

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5868857号
(P5868857)

(45) 発行日 平成28年2月24日 (2016. 2. 24)

(24) 登録日 平成28年1月15日 (2016. 1. 15)

(51) Int. Cl.

F I

B 3 2 B 27/36 (2006. 01)
H 0 1 L 31/049 (2014. 01)**B 3 2 B 27/36 1 O 2**
H 0 1 L 31/04 5 6 2

請求項の数 3 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2012-532545 (P2012-532545)
 (86) (22) 出願日 平成22年10月1日 (2010. 10. 1)
 (65) 公表番号 特表2013-506584 (P2013-506584A)
 (43) 公表日 平成25年2月28日 (2013. 2. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/064631
 (87) 国際公開番号 W02011/042361
 (87) 国際公開日 平成23年4月14日 (2011. 4. 14)
 審査請求日 平成25年9月27日 (2013. 9. 27)
 (31) 優先権主張番号 09012599.8
 (32) 優先日 平成21年10月6日 (2009. 10. 6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 504037346
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ
 エンゲゼルシャフト
 Bayer Material Science AG
 ドイツ連邦共和国デー 5 1 3 6 8 レーフ
 エルクーゼン
 (74) 代理人 100114188
 弁理士 小野 誠
 (74) 代理人 100119253
 弁理士 金山 賢敦
 (74) 代理人 100124855
 弁理士 坪倉 道明
 (74) 代理人 100129713
 弁理士 重森 一輝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 裏面フィルムとしてポリカーボネートブレンドフィルムを有するソーラーモジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面上の少なくとも 1 種の透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルム、

裏面上の少なくとも 1 種の単層フィルム、

1 つまたは複数の太陽電池、

上記の透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムと上記の単層フィルムとの間にある、少なくとも 1 種の透明プラスチックからなる少なくとも 1 つの層であって、その中には太陽電池が包埋されている該少なくとも 1 つの層を有し、

裏面上の上記の単層フィルムが、少なくとも以下の成分を含む組成物からなる少なくとも 1 つの層を有することを特徴とするソーラーモジュール：

A) 成分 A + B + C の合計量に対して、30 ~ 85 重量部の、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A) に基づく芳香族ポリカーボネート および / または芳香族ポリエステルカーボネート；

B) 成分 A + B + C の合計量に対して、7 ~ 70 重量部の、ジエンを含有しないゴムに基づくゴム含有グラフトポリマー；

C) 成分 A + B + C の合計量に対して、0 ~ 60 重量部の、ビニル芳香族、母核が置換されたビニル芳香族、シアニ化ビニル、(メタ)アクリル酸 (C₁ ~ C₈) アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体からなる群から選択される 1 つまたは複数のモノマーからなるポリマーまたはコポリマー；

10

20

成分 A から成分 C の合計量は 100 重量部に統一されており、および必要に応じて、
D) 成分 A + B + C の合計量に対して、0 ~ 30 重量部の少なくとも 1 種のポリマー
添加剤。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のソーラーモジュールの製造方法であって、以下の層配置を作製し、次
いで貼り合わせることを特徴とする該製造方法：

- a) 表面用の少なくとも 1 種の透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフ
ィルム；
- b) 少なくとも 1 種の透明プラスチックフィルム；
- c) 太陽電池；
- d) さらに少なくとも 1 種の b) の透明プラスチックフィルム；
- e) 裏面用の少なくとも 1 種の単層フィルム。

10

【請求項 3】

少なくとも以下の成分を含む組成物からなる少なくとも 1 つの層を含む単層フィルムの
ソーラーモジュールの裏面フィルムとしての使用：

A) 成分 A + B + C の合計量に対して、30 ~ 85 重量部の、2, 2 - ビス - (4 -
ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A) に基づく芳香族ポリカーボネート
および / または芳香族ポリエステルカーボネート；

B) 成分 A + B + C の合計量に対して、7 ~ 70 重量部の、ジエンを含有しないゴム
に基づくゴム含有グラフトポリマー；

20

C) 成分 A + B + C の合計量に対して、0 ~ 60 重量部の、ビニル芳香族、母核が置
換されたビニル芳香族、シアン化ビニル、(メタ)アクリル酸 (C₁ ~ C₈) アルキルエ
ステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体からなる群から選択される 1
つまたは複数のモノマーからなるポリマーまたはコポリマー；

成分 A から成分 C の合計量は 100 重量部に統一されており、および必要に応じて、

D) 成分 A + B + C の合計量に対して、0 ~ 30 重量部の少なくとも 1 種のポリマー
添加剤。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、風雨および力学的損傷から保護するための裏面フィルムとしてポリカーボネ
ートブレンドフィルムを有するソーラーモジュールに関する。

【背景技術】

【0002】

ソーラーモジュールの構造は、一般的に、ガラスまたはプラスチックまたはプラスチッ
クフィルムの透明前面シート、エチレン / 酢酸ビニル (EVA) または熱可塑性ポリウレ
タン (TPU) からなり、その中に太陽電池が包埋される透明ホットメルト接着剤層、お
よび通常ポリフッ化ビニル (PVF) とポリエチレンテレフタレート (PET) の白色裏
面複合フィルムから構成されている。その複合フィルムは、例えば、国際公開第 90 / 0
6849 号に記載されている。それらは、両面に PVF 層が積層された PET コアを含ん
でいる。PET は、安価な担体として使われるが、風雨に対しては安定ではないのに対し
、PVF 層は風雨に対する保護効果を有している。それらのフィルムは現在大規模に使用
されているが、それらには製造コストが高く (積層に加えて押出成形)、比較的高価であ
るという欠点がある。

40

【0003】

水蒸気に対するバリアとして無機酸化物層を有するポリカーボネートの裏面フィルムは
、特許文献 (特開 2006 - 324556 号公報) により知られている。

【0004】

特開 2005 - 277187 号公報は、表面および裏面に同じ種類であって、裏面フィ
ルムが白色であるポリマーフィルムを含むソーラーモジュールを開示している。そのポリ

50

マーは、ポリカーボネート、ポリエチレンまたはポリエチレンテレフタレートであってもよい。ソーラーモジュールがガラス等の剛直な担体を持たない場合、曲げや破砕から力学的に十分に太陽電池を保護できない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第90/06849号パンフレット

【特許文献2】特開2006-277187号公報

【特許文献3】特開2005-277187号公報

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、風雨に対して優れた安定性を有し（特にじめじめした温かい気候での安定性に）、力学的損傷に対して十分に保護できるソーラーモジュールを提供することである。本発明の目的は、好ましくは、製造が容易、すなわち、1回の押出し工程または共押出し工程により製造できる裏面フィルムを有し、さらに風雨に対して優れた安定性を有し（特にじめじめした温かい気候での安定性に）、および力学的損傷に対して十分に保護できるソーラーモジュールを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

この目的は本発明により達成することができ、該本発明は、ポリカーボネートブレンドのフィルムをソーラーモジュールの裏面フィルムとして用い、該ポリカーボネートブレンドは、少なくとも1種の芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート、少なくとも1種のゴム含有グラフトポリマーおよび必要に応じ少なくとも1種のゴムを含有しないビニルモノマー系ポリマーまたはコポリマーまたは代わりに必要に応じ少なくとも1種の芳香族ポリエステルおよび必要に応じ1種または複数の従来のポリマー添加剤を含む。

【0008】

すなわち、本発明はソーラーモジュールを提供し、該ソーラーモジュールは、表面上の少なくとも1種の透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルム、

30

裏面上の少なくとも1種の単層フィルムまたは多層フィルム、

1つまたは複数の太陽電池、

上記の透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムと上記の単層フィルムまたは多層フィルムとの間にある、少なくとも1種の透明プラスチックからなる少なくとも1つの層であって、その中には太陽電池が包埋されている該該少なくとも1つの層を有し、

裏面上の上記の単層フィルムまたは多層フィルムが、少なくとも以下の成分を含む組成物からなる少なくとも1つの層を有することを特徴とするものである：

A) 成分A + B + Cの合計量に対して、30～85重量部、好ましくは40～80重量部、特に好ましくは40～70重量部の芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネート、

40

B) 成分A + B + Cの合計量に対して、7～70重量部、好ましくは13～60重量部、特に好ましくは15～30重量部の、少なくとも1種のゴム含有グラフトポリマーであり、好ましい態様はグラフト基部にジエンを含有しないゴムを用いたものであり、より好ましい態様はグラフト基部に、アクリレートゴム、シリコンゴムまたは特に好ましくはシリコン/アクリレート複合ゴムであり、

C) 成分A + B + Cの合計量に対して、0～60重量部、好ましくは0～40重量部、特に好ましくは15～30重量部の、少なくとも1種のゴムを含有しないビニルモノマー系ポリマーまたはビニルモノマー系コポリマーあるいは代わりに少なくとも1種の芳香族

