼り合わせ、常温、若しくは加温下で硬化させることによって得られる。あるいは、任意の一のシート状部材に接着剤組成物を塗工して加熱硬化し、接着剤層を形成し、接

着剤層を形成した後、他のシート状部材形成用塗液を塗工し、熱もしくは活性エネルギー線により他のシート状部材を形成したりすることによって製造することができる。接着剤組成物をシート状部材に塗工する装置としては、コンマコーター、ドライラミネーター、ロールナイフコーター、ダイコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター等が挙げられる。ラミネート基材表面に塗布される接着剤量はドライ換算で、０．１～５０ｇ／ｍ^{2}程度であることが好ましい。より好ましくは、１～５０ｇ／ｍ^{2}程度である。ラミネート基材としては、用途に応じて、任意の基材を、任意の数で選択することができ、３層以上の多層構成とする際には、各層の貼り合わせの全て、又は一部に本発明に係る接着剤組成物を使用できる。

[0051] シート状部材形成用塗液としては、プラスチックフィルムの形成に使用され得る、ポリエステル系樹脂溶液、ポリエチレン系樹脂溶液、ポリプロピレン系樹脂溶液、ポリ塩化ビニル系樹脂溶液、ポリカーボネート系樹脂溶液、ポリスルホン系樹脂溶液、ポリ（メタ）アクリル系樹脂溶液、フッ素系樹脂溶液等が好ましい例として挙げられる。

太陽電池用裏面保護シートとして要求される性能、価格、生産性等を勘案して、種々の製造方法を選択したり、さらに組み合わせたりすることができる。

[0052] ≪実施例≫

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例中における各評価は下記の方法に従った。なお、実施例中、部は重量部、％は重量％、水酸基価はｍｇＫＯＨ／ｇをそれぞれ示す。数平均分子量、ガラス転移温度、水酸基価は以下のようにして求めた。

[0053] ＜数平均分子量＞

数平均分子量の測定は、東ソー社製ＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマ

トグラフィー）「ＨＰＣ－８０２０」を用い、カラムはＳＨＯＤＥＸ　ＫＦ－８０６Ｌ　２本、ＫＦ－８０４Ｌ　１本、ＫＦ－８０２　１本を用い、溶媒はテトラヒドロフランを用いた。数平均分子量は標準ポリスチレン換算で行った。

[0054] ＜ガラス転移温度（Ｔｇ）＞

ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定は、セイコーインスツルメンツ社製ＤＳＣ「ＲＤＣ２２０」を用いて行った。下記手法で合成したポリカーボネートウレタンポリオールＡ－１～Ａ－２１溶液を乾燥した試料、約１０ｍｇをアルミニウムパンに量り採り、ＤＳＣ装置にセットして液体窒素で－１００℃まで冷却した後、１０℃／ｍｉｎで昇温して得られたＤＳＣチャートからガラス転移温度を求めた。

[0055] ＜水酸基価＞

水酸基価は、試料約２ｇをピリジン約１０ｍｌに溶解した後、予め調整した無水酢酸／ピリジンの体積比が１５／８５である混合溶液５ｍｌを加え、２０時間放置した。その後、水１ｍｌとエタノール１０ｍｌを加え、０．１Ｎの水酸化カリウム（エタノール溶液）で滴定して求めた。指示薬にはフェノールフタレインを用いた。

[0056] ＜アクリルポリオール（Ａ）の製造＞

（合成例１）　コンデンサー、窒素導入管、滴下ロート、及び温度計を備えた４口フラスコに、酢酸エチル１００重量部を仕込み、８０℃に昇温した。次いで、ブチルアクリレート４７．２重量部、エチルメタアクリレート５１．０重量部、２－ヒドロキシエチルアクリレート１．８重量部、及びアゾビスイソブチルニトリル２．０重量部を予め混合したモノマー液を、滴下ロートより２時間かけて滴下した。その後、１時間反応させ、次いでアゾビスイソブチルニトリル０．２重量部を加えて１時間反応させる工程を、モノマーの転化率が９８％以上になるまで行ってから冷却した。そして、酢酸エチルを加えて固形分５０％の溶液を得た。

