

(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 4 月 17 日(17.04.2014)



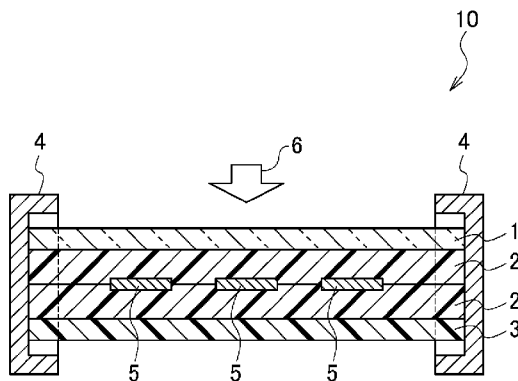
(10) 国際公開番号
WO 2014/057933 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/16 (2006.01) *C08L 51/04* (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/077338
- (22) 国際出願日: 2013 年 10 月 8 日(08.10.2013)
- (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 2012-225025 2012 年 10 月 10 日(10.10.2012) 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: 隅野 辰則(SUMINO Tatsunori); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 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 2 4 5 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 2 4 5 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫, 外(WATANABE Kaoru et al.); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 2 0 番 2 9 号 サクセス泉岳寺ビル 3 階薫風国際特許事務所 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,

[続葉有]

(54) Title: VINYLIDENE FLUORIDE RESIN COMPOSITION, RESIN FILM, SOLAR CELL BACKSHEET, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: フッ化ビニリデン系樹脂組成物、樹脂フィルム、太陽電池用バックシート及び太陽電池モジュール



(57) Abstract: Provided are a vinylidene fluoride resin composition that scarcely develops problems such as discoloration and the like in a long-term UV (ultraviolet) resistance test under conditions of high temperature and high humidity even if containing methacrylic acid ester resin, a resin film, a solar cell backsheet, and a solar cell module. The aromatic component content of the methacrylic acid ester resin is restricted to less than 2 mass% in a vinylidene fluoride resin composition containing at least vinylidene fluoride resin and methacrylic acid ester resin containing core-shell particles. This vinylidene fluoride resin composition is then made into a film, and a 10-200 μm thick vinylidene fluoride resin film is produced. This vinylidene fluoride resin film and a polyethylene terephthalate film or another such electrical insulating resin film are also laminated to produce a solar cell backsheet.

(57) 要約: メタクリル酸エステル樹脂を含有していても、高温高湿の条件下での長期間耐UV（紫外線）性試験において変色などの問題が発生しにくいフッ化ビニリデン系樹脂組成物、樹脂フィルム、太陽電池用バックシート及び太陽電池モジュールを提供する。フッ化ビニリデン樹脂と、コアシェル粒子を含有するメタクリル酸エステル樹脂とを少なくとも含有するフッ化ビニリデン系樹脂組成物において、メタクリル酸エステル樹脂の芳香族成分含有量を2質量%未満に規制する。そして、このフッ化ビニリデン系樹脂組成物を製膜し、厚さが10～200 μm のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムとする。また、このフッ化ビニリデン系樹脂フィルムと、ポリエチレンテレフタレート系フィルムなどの電気絶縁性樹脂フィルムとを積層して、太陽電池用バックシートとする。



WO 2014/057933 A1



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).

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：

フッ化ビニリデン系樹脂組成物、樹脂フィルム、太陽電池用バックシート
及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、フッ化ビニリデン系樹脂組成物及びこの樹脂組成物を用いた樹脂フィルム、太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュールに関する。より詳しくは、太陽電池モジュールなどの耐候性が要求される用途に使用される樹脂フィルムにおける紫外線及び湿熱環境に曝された際の変色抑制技術に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化問題に対応して二酸化炭素の排出を抑制するために、各種自然エネルギーの利用が進められており、その中でも特に、太陽エネルギーを利用した太陽電池が注目を集めている。一方、太陽電池モジュールは、屋外で長期間使用されることから、耐久性に対する要求が高く、一般に、太陽電池セルをエチレン酢酸ビニル共重合体（EVA）樹脂などの熱可塑性樹脂で封止し、太陽光が照射される面はガラスで覆い、裏面はバックシートで保護した構造となっている。

[0003] この太陽電池モジュールの裏面保護用のバックシートを構成する耐候性樹脂フィルム材料としては、機械的強度、耐薬品性及び耐候性に優れていることから、フッ化ビニリデン系樹脂が注目されている。しかしながら、フッ化ビニリデン樹脂は非常に高価であり、他の材料との接着性に乏しいという特徴があることから、一般に、単独で使用されることは少なく、メタクリル酸エステル樹脂などの相溶性に優れた樹脂と混合された樹脂組成物が用いられている（例えば、特許文献1参照。）

