

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5423332号
(P5423332)

(45) 発行日 平成26年2月19日(2014.2.19)

(24) 登録日 平成25年12月6日(2013.12.6)

(51) Int.Cl.	F 1
CO9J 175/04	(2006.01) CO9J 175/04
CO9J 133/14	(2006.01) CO9J 133/14
CO9J 169/00	(2006.01) CO9J 169/00
CO9J 11/06	(2006.01) CO9J 11/06
CO9J 7/02	(2006.01) CO9J 7/02 Z

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2009-260716 (P2009-260716)
(22) 出願日	平成21年11月16日 (2009.11.16)
(65) 公開番号	特開2011-105819 (P2011-105819A)
(43) 公開日	平成23年6月2日 (2011.6.2)
審査請求日	平成24年7月27日 (2012.7.27)

(73) 特許権者	000222118 東洋インキSCホールディングス株式会社 東京都中央区京橋三丁目7番1号
(72) 発明者	真下 幸文 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内
(72) 発明者	吉田 光男 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋 インキ製造株式会社内

審査官 磯貝 香苗

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層シート用接着剤組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

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

アクリルポリオール (A) の数平均分子量が 10,000 ~ 100,000 であり、かつ、水酸基価が 5 ~ 15 mg KOH / g であり、かつ、ガラス転移温度 (Tg) が -40 ~ 10 であり、

さらに、アクリルポリオール (A) に由来する水酸基と、ポリイソシアネート (B) に由来するイソシアネート基との当量比 NCO / OH が、3 ~ 10 である積層シート用接着剤組成物

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

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

前記アクリルポリオール (A) に由来する水酸基と、前記ポリイソシアネート (B) に由来するイソシアネート基との当量比 NCO / OH が、0.1 ~ 3 である積層シート用接着剤組成物を除く)。

【請求項 2】

アクリルポリオール (A) が、アクリル系モノマーと (メタ) アクリロイル基を有する

ポリカーボネートポリオールとの共重合体、およびアクリル系モノマーと(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートウレタンポリオールとの共重合体の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項1記載の積層シート用接着剤組成物。

【請求項3】

アクリルポリオール(A)100重量部に対して、アクリル系モノマーと(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートポリオールとの共重合体、およびアクリル系モノマーと(メタ)アクリロイル基を有するポリカーボネートウレタンポリオールとの共重合体を、合計5~20重量部含むことを特徴とする請求項1または2記載の積層シート用接着剤組成物。

【請求項4】

10

ポリイソシアネート(B)が、水酸基に対して反応速度の速いポリイソシアネートと、水酸基に対して反応速度の遅いポリイソシアネートの組み合わせであることを特徴とする請求項1~3いずれか記載の積層シート用接着剤組成物。

【請求項5】

ポリイソシアネート(B)が、イソホロンジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを含むことを特徴とする請求項1~4記載の積層シート用接着剤組成物。

【請求項6】

ポリイソシアネート(B)が、トリメチルキシレンジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを含むことを特徴とする請求項1~5いずれか記載の積層シート用接着剤組成物。

20

【請求項7】

ポリイソシアネート(B)が、ブロックイソシアネート(B')を含むことを特徴とする請求項1~6いずれか記載の積層シート用接着剤組成物。

【請求項8】

アクリルポリオール(A)100重量部に対して、シランカップリング剤(C)を、0.1~5重量部含むことを特徴とする請求項1~7いずれか記載の積層シート用接着剤組成物。

【請求項9】

請求項1~8いずれか記載の積層シート用接着剤組成物を用いた積層体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層シート用接着剤組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、屋外産業用途向け、たとえば、防壁材、屋根材、太陽電池パネル材、窓材、屋外フローリング材、照明保護材、自動車部材、看板、ステッカーなどに用いられる多層(複合)フィルムとして、アルミニウムや銅、鋼板などの金属箔や金属板あるいは金属蒸着フィルムと、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、フッ素樹脂、アクリル樹脂などのプラスチックフィルムとを貼り合わせて積層(ラミネート)フィルムにしたものが使用してきた。これらの多層フィルムにおける、金属箔、金属板、又は金属蒸着フィルムとプラスチックフィルムとを貼り合わせる接着剤としては、ポリエポキシ系接着剤、及びポリウレタン系接着剤が知られている。

