

(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 3 月 15 日(15.03.2012)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2012/033119 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08J 7/00 (2006.01) C09K 3/10 (2006.01)  
C08J 7/04 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/070338
- (22) 国際出願日: 2011 年 9 月 7 日(07.09.2011)
- (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 2010-200645 2010 年 9 月 8 日(08.09.2010) JP  
特願 2011-147238 2011 年 7 月 1 日(01.07.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 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): 荒井 亨 (ARAI Toru) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 見山 彰(MIYAMA Aki-  
ra) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP). 梅山 雅也(UMEYAMA Masaya) [JP/JP]; 〒1948560 東京都町田市旭町三丁目 5 番 1 号 電気化学工業株式会社 中央研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 園田 吉隆, 外(SONODA Yoshitaka et al.); 〒1630434 東京都新宿区西新宿二丁目 1 番 1 号 新宿三井ビル 3 4 階 園田・小林特許事務所 Tokyo (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, JP, 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, 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))

(54) Title: RESIN HAVING IMPROVED ADHESION PROPERTIES, AND SHEET

(54) 発明の名称: 接着性改良樹脂及びシート

(57) Abstract: The present invention discloses: a resin which can adhere to an inorganic material such as a glass sheet and is produced by adding a coupling agent to an (aromatic vinyl compound)-olefin copolymer such as a cross-copolymer comprising an aromatic vinyl compound and an olefin or applying the coupling agent onto the (aromatic vinyl compound)-olefin copolymer and then irradiating the resulting product with an energy such as an electron beam; or a sheet of the resin. The resin or the sheet produced from the resin is useful as, for example, a sealing material for a solar power generation device or a resin for sealing or bonding a liquid crystal, an EL display or a light-emitting device.

(57) 要約: 本発明は、芳香族ビニル化合物とオレフィンを含んでなるクロス共重合体等の芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加または塗布し、さらに電子線等のエネルギー照射してなる、ガラス板等の無機材料との接着性を有する樹脂またはそのシートを開示する。このような樹脂またはそのシートは、例えば太陽光発電装置の封止材、液晶や EL 表示、発光装置の封止、接着用樹脂として有用である。



WO 2012/033119 A1

## 明 細 書

発明の名称： 接着性改良樹脂及びシート

### 技術分野

[0001] 本発明は、無機材料、例えばガラス板、ガラス繊維、無機フィラー等との接着性に優れる樹脂及びそのシートに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、無機材料、例えばガラスとの接着性に優れた樹脂またはそのシートが、太陽光発電装置（太陽電池）、液晶、ＥＬ表示部材、ＥＬ発光装置の封止、接着用樹脂等の用途に求められている。しかし、従来の樹脂では、十分な接着性が得られなかったり、接着性を向上させる方法がコスト高であったり、他の物性に悪影響を及ぼすなど、満足できるものではなかった。

[0003] 例えば、ＥＶＡ系樹脂やポリオレフィン系樹脂にシラン系カップリング剤を添加し混練して架橋を行ってシラン変性する方法（特許文献１～４）が提案されている。本手法により例えばガラスとの接着性は向上するが、カップリング剤を樹脂に練り込み、ラジカル架橋する方法は、シート成形加工時に架橋を抑制し、封止時に確実に架橋させるため、そのプロセスウインドウが狭く、時に成型加工上の問題や封止時の架橋不良を生じる場合があった。また練り込みであるためコストアップであり、また残留する架橋剤、架橋助剤等の物性に対する悪影響も考えられ、より効率的かつ安定な接着性向上方法が求められていた。

[0004] また、特許文献５、６、７、８には、シランカップリング剤や架橋剤を配合したＥＶＡやポリオレフィン等の樹脂に電子線を照射してなる太陽光発電装置の封止材が記載されているが、過酸化物による架橋の欠点を代替するための電子線架橋であったり、電子線による架橋度の制御による成形加工性の調整がその主目的である。

[0005] 一方、特許文献９、１０には、封止材の接着性向上、劣化抑制を目的とし、エチレン系樹脂に対し、不飽和カルボン酸誘導体やエポキシ化合物を共重

合し、あるいはこれらで変性し、さらにシランカップリング剤をコーティングする方法が記載されている。しかし、オレフィン系樹脂にこれらカルボン酸誘導体やエポキシ化合物等の極性モノマーを共重合したり変性することは、技術的難易度が高く、他の物性を犠牲にする可能性が高い。

## 先行技術文献

## 特許文献

- [0006] 特許文献1：特公昭62-14111号公報  
特許文献2：特開2004-214641号公報  
特許文献3：特開2006-36875号公報  
特許文献4：特開2007-318008号公報  
特許文献5：特開平6-334207号公報  
特許文献6：特開2001-119047号公報  
特許文献7：特開平8-283696号公報  
特許文献8：特開2009-249556号公報  
特許文献9：特開2002-235047号公報  
特許文献10：特開2002-235049号公報

## 発明の概要

- [0007] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、無機材料、例えばガラス等と優れた接着性を有し、しかも接着性を効率的な方法で付与することのできる樹脂及びそのシートを提供することを目的とする。

また本発明は、そのような樹脂またはシートを用いた封止材並びに該封止材を含む太陽光発電装置を提供することも目的とする。

- [0008] 本発明の主たる態様によれば、芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加または塗布し、さらにエネルギー照射してなる、ガラスやシリコン等の無機材料との接着性を有する樹脂が提供される。カップリング剤の添加または塗布の方法は、限定されないが、一実施態様では、芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体をシート状に成形し、その表面にカップリング剤を塗布し、さらにエネルギー照射してなる樹脂が提供され

、また他の実施態様では、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加してシート状に成形し、さらにエネルギー照射してなる樹脂が提供される。

[0009] 上記において、一実施態様では、芳香族ビニル化合物はスチレンであり、他の実施態様では、オレフィンエチレンである。別の実施態様では、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体は、芳香族ビニル化合物とオレフィンを含んでなるクロス共重合体である。一実施態様では、かかるクロス共重合体は、オレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体鎖と芳香族ビニル化合物重合体鎖を有し、芳香族ビニル化合物とオレフィンモノマーから誘導されるユニットの含量が全体の共重合体質量の70質量%以上、好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上占め、芳香族ポリエンから誘導されるユニットの含量が、好ましくは共重合体質量の5質量%未満0.01質量%以上、さらに好ましくは1質量%未満0.01質量%以上である。

