

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5410973号

(P5410973)

(45) 発行日 平成26年2月5日(2014.2.5)

(24) 登録日 平成25年11月15日(2013.11.15)

(51) Int.Cl. F I
 H O 1 L 31/04 (2014.01) H O 1 L 31/04 F
 H O 1 L 31/042 (2014.01) H O 1 L 31/04 R

請求項の数 8 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2009-522962 (P2009-522962)	(73) 特許権者	505005522
(86) (22) 出願日	平成19年7月27日(2007.7.27)		アルケマ フランス
(65) 公表番号	特表2009-545892 (P2009-545892A)		フランス国エフ92700コロンプ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420
(43) 公表日	平成21年12月24日(2009.12.24)	(74) 代理人	110000523
(86) 国際出願番号	PCT/US2007/074538		アクシス国際特許業務法人
(87) 国際公開番号	W02008/019229	(72) 発明者	マイケル・ティ・バーチル
(87) 国際公開日	平成20年2月14日(2008.2.14)		アメリカ合衆国19047ペンシルベニア 州ラングホーン、ハンプトン・ドライブ8 3
審査請求日	平成22年7月12日(2010.7.12)		
(31) 優先権主張番号	60/835,855		
(32) 優先日	平成18年8月4日(2006.8.4)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査		審査官	濱田 聖司
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリフッ化ビニリデン表面を有する光起電性モジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

主たる表面上の太陽露出を最大にするための透明なグレージング(glazing)材料を含む、光起電性モジュールであって、該モジュールは：

a) 硬質透明熱可塑性支持層；

b) 環境にさらされるポリフッ化ビニリデン(PVDF)外層であって；該硬質透明熱可塑性支持層に直接又は間接に付着された当該外層；及び

c) 一種以上の中間層であって、前記硬質透明熱可塑性支持層a)とPVDF外層b)との間の中間層であり、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレート(PMMA)とのブレンドである中間層であり、各層が隣の層と直接付着される当該中間層

を備え、

前記の硬質透明熱可塑性支持層を、50～100%のメチルメタクリレートモノマーユニットを含むアクリル酸ポリマー、及びそれらのコポリマーよりなる群から選択される該モジュール。

【請求項2】

外層が、ポリフッ化ビニリデンのホモポリマーである、請求項1に記載の光起電性モジュール。

【請求項3】

外層が、ポリフッ化ビニリデンのコポリマー又はターポリマーである、請求項1に記載の光起電性モジュール。

10

20

【請求項 4】

外層が、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートのブレンドである、請求項 1 に記載の光起電性モジュール。

【請求項 5】

外層が、アクリル系誘導体で改質されたフルオロポリマーである、請求項 1 に記載の光起電性モジュール。

【請求項 6】

外層のポリフッ化ビニリデン層が、3～100ミクロンの厚みを有する、請求項 1 に記載の光起電性モジュール。

【請求項 7】

一以上の中間層、及び／又は硬質透明熱可塑性支持層が、該層の全重量の1～60重量%の耐衝撃性改良剤を含み、該耐衝撃性改良剤が、それらが存在する層のマトリックスにマッチした屈折率を有する、請求項 1 に記載の光起電性モジュール。

【請求項 8】

PVDFのPMMAに対する体積比が、30/70～70/30である、請求項 1 に記載の光起電性モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、透明なグレージング(glazing)として、ポリフッ化ビニリデンの薄い層で覆われた熱可塑性の構造コンポーネントを有する、太陽光を捉えて利用するための光起電性のモジュールに関するものである。このポリフッ化ビニリデン層は、環境に露出されて、耐薬品性で、汚れが落ちやすい表面を与える。この構造は、ポリフッ化ビニリデン層と基本構造的熱可塑性樹脂との間に接着を助成するためのつなぎ層(tie layer)を備えることができる。