40

【0003】

特許文献1には、優れた初期凝集力と接着力等を与えることができる、バランスを考慮したポリエステル樹脂と、これを用いたポリウレタン樹脂接着剤が開示されている。

【0004】

特許文献2には、食品包装におけるレトルト殺菌時の耐熱水性に優れるポリウレタン系

50

接着剤が開示されている。

【0005】

特許文献3には、太陽電池裏面封止用シートにおいて、耐加水分解性を有するポリウレタン系接着剤を使用することが開示されている。

【0006】

さらに、特許文献4には、ポリエステル系樹脂またはポリエステルポリウレタン系樹脂で構成された接着改善層を備えた太陽電池裏面封止用シートが開示されている。

【0007】

一方、近年、地球温暖化対策に向けた取り組みが急務となっている。太陽電池裏面封止用シートなどの部材、積層シートでは、長期耐久性のある素材を開発・提供することが求められており、長期耐久性を得るために、複数枚の数種のプラスチックフィルムを積層することが必要とされている。複数枚のプラスチックフィルムを積層する際に、プラスチックフィルム表面がコロナ処理などの接着力を向上させるための処理がなされていない、いわゆるプラスチックフィルム未処理面を接着させることが必要となる。

【0008】

しかし、上記従来技術の接着剤では、プラスチックフィルム未処理面と、プラスチック、金属などの他の基材とを、強固かつ長期にわたって接着することができないという問題があった。又、プラスチックフィルム未処理面同士を接着させる際には、十分な初期接着性と長期耐久性とを両立することがきわめて困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平10-218978号公報

【特許文献2】特開平6-116542号公報

【特許文献3】特開2008-4691号公報

【特許文献4】特開2007-136911号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、プラスチックフィルムの未処理面とプラスチック、金属等の他の基材とを強固かつ長期にわたって接着でき、さらに詳細には、プラスチックフィルム未処理面を他の基材と接着したシートの屋外暴露時における経時的な接着強度の低下を抑制して、長期間にわたって接着強度を維持できる接着剤を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

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

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

アクリルポリオール(A)の数平均分子量が10,000~100,000であり、かつ、水酸基価が5~15mg KOH/gであり、かつ、ガラス転移温度(Tg)が-40~-10であり、さらに、

アクリルポリオール(A)に由来する水酸基と、ポリイソシアネート(B)に由来するイソシアネート基との当量比NCO/OHが、3~10である積層シート用接着剤組成物(但し、アクリルポリオール(A)と、ポリイソシアネート(B)とを含有してなる積層シート用接着剤組成物であって、

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

10

20

30

40

50

前記アクリルポリオール(A)に由来する水酸基と、前記ポリイソシアネート(B)に由来するイソシアネート基との当量比NCO/OHが、0.1~3である積層シート用接着剤組成物を除く)に関する。

【0012】

また、本発明は、アクリルポリオール(A)100重量部に対して、ポリカーボネートポリオール、及び/又は、ポリカーボネートウレタンポリオールを5~20重量部含むことを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

【0013】

また、本発明は、アクリルポリオール(A)が、ポリカーボネートポリオール、及び/又は、ポリカーボネートウレタンポリオールと少なくとも一部化学結合した構造を有することを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

10

【0014】

また、本発明は、ポリイソシアネート(B)が、反応速度の異なるポリイソシアネートを組み合わせて使用することを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

【0015】

また、本発明は、ポリイソシアネート(B)が、イソホロンジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを含むことを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

【0016】

また、本発明は、ポリイソシアネート(B)が、トリメチルキシレンジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートを含むことを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

20

【0017】

また、本発明は、ポリイソシアネート(B)が、ブロックイソシアネート(B')を含むことを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

【0018】

また、本発明は、アクリルポリオール(A)100重量部に対して、シランカップリング剤(C)を、0.1~5重量部含むことを特徴とする上記積層シート用接着剤組成物に関する。

