

(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
2020年1月2日(02.01.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/004127 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/30 (2006.01) H01L 31/049 (2014.01)
B32B 27/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024017

(22) 国際出願日: 2019年6月18日(18.06.2019)

(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 2018-122656 2018年6月28日(28.06.2018) JP
特願 2018-235133 2018年12月17日(17.12.2018) JP

(71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小林 祥之 (KOBAYASHI, Yoshiyuki); 〒5202141 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). 仲村 博門 (NAKAMURA, Hirokado); 〒5202141 滋

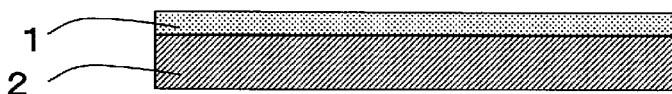
賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). デン 羽皋 (DENG, Yugao); 〒5202141 滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式会社 瀬田工場内 Shiga (JP). 巽 規行 (TATSUMI, Noriyuki); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

(54) Title: LAMINATED FILM, SHEET FOR SOLAR CELL MODULE, SOLAR CELL MODULE, AND PACKAGING MATERIAL

(54) 発明の名称: 積層フィルム、太陽電池モジュール用シート、太陽電池モジュール、及び包装材料

【図1】



(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing a laminated film that possesses excellent properties in terms of appearance, productivity, and water vapor barrier. The laminated film is characterized by having layer A and layer B, wherein: layer A contains a polyvinyl alcohol-based resin as a main component, and 2-45 parts by mass of an inorganic lamellar compound with respect to 100 parts by mass of the polyvinyl alcohol-based resin in the layer; the content of the polyvinyl alcohol-based resin in layer B is less than the content of the polyvinyl alcohol-based resin in layer A; the average polymerization degree of the polyvinyl alcohol-based resin in layer A is 250-1,600; and the orientation degree of layer A is at least 5% as measured by in-plane XRD.

(57) 要約: 本発明は、外観、生産性、水蒸気バリア性に優れた積層フィルムを提供することを課題とするものであり、A層とB層とを有し、前記A層が、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とし、かつ層中の前記ポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を2質量部以上45質量部以下含み、前記B層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量が、前記A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量よりも少なく、前記A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上1,600以下であり、In-plane XRDにより測定した前記A層の配向度が5%以上であることを特徴とする、積層フィルムであることを本旨とする。

(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

積層フィルム、太陽電池モジュール用シート、太陽電池モジュール、及び包装材料

技術分野

[0001] 本発明は、外観、生産性、及び水蒸気バリア性に優れた積層フィルム、太陽電池モジュール用シート、太陽電池モジュール、及び包装材料に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素の増加による温室効果で地球の温暖化が進行することが予測されており、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーが求められている。このような状況下で、太陽電池モジュールを利用した太陽光発電は、安全性と汎用性の高さから非常に注目されている。一般に、太陽電池モジュールは、受光面側から順に受光面保護基材、受光面側封止材、光電変換を行う太陽電池セル、裏面側封止材、及び太陽電池モジュール用バックシートが積層された構成を有している。このような太陽電池モジュールは、通常長期間にわたって屋外で使用されるため高い耐候性が求められる。

[0003] 長期間の使用に伴い太陽電池モジュールが劣化する原因の一つとして、太陽電池モジュール用バックシートを通過した水分や熱による太陽電池セルの劣化が知られている。そのため、太陽電池モジュール用バックシートには高い水蒸気バリア性が求められている。

[0004] このような背景から、太陽電池モジュール用バックシートには、水蒸気バリア性の高いフィルムが用いられている。その具体例としては、金属箔を有する積層フィルム（特許文献１）や、金属酸化物を蒸着した積層フィルム（特許文献２）、無機層状化合物とポリビニルアルコールを含むコーティング層を有する積層フィルム（特許文献３、４）等が知られている。また、包装材料においても、賞味期限の延長といったニーズに対応すべく、高い水蒸気

バリア性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開 2 0 1 2 － 2 3 8 8 1 0 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 6 － 1 2 0 6 6 5 号公報

特許文献3：特開 2 0 1 7 － 2 2 2 1 5 1 号公報

特許文献4：特開 2 0 0 5 － 2 2 5 1 4 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 や 2 に記載のフィルムは、基材フィルムに金属箔を貼り合わせたり、金属酸化物を蒸着したりする必要がある。すなわち、基材フィルムの製膜工程に加えて貼り合わせ工程や蒸着工程が必要となるため、その生産性に課題がある。また、特許文献 3 や 4 に記載の方法では、基材フィルムを製膜した後に改めてバリア層をコーティングする工程が必要のために生産性に課題がある他、水蒸気バリア性にも改善の余地がある。

[0007] 本発明は、係る従来技術の問題点を改良し、外観、生産性、及び水蒸気バリア性に優れた積層フィルム、太陽電池モジュール用シート、包装材料、及び耐候性に優れた太陽電池モジュールを提供することをその課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明は、下記の構成からなる。

(1) A 層と B 層とを有し、前記 A 層が、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とし、かつ層中の前記ポリビニルアルコール系樹脂を 1 0 0 質量部としたときに、無機層状化合物を 2 質量部以上 4 5 質量部以下含み、前記 B 層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量が、前記 A 層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量よりも少なく、前記 A 層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が 2 5 0 以上 1, 6 0 0 以下であり、I n - P l a n e X R D により測定した前記 A 層の配向度が 5 % 以上であること

を特徴とする、積層フィルム。

(2) 前記A層の融点が 210°C 以下であることを特徴とする、(1)に記載の積層フィルム。

(3) 前記ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上1,000以下であり、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂の含有量を100質量部としたときの、前記無機層状化合物の含有量を b (質量部)とし、前記A層の融点を $T (^{\circ}\text{C})$ としたとき、 $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ を満たすことを特徴とする、(1)又は(2)に記載の積層フィルム。

(4) 前記ポリビニルアルコール系樹脂が、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に1,2-ジオール構造を有する樹脂、及びその水酸基を化学修飾した変性体より選ばれる1種類以上の樹脂であることを特徴とする、(1)～(3)のいずれかに記載の積層フィルム。

(5) 前記無機層状化合物のアスペクト比が80以上2,500以下であることを特徴とする、(1)～(4)のいずれかに記載の積層フィルム。

(6) 前記A層の $1\mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率が $5.0\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする、(1)～(5)のいずれかに記載の積層フィルム。

(7) (1)～(6)のいずれかに記載の積層フィルムを含むことを特徴とする、太陽電池モジュール用シート。

(8) (7)に記載の太陽電池モジュール用シートを含むことを特徴とする、太陽電池モジュール。

(9) (1)～(6)のいずれかに記載の積層フィルムを含むことを特徴とする、包装材料。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、外観、生産性、及び水蒸気バリア性に優れた積層フィルム、太陽電池モジュール用シート、包装材料、及び耐候性に優れた太陽電池モジュールを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施態様に係る積層フィルムの模式図（側面図）を示す。

[図2]本発明の一実施態様に係る太陽電池モジュール用シートの模式図（側面図）を示す。

[図3]本発明の一実施態様に係る太陽電池モジュールの模式図（側面図）を示す。

発明を実施するための形態

[0011] （積層フィルム）

本発明の積層フィルムは、A層とB層とを有し、前記A層が、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とし、かつ層中の前記ポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を2質量部以上45質量部以下含み、前記B層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量が、前記A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量よりも少なく、前記A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上1,600以下であり、In-Plane XRDにより測定した前記A層の配向度が5%以上であることを特徴とする。

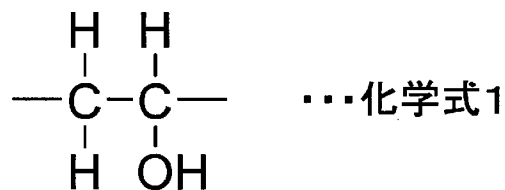
[0012] このような態様とすることにより、積層フィルムの外観、生産性、及び水蒸気バリア性を高めることができる。より具体的には、水蒸気を遮断する効果が高いポリビニルアルコール系樹脂を主成分とするA層により水蒸気バリア性が向上し、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量が少ないB層によりハンドリング性や生産性を高めることができる。なお、図1に本発明の一実施態様に係る積層フィルムの模式図（側面図）を示す。

[0013] 本発明の積層フィルムは、水蒸気バリア性の観点から、A層がポリビニルアルコール系樹脂を主成分とすることが重要である。ここで「主成分」とは層中の樹脂成分全体を100質量%としたときに、50質量%より多く含まれる樹脂成分をいう。以下、主成分については同様に解釈することができる。なお、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂は1種類でも複数種類でもよく、後者の場合におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、すべてのポリビニルアルコール系樹脂を合算して算出するものとする。

[0014] ポリビニルアルコール系樹脂は、凝集力が高いために水蒸気を遮断する効果が高い。また、ポリビニルアルコール系樹脂は、後述する無機層状化合物との親和性が高いことから、無機層状化合物の分散性が良好である。ポリビニルアルコール系樹脂に無機層状化合物を分散させることにより、水蒸気がA層を通過する際の透過経路を長くすることができる。このような理由より、A層がポリビニルアルコール系樹脂を主成分とすることにより、積層フィルムの水蒸気バリア性が向上する。なお、以下、無機層状化合物の分散により、水蒸気がA層を通過する際の透過経路が長くなる効果を迷路効果ということがある。

[0015] 本発明において、ポリビニルアルコール系樹脂とは、樹脂の高分子鎖における繰り返し単位の総和を100モル%としたとき、高分子鎖中に化学式1で表す繰り返し単位（以下、ビニルアルコール単位ということがある。）を50モル%より多く100モル%以下有する樹脂をいう。

[0016] [化1]



