

(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
2014年5月22日(22.05.2014)



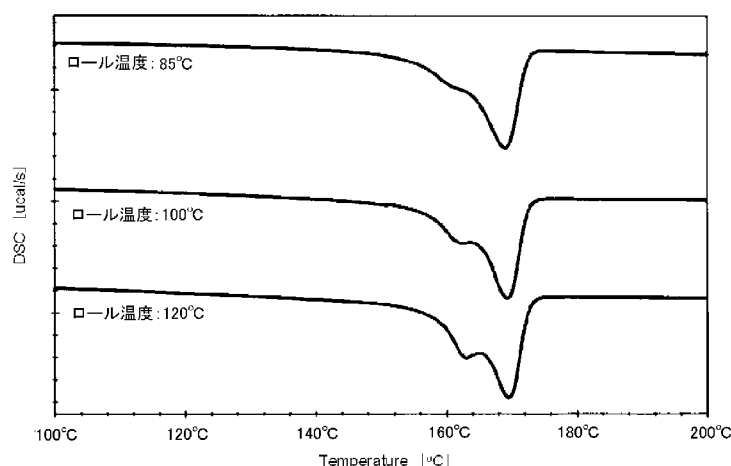
(10) 国際公開番号
WO 2014/077133 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) C08L 27/16 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079440
- (22) 国際出願日: 2013年10月30日(30.10.2013)
- (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 2012-251620 2012年11月15日(15.11.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 中野 俊介(NAKANO Shunsuke); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 小茂田 含(KOMODA Fukumu); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 中島 康次(NAKAJIMA Koji); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (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34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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, 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.
- (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, 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).

[続葉有]

(54) Title: FLUORINATED RESIN FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: フッ素系樹脂フィルム、その製造方法、及び太陽電池モジュール



(57) Abstract: Disclosed is a fluorinated resin film which is formed by carrying out the extrusion molding of a fluorinated resin containing a polyvinylidene fluoride resin as the main component and then cooling the resultant molded product at a cooling temperature that is set at a temperature falling within the range from 85 to 120°C, and which has an endothermic peak (an inherent peak) inherent in the polyvinylidene fluoride resin which falls within the range from 150 to 190°C and at least one endothermic peak on the lower temperature side relative to the inherent peak in a DSC curve (first run) produced by a heat-flux differential scanning calorimetry method in which the heating is carried out from room temperature to 200°C at a temperature-rising rate of 10°C/min.

(57) 要約: ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂を押出成形し、85～120°Cの範囲に設定された冷却温度で冷却して形成し、熱流束示差走査熱量測定法により、10°C/分の昇温速度で室温から200°Cまで加熱したときに得られるDSC曲線 (first run) において、150～190°Cの範囲にあるポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピーク (固有ピーク) と、該固有ピークの低温側に1つ以上の吸熱ピークを有するフッ素系樹脂フィルムが開示される。



WO 2014/077133 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

フッ素系樹脂フィルム、その製造方法、及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、新規なフッ素系樹脂フィルムとその製造方法、及び該フッ素系樹脂フィルムを用いて形成した太陽電池裏面保護シート、並びに該太陽電池裏面保護シートを備えた太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] フッ素系樹脂フィルムはその優れた耐候性、耐熱性、耐汚染性、耐薬品性、耐溶剤性等の特徴から、長期耐久性を求められる分野に幅広く使用されている。特にフッ化ビニリデン系樹脂を主成分としてなるフィルムは薄膜化によるコストメリットを活かし、各種表面保護材料として従来から建築物の内外装用部材等や耐薬品、耐有機溶剤性が求められる容器表面材、太陽電池の表裏面材、燃料電池部材等に広く用いられている。更に近年、太陽電池モジュールの大幅な需要増加にともなって、太陽電池裏面保護シートとして広く使用されるようになってきている（特許文献１～２）。

[0003] このような太陽電池裏面保護シートとしての用途に対する長期耐久性への要求はますます厳しくなっており、過酷な条件下での使用やその長寿命化が求められている。そこで、本出願人は、フッ化ビニリデン系樹脂の結晶形態を特定の結晶形態に制御することにより、耐熱性、特に加熱したときの黄変が抑制されたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムの作製技術を開発した（特許文献３）。すなわち、押出成形によりフィルムを形成した後に１００℃以上の温度で再加熱を行うことにより、フィルム中の赤外線吸収スペクトルによる吸光度から求められるⅠ型結晶構造（ β 晶）とⅡ型結晶構造（ α 晶）の合計を１００としたときのⅡ型結晶成分の比率が９０～１００％となるように制御することによって、黄変度の少ないフッ素系樹脂フィルムを得た。しかしながら、製品の長寿命化に伴い、長期耐久性を更に改善したフッ素系

樹脂フィルムを得ることが望まれていた。

[0004] 特許文献1：特開2011-129672号公報

特許文献2：特開2008-28294号公報

特許文献3：特開2006-273980号公報

発明の概要

[0005] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、従来のフィルムよりも長期耐久性、特に耐黄変性を更に改善したフッ素系樹脂フィルムを提供することを目的とする。

また、本発明は、前記フッ素系樹脂フィルムを製造する方法、前記フッ素系樹脂フィルムを用いた太陽電池裏面保護シート、並びに該太陽電池裏面保護シートを備えた太陽電池モジュールを提供することも目的とする。

[0006] 特許文献3においては、フィルム中の赤外線吸収スペクトルによる吸収強度から求められる α 晶の比率が高くなるように制御されているが、かかる方法によって求められた α 晶の比率では、その数値がある程度高くなると、結晶構造の差を十分に反映しないことがあることが分かった。そこで、本発明者等は、樹脂の結晶構造についての更なる指標を検討した結果、赤外線吸収スペクトルによる吸収強度からでは有意差が判別できなかった結晶構造差が、熱流束示差走査熱量測定法によりDSC曲線を解析することにより、明確に識別できることが判明した。そして、本発明者等は、かかる手法を用いて、従来よりも更に α 晶比率の高いフッ素系樹脂フィルムを得るべく、鋭意研究した結果、押出成形における冷却温度を85～120℃の範囲に設定すると、長期耐久性、特に耐黄変性を更に改善したフッ素系樹脂フィルムを得ることができることを意外にも見出した。

[0007] すなわち、本発明の一態様によれば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂組成物が押出成形され、85～120℃の範囲に設定された冷却温度で冷却されて形成され、かつ熱流束示差走査熱量測定法により、10℃/分の昇温速度で室温から200℃まで加熱したときに得られるDSC曲線（first run）において、150～190℃の