【0019】

30

また、本発明は、上記積層シート用接着剤組成物を用いた積層体に関する。

【発明の効果】

【0020】

本発明の積層シート用接着剤組成物を積層シートの接着剤に使用することにより、プラスチックフィルムの未処理面とプラスチック、金属等の他の基材とを強固かつ長期にわたって接着でき、さら詳細には、プラスチックフィルム未処理面を他の基材と接着したシートの屋外暴露時における経時的な接着強度の低下を抑制して、長期間にわたって接着強度を維持できる接着剤を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0021】

40

<アクリルポリオール(A)>

アクリルポリオール(A)は、水酸基含有モノ(メタ)アクリレートモノマーと、水酸基を含有しないモノ(メタ)アクリレートモノマーとの共重合体が好ましく用いられる。水酸基含有モノ(メタ)アクリレートモノマーは、1分子中に1個の(メタ)アクリロイル基と1個以上の水酸基を含有するモノマーであって、2価アルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルモノマー、-カプロラクトン変性(メタ)アクリルモノマー等が含まれる。

【0022】

2価アルコールのモノ(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、例えば、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、1,4-

50

ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0023】

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

【0024】

水酸基を含有しないモノ(メタ)アクリレートモノマーは、従来から公知のラジカル重合性モノマーを適宜選択して使用することができるが、例えば、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、tert-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレートモノマーに代表される長鎖(メタ)アクリルモノマー、及びアクリロニトリル等が挙げられる。さらに、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有モノマーないしその無水物や、スチレン等のビニルモノマーを使用することができる。

【0025】

本発明において、アクリルポリオール(A)の数平均分子量は、10,000~100,000であることが必要である。さらに30,000~80,000が好ましい。10,000未満では、耐湿熱性、初期の凝集力が低く、デラミネーション等を生じる。又、100,000を超えると、接着剤の粘度が高くなり、塗工性に問題が生じる。

【0026】

なお、本発明における数平均分子量は、ゲルパーキューションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の値である。

【0027】

アクリルポリオール(A)の水酸基価は、水酸基含有モノ(メタ)アクリレートモノマーの含有量によって決定されるが、本発明において水酸基価は、5~15mg KOH/gである必要がある。さらに5~14mg KOH/gがより好ましい。5mg KOH/g未満では、イソシアネート硬化剤との架橋が十分でなく、耐湿熱性が低下する。又、15mg KOH/gを超えると、架橋密度が高くなりすぎ、未処理PET等の難接着性の基材では、接着力が低下する。ここに、「PET」とは、「ポリエチレンテレフタレート」の略称である。

【0028】

又、本発明において、アクリルポリオール(A)のガラス転移点(Tg)は、-40~-10である必要がある。さらに-40~-5がより好ましい。-40未満では、凝集力が低下し、ラミネート直後に浮きを生じる。又、耐湿熱性が低下する。又、10より高いと、難接着性フィルム、例えば、未処理PET等に対する接着力が低下する。

【0029】

又、アクリルポリオール(A)は、接着性、耐久性、及び作業性の観点から、ポリカーボネートポリオール、及び/又は、ポリカーボネートウレタンポリオールを含有することが好ましい。

【0030】

ポリカーボネートポリオールとしては、数平均分子量が1,000~3,000であって、グリコール成分として、1,6-ヘキサンジオール、3-メチルペンタンジオール等が用いられ、これらのグリコール成分の単独でも併用でも良い。例えば、市販品としては、宇部興産社製ETERNACOLL UH-100、200、300、クラレ製クラレポリオール、C-2050、2090、3090等が挙げられ、これらのうち1種、又は2種以上を使用することができる。

【0031】

ポリカーボネートウレタンポリオールとしては、ポリカーボネートジオールをジイソシ

10

20

30

40

50

アネートで鎖延長し、数平均分子量 5,000 ~ 20,000 で、末端水酸基のものを使用することができる。例えば、ポリカーボネートジオールであるクラレポリオール C-2050 と、ジイソシアネートであるイソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を反応させてなるポリカーボネートウレタンポリオールが挙げられる。