[0017] A層におけるポリビニルアルコール系樹脂は、上記要件を充足する限り、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することができるが、水蒸気バリア性の観点から、ポリ酢酸ビニルのケン化物、酢酸ビニル共重合体のケン化物（共重合成分の具体例については後述する。）、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に1, 2-ジオール構造を有する樹脂、及びこれらの樹脂の水酸基を化学修飾した変性体より選ばれる1種類以上の樹脂であることが好ましい。

[0018] また、延伸時におけるA層の破損軽減の観点から、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂は架橋点の少ないポリ酢酸ビニルのケン化物、酢酸ビニル共重合体のケン化物、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に1, 2-ジオール

ール構造を有する樹脂より選ばれる１種類以上の樹脂であることが好ましい。
。

[0019] A層におけるポリビニルアルコール系樹脂のケン化度は、水蒸気バリア性の観点から、８０モル％以上１００モル％以下が好ましく、９０モル％以上１００モル％以下がより好ましく、９８モル％以上１００モル％以下であることがさらに好ましい。ここでケン化度はとは、JIS K 6726 (1994) に準じて測定したケン化度をいう。

[0020] 水蒸気バリア性に加えて、無機層状化合物との親和性や湿熱処理後の水蒸気バリア性も考慮すると、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂は、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に１，２－ジオール構造を有する樹脂、及びその水酸基を化学修飾した変性体より選ばれる１種類以上の樹脂であることが好ましく、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に１，２－ジオール構造を有する樹脂であることがより好ましい。

[0021] ポリビニルアルコール系樹脂における共重合成分としては、例えば、不飽和カルボン酸（塩、エステル、アミド、ニトリルを含む）、炭素数２～３０のオレフィン類（例えば、エチレン、プロピレン、*n*－ブテン、イソブテン等）、ビニルエーテル類、不飽和スルホン酸塩等が挙げられる。

[0022] ビニルアルコール単位に加えて側鎖に１，２－ジオール構造を有する樹脂としては、例えば、酢酸ビニルと３，４－ジアセトキシ－１－ブテンとの共重合体のケン化物、酢酸ビニルとビニルエチレンカーボネートとの共重合体のケン化物の脱炭酸体、酢酸ビニルと２，２－ジアルキル－４－ビニル－１，３－ジオキソランとの共重合体のケン化物の脱ケタール体、及び酢酸ビニルとグリセリンモノアリルエーテルとの共重合体のケン化物等が挙げられる。
。

[0023] 樹脂の水酸基を化学修飾するための化学修飾剤は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、高湿度下における水蒸気バリア性低下を軽減する観点から、アルデヒド、酸、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、イソシアネート、有機ハロゲン化物、シランカップリング剤、チタン化合物、及び金属

キレート化合物より選ばれる少なくとも一つの化学修飾剤であることが好ましい。このような化学修飾剤によりポリビニルアルコール系樹脂の水酸基を修飾することで、湿度負荷が大きい条件下におけるA層の膨潤を抑制することができ、高湿度下での水蒸気バリア性の悪化を軽減することができる。さらに、塗工時の厚みムラ抑制、色味の安定性向上の観点から、化学修飾剤は、アルデヒド、メラミン樹脂、及びチタン化合物より選ばれる少なくとも一つの化学修飾剤であることが好ましい。

[0024] 本発明の積層フィルムにおいて、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、外観と生産性を両立する観点から、250以上1,600以下であることが重要である。このような態様とすることにより、後述するB層の原料であるシート上にA層の原料である塗剤を塗工して延伸を行ったときに生じうるA層部分の破損に伴う外観の悪化や水蒸気バリア性の低下を軽減できる。すなわち、塗工と延伸を連続して行っても外観や水蒸気バリア性を損なわずに積層フィルムを得ることができるため、A層を形成させるために、蒸着や貼り合わせ等の余計な工程を設ける必要性がなくなり、生産性が向上する。

[0025] A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上であることにより、A層の柔軟性が高まるため、延伸時におけるA層の破損が軽減され、それに伴う水蒸気バリア性の低下を抑えることができる。さらに、より高い延伸倍率においてもA層の破損を抑制する観点から、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は270以上がより好ましく、300以上がさらに好ましい。

[0026] また、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が1,600以下であることにより、塗剤の高粘度化を抑制し、塗工時のレベリング性を高めることができるため、A層の厚みムラ及びそれに伴う外観の悪化を抑えることができる。同様の観点から、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が1,000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、380以下であることがさらに好ましい。

- [0027] すなわち、延伸時におけるA層の破損軽減、A層の厚みムラの軽減、及び積層フィルムの外観悪化の軽減の観点から、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、250以上1,000以下であることが好ましく、270以上1,000以下であることがより好ましく、270以上500以下であることがさらに好ましく、270以上380以下が特に好ましく、300以上380以下が最も好ましい。
- [0028] なお、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、A層からポリビニルアルコール系樹脂を熱水により抽出し、JIS K 6726（1994）に準拠して求める。なお、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂が変性体である場合は、ケン化や逆アルドール反応などを行うことにより側鎖がすべて水酸基になるまで化学反応させてから測定を行う。このとき、変性体に該当するか否かの確認は、NMR（核磁気共鳴分光法）により行うことができる。また、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂が平均重合度の異なる複数成分からなる場合においても、各成分を分離することなく上記方法で平均重合度を測定することができる。
- [0029] また、本発明の積層フィルムは、A層の融点が210℃以下であることが好ましい。このような態様とすることにより、後述するB層の原料であるシート上にA層の原料である塗剤を塗工して延伸を行ったときに生じうるA層部分の破損に伴う外観の悪化や水蒸気バリア性の低下を軽減できる。具体的には、延伸工程にて小さな破損部分が生じても、融点の低さゆえにA層が溶融し、破損部分を埋めることができる。同様の観点から、前記A層の融点が200℃以下であることがより好ましく、185℃以下であることがさらに好ましく、180℃以下であることが特に好ましい。一方、耐熱性の観点からは、前記A層の融点は100℃以上が好ましく、150℃以上がより好ましい。すなわち、外観の悪化や水蒸気バリア性の低下を軽減できる観点、及び耐熱性の観点から、A層の融点が100℃以上210℃以下であることが好ましく、150℃以上200℃以下がより好ましく、150℃以上185℃以下がさらに好ましく、150℃以上180℃以下が特に好ましい。

[0030] なお、融点は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定することができる。具体的には、窒素雰囲気下において、速度10℃/分で90℃から250℃に昇温した際の吸熱ピークのピークトップが示す温度のうち、最も高い温度をいう。融点の測定装置としては、例えば、パーキンエルマ社製の入力補償型示差走査熱量計DSC-7等を用いることができる。

[0031] 本発明の積層フィルムは、外観、生産性、及び水蒸気バリア性の観点から、A層が、層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を2質量部以上45質量部以下含むことが重要である。A層が、層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を2質量部以上含むことにより、いわゆる迷路効果によりA層の水蒸気バリア性が向上する。同様の観点から、A層が、層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を5質量部以上含むことがより好ましく、8質量部以上含むことがさらに好ましい。

[0032] A層が、層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を45質量部以下含むことにより、延伸時におけるA層の伸びを十分な程度に保つことができるため、延伸時におけるA層の破損を軽減することができる。加えて、A層の原料である塗剤の高粘度化を抑制し、塗工時のレベリング性を高めることもできるため、A層の厚みムラやそれに伴う積層フィルムの外観悪化を軽減することができる。さらに、より高い延伸倍率での延伸においてもA層の破損を軽減する観点から、A層が、層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を22質量部以下含むことがより好ましく、12質量部以下含むことがさらに好ましい。

[0033] すなわち、外観、生産性、及び水蒸気バリア性の観点から、A層が、層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を5質量部以上22質量部以下含むことがより好ましく、8質量部以上12質量部以下含むことがさらに好ましい。

[0034] 本発明の積層フィルムにおいて無機層状化合物とは、単位結晶層が互いに

積み重なって層状構造を形成している無機化合物をいう。層状構造とは、原子が共有結合等によって強く結合して密に配列した面が、ファン・デル・ワールス等の弱い結合力によって積み重なった構造をいう。塗工性や水蒸気バリア性の観点から、無機層状化合物の中でも粘土鉱物を用いることが好ましい。粘土鉱物は、液体媒体への膨潤性、劈開性を有するため、A層の原料となる塗剤の塗工性の悪化やそれに伴う水蒸気バリア性の低下を軽減することができる。なお、本発明の効果を損なわない限り、無機層状化合物は1種類のみを用いても複数種類を混合して用いてもよい。複数種類を混合して用いる場合、その含有量はすべての無機層状化合物を合算して算出するものとする。

[0035] 粘土鉱物は、一般に（i）シリカの四面体層の上部に、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属とした八面体層を有する2層構造を有するタイプと、（i i）シリカの四面体層が、アルミニウムやマグネシウム等を中心金属とした八面体層を両側から挟んでなる3層構造を有するタイプに分類される。（i）の2層構造タイプの粘土鉱物としては、例えばカオリナイト族－蛇紋石族の粘土鉱物等が挙げられる。（i i）の3層構造タイプの粘土鉱物としては、層間カチオンの数によって、タルクーパイロフィライト族、スメクタイト族、バーミキュライト族、マイカ族、脆雲母族、緑泥石族等の粘土鉱物が挙げられる。

[0036] カオリナイト－蛇紋石族の具体例としては、カオリナイト、ディッカイト、ナクライト、ハロイサイト、アンチゴライト、クリソタイル、リザーダイト、アメサイト、バーチェリン、クロンステダイト、ネポーアイト、ケリアイト、フレイボナイト、ブリンドリアイト等が挙げられる。

[0037] タルクーパイロフィライト族の具体例としては、タルク、ウィレムサイト、ケロライト、ピメライト、パイロフィライト、フェリパイロフィライト等が挙げられる。スメクタイト族の具体例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、ヘクトライト、ボルコンスコアイト、スインホルダイト等が挙げられる。バ