（合成例２～２１）　重合開始剤アゾビスイソブチルニトリルの添加量によ

り分子量を調節した以外は、合成例１と同様にして、表１に示す合成例２～２１のアクリルポリオールを得た。なお、合成例１７については、特許文献２にて合成例１として示される組成のアクリルポリオールである。なお、表１中の略語は、下記の通りである。

ＢＡ：ブチルアクリレート、ＥＭＡ：エチルメタアクリレート、ＥＡ：エチルアクリレート、Ｓｔ：スチレン、ＣＨＭＡ：シクロヘキシルメタクリレート、２ＥＨＡ：２－エチルヘキシルアクリレート、ＨＥＡ：２－ヒドロキシエチルアクリレート、４ＨＢＡ：４－ヒドロキシブチルアクリレート、ＨＥＭＡ：ヒドロキシエチルメタクリレート

[0057]

[表1]

	モノマー組成									数平均分子量	Tg (℃)	水酸基価 (mgKOH/g)
	BA	EMA	EA	St	CHMA	2EHA	HEA	4HBA	HEMA			
A-1	47.2	51.0					1.8			10000	5	8.6
A-2	47.2	51.0					1.8			35000	5	8.6
A-3	47.2	51.0					1.8			60000	5	8.6
A-4	56.2	42.0					1.8			35000	-5	8.6
A-5	60.7	37.5					1.8			35000	-15	8.6
A-6	71.2	27.0					1.8			35000	-25	8.6
A-7	47.0	50.0					3.0			35000	-5	14.5
A-8	47.6	51.5					0.9			35000	-5	4.3
A-9	47.3	52.3					0.4			35000	-5	2.1
A-10	47.6	51.5					0.9			35000	-5	4.3
A-11	40.3	50.0					10.7			35000	-5	51.6
A-12	39.0	45.0					16.0			35000	-5	77.4
A-13	48.3	40.6		10.0				1.1		35000	-5	4.3
A-14	44.7	53.5					1.8			35000	10	8.6
A-15		38.0	60.2				1.8			35000	5	8.6
A-16	47.0	51.0							2.0	35000	5	8.6
A-17		70.0			10.0	10.0	10.0			25000	55	48.3
A-18	47.6	51.5					0.9			6000	-5	4.3
A-19	47.6	51.5					0.9			150000	-5	4.3
A-20	95.0	4.1					0.9			35000	-50	4.3
A-21	35.0	42.0					23.0			35000	-5	110.0

[0058] ＜接着剤組成物の配合例＞

（実施例１～１７、比較例１～６） 固形分換算で１００重量部の主剤であるアクリルポリオール（Ａ）に対し、硬化剤であるポリイソシアネート（Ｂ）を表２に示す配合比にて配合すると共に、添加剤としてグリシジル基含有シランカップリング剤（「ＫＢＭ－４０３」信越化学社製）を３．０重量部、及びジラウリン酸ジオクチル錫（「ネオスタン Ｕ－８１０」、日東化成社製）を０．０１重量部配合し、さらに酢酸エチルで固形分が３０％になるように調整した。

[0059]

[表2]