【0032】

又、アクリルポリオール (A) の一部が、ポリカーボネートポリオール、及び / 又は、ポリカーボネートウレタンポリオールと化学結合した構造を有することも好ましい形態の一つである。アクリルポリオール (A) に、ポリカーボネートポリオール、及び / 又は、ポリカーボネートウレタンポリオールの構造を導入する方法としては、例えば、ポリカーボネートポリオール、又は、ポリカーボネートウレタンポリオールの末端水酸基と、(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基とを同一分子内に有するモノマーとを反応させることにより、片末端にラジカル重合性の(メタ)アクリロイル基を有するアクリルマクロマーを合成し、次いで、アクリルモノマーとラジカル重合反応させることにより得ることができる。(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基とを同一分子内に有するモノマーとしては、例えば、カレンズMOI、AOI(昭和電工製)等が挙げられる。ポリカーボネートポリオール、又は、ポリカーボネートウレタンポリオールに由来する末端水酸基の1当量に対して、(メタ)アクリロイル基とイソシアネート基とを同一分子内に有するモノマーに由来するイソシアネート基を1/2当量以下反応させることが好ましい。

【0033】

ポリカーボネートポリオール、及び / 又は、ポリカーボネートウレタンポリオールの含有量は、アクリルポリオール (A) 100 重量部に対して 5 ~ 20 重量部が好ましく、5 ~ 15 重量部がより好ましい。含有量が 20 重量部を超えると、反応中ゲル化を起こしやすい。

【0034】

<ポリイソシアネート (B)>

ポリイソシアネート (B) は、以下に限定されるものではないが、周知のジイソシアネートから誘導された化合物である。例えば、2,4-トリレンジイソシアネート(別名: 2,4-TDI)、2,6-トリレンジイソシアネート(別名: 2,6-TDI)、キシリレンジイソシアネート(別名: XDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(別名: MDI)、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(別名: HDI)、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、若しくは水添化ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートから誘導された化合物、即ち、前記ジイソシアネートヌレート体、トリメチロールプロパンアダクト体、ビウレット型、イソシアネート残基を有するプレポリマー(ジイソシアネートとポリオールから得られる低重合体)、イソシアネート残基を有するウレトジオン体、アロファネート体、若しくはこれらの複合体、及びブロックイソシアネートが挙げられ、これらを単独で、あるいは 2 種以上を組み合わせて使用できる。

【0035】

また、ポリイソシアネート (B) は、耐湿熱性の観点から、反応速度の異なるポリイソシアネートを組み合わせて使用することが好ましい。より詳細には、反応速度の速いポリイソシアネートと、反応速度の遅いポリイソシアネートとを組み合わせて使用することが好ましい。反応速度の速いポリイソシアネートは、低温エージング工程でアクリルポリオール (A) と反応し、反応速度の遅いポリイソシアネートは、暴露時に空気中の水分と徐々に反応し、海島構造をつくる。これにより、アクリルポリオール (A) とポリイソシアネート (B) との架橋密度が、初期から長期にわたって変化しないため、耐湿熱性が向上する。

【0036】

ここで言う、反応速度の速いポリイソシアネートとしては、例えば、MDI、TDI、XDI、HDI 等から誘導されたポリイソシアネートから選ばれる少なくとも一つのポリイソシアネートが挙げられ、また、反応速度の遅いポリイソシアネートとしては、例えば

、イソホロンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネート、トリメチルキシレンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネート、及びブロックイソシアネート(B')から選ばれる少なくとも一つのポリイソシアネートが挙げられる。

【 0 0 3 7 】

反応速度の速いポリイソシアネートと、反応速度の遅いポリイソシアネートとの組み合わせとしては、例えば、HDIから誘導されたポリイソシアネートと、イソホロンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートとの組み合わせ、または、HDIから誘導されたポリイソシアネートと、トリメチルキシレンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートとの組み合わせが、接着力の観点から好ましく、
HDIから誘導されたポリイソシアネートと、イソホロンジイソシアネートから誘導されたポリイソシアネートとの組み合わせが、黄変性の観点から、より好ましい。 10