[0010] また、他の実施態様によれば、上記エネルギー照射は電子線照射であり、例えば一般的に10keV～5000keV、好ましくは10keV～250keV、さらに好ましくは10keV～150keVの範囲の加速電圧の電子線である。

また更なる実施態様では、カップリング剤は、シランカップリング剤であり、特に、アミノ基、メタクリロキシ基、エポキシ基のいずれかの官能基を有するシランカップリング剤である。

[0011] 本発明の他の態様によれば、上記樹脂を使用して作製したシート、並びにこのような樹脂又はそのシートを用いた封止材が提供され、更に、このような封止材を構成要素として含む太陽光発電装置も提供される。

[0012] このように、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体を特に選択し、これにカップリング剤を添加または塗布し、さらにエネルギー照射することで、無機材料、特にガラスやシリコンとの接着性に優れた樹脂またはそのシートを得ることができ、このような樹脂またはそのシートは、例えば太陽光

発電装置の封止材、液晶やEL表示、発光装置の封止、接着用樹脂として有用である。

### 発明を実施するための形態

#### [0013] [接着性樹脂及びそのシート]

本発明は、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加または塗布し、さらにエネルギー照射することにより得ることのできる、ガラス板、ガラス繊維、無機フィラー等の無機材料との接着性に優れ、また好ましくは充填性にも優れる樹脂またはそのシートである。本発明におけるシートはフィルムの概念を包含し、その厚さに特に制限はなく、一般的には1  $\mu$ mから3 mmの範囲である。

[0014] 本明細書において、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体とは、芳香族ビニル化合物とオレフィンの各モノマーを共重合して得られる共重合体を意味し、これらモノマーから誘導されるユニットの含量が全体の共重合体質量の70質量%以上、好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上占める共重合体を指す。本共重合体の製造方法は任意である。

[0015] 芳香族ビニル化合物としては、スチレンおよび各種の置換スチレン、例えばp-メチルスチレン、m-メチルスチレン、o-メチルスチレン、o-tert-ブチルスチレン、m-tert-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-クロロスチレン、o-クロロスチレン等が挙げられる。工業的には好ましくはスチレン、p-メチルスチレン、p-クロロスチレン、特に好ましくはスチレンが用いられる。

オレフィンとしては、エチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、すなわちプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンが挙げられる。本発明においてはオレフィンの範疇に環状オレフィンも含まれ、本環状オレフィンの例としては、ビニルシクロヘキサンやシクロペンテン、ノルボルネン等が挙げられる。好ましくは、エチレンまたはエチレンと $\alpha$ -オレフィンすなわちプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、または1-オクテン等の混合物が用いられ、更に好ましくは、エチレン

が用いられる。

芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体としてはエチレンとスチレンの共重合体が好ましい。

[0016] 本発明の好ましい実施態様では、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体として、その全体の記載をそれぞれ出典明示によりここに援用する、E P O 4 1 6 8 1 5 A 2、J P 3 6 5 9 7 6 0、E P 8 7 2 4 9 2 B 1 公報に記載の共重合体が例示できる。

芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体としてさらに好ましくはクロス共重合体が用いられる。クロス共重合体とは配位重合により得られるオレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体及び芳香族ビニル化合物モノマーの共存下でアニオン重合を行うことにより得られる共重合体であり、オレフィン－芳香族ビニル化合物－芳香族ポリエン共重合体鎖（主鎖と記載される場合もある）と芳香族ビニル化合物重合体鎖（側鎖と記載される場合もある）を有する共重合体である。本クロス共重合体及びその製造方法は、その全体の記載をそれぞれ出典明示によりここに援用する、W O 2 0 0 0－3 7 5 1 7、U S P 6 5 5 9 2 3 4、またはW O 2 0 0 7－1 3 9 1 1 6 に記載されており、芳香族ビニル化合物とオレフィンモノマーから誘導されるユニットの含量が全体の共重合体質量の70質量%以上、好ましくは90質量%以上、最も好ましくは95質量%以上占め、芳香族ポリエンから誘導されるユニットの含量が、好ましくは共重合体質量の5質量%未満0.01質量%以上、さらに好ましくは1質量%未満0.01質量%以上である。ここで芳香族ポリエンとは、10以上30以下の炭素数を持ち、複数の二重結合（ビニル基）と単数または複数の芳香族基を有し配位重合可能なモノマーであり、二重結合（ビニル基）の1つが配位重合に用いられて重合した状態において残された二重結合がアニオン重合可能な芳香族ポリエンである。好ましくは、オルトジビニルベンゼン、パラジビニルベンゼン及びメタジビニルベンゼンのいずれか1種または2種以上の混合物が好適に用いられる。さらにクロス共重合体のうち、最も好ましくは主鎖がエチレン－スチレン

ージビニルベンゼン共重合体鎖であり、かつ側鎖がポリスチレン鎖であるクロス共重合体を用いられる。

[0017] 本発明に係る樹脂またはシートの接着性が問題とされる無機材料とは、ガラス、セラミックス、金属等を例示できるが、特に好ましくはガラスである。ガラスとしては、粉末状、繊維状、板状等、形態は任意であるが、好ましくは板状のガラスである。

[0018] 本発明においては、公知のカップリング剤を用いることができる。このようなカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、イソシアネート系カップリング剤が挙げられるが、好ましくはシランカップリング剤を用いる。このようなシランカップリング剤は信越化学工業株式会社やダウコーニング社、エボニック社から入手することができる。シランカップリング剤とは分子内に官能基と加水分解縮合性基を有するシラン化合物である。官能基としては、ビニル、メタクリロキシ、アクリロキシ、スチリル等のビニル基、アミノ基、エポキシ基、メルカプト基、スルフィド基、イソシアネート基、ハロゲン等が例示できる。ガラスとの高い接着性を考慮すると、官能基としてビニル基、アミノ基、エポキシ基、メタクリロキシ基、アクリロキシ基が好ましく、アミノ基、メタクリロキシ基、エポキシ基が最も好ましい。これらの官能基は、分子内に単数または複数有してもよい。これらのカップリング剤は1種または2種以上を用いることができる。