【背景技術】

【0002】

野外での使用において光起電性モジュールは、主たる表面上に蓄積した汚れのために、経時的に性能の損失を被る。これは、高速道路の近くの太陽電池板に対して極めて問題であり、そこでは、汚れ、自動車の排気すす及びタイヤからの黒鉛／ゴム粒子の混合物から、ほこりが急速に蓄積する。この問題は、僅かしか雨の降らない地域では、尚一層重大である。光起電性モジュールは、一般に太陽露出を最大にするために水平方向に向けて傾けられるので、典型的な垂直に設置された信号より遥かにこの問題を被りやすい。光起電性モジュール表面の汚れは、光起電性モジュールに達する光線の量を減じて、能力を減少させるかも知れず、電力信号に用いられるバッテリーの充電さえできないかも知れない。かかるバッテリーの完全な充電ができないことは、太陽光収集が、警告標識又は情報用標識への動力供給に使われている場合は、安全性の問題でありうる。太陽電池板がその最大性能を回復するには、その太陽電池板を洗浄しなければならない。洗浄は、週一回必要とされることもある。しかしながら、かかる頻繁な洗浄は、それらのパネルが洗浄工程中にひっかき傷を受けて傷つくので、長期的性能の低下へと導きうる。

【0003】

太陽光収集装置のグレージングに時にはガラスが用いられるが、熱可塑性物質が、それらの高い耐衝撃性と軽さの故にしばしば用いられる。

【0004】

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は、高度に耐薬品性であって、比較的の不活性であり且つ非常に低い表面エネルギーを有していて殆どのものがこびり付かないことが知られている。低い表面エネルギーは、PVDF材料が、汚れやほこりを容易に落とすことができることを意味する。

【0005】

フルオロポリマー及びオルガノシリケートを含む汚れが落ちる表面コーティングは、米

10

20

30

40

50

国特許第 7, 037, 966 号に記載されたように、汚れを容易に落とす親水性表面を与えることが示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】 米国特許第 7, 037, 966 号明細書

【特許文献 2】 米国特許第 3, 178, 399 号明細書

【特許文献 3】 米国特許第 6, 680, 357 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

熱可塑性グレージングを有する太陽光収集装置上に蓄積するほこりの問題を、P V D F の薄いコーティングを熱可塑性グレージングの露出面に加えることにより解決することを、ここに提案する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

この発明は、硬質熱可塑性支持層からなる透明なグレージング材料；及び環境に露出され；且つ該硬質熱可塑性層に直接又は間接に付着されたポリフッ化ビニリデン(P V D F)外層を備えた光起電性モジュールに関するものである。この光起電性モジュールのグレージングは、つなぎ層又は接着層を P V D F 層と硬質熱可塑性層との間に組み込むことができる。

20

【発明を実施するための形態】

【0009】

この発明は、薄いポリフッ化ビニリデン被覆層を表面上に有する透明な熱可塑性グレージングを有する太陽光収集装置に関するものである。

【0010】

「光起電性モジュール」とは、ここで用いる場合、環境的に防護されたラミネート内に封入された光起電性電池回路の構造を意味する。光起電性モジュールを合わせて、予め配線した野外で設置可能なユニットである光起電性パネルを形成することができる。光起電性アレイは、幾つかの P V モジュールとパネルから構成される完全な発電ユニットである。

30

【0011】

P V D F 層

この太陽光収集装置の最外表面は、薄いポリフッ化ビニリデン(P V D F)層である。この層は、3～100ミクロンの厚さであり、フィルム又は押出成形層として形成できる場合には好ましくは15～50ミクロンの厚さである。一つのコーティングにより形成された P V D F 層は、3～20ミクロンの範囲であってよい。

【0012】

この発明の P V D F 層は、フッ化ビニリデン(V D F)の重合により作られたホモポリマーでもよく、フッ化ビニリデンのコポリマー、ターポリマー、及びそれ以上の多成分ポリマーであってよいが、フッ化ビニリデンユニットは、ポリマー中の全モノマーユニットの全重量の70%を超え、一層好ましくは、これらのユニットの全重量の75%を超えて構成する。フッ化ビニリデンのコポリマー、ターポリマー及びそれ以上の多成分ポリマーは、フッ化ビニリデンを、フッ化ビニル、トリフルオロエテン、テトラフルオロエテン、一種以上の部分的に又は完全にフッ素化されたアルファオレフィン、例えば3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロペン、1, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロペン、3, 3, 3, 4, 4-ペンタフルオロ-1-ブテン、及びヘキサフルオロプロペン、部分的にフッ素化されたオレフィンヘキサフルオロイソブチレン、完全にフッ素化されたビニルエーテル、例えばパーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロ-n-プロピルビニルエーテル、及びパーフルオロ-2-プロポキシプロピルビ