50

ポリエステルであり、

成分 A から成分 C の合計量は 100 重量部に統一されており、

D) 成分 A + B + C の合計量に対して、0 ~ 30 重量部、好ましくは 0.01 ~ 20 重量部、特に好ましくは 0.1 ~ 15 重量部の、少なくとも 1 種のポリマー添加剤。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のソーラーモジュールは、非屈曲性または屈曲性のソーラーモジュールでもよい。表面用の可能なプラスチックシートまたはプラスチックフィルムは、ポリカーボネート製、ポリメチルメタクリレート製、ポチエチレンテレフタレート製またはフッ素系ポリマー製のものが好ましい。適切なガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムは、表面上に、すなわち、ソーラーモジュールの中で外側を向いている面に、さらに被膜、例えば耐引っ掻き被膜を含むこともできる。プラスチックフィルムはさらに多層複合フィルムでもよい。表面上にガラス板を有するソーラーモジュールが好ましい。

10

【0010】

透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムの厚さは好ましくは 0.3 mm ~ 4 mm である。

【0011】

その中に太陽電池が包埋される少なくとも 1 種の透明プラスチックの層は、ホットメルト接着性を有している。この層に好適な可能なプラスチックは、エチレン/ビニル酢酸 (EVA)、熱可塑性ポリウレタン (TPU)、ポリビニルブチラル (PVB) またはシリコーンゴムである。

20

【0012】

可能な太陽電池は、単結晶シリコーンまたは多結晶シリコーンまたは薄膜太陽電池である。好ましくは、本発明のソーラーモジュールは複数の太陽電池を有している。

【0013】

本発明のソーラーモジュールは、さらに側面フレームを含んでもよい。これは、金属製、好ましくはアルミニウム製でも、あるいは耐候性プラスチック製でもよい。それは、例えば、ソーラーモジュールの輸送時、取扱時、および組み立て時および固定時および剛直化時に、表面上のガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムを保護するのに寄与する。

30

【0014】

本発明のソーラーモジュールの裏面上の単層フィルムまたは多層フィルムの組成物の各成分は、以下に詳しく記載されている。

【0015】

成分 A

本発明に基づく適切な成分 A の芳香族ポリカーボネートは、文献により知られており、あるいは公知の文献から知られている製造方法を用いて製造できる (芳香族ポリカーボネートの製造には、例えば、シュネル (Schneel) の「ポリカーボネートの化学および物理」、インターサイエンス出版、1964、および独国特許出願公開第 1495626 号公報、同第 2232877 号公報、同第 2703376 号公報、同第 2714544 号公報、同第 3000610 号公報、同第 3832396 号公報、芳香族ポリエステルカーボネートの製造に関しては例えば独国特許出願公開第 3077934 号公報)。

40

【0016】

芳香族ポリカーボネートは、例えば、ジフェノールと、カルボン酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲン、および/または芳香族ジカルボン酸ハロゲン化物、好ましくはベンゼンジカルボン酸ハロゲン化物と界面プロセスを用いて反応させることにより製造でき、必要に応じ、連鎖停止剤、例えばモノフェノールを用い、および必要に応じ三官能またはそれを越える多官能の分岐剤、例えば、トリフェノールまたはテトラフェノールを用いる。ジフェノールと、例えばジフェニルカーボネートとの反応による熔融重合プロセスを用いる製造も同様に可能である。

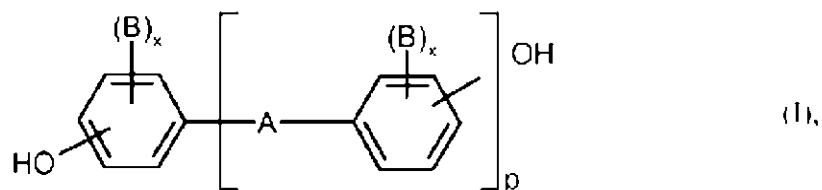
50

【 0 0 1 7 】

芳香族ポリカーボネートおよび/または芳香族ポリエステルカーボネートの製造に用いるジフェノールは、式(Ⅰ)の化合物が好ましい。

【 0 0 1 8 】

【化1】



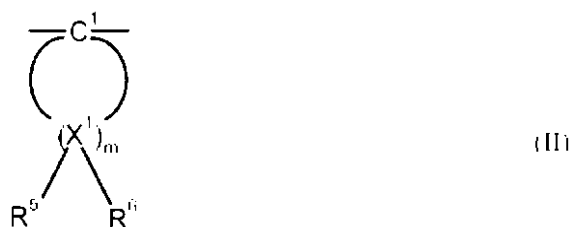
10

【 0 0 1 9 】

ここで、Aは、単結合、 $C_1 \sim C_5$ のアルキレン、 $C_2 \sim C_5$ のアルキリデン、 $C_5 \sim C_6$ のシクロアルキリデン、 $-O-$ 、 $-SO-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $C_6 \sim C_{12}$ のアリーレン、それらに対し必要に応じてヘテロ原子を含む芳香環をさらに含むものを用いることができ、あるいは式(Ⅱ)または式(Ⅲ)の基である。

【 0 0 2 0 】

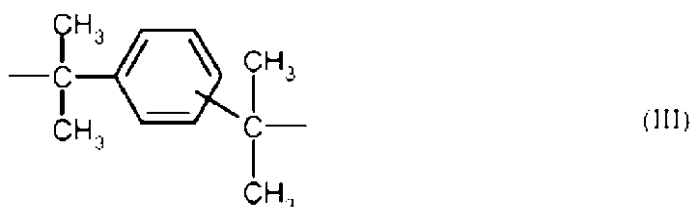
【化2】



20

【 0 0 2 1 】

【化3】



30

【 0 0 2 2 】

ここで、 X^1 はカーボンを表し、

R^5 および R^6 は、各 X^1 に対して別々に選択でき、および互いに独立に、水素または $C_1 \sim C_6$ のアルキル、好ましくはメチルまたはエチルを表し、及び

mは、4～7の整数、好ましくは4または5を表し、但し少なくとも1つの原子 X^1 R^5 と R^6 が同時にアルキルであり、

Bは、各ケースにおいて、 C_1 から C_{12} のアルキル、好ましくはメチル、ハロゲン、好ましくは塩素および/または臭素であり、

xは、各ケースにおいて、互いに独立に0, 1または2であり、

pは1または0である。

【 0 0 2 3 】

好ましいジフェノールは、ヒドロキノン、レゾルシノール、ジヒドロキシフェノール、

40

50

ビス - (ヒドロキシフェニル) - $C_1 - C_5$ - アルカン、ビス - (ヒドロキシフェニル) - $C_5 - C_6$ - シクロアルカン、ビス - (ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス - (ヒドロキシフェニル) スルホキシド、ビス - (ヒドロキシフェニル) ケトン、ビス - (ヒドロキシフェニル) スルホン、および、 - ビス - (ヒドロキシフェニル) - ジイソプロピルベンゼン、およびそれらの誘導体であってベンゼン核が臭素化されおよび/またはベンゼン核が塩素化されている。

【0024】

特に好ましいジフェノールは、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル、2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A)、2, 4 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - メチルブタン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキサン、1, 1 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - 3, 3, 5 - トリメチルシクロヘキサン、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホンおよびそれらの二臭素化誘導体および三臭素化誘導体または塩素化誘導体であり、例えば、2, 2 - ビス (3 - クロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、2, 2 - ビス - (3, 5 - ジクロロ - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンまたは 2, 2 - ビス - (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパンである。2, 2 - ビス - (4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン (ビスフェノール A) が特に好ましい。

【0025】

ジフェノールは単独で用いてもよく、あるいは所望の混合物として用いてもよい。ジフェノールは文献により知られており、あるいは文献から知りうる方法で製造できる。

【0026】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートの製造に適した連鎖停止剤は、例えば、フェノール、p - クロロフェノール、p - tert - ブチルフェノールまたは 2, 4, 6 - トリプロモフェノールであるが、長鎖アルキルフェノール、例えば、独国特許出願公開第 2 8 4 2 0 0 5 号公報に基づく、4 - [2 - (2, 4, 4 - トリメチルペンチル)] - フェノール、4 - (1, 3 - テトラメチルブチル) - フェノール、あるいはアルキル置換基の全炭素数が 8 ~ 20 であるモノアルキルフェノールまたはジアルキルフェノール、例えば 3, 5 - ジ - tert - ブチルフェノール、p - イソ - オクチルフェノール、p - tert - オクチルフェノール、p - ドデシルフェノール、2 - (3, 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールおよび 4 - (3, 5 - ジメチルヘプチル) - フェノールがある。用いる連鎖停止剤の量は、用いる特定のジフェノールのモル数の合計 (物質の量の合計) に対して、一般的に 0.5 mol % ~ 10 mol % である。

【0027】

熱可塑性芳香族ポリカーボネートは、公知の方法で分岐させることができ、三官能または三官能を越える化合物であって、例えば 3 個またはそれより多いフェノール基を有する化合物を、用いるジフェノールの物質の量合計に対して、0.05 ~ 2.0 mol % 添加することが特に好ましい。