[0019] 官能基としてビニル基を有するシランカップリング剤としては、例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが例示できる。官能基としてスチリル基を有するシランカップリング剤としては、p-スチリルトリメトキシシランが例示できる。官能基としてアクリロキシ基を有するシランカップリング剤としては、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランが例示できる。官能基としてメタクリロキシ基を有するシランカップリング剤としては、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチル

ジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランが例示できる。官能基としてエポキシ基を有するシランカップリング剤としては3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、2-(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が例示できる。官能基としてアミノ基を有するシランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルエチルジメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン、ビス(3-トリエトキシシリルプロピル)アミン、N-(n-ブチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランが例示できる。

以上は加水分解縮合性基としてメトキシ基、エトキシ基を有する例であるが、トリイソプロポキシ基やアセトキシ基も使用できる。

シランカップリング剤の使用量に特に制限はないが、樹脂に混練等で添加する場合、一般的には樹脂に対し0.05質量%~10質量%の範囲で用いられる。樹脂に塗布する場合、一般的に0.1g/m<sup>2</sup>~20g/m<sup>2</sup>の範囲で用いられる。

[0020] 本発明に係る樹脂は、芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加または塗布し、さらにエネルギー照射することを特徴とする方法により、調製される。すなわち、芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加する方法では、通常樹脂に添加剤を添加するための公知の方法を用いて、芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加し混練する。工業的には、例えば二軸押し出し機や

バンバリー式の混合機、ロール成形機等を用いることができる。しかる後に、インフレーション成形、押し出し成形、Tダイ成形、カレンダー成形、ロール成形、プレス成形などの公知の成形法により、シート化する。

一方、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体にカップリング剤を塗布する方法では、先ず、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体をシート化した後にカップリング剤を塗布する。シート化には上記の公知の方法を用いることができ、得られたシートに、例えばグラビアコーティング法、ロールコーティング法あるいはディップコーティング法、噴霧法等の公知の塗布方法を用いて、カップリング剤を塗布する。この際、カップリング剤は適当な溶媒に希釈して用いても、希釈せずに用いても良い。後者の塗布方法は、前者のカップリング剤を添加、混練する方法と比較し、カップリング剤の使用量を減じることができ、経済的に優れている。

[0021] 次に、上記のようにしてカップリング剤を添加または塗布して形成した芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体シートにエネルギー照射する。用いられるエネルギー照射としては、電子線、ガンマ線、X線、紫外線、中性子線、 $\alpha$ 線、赤外線、可視光線等の照射やコロナ放電処理、プラズマ処理が挙げられる。これらのエネルギー照射は、公知の装置を用いて行うことができる。本発明の好ましい実施形態では、電子線照射が用いられる。電子線の加速電圧としては一般的には10keV～5000keVの範囲が用いられ、照射線量は一般的には1kGy～500kGyの範囲である。本加速電圧は、シートの厚さ等により適切に制御する。本発明においては、電子線処理による表面近傍の樹脂とカップリング剤間の相互作用強化による接着性付与を目的とするが、この目的を達成するには、電子線の加速電圧は低い方が良く、好ましくは10keV～250keV、さらに好ましくは10keV～150keVである。ここで言う相互作用強化とは、例えば表面近傍の樹脂やカップリング剤間のグラフト、架橋、化学反応、分子鎖の絡み合い等、接着性強化に繋がる化学的あるいは物理的相互作用の強化を示す。

また、特定の条件下ではコロナ放電処理やプラズマ処理、特に好ましくは

コロナ放電処理が用いられる。特定の条件とは、用いられるカップリング剤が好ましくはエポキシ基またはアミノ基を有するシランカップリング剤であるという条件である。コロナ放電処理は公知の装置及び公知の条件で行うことができる。好ましいコロナ放電エネルギーは特に限定されないが、好ましくは、 $0.1 \sim 1000 \text{ mJ/mm}^2$ の範囲である。

カップリング剤を添加または塗布して形成された芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体シートにこのようなエネルギー照射を行うと、無機材料に対して高い接着強度を達成することができ、例えば、ガラスに対して、浮動ローラー法剥離試験による $90^\circ$ 剥離試験において、 $22 \text{ N/25 mm}$ 以上、好ましくは $25 \text{ N/25 mm}$ 以上の剥離強度（接着強度）を達成することができる。また、シリコン（表面安定化処理されたシリコンを含む）、アルミニウム、銅、ハンダ等の金属に対しては同様の試験において $3 \text{ N/6 mm}$ 以上の剥離強度を達成できる。

[0022] エネルギー線の照射は、芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加して混練した場合でもシート化後に塗布した場合でも、同様にして行われるが、樹脂表面近傍のみの相互作用強化だけを目的とする場合、カップリング剤の利用効率の高さという観点からは、カップリング剤の塗布の態様を採用するのが好ましい。

[0023] 本発明においては、必要に応じて架橋助剤をさらに添加または塗布することができる。使用できる架橋助剤は公知の架橋助剤であり、例えばトリアリルイソシアヌレート、トリアリルシアヌレート、N, N'－フェニレンビスマレイミド、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。これらの架橋助剤は1種類を単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせ使用してもよい。架橋助剤を配合する場合、その含有量に特に制限はないが、通常、合計質量に対して $0.01 \sim 5$ 質量%の範囲であるのが好

ましい。

[0024] 本発明の樹脂あるいはその樹脂からなるシートには、他に、本発明の目的を損なわない範囲内で必要に応じて、通常の樹脂に用いられる添加剤、例えば、熱安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、充填剤、着色剤、滑剤、防曇剤、発泡剤、難燃剤、難燃助剤等を添加しても良い。

[0025] 本発明の樹脂またはそのシートは、配線用金属やシリコン、あるいはガラス等の無機材料との接着性が優れるため、太陽光発電装置（太陽電池）、液晶、EL表示部材、EL発光装置の封止、接着用樹脂として有用である。以下、本発明の樹脂またはそのシートの好ましい用途である太陽光発電装置（太陽電池）の各種封止用部材について詳細に説明する。

[0026] [封止材及び太陽光発電装置]

上述した本発明の接着性樹脂シートを太陽光発電装置（太陽電池）の各種封止用部材、特に封止用シートとして用いる場合、その好ましい物性は、A硬度50以上95以下であり、全光線透過率は厚さ1mmのシートにおいて75%以上である。このような条件を満足するスチレン-エチレン共重合体は、スチレン含量5モル%以上40モル%以下の組成を有する。

