

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-501117

(P2013-501117A)

(43) 公表日 平成25年1月10日(2013.1.10)

| | | |
|------------------------------|------------|-------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | テーマコード (参考) |
| C08L 27/12 (2006.01) | C08L 27/12 | 4 F 208 |
| C08K 9/06 (2006.01) | C08K 9/06 | 4 J 002 |
| H01L 31/042 (2006.01) | H01L 31/04 | R 5 F 151 |
| B29C 49/04 (2006.01) | B29C 49/04 | |
| B29C 51/08 (2006.01) | B29C 51/08 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 18 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|----------|-------------------------------------------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2012-523366 (P2012-523366) | (71) 出願人 | 505005522 アルケマ フランス フランス国エフ92700コロンブ、リュ ・デスティエンヌ・ドルブ、420 |
| (86) (22) 出願日 | 平成22年8月4日 (2010.8.4) | (74) 代理人 | 100092277 弁理士 越場 隆 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成24年3月19日 (2012.3.19) | (74) 代理人 | 100155446 弁理士 越場 洋 |
| (86) 國際出願番号 | PCT/FR2010/051652 | (72) 発明者 | ボネ, アントニー フランス国 27170 ボーモンルー ロジェ リュ デュ モン ロティ 14 |
| (87) 國際公開番号 | W02011/015785 | (72) 発明者 | ボーム, フランソワ フランス国 27300 ベルネー リュ デ フォンテーヌ 16 |
| (87) 國際公開日 | 平成23年2月10日 (2011.2.10) | | |
| (31) 優先権主張番号 | 0955515 | | |
| (32) 優先日 | 平成21年8月5日 (2009.8.5) | | |
| (33) 優先権主張国 | フランス (FR) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】フルオロポリマーと酸化亜鉛をベースにしたアクリル臭の無い太陽電池用フィルム

(57) 【要約】

【課題】本発明はアクリル臭のないフルオロポリマーと酸化亜鉛とをベースにした太陽電池用フィルムと、可視領域で透明で、紫外線に対して不透明なフィルムを製造するための、フルオロポリマーとナノメートルサイズの酸化亜鉛 (ZnO) とから成るポリマー組成物とに関する。

【解決手段】本発明の組成物で充填剤は0.1~10%、好ましくは0.5~6%の重量比率で存在し、ZnO粒子は粒径が25~40nm、好ましくは30~35nmであり、この粒子は表面処理され、に関する。組成物はアクリルポリマーを含まない。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

充填剤が組成物中に 0.1 ~ 10 重量%、好ましくは 0.5 ~ 6 重量% の重量比率で存在する、フルオロポリマーと酸化亜鉛 (ZnO) とを含むポリマー組成物において、

フルオロポリマーが二フッ化ビニリデンのホモポリマーまたは二フッ化ビニリデン VDF と少なくとも一種の他のフルオロモノマーとのコポリマーであり、ZnO 粒子が表面処理され、その粒径が 25 ~ 40 nm、好ましくは 30 ~ 35 nm であり、アクリルポリマーを含まないことを特徴とする組成物。

【請求項 2】

ZnO 粒子がシリコンベースの化合物で被覆されている請求項 1 に記載の組成物。 10

【請求項 3】

フルオロポリマーが PVDF ホモポリマーである請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 4】

フルオロコポリマーが VDF と少なくとも一種の他のフルオロモノマーとのコポリマーであり、少なくとも 50 重量%、有利には少なくとも 75 重量%、好ましくは少なくとも 90 重量% の VDF を含む請求項 1 または 2 に記載の組成物。

【請求項 5】

上記の他のフルオロモノマーが HFP である請求項 4 に記載の組成物。

【請求項 6】

PVDF と ZnO とを含み、ZnO 粒子の粒径が 30 ~ 35 nm で、充填剤の重量含有率が 0.5 ~ 6 % である請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組成物。 20

【請求項 7】

紫外線に対して不透明で、可視領域で透明で且つ長期安定性を有する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物から成る単層フィルム。

【請求項 8】

厚さが 10 ~ 100 μm、有利には 15 ~ 90 μm、好ましくは 20 ~ 80 μm である請求項 7 に記載のフィルム。

【請求項 9】

フロントシートおよび / またはバックシートが請求項 7 または 8 に記載のフィルムから成る太陽電池パネル。 30

【請求項 10】

太陽電池パネル内のフロントシートの製造での請求項 7 または 8 に記載のフィルムの使用。

【請求項 11】

太陽電池パネル内のバックシートの製造での請求項 7 または 8 に記載のフィルムの使用。

【請求項 12】

充填剤をフルオロポリマーに溶融経路で混和する段階を含む、紫外線に対して不透明で、可視領域で透明なフィルムを製造するための請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組成物の製造方法。 40