	アクリルポリオール（A）				ポリイソシアネート（B）		
		数平均分子量	Ｔｇ（℃）	水酸基価（mgKOH/g）	種類	NCO／OH比	配合比
実施例1	A-1	10000	5	8.6	硬化剤A	2.0	10.2
実施例2	A-2	35000	5	8.6	硬化剤A	2.0	10.2
実施例3	A-3	60000	5	8.6	硬化剤A	2.0	10.2
実施例4	A-4	35000	-5	8.6	硬化剤A	3.0	15.3
実施例5	A-5	35000	-15	8.6	硬化剤A	3.0	15.3
実施例6	A-6	35000	-25	8.6	硬化剤B	3.0	10.1
実施例7	A-7	35000	-5	14.5	硬化剤B	3.0	17.0
実施例8	A-8	35000	-5	4.3	硬化剤B	3.0	5.0
実施例9	A-9	35000	-5	2.1	硬化剤B	3.0	2.5
実施例10	A-10	35000	-5	4.3	硬化剤B	1.2	2.0
実施例11	A-10	35000	-5	4.3	硬化剤C	3.0	8.0
実施例12	A-11	35000	-5	51.6	硬化剤C	1.2	38.6
実施例13	A-12	35000	-5	77.4	硬化剤C	0.5	24.1
実施例14	A-13	35000	-5	4.3	硬化剤C	3.0	8.0
実施例15	A-14	35000	10	8.6	硬化剤A	2.0	10.2
実施例16	A-15	35000	5	8.6	硬化剤A	2.0	10.2
実施例17	A-16	35000	5	8.6	硬化剤A	2.0	10.2
比較例1	A-17	25000	55	48.3	硬化剤D	0.5	8.0
比較例2	A-18	6000	-5	4.3	硬化剤A	3.0	7.7
比較例3	A-19	150000	-5	4.3	硬化剤A	3.0	7.7
比較例4	A-20	35000	-50	4.3	硬化剤A	3.0	7.7
比較例5	A-21	35000	-5	110.0	硬化剤A	0.5	32.7
比較例6	A-8	35000	-5	4.3	硬化剤A	12.0	30.7

＊1　配合比＝主剤：硬化剤（固形分比）
＊2　（A）１００重量部(不揮発分)に対して、ＫＢＭ－４０３（シランカップリング剤）を３．０重量部　配合。
＊3　（A）１００重量部(不揮発分)に対して、反応促進剤としてＵ－８１０を０．０１重量部　配合。
＊4　硬化剤A：タケネートＤ－１６０Ｎ（三井化学社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのＴＭＰアダクト変性体）
硬化剤B：タケネートＤ－１７８Ｎ（三井化学社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのアロファネート変性体）
硬化剤C：イソホロンジイソシアネートのイソシアヌレート変性体）
硬化剤D：スミジュールＮ３２００（住化バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのビウレット変性体

[0060]　＜積層フィルム１の作製例＞

実施例１～１７、及び比較例１～６の各接着剤組成物を用い、ポリエステルフィルム［東レ社製、ルミラーＸ－１０Ｓ、厚み５０μｍ］のコロナ処理面に、接着剤組成物を乾燥塗布量：４～５ｇ／ｍ^{2}となる量でドライラミネーターによって塗布した。そして、溶剤を揮散させた後、もう１枚のポリエステルフィルム［東レ社製、ルミラーＸ－１０Ｓ、厚み５０μｍ］のコロナ処理面にラミネートした。その後、４０℃で３日間の硬化処理（エージング）を行うことにより接着剤を硬化させて、積層フィルム１を作製した。

[0061] ＜積層フィルム２の作製例＞

実施例１～４、及び比較例１～３の接着剤組成物を用い、前述の積層フィルム１の作製法に準じ、［コロナ処理ポリエステルフィルム／接着剤層／アルミホイル］なる構成の積層フィルム２を作製した。

[0062] ＜積層フィルム３の作製例＞

実施例１～４、及び比較例１～３の接着剤組成物を用い、前述の積層フィルム１の作製法に準じ、シリカ蒸着ポリエステルフィルムの蒸着層が接着剤層に接するようにして、［コロナ処理ポリエステルフィルム／接着剤層／シリカ蒸着ポリエステルフィルム］なる構成の積層フィルム３を作製した。

[0063] 表２、表３に、実施例１～１７、比較例１～６における主剤と硬化剤との組合せ、及び積層フィルム１の初期接着力と８５℃、湿度８５％雰囲気下において１０００時間、２０００時間、及び３０００時間暴露後の接着力を示す。