[0004] そして、従来、このようなフッ化ビニリデン系樹脂組成物で形成された耐候性樹脂フィルムをポリエチレンテレフタレートフィルムと積層し、バック

シートとして使用した太陽電池モジュールや、無機酸化物をコーティングした透明高防湿フィルムを備える積層フィルムを使用した太陽電池モジュールが提案されている（例えば、特許文献2，3参照。）。

[0005] また、バックシートは、太陽電池セルや配線を保護することを目的として太陽電池モジュールの最下層に設けられるが、保護目的に加えて、太陽光の反射率を高め、太陽電池モジュールの発電効率を高める目的で、白色シートが用いられることがある（例えば、特許文献4，5参照。）。このような白色のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは、フッ化ビニリデン系樹脂組成物に酸化チタンなどの白色顔料を含有させて、フィルム化することにより得られる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平2-28239号公報

特許文献2：特開2002-83978号公報

特許文献3：特開2000-174296号公報

特許文献4：特開2009-71236号公報

特許文献5：特開2008-28294号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、前述した従来のフッ化ビニリデン系樹脂組成物を使用したバックシート（フッ化ビニリデン系樹脂フィルム）には、高温高湿の条件下で長期間耐UV（紫外線）性試験を行うと、黄色に変色することがあるという問題点がある。この変色の問題は、特にメタクリル酸エステル樹脂を含有しているフッ化ビニリデン系樹脂組成物で起こりやすい。

[0008] そこで、本発明は、メタクリル酸エステル樹脂を含有していても、高温高湿の条件下での長期間耐UV（紫外線）性試験において変色などの問題が発生しにくいフッ化ビニリデン系樹脂組成物、樹脂フィルム、太陽電池用バッ

クシート及び太陽電池モジュールを提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、前述した課題を解決するために、鋭意実験検討を行った結果、メタクリル酸エステル樹脂に含有される芳香族成分が、フッ化ビニリデン系樹脂組成物の耐湿熱性能及び耐UV性能に影響を及ぼしていることを見出した。メタクリル酸エステル樹脂に含有される芳香族成分としては、例えば透明性確保の目的でコアシェル粒子中に添加されているスチレン成分などが考えられる。

[0010] そこで、本発明者は、メタクリル酸エステル樹脂中の芳香族成分含有量を規制することにより、高温高湿の条件下での長期間耐UV性試験における変色を抑制できることを見出し、本発明に至った。

[0011] 即ち、本発明に係るフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、フッ化ビニリデン樹脂と、コアシェル粒子を含有するメタクリル酸エステル樹脂と、を少なくとも含有し、前記メタクリル酸エステル樹脂は、芳香族成分含有量が2質量%未満に規制されている。

このフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、前記コアシェル粒子が、非芳香族成分により形成されており、芳香族成分を含有しないものとすることができる。

また、前記コアシェル粒子の粒子径は例えば10～100nmである。

一方、樹脂成分は、フッ化ビニリデン樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸樹脂：5～50質量%であってもよい。

また、樹脂成分100質量部に対して、酸化チタンを5～30質量部配合することもできる。

[0012] 本発明に係るフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは、前述したフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなり、厚さが10～200μmのものである。

また、本発明に係る太陽電池用バックシートは、前述したフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを用いたものである。

更に、本発明に係る太陽電池モジュールは、この太陽電池用バックシート

を用いたものである。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、芳香族成分含有量を2質量%未満に規制したメタクリル酸エステル樹脂を用いているため、耐湿熱性能及び耐UV性能に優れたフッ化ビニリデン系樹脂フィルム、太陽電池用バックシート及び太陽電池モジュールを実現することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明の第4の実施形態の太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。

[図2]A及びBはメタクリル酸エステル樹脂を、Py-GC/MSにより分析した結果であり、Aはメタクリル酸エステル樹脂Aの熱分解生成物のマススペクトルであり、Bはメタクリル酸エステル樹脂Bの熱分解生成物のマススペクトルである。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるものではない。

[0016] (第1の実施形態)

先ず、本発明の第1の実施形態に係るフッ化ビニリデン系樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物ともいう。）について説明する。本実施形態の樹脂組成物は、樹脂成分として、フッ化ビニリデン樹脂とメタクリル酸エステル樹脂とを含有する。

[0017] [フッ化ビニリデン樹脂]

本実施形態の樹脂組成物に配合されるフッ化ビニリデン樹脂は、フッ化ビニリデン単量体単位を有するビニル化合物であれば、その構造などは特に限定されるものではなく、フッ化ビニリデンのホモポリマでもよく、フッ化ビニリデンと他のビニル化合物単量体の共重合体であってもよい。

[0018] また、このフッ化ビニリデンと共重合体を形成するビニル化合物としては

、例えばフッ化ビニル、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、六フッ化プロピレンなどのフッ素化されたビニル化合物や、スチレン、エチレン、ブタジエン及びプロピレンなどの公知のビニル単量体が挙げられる。