[0027] また、この種の用途に対しては、クロス共重合体を好適に用いることができる。本条件を満足するクロス共重合体は、出典明示により各全内容をここに援用する、例えばWO2007-139116号公報、特開2009-120792号公報、特開2010-150442号公報にその組成、製造法及び全光線透過率、A硬度が記載されているので、当業者らはこれらを参考に若干の試行を行うことで容易に製造することができる。具体的に本条件を満足するクロス共重合体は、芳香族ビニル化合物がスチレン、オレフィンがエチレンである場合、以下の条件を満たすことで達成することが可能である。例えば、クロス共重合体の製造に用いられるエチレン-スチレン-ジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量が5モル%以上40モル%以下、ジビニルベンゼン含量が0.01モル%以上3モル%以下、重量平均分子量が3万以上15万以下、最終的に得られるクロス共重合体に占める本エチレン-ス

チレンジビニルベンゼン共重合体の質量割合が40質量%以上95質量%以下、好ましくは40質量%以上90質量%以下である。封止材として用いる場合、夏期直射日光にさらされる等の条件下で太陽光発電セルや配線を安定に保持するために相当の耐熱性が必要とされる。本封止材を用い、実質的に樹脂の架橋を行わず、熱可塑性を利用して封止を行う場合、好ましくは120℃における樹脂の貯蔵弾性率が $1 \times 10^4$  Pa以上、さらに好ましくは $1 \times 10^5$  Pa以上である必要がある。本貯蔵弾性率は、公知の粘弾性測定装置を用いて簡便に求めることができる。上記クロス共重合体は、架橋処理を行わなくても本条件を満たすことが可能であり、本発明に好適に用いることができる。

[0028] さらに、原料樹脂のMFR値（200℃、加重98N）は特に限定されるものではないが、一般的には0.1g/10分以上300g/10分以下である。これより低いと封止の際、充填不良による空隙が発生しやすく、これより高いと耐熱性の不足、すなわち環境下における太陽電池セルや配線のクリープ現象が懸念される場合がある。本MFR値は、用いる樹脂の公知文献から当業者であれば容易に推定することが可能で、また少量のオイルや可塑剤を添加することで調整することもできる。

[0029] また、太陽光発電装置（太陽電池）の各種封止用部材、特に封止用シートとしては、信頼性確保の点から特にガラスとの接着性が重要である。浮動ローラー法剥離試験による90°剥離試験において、25N/25mm以上の剥離強度（接着強度）を示すことが好ましい。

[0030] さらに、太陽光発電装置（太陽電池）の封止用シートとしては、シート本体が実質的に熱可塑性であることが封止のためには好ましく、そのため、電子線照射による架橋その他影響は、無機材料、例えばガラスとの接着が必要となるシート表面近傍に限定されるのが好ましい。そのためには、一般には電子線の加速電圧を変更することによる電子の到達深さを制御することや、接着が必要となる面のみへの照射が好ましい。シート中心部または電子線照射面の反対面は実質的に電子線照射されず、熱可塑性であることが、太陽光

発電装置用封止樹脂シートのためには好ましい。表面近傍のみの相互作用を強化した好ましい例では、シート全体に対する架橋度は実質的に低く、シート全体に対するゲル分での評価では一般的には50%以下、特に好ましくは30%以下である。本ゲル分は、ASTM D-2765-84により求められる。

[0031] また、太陽光発電装置（太陽電池）の封止材としての好ましい実施形態では、光エネルギーを無害な熱エネルギーに変換する紫外線吸収剤と光酸化で生成するラジカルを捕捉するヒンダードアミン系光安定剤から構成される耐光剤を配合する。紫外線吸収剤としては、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、蔞酸アニリド系、あるいはマロン酸エステル系が例示できる。紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤の質量比は1：100～100：1の範囲で、紫外線吸収剤とヒンダードアミン系光安定剤の質量の合計量を耐光剤質量とし、その使用量は、樹脂質量100質量部に対し、0.05～5質量部の範囲である。以上のような耐光剤は、例えば株式会社ADEKAよりアデカスタブルAシリーズとして、あるいは住化ケムテックス社よりスミソープシリーズとして、入手することができる。

[0032] さらに、封止材としての特性向上を目的として、必要に応じて下記の可塑剤や老化防止剤を加えることができる。

#### <可塑剤>

封止材には従来塩ビや他の樹脂に用いられている公知の任意の可塑剤を配合することができる。好ましく用いられる可塑剤は、オイルまたは含酸素または含窒素系可塑剤であり、より好ましくは、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、エーテル系可塑剤、またはアミド系可塑剤から選ばれる。

これらの可塑剤は、相溶性が比較的良好でブリードし難く、またガラス転移温度が低下する度合いで評価できる可塑化効果も大きく、好適に用いることができる。

可塑剤の配合量は、本発明の樹脂またはそのシート 100 質量部に対して、可塑剤 1 質量部以上 20 質量部以下、好ましくは 1 質量部以上 10 質量部以下である。1 質量部未満では上記効果が不足し、20 質量部より高いとブリードや、過度の軟化、それによる過度のべたつきの発現等の原因となる場合がある。また可塑剤を配合することで、封止材の流動性を向上させることができる。特に用いられる樹脂の MFR 値が低い場合、上記の範囲で可塑剤を添加することにより、封止材として適当な MFR 値に調整することが可能となる。

[0033] <老化防止剤>

適当な老化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系酸化防止剤、リン系熱安定剤、ラクトン系熱安定剤、ビタミン E 系熱安定剤、イオウ系熱安定剤等が挙げられる。その使用量は、樹脂組成物 100 質量部に対して 3 量部以下である。

[0034] <フィルム、シート>

太陽光発電装置の封止材用シートとして、その厚みに特に制限はないが、一般に  $30\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ 、好ましくは  $100\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \text{mm}$  である。このような樹脂シートを製造するには、インフレーション成形、押し出し成形、Tダイ成形、カレンダー成形、ロール成形などの公知の成形法を採用することができる。

また、太陽光発電装置の封止材用シートとしては、必ずしも単層である必要はなく、本発明に係る接着性樹脂シートをガラス接着面、あるいはシリコンセル等のセルとの接着面に用い、他の適当な樹脂シートをさらに積層して多層構造としてもよい。ここで他の適当な樹脂シートとしては、シランカップリング剤の配合量が少ないか、あるいは配合していない芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体、好ましくはクロス共重合体のシートでも良いし、他の樹脂、例えば EVA や他のエチレン系共重合体のシートでもよい。