【0028】

ホモポリカーボネートおよびコポリカーボネートの両方は好適である。ヒドロキシアールオキシ末端基を有するポリジオルガノシロキサン、用いるジフェノールの全量に対して 0.1 ~ 25 重量 %、好ましくは 2.5 ~ 25 重量 % を本発明の成分 A) のコポリカーボネートの製造に用いることができる。これらは知られており (米国特許第 3 4 1 9 6 3 4 号明細書)、文献から知り得るプロセスを用いて製造できる。ポリジオルガノシロキサンを含むコポリカーボネートの製造は独国特許出願公開公報第 3 3 3 4 7 8 2 号公報に記載されている。

【0029】

好ましいポリカーボネートは、ビスフェノール A ホモポリカーボネートに加えて、ビスフェノール A と、ジフェノールの合計モル数に対して 15 mol % までの好ましいか特に好ましいと言及されている別のジフェノール、特に 2, 2 - ビス (3, 5 - ジブromo - 4 - ヒドロキシフェニル) - プロパン、とのコポリカーボネートである。

【 0 0 3 0 】

芳香族ポリエステルカーボネートの製造に用いる芳香族ジカルボン酸ジハロゲン化物が、好ましくは、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル 4, 4' - ジカルボン酸およびナフタレン - 2, 6 - ジカルボン酸の二酸二ハロゲン化物である。

【 0 0 3 1 】

イソフタル酸とテレフタル酸の二酸二ハロゲン化物の混合物が、1 : 20 ~ 20 : 1 の間の比率にあることが特に好ましい。

【 0 0 3 2 】

炭酸ハロゲン化物、好ましくはホスゲンが、ポリエステルカーボネートの製造において二官能の酸誘導体として追加的に一緒に用いられる。

10

【 0 0 3 3 】

前述のモノフェノールに加え、芳香族ポリエステルカーボネート製造用の可能な連鎖停止剤は、さらにそれらのクロロ炭酸エステルと芳香族モノカルボン酸の酸塩化物であり、必要に応じて $C_1 \sim C_{22}$ のアルキル基またはハロゲン原子に置換され、および脂肪族 $C_{22} \sim C_{22}$ のモノカルボン酸塩化物である。

【 0 0 3 4 】

各ケースにおける連鎖停止剤の量は、フェノール系連鎖停止剤の場合はジフェノールの物質質量（モル）に対して、およびモノカルボン酸塩化物系連鎖停止剤の場合は二カルボン酸二塩化物の物質質量（モル）に対して、0 ~ 10 mol % である。

【 0 0 3 5 】

芳香族ポリエステルカーボネートは導入された芳香族ヒドロキシカルボン酸を含んでもよい。

20

【 0 0 3 6 】

芳香族ポリエステルカーボネートは、公知の、直鎖状または分岐状のいずれでもよい（独国特許出願公開第 2 9 4 0 0 2 4 号公報および同第 3 0 0 7 9 3 4 号公報を参照）。

【 0 0 3 7 】

使用できる分岐剤は、例えば、三官能または三官能を越えるカルボン酸塩化物であり、例えば、トリメシン酸三塩化物、シアヌル酸三塩化物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノン - テトラカルボン酸四塩化物、1, 4, 5, 8 - ナフタレントトラカルボン酸四塩化物またはピロメリット酸四塩化物を、0.01 ~ 1.0 mol %（用いた二カルボン酸二塩化物の物質質量に対して）用い、あるいは三官能または三官能を越えるフェノールであり、例えば、フロログリシン、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ヘプタ - 2 - エン、4, 6 - ジメチル - 2, 4, 6 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ヘプタン、1, 3, 5 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - ベンゼン、1, 1, 1 - トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - エタン、トリ - (4 - ヒドロキシフェニル) - フェニルメタン、2, 2 - ビス[4, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル) - シクロヘキシル] - プロパン、2, 4 - ビス(4 - ヒドロキシフェニルイソプロピル) - フェノール、テトラ - (4 - ヒドロキシフェニル) - メタン、2, 6 - ビス(2 - ヒドロキシ - 5 - メチルベンジル) - 4 - メチルフェノール、2 - (4 - ヒドロキシフェニル) - 2 - (2, 4 - ジヒドロキシフェニル) - プロパン、テトラ - (4 - [4 - ヒドロキシフェニル - イソプロピル] - フェノキシ) - メタンまたは1, 4 - ビス[4, 4' - ジヒドロキシトリフェニル] - メチル] - ベンゼンを、用いたジフェノールの物質質量に対して0.01 ~ 1.0 mol % 用いる。フェノール系分岐剤は、ジフェノールとともに最初に導入でき、酸塩化物系分岐剤は、酸二塩化物とともに導入できる。

30

40

【 0 0 3 8 】

熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネートの中のカーボネート構造単位の量は、必要に応じて変化させることができる。好ましくは、カーボネート基の量は、エステル基とカーボネート基の合計に対して最大100 mol %、特に最大80 mol %、特に好ましくは最大50 mol % である。芳香族ポリエステルカーボネートのエステルとカーボネートの両方は、ポリ縮合体の中でブロックの形態またはランダム分布の形態で存在することがで

50

きる。

【0039】

芳香族ポリカーボネートとポリエステルカーボネートの相対溶液粘度 (η_{rel}) は、
1.20 ~ 1.50、好ましくは1.25 ~ 1.40、特に好ましくは1.27 ~ 1.35である (100 ml の塩化メチレン溶液に0.5 g のポリカーボネートまたはポリエステルカーボネートを溶かした溶液について25 で測定した)。

【0040】

成分B)

成分Bは、グラフトポリマーまたは複数のグラフトポリマーの混合物である。成分Bとして、好ましく使用できるグラフトポリマーは、以下の1つまたは複数のグラフトポリマーを含んでいる：

10

B.1) 成分Bの全重量に対して、5 ~ 95重量%、好ましくは20 ~ 90重量%、特に好ましくは25 ~ 50重量%の少なくとも1種のビニルモノマー；

B.2) 成分Bの全重量に対して、95 ~ 5重量%、好ましくは80 ~ 10重量%、特に好ましくは75 ~ 50重量%の1つまたは複数のグラフト基部であって、10 より低い、好ましくは0 より低い、特に好ましくは-20 より低いガラス転移温度を有するグラフト基部である。

【0041】

ガラス転移温度は、DIN EN ISO規格11357、DIN規格53765またはDIN EN規格61006の1つに基づき、動的示差熱分析 (DSC) を用いて決定した。

20

【0042】

グラフト基部B.2の平均粒径 (d_{50} 値) は、一般に、0.05 ~ 10 μm 、好ましくは0.07 ~ 2 μm 、特に好ましくは0.1 ~ 0.6 μm である。

【0043】

平均粒径 d_{50} は、それより上と下の領域には50重量%の粒子が存在する直径を意味する。それは超遠心測定により決定することができる (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782 - 1796)。

【0044】

30

モノマーB.1は以下の混合物である：

B.1.1) 成分B.1の全重量に対して、50 ~ 99重量%、好ましくは60 ~ 80重量%、特に好ましくは70 ~ 80重量%のビニル芳香族または母核が置換された、ビニル芳香族、例えば、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、および/またはメタクリル酸 ($C_1 \sim C_8$) アルキルエステルであり、例えば、メチルメタクリレート、エチルアクリレートであり、および

B.1.2) B.1に対して、1 ~ 50重量%、好ましくは20 ~ 40重量%、特に好ましくは20 ~ 30重量%の、シアン化ビニル、例えばアクリロニトリルおよびメタアクリロニトリル等の不飽和ニトリル、および/または(メタ)アクリル酸 ($C_1 \sim C_8$) アルキルエステル、例えばメチルメタアクリレート、n-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、および/または不飽和カルボン酸の誘導体 (無水物やイミド等)、例えばマレイン酸無水物やN-フェニルマレイミドである。

40

【0045】

好ましいモノマーB.1.1は、スチレンモノマー、 α -メチルスチレンモノマーおよびメチルメタクリレートモノマーの少なくとも1種から選択され、好ましいモノマーB.1.2は、アクリロニトリルモノマー、マレイン酸無水物モノマーおよびメチルメタクリレートモノマーの少なくとも1種から選択される。特に好ましいモノマーの組合せは、B.1.1がスチレンと、B.1.2がアクリロニトリルであり、およびB.1.1とB.1.2のそれぞれがメチルメタクリレートである。

【0046】

50

グラフトポリマー B に適したグラフト基部 B . 2 は、例えば、ジエンゴム、EP(D)M ゴム、すなわち、エチレン/プロピレンおよび必要に応じジエンに基づくゴムであり、およびアクリレート、ポリウレタン、シリコン、クロロプレンおよびエチレン/酢酸ビニルゴムおよびシリコン/アクリレート複合ゴムである。