[0019] [メタクリル酸エステル樹脂]

メタクリル酸エステル樹脂は、フィルムに製膜した際に他の樹脂との接着性を高める効果がある。フッ化ビニリデン樹脂は他の素材との接着性に劣るが、メタクリル酸エステル樹脂を配合することにより、接着性を改善することができる。しかしながら、メタクリル酸エステル樹脂における芳香族成分含有量が2質量%以上であると、フッ化ビニリデン系樹脂組成物における耐湿熱性能及び耐UV性能が低下する。

[0020] そこで、本実施形態の樹脂組成物においては、コアシェル粒子を含有し、芳香族成分含有量が2質量%未満に規制されたメタクリル酸エステル樹脂を配合する。なお、耐湿熱性及び耐UV性の観点から、芳香族成分は含有しないメタクリル酸エステル樹脂を使用することが最も好ましい。

[0021] ここで、「コアシェル粒子」とは、コアとなるゴム状重合体の周囲に、ガラス状重合体からなるシェルが形成されている粒子であり、耐衝撃性の向上を目的として、メタクリル酸エステル樹脂に添加されている。そして、本実施形態の樹脂組成物に配合されるメタクリル酸エステル樹脂は、コアシェル粒子が非芳香族成分により形成されており、芳香族成分を含有しないことが好ましい。これにより、耐湿熱性能及び耐UV性能が高まり、高温高湿の条件下での長期間耐UV性試験における変色を抑制する効果が向上する。

[0022] また、コアシェル粒子の粒子径は10～100nmであることが好ましく、これにより透明性及び耐衝撃性に優れた樹脂フィルムが得られる。なお、コアシェル粒子の粒子径が大きいと、フィルムにしたときに透明性が低下することがあり、また、コアシェル粒子の粒子径が小さいと、フィルムにしたときに耐衝撃性が低下して脆くなることがある。

[0023] ここで、本実施形態の樹脂組成物に配合されるメタクリル酸エステル樹脂は、メタクリル酸エステル単量体に基づくビニル重合体であれば、その構造

などは特に限定するものではない。このメタクリル酸エステル単量体としては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル及びメタクリル酸ヘキシルなどが挙げられるが、特に、メタクリル酸メチルが好適である。また、メタクリル酸エステル単量体におけるプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基などのアルキル基は、直鎖であってもよく、枝分かれしていてもよい。

[0024] また、本実施形態の樹脂組成物に配合されるメタクリル酸エステル樹脂は、メタクリル酸エステル単量体の単独重合体や、複数のメタクリル酸エステル単量体の共重合体であってもよい。又は、メタクリル酸エステル以外の公知のビニル化合物であるエチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル及びアクリル酸などに由来する単量体単位を有してもよい。

[0025] [樹脂成分配合率]

本実施形態の樹脂組成物における樹脂成分は、前述したフッ化ビニリデン樹脂及びメタクリル酸エステル樹脂からなり、その配合比は、質量比で、フッ化ビニリデン樹脂：メタクリル酸エステル樹脂＝50：50～95：5であることが望ましい。これにより、他材料との接着性が良好で、かつ耐湿熱性及び耐UV性に優れたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを形成することが可能となる。

[0026] なお、メタクリル酸エステル樹脂の配合量が少なく、樹脂成分全質量あたりのフッ化ビニリデン樹脂量が95質量%を超えると、成形加工時に樹脂が熱分解して、黄色や褐色などに樹脂が変色し、目的とする色調のフィルムが得られないことがある。加えて、このようにフッ化ビニリデン樹脂の配合量が多いと、コスト面からも不利になる。一方、メタクリル酸エステル樹脂の配合量が多く、樹脂成分全質量あたりのフッ化ビニリデン樹脂量が50質量%未満になると、耐湿熱性能及び耐UV性能が低下し、高温高湿の条件下での長期間耐UV性試験において、変色が発生することがある。

[0027] [酸化チタン]

本実施形態の樹脂組成物には、酸化チタンを配合することもできる。フッ化ビニリデン樹脂は耐候性に優れているため、樹脂フィルム自体の耐候性は十分に確保することができるが、酸化チタンを配合することにより、太陽電池用バックシートに使用した場合に、太陽光の反射率を高め、太陽光モジュールの発電効率を向上させることができる。

[0028] ただし、酸化チタンの配合量が、樹脂成分 100 質量部あたり 5 質量部未満の場合、太陽光の反射率を高める効果が十分に得られない虞がある。また、樹脂成分 100 質量部あたり 30 質量部を超えて酸化チタンを配合すると、樹脂組成物中の分散が不均一になったり、フィルムの製膜が困難になったりする虞がある。よって、酸化チタンを配合する場合は、樹脂成分 100 質量部あたり 5 ～ 30 質量部とすることが好ましい。