【請求項 13】

240 ~ 260 の温度で押出 - プロー成形する請求項 7 または 8 に記載の単層フィルムの製造方法。

【請求項 14】

240 ~ 260 の温度でフラットシート押出成形する請求項 7 または 8 に記載の単層フィルムの製造方法。

【請求項 15】

下記 (1) および (2) の段階を有する請求項 7 または 8 に記載の単層フィルムの製造方法：

(1) 220 ~ 260 、好ましくは 240 の温度で、溶融フルオロポリマー中にナノ

50

メートル ZnO をカレンダ混練する、

(2) 得られたブレンド物を 220 ~ 230 の温度でホットプレスし、最初に厚さが 150 μm のフィルムを作り、次いで、このフィルムを再プレスして厚さが 10 ~ 100 μm のフィルムにする。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、フルオロポリマーとナノメートルサイズの酸化亜鉛とから成る組成物に関するものである。

本発明はさらに、上記組成物から製造されたフィルムに関するものである。本発明フィルムは可視領域で透明で、紫外線に対して不透明であるので、太陽電池のフロントシートとして利用される。

【背景技術】

【0002】

太陽電池は 2 つの金属電極の間に挟まれた半導体材料から成り、組立体全体がフロントシートとバックシートとによって保護される。太陽電池のフロントシートは主として電池の部品を機械的攻撃から保護する必要がある。このフロントシートはさらに、紫外線照射および酸素によって引き起こされる老化による影響を防止しなければならない。太陽光ができるだけ効率よく使用するために、太陽電池のフロントシートは一定のスペクトラル領域、例えば結晶シリコンをベースにした電池の場合、400 ~ 1100 nm の領域で高い透過率を有する。

【0003】

太陽電池を安価で、高い機械的強度を有する広く普及した材料であるガラスのフロントシートを用いて製造することは周知である。しかし、ガラスで作られたフロントシートにはいくつかの欠点がある。すなわち、400 ~ 1100 nm の領域での光透過率の上限が 92 % であり、重量が重く、衝撃強度が低いため輸送中、設置中および太陽電池の使用中に細心の注意を払う必要がある。

【0004】

これらの欠点の一部はフロントシートをプラスチックで作ることで克服される。すなわち、ガラスより高い透過率を有し、ガラスより軽く、十分な衝撃強度を有するプラスチックが存在する。すなわち、フルオロポリマー、特に PVDF (ニフッ化ビニリデン VDF のポリマー) は一般に耐候性、耐紫外線性、耐可視光性、耐薬品性に優れ、物品や材料の保護用フィルムを製造するのに用いられている。このフィルムは厳しい天候条件 (雨、低温、熱) に曝される屋外用途の場合または成形操作が高温 (> 130) で行われる場合に優れた耐熱性を示す。

【0005】

太陽電池のフロントシートとしてフルオロポリマー (エチレンとテトラフルオロエチレンとのコポリマー、ETFE; PVDF; エチレンとプロピレンとのコポリマー、FEP 等) をベースにした単層フィルムが複数の会社 (例えばデュポン社、旭硝子、Saint-Gobain社およびRowland Technologies社) から既に市販されている。

【0006】

これらのポリマーフィルムを紫外線による損傷から保護するために、一般には有機の紫外線吸収剤および / または無機の充填剤が混和される。フルオロポリマー、例えばフッ化ビニリデンのポリマーまたはコポリマーに無機充填剤、例えば TiO₂、SiO₂、CaO、MgO、CaCO₃、Al₂O₃ およびその他の無機充填剤をさらに添加する。しかし、これらの充填剤を分散するために高温溶融状態で混練すると HF (フッ化水素) が生成し、深刻な損傷が生じことがある。例えば PVDF でこれらの充填剤を用いる一つの手段はこれら無機充填剤をアクリルのマスターバッチを用いて導入することである。その場合には無機充填剤をメチルメタクリレートポリマーまたはコポリマー (PMMA) 中に分散した後、マスターバッチを溶融状態の PVDF と混練する。しかし、PMMA が存在する

10

20

30

40

50

ことによって問題が生じる。例えば、得られるフィルムの温度に対する寸法安定性が制限され、純粋な P V D F に比べて熱安定性が低下し、電池組み立て時にアクリル臭が生じ、紫外線安定性が低い。フルオロポリマー／アクリルポリマー／無機充填剤の三成分組成物を含むフィルムは例えば特許文献 1 (国際特許第 W O 2 0 0 9 / 1 0 1 3 4 3 号公報) に記載されている。