また、表４、表５に、実施例１～４、比較例１～３を用いた積層フィルム２、３の初期接着力と８５℃、湿度８５％雰囲気下において１０００時間、２０００時間、及び３０００時間暴露後の接着力を示す。以下に具体的な評価方法を説明する。

[0064] ＜エージング前・後の接着力試験＞

エージング前、及びエージング後の前記積層フィルム１、２、３をそれぞれ２００ｍｍ×１５ｍｍの大きさに切断し、２５℃、湿度６５％の環境下で６時間静置後、ＡＳＴＭ－Ｄ１８７６－６１の試験法に準じ、引張り試験機

を用いて、２５℃、湿度６５％の環境下で、荷重速度３００ｍｍ／分でＴ型剥離試験をおこなった。ＰＥＴフィルム／ＰＥＴフィルム間、ＰＥＴフィルム／アルミホイル間、ＰＥＴフィルム／シリカ蒸着ポリエステルフィルム間の剥離強度（Ｎ／１５ｍｍ巾）を５個の試験片の平均値で示す。

＜耐湿熱性試験後の接着力試験＞

エージング後の前記積層体をそれぞれ２００ｍｍ×１５ｍｍの大きさに切断し、８５℃、湿度８５％の環境下で１０００時間、２０００時間、３０００時間静置した。その後、２５℃、湿度６５％の環境下で６時間静置後、ＡＳＴＭ－Ｄ１８７６－６１の試験法に準じ、引張り試験機を用いて、２５℃、湿度６５％の環境下で、荷重速度３００ｍｍ／分でＴ型剥離試験をおこなった。ＰＥＴフィルム／ＰＥＴフィルム間、ＰＥＴフィルム／アルミホイル間、ＰＥＴフィルム／シリカ蒸着ポリエステルフィルム間の剥離強度（Ｎ／１５ｍｍ巾）を５個の試験片の平均値で示す。

[0065] ＜評価基準＞

[エージング前の接着力試験]

◎　実用上優れる：３Ｎ／１５ｍｍ以上

○　実用域：２～３Ｎ／１５ｍｍ

△　実用下限：１～２Ｎ／１５ｍｍ

×　実用不可：１Ｎ／１５ｍｍ未満

[エージング後の試験、耐湿熱性試験後の接着力試験]

◎　実用上優れる：５Ｎ／１５ｍｍ以上

○　実用域：４～５Ｎ／１５ｍｍ

△　実用下限：２～４Ｎ／１５ｍｍ

×　実用不可：２Ｎ／１５ｍｍ未満

[0066]

[表3]

	接着力				耐湿熱性試験					
	エージング前後の接着強度（N／15mm）				85℃、湿度85%経時後の接着強度（N／15mm）					
	エージング前		40℃、3日エージング後		1000時間後		2000時間後		3000時間後	
実施例1	2.2	○	4.3	○	4.2	○	3.8	△	3.5	△
実施例2	3.4	◎	5.6	◎	5.4	◎	5.2	◎	5.2	◎
実施例3	2.7	○	5.4	◎	5.7	◎	5.1	◎	5.2	◎
実施例4	3.5	◎	5.1	◎	5.2	◎	4.8	○	4.4	○
実施例5	3.2	◎	4.2	○	4.1	○	3.9	△	3.3	△
実施例6	4.0	◎	4.0	○	3.9	△	3.7	△	3.1	△
実施例7	4.1	◎	5.2	◎	5.2	◎	5.3	◎	5.1	◎
実施例8	3.4	◎	5.1	◎	4.9	○	4.3	○	3.7	△
実施例9	3.2	◎	4.8	○	4.3	○	4.2	○	3.3	△
実施例10	3.3	◎	4.9	○	5.2	◎	4.4	○	3.5	△
実施例11	3.5	◎	5.3	◎	5.4	◎	5.4	◎	5.1	◎
実施例12	3.8	◎	5.1	◎	5.2	◎	4.4	○	4.0	○
実施例13	3.6	◎	5.0	◎	4.8	○	4.2	○	3.9	△
実施例14	3.5	◎	5.3	◎	5.8	◎	5.3	◎	5.2	◎
実施例15	3.3	◎	5.8	◎	5.8	◎	5.6	◎	5.5	◎
実施例16	4.0	◎	5.7	◎	5.9	◎	5.7	◎	5.4	◎
実施例17	3.2	◎	5.5	◎	5.3	◎	5.1	◎	5.0	◎
比較例1	0.1	×	1.2	×	0.9	×	0.7	×	0.3	×
比較例2	0.4	×	3.5	△	3.4	△	2.6	△	1.8	×
比較例3	1.2	△	2.8	△	2.2	△	2.1	△	1.5	×
比較例4	2.2	○	2.2	△	1.7	×	1.2	×	0.3	×
比較例5	3.1	◎	2.3	△	3.3	△	2.1	△	1.8	×
比較例6	接着剤調製時にゲル物が発生したため塗工未実施									