ーミキュライト族の具体例としては、3八面体型バーミキュライト、2八面体型バーミキュライト等が挙げられる。マイカ族の具体例としては、テトラシリリックマイカ、ナトリウムテニオライト、白雲母、金雲母、黒雲母、鉄雲母、イーストナイト、シデロフィライトテトラフェリ鉄雲母、鱗雲母、ポリリシオナイト、セラドン石、鉄セラドン石、鉄アルミノセラドン石、アルミノセラドン石、砥部雲母、パラゴナイト、レピドライト等が挙げられる。脆雲母族の具体例としては、ザンソフィライト、クリントナイト、ビテ雲母、アナンダ石、真珠雲母、マーガイラト等が挙げられる。緑泥石族の具体例としては、クリノクロア、シャモサイト、ペナンタイト、ニマイト、ベイリクロア、ドンバサイト、クッケアイト、スドーアイト等が挙げられる。

[0038] また、これら粘土鉱物を有機物でイオン交換等の処理し、分散性等を改良したもの（朝倉書店、「粘土の事典」参照；以下、有機修飾粘土鉱物と称する場合もある）も無機層状化合物として用いることができる。粘土鉱物を処理する上記有機物としては、公知のジメチルジステアリルアンモニウム塩やトリメチルステアリルアンモニウム塩等の第4級アンモニウム塩やフォスフォニウム塩、イミダゾリウム塩等を用いることができる。

[0039] 粘土鉱物は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されず、任意に選択することができるが、(i i) の3層構造タイプの粘土鉱物であるスメクタイト族、バーミキュライト族、及びマイカ族のいずれかに該当する少なくとも一種の粘土鉱物を用いることが好ましく、スメクタイト族又はマイカ族に該当する少なくとも一種の粘土鉱物を用いることがより好ましい。スメクタイト族としては、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ソーコナイト、スチブンサイト、及びヘクトライトのうち少なくとも一つを用いることが好ましく、とりわけ液体媒体への膨潤性、劈開性の点からモンモリロナイトを用いることがより好ましい。マイカ族としては、劈開性の点から、膨潤性マイカが好ましく用いられる。

[0040] 本発明の積層フィルムにおける無機層状化合物のアスペクト比は、水蒸気バリア性と外観を両立する観点から、80以上2,500以下であることが

好ましい。無機層状化合物のアスペクト比が80以上であることにより、A層中の迷路効果が向上するため水蒸気バリア性が向上する。同様の観点から、アスペクト比は300以上がより好ましく、2,100以上がさらに好ましい。一方、無機層状化合物のアスペクト比が2,500以下であることにより、塗剤の高粘度化を抑制し、塗工時のレベリング性を高めることができる。そのため、A層の厚みムラ、及びそれに伴う外観悪化を軽減することができる。すなわち、積層フィルムの水蒸気バリア性と外観を両立する観点から、無機層状化合物のアスペクト比は300以上2,500以下がより好ましく、2,100以上2,500以下がさらに好ましい。

[0041] なお、無機層状化合物のアスペクト比（Z）は、無機層状化合物の平均粒径 L と、無機層状化合物の単位厚み a （無機層状化合物の単位結晶層の厚みに相当）より、計算式「 $Z = L / a$ 」により算出することができる。

[0042] この a は、粉末X線回析法（「機器分析の手引き（a）」（1985年、化学同人社発行、塩川二郎監修）69頁参照）により求めることができる。無機層状化合物の平均粒径 L とは、液体媒体中の回折散乱法により求めた粒径（体積基準のメジアン径）である。すなわち、 L は、無機層状化合物の分散液に光を通過させたときに得られる回折及び散乱パターンから、ミー散乱理論等により上記回折及び散乱パターンに妥当な粒度分布を計算することにより求めることができる。

[0043] 以下、無機層状化合物の単位厚み a （nm）と無機層状化合物の平均粒径 L （nm）の測定方法を具体的に説明する。なお、原料である無機層状化合物を入手可能な場合は、これを用いて測定する。また、入手した無機層状化合物が水性分散体である場合は、乾燥後に粉砕してから測定を行うものとする。原料である無機層状化合物を入手不可能な場合は以下の方法で測定することができる。

[0044] 先ず、A層を削って1～10g程度のA層サンプルを取得し、その後、当該A層サンプルを窒素雰囲気下で雰囲気温度600℃まで昇温し、少なくとも30分間保持する。次いで25℃まで自然放冷させた後、A層サンプルを

酸素雰囲気下で雰囲気温度 600℃まで昇温し、少なくとも 30 分間保持する。その後 25℃まで自然放冷させた後に得られる残渣を単位厚み a (nm) 測定用の無機層状化合物サンプルとする。さらに、当該残渣の濃度が 0.1 質量%となるよう純水を加え、攪拌棒にて攪拌した液体を無機層状化合物の平均粒径 L の測定サンプルとする。

[0045] a (nm) は、加速電圧 40 kV、加速電流 200 mA、走査速度 $1^\circ / \text{min}$ の条件下で、Cu の $K\alpha$ 線による粉末 X 線回折により粉末 X 線回折パターンを得た後、 $2\theta = 0 \sim 15^\circ$ の範囲におけるメインピークが示す 2θ の値から、式 (1) を用いて算出することができる。 a (nm) の測定に用いることができる X 線回折装置としては、例えば、リガク社製 X 線回折装置 RINT 2000 等が挙げられる。

式 (1) : $a \text{ (nm)} = 0.154 \text{ (nm)} / 2 \sin \theta$ 。

[0046] L (nm) は、体積基準の粒度分布を測定し、得られたメジアン径とすることができる。体積基準の粒度分布の測定装置としては、例えば、マイクロトラック・ベル社製粒子径分布測定装置“マイクロトラック”（登録商標）MT 3300 II を用いることができる。なお、測定に際し、溶媒は水（屈折率 1.333）、粒子の屈折率は 1.56 とする。

[0047] 本発明の積層フィルムは、ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が 250 以上 1,000 以下であり、かつポリビニルアルコール系樹脂の含有量を 100 質量部としたときの、無機層状化合物の含有量を b (質量部) とし、 A 層の融点を T (℃) としたとき、 $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ を満たすことが好ましい。このような態様とすることにより、 A 層の原料である塗剤を塗工して延伸を行ったときに生じうる A 層部分の破損に伴う外観の悪化や水蒸気バリア性の低下を軽減でき、さらに無機層状化合物が基材面と平行な方向に並びやすくなることから迷路効果が高まり水蒸気バリア性の向上が期待できる。

[0048] また、 A 層の融点 T (℃) と無機層状化合物の含有量 b (質量部) を $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ を充足する態様とすることで、高い延伸倍率にて生産

を行っても、生産時におけるA層の破損を軽減できるため、生産性の観点でも好ましい。さらに、高い延伸倍率にて生産を行うことにより、無機層状化合物が基材面に対してより平行に並びやすく、水蒸気バリア性も高まる。

[0049] 本発明の積層フィルムは、水蒸気バリア性の観点から、*In-Plane* XRDにより測定したA層の配向度（以下、単にA層の配向度ということがある。）が5%以上であることが重要である。A層の配向度が5%以上であることにより、無機層状化合物がフィルム面に平行に並びやすくなり、水蒸気バリア性が向上する。同様の観点から、A層の配向度は30%以上がより好ましく、50%以上がさらに好ましい。また、A層の配向度は大きければ大きいほど好ましく上限に特に制限はないが、理論上、上限は100%となる。

[0050] A層の配向度を5%以上又は上記好ましい範囲とする方法は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが、例えば、積層フィルムの延伸倍率を調整する方法が挙げられる。具体的には、延伸倍率を大きくすることでA層の配向度を大きくすることができる。

[0051] A層の配向度を5%以上とする方法は、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することができる。具体例としては、B層の原料のシートにA層の原料である塗剤を塗工した後に延伸する方法や、A層に相当するシートを単独で製膜して延伸し、その後、B層となるフィルムへ貼り付けを行う方法が挙げられる。

[0052] A層の配向度は、積層フィルムを測定試料として、*In-Plane*法によりX線回折分析をすることによって求めたものとする。*In-Plane*法は、X線回折分析の手法のうち、基板上に形成された層等のX線回折を測定することができる薄膜X線回折の一種である。

[0053] 薄膜X線回折は、*In-Plane*法と*Out-Of-Plane*法とに分類される。測定時のX線入射角は、*Out-Of-Plane*法では5.00°～90.00°の範囲であるのに対し、*In-Plane*法では、通常0.20°～0.50°の範囲である。*In-Plane*法は、*Out-*

Of-Plane法と比べてX線入射角が小さいためX線の侵入深さが浅い。したがって、In-Plane法を用いるX線回折分析(In-Plane XRD)により、測定対象試料の表層部のX線回折分析を行うことができる。なお、本発明におけるIn-Plane XRDでは、X線入射角は 0.25° とする。

[0054] In-Plane XRDによるA層の配向度の測定は、薄膜X線回折装置を用いて、以下の手順及び条件で行うことができる。測定条件は、Cu線源使用(出力45kV、200mA)、Scan条件： $3\sim50^\circ$ の範囲を $0.05^\circ/\text{step}$ 、 $0.1^\circ/\text{min}$ 、使用光学系：平行光学系、測定方法： $2\theta\chi$ (回折角)スキャン(X線入射角 0.25°)とすることができる。上記測定条件は、薄膜X線回折装置における設定値である。薄膜X線回折装置としては、公知の装置を用いることができ、その一例としてリガク社製SmartLabを挙げることができる。