[0029] 本実施形態の樹脂組成物に配合される酸化チタンとしては、塩化物法又は硫酸塩法により得られるルチル型又はアナターゼ型の結晶構造のものが好ましい。例えば、塩化物法により酸化チタンを製造する場合には、 $TiCl_4$ を酸化して TiO_2 粒子にする。また、硫酸塩法により酸化チタン (TiO_2) を製造する場合には、硫酸及びチタンを含有する鉱石を溶解し、得られた溶液を一連の工程を通して TiO_2 を生成させる。

[0030] 実用的には、耐候性劣化による着色が少ないルチル型の結晶構造の酸化チタンを使用することが望ましい。また、樹脂組成物中の分散性を高め、かつ樹脂分解作用を低減するため、最表面に無機被覆層が形成されている酸化チタンが特に好ましい。

[0031] 酸化チタンの粒子径は、沈降法により算出した平均粒子径で、0.05 ～ 2.0 μm であることが好ましい。酸化チタンの粒子径が 0.05 μm よりも小さいと、可視光の透過による透明性を示すようになり、また、酸化チタンの粒子径が 2 μm を超えると、樹脂組成物への分散性が劣化して凝集しやすくなるからである。

[0032] なお、本実施形態の樹脂組成物には、前述した酸化チタン以外に、無機顔

料として、酸化亜鉛、硫化亜鉛又は硫酸バリウムなどが配合されていてもよく、また、隠蔽性を向上させるため、酸化チタン以外の金属酸化物が配合されていてもよい。更に、本実施形態の樹脂組成物には、前述した各成分に加えて、酸化防止剤、分散剤、カップリング剤、熱安定剤、界面活性剤、帯電防止剤、防曇剤及び紫外線吸収剤などが添加されていてもよい。

[0033] 以上詳述したように、本実施形態のフッ化ビニリデン系樹脂組成物においては、メタクリル酸エステル樹脂の芳香族成分含有量を2質量%未満に規制しているため、耐湿熱性能及び耐UV性能に優れ、長期耐久性に優れたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムが得られる。

[0034] (第2の実施形態)

次に、本発明の第2の実施形態に係るフッ化ビニリデン系樹脂フィルム（以下、単に樹脂フィルムともいう。）について説明する。本実施形態の樹脂フィルムは、前述した第1の実施形態に係る樹脂組成物を製膜したものであり、その厚さは10～200 μ mである。なお、樹脂フィルムの厚さが、10 μ mの場合は機械的強度が不足することがあり、また、200 μ mを超えると製膜性が低下する。

[0035] [製造方法]

本実施形態の樹脂フィルムの製造方法は、特に限定されるものではなく、第1の実施形態の樹脂組成物を、例えば溶融押出成形などの一般的な方法で製膜することができる。各種製膜方法の中でも、押出機によりフィルム用ターダイを用いて、製膜する方法が好ましい。また、原料には、溶融混練した樹脂組成物を使用してもよいが、個々の原料を配合して、直接、単軸又は二軸の押出機に供給し、例えば150～260℃の温度でそれらを溶融して、フィルム用ターダイを通して押し出すことによって、製膜することもできる。

[0036] 本実施形態のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムは、芳香族成分含有量が2質量%未満に規制されたメタクリル酸エステル樹脂を含有するフッ化ビニリデン系樹脂組成物で形成されているため、高温高湿の条件下での長期間耐UV

V性試験を行っても、黄変しにくい太陽電池用バックシートを実現することができる。

[0037] (第3の実施形態)

次に、本発明の第3の実施形態に係る太陽電池用バックシート（以下、単にバックシートともいう。）について説明する。本実施形態のバックシートは、前述した第2の実施形態のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムと、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）系フィルムなどの電気絶縁性樹脂フィルムとを積層し、貼り合わせることで得られる。

[0038] なお、これらのフィルムの貼り合わせには、各種接着剤による接着が可能である。また、PET系フィルムなどの他の樹脂フィルムは、バックシートに、電気絶縁性、遮蔽性、水蒸気バリア性（防湿性）を付与する目的で積層されている。

[0039] 本実施形態のバックシートは、芳香族成分含有量が2質量%未満に規制されたメタクリル酸エステル樹脂を含有するフッ化ビニリデン系樹脂組成物で形成されたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを使用しているため、高温高湿の条件下での長期間耐UV（紫外線）性試験を行っても、変色しにくい。

[0040] (第4の実施形態)

次に、本発明の第4の実施形態に係る太陽電池モジュールについて説明する。図1は本実施形態の太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。図1に示すように、本実施形態の太陽電池モジュール10は、光起電力素子である太陽電池セル5がEVA系封止材2により封止されている。