範囲にあるポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）と、該固有ピークの低温側に1つ以上の吸熱ピークを有することを特徴とするフッ素系樹脂フィルムが提供される。

[0008] 上記において、押出成形の方法は、樹脂押出後の冷却条件が樹脂の結晶化に有意な影響をもたらす成形方法であれば、特定の方法に限るものではないが、本発明者等が特に詳細に検討した方法はTダイ成形法であり、よってTダイ成形法が好ましい。Tダイ成形法においては、押出された樹脂の冷却は、一又は複数の冷却ロールによってなされることになるが、押し出された樹脂を最初に冷却する第一冷却ロールにおける温度が、本発明における冷却温度であり、85～120℃の範囲内の一定温度に保たれる。

このように押出成形時の冷却温度を85～120℃に設定して、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂組成物を押出成形してフィルムを形成すると、上述のような特定の条件下で熱流束示差走査熱量測定法により得たDSC曲線（first run）において、150～190℃の範囲にポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）があり、該固有ピークの低温側に1つ以上の吸熱ピークが見られる新規フィルムが得られる。

該フィルムは、次の（1）式によって定まる α 晶比率が80%以上であるフィルムでもある。

[数1]

$$\alpha \text{ 晶比率}(\%) = \frac{765\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度}}{765\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度} + 840\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度}} \times 100(\%) \quad (1) \text{式}$$

[0009] また、上記フッ素系樹脂フィルムにおいて、上記フッ素系樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなる樹脂組成物であれば、フッ素系樹脂に一般的に含有させられる如何なる樹脂、添加剤等を含んでもよい。ここで、「ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなる」とは、樹脂組成物中にポリフッ化ビニリデン系樹脂が樹脂成分として50質量%以上、好ましくは60質量%以上含まれることを意味し、ポリフ

ッ化ビニリデン系樹脂のみの場合、つまりポリフッ化ビニリデン系樹脂が100質量%である場合も包含する。よって、本発明の一実施態様では、フッ素系樹脂組成物は樹脂成分としてポリフッ化ビニリデン系樹脂のみを含有する。一方、本発明の他の実施態様では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂との相溶性に優れるポリメタクリル酸メチル樹脂が配合され、混合されて押出成形される。例えば、押出成形される樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂50～95質量%、好ましくは60～95質量%と、ポリメタクリル酸メチル樹脂5～50質量%、好ましくは5～40質量%とを含有する。

[0010] 更に、上記フッ素系樹脂フィルムにおいて、フッ素系樹脂組成物は樹脂成分以外に様々な添加剤を含有しうるが、特に紫外線を遮蔽する目的で、酸化チタン又は紫外線吸収剤を含有させるのが好ましい。ここで、酸化チタンは樹脂組成物100質量部に対して5～40質量部、添加され、紫外線吸収剤は樹脂組成物100質量部に対して0.1～5質量部、好ましくは0.3～5質量部、添加される。

また、上記フッ素系樹脂フィルムは、膜厚が10～50 μ mの範囲内のものであることが好ましい。

[0011] 本発明の他の態様によれば、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂組成物からなる溶融樹脂をフィルム状に押出しする工程と、押出されたフィルム状樹脂を85～120℃の範囲の冷却温度で、好ましくはこのような冷却温度に設定された冷却ロールによって、冷却する工程を具備し、熱流束示差走査熱量測定法により、10℃/分の昇温速度で室温から200℃まで加熱したときに得られるDSC曲線（first run）において、150～190℃の範囲にあるポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）と、該固有ピークの低温側に1つ以上の吸熱ピークを有するフッ素系樹脂フィルムを製造する方法が提供される。

かかる製造方法においても、製造されるフッ素系樹脂フィルムは、（1）式によって定まる α 晶比率が80%以上でもある。また、上記フッ素系樹脂組成物は、好ましい実施態様では、ポリフッ化ビニリデン系樹脂50～95

質量%、好ましくは60～95質量%と、ポリメタクリル酸メチル樹脂5～50質量%、好ましくは5～40質量%とを含有する。更に、フッ素系樹脂組成物には、好ましくは、樹脂成分合計100質量部に対して、酸化チタンが5～40質量部、又は紫外線吸収剤が0.1～5質量部含有させられる。また、上記フッ素系樹脂フィルムは、膜厚が10～50 μ mの範囲内とされるのが好ましい。

[0012] 本発明の更に他の態様によれば、上記フッ素系樹脂フィルムにより形成される太陽電池裏面用保護シート、及び該太陽電池裏面用保護シートを用いて形成される太陽電池モジュールが提供される。

[0013] 本発明に係るフッ素系樹脂フィルムは、フッ化ビニリデン樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂から形成されているので、優れた耐候性、耐熱性、耐汚染性、耐薬品性、耐溶剤性、機械的物性及び二次加工性を有し、また熱流束示差走査熱量測定法において特定のピークパターンを有する樹脂フィルムであるので、長期耐久性、特に耐黄変性に優れる。また本発明に係るフッ素系樹脂フィルムを使用して形成される太陽電池裏面用保護シート及び太陽電池モジュールも長期耐久性、特に耐黄変性に優れる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]実施例1（冷却ロール温度：85℃）、実施例2（冷却ロール温度：100℃）及び実施例3（冷却ロール温度：120℃）において形成したフッ素系樹脂フィルムに対して行った熱流束示差走査熱量測定により得られたDSC曲線を示すグラフである。

[図2]Tダイ成形において冷却ロールの冷却温度に対して、赤外線吸収スペクトル分析によって求めた α 晶比率と耐湿熱試験で求めた Δb 値をプロットしたグラフで、フィルムの黄変現象に対する冷却温度の影響を表す。冷却温度を45～75℃の間で変化させて作製したフィルムが比較例3～6であり、冷却温度を85～120℃の間で変化させて作製したフィルムが実施例11～14である。

[図3]様々な含有量でポリメタクリル酸メチル樹脂を含有するフッ素系樹脂が

ら作製したフィルムに対して行った赤外線吸収スペクトル分析の結果を示すスペクトル図である。樹脂組成物中のポリメタクリル酸メチル樹脂の割合を、0～50質量%の間で変化させて作製したフィルムが実施例15～19であり、同割合を60～70質量%に変化させて作製したフィルムが比較例7～8である。