[0055] 以下、具体的な手順を説明する。まず、任意の方向(方位角度(β 角度) $=0^\circ$ とする。)及びその方向に対して直角の方向($\beta=90^\circ$)にて $2\theta\chi$ -強度分布曲線を測定し、それぞれの $2\theta\chi$ -強度分布曲線の差スペクトルを得る。その後、 $\beta=15^\circ$ と、 $\beta=105^\circ$ にて測定を行い、 $2\theta\chi$ -強度分布曲線の差スペクトルを得る。同様に、 $\beta=30^\circ$ と $\beta=120^\circ$ の差スペクトル、 $\beta=45^\circ$ と $\beta=135^\circ$ の差スペクトル、 $\beta=60^\circ$ と $\beta=150^\circ$ の差スペクトル、 $\beta=75^\circ$ と $\beta=165^\circ$ の差スペクトルをとる。得られた $2\theta\chi$ -強度分布曲線の差スペクトルのうち、 $2\theta\chi=17\sim23^\circ$ の間における差の絶対値(ピーク高さあるいは谷の深さ)が最も大きな差スペクトルに関して、そのピークあるいは谷の先端の $2\theta\chi$ を特定する。

[0056] その後、回折角を $2\theta\chi\pm0.5^\circ$ に固定して、試料面内を回転して測定を行う。試料面内を回転した測定を行い、円環積分によって、未補正方位角分布曲線(方位角度(β 角度)-強度分布曲線)を算出する。(例えば、ポリビニルアルコール系樹脂の配向ピークは $2\theta\chi=20^\circ$ 付近に出やすいこ

とから、 $2\theta_{\chi} = 19.5 \sim 20.5^{\circ}$ の範囲に固定して、試料面内を回転して測定を行う。) 未補正方位角分布曲線とは、バックグラウンド補正を実施する前の方位角分布曲線をいう。

[0057] 次に、X線の光軸上から測定用試料を取り外したこと以外は同じ条件で測定を行い、方位角分布曲線のバックグラウンドを算出する。バックグラウンドの透過率補正を行った後、上記の未補正方位角分布曲線からバックグラウンドを除去して、バックグラウンド補正後の方位角分布曲線（以下、単に「方位角分布曲線」ともいう。）を得る。その後、得られた方位角分布曲線から、下記式（2）に従って、配向度を求める。なお、式（2）におけるWは、方位角分布曲線のピーク全体の積分値を100%とするときに積分値が50%となるピーク全幅を、すべての配向性ピークについて求めたときに得られたすべての値の和である。

式（2）： A層の配向度（%） = $(360 - W) / 360$ 。

[0058] 本発明の積層フィルムは、水蒸気バリア性、及び生産性の観点から、A層の厚みが $0.05 \mu\text{m}$ 以上 $10.00 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。A層の厚みが $0.05 \mu\text{m}$ 以上であることにより、A層により水蒸気を十分に遮断することができる。同様の観点から、A層の厚みは $0.20 \mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.50 \mu\text{m}$ 以上がさらに好ましい。

[0059] 一方、A層の厚みが $10.00 \mu\text{m}$ 以下であることにより、塗工によりA層を形成することができ、貼り合わせ工程などの追加工程を省略できる。また、塗工によりA層を形成する際も、塗剤の乾燥に必要なエネルギーを省略できるため、生産性に優れる。同様の観点から、A層の厚みは $5.00 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $2.00 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。すなわち、水蒸気バリア性と生産性を両立する観点から、A層の厚みは、 $0.20 \mu\text{m}$ 以上 $5.00 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.50 \mu\text{m}$ 以上 $2.00 \mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。

[0060] なお、A層の厚みは、A層を含む厚み方向断面をイオンミリング法などの公知の断面出し方法により得て、SEM（走査型電子顕微鏡、例えば、日立

製作所製電界放射型走査電子顕微鏡（F E - S E M）S - 8 0 0）を用いて測定することができる。ここで厚み方向とはフィルム面に垂直な方向をいう。

[0061] 本発明の積層フィルムは、積層フィルムのハンドリング性を向上させる観点から、B層を有することが重要である。B層は、ハンドリング性、積層フィルムの耐熱性、延伸による生産性の観点から、ポリエステル系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル-ブタジエーン-スチレン共重合樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、アラミド系樹脂、及びポリ塩化ビニリデン系樹脂から選ばれる成分を主成分とすることが好ましい。中でも、B層はポリエチレンテレフタレート及びポリプロピレンから選ばれる成分を主成分とすることが、A層を得るために適した延伸温度で延伸することにより、A層とB層とを有する積層フィルムを容易に得ることができる点でより好ましい。

[0062] 本発明の積層フィルムにおいては、B層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量が、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量よりも少ないことが重要である。ここで、「B層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量が、A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量よりも少ない」とは、B層中の樹脂成分全体を100質量%として算出したB層中のポリビニルアルコール系樹脂量（質量%）が、A層中の樹脂成分全体を100質量%として算出したA層中のポリビニルアルコール系樹脂量（質量%）よりも低いことをいう。通常、ポリビニルアルコール系樹脂はB層の主成分として好適な樹脂よりも、フィルムとしたときのコシが低くなる。そのため、このような態様とすることで、B層のコシが十分に保たれ、積層フィルム全体のハンドリング性が向上する。なお、A層はポリビニルアルコール系樹脂を主成分とするが、B層はポリビニルアルコール系樹脂を含むか否かは

特に制限されない。また、B層がポリビニルアルコール系樹脂を含む場合、B層におけるポリビニルアルコール系樹脂は、A層のものと同一成分であっても異なる成分であってもよい。

[0063] (A層の1 μm あたりの水蒸気透過率)

本発明の積層フィルムは、太陽電池用途や包装材料用途に好適な程度の水蒸気バリア性を確保する観点から、A層の1 μm あたりの水蒸気透過率が5.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることが好ましく、3.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であることがより好ましい。A層の1 μm あたりの水蒸気透過率とは、湿熱処理を施していない状態で後述する方法で測定したA層の1 μm あたりの水蒸気透過率をいう。このような態様とすることで、積層フィルムは、太陽電池用途や包装材料用途等に好適に使用できる程度の水蒸気バリア性を容易に備えることができる。なお、A層の1 μm あたりの水蒸気透過率は小さいほど好ましく、本発明の効果を損なわない限り特に制限されないが検出限界の観点から、0.02 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ となる。

[0064] A層の1 μm あたりの水蒸気透過率が5.0 $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下又は上記の好ましい範囲とする手段は、本発明の効果を損なわない限り特に制限されず、後述の製造方法例により積層フィルムを製造する方法が挙げられる。このとき、延伸時におけるA層の破損を軽減するために、生産性等が許す範囲で延伸倍率を下げたり、延伸開始温度を上げたりすることでA層の1 μm あたりの水蒸気透過率を高くすることができる。

[0065] なお、A層の1 μm あたりの水蒸気透過率は、温度40℃、湿度90%RHにて測定した値とする。A層の1 μm あたりの水蒸気透過率は、温度40℃、湿度90%RHの条件で、例えばモコン(MOC ON)社製の水蒸気透過率測定装置(機種名“パーマトラン”(登録商標)W3/31)を使用してJIS K 7129(2000)に記載のB法(赤外センサー法)に準じて測定することができる。

[0066] 同方法を用いる場合の具体的な測定手順は以下のとおりである。まず、少なくともA層が低湿度チャンバー側となるよう測定サンプルを設置して水蒸

気透過率（A）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）を測定する。次に、積層フィルムから公知の方法によりA層を除去したものをを用いて同様に水蒸気透過率を測定し、B層の水蒸気透過率（B）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）とする。その後、A層の水蒸気透過率（C）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）を下記式（3）にて求め、これを下記式（4）で換算してA層の $1\text{ }\mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率（D）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）を求める。なお、水蒸気透過率の検出下限界は $0.02\text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ とし、式（4）中の t はA層の厚み（ μm ）を意味する。なお、B層に相当するフィルム（基材フィルム）自体を入手できる場合は、積層フィルムからA層を除去したものに代えて基材フィルムの水蒸気透過率を測定し、得られた値をB層の水蒸気透過率としてもよい。

$$\text{式（3）： } 1/C = 1/A - 1/B$$

$$\text{式（4）： } D = t \times C。$$

[0067] （積層フィルムの製造方法）

以下、平均重合度1,500のポリビニルアルコール系樹脂を用いた例を挙げて本発明の積層フィルムの製造方法について説明するが、本発明の積層フィルムの製造方法は、本態様に限定されるものではない。

[0068] 先ず、水にケン化度98モル%以上のポリビニルアルコール（平均重合度1,500）粉末を添加し、攪拌棒により混ぜ合わせた後に 95°C まで昇温し、10分間攪拌することで、ポリビニルアルコールを水へと溶解させる。その後 95°C のまま、アスペクト比が500のNa型モンモリロナイトを加え、10分攪拌し、その後室温まで冷却することで水系塗剤を調整する。

[0069] その後、公知の基材フィルム、例えばポリエチレンテレフタレートフィルムをA4サイズなど任意のサイズにカットし、コロナ処理したのち、前記の水系塗剤を公知の塗工方法、例えばメタバー塗工により塗布し、 100°C で5分乾燥させ、その後室温まで冷却する。続いて、フィルムの辺を把持できるクリップで乾燥後のフィルムを把持し、ポリビニルアルコール系樹脂のガラス転移温度以上の温度（この場合は、 85°C 以上）に昇温したオーブン中にて加熱しながらクリップ間隔を広げて延伸し、そのまま室温まで冷却する