40

50

ニルエーテル、フッ素化ジオキソール、例えばパーフルオロ(1, 3-ジオキソール)及びパーフルオロ(2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール)、部分的にフッ素化したアリルモノマー、又はフッ素化アリルモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアリルエーテル又は3-アリルオキシプロパンジオール、及びエテン又はプロペンよりなる群からの一種以上のモノマーと反応させることにより作成することができる。好適なコポリマー又はターポリマーは、フッ化ビニル、トリフルオロエテン、テトラフルオロエテン(TFE)、及びヘキサフルオロプロペン(HFP)を用いて形成される。

【0013】

特に好適なコポリマーは、約71～99重量%のVDFを含み、及びそれに対応する約1～29%のTFEを含み；約71～99重量%のVDFを含み、及びそれに対応する約1～29%のHFPを含み(例えば、米国特許第3, 178, 399号に開示されたもの)；及び約71～99重量%VDFを含み、及びそれに対応する約1～29重量%のトリフルオロエチレンを含むVDFである。

10

【0014】

特に好適な熱可塑性ターポリマーは、VDF、HFP及びTFEのターポリマー、VDF、トリフルオロエテン及びTFEのターポリマーである。特に好適なターポリマーは、少なくとも71重量%のVDFを有し、他のコモノマーは、様々な割合で存在してよいが、それらはターポリマーの29重量%までを構成する。

【0015】

外層は、好ましくは、PVDFモノポリマー又はコポリマーのみであるが、PVDFとポリメチルメタクリレート(PMMA)とのブレンドであってもよい、このPVDFは、50体積%を超えて存在する。PVDF及びPMMAは、熔融ブレンドして、均質なブレンドを形成することができる。

20

【0016】

外側のPVDF層は、US6, 680, 357(本明細書中に、参考として援用する)に記載されたように、アクリル系誘導体で改質されたフルオロポリマー(AMF)からなってもよい。薄いAMF層の利用は、並外れて透明なPVDF層を与える。

【0017】

好適具体例において、このPVDF層は、PVDFホモポリマーである。このPVDFホモポリマーは、高レベルの硬さ及び耐引っかかり性を与え、そして、融点と熱分解の卓越したバランスをも与え、加工容易性を与える。それは又、PVDF/PMMAつなぎ層と非常に互換性が高い。

30

【0018】

熱可塑性グレージング

薄いPVDF層は、最終用途に必要とされる強度を有しないので、それは、直接又は間接に硬い透明な熱可塑性構造支持層に付着される。この熱可塑性グレージングは、最終用途においてその重量を支持するだけ十分に厚くなければならず、熱可塑性樹脂の種類及びこのグレージングの寸法及び最終応用の用途によって変化する。この透明な熱可塑性樹脂は、太陽光収集装置の内側で観測される一層高い温度まで耐えることのできる任意の熱可塑性樹脂であってよい。本発明で有用な透明な熱可塑性樹脂には、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、スチレン/アクリロニトリルコポリマー、ポリオレフィン、ポリ(塩化ビニル)、塩素化ポリ(塩化ビニル)、イミド化アクリル酸ポリマー、アクリル酸ポリマー、及びそれらのコポリマーが含まれるが、これらに限られない。

40

【0019】

好適なグレージング材料は、アクリル酸ポリマーである。「アクリル酸ポリマー」とは、ここで用いる場合、アルキルメタクリレート及びアルキルアクリレート並びにこれらの混合物から形成されるポリマー、コポリマー及びターポリマーを包含する。アルキルメタクリレートモノマーは、好ましくは、メチルメタクリレートであり、これは、モノマー混合物の50～100%を構成することができる。0～50%の他のアクリレート若しくは

50

メタクリレートモノマー又は他のエチレン性不飽和モノマー(スチレン、アルファメチルスチレン、アクリロニトリルに含まれるがこれらに限られない)及び架橋剤も又、このモノマー混合物中に存在してよい。このモノマー混合物において有用な他のメタクリレート及びアクリレートモノマーには、メチルアクリレート、エチルアクリレート及びエチルメタクリレート、ブチルアクリレート及びブチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート及びアクリレート、ラウリルアクリレート及びラウリルメタクリレート、ステアリルアクリレート及びステアリルメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、メトキシエチルアクリレート及びメタクリレート、2-エトキシエチルアクリレート及びメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレートモノマーが含まれるが、これらに限られない。アルキル(メタ)アクリル酸、例えばメチルアクリル酸及びアクリル酸は、このモノマー混合物に有用でありうる。