【 0 0 0 7 】

有機紫外線吸収剤は紫外線を吸収、散乱する不活性材料であるが、その使用はその欠点 (スペクトル範囲が制限され、老化分解し、マイグレーションとそれに伴う浸出現象) のために制限される。例えば、本出願人の特許文献 2 (欧州特許出願第 1 , 3 8 2 , 6 4 0 号公報) では紫外線吸収剤の含有率を制限する一つの解決策が提案されている。この特許文献 2 には可視光に対して透明で、紫外線に対して不透明なフィルムが記載されている。このフィルムは 2 層から成り、その一方は P V D F 、 P M M A 、アクリルエラストマーおよび紫外線吸収剤を含むフィルムである。その実施例 1 ~ 5 に記載の結果から、 1 5 μ m の厚さのフィルムを 7 日間オープン内に維持したときに浸出は全く観察されないことがわかる。しかし、太陽電池の場合のように長期間使用するフィルムの製造には紫外線吸収剤の含有率を制限することは適当なことでは無いと思われる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 8 】

【特許文献 1 】国際特許第 W O 2 0 0 9 / 1 0 1 3 4 3 号公報

20

【特許文献 2 】欧州特許出願第 1 , 3 8 2 , 6 4 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

従って、可視領域で透明で、紫外線に対して不透明で、機械強度および耐老化性に優れたフィルムを製造できる、アクリルおよび有機紫外線吸収剤を含まない組成物が得られるのが望ましい。

【 0 0 1 0 】

本発明者の研究によって、アクリルのような他の成分を添加せずに、フルオロポリマーとこのフルオロポリマー中に良く分散された無機充填剤とをベースにした組成物から上記特性を有するフィルムが製造でき、しかも、フルオロポリマーに対する損傷を防止できるということがわかった。

30

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 1 】

本発明第 1 の観点からの対象は、組成物中に充填剤が 0 . 1 ~ 1 0 % 、好ましくは 0 . 5 ~ 6 % の重量比率で存在する組成物において、フルオロポリマーと酸化亜鉛 (Z n O) とから成るポリマー組成物にある。

【 0 0 1 2 】

フルオロポリマーは二フッ化ビニリデンのホモポリマーまたはビニリデンと少なくとも一種の他のフルオロモノマーとのコポリマーであるのが有利である。

40

上記組成物に混和される Z n O 粒子は粒径が 2 5 ~ 4 0 n m 、好ましくは 3 0 ~ 3 5 n m であることを特徴とする。この特定のナノメートルサイズにすることによって、コンパウンドィング段階および成形段階でポリマー体が溶融状態にあるときに、ポリマーに損傷を引き起こさずに、ポリマー中に粒子を十分に分散させることができる。 Z n O 粒子の表面は表面処理して化学的に不活性にするのが有利であり、それによってフルオロポリマーとの相溶性が高まり、均一で、経時的に安定な懸濁液が得られる。さらに、本発明組成物はアクリルポリマーを含まないので、成形中に不快臭が生成する危険はない。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 2 の観点からの対象は、上記組成物から得られる単層フィルムにある。このフィルムは紫外線に対して不透明で、可視領域で透明で、長期安定性を示す。これらの特

50

性は太陽電池のフロントシートとしての使用に特に望ましいが、本発明のフィルムは太陽電池内のバックシートとしての使用にも適している。

【0014】

本発明の別の対象は、上記充填剤をフルオロポリマーに溶融混和する段階を含む、上記組成物の製造方法にある。

本発明のさらに別の対象は、一変形例として300kg/時の流量で押出-成形段階を含むか、別の一変形例としてフラットシート押出成形段階を含む、いずれの操作も220~240℃の温度で操作される本発明フィルムの製造方法にある。

本発明の利点は添付図面を参照した以下の説明からより良く理解できよう。

【図面の簡単な説明】

10

【0015】

【図1】本発明フィルムの340nmでの吸光度の変化を組成物中のZnOの重量濃度の関数として示すグラフ。

【図2】本発明フィルムの450nmでの透過率の変化を組成物中のZnOの重量濃度の関数として示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0016】

可視領域内で透明で、紫外線に対して不透明であるフルオロポリマーをベースにした公知フィルムの改良を目的とした本出願人の研究から、他の成分、例えば有機紫外線吸収剤やアクリルポリマーの非存在下で、この組成物から製造したフィルムに、コンパウンディング段階および成形段階でフルオロポリマーに損傷を与えるか否かに關係なく、可視領域で透明で紫外線に対して不透明という特性を与える、特定のナノメートルサイズのZnO粒子を分散状態で無機充填剤として含むフルオロポリマーをベースにした組成物が開発された。

20

【0017】

本発明の第1の対象は、充填剤は上記組成物中で0.1~10%、好ましくは0.5~6%の重量比率で存在する、フルオロポリマーと酸化亜鉛とから成るポリマー組成物において、下記(1)~(4)とを特徴とする組成物にある：

(1) フルオロポリマーが二フッ化ビニリデンのホモポリマーまたは二フッ化ビニリデンと少なくとも一種の他のフルオロモノマーとのコポリマーであり、

30

(2) ZnO粒子は粒径が25~40nm、好ましくは30~35nmであり、

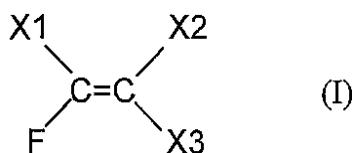
(3) ZnO粒子は表面処理を有し、それによってZnO粒子は化学的に不活性になり、