[図4]実施例15～19及び比較例7～8に係るフィルムについて実施したX線回折の結果を示すグラフである。

[図5]実施例15～19及び比較例7～8に係るフィルムについて実施したDSC分析の結果を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

[0016] 本発明の一実施形態に係るフッ素系樹脂フィルムは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂組成物から押出成形によって形成される。

[0017] <フッ素系樹脂組成物>

フッ素系樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなる樹脂組成物であれば、フッ素系樹脂に一般的に含有させられる如何なる樹脂、添加剤等を含んでいてもよい。ここで、「ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなる」とは、樹脂組成物中にポリフッ化ビニリデン系樹脂が樹脂成分として50質量%以上、好ましくは60質量%以上含まれることを意味し、ポリフッ化ビニリデン系樹脂のみの場合、つまりポリフッ化ビニリデン系樹脂が100質量%である場合も包含する。

また、「ポリフッ化ビニリデン系樹脂」とは、フッ化ビニリデン単量体を主成分とし、 α 型、 β 型、 γ 型などの様々な結晶構造を示す結晶性樹脂であり、フッ化ビニリデンの単独重合体もしくはフッ化ビニリデンと共重合可能な単量体との共重合体をいう。共重合体としては、例えばフッ化ビニリデンーテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン系共重合体、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン系共重合体などがある。好ましくは

、フッ化ビニリデンの単独重合体を使用される。

[0018] フッ素系樹脂組成物には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂以外の樹脂成分が含有されうるが、かかる樹脂成分としては、フッ化ビニリデン系樹脂との相溶性に優れ、フィルム押出成形の際の押出温度を低下させることにより加工性を向上させ、また他の材料と積層化する際の接着性を向上させる等の効果を奏するため、メタクリル酸エステル系樹脂が好ましい。ここで、メタクリル酸エステル系樹脂は、メタクリル酸メチル単独重合体（ポリメタクリル酸メチル）のほか、メタクリル酸メチル単量体を構成単位として所定量、例えば50モル%以上と、アクリル酸エステルやメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルを所定量、例えば50モル%未満含有する共重合体、更にはこれら重合体の2種以上の混合物などを例示することができる。上記アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチルなどを、またメタクリル酸メチル以外のメタクリル酸エステルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピルなどを例示することができる。尚、共重合体はランダムコポリマーに限られず、例えばグラフトコポリマー等も用いられ、アクリル系飽和架橋ゴムにメタクリル酸メチルを主とするモノマーをグラフト重合したものも好ましく用いられる。特に好ましいメタクリル酸エステル系樹脂は、ポリメタクリル酸メチル樹脂である。

[0019] よって、一例では、フッ素系樹脂組成物は、樹脂成分としてポリフッ化ビニリデン系樹脂のみを含有する。また別の例では、フッ素系樹脂組成物は、樹脂成分としてポリフッ化ビニリデン系樹脂とポリメタクリル酸メチル樹脂を含有する。後者の場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂が主成分である限り、ポリメタクリル酸メチル樹脂の含有量は任意であるが、好ましい実施形態では、フッ素系樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂50～95質量%、好ましくは60～95質量%と、ポリメタクリル酸メチル樹脂5～50質量%、好ましくは5～40質量%を含有する。

[0020] 更に、フッ素系樹脂組成物には、紫外線遮蔽効果を付与するために顔料及

び紫外線吸収剤の少なくとも一方を含有させるのが好ましい。例えば、フィルムが下地基材の保護を目的とする場合、顔料を添加しない場合がありうるが、その場合でも紫外線吸収剤は添加される。これはフィルム自身の耐候性は良好であるが、顔料を添加せず使用する場合には、紫外線が各種基材等まで到達し、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムは劣化しないまでも、各種基材や基材と積層するため用いる接着剤等が劣化し、ポリフッ化ビニリデン系樹脂フィルムと剥離する問題が生ずる可能性があるためである。

[0021] 使用される顔料は、特に限定されるものではなく、無機顔料、有機顔料、真珠顔料等、任意であるが、耐候性の点からは酸化物や複合酸化物系の無機顔料が好適に使用され、特に、酸化チタンが好ましい。顔料、特に酸化チタンの添加量は、樹脂100質量部に対し5～40質量部、好ましくは10～30質量部である。添加量が5質量部未満の場合、フィルム中へ均質に分散することができず、部分的な色ムラが発生する場合がある。一方、40質量部を超えて添加した場合、フッ素系樹脂への分散性が著しく低下し、外観不良を引き起こす場合がある。

[0022] 紫外線吸収剤は、フッ化ビニリデン系樹脂と相溶性のあるものであればよく、例えば、ベンゾトリアゾール系、オキサリクアシッド系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系及びその他多くの種類のものが使用できる。好ましくは、製造工程及びフィルムとして使用する際の揮散を最小限にするため、分子量が300以上の高分子量タイプの紫外線吸収剤が好適に使用される。紫外線吸収剤の添加量は、樹脂100質量部に対し0.1～5質量部、好ましくは0.3～5質量部である。

[0023] 本発明のフィルムには、顔料又は紫外線吸収剤のほか、使用される用途に応じて、安定化剤、分散剤、酸化防止剤、艶消し剤、界面活性剤、帯電防止剤、シリカ、アルミナといった充填材、フッ素系表面改質剤及び加工助剤等の各種添加剤をそれらの分散性が損なわれない範囲で添加することも可能である。

[0024] 本発明のフィルムに、顔料、紫外線吸収剤や他の各種添加剤を混入する方

法としては、樹脂と添加剤をあらかじめ混合しておき、一般に使用される単軸押出機を使用して溶融混練する方法が採用できる。また、高混練タイプの2軸押出機を使用したり、高速回転型ミキサーを用いて高温下であらかじめプレミキシングした後、単軸押出機によって溶融混練する方法を採用することにより、添加剤の分散状態が良好で外観品質の優れたフィルムを得ることができる。

[0025] 本発明のフッ素系樹脂フィルムの膜厚は $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、更に好ましくは $10\sim 30\mu\text{m}$ である。 $10\mu\text{m}$ 未満ではハンドリング性が著しく低下し、また、十分な耐久性能が得られないことがある。一方、 $50\mu\text{m}$ を超えると、原料費の増大等コスト的に不利になる。また本発明のフィルムを表面層とし、裏面層としてアクリル系樹脂層や、フッ化ビニリデン系樹脂とアクリル系樹脂とのブレンド物を積層し、2層以上のフィルムとすることも可能である。