[0041] そして、太陽光6が照射される面には、ガラスなどからなる透明基板1が積層され、裏面側には前述した第3の実施形態のバックシート3が積層されており、これらの周囲には、フレーム4が設けられている。なお、EVA系封止材2とバックシート3とは、100～150℃の加熱プレスにより貼り合わせることができる。

[0042] 本実施形態の太陽電池モジュール10は、バックシート3に芳香族成分含有量が2質量%未満に規制されたメタクリル酸エステル樹脂を含有するフッ

化ビニリデン系樹脂組成物で形成されたフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを使用しているため、高温高湿の条件下での長期間耐UV性試験におけるバックシート3の変色を抑制することができる。

実施例

[0043] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について説明する。本実施例においては、以下に示す方法で、実施例及び比較例のフッ化ビニリデン系樹脂フィルムを作製し、その耐湿熱性を評価した。

[0044] <原料>

(1) フッ化ビニリデン樹脂

結晶性ポリマー。融点は170℃。MFR (232℃、37.3N) は5～29g/10分。

[0045] (2) メタクリル酸エステル樹脂

A：アクリル酸ブチル (n-B A) とメタクリル酸ブチル (BMA) のゴム成分を含有するメタクリル酸エステル樹脂。コアシェル粒子の構成は、コアがn-B A及びBMA、シェルがメタクリル酸メチル。コアシェル粒子の粒径は約50nm (透過型電子顕微鏡観察)。芳香族成分含有量は0質量%。MFR (232℃、37.3N) は2.3g/10分。ビカット軟化点温度は78℃。

[0046] B：アクリル酸ブチル (n-B A) とメタクリル酸ブチル (BMA) のゴム成分に加えて、スチレンを含有するメタクリル酸エステル樹脂。コアシェル粒子の構成は、コアがn-B A、BMA及びスチレン、シェルがメタクリル酸メチル。コアシェル粒子の粒径は約150nm (透過型電子顕微鏡観察)。芳香族成分含有量は2質量%。MFR (232℃、37.3N) は7.8g/10分。ビカット軟化点温度は78℃。

[0047] C：アクリル酸ブチル (n-B A) とメタクリル酸ブチル (BMA) のゴム成分に加えて、スチレンを含有するメタクリル酸エステル樹脂。コアシェル粒子の構成は、コアがn-B A、BMA及びスチレン、シェルがメタクリル酸メチル。コアシェル粒子の粒径は約100nm (透過型電子顕微鏡観察)。

）。芳香族成分含有量は1.8質量%。MFR（232℃、37.3N）は7.8g／10分。ビカット軟化点温度は78℃。

[0048] 図2Aはメタクリル酸エステル樹脂Aの熱分解生成物のマススペクトルであり、図2Bはメタクリル酸エステル樹脂Bの熱分解生成物のマススペクトルである。これら図2A及び図2Bに示すマススペクトルは、メタクリル酸エステル樹脂A、Bを、熱分解ーガスクロマトグラフ質量分析装置（PyroGC／MS）により、熱分解温度590℃で分析した結果である。

[0049] 図2Aに示すメタクリル酸エステル樹脂Aのスペクトルでは、芳香族成分のピークは検出されなかったが、図2Bに示すメタクリル酸エステル樹脂Bのスペクトルでは、芳香族成分であるスチレンのピークが検出された。また、図示は省略しているが、メタクリル酸エステル樹脂Cについても同様の条件で分析したところ、図2Bに示すメタクリル酸エステル樹脂Bに比べて小さいものの、芳香族成分であるスチレンのピークが検出された。

[0050] （3）酸化チタン

：粒子径が約0.35μm。純チタン分が約89質量%。

[0051] <評価試料の作製方法>

（実施例1）

先ず、フッ化ビニリデン樹脂：80質量と、メタクリル酸エステル樹脂A：20質量部とを配合した混合物を、φ30mmの2軸押出機によって混練し、コンパウンドを作製した。次に、このコンパウンドをφ40mmの単軸押出機にて、押出温度250℃にてTダイを用いてフィルム成形し、厚さ20μmのフィルムを得た。

[0052] （実施例2）

配合組成を、フッ化ビニリデン樹脂：60質量部、メタクリル酸エステル樹脂A：40質量部とした以外は、前述した実施例1と同様の方法及び条件で、厚さ20μmのフィルムを得た。

[0053] （実施例3）

更に、酸化チタンを22質量部配合した以外は、前述した実施例1と同様

の方法及び条件で、厚さ20 μ mのフィルムを得た。

[0054] (実施例4)

配合組成を、フッ化ビニリデン樹脂：80質量部、メタクリル酸エステル樹脂C：20質量部とした以外は、前述した実施例1と同様の方法及び条件で、厚さ20 μ mのフィルムを得た。

[0055] (比較例1)

配合組成を、フッ化ビニリデン樹脂：80質量部、メタクリル酸エステル樹脂B：20質量部とした以外は、前述した実施例1と同様の方法及び条件で、厚さ20 μ mのフィルムを得た。