(4) 上記組成物はアクリルポリマーを含まない。

【0018】

本発明組成物に関するフルオロポリマーは一種以上の下記の式(I)のモノマーの重合によって製造される：

【化1】



40

【0019】

(ここで、

X1はHまたはFを表し、

X2およびX3はH、F、Cl、式 $C_nF_mH_p-$ のフルオロアルキル基またはフルオロアルコキシ基 $C_nF_mH_pO-$ を表し、nは1~10の整数、mは1~(2n+1)の整数であり、pは2n+1-mに等しい)

【0020】

モノマーの例としてはヘキサフルオロプロピレン(HFP)、テトラフルオロエチレン(TFE)

50

FE)、フッ化ビニリデン(VDF、式 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ペルフルオロアルキルビニルエーテル、例えば $\text{CF}_3-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ または $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{CF}=\text{CF}_2$ 、1-ヒドロペンタフルオロプロペン、2-ヒドロペンタフルオロプロペン、ジクロロジフルオロエチレン、トリフルオロエチレン(VF3)、1,1-ジクロロフルオロエチレンおよびこれらの混合物またはフッ素を含むジオレフィン、例えばペルフルオロジアリルエーテルおよびペルフルオロ-1,3-ブタジエンのようなジオレフィンが挙げられる。

【0021】

フルオロボリマーはVDFのホモポリマーまたはコポリマーであるのが好ましい。VDFと共に重合可能なフルオロコモノマーは例えば下記の中から選択するのが有利である:フッ化ビニル、トリフルオロエチレン(VF3)；クロロトリフルオロエチレン(CTFE)；1,2-ジフルオロエチレン；テトラフルオロエチレン(TFE)；ヘキサフルオロプロピレン(HFP)；ペルフルオロ(メチルビニルエーテル)(PMVE)、ペルフルオロ(エチルビニル)エーテル(PEVE)およびペルフルオロ(プロピルビニル)エーテル(PPVE)等のペルフルオロ(アルキルビニル)エーテル；ペルフルオロ(1,3-ジオキソール)；ペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PDD)およびこれらの混合物。

10

【0022】

フルオロコモノマーはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、トリフルオロエチレン(VF3)およびテトラフルオロエチレン(TFE)およびこれらの混合物から選択するのが好ましい。

20

HFPはVDFと良く共重合し、優れた熱機械的特性を与えるので、コモノマーはHFPであるのが有利である。コポリマーはVDFとHFPのみを含むのが好ましい。

【0023】

フルオロボリマーはVDF(PVDF)のホモポリマーまたはVDF/HFPのようなVDFのコポリマーであるのが好ましい。このコポリマーは少なくとも50重量%、有利には少なくとも75重量%、好ましくは少なくとも90重量%のVDFを含むのが好ましい。一例としては75%以上のVDFを含み、残部はHFPである下記のVDFのホモポリマーまたはコポリマーが挙げられる:アルケマの製品であるカイナー(Kynar、登録商標)710またはカイナー(Kynar、登録商標)720またはカイナー(Kynar、登録商標)740、カイナーフレックス(Kynarflex、登録商標)2850およびカイナーフレックス(Kynarflex、登録商標)3120。

30

【0024】

VDFのホモポリマーまたはコポリマーは粘度が100Pa.s～3000Pa.sの範囲であるのが有利である。粘度は細管レオメーターを用いて100s⁻¹の剪断勾配で230°で測定する。この種のポリマーは押出し成形に特に適している。細管レオメーターを用いて100s⁻¹の剪断勾配で230°で測定したこのポリマーの粘度は500Pa.s～2900Pa.sの範囲であるのが好ましい。

【0025】

本発明組成物に関する酸化亜鉛は紫外線領域(185～400nm)で不透明化する機能を有し、サンスクリーン剤の役目をするので、本発明の組成物から製造されたフィルムは紫外線に対して不透明な、主として紫外線を散乱/反射することによって不透明なフィルムである。

40

【0026】

充填剤の粒径は25～40nm、好ましくは30～35nm(両限界値を含む)である。組成物中の無機充填剤の重量含有率は0.1～10%、有利には0.5～6%(両限界値を含む)である。この含有率および小さい粒径によって、本発明の組成物から製造されたフィルムに可視領域(400～700nm)で透明という優れた特性が保証されている。

【0027】

本発明組成物では、ZnO粒子はこの粒子をフルオロポリマーに対して化学的に不活性にする表面処理されているのが有利である。それによってコンパウンディング段階および

50

成形段階でのフルオロポリマー、特にP V D Fに対する損傷を防止できる。本発明では、Z n O粒子の「表面処理」とはZ n O粒子の表面を改質し、Z n O粒子の表面をフルオロポリマーに対して化学的に不活性にする化学的または物理的操作を意味する。これによってフルオロポリマーの黄変を防止できる。