ことで、積層フィルムを得ることができる。

[0070] また、水系塗剤の塗布以降の工程は、基材フィルムの製膜と併せて行うことも可能である。その場合の手順の一例は以下のとおりである。まず、基材フィルムの原料樹脂（例えば、ポリエチレンテレフタレート）を溶融し、キャスト法等でシート状に成型する。次いで、得られたシートの表面にコロナ処理を施し、前記の水系塗剤を公知の塗工方法で塗布して乾燥させる。その後、フィルムをポリビニルアルコール系樹脂のガラス転移温度以上の温度まで昇温して、公知の延伸方法にて延伸を行うことで、積層フィルムを得ることができる。なお、延伸と塗工のタイミングについては、本発明の効果を損なわない範囲で適宜選択することができる。例えば、塗工前にフィルムの走行方向（以下、流れ方向ということがある。）に延伸し、塗工後に流れ方向と面内で直交する方向（以下、幅方向ということがある。）に延伸してもよいし、塗工前に幅方向に延伸し、塗工後に流れ方向に延伸してもよい。また、塗工後に流れ方向と幅方向へ逐次若しくは同時二軸延伸してもよい。

[0071] 延伸倍率は、どの延伸方法を採用する場合においても、本発明の効果を損なわない範囲で適宜設定することができる。但し、A層の配向度を5%以上とし、かつ水蒸気バリアの低下を軽減する観点から、延伸倍率を1.5倍以上4.0倍以下とすることが好ましい。延伸倍率を1.5倍以上とすることにより、容易にA層の配向度を5%以上とすることができ、延伸倍率を4.0倍以下とすることにより、A層の破損による水蒸気バリアの低下をより軽減することができる。なお、通常、ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度に反比例して、また、無機層状化合物の含有量に比例して、延伸に起因するA層の破損が生じやすくなることから、これらの要素を加味した上で、延伸倍率を1.5倍以上4.0倍以下の範囲内で調整することがより好ましい。すなわち、ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度を下げる場合や、無機層状化合物の含有量を上げる場合は、延伸倍率を1.5倍以上4.0倍以下の範囲内で低くすることがより好ましい。

[0072] （太陽電池モジュール用シート及びその製造方法）

本発明の太陽電池モジュール用シートは、本発明の積層フィルムを含むことが重要である。ここで、「本発明の積層フィルムを含む」とは、本発明の積層フィルム自体である態様に加え、本発明のフィルムの少なくとも片面に1つ以上の別の層が位置する態様も含むことを意味する。

[0073] 本発明の積層フィルムは、前述のとおり水蒸気バリア性に優れているため、例えば、太陽電池モジュール用封止材、太陽電池モジュール用バックシート等の太陽電池モジュール用シートとして好適に用いることができる。太陽電池モジュール用シートとして用いることにより、太陽電池モジュールへのガス、特に水蒸気の浸入を抑制することができ、太陽電池モジュールの信頼性や耐久性の向上に繋がる。中でも、基材の延伸プロセスと併せてA層を延伸できる観点から、太陽電池モジュール用バックシートに用いることがより好ましい。

[0074] 太陽電池モジュール用シートは、本発明の積層フィルムに接着剤等により公知の機能性フィルムを貼り合わせたものや、本発明の積層フィルムへ機能性コーティングを施したものとしてもよい。図2に本発明の一実施態様に係る太陽電池モジュール用シートの模式図（側面図）を示す。図2に示す太陽電池モジュール用シート5は、フッ素フィルム4、接着剤層3、A層1、B層2、接着剤層3、フッ素フィルム4をこの順に有し、A層1とB層2が本発明の積層フィルムに相当する。

[0075] （包装材料及びその製造方法）

本発明の包装材料は、本発明の積層フィルムを含むことが重要である。ここで、「本発明の積層フィルムを含む」とは、本発明の積層フィルム自体である態様に加え、本発明のフィルムの少なくとも片面に1つ以上の別の層が位置する態様も含むことを意味する。

[0076] 本発明の積層フィルムは、前述のとおり水蒸気バリア性に優れているため、例えば、食品用の包装材料や、インクタンク・防虫剤などの一般雑貨用の包装材料、半導体などの工業材料用の包装材料として好適に用いることができる。食品用の包装材料として用いることにより、食品への水蒸気の

侵入を抑制することによる、賞味期限の延長に繋がる。一般雑貨用や工業材料用の包装材料として用いることにより、有効成分の劣化を抑制することができ、品質の安定化に寄与できる。

[0077] 包装材料は、本発明の積層フィルムをそのまま用いたものでもよいが、本発明の積層フィルムとヒートシール素材として使用される公知の機能性フィルムとを接着剤等に貼り合わせたものや、本発明の積層フィルムにコーティングや蒸着を施したものであってもよい。また、本発明の包装材料は、成形により特定の形に賦形してから用いることもでき、他の包装材料と組み合わせて用いることもできる。包装材料として内容物を包み込む方法は、A層がB層よりも内容物側に近い位置とすることが、外部からの水蒸気や酸素などのガス侵入を抑制することができる点で好ましい。

[0078] (太陽電池モジュール及びその製造方法)

本発明の太陽電池モジュールは、本発明の太陽電池モジュール用シートを含むことが重要である。このような態様とすることで太陽電池モジュール内のセルへのガス、特に水蒸気の浸入を抑制することができ、太陽電池モジュールの信頼性や耐久性の向上に繋がる。図3に本発明の一実施態様に係る太陽電池モジュールの概略図の一例を示す。図3に示す太陽電池モジュールは、受光面側から順に、受光面保護基材6、受光面側封止材7、太陽電池セル9、裏面側封止材8、太陽電池モジュール用シート5を有する。このとき、本発明の効果を損なわない限り、受光面側封止材7と裏面側封止材8は同一であっても異なってもよい。

[0079] 本発明の太陽電池モジュールの製造方法は、例えば、本発明の太陽電池モジュール用シートを含む積層体を、減圧下で加熱圧着する工程を有する方法が挙げられる。このような方法の具体例としては、受光面保護基材、受光面側封止材、太陽電池セル、裏面側封止材、本発明の太陽電池モジュール用シートをこの順に重ねて減圧下で加熱圧着する工程を有する方法が挙げられる。

[0080] また、各部材を重ねて減圧下で加熱圧着する工程において用いるラミネー

ターは、公知のラミネーターを使用することができ、受光面保護基材側から加熱することができるラミネーターや、受光面保護基材側と、太陽電池モジュール用シート側の両側から加熱することのできるラミネーターを好適に使用することができる。また、ラミネートの後に公知のキュア炉にて加熱することで、受光面側封止材の架橋率を調整することも好ましく行うことができる。

実施例

[0081] 以下、本発明を実施例にて具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

[0082] [特性の評価方法]

実施例中に示す測定や評価は次に示すような条件、手順で行った。

[0083] (A層の厚み)

積層フィルムを、ミクロトームを用いて厚み方向と平行に切断し、切片サンプルを得た。その切片サンプルの断面（厚み方向断面）を日立ハイテクノロジー社製イオンミリング装置IM4000Plusによりアルゴンガスを用いて処理し、断面出しを行った。日立製作所社製電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)S-800を用いて、18,000倍の倍率で厚み方向断面を3点撮像し、3点の撮像からA層の厚みを採寸し、その平均値をA層の厚み t (μm)とした。

[0084] (フィルムの厚み)

積層フィルム及び基材フィルム(B層に相当)の厚みは、JIS C 2151(2006)に記載のマイクロメーター法に準じ、すべての測定値の平均値を各厚みとした。

[0085] (A層の配向度)

A層の配向度は、積層フィルムのA層側からX線を照射し、In-Plane法を用いてX線回折分析することによって求めた。リガク社製SmartLabを用い、Cu線源使用(出力45kV、200mA)、使用光学系：平行光学系、測定方法： β (方位角度)スキャン(X線入射角 0.25°)

、 $2\theta_x$ （回折角）＝ $19.5 \sim 20.5^\circ$ の範囲に固定、方位角度は 2° おきに $0^\circ \sim 360^\circ$ まで測定）にて測定を行った。上記条件は、薄膜X線回折装置における設定値である。円環積分によって、未補正方位角分布曲線を算出し、バックグラウンドの透過率補正を行った後、上記の未補正方位角分布曲線からバックグラウンドを除去して、バックグラウンド補正後の方位角分布曲線を得た。その後、得られた方位角分布曲線から、下記式（2）に従って、A層の配向度を求めた。式（2）におけるWは、方位角分布曲線のピーク全体の積分値を100%とするときに積分値が50%となるピーク全幅を、すべての配向性ピークについて求めたときに得られたすべての値の和である。なお、本実施例では測定対象がポリビニルアルコール系樹脂を主成分とするものであり、その $2\theta_x$ が $19.5 \sim 20.5^\circ$ の範囲となることが判明しているため、 $2\theta_x$ を特定するための手順は省略した。

式（2） A層の配向度（%）＝ $(360 - W) / 360$ 。

[0086] （A層の融点）

A層を2mg程度採取して測定サンプルとし、パーキンエルマ社製入力補償型示差走査熱量計DSC-7を用いて測定した。具体的には、窒素雰囲気下において測定サンプルを速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で 90°C から 250°C に昇温し、得られた吸熱ピークのピークトップが示す温度のうち、最も高い温度をA層の融点（ $^\circ\text{C}$ ）とした。

[0087] （A層の $1\mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率）

まず、積層フィルムの水蒸気透過率を、温度 40°C 、湿度90%RHの条件で、モコン（MOCON）社製の水蒸気透過率測定装置（機種名“パーマトラン”（登録商標）W3/31）を使用してJIS K 7129（2000）に記載のB法（赤外センサー法）に準じて測定した。その際、2枚の試験片について各々測定を1回行い、2つの測定値の平均値を積層フィルムの水蒸気透過率（A）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）とした。次に、積層フィルムを製造する際に塗剤を塗工しなかったもの（基材フィルム）の水蒸気透過率を同様に測定し、基材フィルムの水蒸気透過率（B）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）とした。