【0047】

グラフトコポリマー B は、フリーラジカル重合、例えばエマルジョン重合、懸濁重合、溶液重合または固相重合で製造できるが、エマルジョン重合が好ましい。

【0048】

特に適したグラフトポリマー B は、コアシェル構造を有する。

【0049】

エマルジョン重合で製造したグラフトポリマーのグラフト基部 B . 2 のゲル含量は、少なくとも 30 重量%、好ましくは少なくとも 40 重量%である(トルエン中で測定)。グラフト基部 B . 2 のゲル含量は、25 で適切な溶媒中で、溶媒に対する不溶分として測定した(M. Hofmann, H. Kromer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977)。

【0050】

グラフト反応中に、グラフトモノマーがグラフト基部に完全にグラフトされる必要のないことは知られているので、本発明によれば、グラフトポリマー B は、グラフト基部の存在下でグラフトモノマーを(共)重合させて製造され、ワークアップ時に得られる生成物を意味するものとして理解される。したがって、これらの生成物は、グラフトモノマーのフリーの(コ)ポリマー、すなわち、ゴムに化学的に結合していない(コ)ポリマーを含んでいる。

【0051】

グラフトポリマー B の製造においては、アクリレートゴム、シリコンゴムまたはシリコン/アクリレート複合ゴムをグラフト基部 B . 2 として用いることが好ましい。シリコン/アクリレート複合ゴムが特に好ましい。

【0052】

B . 2 に適したアクリレートゴムは、好ましくは、アクリル酸アルキルエステルと、B . 2 に対して必要に応じて 40 重量%までの他の重合性のエチレン不飽和モノマーを含むポリマーである。好ましい重合性アクリル酸エステルは、C₁ ~ C₈ のアルキルエステル、例えばメチル、エチル、ブチル、n - オクチルおよび 2 - エチルヘキシルのエステル；ハロアルキルエステル、好ましくはハロ C₁ ~ C₈ アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート、およびこれらモノマーの混合物である。

【0053】

架橋剤として、1 つより多い重合可能な二重結合を有するモノマーを共重合させることができる。架橋剤モノマーの好ましい例としては、3 ~ 8 個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸と、3 ~ 12 個の炭素原子を有する不飽和単官能アルコールまたは 2 ~ 4 個の水酸基と 2 ~ 20 個の炭素原子を有する飽和ポリオールとのエステル、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート；多不飽和ヘテロ環化合物、例えばトリビニルシアヌレートおよびトリアリルシアヌレート；多官能ビニル化合物、例えばジビニルベンゼンおよびトリビニルベンゼン；しかしトリアリルホスフェートおよびジアリルフタレートでもある。好ましい架橋剤モノマーは、アリルメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレートおよび少なくとも 3 個のエチレン性不飽和基を有するヘテロ環化合物である。特に好ましい架橋剤モノマーは、環状モノマーの、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トリアジン、トリアリルベンゼンである。架橋剤モノマーの量は、グラフト基部 B . 2 に対して好ましくは 0.02 ~ 5 重量%、特に 0.05 ~ 2 重量%である。少なくとも 3 個のエチレン性不飽和基を有する環状架橋剤モノマーの場合、グラフト基部 B . 2 に対して 1 重量%を越えない量に制限するのが有利である。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 4 】

アクリル酸エステルに加え、グラフト基部 B . 2 の製造に必要な応じて寄与する、「他の」重合可能なエチレン性不飽和モノマーには、例えばアクリロニトリル、スチレン、-メチルスチレン、アクリルアミド、ビニル C 1 ~ C 6 アルキルエーテル、メチルメタクリレート、ブタジエンがある。グラフト基部 B . 2 として好ましいアクリレートゴムは、少なくとも 6 0 重量 % のゲル含量を有するエマルションポリマーである。

【 0 0 5 5 】

B . 2 に基づきグラフト基部をして好適に用いられるシリコンゴムは、グラフト活性サイトを有するものであり、例えば独国特許公報第 3 7 0 4 6 5 7 号明細書、独国特許公報第 3 7 0 4 6 5 5 号明細書、独国特許公報第 3 6 3 1 5 4 0 号明細書および独国特許公報第 3 6 3 1 5 3 9 号明細書に記載されている。

10

【 0 0 5 6 】

シリコンゴムとアクリレートゴムとの複合ゴムは、グラフト基部 B . 2 として特に好ましく、これらの 2 つのゴムの形態は、例えば物理的な混合物であり、またはシリコンゴムとアクリレートゴムが、例えば製造の結果として相互貫入ネットワークを形成し、または、例えばシリコンゴムとアクリレートゴムがコアシェル構造のグラフト基部を形成する。好ましいグラフト基部 B . 2 は、シリコンゴムを 1 0 ~ 7 0 重量 %、特に好ましくは 2 0 ~ 6 0 重量 % と、ブチルアクリレートゴムを 9 0 ~ 3 0 重量 %、特に好ましくは 8 0 ~ 4 0 重量 % を含む（各ケースで使用される重量 % は、グラフト基部 B . 2 の全重量に対して規定されている）。

20

【 0 0 5 7 】

シリコンアクリレートゴムは好ましくはグラフト活性点を有する複合ゴムであり、該複合ゴム中のシリコンゴムとアクリレートゴムは互いに貫入しており、それらは実質的に相互に分離することができない。

【 0 0 5 8 】

シリコン / アクリレートゴムは知られており、例えば、米国特許公報第 5 8 0 7 9 1 4 号明細書、欧州特許出願公開第 4 3 0 1 3 4 号公報、米国特許公報第 4 8 8 8 3 8 8 号明細書に記載されている。

【 0 0 5 9 】

好ましくは、B . 2 に基づくシリコン / アクリレートゴムのシリコンゴム成分は、エマルション重合で製造され、その際、シロキサンモノマー単位、架橋剤または分岐剤および必要に応じてグラフト化剤が用いられる。

30

【 0 0 6 0 】

用いられるシロキサンモノマー単位は、例えばおよび好ましくは、少なくとも 3 個の環部分、好ましくは 3 ~ 6 個の環部分を有するジメチルシロキサンまたは環状オルガノシロキサンであり、例えばおよび好ましくは、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロトリシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、トリメチル - トリフェニル - シクロトリシロキサン、テトラメチル - テトラフェニル - シクロテトラシロキサン、オクタフェニルシクロテトラシロキサンである。

40

【 0 0 6 1 】

オルガノシロキサンモノマーはそのまま、あるいは 2 種またはそれを越えるモノマーの混合物の形態で用いることができる。シリコンゴムは、シリコンゴム成分の全重量に対して、好ましくは 5 0 重量 % を越える量、特に好ましくは 6 0 重量 % を越える量のオルガノシロキサンを含む。

【 0 0 6 2 】

3 個または 4 個の官能基、特に好ましくは 4 個の官能基を含むシラン系架橋剤を、架橋剤または分岐剤として用いることが好ましい。それらの例としておよび好ましくは、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - n - プロポキシシランおよびテトラブトキシシランである。架橋剤

50

はそのまま、あるいは2種またはそれより多い混合物として用いることもできる。テトラエトキシシランが特に好ましい。

【0063】

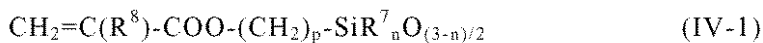
架橋剤は、シリコーンゴム成分の全重量に対して0.1～40重量%の範囲の量を用いる。架橋剤の量は、トルエン中で測定したシリコーンゴムの膨潤度が、3～30、好ましくは3～25、特に好ましくは3～15の間に入るように選択される。膨潤度は、25でシリコーンゴムをトルエンで飽和させた時にシリコーンゴムに吸収されたトルエンの量と、乾燥状態のシリコーンゴムの量との間の重量比で定義される。膨潤度の決定についての詳細は欧州特許出願公開第249964号公報に記載されている。

【0064】

好適なグラフト化剤(IV)は、次式の構造を形成することが可能な化合物である。

【0065】

【化4】



【0066】

ここで、

R^7 は、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル、好ましくはメチル、エチルまたはプロピル、あるいはフェニルを表し、

R^8 は、水素またはメチルを表し、

n は、0、1または2であり、

p は、1～6の整数である。

【0067】

アクリロイル - またはメタクリロイルオキシシランは、上記の構造(IV-1)の形成に特に適しており、高いグラフト率を有する。それにより有効なグラフト鎖の形成が保証され、その結果得られる樹脂組成物の衝撃強度は良好である。

【0068】

例を用いて説明するとおおよび好ましくは、 - メタクリロイルオキシ - エチルジメトキシメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルジメトキシジメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルジメトキシメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルトリメトキシ - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルエトキシジエチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - プロピルジエトキシメチル - シラン、 - メタクリロイルオキシ - ブチルジエトキシメチル - シランまたはこれらの混合物である。