[0035] <架橋>

本発明の樹脂シートを用いてなる太陽光発電装置の封止材は、封止工程の

簡略化と太陽光発電装置のリサイクル性を考慮すると、架橋処理を行うのはカップリング剤と樹脂シートの結合を強化するためのシート表面近傍のみが好ましく、シートの大部分を占める中心部分やガラスとの接着面の反対面は実質的な架橋をせずに熱可塑性であることが封止材として用いる上で好ましい。しかしシート自身により高度な耐熱性を要求される場合や封止後には、これ以上の架橋処理を行うことも可能である。架橋処理は、一般には本熱可塑性封止材に架橋剤、架橋助剤を添加し、架橋温度以下の条件でフィルム、シートを成形し、太陽電池セルの封止後に所定の架橋条件にて架橋を行う。本発明の熱可塑性封止材の熱可塑性は封止工程で熔融、流動により太陽電池セルを封止する工程で重要である。その後の架橋条件は、用いられる架橋剤、架橋助剤により任意に決定される。本熱可塑性封止材に使用可能な架橋剤、架橋助剤は、通常エチレン系樹脂、スチレン系樹脂やスチレン-エチレン共重合体に用いられるものであり公知である。好ましい架橋剤、架橋助剤、架橋条件は例えば、特表平10-505621(WO96/07681)、特開平08-139347号公報、特開2000-183381号公報に記載されている。このような架橋処理を行った封止材はリサイクル性という使用のメリットは無くなるが、高い水蒸気バリア性（低い水蒸気透過率）、高い体積抵抗率、及び酢酸等の腐食性物質を遊離しない点は、太陽電池の信頼性向上の面から有利である。

[0036] 本発明に係る封止材を用いた太陽電池としては、単結晶シリコン系、多結晶シリコン系、アモルファスシリコン系、化合物系、有機系の各形式の太陽電池が例示される。薄膜太陽電池等、太陽電池セルが表面ガラスに密着し、封止材に透明性が求められない形式においても、高い水蒸気バリア性（低い水蒸気透過率）、高い体積抵抗率、及び酢酸等の腐食性物質を遊離しない点は、太陽電池の信頼性向上の面から有利である。

## 実施例

[0037] 以下、実施例により、本発明を説明するが、これらの実施例は本発明を限定するものではない。

## [0038] &lt;原料樹脂&gt;

実施例、比較例に用いた原料樹脂は以下の通りである。

下記クロス共重合体は、出典明示により全内容をここに援用するWO 2000/37517またはWO 2007139116号公報記載の製造方法で製造したもので、下記組成は、同様にこれら公報記載の方法で求めた。これらのクロス共重合体は、配位重合により得られるエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体とスチレンモノマーの共存下でアニオン重合を行うことにより得られる、エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖を有する共重合体である。

以下、クロス共重合体を規定するために、用いられるエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量、ジビニルベンゼン含量、重量平均分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ )、クロス共重合体中のエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の含量、ポリスチレン鎖の分子量 ( $M_w$ )、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を示す。また、全スチレン含量は、クロス共重合体に含まれるエチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体鎖とポリスチレン鎖に含まれるスチレン含量を合計した含量である。

## [0039] ・クロス共重合体 1 :

エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 15 モル%、

ジビニルベンゼン含量 0.040 モル%、

$M_w = 70000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$ 、

エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体の含量 67 質量%、

ポリスチレン鎖の  $M_w = 35000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

全スチレン含量 60 質量%

## ・クロス共重合体 2 :

エチレンスチレンジビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 25 モル%、

ジビニルベンゼン含量 0.035 モル%、

$M_w = 90000$ 、 $M_w/M_n = 2.3$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 67 質量%、

ポリスチレン鎖の $M_w = 44000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

全スチレン含量 70 質量%、

・ クロス共重合体 3 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 23 モル%、

ジビニルベンゼン含量 0.035 モル%、 $M_w = 103000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 52 質量%、

ポリスチレン鎖の $M_w = 35000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

全スチレン含量 75 質量%

・ クロス共重合体 4 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 24 モル%、

ジビニルベンゼン含量 0.030 モル%、

$M_w = 115000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 77 質量%、

ポリスチレン鎖の $M_w = 26000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

・ クロス共重合体 5 :

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体のスチレン含量 10 モル%、

ジビニルベンゼン含量 0.040 モル%、

$M_w = 105000$ 、 $M_w/M_n = 2.2$

エチレンースチレンージビニルベンゼン共重合体の含量 85 質量%、

ポリスチレン鎖の $M_w = 22000$ 、 $M_w/M_n = 1.2$

・ エチレンースチレン共重合体 1 :

スチレン含量 41 質量% (16 モル%)、

$$M_w = 120000, M_w / M_n = 2.2$$

上記エチレンスチレン共重合体は J P 3 6 5 9 7 6 0 号公報記載の製造方法で製造した。

使用した樹脂の物性は表 1 にまとめて示した。

[0040] [表1]

|               | MFR 200℃、98N<br>g/10min. | A硬度 | 初期引張弾性率<br>MPa | 引張破断点伸び<br>% | 引張破断強度<br>MPa | 総結晶融解熱<br>J/g |
|---------------|--------------------------|-----|----------------|--------------|---------------|---------------|
| クロス共重合体1      | 15                       | 85  | 58             | 440          | 15            | -※            |
| クロス共重合体2      | 13                       | 89  | 76             | 500          | 12            | -※            |
| クロス共重合体3      | 17                       | 90  | 107            | 440          | 15            | -※            |
| クロス共重合体4      | 45                       | 58  | 5              | 1100         | 17            | -※            |
| クロス共重合体5      | 5                        | 86  | 32             | 1040         | 34            | -※            |
| エチレンスチレン共重合体1 | 5                        | 75  | 10             | 500          | 35            | -※            |

-※:総結晶融解熱は50J/g以下であった

[0041] <シランカップリング剤>

以下の信越化学工業社製シランカップリング剤を用いた。

- ・ 3-アミノプロピルトリエトキシシラン (KBE-903)
- ・ 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (KBM-903)
- ・ N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン (KBM-602)
- ・ 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-403)
- ・ 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (KBM-503)