。その後、A層の水蒸気透過率（C）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）を下記式（3）にて求め、これを下記式（4）で換算して水蒸気透過率（D）（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）を求めた。なお、水蒸気透過率の検出下限界は $0.02 \text{ g}/\text{m}^2/\text{day}$ とし、式（4）中のtはA層の厚み（ μm ）を意味する。

$$\text{式（3）： } 1/C = 1/A - 1/B$$

$$\text{式（4）： } D = t \times C。$$

[0088] （湿熱処理後におけるA層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率）

積層フィルム及び基材フィルムを 85°C $85\% \text{RH}$ 雰囲気下に96時間放置した後、 23°C $50\% \text{RH}$ 雰囲気下に24時間放置した。その後、「A層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率」の項に記載の方法で、それぞれの水蒸気透過率を測定し、A層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率を求めた。得られた値を、湿熱処理後におけるA層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）とした。

[0089] （A層の破損）

キーエンス社製デジタルマイクロスコープVHX-6000を用いて、倍率300倍でA層を観察した。破損により生じる模様があるものを破損あり、破損による模様が見られないものを破損無しとした。

[0090] （塗工速度（外観））

まず、 $10 \text{ m}/\text{min}$ にて塗工して積層フィルムを製造した際に、A層に筋が発生しているか否か目視にて観察した。筋が観察された場合は、筋が観察されなくなるまで、塗工速度を $5 \text{ m}/\text{min}$ 、 $3 \text{ m}/\text{min}$ 、 $0.3 \text{ m}/\text{min}$ と順に下げて同様の観察を行い、塗工速度 $3 \text{ m}/\text{min}$ 以上で筋が観察されなかった場合を合格とした。

[0091] [使用部材]

各実施例において、以下の部材を使用した。各ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度は、JIS K 6726（1994）に準拠して求めた。なお、ポリビニルアルコール系樹脂が変性体である場合は、ケン化や逆アルドール反応などを行うことにより側鎖がすべて水酸基になるまで化学反応さ

せてから測定を行った。

- [0092] また、各無機層状化合物のアスペクト比（ Z ）は、無機層状化合物の平均粒径 L と、無機層状化合物の単位厚み a より、計算式「 $Z = L / a$ 」により算出した。 a （nm）は、リガク社製X線回折装置RINT2000を用い、加速電圧40kV、加速電流200mA、走査速度 $1^\circ / \text{min}$ の条件下で、Cuの $K\alpha$ 線による粉末X線回折を行い、得られた粉末X線回折パターンの $2\theta = 0 \sim 15^\circ$ の範囲におけるメインピークが示す 2θ の値から、式（1）を用いて算出した。なお、無機層状化合物が水性分散体である場合は、乾燥後に粉砕してから粉末X線回折を行った。

$$\text{式（1）： } a \text{（nm）} = 0.154 \text{（nm）} / 2 \sin \theta.$$

- [0093] L （nm）は、マイクロトラック・ベル社製粒子径分布測定装置“マイクロトラック”（登録商標）MT3300IIを用いて体積基準の粒度分布を測定し、得られたメジアン径とした。なお、測定に際し、溶媒は水（屈折率1.333）、粒子の屈折率は1.56とした。

- [0094] 無延伸ポリエステルフィルム1：

ミネロン化成工業社製無延伸ポリエステルフィルム15-103、厚み300 μm

無延伸ポリプロピレンフィルム2：

三井化学東セロ社製無延伸ポリプロピレンフィルム“CP”RXC-22、厚み60 μm 。

- [0095] ポリビニルアルコール系樹脂1（PVA1）：

三菱ケミカル社製完全ケン化型ポリビニルアルコール“ゴーセノール”（登録商標）N-300（ケン化度98.0～99.0モル%、平均重合度1,500）

ポリビニルアルコール系樹脂2（PVA2）：

富士フィルム和光純薬工業社製完全ケン化型ポリビニルアルコール1,000（和光1級、ケン化度96モル%以上、平均重合度1,000）

ポリビニルアルコール系樹脂3（PVA3）：

富士フィルム和光純薬工業社製完全ケン化型ポリビニルアルコール 500
(和光1級、ケン化度96モル%以上、平均重合度500)

ポリビニルアルコール系樹脂4 (PVA4) :

三菱ケミカル社製部分ケン化型ポリビニルアルコール “ゴーセノール” (登録商標) GM-14L (ケン化度88モル%、平均重合度1,200)

ポリビニルアルコール系樹脂5 (PVA5) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) OKS-1109
(ケン化度98.0~99.0モル%、平均重合度1,200)

ポリビニルアルコール系樹脂6 (PVA6) :

クラレ社製完全ケン化型ポリビニルアルコール “クラレポバール” (登録商標) PVA120 (ケン化度98.0~99.0モル%、平均重合度2,000)

ポリビニルアルコール系樹脂7 (PVA7) :

日本酢ビ・ポバール社製完全ケン化型ポリビニルアルコール “JMR” (登録商標) 10HH (ケン化度98.0モル%以上、平均重合度240)

ポリビニルアルコール系樹脂8 (PVA8) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) AZF8035W
(ケン化度98.0モル%以上、平均重合度300)

ポリビニルアルコール系樹脂9 (PVA9) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) OKS-1011
(ケン化度98.0モル%以上、平均重合度300)

ポリビニルアルコール系樹脂10 (PVA10) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) OKS-8118
(ケン化度99.0モル%以上、平均重合度300)

ポリビニルアルコール系樹脂11 (PVA11) :

PVA7とPVA8をブレンドし、平均重合度を270に調整したもの
ポリビニルアルコール系樹脂12 (PVA12) :

PVA7とPVA8をブレンドし、平均重合度を250に調整したもの

ポリビニルアルコール系樹脂 13 (PVA13) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) OKS-8039
(ケン化度98.0モル%以上、平均重合度600)

ポリビニルアルコール系樹脂 14 (PVA14) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) OKS-1028
(ケン化度98.0モル%以上、平均重合度600)

ポリビニルアルコール系樹脂 15 (PVA15) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) BVE-8049
Q (ケン化度99.0モル%以上、平均重合度450)

ポリビニルアルコール系樹脂 16 (PVA16) :

三菱ケミカル社製 “ニチゴーGポリマー” (登録商標) OKS-8077
(ケン化度99.0モル%以上、平均重合度330)。

[0096] なお、ポリビニルアルコール系樹脂のうち、PVA5、PVA8~10、
PVA13~16は、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に1,2-ジオール
構造を有するポリビニルアルコール系樹脂である。

[0097] 無機層状化合物 1 :

クニミネ工業社製精製ベントナイト “クニピア” (登録商標) F (アスペ
クト比500)

無機層状化合物 2 :

ホーجون社製精製ベントナイト “BEN-GEL” (登録商標) HV (ア
スペクト比295)

無機層状化合物 3 :

片倉コープアグリ社製膨潤性合成マイカ水分散液 “ソマシフ” (登録商標)
) MEB-3 (8質量%水分散液、アスペクト比2,400)。

[0098] [実施例]

(実施例1)

イオン交換水230gに、ポリビニルアルコール系樹脂1を18g投入し
、すぐ攪拌した後に液温を90℃に昇温した。昇温後、IKA社製 “ウルト

ラタラックス”（登録商標）ホモジナイザーにシャフトジェネレーター S 2 5 D - 1 4 G - K S を取り付け、17,000回転にて10分間攪拌した。その後無機層状化合物1を2g投入し、90℃、17,000回転/minの条件で10分間攪拌して、室温まで冷却することで塗剤を得た。

[0099] 無延伸ポリエステルフィルム1を、春日電機社製コロナ表面改質評価装置（TEC-4AX）を用いて、ギャップ間距離1mm、出力100W、電極移動速度6m/minにてコロナ処理を行った。

[0100] コロナ処理を行った無延伸ポリエステルフィルム1に、メタバー#15を用いて上記塗剤をコロナ処理面へ塗工速度10m/minにて塗工し、雰囲気温度100℃のオーブンにて5分加熱し乾燥させ、その後オーブンから取り出して室温に冷却した。そして井元製作所社製二軸延伸装置（型式16A1）を用いて、自由幅一軸延伸モードにおいて、延伸温度100℃にて延伸倍率1.5倍で延伸し、積層フィルムを得た。また、塗剤を塗布しない以外は同様にして厚み200μmの基材フィルムを得た。その後、得られた積層フィルムについて各項目の評価を行った。評価結果を表1に示す。

[0101] （実施例2～54、比較例1～8）

表1～8に示すとおり、積層フィルムを得る際の塗剤配合、延伸倍率、塗工速度を変えた以外は実施例1と同様の方法で積層フィルムを作製し、各項目の評価を行った。10m/minにて塗工した際に筋が発生し外観不良となる場合は、塗工速度を5m/min、3m/min、0.3m/minと順に下げて、外観が良好となる塗工速度のうち最も速い速度にて塗工して積層フィルムを作製した。評価結果を表1～8に示す。なお、基材フィルムの製造時における延伸倍率は、積層フィルムの製造時と同じとし、延伸倍率2.0倍時における基材フィルムの厚みは150μm、延伸倍率3.0倍時における基材フィルムの厚みは100μmであった。

[0102] （実施例55）

無延伸ポリエステルフィルム1の代わりに無延伸ポリプロピレンフィルム2を用い、積層フィルムを得る際の延伸温度を150℃に変えた以外は実施

例33と同様の方法で積層フィルムを作製し、各項目の評価を行った。評価結果を表7に示す。なお、基材フィルムの製造時における延伸倍率や延伸温度は、積層フィルムの製造時と同じとし、基材フィルムの厚みは $20\mu\text{m}$ であった。

[0103] (比較例9)

延伸を行わなかった以外は、実施例10と同様の方法で積層フィルムを作製し、各項目の評価を行った。評価結果を表8に示す。また、延伸を行わなかったため、同面積の積層フィルムを得るために必要な時間は実施例10よりも長かった。

[0104] [表1]