【0069】

シリコーンゴムの全重量に対して0～20重量%のグラフト化剤を用いるのが好ましい。

【0070】

シリコーンゴムは、例えば米国特許第2891920号明細書および米国特許第3294725号明細書に記載されているように、エマルジョン重合で製造できる。シリコーンゴムは、この方法により水性ラテックスの形態で得られる。このために、オルガノシロキサン、架橋剤および必要に応じてグラフト化剤を含む混合物を、剪断力の作用の下で、例えばホモナイザーを用いて、乳化剤、好ましい態様としてスルホン酸系乳化剤、例えばアルキルベンゼンスルホン酸またはアルキルスルホン酸の存在下、水と混合し、該混合物は重合してシリコーンゴムラテックスを与える。アルキルベンゼンスルホン酸が特に適しており、それは、乳化剤としてだけでなく、重合開始剤としても作用するからである。この場合、スルホン酸と、アルキルベンゼンスルホン酸の金属塩あるいはアルキルスルホン

10

20

30

40

50

酸の金属塩との組み合わせが好ましい。なぜなら、それによりポリマーが、後のグラフト重合の際に安定化されるからである。

【0071】

重合後、アルカリ水溶液、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液または炭酸ナトリウム水溶液を反応混合物に添加して中和することにより反応を終了させる。

【0072】

B. 2に基づくシリコーン/アクリレートゴムの好適なポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分は、メタクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルキルエステル、架橋剤およびグラフト化剤から製造できる。例としておよび好ましいメタクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルキルエステルは、 $C_1 \sim C_8$ のアルキルエステル、例えばメチル、エチル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-プロピル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、*n*-ラウリルおよび2-エチルヘキシルのエステルであり；ハロアルキルエステル、好ましくはハロ- $C_1 \sim C_8$ -アルキルエステル、例えばクロロエチルアクリレート、およびこれらのモノマーの混合物である。*n*-ブチルアクリレートが特に好ましい。

10

【0073】

シリコーン/アクリレートゴムのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分に用いられる架橋剤は、1個より多い重合可能な二重結合を有するモノマーである。架橋剤モノマーの好ましい例として、3~8個の炭素原子を有する不飽和モノカルボン酸と、3~12個の炭素原子を有する不飽和単官能アルコールまたは2~4個の水酸基と2~20個の炭素原子を有する飽和ポリオールとのエステル、例えば、エチレングリコールジメタクリレートプロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレートおよび1,4-ブチレングリコールジメタクリレートである。架橋剤は単独で、または少なくとも2種の架橋剤の混合物として用いることができる。

20

【0074】

グラフト化剤の例および好ましいものは、アリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレートまたはそれらの混合物である。アリルメタクリレートは架橋剤としても用いることができる。グラフト化剤は単独で、または少なくとも2種のグラフト化剤の混合物として用いることができる。

【0075】

架橋剤とグラフト化剤の量は、シリコーン/アクリレートゴムのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の全重量に対して、0.1~20重量%である。

30

【0076】

シリコーン/アクリレートゴムは、最初にシリコーンゴムを水性ラテックスとして製造することにより製造される。次いで、用いるメタクリル酸アルキルエステルおよび/またはアクリル酸アルキルエステル、架橋剤およびグラフト化剤でこのラテックスを充実させ、重合を行う。フリーラジカルで開始されるエマルジョン重合は、例えば過酸化物系開始剤あるいはアゾ系またはレドックス系開始剤を用いることが好ましい。レドックス開始剤システムの使用、特に硫酸鉄、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ロンガリットおよびヒドロペルオキシドの組み合わせで製造されるスルホキシレート開始剤システムの使用が好ましい。

40

【0077】

これに関連して、シリコーンゴムの製造に使用されるグラフト化剤は、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分をシリコーンゴム成分に共有結合させる。重合中、2種のゴム成分は相互に貫入し、このようにして複合ゴムを形成し、重合後は、その構成成分である、シリコーンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分には分離されない。

【0078】

成分C)

成分Cに基づくゴムを含有しないビニル(コ)ポリマーは、ビニル芳香族、シアン化ビ

50

ニル（不飽和ニトリル）、（メタ）アクリル酸（ $C_1 \sim C_8$ ）アルキルエステル、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体（無水物およびイミド等）からなる群の少なくとも１種のモノマーの、ゴムを含有しないホモポリマーおよび／またはコポリマーが好ましい。

【００７９】

特に好適な（コ）ポリマーＣは、以下のものである：

Ｃ．１）各ケースにおいて、（コ）ポリマーＣの全重量に対して５０～９９重量％、好ましくは６０～８０重量％、特に７０～８０重量％である、ビニル芳香族、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、母核が置換されたビニル芳香族、例えば

-メチルスチレン、p-クロロスチレン、および（メタ）アクリル酸（ $C_1 \sim C_8$ ）-アルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、からなる群から選択された少なくとも１種のモノマー、および

10

Ｃ．２）各ケースにおいて、（コ）ポリマーＣの全重量に対して１～５０重量％、好ましくは２０～４０重量％、特に２０～３０重量％である、シアン化ビニル、例えばアクリロニトリルやメタクリロニトリル等の不飽和ニトリル、（メタ）アクリル酸（ $C_1 \sim C_8$ ）-アルキルエステル、例えばメチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸の誘導体、例えば無水マレイン酸およびN-フェニル-マレイミド、からなる群から選択された少なくとも１種のモノマーである。

【００８０】

20

これらの（コ）ポリマーは、樹脂で、熱可塑性でゴムを含有しない。Ｃ．１のスチレンとＣ．２のアクリロニトリルのコポリマーが特に好ましい。

【００８１】

その（コ）ポリマーは、知られており、フリーラジカル重合、特にエマルジョン重合、懸濁重合、溶液重合またはバルク重合で製造できる。（コ）ポリマーは、平均分子量 M_w （GPCで測定できる重量平均）として１５，０００～２５０，０００ g/mol 、好ましくは８０，０００～１５０，０００ g/mol を有する。

【００８２】

可能な芳香族ポリエステルは、好ましくはポリアルキレンテレフタレートである。ポリアルキレンテレフタレートは、芳香族ジカルボン酸またはその反応性誘導体、例えばジメチルエステルまたは無水物と、脂肪族、脂環式または芳香脂肪族のジオールとの反応生成物、およびその反応生成物の混合物である。

30

【００８３】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、ジカルボン酸成分に対して少なくとも８０重量％、好ましくは少なくとも９０重量％のテレフタル酸基と、ジオール成分に対して少なくとも８０重量％、好ましくは少なくとも９０重量％のエチレングリコール基および／またはブタン-１，４-ジオール基を含む。

【００８４】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、テレフタル酸基に加えて、８～１４の炭素原子を有する他の芳香族ジカルボン酸基または脂環式ジカルボン酸基、あるいは４～１２の炭素原子を有する脂肪族ジカルボン酸基、例えばフタル酸基、イソフタル酸基、ナフタレン-２，６-ジカルボン酸基、４，４'-ジフェニルジカルボン酸基、コハク酸基、アジピン酸基、セバシン酸基、アゼライン酸基およびシクロヘキサン二酢酸基を、２０ $mol\%$ まで、好ましくは１０ $mol\%$ まで含んでもよい。

40

【００８５】

好ましいポリアルキレンテレフタレートは、エチレングリコール基またはブタン-１，４-ジオール基に加え、３～１２の炭素原子を有する脂肪族ジオール基または６～２１の炭素原子を有する脂環式ジオール基、例えばプロパン-１，３-ジオール基、２-エチルプロパン-１，３-ジオール基、ネオペンチルグリコール基、ペンテン-１，５-ジオール基、ヘキサン-１，６-ジオール基、シクロヘキサン-１，４-ジメタノール基、３-

50

エチルペンテン - 2 , 4 - ジオール基、2 - メチルペンタン - 2 , 4 - ジオール基、2 , 2 , 4 - トリメチルペンタン - 1 , 3 - ジオール基、2 - エチルヘキサン - 1 , 3 - ジオール基、2 , 2 - ジエチルプロパン - 1 , 3 - ジオール基、ヘキサン - 2 , 5 - ジオール基、1 , 4 - ジ - (- ヒドロキシエトキシ) - ベンゼン基、2 , 2 - ビス - (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン基、2 , 4 - ジヒドロキシ - 1 , 1 , 3 , 3 - テトラメチルシクロブタン基、2 , 2 - ビス - (4 - - ヒドロキシエトキシフェニル) - プロパン基および 2 , 2 - ビス - (4 - ヒドロキシプロポキシフェニル) - プロパン基を、20 mol % まで、好ましくは 10 mol % まで含んでもよい (独国特許出願公開第 2 4 0 7 6 7 4 号公報、同第 2 4 0 7 7 7 6 号公報、同第 2 7 1 5 9 3 2 号公報) 。