【0028】

本発明の一実施例では、Z n O粒子をシリコンベースの化合物、例えばシランまたはシランベースの化合物で被覆する。このタイプの例はUmicoreから商品名Zano（登録商標）20で市販のシリーズのZ n O粉末である。

好みの一実施例では、P V D Fと粒径が30～35nmのZ n O粒子とから成り、この充填剤の重量含有率は0.5～6%である。

10

【0029】

本発明組成物は、上記ナノメートル充填剤をアクリルポリマーの非存在下で直接フルオロポリマーに溶融混和する段階を含む方法で調製できる。この調製方法によってナノメートルZ n O粒子の良好な分散を確実にし、この組成物から製造したフィルムに、可視領域での良好な透明性を維持しながら紫外線に対する十分な不透明性が与えられる。組成物中にアクリルポリマーが存在しないことによって、成形中のアクリル臭がなくなり、この組成物から製造したフィルムはP M M Aを含まないP V D Fの長期紫外線安定性、悪天候に対する安定性（耐候性）、耐薬品性、特定溶剤に対する耐薬品性および温度安定性といった優れた特性が保証される。

【0030】

本発明の別の観点からの対象は、上記組成物から製造される単層フィルムにある。このフィルムは紫外線に対して不透明で、可視領域で透明で、太陽電池パネルの製造で用いる温度でフロントシートまたはバックシートの寸法安定性に優れるといった特性を維持する。さらに、本発明フィルムは長期安定性を有する。また、水および酸素に対するバリヤ特性を得るために酸化珪素または酸化アルミニウムの層で被覆できる。

20

【0031】

本発明フィルムは下記の特性を示す：

(1) 厚さ = 10～100μm、有利には15～90μm、好みは20～80μm（両限界値を含む）、

(2) 密度 = 1.79～1.86g/cm³（両限界値を含む）、

30

(3) 単位面積当たりの重量 = 17.9～18.6g/m²（両限界値を含む）、

(4) 破断点伸び(%)：

縦方向：50～500%、

横方向：50～500%、

(5) 引張強度(MPa)：

縦方向：30～70MPa、

横方向：20～60MPa、

(6) 150のオーブンに30分間通した後の寸法変化(%)：

縦方向：<1%、

横方向：<1%。

40

【0032】

本発明フィルムはアクリル臭を示さない。

本発明フィルムは、第1実施例では240～260の温度での管状（バブル）押出ブロー成形（インフレーションフィルム）によって製造する。この方法では熱可塑性ポリマーを環状ダイに通して一般に下から上に共押出する。押出物は延伸装置によって縦方向に通常はロールの形で延伸し、それと同時にダイと延伸装置と管壁との間に閉じ込められた一定容量の空気で膨張させる。この膨張管を一般にダイ出口で送風リングによって冷却する。

【0033】

別の実施例では、240～260の温度でポリマーをフラットシート押出成形（押出

50

キャスト)してフィルムを製造する。この方法では、溶融プラスチックをフラットダイに導入し、出口で材料を冷却ロール上で冷却し、延伸して所望の厚さを得る。ラインの最後にフィルムを巻き取る。平らなフィルムを押出整形することで優れた光学的および寸法的特性を得ることができる。

【0034】

フィルム製造に用いる組成物中に存在する無機充填剤の粒径が小さく、その充填剤の種類が限定されることによって組成物中に存在するフルオロポリマーに対して損傷を引き起こさずに240～260の温度で押出法によってフィルムを得ることができ、有利である。それによってポリマーの特定の特性すなわち優れた耐候性、耐紫外線および耐酸化性をそのまま保持できる。

10

【0035】

本発明の別の実施例では、フィルムが下記の段階に従って製造される：

- (1) 220～260、好ましくは240の温度で、溶融フルオロポリマー中にナノメートルZnOをカレンダ混練する、
- (2) このブレンド物を(220～230の温度で)ホットプレスし、最初に厚さが厚い(例えば150μmの厚さの)フィルムを作り、次いで、このフィルムを再プレスし、各種厚さの、例えば厚さが20～80μmの最初より薄いフィルムにする。

【0036】

本発明の別の観点からの対象は、太陽電池パネルのフロントシートの製造での本発明フィルムの使用にある。本発明フィルムの利点は以下の通り：

20

- (1) ナノフィラーによるPVDF中の「永久的」な可視透明性および紫外線不透明性、すなわち、有機紫外線吸収剤とは異なり、消費されることなく、マイグレーションや浸出もなく、従って、長期間性能が維持される、
- (2) 透明性、耐薬品性、耐溶剤性、温度安定性および長期紫外線保護を組み合わせた単層フィルムを可能にする。