[0067] [表4]

アルミホイル／処理ポリエステルフィルム											
	接着力				耐湿熱性試験						
	エージング前後の接着強度（N／15mm）				85℃、85%RH経時後の接着強度（N／15mm）						
	エージング前		40℃、3日エージング後		1000時間後		2000時間後		3000時間後		
実施例１	2.3	○	4.8	○	4.5	○	4.2	○	3.5	△	
実施例２	2.6	○	5.4	◎	5.3	◎	5.1	◎	4.8	○	
実施例３	2.8	○	5.1	◎	4.9	○	4.3	○	4.2	○	
実施例４	2.1	○	4.3	○	4.5	○	4.3	○	4.1	○	
比較例１	0.6	×	2.5	△	2.7	△	2.3	×	1.4	×	
比較例２	0.9	×	2.7	△	2.4	△	2.3	△	1.8	×	
比較例３	0.5	×	2.5	△	3.1	△	2.9	△	2.2	△	

[0068] [表5]

	シリカ蒸着ポリエステルフィルム／処理ポリエステルフィルム									
	接着力				耐湿熱性試験					
	エージング前後の接着強度（N／15mm）				85℃、85％ＲＨ経時後の接着強度（N／15mm）					
	エージング前		40℃、3日エージング後		1000時間後		2000時間後		3000時間後	
実施例１	2.1	○	4.5	○	4.3	○	3.9	△	3.5	△
実施例２	2.3	○	5.3	◎	5.2	◎	4.8	○	4.3	○
実施例３	2.2	○	5.1	◎	5.1	◎	4.6	○	3.7	△
実施例４	2.6	○	5.2	◎	4.3	○	4.1	○	4.2	○
比較例１	0.6	×	3.1	△	2.5	△	1.9	×	0.9	×
比較例２	0.7	×	2.8	△	2.2	△	1.7	△	1.5	△
比較例３	0.8	×	2.4	△	2.1	△	2.1	△	1.7	×

[0069] 表３に示されるように、実施例の接着剤組成物は、エージング前・後の接着力、及び耐湿熱性試験後の接着力に優れ、長期にわたり接着強度を維持することができることがわかった。従って、これらの実施例の接着剤組成物は、屋外用途向けの長期耐湿熱性に優れていると考えられる。

[0070] また、ＪＩＳ　Ｃ　８９１７（結晶系太陽電池モジュールの環境試験方法及び耐久試験方法）には、８５℃、湿度８５％下で１０００時間に耐久すること、という耐湿性試験Ｂ－２が定められており、特に過酷な試験方法として知られている。本実施例においては、１０００時間を超え、３０００時間の長期にわたって、接着強度を維持できることが示され、本発明の接着剤組成物は、十分な長期耐湿熱性を有していると言える。

[0071] 太陽電池用裏面保護シートがこのような長期耐湿熱試験において、十分な層間接着強度（ラミネート強度）を保持し、シート層間にデラミネーションを発生させないことにより、太陽電池素子の保護、発電効率の維持、更に太陽電池の寿命延長に寄与することができる。太陽電池の寿命延長は、太陽電池システムの普及につながり、化石燃料以外でのエネルギー確保の観点から、環境保全に寄与することにもなる。