【 0 0 8 6 】

10

ポリアルキレンテレフタレートと、独国特許出願公開第 1 9 0 0 2 7 0 号公報や米国特許第 3 6 9 2 7 4 4 号明細書に基づき、比較的少量の 3 官能または 4 官能のアルコールあるいは 3 官能または 4 官能のカルボン酸を反応させて分岐させることができる。好ましい分岐剤の例は、トリメシン酸、トリメリット酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンおよびペンタエリトリールである。

【 0 0 8 7 】

テレフタル酸およびその反応性誘導体 (例えばそのジアルキルエステル) およびエチレングリコールおよび / またはブタン - 1 , 4 - ジオールのみから製造されたポリアルキレンテレフタレート、およびこれらポリアルキレンテレフタレートの混合物が特に好ましい。

20

【 0 0 8 8 】

ポリアルキレンテレフタレートの混合物は、ポリエチレンテレフタレートを 1 ~ 50 重量 %、好ましくは 1 ~ 30 重量 %、およびポリブチレンテレフタレートを 50 ~ 99 重量 %、好ましくは 70 ~ 99 重量 % 含む。

【 0 0 8 9 】

一般的に好ましく使用されるポリアルキレンテレフタレートは、ウベローデ型粘度計を用いフェノール / o - ジクロロベンゼン (重量比 1 : 1) 中、25 で測定される極限粘度が、0 . 4 ~ 1 . 5 dl / g、好ましくは 0 . 5 ~ 1 . 2 dl / g である。

【 0 0 9 0 】

ポリアルキレンテレフタレートは、公知の方法で製造できる (クンストシュトック ハンドブック、V I I I 巻、6 9 5 頁以降、カール・ハンサー・フェルラーク出版、ミュンヘン、1 9 7 3 を参照) 。

30

【 0 0 9 1 】

成分 D)

本発明の組成物は、必要に応じて、成分 D として、市販のポリマー添加剤を含んでもよい。成分 D に基づく可能な市販のポリマー添加剤は、例えば防炎加工剤 (例えばリン化合物またはハロゲン化合物)、防炎加工相乗剤 (例えばナノスケールの金属酸化物)、煙抑制剤 (例えばホウ酸またはホウ酸塩)、防滴剤 (例えばフッ素化ポリオレフィン、シリコンおよびアラミド繊維の物質種からの化合物)、内部潤滑剤および外部潤滑剤および離型剤 (例えばテトラステアリン酸ペンタエリトリール、モンタンワックスまたはポリエチレンワックス)、流動性向上剤 (例えば低分子量ビニル (コ) ポリマー)、帯電防止剤 (例えばエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドのブロックコポリマー、他のポリエーテルまたはポリヒドロキシアーテル、ポリエーテルアミド、ポリエステルアミドまたはスルホン酸塩)、導電剤 (例えば導電性カーボンブラックまたはカーボンナノチューブ)、安定化剤 (例えば紫外線安定化剤、熱安定化剤、抗酸化剤、エステル交換反応抑制剤、加水分解抑制剤)、抗菌活性剤 (例えば銀または銀塩)、耐引掻き性向上剤 (例えばシリコンオイルまたはセラミック (中空) 粒子等の硬充填剤)、赤外線吸収剤、蛍光増白剤、蛍光剤、充填剤および補強物質 (例えばタルク、必要に応じて粉末ガラスまたはカーボンファイバー、ガラスまたはセラミック (中空) 粒子、マイカ、カオリン、炭酸カルシウムおよびガラスフレーク)、染料および顔料 (例えばカーボンブラック、二酸化チタンま

40

50

たは酸化鉄)、および塩基除去剤としてのブレンステッド酸化合物、あるいは上述の複数の添加剤の混合物である。

【0092】

好ましくは、本発明の組成物は、潤滑剤、離型剤、熱安定化剤および顔料からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を含む。

【0093】

可能な顔料は、好ましくは白色顔料または黒色顔料である。好ましい態様では、本発明の組成物は、少なくとも1種の白色顔料を含んでいる。好適な白色顔料は、例えば二酸化チタン、硫化亜鉛、二酸化ジルコニウムまたは硫酸バリウムであり、二酸化チタンが好ましい。好ましい態様では、本発明の組成物は、1種または複数の顔料を、成分A + B + Cの合計に対して、0.5から20重量部、好ましくは1~15重量部、特に好ましくは2~10重量部含む。

【0094】

本発明のさらに好ましい態様では、本発明の組成物は、顔料を含まない。顔料を含まない態様は、透明フィルムである。

【0095】

本発明のさらに好ましい態様では、本発明の組成物は離型剤を含まない。

【0096】

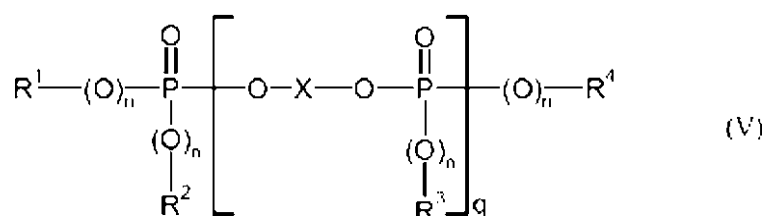
本発明のさらに好ましい態様では、本発明の組成物は、成分Dとして、防災加工剤として少なくとも1種のリン含有化合物を含む。これまたはこれらは、モノ-およびオリゴマーのリン酸エステルおよびホスホン酸エステル、ホスホネートアミンおよびホスファゼンからなる群から選択されることが好ましく、また防災加工剤としてこの群の1種または複数から選択された複数の成分の混合物を用いてもよい。他の好ましいハロゲン非含有のリン化合物であって、本明細書で特に説明しなかったものを、単独または他の好ましいハロゲン非含有のリン化合物との好ましい組み合わせで用いてもよい。

【0097】

好ましいモノ-またはオリゴマーのリン酸エステルまたはホスホン酸エステルは、一般式(V)のリン化合物である。

【0098】

【化5】



【0099】

ここで、

R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、必要に応じてハロゲン化された、 $C_1 \sim C_8$ -アルキル、または $C_5 \sim C_6$ -シクロアルキル、 $C_6 \sim C_{20}$ -アリール、または $C_7 \sim C_{12}$ -アラルキルを表し、それぞれ必要に応じてアルキル、好ましくは $C_1 \sim C_4$ -アルキル、および/またはハロゲン、好ましくは塩素、臭素で置換され、

n は、それぞれ独立に0または1を表し、

q は、0~30を表し、および

X は、6~30の炭素原子を有する単核または多核の芳香族基、あるいは2~30の炭素原子を有する直鎖または分岐の脂肪族基を表し、水酸基で置換されてもよくおよび8個までのエーテル結合を含んでもよい。

【0100】

好ましくは、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立に、 $C_1 \sim C_4$ - アルキル、フェニル、ナフチルまたはフェニル - $C_1 \sim C_4$ - アルキルを表す。芳香族基、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、今度は、ハロゲン基および/またはアルキル基、好ましくは塩素、臭素および/または $C_1 \sim C_4$ - アルキルで置換されてもよい。特に好ましいアリアル基は、クレシル基、フェニル基、キシレニル基、プロピルフェニル基またはブチルフェニル基および対応するそれらの臭素化および塩素化誘導体である。

【0101】

X：式(V)では、好ましくは、6～30の炭素原子を有する単核または多核の芳香族基を表す。これは、好ましくは式(I)のジフェノールから得られる。

n：式(V)では、互いに独立に0または1であり、好ましくはnは1である。

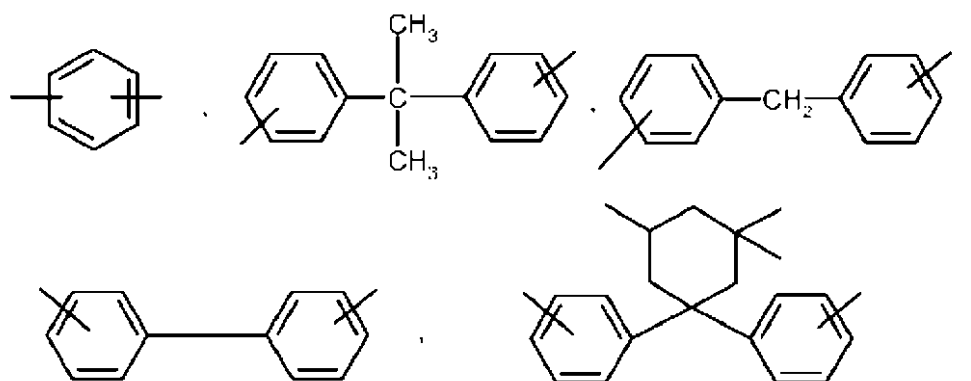
q：0～30を表し、好ましくは0.3～20、特に好ましくは0.5～10、さら好ましくは0.5～6、非常に好ましくは1.1～1.6である。

【0102】

X：特に好ましいものを以下に示す。

【0103】

【化6】



【0104】

あるいはそれらの塩素化または臭素化誘導体であり、特にXは、レゾルシノール、ヒドロキノン、ビスフェノールAまたはジフェニルフェノールから得られる。特に好ましくは、XはビスフェノールAから得られる。