さらに、以下のエボニック社製シランカップリング剤を用いた。

- ・ ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン

[0042] <シート作製>

サンプルシートは、加熱プレス法(温度180℃、時間3分間、圧力50 kg/cm<sup>2</sup>)により成形した厚さ0.4 mmのシートを用いた。

[0043] <添加・混練法>

ブラベンダープラスチコーダー(ブラベンダー社製PL2000型)を使用し、樹脂と添加物の合計約45 gを180℃、100 rpm、5分間混練し樹脂組成物を作製した。

## [0044] &lt;引張試験&gt;

J I S K-6251に準拠し、得られたフィルムを2号1/2号型テストピース形状にカットし、島津製作所AGS-100D型引張試験機を用い、引張速度500mm/minにて初期引張弾性率、破断点伸び、破断強度を測定した。

## [0045] &lt;塗布法&gt;

シランカップリング剤、酢酸をシクロヘキサンに溶解し、カップリング剤2質量%、酢酸2質量%の溶液を調製した。バーコーターを用い、45ミクロン厚さでシクロヘキサン溶液をシート上に塗布した。その後、一昼夜自然乾燥させた。

## [0046] &lt;電子線照射&gt;

岩崎電気EB装置TYPE:CB250/15/180Lを用い、加速電圧125kVで所定の照射線量(kGy)の照射を1回実施した。塗布法によるシートの場合、塗布面に照射を実施した。

## [0047] &lt;ガラスとの圧着&gt;

幅25mm、長さ60mmのガラス板の表面をアセトンで洗浄し、よく乾燥させた。シートを幅25mm、長さ60mmにカットし、気泡が入らないようにガラス板上に密着させた。その後、加熱オーブン内で0.03MPaの荷重をかけ、160℃、15分間圧着させた。

## [0048] &lt;接着強度測定&gt;

島津製作所AGS-100D型引張試験機を用い、浮動ローラー法にて90°剥離条件下、引張速度100mm/minにて測定した。

## &lt;ゲル分&gt;

ASTM D-2765-84に従い、以下のようにして求めた。すなわち、精秤した1.0gポリマー(大きさ約1mm)を、100メッシュのステンレス製網袋に包み、精秤した。これを沸騰キシレン中で約5時間抽出した後、網袋を回収し、真空中90℃で10時間以上乾燥した。十分に冷却後、網袋を精秤し、以下の式により、ポリマー中のゲル量を算出した。

ゲル量 = (網袋に残留したポリマーの質量 / 初めのポリマー質量) × 100

[0049] <実施例 1>

クロス共重合体 1 100 質量部に対し、株式会社 ADEKA 製耐候剤 LA-52、LA-36 各 0.2 質量部、酸化防止剤としてチバ・ジャパン社製イルガノックス 1076 を 0.1 質量部添加し、上記のようにブラベンダーを用いて混練を行った。得られた樹脂混練物を上記加熱プレス法にて 0.4 mm 厚さのシートを作製した。

シクロヘキサンに対し、シランカップリング剤：3-アミノプロピルトリエトキシシランを 2 質量%、酢酸 2 質量%の濃度で溶解し、塗布用の溶液を調製した。上記作製のシートに、バーコーターを用い上記シクロヘキサン溶液を開口厚さ 45.7 ミクロンで塗布した。その後ドラフト中で一昼夜乾燥した。

得られたシートのカップリング剤塗布面に対し、加速電圧 125 kV で 50 kGy の電子線照射を 1 回行った。照射から数日後、上記に従って、ガラスとの圧着を行った。

翌日、接着強度測定を行ったところ、接着強度が高く、シートの材料破壊となった。材破に至る際に測定された接着強度は 35 N / 25 mm 以上であった。

[0050] <実施例 2 ~ 10>

実施例 1 と同様に、但し、シートの樹脂、シランカップリング剤、電子線照射条件を変えて試験を行った。試験条件及び結果を表 2 に示す。また、クロス共重合体 4 及び 5 を用いた樹脂混練物には、酸化防止剤であるチバ・ジャパン社製イルガノックス 1076 の添加は行わなかった。

[0051] <実施例 11 ~ 20>

実施例 1 と同様に、但し、シクロヘキサンに対しシランカップリング剤を溶解する際に、酢酸を用いず塗布用の溶液を調製し、さらにシートの樹脂、シランカップリング剤、電子線照射条件を変えて、他は同様にして試験を行った。3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシランを用いる場合、シク

ロヘキサンに対し、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを10質量%の濃度で溶解し、塗布用の溶液を調製した。試験条件及び結果を表2に示す。

[0052] <比較例1～6>

実施例と同様に、但し、シートに電子線を照射せずにガラスとの接着試験を行った。試験条件及び結果を表3に示す。

[0053] <比較例7～9>

実施例と同様に、ただしカップリング剤を使用せず、電子線を照射した後にガラスとの接着試験を行った。試験条件及び結果を表3に示す。

[0054] <比較例10～12>

実施例と同様に、ただしカップリング剤を使用せず、電子線も照射せずにガラスとの接着試験を行った。試験条件及び結果を表3に示す。

[0055]

[表2]

| 樹脂    | カップリング剤                           | 電子線照射条件         | 接着強度            | ゲル分     |
|-------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|---------|
| 実施例1  | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン                | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 6. 1wt% |
| 実施例2  | 3-アミノプロピルトリメトキシシラン                | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 5. 3wt% |
| 実施例3  | N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 未測定     |
| 実施例4  | 3-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン             | 加速電圧125kV、50kGy | 34N/25mm        | 7. 5wt% |
| 実施例5  | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン                | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 7. 4wt% |
| 実施例6  | N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 未測定     |
| 実施例7  | 3-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン             | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 5. 2wt% |
| 実施例8  | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン                | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 5. 3wt% |
| 実施例9  | N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 未測定     |
| 実施例10 | 3-グリジドキシプロピルトリメトキシシラン             | 加速電圧125kV、50kGy | 25N/25mm        | 6. 2wt% |
| 実施例11 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン                | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 5. 0wt% |
| 実施例12 | N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 4. 7wt% |
| 実施例13 | ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン            | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 5. 2wt% |
| 実施例14 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン                | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上 | 4. 7wt% |
| 実施例15 | ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン            | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上 | 1. 2wt% |
| 実施例16 | 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン            | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上 | 1. 3wt% |
| 実施例17 | ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン            | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上 | 1. 5wt% |
| 実施例18 | 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン            | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上 | 1. 0wt% |
| 実施例19 | ビス(3-トリメトキシシリルプロピル)アミン            | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上 | 0. 9wt% |
| 実施例20 | 3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン            | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上 | 1. 2wt% |