[0072] 本発明に係る接着剤組成物は、建造物など屋外産業用途向け多層積層材（防壁材、外壁材、屋根材、太陽電池パネル材（太陽電池用裏面保護シート、太陽電池表面保護シート）、窓材、屋外フローリング材、証明保護材、自動車部材等）用の接着剤として強い接着強度を提供することができる。しかも、屋外暴露時に加水分解等による経時的な接着強度の低下を抑え、長期間にわたって強い接着強度を維持できる。

[0073] 比較例１は、アクリルポリオール（Ａ）のガラス転移温度が５５℃であり、５０℃より高い例である。評価の結果、基材への濡れ性がほとんどなく、初期の接着力が小さく、耐湿熱性試験で接着力が低下するという結果を得た。

[0074] 比較例２は、アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量が６，０００であり、１０，０００未満の例である。評価の結果、エージング工程前の接着剤

の凝集力が不足し、エージング工程前の接着力が小さいことがわかった。工業的生産の場合、ロール状の巻き取った状態の積層体は、巻き芯を天地方向にしてエージングされる。エージング工程前の接着力が小さいと、エージングの際中に巻きが崩れ易く、工業的生産には不適である。

[0075] 比較例３は、アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量が１５０，０００であり、１００，０００より大きい例である。評価の結果、ＰＥＴフィルムへの濡れ性が不足し、エージング前に十分な接着力を得ることができないことがわかった。比較例２と同様、エージングの最中に巻きが崩れ易く、工業的生産には不適である。また、耐湿熱性試験により接着力が徐々に低下し、元々の接着力が低いため、３０００時間後には実用下限を下回るという結果が得られた。

[0076] 比較例４は、アクリルポリオール（Ａ）のガラス転移温度が－５０℃であり、－４０℃より低い例である。評価の結果、表面処理ポリエステルフィルムの場合であっても３（Ｎ／１５ｍｍ）程度の接着力すら発現できないことがわかった。

[0077] 比較例５は、アクリルポリオール（Ａ）のＯＨ価が１１０であり、１００より大きい例である。評価の結果、架橋が過剰になり非常に硬い硬化塗膜となり接着性に劣るという結果を得た。

[0078] 比較例６は、ポリイソシアネート（Ｂ）の配合量がＮＣＯ／ＯＨ＝１２の例である。評価の結果、塗工する前にアクリルポリオール（Ａ）との反応が進み、ゲル物が発生したため塗工することができないことがわかった。

[0079] この出願は、２０１１年３月３１日に出願された日本出願特願２０１１－０７８１８８を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明に係る積層シート用接着剤組成物は、同一または異なる素材の被着体を接合するために用いるものであり、例えば、プラスチック系素材と金属系素材との多層積層体の接合に好適に用いられる。勿論、プラスチック系素

材同士、金属系素材同士の接合にも好適である。本発明に係る積層シート用接着剤組成物は、高温高湿度環境下に曝されても高い接着力を維持できる。従って、建造物など屋外産業用途向け多層積層材（防壁材、外壁材、屋根材、太陽電池パネル材（太陽電池用裏面保護シート、太陽電池表面保護シート）、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材等）用の接着剤として好適である。長期間にわたって経時的な接着強度を維持できるので、環境耐性が強く求められてきた用途、例えば、太陽電池用裏面保護シートの形成に特に好適である。また、太陽電池用表面保護シートの形成にも好適である。また、本発明に係る積層シート用接着剤組成物は、特にプラスチックフィルムの表面処理層を含む層間で高い接着力を示すものであるが、表面未処理素材（表面未処理プラスチックフィルムも含む）にも好適に適用することができる。