【0105】

種々のリン酸塩の混合物を、添加してあるいは成分Dとして用いてもよい。

【0106】

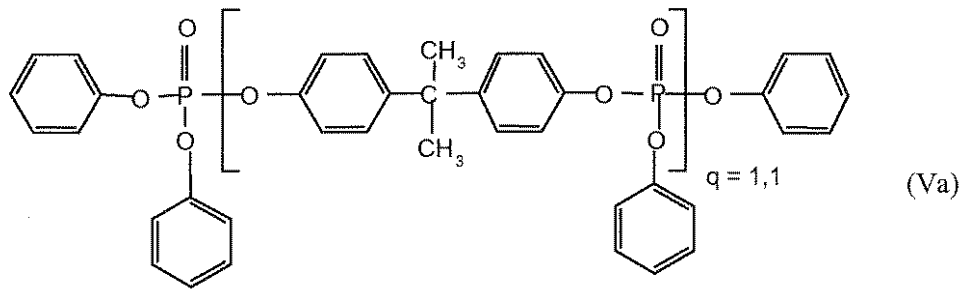
式(V)のリン化合物は、特に、トリブチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、ジフェニルクレシルホスフェート、ジフェニルオクチルホスフェート、ジフェニル2-エチルクレシルホスフェート、トリ-(イソプロピルフェニル)ホスフェート、レゾルシノール-架橋オリゴホスフェートおよびビスフェノールA-架橋オリゴホスフェートである。ビスフェノールAから得られる式(V)のオリゴマーリン酸エステルの使用が特に好ましい。

【0107】

特に好ましい式(V)のリン化合物は、式(Va)のビスフェノールA系オリゴホスフェートである。

【0108】

【化 7】



10

【0109】

前述のリン化合物は知られており（例えば欧州特許出願公開第0363608号公報および同第0640655号公報）、または知られている方法と同様にして製造できる（例えば、Ulmanns Enzyklopädie der technischen Chemie、第18巻、301頁以降、1979；Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie、第12/1巻、43頁；バイルシュタイン 第6巻、177頁）。

【0110】

種々のリン化合物の混合物を用いる時、およびオリゴマーのリン化合物を用いる時、定義されたq値はqの平均値である。qの平均値は、適切な方法（ガスクロマトグラフィー（GC）、高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC））を用いてリン化合物の組成（分子量分布）を分析し、それからqの平均値を計算することにより決定できる。

20

【0111】

国際公開第00/00541号および同第01/18105号に記載されたホスホネートアミンおよびホスファゼンをさらに防炎加工剤として用いてもよい。

【0112】

防炎加工剤は、単独で、あるいは相互の所望の混合物として、あるいは別の防炎加工剤または他の添加物との混合物として用いてもよい。

【0113】

好ましい態様では、防炎加工剤は、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）と組み合わせて防滴剤として用いる。

30

【0114】

本発明のソーラーモジュールの裏面フィルムに適した組成物は、知られている方法で所定の成分を混合し、混合物を200～300の温度で、通常の装置、例えば内蔵混練機、押出機および2軸スクリー押出機を用いて熔融混合と熔融押出しを行う。各成分の混合は、知られている方法で連続してあるいは同時に行うことができ、特に約20（室温）または高温で行ってもよい。

【0115】

本発明のソーラーモジュールの裏面上の単層または多層フィルムは、厚さが100～500μm、特に好ましくは200～400μmである。

40

【0116】

好ましい態様では、裏面上のフィルムは単層フィルムである。

【0117】

さらに好ましい態様では、裏面上のフィルムは多層フィルムであり、該多層フィルムは、熱可塑性プラスチックに基づく少なくとも1つの層を含み、該熱可塑性プラスチックはISO規格15106-1に基づき測定された水蒸気拡散係数が $3\text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ より小さく、DIN EN ISO規格11357、DIN規格53765またはDIN EN規格61006のいずれか1つに基づいて動的示差熱分析（DSC）により測定したガラス転移温度が60～100である。特に好ましい態様では、裏面上のフィルムは多層フィ

50

ルムであり、該多層フィルムは、以下の成分を含む組成物からなる少なくとも2つの層の間にある、熱可塑性プラスチックに基づく少なくとも1つの層を含み、該熱可塑性プラスチックは水蒸気拡散係数が $3 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ より小さく、ガラス転移温度が $60 \sim 100$ である；

A) 成分 A + B + C の合計量に対して $30 \sim 85$ 重量部の芳香族ポリカーボネートおよび／または芳香族ポリエステルカーボネート；

B) 成分 A + B + C の合計量に対して $7 \sim 70$ 重量部のゴム含有グラフトポリマー；

C) 成分 A + B + C の合計量に対して $0 \sim 60$ 重量部のゴムを含有しないビニルモノマー系ポリマーまたはビニルモノマー系コポリマーあるいは代わりに芳香族ポリエステル、

成分 A から C の合計は、 100 重量部に統一され、および必要に応じて、

D) 成分 A + B + C の合計量に対して $0 \sim 30$ 重量部の少なくとも1種の市販のポリマー添加剤。

【0118】

本発明の組成物の各成分についての前述の好ましい範囲を、これについても同様に適用する。

【0119】

好ましくは、ソーラーモジュールの裏面上のフィルムは、前述の組成物からなる2つの層の間にある、熱可塑性プラスチックを基礎とする少なくとも1層からなり、該熱可塑性プラスチックは水蒸気拡散係数が $3 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ より小さく、ガラス転移温度が $60 \sim 100$ である。

【0120】

水蒸気拡散係数が $3 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$ より小さく、ガラス転移温度が $60 \sim 100$ であるプラスチックは、例えばテレフタル酸の重縮合体または共重縮合体に基づくものであり、例えばポリテレフタレートまたはコポリエチレンテレフタレート (PET または COPET)、グリコール変性 PET (PETG)、グリコール変性ポリ - またはコポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート (PCTG) またはポリ - またはコポリブチレンテレフタレート (PBT または COPBT) である。

【0121】

ソーラーモジュールの裏面上のフィルムは、押出フィルムまたは共押出フィルムでもよい。ソーラーモジュールの裏面用多層フィルムは、共押出フィルムが好ましい。

【0122】

そのフィルムは、1回の押出工程のみで得られ、例えば複数の層を個別に適用するに要する追加のコストを節約できる。

【0123】

太陽電池のための包埋材料に対する接着性を向上させるために、上述の裏面フィルムが追加の接着促進被膜を有することはさらに有利である。その接着促進被膜は、共押出によりフィルム上に直接形成してもよく、あるいは続けて押出積層または湿式化学法、例えばナイフ塗布、吹き付け、流し込み、ロール塗布、押出ダイを用いた塗布等を適用してもよい。これに関連して、適切な接着促進剤は、例えばポリウレタンであり、例えばポリウレタンディスパーションとして使用され、また従来の包埋材料に対して優れた接着性を有するポリメチルメタクリレート (PMMA) に基づく接着促進剤、例えば熱可塑性ポリウレタンまたはエチレン/ビニルアセテートである。

【0124】

本発明で使用される裏面フィルムは、ソーラーモジュールに対して、風雨 (特にじめじめした温かい気候での耐性) と力学的損傷に対する優れた保護性を提供する。本発明のソーラーモジュールは、相応して、力学的損傷に対する優れた保護性ととも、風雨に対する優れた抵抗性および加水分解に対する優れた安定性を示す。

【0125】

そのようなフィルムをソーラーモジュールの裏面フィルムとして用いることは今まで知られていない。したがって、本発明は、少なくとも以下の成分を有する組成物からなる少

10

20

30

40

50

なくとも1つの層を有する単層フィルムまたは多層フィルムの使用をさらに提供する：

A) 成分A + B + Cの合計量に対して30～85重量部の芳香族ポリカーボネートおよび／または芳香族ポリエステルカーボネート；

B) 成分A + B + Cの合計量に対して7～70重量部のゴム含有グラフトポリマー；

C) 成分A + B + Cの合計量に対して0～60重量部のゴムを含有しないビニルモノマー系ポリマーまたはビニルモノマー系コポリマーあるいは代わりに芳香族ポリエステル、

成分AからCの合計は、100重量部に統一され、および必要に応じて、

D) 成分A + B + Cの合計量に対して0～30重量部の少なくとも1種の市販のポリマー添加剤。

【0126】

10

本発明のフィルムおよび組成物の個々の成分についての上述の好ましい範囲は、これについても同様に適用される。

【0127】

本発明のソーラーモジュールは、簡単な方法で製造でき、例えば最初に各層を積層し、次いでそれらを貼り合わせる。これは、1段階の貼り合わせ工程または複数の連続する貼り合わせ工程でも行うことができる。