[0056] [表3]

|       | 樹脂       | カップリング剤               | 電子線照射条件         | 接着強度       | ゲル分    |
|-------|----------|-----------------------|-----------------|------------|--------|
| 比較例1  | クロス共重合体1 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン    | 電子線照射無し         | 8N/25mm    | 1wt%未満 |
| 比較例2  | クロス共重合体1 | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | 電子線照射無し         | 2N/25mm    | 1wt%未満 |
| 比較例3  | クロス共重合体2 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン    | 電子線照射無し         | 20N/25mm   | 1wt%未満 |
| 比較例4  | クロス共重合体2 | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | 電子線照射無し         | 3N/25mm    | 1wt%未満 |
| 比較例5  | クロス共重合体3 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン    | 電子線照射無し         | 2N/25mm    | 1wt%未満 |
| 比較例6  | クロス共重合体3 | 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン | 電子線照射無し         | 0. 2N/mm   | 1wt%未満 |
| 比較例7  | クロス共重合体1 | カップリング剤無し             | 加速電圧125kV、50kGy | 2N/25mm    | 未測定    |
| 比較例8  | クロス共重合体2 | カップリング剤無し             | 加速電圧125kV、50kGy | 3N/25mm    | 未測定    |
| 比較例9  | クロス共重合体3 | カップリング剤無し             | 加速電圧125kV、50kGy | 0. 9N/25mm | 未測定    |
| 比較例10 | クロス共重合体1 | カップリング剤無し             | 電子線照射無し         | 1N/25mm    | 未測定    |
| 比較例11 | クロス共重合体2 | カップリング剤無し             | 電子線照射無し         | 3N/25mm    | 未測定    |
| 比較例12 | クロス共重合体3 | カップリング剤無し             | 電子線照射無し         | 0. 1N/25mm | 未測定    |

## [0057] &lt;実施例 2 1 ~ 2 5&gt;

実施例 1、4、5、7 と同様にして得られた試験片を恒温恒湿装置にて温度 8 5℃、湿度 8 5%の条件下で 1 0 0 0 時間放置した後に同様に接着強度の測定を行った。その結果を表 4 に示す。実施例 2 1、2 3、2 4、2 5（それぞれ実施例 1、5、7、1 8 と同じサンプル）では、3 5 N / 2 5 m m 以上の接着強度を示し材料破壊となり、実質的に同等の接着強度を示した。実施例 2 2（実施例 4 と同じサンプル）でも 3 5 N / 2 5 m m 以上の接着強度を示し材料破壊となり、むしろ接着強度が増加した。

## [0058] [表4]

| 実施例   | 樹脂       | カップリング剤               | 電子線照射条件         | 接着強度(温度85℃、湿度85%で1000時間後) |
|-------|----------|-----------------------|-----------------|---------------------------|
| 実施例21 | クロス共重合体1 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン    | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上           |
| 実施例22 | クロス共重合体1 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上           |
| 実施例23 | クロス共重合体2 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン    | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上           |
| 実施例24 | クロス共重合体2 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン | 加速電圧125kV、50kGy | 材料破壊 35N/25mm以上           |
| 実施例25 | クロス共重合体4 | 3-メタクロキシプロピルトリエトキシシラン | 加速電圧80kV、50kGy  | 材料破壊 35N/25mm以上           |

## [0059] &lt;実施例 2 6 ~ 2 7&gt;

実施例 1 と同様に、但し、シクロヘキサンに対しシランカップリング剤を溶解する際に、酢酸を用いず塗布用の溶液を調製し、さらにシートの樹脂、シランカップリング剤を変更し、電子線照射の代わりにコロナ放電処理（コロナ放電エネルギー 4 m J / m m <sup>2</sup>）に変えて、他は同様にして試験を行った。試験条件及び結果を表 5 に示す。

## [0060] [表5]

| 実施例   | 樹脂       | カップリング剤               | コロナ処理条件                           | 接着強度            |
|-------|----------|-----------------------|-----------------------------------|-----------------|
| 実施例26 | クロス共重合体4 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン | コロナ放電エネルギー<br>4mJ/mm <sup>2</sup> | 材料破壊 35N/25mm以上 |
| 実施例27 | クロス共重合体5 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン | コロナ放電エネルギー<br>4mJ/mm <sup>2</sup> | 材料破壊 35N/25mm以上 |

## [0061] &lt;実施例 2 8 ~ 3 0&gt;

実施例 1 と同様に、但し、シクロヘキサンに対しシランカップリング剤を溶解する際に、酢酸を用いず塗布用の溶液を調製し、さらにシートの樹脂、シランカップリング剤を変更し、電子線照射またはコロナ処理を行った。接

着試験では、ガラスの代わりに太陽電池用タブ線（超軟質銅平角めっき線：鉛フリーはんだ、巾6 mm）を用い、同様の方法でシートと圧着した。接着強度の測定は、180°剥離条件で行った。試験条件及び結果を表6に示す。

[0062] [表6]

| 実施例   | 樹脂       | カップリング剤                | 電子線照射          | コロナ処理条件                           | 接着強度           |
|-------|----------|------------------------|----------------|-----------------------------------|----------------|
| 実施例28 | クロス共重合体4 | 3-アミノプロピルトリエトキシシラン     | 加速電圧80kV、50kGy |                                   | 材料破壊 10N/6mm以上 |
| 実施例29 | クロス共重合体4 | 3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン | 加速電圧80kV、50kGy |                                   | 材料破壊 10N/6mm以上 |
| 実施例30 | クロス共重合体5 | 3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン  |                | コロナ放電エネルギー<br>4mJ/mm <sup>2</sup> | 材料破壊 10N/6mm以上 |

[0063] 以上の結果より、芳香族ビニル化合物-オレフィン系共重合体にカップリング剤処理を行い、さらに電子線照射またはコロナ処理を行うことにより、ガラスや金属との接着性が著しく増加することが確認できた。