[0026] <フッ素系樹脂フィルムの製造>

フッ素系樹脂フィルムは、一般に、T型ダイスを用いて製膜する方法や、インフレーションダイスを用いて製膜する方法で押出成形することができるが、本発明においては、T型ダイスを用いて製膜する方法が好適に採用される。押出条件は特に限定されるものではなく、フッ化ビニリデン系樹脂フィルムを形成するのに常套的に用いられている条件を使用できるが、本発明においては、押出後の冷却温度を $85\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定する必要がある。すなわち、Tダイ成形機を用いて製膜する場合、T型ダイスから押し出された高温の樹脂は、T型ダイス下に配された金属冷却ロールによって冷却固化されてフィルムとされるが、その金属冷却ロールの温度が $85\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定される。尚、押出成形機に複数の冷却ロールが配設されている場合は、最初の冷却ロール（第一冷却ロール）の温度が $85\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $90\sim 120^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim 120^{\circ}\text{C}$ の範囲に設定される。またT型ダイス

下に金属冷却ロールとゴムロールが対で配設されているのが通例であるが、ゴムロールの使用の有無やゴムロールの設定温度は任意である。上記冷却温度が85℃未満に設定されていると、所望の長期耐久性、特に耐黄変性を有するフィルムが得られない。一方、上記冷却温度が120℃よりも高く設定されている場合には、ロールからの剥離不良によりフィルムがうまく製膜できない。

[0027] 尚、原料の供給は、各原料を予め溶融混練して作製した樹脂組成物を用いてもよいが、個々の原料を直接単軸又は二軸の押出機に供給して、通常150～260℃の温度で溶融し、フィルム用Tダイを通して押出すことで製膜することができる。

[0028] <フッ素系樹脂フィルム>

上述のフッ素系樹脂組成物を上述の条件下で押出成形したフッ素系樹脂フィルムは、前記(1)式によって定まる α 晶比率が80%以上であるフィルムとなるが、(1)式によって定まる α 晶比率は一定数値を超えると飽和状態となり、フィルムの結晶構造変化を反映しなくなる。しかし、かかる状態変化は、熱流束示差走査熱量測定法を使用した分析により、把握できる。すなわち、フッ素系樹脂フィルムでは、冷却温度を85～120℃の範囲に設定するか否かにかかわらず、熱流束示差走査熱量測定法により10℃/分の昇温速度で室温から200℃まで加熱したときに得られるDSC曲線(f i r s t r u n)において、170℃付近にポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピークがみられる。しかし、冷却温度を85～120℃の範囲に設定して製膜した本発明に係るフッ素系樹脂フィルムには、前記ポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピークの低温側に1つ以上の α 晶に由来する吸熱ピーク温度がみられる。そして、この低温側の吸熱ピークが顕著になればなるほど、 α 晶の割合が増大しており、フィルムの長期耐久性、特に耐黄変性が改善される。例えば、本発明に係るフッ素系樹脂フィルムでは、フィルム製造直後の色相b値は、-2.5～-0.5程度であるが、後述する耐湿熱性試験後においても有意に黄変することはなく、試験前後の Δb 値は2

以下に抑えられる。

尚、本発明の条件下で形成したフッ素系樹脂フィルムでは、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピークの低温側にみられる吸熱ピークは常に α 晶に由来するものであるが、本発明の冷却温度範囲以外の温度範囲等、本発明の条件以外の条件でフィルムを形成した場合、ポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピークの低温側に吸熱ピークがみられる場合がある。しかし、かかる吸熱ピークは α 晶由来の吸熱ピークではなく、 β 晶由来の吸熱ピークであり、そのことは例えばX線回折法により確認可能である。よって、本発明の範囲内の条件で形成される所望のDSC曲線を示すフッ素系樹脂フィルムは、本発明の範囲外の条件下で形成されたフッ素系樹脂フィルムに比して、優れた耐候性、特に耐黄変性を有する。

実施例

[0029] 以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実施例において使用した原料と、作成したフィルムの各サンプルの特性の評価方法は次の通りである。

[0030] <使用原料>

- ・フッ化ビニリデン樹脂：カイナーK720（アルケマ社製），結晶性ポリマーでフッ素含有量約59%、融点約170℃のポリフッ化ビニリデン系樹脂，MFR（条件：230℃、3.8kg加重）5～29（g/10min）

- ・メタクリル酸エステル系樹脂：アクリペットIR-S404（三菱レーヨン社製），アクリル酸ブチル（n-BA）とメタクリル酸ブチル（BMA）のゴム成分を含むメタクリル酸エステル系樹脂，MFR（条件：230℃、37.3N）7.8（g/10min）

- ・酸化チタン：タイピュアR960（デュポン社製），（粒子径：約0.35 μ m、純チタン分：約89%）

[0031] <評価方法>

（1） α 晶比率

N I C O L E T 3 8 0 F T - I R (サーモフィッシャーサイエンティフィック社製) によって赤外線吸収スペクトルの測定を行った。赤外線吸収スペクトルにおけるポリフッ化ビニリデン系樹脂の β 型結晶の特性吸収は波数 840 cm^{-1} にあり、 α 型結晶の特性吸収は波数 765 cm^{-1} に存在するため、 α 晶比率は、得られたスペクトルの各ピーク強度から以下の(1)式を用いて α 晶比率を算出した(花田朋美、安藤穰、ポリフッ化ビニリデンとポリ酢酸ビニル及びポリエチルメタクリレートブレンド系におけるポリフッ化ビニリデンの結晶化)、東京家政学院大学紀要、1992年7月、No. 32、5-12頁を参照)。

[数2]

$$\alpha \text{ 晶比率}(\%) = \frac{765\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度}}{765\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度} + 840\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度}} \times 100(\%) \quad (1) \text{式}$$

(2) 耐湿熱性試験後の色相

耐湿熱性試験は、試験機としてプレッシャークッカーSPY-4016(アルプ社製)を用いて行った。EVAと貼り合せたフィルムサンプルを、日本電色工業社製の測色色差計ZE-2000を使用してそのEVAとの貼り合せ面の色差測定を行なった後、試験機に投入し、下記条件で耐久試験を実施した。