【表1】

A層組成	樹脂	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
	無機層状化合物	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1
	固形分濃度(質量%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量(質量部)	11	11	11	11	11	11	7	7	7
	ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度	1500	1500	1500	1000	1000	500	1500	1500	1500
	無機層状化合物のアスペクト比	500	500	500	500	500	500	500	500	500
延伸倍率		1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	1.5	1.5	2.0	3.0
A層の厚み(μm)		1.2	0.9	0.6	1.2	0.9	1.2	1.2	0.9	0.6
フィルムの厚み(μm)		201	151	101	201	151	201	201	151	101
A層の配向度(%)		25	40	>60	25	40	25	25	40	>60
A層の融点($^{\circ}\text{C}$)		>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220
$2 \leq b \leq 83 - 0.36T$		X	X	X	X	X	X	X	X	X
A層の $1\mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		4.1	3.9	3.7	4.1	3.9	4.1	4.5	4.3	4.1
湿熱処理後におけるA層の $1\mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		12	12	11	12	12	12	14	13	12
塗工速度(m/min)		10	10	10	10	10	10	10	10	10

[0105] 表中、ポリビニルアルコール樹脂量(質量%)は、機能中の樹脂成分全体を100質量%として算出し、無機層状化合物量(質量部)は、A層中のポリビニルアルコール系樹脂を100質量部として算出した。また、「 $2 \leq b$

「 $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ 」は、無機層状化合物量（質量部）を b とし、A層の融点を T （℃）としたとき、A層中のポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上1,000以下であり、かつ $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ を満たす場合を○、そうでない場合を×とした（このとき、A層の融点を T （℃）が220℃を超える場合は、 $T = 220$ として $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ を計算した。）以下、表2～8においても同様である。

[0106] [表2]

【表2】

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
A層組成	樹脂	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1
	無機層状化合物	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物2	無機層状化合物2	無機層状化合物2
	固形分濃度（質量%）	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量（質量部）	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量（質量部）	3	3	3	20	20	30	11	11	11
	ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
	無機層状化合物のアスペクト比	500	500	500	500	500	500	295	295	295
延伸倍率		1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	1.5	1.5	2.0	3.0
A層の厚み（ μm ）		1.2	0.9	0.6	1.2	0.9	1.2	1.2	0.9	0.6
フィルムの厚み（ μm ）		201	151	101	201	151	201	201	151	101
A層の配向度（%）		25	40	>60	25	40	25	25	40	>60
A層の融点（℃）		>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220
$2 \leq b \leq 83 - 0.36T$		×	×	×	×	×	×	×	×	×
A層の1 μm あたりの水蒸気透過率（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）		4.8	4.5	4.3	3.4	3.2	2.7	4.5	4.3	4.1
湿熱処理後におけるA層の1 μm あたりの水蒸気透過率（ $\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ ）		14	14	13	10	10	8	14	13	12
塗工速度（ m/min ）		10	10	10	5	5	3	10	10	10

[0107]

[表3]

【表3】

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27
A層組成	樹脂	PVA1	PVA1	PVA1	PVA4	PVA4	PVA4	PVA5	PVA5	PVA5
	無機層状化合物	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1
	固形分濃度 (質量%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量 (質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量 (質量部)	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	ポリビニルアルコール系樹脂の 平均重合度	1500	1500	1500	1200	1200	1200	1200	1200	1200
	無機層状化合物の アスペクト比	2400	2400	2400	500	500	500	500	500	500
延伸倍率		1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	3.0
A層の厚み(μm)		1.2	0.9	0.6	1.2	0.9	0.6	1.2	0.9	0.6
フィルムの厚み(μm)		201	151	101	201	151	101	201	151	101
A層の配向度(%)		25	40	>60	25	40	>60	25	40	>60
A層の融点(°C)		>220	>220	>220	>220	>220	>220	184	184	184
2≤b≤83-O.36T		X	X	X	X	X	X	X	X	X
A層の1μmあたりの 水蒸気透過率 (g/m ² /day)		3.1	2.9	2.7	4.8	4.5	4.3	3.7	3.5	3.2
湿熱処理後におけるA層の 1μmあたりの水蒸気透過率 (g/m ² /day)		9	9	8	14	14	13	6	5	5
塗工速度(m/min)		3	3	3	10	10	10	10	10	10

[0108]

[表4]

【表4】

		実施例28	実施例29	実施例30	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36
A層組成	樹脂	PVA8	PVA8	PVA8	PVA8	PVA8	PVA8	PVA9	PVA9	PVA10
	無機層状化合物	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3
	固形分濃度(質量%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量(質量部)	11	11	11	11	11	11	11	11	11
	ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	無機層状化合物のアスペクト比	500	500	500	2400	2400	2400	2400	2400	2400
延伸倍率		1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	3.0	1.5	2.0	1.5
A層の厚み(μm)		1.2	0.9	0.6	1.2	0.9	0.6	1.2	0.9	1.2
フィルムの厚み(μm)		201	151	101	201	151	101	201	151	201
A層の配向度(%)		25	40	>60	25	40	>60	25	40	25
A層の融点(°C)		172	172	172	172	172	172	206	206	>220
2 ≤ b ≤ 83 - 0.36T		○	○	○	○	○	○	×	×	×
A層の1 μmあたりの水蒸気透過率(g/m ² /day)		3.4	3.2	3.0	3.2	3.0	2.8	3.4	3.2	3.6
湿熱処理後におけるA層の1 μmあたりの水蒸気透過率(g/m ² /day)		5	5	5	5	5	4	5	5	5
塗工速度(m/min)		10	10	10	10	10	10	10	10	10

[0109]

[表5]

[表5]

		実施例37	実施例38	実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43
A層組成	樹脂	PVA11	PVA11	PVA12	PVA13	PVA14	PVA15	PVA16
	無機層状化合物	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3
	固形分濃度(質量%)	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量(質量部)	11	11	11	11	11	11	11
	ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度	270	270	250	600	600	450	330
	無機層状化合物のアスペクト比	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400
延伸倍率		1.5	2.0	1.5	3.0	3.0	3.0	3.0
A層の厚み(μm)		1.2	0.9	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6
フィルムの厚み(μm)		201	151	201	101	101	101	101
A層の配向度(%)		25	40	25	>60	>60	>60	>60
A層の融点($^{\circ}\text{C}$)		>220	>220	>220	168	206	190	190
$2 \leq b \leq 83 - 0.36T$		X	X	X	O	X	O	O
A層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		3.9	3.7	3.9	3.1	3.0	2.9	2.8
湿熱処理後におけるA層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		8	7	8	5	5	4	4
塗工速度(m/min)		10	10	10	10	10	10	10

[0110]

[表6]

[表6]

		実施例44	実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50
A層組成	樹脂	PVA13	PVA13	PVA8	PVA8	PVA15	PVA15	PVA16
	無機層状化合物	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3	無機層状化合物3
	固形分濃度(質量%)	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量(質量部)	21	25	21	25	14	21	14
	ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度	600	600	300	300	450	450	330
	無機層状化合物のアスペクト比	2400	2400	2400	2400	2400	2400	2400
延伸倍率		3.0	2.0	3.0	2.0	3.0	2.0	3.0
A層の厚み(μm)		0.6	0.9	0.6	0.9	0.6	0.9	0.6
フィルムの厚み(μm)		101	151	101	151	101	151	101
A層の配向度(%)		>60	40	>60	40	>60	40	>60
A層の融点($^{\circ}\text{C}$)		168	168	172	172	190	190	190
$2 \leq b \leq 83 - 0.36T$		○	X	○	X	○	X	○
A層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		2.3	2.0	2.1	1.9	2.8	2.2	2.7
湿熱処理後におけるA層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		3	3	3	3	4	3	4
塗工速度(m/min)		3	3	5	3	5	3	10

[0111]

[表7]

【表7】

		実施例51	実施例52	実施例53	実施例54	実施例55
A層 組成	樹脂	PVA16	PVA14	PVA14	PVA9	PVA8
	無機層状化合物	無機層状 化合物3	無機層状 化合物3	無機層状 化合物3	無機層状 化合物3	無機層状 化合物3
	固形分濃度 (質量%)	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量 (質量部)	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量 (質量部)	21	8	14	8	11
	ポリビニルアルコール系樹脂の 平均重合度	330	600	600	300	300
	無機層状化合物の アスペクト比	2400	2400	2400	2400	2400
延伸倍率		2.0	3.0	2.0	3.0	3.0
A層の厚み(μm)		0.9	0.6	0.9	0.6	0.6
フィルムの厚み(μm)		151	101	151	101	21
A層の配向度(%)		40	>60	40	>60	>60
A層の融点(°C)		190	206	206	206	172
$2 \leq b \leq 83 - 0.36T$		X	○	X	○	○
A層の1μmあたりの 水蒸気透過率 (g/m ² /day)		2.3	3.3	3.0	3.2	3.0
湿熱処理後におけるA層の 1μmあたりの水蒸気透過率 (g/m ² /day)		3	5	5	5	5
塗工速度(m/min)		5	10	5	10	10

[0112]

[表8]

[表8]		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9
A層組成	樹脂	PVA6	PVA6	PVA6	PVA7	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1	PVA1
	無機層状化合物	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	無機層状化合物1	なし	なし	なし	無機層状化合物1	無機層状化合物1
	固形分濃度(質量%)	8	8	8	8	8	8	8	8	8
	ポリビニルアルコール系樹脂量(質量部)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	無機層状化合物量(質量部)	11	11	11	11	0	0	0	47	3
	ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度	2000	2000	2000	240	1500	1500	1500	1500	1500
	無機層状化合物のアスペクト比	500	500	500	500	—	—	—	500	500
延伸倍率		1.5	2.0	3.0	1.5	1.5	2.0	3.0	1.5	延伸なし
A層の厚み(μm)		1.2	0.9	0.6	1.2	1.2	0.9	0.6	1.2	1.8
フィルムの厚み(μm)		201	151	101	201	201	151	101	201	302
A層の配向度(%)		25	40	>60	25	25	40	>60	25	0
A層の融点($^{\circ}\text{C}$)		>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220	>220
$2 \leq b \leq 83 - 0.36T$		X	X	X	X	X	X	X	X	X
A層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		4.1	3.9	3.7	—	>10	>10	>10	—	5.2
湿熱処理後におけるA層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)		12	12	11	—	>30	>30	>30	—	16
塗工速度(m/min)		0.3	0.3	0.3	10	10	10	10	0.3	10