請求の範囲

[請求項1] アクリルポリオール（Ａ）と、ポリイソシアネート（Ｂ）とを含有してなる積層シート用接着剤組成物であって、

前記アクリルポリオール（Ａ）の数平均分子量が１０，０００～１００，０００であり、かつ、水酸基価が１～１００ｍｇＫＯＨ／ｇであり、さらに、ガラス転移温度（Ｔｇ）が－４０℃を越え、１０℃以下であり、

前記アクリルポリオール（Ａ）に由来する水酸基と、前記ポリイソシアネート（Ｂ）に由来するイソシアネート基との当量比ＮＣＯ／ＯＨが、０．１～３である積層シート用接着剤組成物。

[請求項2] 前記ポリイソシアネート（Ｂ）が、脂環式ジイソシアネート又は脂肪族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを含むことを特徴とする請求項１に記載の積層シート用接着剤組成物。

[請求項3] ２層以上のシート状部材を具備した太陽電池用裏面保護シートの製造に用いられ、

前記シート状部材同士を接合するための接着剤層の少なくとも一部を形成する用途に用いられる請求項１又は２に記載の積層シート用接着剤組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の積層シート用接着剤組成物から形成された接着剤層と、前記接着剤層を介して積層された少なくとも２層以上のシート状部材とを具備した太陽電池用裏面保護シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/000916

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J133/14(2006.01)i, *B32B27/00*(2006.01)i, *C09J7/02*(2006.01)i, *C09J175/04*(2006.01)i, *H01L31/042*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J1/00-201/10, B32B1/00-35/00, H01L31/042

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 01-098612 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 17 April 1989 (17.04.1989), claims; page 1, left column; page 2, lower left column; page 4, upper left column; page 4, lower left column; examples (Family: none)	1-2 3-4
Y A	JP 2009-246360 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraph [0060]; examples & WO 2009/113318 A1	3-4 1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
24 February, 2012 (24.02.12)	01 May, 2012 (01.05.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/000916

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/148754 A1 (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 27 December 2007 (27.12.2007), claims; paragraph [0043]; examples & JP 2008-4691 A & US 2010/0229945 A1 & KR 10-2009-0034883 A & EP 2040306 A1 & CN 101479855 A & CA 2658010 A	1-4
P,X	JP 2011-105819 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 02 June 2011 (02.06.2011), claims; paragraph [0042]; examples (Family: none)	1-4
P,X	JP 2011-111519 A (Toyo Ink SC Holdings Co., Ltd.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims; paragraph [0066]; examples (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０００９１６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C09J133/14(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i, C09J7/02(2006.01)i, C09J175/04(2006.01)i, H01L31/042(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.　C09J1/00-201/10, B32B1/00-35/00, H01L31/042

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	JP 01-098612 A (日立化成工業株式会社) 1989.04.17, 【特許請求の範囲】、【第１頁左欄】、【第２頁左下欄】、【第４頁左上欄】、【第４頁左下欄】、【実施例】 (ファミリーなし)	1-2 3-4
Y A	JP 2009-246360 A (株式会社日本触媒) 2009.10.22, 【特許請求の範囲】、【００６０】、【実施例】 & WO 2009/113318 A1	3-4 1-2

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２４．０２．２０１２	国際調査報告の発送日 ０１．０５．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｖ　４１６２ 松原　宜史 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４８３

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	WO 2007/148754 A1（東洋インキ製造株式会社） 2007.12.27,　［請求の範囲］、［００４３］、［実施例］ & JP 2008-4691 A & US 2010/0229945 A1 & KR 10-2009-0034883 A & EP 2040306 A1 & CN 101479855 A & CA 2658010 A	1-4
P,X	JP 2011-105819 A（東洋インキ製造株式会社） 2011.06.02,　【特許請求の範囲】、【００４２】、【実施例】 （ファミリーなし）	1-4
P,X	JP 2011-111519 A（東洋インキＳＣホールディングス株式会社） 2011.06.09,　【特許請求の範囲】、【００６６】、【実施例】 （ファミリーなし）	1-4