温度：125℃

湿度：100%

圧力：2.3 atm

時間：50 hr

試験後、フィルムのEVAとの貼り合せ面の色差測定を再び行ない、試験前後の Δb 値を算出した。評価基準は、 Δb 値が2以下で黄変が少ないと判断した。

(3) UV透過率

日立分光光度計U-3310(日立ハイテクフィールドディング株式会社製)を用いてフィルムの波長340 nmにおけるUV透過率を測定した。

(4) 熱流束示差走査熱量測定

示差走査熱量測定装置DSC3100SA（ブルカー・エイエックスエス社製）を用いて下記条件下で測定を行った。

温度：室温→200℃

昇温速度：10℃/分

サンプル質量：1.5mg

(5) X線回折

X線回折装置Ultima IV（リガク社）を用いて下記条件下で測定を行った。

X線源：Cu封入管

印加電圧／電流：40kV／40mA

検出器：高速検出器D/tex Ultra

[0032] <実施例1～10及び比較例1～2>

フッ化ビニリデン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、酸化チタンを、表1に示すPMMA比率（フッ化ビニリデン系樹脂とポリメタクリル酸メチル樹脂との合計100質量%に対するポリメタクリル酸メチル樹脂の質量%）及び酸化チタン量（樹脂100質量部に対する酸化チタンの質量部）に調整して、φ65mm単軸押出機に投入して混練後、同押出機から押出温度240℃でT型ダイスを通して押出しし、表1に示す冷却温度に設定された第一冷却ロールを通して、冷却固化させてフィルム成形し、表1に示す厚みの実施例1～10及び比較例1～2に係るフィルムを得た。

作製されたフィルムについて、前述の評価方法に従って、α晶比率、耐湿熱性試験後の色相、UV透過率、熱流束示差走査熱量を評価した。結果を表1に併せて示す。また、代表的な実施例1～3に係るフィルムについて、熱流束示差走査熱量測定により得られたDSC曲線を図1に示す。尚、比較例2では、冷却ロールからフィルムが円滑に剥離せず、特性評価に供しうるフィルムは作製できなかった。

[0033] 表1の結果から、実施例1～10に係るフィルムは、高いα晶比率に加え

て、固有ピークの低温側に吸熱ピークを有しており、耐湿熱性試験後の色差 Δb は十分に少ない値となり、耐黄変性に優れることが分かる。これに対して、比較例 1 では、 α 晶比率が低く、耐黄変性が悪化していることが分かる。尚、比較例 1 でも吸熱ピークがみられるが、このピークは、X線回折により、 β 晶に由来するピークであることが分かった。また、図 1 の結果から、実施例 1 ～ 3 に係るフッ素系樹脂フィルムにおいて、ポリフッ化ビニリデン系樹脂の固有ピークの低温側に吸熱ピークが見られ、冷却ロール温度がより高温になるに従ってその吸熱ピークは顕著になることが分かった。

[0034] [表1]

		実施例										比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	
PMMA 比率		質量%	20	20	20	25	25	25	40	20	20	20	20	20
酸化チタン量		質量部	22	22	22	22	22	22	22	10	22	22	22	22
ロール温度		℃	85	100	120	85	100	120	100	100	100	100	45	130
膜厚		μm	15	15	15	15	15	15	15	15	10	50	15	15
特性 評価 結果	α 晶比率	%	80	89	89	88	90	88	90	90	85	90	4	—
	Δb	—	1.3	0.6	0.8	1.1	0.8	0.6	1.0	0.6	0.7	0.6	5.6	—
	b 値*	—	-1.0	-1.1	-1.1	-1.1	-1.2	-1.1	-1.5	-1.8	-1.1	-1.3	-1.0	—
	ΔE	—	1.4	0.6	0.8	1.2	0.9	1.2	1.2	0.8	0.8	0.8	6.0	—
	UV 透過率	%	0	0	0	0	0	0	0	0.4	0	0	0	—
	DSC 吸熱 ピーク	℃	169 160	170 160	170 163	170 161	169 160	170 163	169 160	170 160	169 161	169 160	170 160	—

* フィルム製造直後に測定した値

[0035] <実施例 11 ～ 14、比較例 3 ～ 6>

フィルムの黄変現象に対する金属冷却ロールの設定温度の影響を調べるために、PMMA 比率 25%、酸化チタン量 22 質量部とし、金属冷却ロールの設定冷却温度を、45°C、55°C、65°C、75°C、85°C、100°C、110°C、120°C と変化させて、比較例 3 ～ 6 及び実施例 11 ～ 14 に係るフッ素系樹脂フィルムを作製した。得られたフィルムについて α 晶比率を求めると共に、 Δb 値を測定した。結果を図 2 に示す。

図 2 から、冷却温度が低いと α 晶比率が低く、その結果、黄変現象が顕著となるが、冷却温度が 80°C までは冷却温度が高くなると α 晶比率も増大していき、黄変現象は十分には低減されないものの、徐々に低減されていくことが分かる。しかし、冷却温度が 85°C 程度に達すると、 α 晶比率が飽和状態に達してそれ以上増大していかないが、黄変現象は尚も徐々に低減されて

いくことが分かる。すなわち、この実験結果から、赤外線吸収スペクトル分析に基づく α 晶比率による解析に基づく黄変現象の低減化手法には限界があったことが理解される。

[0036] <実施例 15～19、比較例 7～8>

フッ素系樹脂フィルムの結晶構造に対する PMMA 比率の影響を調べるために、金属冷却ロールの設定温度を 85℃、酸化チタン量を 22 質量部とし、PMMA 比率を 0 質量%から 10 質量%、20 質量%、30 質量%、40 質量%、50 質量%、60 質量%、70 質量%と増加させて、実施例 15～19 及び比較例 7～8 に係るフッ素系樹脂フィルムを作製した。得られたフッ素系樹脂フィルムの結晶構造を、赤外線吸収スペクトル法、X 線回折法、熱流束示差走査熱量測定法によって分析した。結果を図 3～5 に示す。図 3 の赤外線吸収スペクトル法による分析結果から、PMMA 比率の増加に伴い、 α 晶、 β 晶由来のピークが小さくなっていることが分かる。また図 4 の X 線回折法による分析結果から、PMMA 比率が 50 質量%を越えると、PVDF の結晶化が抑制されることが分かる。更に、図 5 の熱流束示差走査熱量測定法による分析の結果から、PMMA 比率が増加するにつれて、融点 T_m が約 170℃（PMMA 比率：0 質量%）から次第に減少していることが分かる。また、PMMA 比率が 50 質量%を越えると、固有の吸熱ピーク強度が弱くなり、PVDF と PMMA が相溶していることが分かる。