【 0 0 3 8 】

さらに、ポリイソシアネート(B)が、ブロックイソシアネート(B')を含むのが好ましい。ブロックイソシアネート(B')は、例えば、太陽電池のバックシートを作成する工程において、バックシートと基材であるEVAを高温で熱圧着する時に、基材表面の活性水素と一部反応して、基材との接着性を向上する効果が期待できる。

【 0 0 3 9 】

ブロックイソシアネート(B')は、ポリイソシアネート(B)の中のイソシアネート基の一部が、ブロック化剤により変性された化合物であり、ブロック化剤としては、例えば、-カブロラクタム、メチルエチルケトンオキシム、ピラゾール系化合物、マロン酸ジエステル、及びアセチル化されたケトン化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を使用することが好ましいが、これらに限定されるものではなく、ポリイソシアネート(B)と反応し、かつ、その後、熱処理することで乖離するものが使用できる。 20

【 0 0 4 0 】

ポリイソシアネート(B)のイソシアネート基の数は、1分子中、平均して2.5~7個が好ましく、さらに好ましくは2.7~3.7個である。2.5個より少ないと、接着剤としての凝集力を得るために十分な架橋量を得ることができず、結果十分な接着力や長期耐久性を得ることができない場合がある。7個より多いと、接着剤の架橋密度が高くなり、ラミネート時の密着性が低下する場合がある。又、ポットライフが短くなり使用が困難となる場合がある。 30

【 0 0 4 1 】

又、ポリイソシアネート(B)中のイソシアネート基濃度が、10~30重量%であることが好ましく、11~25重量%であることがさらに好ましい。尚、ポリイソシアネート(B)中のイソシアネート基濃度は、滴定法により求めることができる。

【 0 0 4 2 】

ポリイソシアネート(B)の使用量は、アクリルポリオール(A)に由来する水酸基と、ポリイソシアネート(B)に由来するイソシアネート基とのNCO/OH当量比によって決定されるが、NCO/OH当量比が、3~10である必要があり、さらに3~9であることが好ましい。3未満では、屋内外暴露後の接着力が低下する。又、10を超えると初期の接着力が低下する。 40

【 0 0 4 3 】

<シランカップリング剤(C)>

本発明の積層シート用接着剤組成物は、金属箔、金属板、又は金属蒸着フィルム等を基材として使用する場合、接着強度を向上させる観点から、シランカップリング剤(C)を含有させることが好ましい。

【 0 0 4 4 】

シランカップリング剤(C)としては、以下に限定されるものではないが、例えば、ビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、ビニルエトキシシラン、及びビニルトリメトキシシラン等のビニルシラン類；

- (メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、- (メタ)アクリロキシブ

50

ロピルトリエトキシシラン、及び - (メタ)アクリロキシプロピルジメトキシメチルシラン等の(メタ)アクリロキシシラン類；

- (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、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、及び - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類；

N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリエトキシシラン、N - (アミノエチル) - アミノプロピルメチルジエトキシシラン、- アミノプロピルトリエトキシシラン、- アミノプロピルトリメトキシシラン、N - フェニル - アミノプロピルトリメトキシシラン、及び N - フェニル - アミノプロピルトリエトキシシラン等のアミノシラン類；

並びに、- メルカプトプロピルトリメトキシシラン、及び - メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のチオシラン類等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で、又は2種以上を任意に組み合わせて使用できる。尚、「(メタ)アクリロキシ」は、「アクリロキシ」又は「メタクリロキシ」を意味する。

【0045】

シランカップリング剤(C)の添加量は、アクリルポリオール(A)100重量部に対して、0.1~5重量部であることが好ましく、1~3重量部であることがより好ましい。0.1重量部未満では、シランカップリング剤を添加することによる金属箔に対する接着強度向上効果に乏しく、5重量部を超えて添加しても、それ以上の性能の向上は認められない場合がある。