10

【0020】

一具体例において、この熱可塑性グレージング材料は、耐衝撃性改良剤を、改良された耐衝撃性グレージングの全重量に対して1~60重量%のレベルで含有する。透明なグレージングのために、如何なる耐衝撃性改良剤も、この熱可塑性マトリックスにマッチした屈折率(RI)であるべきであるということは重要である。マッチした屈折率とは、耐衝撃性改良剤とマトリックスが互いに0.02の、好ましくは0.01の屈折率を有することを意味している。

【0021】

他の添加剤、例えばUV安定剤、可塑剤、充填剤、着色剤、顔料、抗酸化剤、帯電防止剤、界面活性剤、調色液、屈折率マッチング用添加剤、及び分散助剤も又、低レベルで、この熱可塑性樹脂中に存在してよい。如何なる添加剤も、太陽光のこのグレージングを通しての伝達を邪魔することを回避するために、選択して、最少レベルで使用すべきである。

20

【0022】

中間層

PVDFは、卓越した耐薬品性及び汚れの落ちる特性を有している。残念ながら、それは、殆どの物質に容易に付着しない。選択された少数の構造において、PVDF層は、熱可塑性層に直接付着するが、殆どの場合には、一層以上の他の材料(つなぎ層、粘着層など)がPVDF層と熱可塑性グレージング層との間で必要とされる。これら中間層は、合計で、一般に15~125ミクロンの、好ましくは15~30ミクロンの厚みを有している。

30

【0023】

直接的付着がなされうる構造の幾つかの例には、PVDF/PMMAブレンドの外層、及びポリメチルメタクリレートの熱可塑性支持層が含まれるが、これらに限られない。

【0024】

この発明の殆どの構造には、PVDF層と熱可塑性グレージング層との間の良好な結合を形成するために、一つ以上のつなぎ層及び/又は粘着層が必要とされる。何れのつなぎ層又は粘着層にも重要な特徴は、その層が太陽光、特に可視スペクトルに対して透明であることである。つなぎ層は、耐候性でなければならず、それは、それが光の透過を阻害するように分解又は黄変してはならないことを意味する。このつなぎ層又は粘着層は、耐衝撃性を改良され(RIマッチされ)ることができ、他の添加剤、例えばUV安定剤、可塑剤、充填剤、着色剤、顔料、抗酸化剤、帯電防止剤、界面活性剤、調色液、屈折率マッチング用添加剤を含むこともでき、そして分散助剤も又、熱可塑性樹脂において低レベルで存在することができる。何れの添加剤も、太陽光のグレージング透過を邪魔しないように選択し、最少レベルで使用するべきである。

40

【0025】

接着剤は、当業者に公知のとおり、PVDF層と熱可塑性グレージングとの間で用いることができ、又はつなぎ層とPVDF層又はグレージングとの間で用いることができる。

【0026】

50

この発明で有用な中間層又はつなぎ層として、P V D F と殆どの熱可塑性樹脂との間のつなぎ層に用いられる無水マレイン酸をグラフトした P V D F 等の機能性 P V D F ; ポリアミドのポリエーテル又はポリエステルとのブロックコポリマーであるポリアミドエラストマー(商品名 L O T A D E R、Arkema Inc.社製);並びに、商品名 K Y N A R F L E X 2 8 0 0 及び 2 8 5 0 (P V D F /ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、Arkema Inc.社製)等の高レベルのコポリマーを含む P V D F コポリマーが挙げられるが、これらに限られない。

【0027】

一つの好適具体例において、このつなぎ層は、薄い P V D F ホモポリマー又はコポリマー層と、熱可塑性グレージング、特にアクリル酸系熱可塑性樹脂、最も好ましくは、P M M A 又は P M M A コポリマーとの間のつなぎ層として用いることのできる P V D F と P M M A とのブレンドである。このつなぎ層中の P V D F の量は、10～90体積%、好ましくは30～70体積%の範囲にある。P M M A の量は、10～90体積%、好ましくは30～70体積%の範囲にある。この薄い P V D F 層と P M M A グレージングの両者に最良の接着特性は、50/50(体積)ブレンドであり、これは、約30/70(重量)の P V D F /P M M A ブレンドである。この P V D F /P M M A ブレンド中間層は、P V D F 層を、例えばアクリル樹脂、ポリカーボネート、及びポリエステル等の多くの熱可塑性樹脂への結合するために有用である。