【0037】

本発明の別の観点による対象は、太陽電池パネルでのバックシートの製造での本発明フィルムの使用にある。そのための一実施例では、最初に、本発明のフィルムの両面にコロナ表面処理をする。続いて、このフィルムの各面に予め接着剤が塗布されたPETシートを熱積層する。こうして得られた積層体の面の一方をEVA型のフィルムに押圧し、積層体の他方の面を清浄したガラスシートに接着接合する。この積層構造体は太陽電池のバックシートとして使用できる。さらに、バックシートを最終的に不透明するか透明するかに応じてPETをTiO₂で着色したり、無着色にすることができる。

30

本発明の上記以外の特徴および利点は以下の実施例からより良く理解できよう。

【実施例】

【0038】

シリーズ1：

カレンダで混練操作した後にフィルムをプレス

ブレンド物S1-A、C、D、Eを、1～6%の「表面処理済みナノメートルZnO」(Zano20)を溶融カイナー740中に導入して、240の二本のカレンダで調製する。ブレンド物S1-Bは下記のようにして得る：20%の「表面処理済みナノメートルZnO」(Zano20)をカイナー740中に含むマスターバッチを同じ条件下に調製し、このマスターバッチをカイナー740を用いて5%濃度に希釈し、ブレンド物S1-Aと同じ最終組成が得られるようにする。冷却後、これらのブレンド物は全て白く見え、気泡を含まない。

40

ここで用いるカイナー740はPVDFホモポリマーである。

【0039】

次いで、これらのブレンド物を220～230でプレスして厚さが150μmのフィルムにする。次いで、再プレスして約50～75μmのより薄いフィルムにする。ブレンド物S1-FおよびS1-GはそれぞれS1-AおよびS1-Bと同じ手順に従って調製

50

したが、「表面処理をしていないナノメートルZnO」を用い且つ温度を200に下げた。これらの2つのブレンド物および中間マスターバッチは、カイナー740の分解の開始を示す目に見える兆候すなわち、黄色/褐色の着色、さらにはマスターバッチの顕著な褐色着色と微細気泡の存在を示す。これらの特徴は、混練温度を200に下げたにもかかわらず、「表面処理をしていないナノメートルZnO」に起因するカイナー740の分解の開始を示す。

従って、これらのブレンド物にはプレスも光学的特性の分析もしない。

【0040】

光学的測定：

上記フィルムの吸光度および透過率を、積分球を備えたVarian社のCary 300分光光度計(角度8°)で測定した。積分球の入口にフィルム保持器を取り付け、サンプル反射口にはSpectralonを配置する。ベースラインを空のフィルム保持器で記録する。フィルムの紫外スペクトルを下記のパラメータによって得る：

- (1) モジュールスペクトル
- (2) 範囲：200～800 nm
- (3) 速度：12 nm/分
- (4) ランプの交換：350 nm
- (5) モード：透過
- (6) SBW：2.0 nm

【0041】

340 nm(ナノメートルZnOとのブレンド物に対する紫外領域の最小吸光度に対応する波長)での吸光度値を比較した。比較を容易にするためと、吸光度が厚さに対して直線的に変化するので、測定された吸光度値を厚さに関する3の法則によって50 μmの理論フィルム厚さに対して補正した。透過率の比較は全てのブレンド物で450 nmで行う。結果は【表1】および添付の【図1】および【図2】に示してある。

【0042】

【表1】

| シリーズ1: カレンダで混練操作した後にプレスする | | | | | |
|---------------------------|----------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------|
| 実施例 | ナノメートルZnOの表面処理 | ナノメートルZnO % | フィルムの厚さ(μm) | 吸光度(340 nm, 50 μm)-シリーズ1 | 透過率%(450 nm)-シリーズ1 |
| S1-A | あり | 1 | 60 | 0.73 | 84.3 |
| S1-B | あり | 1 | 61 | 0.85 | 85.9 |
| S1-C | あり | 2 | 73 | 1.37 | 76.8 |
| S1-D | あり | 3 | 74 | 2.09 | 63.7 |
| S1-E | あり | 6 | 47 | 3.83 | 58.5 |
| S1-F | なし | 1 | | 分解の開始 | |
| S1-G | なし | 1 | | 分解の開始 | |

【0043】

シリーズ2：

押出機で混練操作した後にフィルムを押出す

7.5%の「表面処理済みナノメートルZnO」(Zano20)をカイナー1000HD(PVDFホモポリマー)中に含むマスターバッチを下記条件下で、共回転二軸押出機(直径27 mm、L/D = 44)で調製した：原料は溶融領域へ供給、設定温度230、スクリュー速度250回転/分、流量20 kg/時。白色で平滑なロッドが得られ、これを続いてペレット化する。顆粒は中心に収縮ボイドを示すことがあるが、微細分解気泡は含まない。

このマスターバッチを続いて、カイナー1000HDまたはカイナーフレックス3120-50に顆粒ドライブレンディングで混和し、それぞれブレンド物S2-A(カイナー1000HD)およ