[0056] (比較例2)

配合組成を、フッ化ビニリデン樹脂：40質量部、メタクリル酸エステル樹脂B：60質量部とした以外は、前述した実施例1と同様の方法及び条件で、厚さ20 μ mのフィルムを得た。

[0057] (比較例3)

配合組成を、フッ化ビニリデン樹脂：30質量部、メタクリル酸エステル樹脂B：70質量部とした以外は、前述した比較例1と同様の方法及び条件で、厚さ20 μ mのフィルムを得た。

[0058] (比較例4)

更に、酸化チタンを45質量部配合した以外は、前述した比較例2と同様の方法及び条件で、コンパウンドを作製した。そして、このコンパウンドを ϕ 40mmの単軸押出機にて、押出温度250℃にてTダイを用いてフィルム成形しようとしたが、粘度が高く、製膜することができなかった。

[0059] <評価方法>

前述した方法で作製した実施例及び比較例の樹脂フィルムを、耐UV性評価として、JIS K7350-2に準拠し、サンシャインウェザーオメーターを用いて、キセノン照射試験を行った。また、耐湿熱性評価として、JIS C8990に準拠し、環境試験機を用いて、温度85℃ $\pm$ 2℃、相対湿度85% $\pm$ 5%の条件で、3000時間のダンプヒート試験を行った。

[0060] そして、これら耐UV性及び耐湿熱性試験の評価は、JIS K7105に準拠して色差測定を行い、得られた ΔE 値により評価した。その際、 ΔE 値が5以下であれば実用上問題ないレベルと判断した。その結果を、下記表1にまとめて示す。

[0061] [表1]

	実施例				比較例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
フッ化ビニリデン樹脂 (質量部)	80	60	80	80	80	40	30	40
メタクリル酸エステル樹脂A (質量部)	20	40	20	—	—	—	—	—
メタクリル酸エステル樹脂B (質量部)	—	—	—	—	20	60	70	60
メタクリル酸エステル樹脂C (質量部)	—	—	—	20	—	—	—	—
酸化チタン (質量部)	—	—	22	—	—	—	—	45
耐UV性評価 (ΔE)	0.7	0.9	0.5	1.0	1.4	2.1	2.2	—
耐湿熱性評価 (ΔE)	3.2	4.7	3.3	4.8	5.6	7.8	8.2	—

[0062] 上記表1に示すように、芳香族成分含有量を2質量%未満に規制したメタクリル酸エステル樹脂A又はメタクリル酸エステル樹脂Cを配合した樹脂組成物からなる実施例1～4のフィルムは、芳香族成分含有量が2質量%以上であるメタクリル酸エステル樹脂Bを配合した樹脂組成物からなる比較例1～3のフィルムに比べて、変色度が大幅に低減されていた。なお、30質量部を超えて酸化チタンを配合した比較例4の樹脂組成物は、粘度が高く、評価用のフィルムを作製することができなかったため、耐UV性及び耐湿熱性試験は実施できなかった。

[0063] 以上の結果から、本発明によれば、メタクリル酸エステル樹脂を含有していても、高温高湿の条件下での長期間耐UV（紫外線）性試験において変色などの問題が発生しにくいフッ化ビニリデン系樹脂フィルム及び太陽電池用バックシートを実現することができることが確認された。