## 請求の範囲

- [請求項1] 芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加または塗布し、さらにエネルギー照射してなる、無機材料との接着性を有する樹脂。
- [請求項2] 芳香族ビニル化合物がスチレンである請求項1に記載の樹脂。
- [請求項3] オレフィンがエチレンである請求項1または2に記載の樹脂。
- [請求項4] 芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体が、芳香族ビニル化合物とオレフィンを含んでなるクロス共重合体である請求項1に記載の樹脂。
- [請求項5] エネルギー線が電子線である請求項1から4のいずれか一項に記載の樹脂。
- [請求項6] 無機材料がガラスである請求項1から5のいずれか一項に記載の樹脂。
- [請求項7] カップリング剤がシランカップリング剤である請求項1から6のいずれか一項に記載の樹脂。
- [請求項8] シランカップリング剤が、アミノ基、エポキシ基またはメタクリロキシ基のいずれかを有する請求項7に記載の樹脂。
- [請求項9] 芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体をシート状に成形し、その表面にカップリング剤を塗布し、さらにエネルギー照射してなる、請求項1から8のいずれか一項に記載の樹脂。
- [請求項10] 芳香族ビニル化合物－オレフィン系共重合体にカップリング剤を添加してシート状に成形し、さらにエネルギー照射してなる、請求項1から8のいずれか一項に記載の樹脂。
- [請求項11] 請求項1から10のいずれか一項に記載の樹脂から形成されるシート。
- [請求項12] 請求項1から10のいずれか一項に記載の樹脂または請求項11に記載のシートを用いて形成される封止材。
- [請求項13] 請求項12に記載の封止材を構成要素として含む太陽光発電装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/070338

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J7/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09K3/10(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)

C08J7/00-18, C08J3/00-28, C08L, C08K, C09K3/10, 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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2010-150442 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>08 July 2010 (08.07.2010),<br>claims; paragraphs [0066], [0068], [0069];<br>examples<br>(Family: none)   | 1-13                  |
| Y         | JP 6-334207 A (Canon Inc.),<br>02 December 1994 (02.12.1994),<br>claims; paragraphs [0013], [0029] to [0031],<br>[0046], [0047], [0058]; examples<br>(Family: none) | 1-13                  |



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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 November, 2011 (02.11.11)

Date of mailing of the international search report

15 November, 2011 (15.11.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2011/070338

| C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                                             | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                             | Relevant to claim No. |
| Y                                                     | JP 2001-119047 A (Du Pont-Mitsui Polychemicals Co., Ltd.),<br>27 April 2001 (27.04.2001),<br>claims; paragraphs [0001], [0010], [0013],<br>[0020]; examples<br>(Family: none)                                                                                  | 1-13                  |
| Y                                                     | JP 2009-249556 A (Asahi Kasei E-materials Corp.),<br>29 October 2009 (29.10.2009),<br>claims; paragraphs [0001], [0029], [0030],<br>[0033]; examples<br>& US 2011/0045287 A1 & EP 2270077 A1<br>& WO 2009/125685 A1 & KR 10-2010-0122113 A<br>& CN 101981096 A | 1-13                  |
| A                                                     | JP 2002-537423 A (The Dow Chemical Co.),<br>05 November 2002 (05.11.2002),<br>claims; paragraphs [0051], [0052]<br>& US 2003/0120012 A1 & EP 1157048 A1<br>& WO 2000/049059 A1 & AU 3368200 A<br>& CA 2363025 A & CN 1341130 A                                 | 1-13                  |
| A                                                     | WO 2000/37517 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>29 June 2000 (29.06.2000),<br>entire text<br>& JP 2007-217706 A & JP 2009-299067 A<br>& JP 2009-299068 A & US 6559234 B1<br>& EP 1170313 A1 & CN 1331706 A                                          | 1-13                  |
| A                                                     | JP 2009-120792 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>04 June 2009 (04.06.2009),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                         | 1-13                  |
| A                                                     | JP 8-283696 A (Haishito Kogyo Kabushiki Kaisha),<br>29 October 1996 (29.10.1996),<br>entire text<br>(Family: none)                                                                                                                                             | 1-13                  |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08J7/00(2006.01)i, C08J7/04(2006.01)i, C09K3/10(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（I P C））

Int.Cl. C08J7/00-18, C08J3/00-28, C08L, C08K, C09K3/10, 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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2010-150442 A（電気化学工業株式会社）2010.07.08,<br>特許請求の範囲, 【0066】, 【0068】, 【0069】, 実施例<br>（ファミリーなし）                   | 1-13           |
| Y               | JP 6-334207 A（キャノン株式会社）1994.12.02, 特許請求の範囲,<br>【0013】, 【0029】～【0031】, 【0046】, 【0047】, 【0058】, 実施例<br>（ファミリーなし） | 1-13           |

☒ 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

0 2 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

4 J

9 1 6 1

芦原 ゆりか

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                       |                |
|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>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<br>請求項の番号 |
| Y                     | JP 2001-119047 A (三井・デュポンポリケミカル株式会社)<br>2001.04.27, 特許請求の範囲, 【0001】, 【0010】, 【0013】, 【0020】,<br>実施例 (ファミリーなし)                                                                                         | 1-13           |
| Y                     | JP 2009-249556 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2009.10.29,<br>特許請求の範囲, 【0001】, 【0029】, 【0030】, 【0033】, 実施例<br>& US 2011/0045287 A1 & EP 2270077 A1 & WO 2009/125685 A1<br>& KR 10-2010-0122113 A & CN 101981096 A | 1-13           |
| A                     | JP 2002-537423 A (ザ ダウ ケミカル カンパニー) 2002.11.05,<br>特許請求の範囲, 【0051】, 【0052】<br>& US 2003/0120012 A1 & EP 1157048 A1 & WO 2000/049059 A1<br>& AU 3368200 A & CA 2363025 A & CN 1341130 A                 | 1-13           |
| A                     | WO 2000/37517 A1 (電気化学工業株式会社) 2000.06.29, 全文<br>& JP 2007-217706 A & JP 2009-299067 A & JP 2009-299068 A<br>& US 6559234 B1 & EP 1170313 A1 & CN 1331706 A                                            | 1-13           |
| A                     | JP 2009-120792 A (電気化学工業株式会社) 2009.06.04, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                             | 1-13           |
| A                     | JP 8-283696 A (ハイシート工業株式会社) 1996.10.29, 全文<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                               | 1-13           |