請求の範囲

[請求項1] ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂組成物が押出成形され、85～120℃の範囲に設定された冷却温度で冷却されて形成され、かつ熱流束示差走査熱量測定法により、10℃／分の昇温速度で室温から200℃まで加熱したときに得られるDSC曲線（first run）において、150～190℃の範囲にあるポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）と、該固有ピークの低温側に1つ以上の吸熱ピークを有することを特徴とするフッ素系樹脂フィルム。

[請求項2] [数1]

$$\alpha \text{ 晶比率}(\%) = \frac{765\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度}}{765\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度} + 840\text{cm}^{-1}\text{での吸収強度}} \times 100(\%) \quad (1) \text{式}$$

によって定まる α 晶比率が80％以上である請求項1に記載のフッ素系樹脂フィルム。

[請求項3] フッ素系樹脂組成物が、50～95質量％のポリフッ化ビニリデン系樹脂と、5～50質量％のポリメタクリル酸メチル樹脂を、樹脂成分として含有してなる請求項1又は2に記載のフッ素系樹脂フィルム。

[請求項4] フッ素系樹脂組成物が、樹脂成分合計100質量部に対して、酸化チタンを5～40質量部、又は紫外線吸収剤を0.1～5質量部含有する請求項3に記載のフッ素系樹脂フィルム。

[請求項5] 膜厚が10～50 μm の範囲内であることを特徴とする請求項1から4の何れか一項に記載のフッ素系樹脂フィルム。

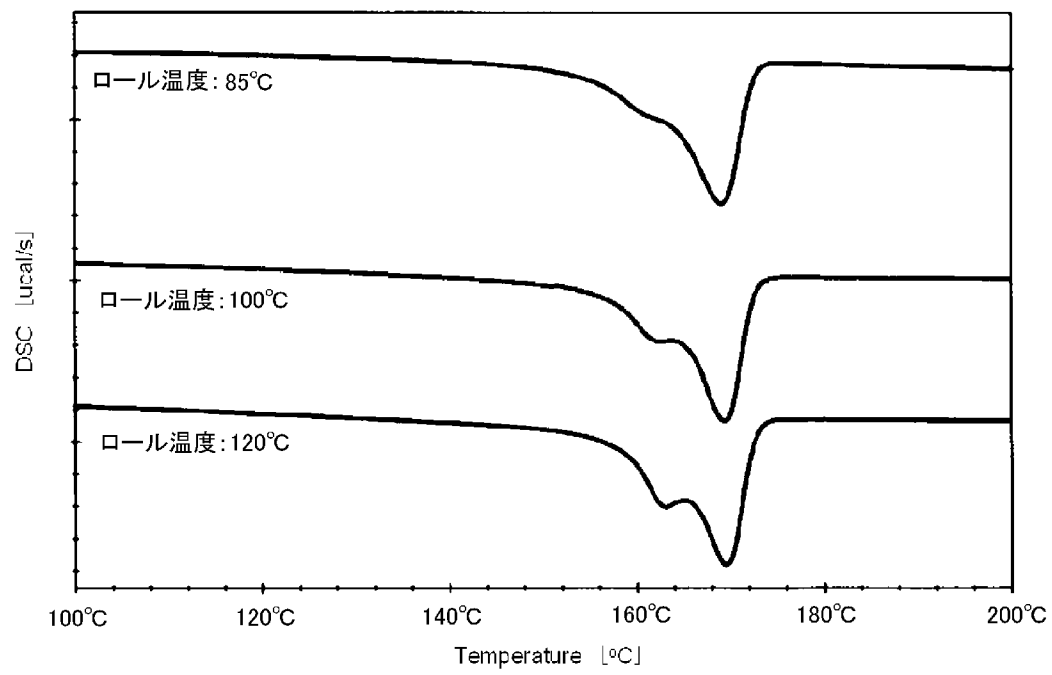
[請求項6] ポリフッ化ビニリデン系樹脂を主成分として含んでなるフッ素系樹脂組成物からなる溶融樹脂をフィルム状に押出しする工程と、押出されたフィルム状樹脂を85～120℃の範囲の冷却温度で冷却する工程を具備し、熱流束示差走査熱量測定法により、10℃／分の昇温速度で室温から200℃まで加熱したときに得られるDSC曲線（f i

rst run) において、150～190℃の範囲にあるポリフッ化ビニリデン系樹脂に固有の吸熱ピーク（固有ピーク）と、該固有ピークの低温側に1つ以上の吸熱ピークを有するフッ素系樹脂フィルムを製造する方法。