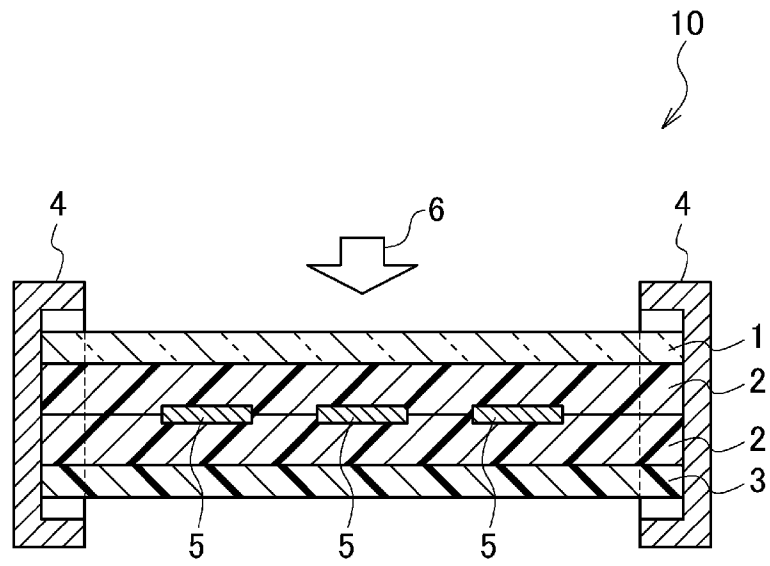
符号の説明

- [0064] 1 透明基板
2 E V A系封止材
3 バックシート
4 フレーム
5 太陽電池セル
6 太陽光
10 太陽電池モジュール

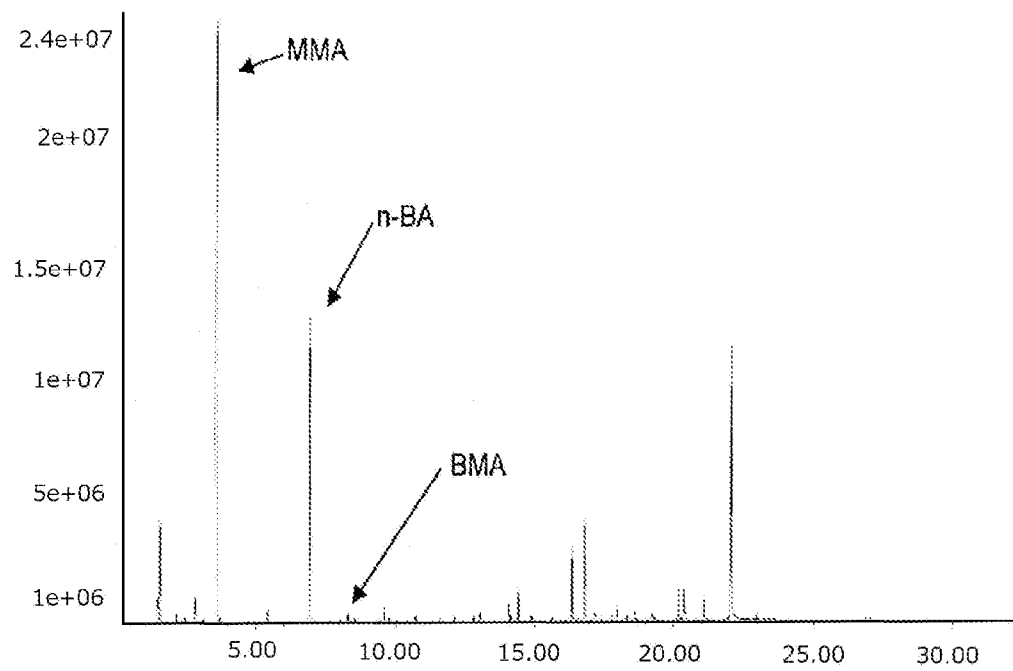
請求の範囲

- [請求項1] フッ化ビニリデン樹脂と、
 コアシェル粒子を含有するメタクリル酸エステル樹脂と、
 を少なくとも含有し、
 前記メタクリル酸エステル樹脂は、芳香族成分含有量が2質量%未満に規制されているフッ化ビニリデン系樹脂組成物。
- [請求項2] 前記コアシェル粒子は、非芳香族成分により形成されており、芳香族成分を含有しないことを特徴とする請求項1に記載のフッ化ビニリデン系樹脂組成物。
- [請求項3] 前記コアシェル粒子の粒子径が10～100nmであることを特徴とする請求項1又は2に記載のフッ化ビニリデン系樹脂組成物。
- [請求項4] 樹脂成分が、フッ化ビニリデン樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸樹脂：5～50質量%からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂組成物。
- [請求項5] 樹脂成分100質量部に対して、酸化チタンを5～30質量部含有することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン系樹脂組成物。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれか1項に記載の樹脂組成物からなり、厚さが10～200μmのフッ化ビニリデン系樹脂フィルム。
- [請求項7] 請求項6に記載の樹脂フィルムを用いた太陽電池用バックシート。
- [請求項8] 請求項7に記載のバックシートを用いた太陽電池モジュール

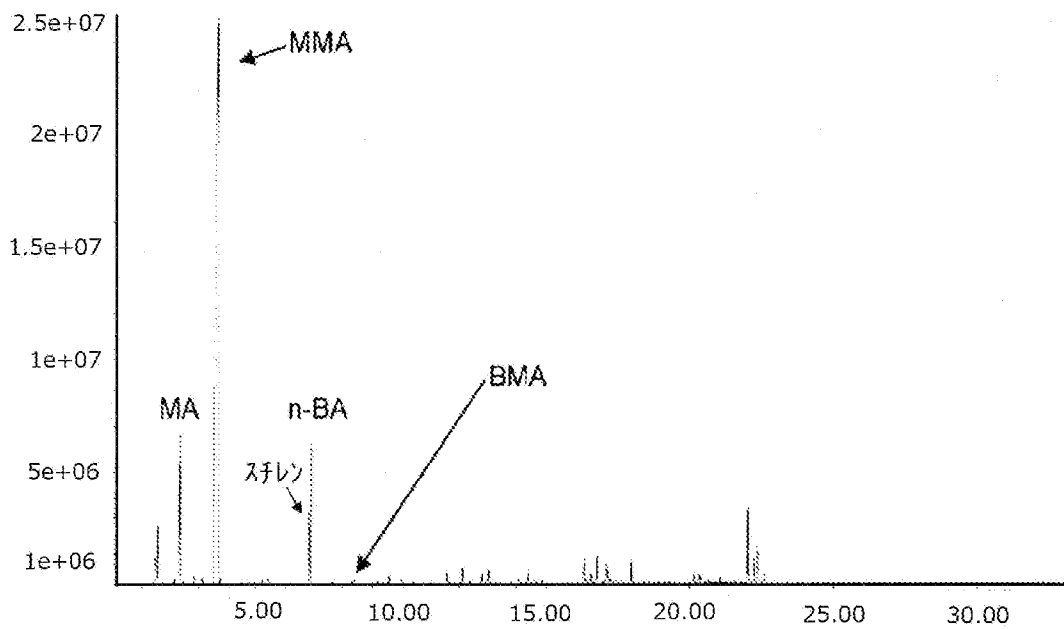
[図1]