[0113] A層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)が「—」である場合は、A層の破損が観察されたため $10 (\text{g}/\text{m}^2/\text{day})$ を超えることが確実であり、測定を実施しなかったことを意味する。また、湿熱処理後におけるA層の $1 \mu\text{m}$ あたりの水蒸気透過率「—」である場合も、同様の理由により $30 (\text{g}/\text{m}^2/\text{day})$ を超えることが確実であり、測定を実施しなかったことを意味する。比較例1～8における塗布層は「A層」の要件を満たしていないため、これらの比較例については表中の「A層」を「塗布層」と解釈する。

産業上の利用可能性

[0114] 本発明によれば、外観、生産性、及び水蒸気バリア性に優れた積層フィルム並びに太陽電池モジュール用シート、包装材料、及び耐候性に優れた太陽電池モジュールを提供することができる。

符号の説明

- [0115] 1 A層
- 2 B層
- 3 接着剤層
- 4 フッ素フィルム
- 5 太陽電池モジュール用シート
- 6 受光面保護基材
- 7 受光面側封止材
- 8 裏面側封止材
- 9 太陽電池セル

請求の範囲

- [請求項1] A層とB層とを有し、
 前記A層が、ポリビニルアルコール系樹脂を主成分とし、かつ層中の前記ポリビニルアルコール系樹脂を100質量部としたときに、無機層状化合物を2質量部以上45質量部以下含み、
 前記B層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量が、前記A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の含有量よりも少なく、
 前記A層におけるポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上1,600以下であり、
 In-Plane XRDにより測定した前記A層の配向度が5%以上であることを特徴とする、積層フィルム。
- [請求項2] 前記A層の融点が210℃以下であることを特徴とする、請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記ポリビニルアルコール系樹脂の平均重合度が250以上1,000以下であり、かつ前記ポリビニルアルコール系樹脂の含有量を100質量部としたときの、前記無機層状化合物の含有量をb（質量部）とし、前記A層の融点をT（℃）としたとき、 $2 \leq b \leq 83 - 0.36T$ を満たすことを特徴とする、請求項1又は2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記ポリビニルアルコール系樹脂が、ビニルアルコール単位に加えて側鎖に1,2-ジオール構造を有する樹脂、及びその水酸基を化学修飾した変性体より選ばれる1種類以上の樹脂であることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項5] 前記無機層状化合物のアスペクト比が80以上2,500以下であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。
- [請求項6] 前記A層の1μmあたりの水蒸気透過率が $5.0 \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の積層

フィルム。

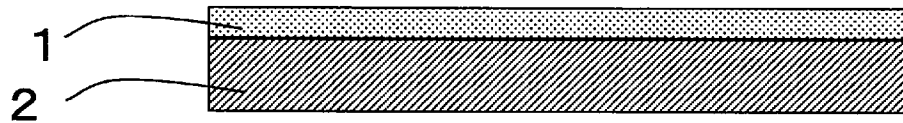
[請求項7] 請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルムを含むことを特徴とする、太陽電池モジュール用シート。

[請求項8] 請求項7に記載の太陽電池モジュール用シートを含むことを特徴とする、太陽電池モジュール。

[請求項9] 請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルムを含むことを特徴とする、包装材料。

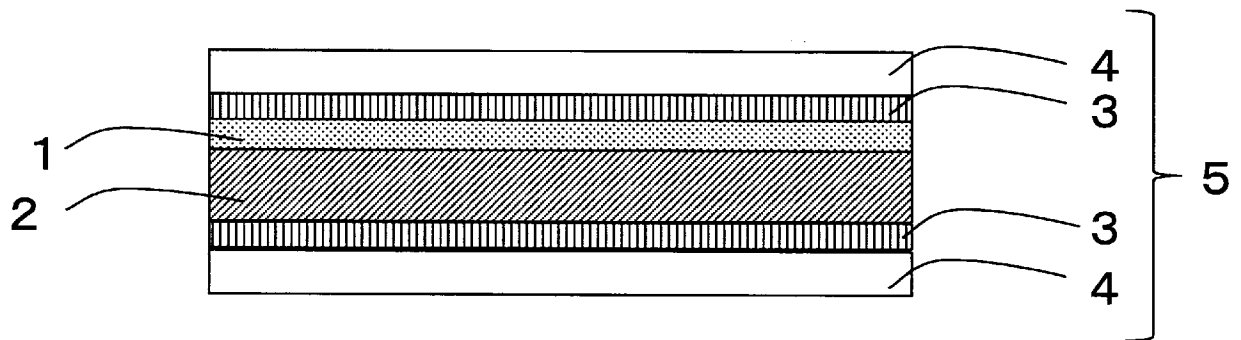
[図1]

【図1】



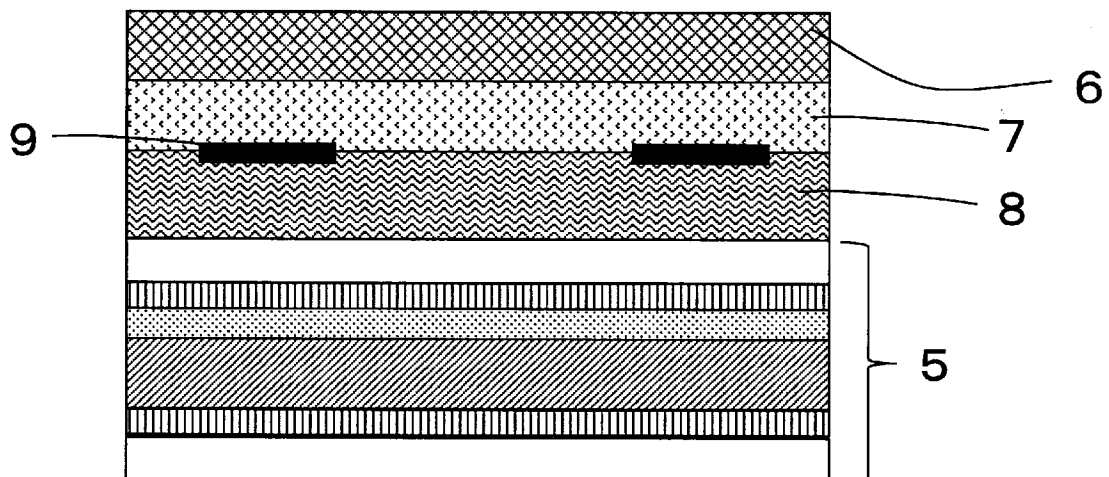
[図2]

【図2】



[図3]

【図3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)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)

Int.Cl. B32B1/00-43/00, B29C55/00-55/30, C08J7/04-7/06, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01L31/04-31/06

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 9-324061 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 16 December 1997, entire text, in particular, claims, paragraphs [0010]-[0025], [0037]-[0050] (Family: none)	1, 3, 6, 9 1-9
X Y	JP 2001-009998 A (TEIJIN LTD.) 16 January 2001, entire text, in particular, claims, paragraphs [0021]-[0032], [0038]-[0050], [0056]-[0081] (Family: none)	1, 6, 9 1-9



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
30 August 2019 (30.08.2019)

Date of mailing of the international search report
10 September 2019 (10.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-284756 A (OJI PAPER CO., LTD.) 27 November 2008, entire text, in particular, claims, paragraphs [0013]-[0021], [0029]-[0045], [0073]-[0078] (Family: none)	1, 2, 4, 9 1-9
Y	JP 2006-312313 A (THE NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 16 November 2006, entire text, in particular, claims, paragraphs [0008], [0026]-[0029], [0052]-[0070] (Family: none)	2, 4
Y	JP 2017-023981 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 02 February 2017, entire text, in particular, claims, paragraphs [0067]-[0095], [0108]-[0111], [0151]-[0155] (Family: none)	1, 3, 5-9
A	JP 2014-138138 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 28 July 2014, entire text, in particular, paragraph [0101] (Family: none)	1-9
A	JP 2013-248832 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 12 December 2013, entire text (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)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. B32B1/00-43/00, B29C55/00-55/30, C08J7/04-7/06, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14, H01L31/04-31/06

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 9-324061 A（東レ株式会社）1997.12.16, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0010】－【0025】、【0037】－【0050】（ファミリーなし）	1, 3, 6, 9 1-9
X Y	JP 2001-009998 A（帝人株式会社）2001.01.16, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0021】－【0032】、【0038】－【0050】、【0056】－【0081】（ファミリーなし）	1, 6, 9 1-9

☒ 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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

30.08.2019

国際調査報告の発送日

10.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

大村 博一

4 S

3973

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
X Y	JP 2008-284756 A (王子製紙株式会社) 2008. 11. 27, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0013】－【0021】、【0029】－【0045】、【0073】－【0078】 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 9 1-9
Y	JP 2006-312313 A (日本合成化学工業株式会社) 2006. 11. 16, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0008】、【0026】－【0029】、【0052】－【0070】 (ファミリーなし)	2, 4
Y	JP 2017-023981 A (住友化学株式会社) 2017. 02. 02, 文献全体、特に特許請求の範囲、段落【0067】－【0095】、【0108】－【0111】、【0151】－【0155】 (ファミリーなし)	1, 3, 5-9
A	JP 2014-138138 A (住友化学株式会社) 2014. 07. 28, 文献全体、特に段落【0101】 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2013-248832 A (凸版印刷株式会社) 2013. 12. 12, 文献全体 (ファミリーなし)	1-9