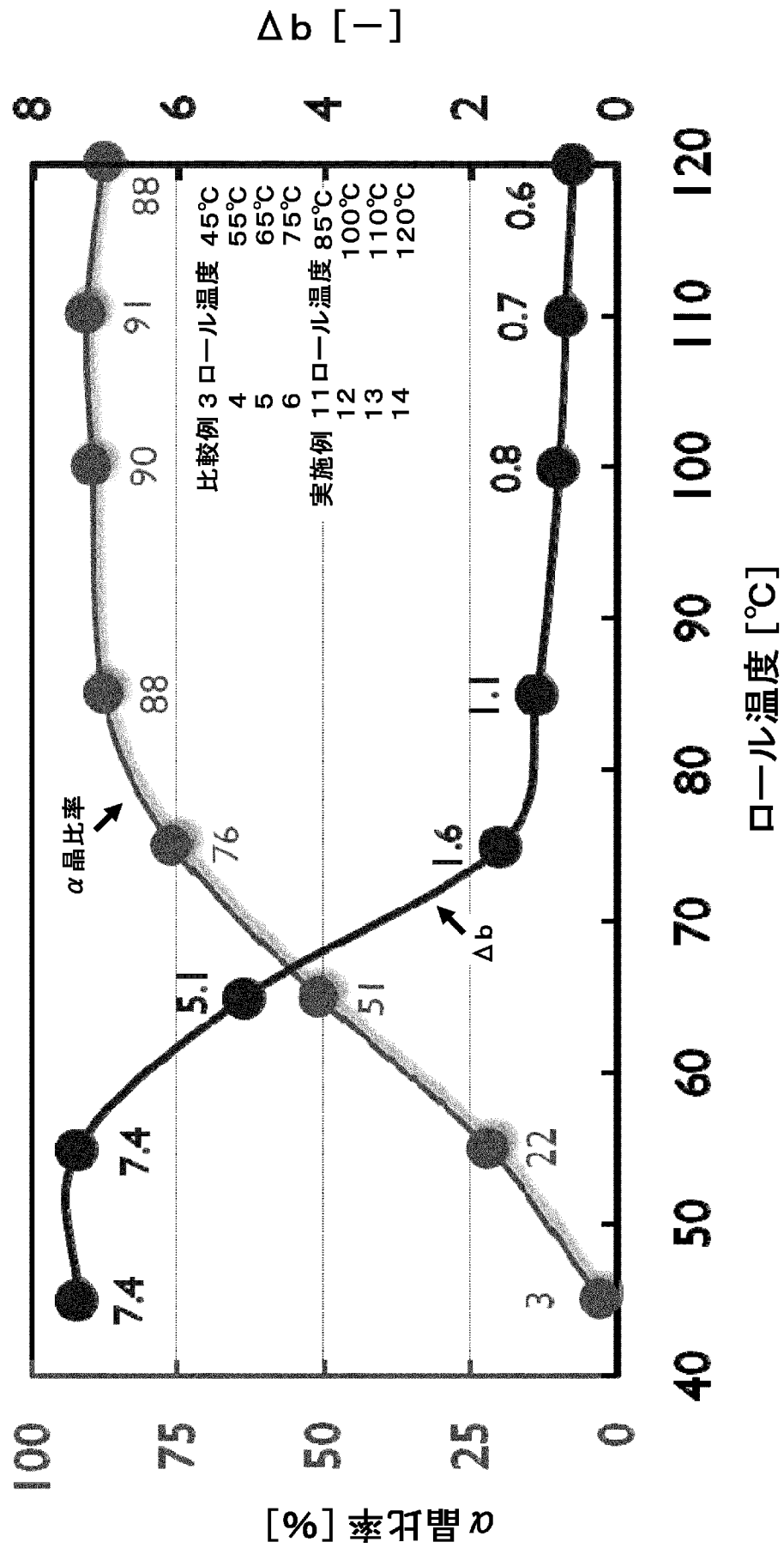
[請求項7] 請求項1から5の何れか一項に記載のフッ素系樹脂フィルムにより形成される太陽電池裏面用保護シート。

[請求項8] 請求項7に記載の太陽電池裏面用保護シートを用いて形成される太陽電池モジュール。

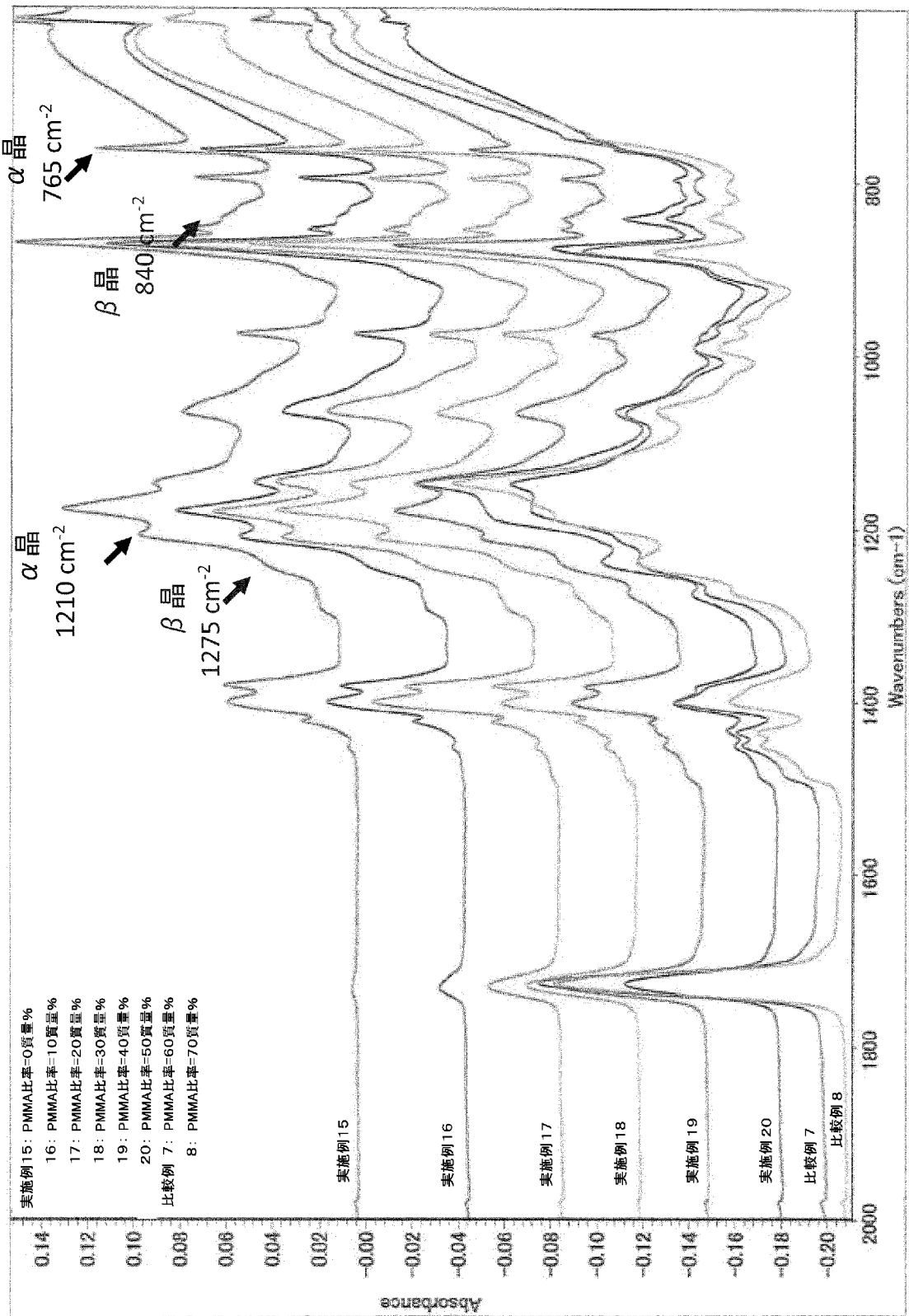
[図1]