10

20

30

40

50

び S 2 - B ~ S 2 - F (カイナーフレックス3120-50)を作る。マスター バッチの混和度によって、[表2]に示すように、最終ブレンド物中の「表面処理済みナノメートルZnO」(Zano20)の濃度が定義される。カイナーフレックス3120-50はVDF-HFPコポリマーである。

次いで、これらのブレンド物の顆粒を管状インフレーションフィルム一軸押出機(スクリュー径30nm、L/D=25、ダイ径50mm、ギャップ1.2mm)で下記条件下に押し出す:温度250°C、延伸速度5.4m/min、BUR 2.55。

【0044】

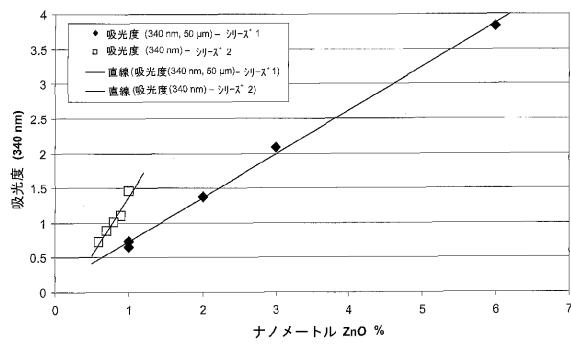
得られたフィルムは厚さが約50μmで、吸光度および透過率を上記シリーズ1のブレンド物と同じ方法で分析した。吸光度値は読み取り値であり、シリーズ1とは違って50μmの理論厚さに対して補正していない。結果は[表2]および添付の[図1]および[図2]に示してある。

【0045】

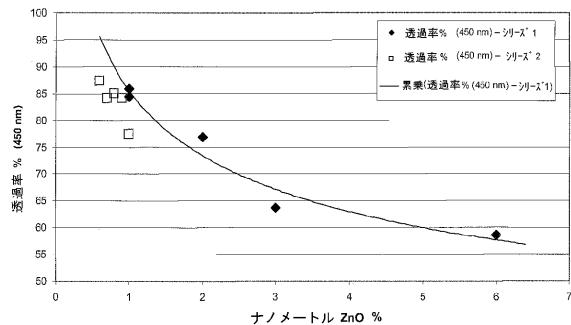
【表2】

| シリーズ2: 押出機で混練操作した後にフィルムを押し出す | | | | | |
|------------------------------|----------------|-------------|------------|-------------------|--------------------|
| 実施例 | ナノメートルZnOの表面処理 | ナノメートルZnO % | カイナーマトリックス | 吸光度(340 nm)-シリーズ2 | 透過率%(450 nm)-シリーズ2 |
| S2-A | あり | 1 | 1000HD | 1.34 | 72.2 |
| S2-B | あり | 1 | 3120-50 | 1.46 | 77.4 |
| S2-C | あり | 0.9 | 3120-50 | 1.1 | 84 |
| S2-D | あり | 0.8 | 3120-50 | 1.01 | 86 |
| S2-E | あり | 0.7 | 3120-50 | 0.88 | 84 |
| S2-F | あり | 0.6 | 3120-50 | 0.72 | 87.3 |

【図1】



【図2】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051652

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C08J5/22 C08K3/22 H01L31/00 ADD. | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|---|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|--|-----|--|
| 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) C08K C08L C09D C08J | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Category*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">DE 10 2005 021089 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 7 December 2006 (2006-12-07) claims 1-3,10,19,20; examples 1-5,7</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-8, 12-15 9-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">DE 10 2005 021088 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 16 November 2006 (2006-11-16) claims 1-3,9,10,15,19,20; examples 1-3,7</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-8, 12-15 9-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;">X</td> <td style="text-align: left; padding: 2px;">DE 10 2005 021087 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 9 November 2006 (2006-11-09) claims 1-3,13-16,21,25,26; examples 1,4</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-8, 12-15 9-11</td> </tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">-/-</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;"></td> </tr> </tbody> </table> | | Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | X | DE 10 2005 021089 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 7 December 2006 (2006-12-07) claims 1-3,10,19,20; examples 1-5,7 | 1-8, 12-15 9-11 | X | DE 10 2005 021088 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 16 November 2006 (2006-11-16) claims 1-3,9,10,15,19,20; examples 1-3,7 | 1-8, 12-15 9-11 | X | DE 10 2005 021087 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 9 November 2006 (2006-11-09) claims 1-3,13-16,21,25,26; examples 1,4 | 1-8, 12-15 9-11 | | -/- | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. | | | | | | | | | | | | | | |
| X | DE 10 2005 021089 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 7 December 2006 (2006-12-07) claims 1-3,10,19,20; examples 1-5,7 | 1-8, 12-15 9-11 | | | | | | | | | | | | | | |
| X | DE 10 2005 021088 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 16 November 2006 (2006-11-16) claims 1-3,9,10,15,19,20; examples 1-3,7 | 1-8, 12-15 9-11 | | | | | | | | | | | | | | |
| X | DE 10 2005 021087 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 9 November 2006 (2006-11-09) claims 1-3,13-16,21,25,26; examples 1,4 | 1-8, 12-15 9-11 | | | | | | | | | | | | | | |
| | -/- | | | | | | | | | | | | | | | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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) "D" 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 | Date of mailing of the international search report | | | | | | | | | | | | | | | |
| 13 January 2011 | 20/01/2011 | | | | | | | | | | | | | | | |
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Baekelmans, Didier | | | | | | | | | | | | | | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

| |
|------------------------------|
| International application No |
| PCT/FR2010/051652 |