[図2]



A



B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077338

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/16(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L27/16, C08K3/22, C08L33/10, C08L51/04, H01L31/042

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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	JP 2012-059732 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; examples (Family: none)	1-8
X	WO 2010/092942 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 August 2010 (19.08.2010), claims; examples & US 2011/0293945 A1 & EP 2397519 A1 & CN 102317371 A & KR 10-2011-0128836 A	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
29 October, 2013 (29.10.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-012689 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 24 January 2008 (24.01.2008), claims; examples (Family: none)	1-8
X	JP 2008-007709 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 January 2008 (17.01.2008), claims; examples (Family: none)	1-8
X	JP 2004-051994 A (Atofina), 19 February 2004 (19.02.2004), claims; examples & US 2004/0086721 A1 & EP 1382640 A1 & DE 60321995 D & FR 2842529 A & FR 2842530 A	1-8
X	JP 2003-506546 A (3M Innovative Properties Co.), 18 February 2003 (18.02.2003), claims; examples & US 6251521 B1 & US 2001/0019770 A1 & EP 1208138 A1 & WO 2001/010937 A1 & DE 69917815 D & DE 69917815 T & AU 2706100 A	1-8
X	WO 2010/074024 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims; examples & US 2011/0255210 A1 & CN 102265361 A	1-6
X	WO 2009/116527 A1 (Daikin Industries, Ltd.), 24 September 2009 (24.09.2009), claims; examples & US 2011/0013343 A1 & EP 2256760 A1 & CN 101978446 A & KR 10-2010-0109942 A	1-6
P, X	WO 2012/147385 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 01 November 2012 (01.11.2012), claims; examples & JP 2012-233080 A	1-8
P, X	WO 2013/008885 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; examples (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/077338

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2013-104022 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 30 May 2013 (30.05.2013), claims; examples (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. C08L27/16(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i,
H01L31/042(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L27/16, C08K3/22, C08L33/10, C08L51/04, H01L31/042

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	JP 2012-059732 A（電気化学工業株式会社）2012. 03. 22, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1 - 8
X	WO 2010/092942 A1（電気化学工業株式会社）2010. 08. 19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0293945 A1 & EP 2397519 A1 & CN 102317371 A & KR 10-2011-0128836 A	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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 1 0 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

安田 周史

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

4 J

3 4 4 5

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	JP 2008-012689 A (電気化学工業株式会社) 2008.01.24, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2008-007709 A (電気化学工業株式会社) 2008.01.17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
X	JP 2004-051994 A (アトフィナ) 2004.02.19, 特許請求の範囲、実施例 & US 2004/0086721 A1 & EP 1382640 A1 & DE 60321995 D & FR 2842529 A & FR 2842530 A	1-8
X	JP 2003-506546 A (スリーエム インベティヴ プロパティズ カンパニー) 2003.02.18, 特許請求の範囲、実施例 & US 6251521 B1 & US 2001/0019770 A1 & EP 1208138 A1 & WO 2001/010937 A1 & DE 69917815 D & DE 69917815 T & AU 2706100 A	1-8
X	WO 2010/074024 A1 (ダイキン工業株式会社) 2010.07.01, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0255210 A1 & CN 102265361 A	1-6
X	WO 2009/116527 A1 (ダイキン工業株式会社) 2009.09.24, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0013343 A1 & EP 2256760 A1 & CN 101978446 A & KR 10-2010-0109942 A	1-6
P, X	WO 2012/147385 A1 (電気化学工業株式会社) 2012.11.01, 特許請求の範囲、実施例 & JP 2012-233080 A	1-8
P, X	WO 2013/008885 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.01.17, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8
P, X	JP 2013-104022 A (電気化学工業株式会社) 2013.05.30, 特許請求の範囲、実施例 (ファミリーなし)	1-8