【0046】

本発明の積層シート用接着剤組成物は、主剤と硬化剤とを使用時に混合する、いわゆる2液混合タイプの接着剤であってもよいし、主剤と硬化剤とが予め混合された1液タイプの接着剤であってもよい。さらに、複数の主剤及び/又は複数の硬化剤を使用時に混合するタイプであってもよい。通常、主剤は、アクリルポリオール(A)、シランカップリング剤(C)、有機溶剤、その他の添加剤を含み、硬化剤は、ポリイソシアネート(B)、有機溶剤、その他の添加剤を含む。

【0047】

その他の添加剤としては、金属密着を向上させるために、リン酸系化合物、例えば、リン酸、メタリン酸、ピロリン酸、亜リン酸や、それらのエステル等を添加することができる。

【0048】

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

【0049】

その他、接着剤用として公知の添加剤を、主剤に配合することができ、例えば、反応促進剤を使用することができる。具体的には、ジブチルチジアセテート、ジブチルチジラウレート、ジオクチルチジラウレート、ジブチルチジマレート等金属系触媒；1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の3級アミン；

トリエタノールアミンのような反応性3級アミン等が挙げられ、これらの群から選ばれた1種又は2種以上の反応促進剤を使用できる。

【0050】

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

【0051】

10

20

30

40

50

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

【0052】

消泡剤としては、シリコーン樹脂、シリコーン溶液、アルキルビニルエーテルとアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルとの共重合物、又はそれらの混合物等の公知のものが挙げられる。

10

【0053】

硬化剤としては、上記ポリイソシアネート（B）の他に、本発明の効果を阻害しない範囲内で、任意に、周知のオキサゾリン化合物、例えば、2,5-ジメチル-2-オキサゾリン、若しくは2,2-(1,4-ブチレン)-ビス(2-オキサゾリン)、又は、ヒドラジド化合物、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、若しくはアジピン酸ジヒドラジド等を含むことができる。

【0054】

又、本発明の積層シート用接着剤組成物は、公知の有機溶剤を含有させ、有機溶剤溶液として使用することができる。有機溶剤としては、以下に限定されるものではなく、酢酸エチル、若しくは酢酸ブチル等のエステル系溶剤、又は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、若しくはシクロヘキサン等のケトン系溶剤等が挙げられ、これらを単独又は2種以上混合して用いることができる。

20

【0055】

本発明に係る接着剤組成物を用いて多層フィルムを製造するには、通常用いられている方法を採用できる。例えば、一方のプラスチックフィルムの片面に、コンマコーターやドライラミネーターによって接着剤組成物を塗布し、溶剤を揮散させた後、他方のラミネート基材と貼り合わせ、常温もしくは加温下で硬化させれば良い。ラミネート基材表面に塗布される接着剤量はドライ換算で、1~50g/m²程度であることが好ましい。ラミネート基材としては、用途に応じて、任意の基材を、任意の数で選択することができ、3層以上の多層構成とする際には、各層の貼り合わせの全て、又は一部に本発明に係る接着剤組成物を使用できる。

30

【0056】

多層フィルムを製造する際に、本発明に係る接着剤組成物の優れた特徴を出すには、例えばP E TフィルムやP E N（ポリエチレンナフタレート）フィルム、フッ素系フィルム等様々なフィルムの未処理面や、ポリプロピレン等のオレフィン基材等、一般的の接着剤組成物では接着させることが極めて困難である基材やフィルム面に塗工、使用することが好ましい。

【実施例】

【0057】

以下、実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例中、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」をそれぞれ示す。

40

【0058】

<アクリルポリオール（A）の製造>

合成例1

コンデンサー、窒素導入管、滴下ロート、及び温度計を備えた4口フラスコに、酢酸エチル100重量部を仕込み、80に昇温し、ブチルアクリレート68重量部、エチルメタアクリレート20重量部、スチレン10重量部、2-ヒドロキシエチルアクリレート2重量部、及びアゾビスイソブチルニトリル0.1重量部をあらかじめ混合したモノマー液を、滴下ロートより2時間かけて滴下する。その後、1時間反応しアゾビスイソブチルニトリル0.1重量部を加えさらに1時間反応させる工程を、モノマーの転化率が98%以上