【0128】

そこで、本発明は、本発明のソーラーモジュールの製造方法をさらに提供するものであり、本発明は、

a) 表面用の少なくとも1種の透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフ

20

ィルム、

b) 少なくとも1種の透明プラスチックフィルム、

c) 太陽電池、

d) さらに少なくとも1種のb)の透明プラスチックフィルム、

e) 裏面用の少なくとも1種の単層フィルムまたは多層フィルム、

の層配置を作製し、次いで貼り合わせることを特徴とする。

【0129】

これに関連し、b)とd)の2つの透明プラスチックフィルムは、貼り合わせにより、透明ガラス板、プラスチックシートまたはプラスチックフィルムと、単層または多層の裏面フィルムとの間に太陽電池のための包埋層を形成する。そのため、b)とd)のフィルムは、ホットメルト接着剤フィルムが好ましい。

30

【0130】

以下の実施例は、具体例を用いて本発明を説明するが、本発明はそれに限定されるものではない。

【実施例】

【0131】

ポリカーボネート組成物

成分A

重量平均分子量Mwが32,000g/mol(塩化メチレン中でGPCで測定)であるビスフェノールA系直鎖ポリカーボネート。

40

【0132】

成分B

メタブレン(Metablen)(登録商標)SPK200(三菱レーヨン株式会社、東京、日本)：シリコーン/ブチルアクリレート複合ゴムの粒子からなるコアとスチレン/アクリロニトリルコポリマーからなるシェルとからなり、エマルション重合により製造されたグラフトポリマー。

【0133】

成分C

スチレン/アクリロニトリルの重量比が76：24で、重量平均分子量Mwが100,000g/mol(ジメチルホルムアミド中でGPCで測定)であるスチレン/アクリロ

50

ニトリルのコポリマー（SAN）。

【0134】

成分D

D1：潤滑剤／離型剤としてのテトラステアリン酸ペンタエリトリール（PETS）。

D2：熱安定剤としてのイルガノックス（Irganox）（登録商標）B900（チバスペシャリティケミカル社、バーゼル、スイス）。

D3：補強材としてのタルク

D4：顔料としての二酸化チタン。

【0135】

表1。

10

使用される裏面フィルムの製造に用いられたポリカーボネート組成物

【0136】

【表1】

実施例／組成	1	2	3	3a	4	7
成分A(ポリカーボネート)	95	90	60	60	80	90
成分B(メタブレンSRK200)	5	5	20	20	10	
成分C(SAN)	-	5	20	20	10	
成分D1(PETS)	0.5	0.5	0.5		0.5	
成分D2(イルガノックスB900)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
成分D3(タルク)	-	-	-	-	10	
成分D4(TiO ₂)	7	7	7	7	7	10

20

【0137】

裏面フィルムの製造：

用いる裏面フィルムは、表1の中の特定の組成を有する粉粒体から厚さ350μmで押出成形された。

【0138】

例1（比較例）

フィルムを、表1の組成1から押出成形により製造した。

【0139】

30

例2（比較例）

フィルムを、表1の組成2から押出成形により製造した。

【0140】

例3（実施例）

フィルムを、表1の組成3から押出成形により製造した。

【0141】

例3a（実施例）

フィルムを、表1の組成3aから押出成形により製造した。

【0142】

例4（実施例）

40

フィルムを、表1の組成4から押出成形により製造した。

【0143】

例5（実施例）

フィルムを、表1の組成3から押出成形により製造し、接着促進剤（デュポン社製のテドラー（Tedlar）（登録商標）アドヘッシブ68040）を希釈せずフィルム上にナイフ塗布し、120℃で乾燥した。

【0144】

例6（実施例）

表1の組成3からなる2つの層の間に、グリコール変性ポリエチレンテレフタレート（PETG）（イーストマン社製のイースター（Tastar）（登録商標）DN001）

50

の層を有する多層フィルムを共押出成形により製造した。組成 3 の層の厚さはそれぞれ 50 μm 、PETG 層の厚さは 250 μm であった。

【0145】

例 7 (比較例)

フィルムを、表 1 の組成 7 から押出成形により製造した。

【0146】

例 8 (比較例)

フィルムを、表 1 の組成 7 から押出成形により製造し、次いで厚さ 50 nm の SiO₂ 被膜で被覆した。被覆操作は、真空チャンバー中で、酸素バックグラウンド圧力で、SiO₂ の電子ビーム真空蒸着により行った。

【0147】

ソーラーモジュールの製造および試験

ソーラーモジュールの製造

ソーラーモジュールの製造に関しては、厚さ 4 mm のガラス板の上に、最初にエチレン/ビニルアセテートフィルム (EVA フィルム) (エティメックス (Etimex) (登録商標) のピスタソーラー (Vistasolar) (登録商標) 486.00)、その上に結晶シリコン太陽電池、その上にさらに EVA フィルム、そして最後に例 1 ~ 8 の中の 1 つの裏面フィルムを載せた。次いでこの積層体を NPC の真空ラミネーター LM50 \times 50 の中に配置した。そのソーラーモジュールを真空ラミネーター中、140 $^{\circ}\text{C}$ で 26 分をかけて貼り合わせた。

【0148】

ソーラーモジュールの試験

DIN EN 規格 61730-2 に基づき、ソーラーモジュールを、蒸気熱試験 (85 $^{\circ}\text{C}$ 、85% 相対大気湿度で 1000 時間、蒸気熱下で放置) で風雨に曝した。フィルムの長期安定性を評価するために、蒸気熱試験を 2000 時間に延長した。ソーラーモジュールを試験装置から取り出し、500 時間後、1000 時間後、2000 時間後に評価した。2 つの最も重要な基準は、裏面フィルムのクラックの生成 (フィルムの脆化による) と、剥離 (特に縁部分における) である。

【0149】

表 2 .

蒸気熱試験におけるいろいろなソーラーモジュールの挙動

【0150】

【表 2】

	蒸気熱試験の評価		蒸気熱試験の評価		蒸気熱試験の評価	
	500時間後		1000時間後		2000時間後	
例 1 (C)	Ed:-	Cr:0	Ed:-	Cr:0	測定せず	
例 2 (C)	Ed:-	Cr:0	Ed:-	Cr:0	測定せず	
例 3 (I)	Ed:++	Cr:++	Ed:++	Cr:++	Ed:++	Cr:++
例 3a (I)	Ed:++	Cr:++	Ed:++	Cr:++	Ed:++	Cr:++
例 4 (I)	Ed:+	Cr:+	Ed:0	Cr:0	Ed:0	Cr:0
例 5 (I)	Ed:++	Cr:++	Ed:++	Cr:++	Ed:++	Cr:++
例 6 (I)	Ed:+	Cr:++	まだ試験中		まだ試験中	
例 7 (C)	Ed:-	Cr:-	Ed:-	Cr:-	Ed:-	Cr:-
例 8 (C)	Ed:-	Cr:-	Ed:-	Cr:-	Ed:-	Cr:-

【0151】

(C) : 比較例 ; (I) : 実施例 ; Ed : 縁部の剥離 ; Cr : クラック ;
++ : 非常に良好 ; + : 良好 ; 0 : 許容範囲 ; - : 不良。

【0152】

表 2 のデータより、本発明の裏面フィルムを用いたソーラーモジュールのみが、蒸気熱

10

20

30

40

50

試験において非常に優れた挙動を示し、その結果、風雨に対して非常に優れた耐性を示した。さらに、本発明の裏面フィルムを用いたソーラーモジュールは、クラック発生がないので、力学的損傷に対して非常に優れた保護性を示した。

フロントページの続き

- (74)代理人 100137213
弁理士 安藤 健司
- (74)代理人 100143823
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100151448
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 100183519
弁理士 櫻田 芳恵
- (74)代理人 100196483
弁理士 川崎 洋祐
- (74)代理人 100185959
弁理士 今藤 敏和
- (74)代理人 100146318
弁理士 岩瀬 吉和
- (74)代理人 100127812
弁理士 城山 康文
- (72)発明者 グンター・シュトルヴェルク
ドイツ47802 クレーフェルト、フリュンネルツディク276アー番
- (72)発明者 エルンスト・ウルリッヒ・ライスナー
ドイツ47445 メールス、エリー - ホイス - クナップ - ヴェーク11番
- (72)発明者 カトリン・ペッツェル - マリニアク
ドイツ47877 ヴィリッヒ、ヒュルスドンクシュトラーセ116番
- (72)発明者 アンドレアス・ザイデル
ドイツ41542 ドルマゲン、ビルネンヴェーク5番

審査官 清水 靖記

- (56)参考文献 特開2000 - 294820 (JP, A)
特開2001 - 200132 (JP, A)
特開2001 - 220487 (JP, A)
特開昭64 - 079257 (JP, A)
特表2008 - 507431 (JP, A)
特開2006 - 253427 (JP, A)
特開2006 - 324556 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L 31/02 - 31/078、31/18 - 31/20、
51/42 - 51/48
H02S 10/00 - 10/40、30/00 - 50/15、99/00