10

【0028】

この P V D F /熱可塑性グレージング組成物は、適宜、中間層を有してもよく、多くの異なる方法で形成することができる。一具体例において、この P V D F 層、熱可塑性基材及び随意の中間層は、すべて、単一の複合シートに同時押出しされ、次いで、最終用途のために成形できる。

20

【0029】

他の具体例において、この薄い P V D F 層は、つなぎ層と共に、薄いフィルムに同時押出しされる。この P V D F /つなぎ層複合体は、硬質熱可塑性グレージング上に積層(熱及び/又は圧力で)される。

【0030】

他の具体例において、P V D F 又は P V D F /P M M A コーティングは、熱可塑性グレージング材料上に、当分野で公知の手段、例えば吹付け、はけ塗り、ロール塗り、又は、水性エマルジョン、溶媒溶液からのコーティングによって直接塗布される。このコーティングを、次いで低温でベーキングし、均一で様な P V D F 又は P V D F /P M M A コーティングを得ることができる。

30

【0031】

P V D F のフィルムは又、吹込フィルム法によって得ることもできる。これらのフィルムを、次いで、接着剤を用いて積層し又は熱可塑性グレージング材料に付着させることができる。

【0032】

透明なグレージング材料を形成する他の手段は、インライン又はインモールドインサート金型成形法であり、これらの方法においては、P V D F のフィルム又は P V D F フィルムとつなぎ層を金型内に置き、その後、硬質熱可塑性樹脂の射出成形を行なう。この方法を利用して、シート又は任意の形状の製品を形成することができる。

40

【0033】

光起電性モジュール

この複合された P V D F 外層を有する熱可塑性グレージング材料は、次いで、当分野で公知の手段によって、光起電性モジュール、太陽光収集器、及び他の光起電性デバイスのためのグレージングとして利用することができる。これらの熱可塑性樹脂材料は、一層軽量であること、一層優れた耐衝撃性、及びそれらを種々の寸法及び形状に形成することのできる容易さによって、ガラスを超える利点を有している。

【0034】

50

光起電性モジュールにおける用途を見出すことに加えて、P V D Fで被覆された硬質熱可塑性樹脂は又、熱可塑性グレージングを用いる如何なる場合にも有用であり、汚れが落ちること及び耐薬品性が重要である場合にも有用である。この発明は、P V D F熱可塑性樹脂が苛酷な環境にさらされる場合に、又は垂直以外の配置で用いられる場合に、特に有用である。かかる用途には、例えば、温室用グレージングが含まれる。

【実施例】

【0035】

実施例1：

約50ミクロンの全厚の薄いフィルムを、商品名K y n a r 7 1 0 (P V D F、Arkema Inc.社製)と、P V D F / P M M A (商品名K y n a r 7 1 0 / A l t u g l a s V 9 2 0、共にArkema Inc.社製)の30 / 70重量%ブレンドにより形成された第二の押出し流れとの共押出しにより形成する。この複合フィルムを、次いで、P M M Aシート(A l t u g l a s V 0 4 6 L)上に、溶融押出し中に、P V D F層とP M M A層の間のP V D F / P M M Aブレンド中間層を用いて、ホットラミネート加工によって積層する。このP V D Fフィルムを、幅11インチ(27.94cm)で押し出したP M M Aシート上に積層し、これは、最大93.5%の卓越した透明度を示した。このP V D Fフィルムを積層したP M M Aシートは、クロスハッチ接着試験を、5Bにランクされる離層なし(100%)でパスした。このP V D Fフィルムを積層したP M M Aシートは、押出成形P M M A (V 0 4 6 L)におけるものと比較して一層優れたU Vブロッキング性能を有した。濁り(haze)度は、P M M Aシート上の厚さ50 μ mの二層化フィルムにおいて、このフィルムにおける～20%と比較して、～10%まで減少した。

10

20

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-174298 (JP, A)
特開2002-111036 (JP, A)
特開平10-190023 (JP, A)
特開2002-16273 (JP, A)
特表2003-515463 (JP, A)
特開2004-51994 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01L 31/04-31/078