50

になるまで行って、冷却して、さらに、酢酸エチルを加えて固体分 50 % の溶液を得た。さらに、重合開始剤アゾビスイソブチルニトリルの添加量により分子量を調節した以外は、同様にして、表 1 に示す合成例 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 及び 15 のアクリルポリオールを得た。

【0059】

合成例 9

コンデンサー、窒素導入管、滴下ロート、及び温度計を備えた 4 口フラスコに、ブチルアクリレート 68.8 重量部、エチルメタアクリレート 20 重量部、4-ヒドロキシブチルアクリレート 1.2 重量部、あらかじめポリカーボネートジオール [クラレ (株) 製、クラレポリオール C-2050] 1 モルに、アクリロイルオキシエチルイソシアネート [昭和電工 (株) 製、カレンズ A O I] 1 モルを反応させたアクリルマクロマー 10 重量部、及び重合開始剤ブロックビルダー [アルケマ (株) 製、ブロックビルダー MA] 0.4 重量部との混合物を仕込み、80 に昇温し、2 時間反応させる。その後、トルエン 25 重量部を加え、110 に昇温し反応させる。モノマーの転化率が 95 % になるまで反応を行って、冷却して、さらに、酢酸エチルを加えて固体分 50 % の溶液を得た。

10

【0060】

<接着剤組成物の配合例>

実施例 1 ~ 12、比較例 1 ~ 9

主剤であるアクリルポリオール (A) を固体分換算で 100 重量部と、硬化剤であるポリイソシアネート (B) 、及びシランカップリング剤 3 重量部とを表 2 に示すように配合し、さらに酢酸エチルで固体分が 30 % になるように調整した。

20

【0061】

<積層フィルムの作成例>

実施例、及び比較例の各接着剤組成物を用い、ポリエステルフィルム [東レ (株) 製、ルミラー X-10S 、厚み 50 μm] の未処理面に、接着剤組成物を乾燥塗布量 : 4 ~ 5 g / m^2 となる量でドライラミネーターによって塗布し、溶剤を揮散させた後、ポリエステルフィルム [東レ (株) 製、ルミラー X-10S 、厚み 50 μm] の未処理面にラミネートした。その後、40 ~ 3 日間の硬化 (エージング) を行い、接着剤を硬化させて、積層フィルムを作製した。

【0062】

30

表 1 、表 2 に、実施例 1 ~ 12 、比較例 1 ~ 9 における主剤と硬化剤との組合せ、及び積層フィルムの初期接着力と 85 ~ 85 % RH 霧囲気下において 1000 時間、2000 時間、及び 3000 時間暴露後の接着力を示す。以下に具体的な評価方法を説明する。

【0063】

<初期接着力>

積層フィルムを、200 mm \times 15 mm の大きさに切断し、ASTM D1876-6 1 の試験法に準じ、引張り試験機を用いて荷重速度 300 mm / 分で T 型剥離試験をおこなった。ポリエステルフィルム未処理面どうしの剥離強度 (N / 15 mm 巾) を、5 個の試験片の平均値で示した。

【0064】

40

<暴露試験>

積層フィルムを 85 ~ 85 % RH の恒温恒湿槽に入れ、1000 時間、2000 時間、及び 3000 時間経時させ、屋外暴露時を想定した耐湿熱性試験とした。経時させた積層フィルムを、200 mm \times 15 mm の大きさに切断し、6 時間室温乾燥後、初期接着力と同様の方法で接着力を測定した。