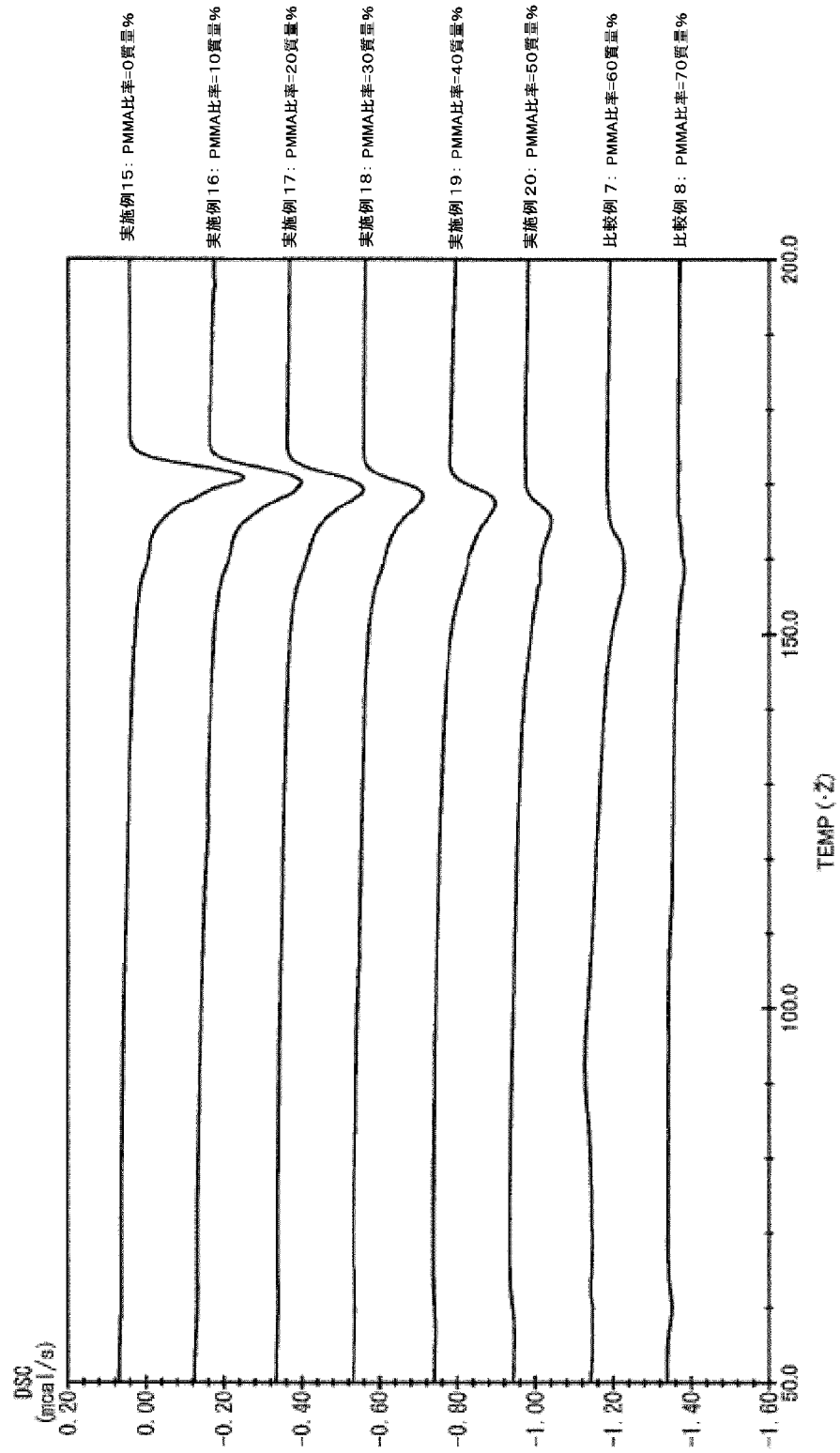
[図2]



[図3]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079440

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i, C08L33/12(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)

C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14

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 1996-2014

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

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 A	JP 2012-149152 A (Kureha Corp.), 09 August 2012 (09.08.2012), claims 1, 7, 8, 10; paragraphs [0001], [0061], [0081] (Family: none)	1-4, 6-8 5
X A	JP 2006-273980 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 12 October 2006 (12.10.2006), claim 1; paragraphs [0002], [0009], [0017], [0018] (Family: none)	1, 2, 5, 7, 8 3, 4, 6 1-8



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

24 January, 2014 (24.01.14)

Date of mailing of the international search report

10 February, 2014 (10.02.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/079440

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 63-501644 A (Minnesota Mining & Mfg. Co.), 23 June 1988 (23.06.1988), page 1, lower left column, lines 2 to 9; page 2, upper right column, lines 13 to 15; page 3, lower right column, line 9 to page 4, upper left column, line 7; fig. 1 & US 4808352 A & EP 239637 A & WO 1987/002055 A1 & DE 3688327 A & DE 3688327 T & DE 3688327 D & KR 10-1991-0003327 B	1-8
P, X	WO 2012/172876 A1 (Kureha Corp.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0001], [0094], [0095], [0102], [0103]; fig. 3 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L27/16(2006.01)i, C08L33/12(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. C08J5/00-5/02, C08J5/12-5/22, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/14			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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 A	JP 2012-149152 A (株式会社クレハ) 2012. 08. 09, 【請求項 1】、【請求項 7】、【請求項 8】、【請求項 10】、【0001】、【0061】、【0081】（ファミリーなし）	1-4, 6-8 5	
X A	JP 2006-273980 A (電気化学工業株式会社) 2006. 10. 12, 【請求項 1】、【0002】、【0009】、【0017】、【0018】（ファミリーなし）	1, 2, 5, 7, 8 3, 4, 6	
A	JP 63-501644 A (ミネソタ マイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー) 1988. 06. 23, 第1頁左下欄第2行-第9行、	1-8	
☒ 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 2 4 . 0 1 . 2 0 1 4		国際調査報告の発送日 1 0 . 0 2 . 2 0 1 4	
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） 鏡 宣宏 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4	4 S 5 2 8 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
P, X	第 2 頁右上欄第 13 行-第 15 行、第 3 頁右下欄第 9 行-第 4 頁左上欄第 7 行、FIG. 1 & US 4808352 A & EP 239637 A & WO 1987/002055 A1 & DE 3688327 A & DE 3688327 T & DE 3688327 D & KR 10-1991-0003327 B WO 2012/172876 A1 (株式会社クレハ) 2012. 12. 20, 請求の範囲、[0001]、[0094]、[0095]、[0102]、[0103]、[図 3] (ファミリーなし)	1-8