C(continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | DATABASE WPI Week 199534 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-261415 XP002559642, & JP 7 165985 A (CHISSO CORP) 27 June 1995 (1995-06-27) * abstract | 1-15 |
| A | WO 2009/067422 A (ARKEMA INC [US]; O'BRIEN GREGORY S [US]; GE JIAXIN JASON [US]) 28 May 2009 (2009-05-28) claims 1,9,10; example 4 | 1-15 |
| A | US 2003/051751 A1 (YAMADA HIROSHI [JP] ET AL) 20 March 2003 (2003-03-20) the whole document | 1-15 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2006)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2010/051652

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|----------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| DE 102005021089 A1 | 07-12-2006 | NONE | |
| DE 102005021088 A1 | 16-11-2006 | NONE | |
| DE 102005021087 A1 | 09-11-2006 | NONE | |
| JP 7165985 A | 27-06-1995 | NONE | |
| WO 2009067422 A | 28-05-2009 | CN 101868910 A EP 2220756 A1 US 2010258162 A1 | 20-10-2010 25-08-2010 14-10-2010 |
| US 2003051751 A1 | 20-03-2003 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051652

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. C08J5/22 C08K3/22 H01L31/00
ADD.

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
C08K C08L C09D C08J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| X | DE 10 2005 021089 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 7 décembre 2006 (2006-12-07) revendications 1-3,10,19,20; exemples 1-5,7 | 1-8, 12-15 9-11 |
| X | DE 10 2005 021088 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 16 novembre 2006 (2006-11-16) revendications 1-3,9,10,15,19,20; exemples 1-3,7 | 1-8, 12-15 9-11 |
| X | DE 10 2005 021087 A1 (REHAU AG & CO [DE]) 9 novembre 2006 (2006-11-09) revendications 1-3,13-16,21,25,26; exemples 1,4 | 1-8, 12-15 9-11 |
| | | -/- |

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou être utilisé pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou à tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

& document qui fait partie de la même famille de brevets

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
| Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 13 janvier 2011 | Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20/01/2011 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5816 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Fonctionnaire autorisé Baekelmans, Didier |

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (avril 2005)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°
PCT/FR2010/051652

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie* | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| A | DATABASE WPI Week 199534 Thomson Scientific, London, GB; AN 1995-261415 XP002559642, & JP 7 165985 A (CHISSO CORP) 27 juin 1995 (1995-06-27) * abrégé | 1-15 |
| A | WO 2009/067422 A (ARKEMA INC [US]; O'BRIEN GREGORY S [US]; GE JIAXIN JASON [US]) 28 mai 2009 (2009-05-28) revendications 1,9,10; exemple 4 | 1-15 |
| A | US 2003/051751 A1 (YAMADA HIROSHI [JP] ET AL) 20 mars 2003 (2003-03-20) le document en entier | 1-15 |

Formulaire PCT/SA/210 (suite de la deuxième feuille) (avril 2006)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2010/051652

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|-------------------------------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| DE 102005021089 A1 | 07-12-2006 | AUCUN | |
| DE 102005021088 A1 | 16-11-2006 | AUCUN | |
| DE 102005021087 A1 | 09-11-2006 | AUCUN | |
| JP 7165985 A | 27-06-1995 | AUCUN | |
| WO 2009067422 A | 28-05-2009 | CN 101868910 A EP 2220756 A1 US 2010258162 A1 | 20-10-2010 25-08-2010 14-10-2010 |
| US 2003051751 A1 | 20-03-2003 | AUCUN | |

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,S,E,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,RO,RS,RU,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

(72)発明者 ドゥヴォ , ニコラ

フランス国 69003 リヨン リュ ドゥ ラ ピュイール 2

(72)発明者 トリバリエ , カリース

フランス国 44750 カンボン カモント(番地なし)

(72)発明者 ビゼ , ステファン

フランス国 27470 セルキニ アレ モビュイソン 17

(72)発明者 ゴドフロワ , フレデリック

フランス国 76480 ジュミエージュ ルウト デュ アラジュ 1105

F ターム(参考) 4F208 AA16 LA01 LB01 LW23 MA05 MC03 MG22 MW23

4J002 BD121 BD131 BD141 BD151 BD161 DE106 FB096 FD016 GQ00

5F151 BA18 JA03 JA05