【0065】

評価は次の通りである。

実用域 : 3 N / 15 mm 以上、かつ、接着剤が凝集破壊を起こさない。

実用不可 : 3 N / 15 mm 未満、または、接着剤の凝集破壊。

接着力が 3 N / 15 mm 以上であっても、凝集破壊するものは、加工時に張り合わせた基

50

材がはがれたり、基材同士にずれが生じたりするため問題である。

【0066】

【表1】

	モノマー組成					Mn	OH値	Tg
	BA	EMA	St	HEA	4HBA			
合成例1	68	20	10	2		50000	9.6	-20
合成例2	67.6	20	10		2.4	50000	9	-20
合成例3	80	10	7.6		2.4	50000	9	-35
合成例4	45.6	30	22		2.4	50000	9	5
合成例5	69	20	10	1		50000	5.4	-20
合成例6	66.3	20	10	3.7		50000	14	-20
合成例7	67.6	20	10	2.4		15000	9	-20
合成例8	67.6	20	10	2.4		90000	9	-20
合成例9	68.8	20		1.2	10	50000	8	-30
合成例10	78.3	10	8	3.7		15000	14	-35
合成例11	89.6	8		2.4		50000	9	-45
合成例12	39.6	28	30	2.4		50000	9	13
合成例13	64.9	20	10	5.1		50000	19	-20
合成例14	69.36	20	10	0.64		50000	2.4	-20
合成例15	68	20	10	2		8000	9	-20

BA: バチルアクリレート
EMA: エチルメタクリレート
St: スチレジ

HEA: 2-ヒドロキシエチルアクリレート
4HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート
PC(AOI): クラレボリオールC-2050(クラレ製)とカレンスAOI(昭和電工製)とをOH/NCO=2/1で反応させたモノマー

10

20

30

40

【0067】

表1中、「Mn」は数平均分子量を、「OH値」は水酸基値(単位: mg KOH / g)をそれぞれ表す。また、ガラス転移温度(Tg)の単位は「」である。

【0068】

【表2】

表2	主剤	硬化剤		接着力(N/15mm)		
		種類	添加量(部)	初期	1000時間後	2000時間後
実施例1	合成例1	硬化剤A	1.5	6	3.2	3.5
実施例2	合成例2	硬化剤A	1.5	6	3	3.3
実施例3	合成例3	硬化剤A	1.5	6	3.8	3.4
実施例4	合成例4	硬化剤A	1.5	6	3	3.3
実施例5	合成例5	硬化剤A	1.5	6	4	3.5
実施例6	合成例6	硬化剤A	1.5	6	3.1	3.2
実施例7	合成例7	硬化剤A	1.5	6	3.2	3.2
実施例8	合成例8	硬化剤A	1.5	6	3.5	3.4
実施例9	合成例9	硬化剤A	1.5	6	4	4.5
実施例10	合成例9	硬化剤B	1.5	5.7	5	4.5
実施例11	合成例2	硬化剤B	1.5	5.7	3.5	3.8
実施例12	合成例10	硬化剤A	1.5	6	3.1	3.2
比較例1	合成例11	硬化剤A	1.5	6	5(凝集破壊)	3.5
比較例2	合成例11	硬化剤B	1.5	5.7	4.5	4
比較例3	合成例12	硬化剤A	1.5	6	2.8	3
比較例4	合成例13	硬化剤A	1.5	6	2.8	2.9
比較例5	合成例14	硬化剤A	1.5	6	3.2	2.9
比較例6	合成例15	硬化剤A	1.5	6	3.5	3
比較例7	合成例2	硬化剤A	30	12	2.5	2.8
比較例8	合成例2	硬化剤A	6.25	2.5	4	2.5
比較例9	合成例2	硬化剤B	6.25	2.5	3.5	3

【0069】

表2に示されるように、実施例の接着剤組成物は、初期及び高温高湿度下に暴露後の接着強度に優れ、長期にわたり接着強度を維持することができた。従って、これらの実施例の接着剤組成物は、屋外用途向けの長期耐湿熱性に優れていると考えられる。

【0070】

また、JIS C 8917(結晶系太陽電池モジュールの環境試験方法及び耐久試験方法)には、85%RH下で1000時間に耐久すること、という耐湿性試験B-2が定められており、特に過酷な試験方法として知られている。本試験では、1000時

10

20

30

40

硬化剤A:スミジョール3300(住化バイエルウレタン(株)製、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体)
 硬化剤B:スミジョール3300/T-1890(EVONIK製、イソホロジイソシアネートの3量体)=固形分比2:1の混合物

間を超える、3000時間の長期にわたって、接着強度を維持できることが示され、本発明の接着剤組成物は、十分な長期耐湿熱性を有していると言える。

【0071】

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

【0072】

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

10

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-291071(JP, A)
特開2006-104468(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C09J 1/00 - 201/10