(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6264755号
(P6264755)
(45)発行日　平成30年1月24日(2018.1.24)　(24)登録日　平成30年1月5日(2018.1.5)

(51)Int.Cl.　F I
H01L 31/049 (2014.01)　H01L 31/04 562

請求項の数 7 (全 21 頁)

(21)出願番号　特願2013-123932(P2013-123932)
(22)出願日　平成25年6月12日(2013.6.12)
(65)公開番号　特開2014-241383(P2014-241383A)
(43)公開日　平成26年12月25日(2014.12.25)
審査請求日　平成28年4月11日(2016.4.11)

前置審査

(73)特許権者　000222118
東洋インキＳＣホールディングス株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(73)特許権者　591183153
トーヨーカラー株式会社
東京都中央区京橋二丁目２番１号
(72)発明者　増子　啓介
東京都中央区京橋二丁目７番１９号　トーヨーカラー株式会社内
(72)発明者　福原　弘一朗
東京都中央区京橋二丁目７番１９号　トーヨーカラー株式会社内
(72)発明者　佐々木　正也
東京都中央区京橋二丁目７番１９号　トーヨーカラー株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
少なくとも発電素子、封止材、および裏面保護シートを備えた太陽電池モジュールに使用する太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物であって、
平均一次粒子径０．４５～３μｍの二酸化チタン（Ａ）と、ポリエステル樹脂（Ｂ）とを含み、
前記二酸化チタン（Ａ）は、アルミ酸化物を含む金属酸化物で形成してなる第一の被覆層および有機ケイ素化合物で形成してなる第二の被覆層を備え、
前記有機ケイ素化合物は、下記一般式（１）で表されるシラン化合物およびその加水分解縮合反応物の少なくともいずれか、ジメチルポリシロキサン、またはメチルハイドロジェンポリシロキサンであり、
前記有機ケイ素化合物は、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して０．５～５重量部である、太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物。

一般式（１）　$R_n-Si-(OR')_{4-n}$
（式中、ｎは１であり、Ｒは、炭素数１０～１６のアルキル基を表し、Ｒ’は、アルキル基、アリール基、またはアシル基を表す。また、Ｒ’は同一でも相違していても良い。）
【請求項２】
前記金属酸化物が、さらにケイ素酸化物およびジルコニウム酸化物の少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項１記載の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物。

【請求項３】
前記アルミ酸化物が、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して、０．２～５重量部であることを特徴とする請求項１または２記載の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物。
【請求項４】
前記ケイ素酸化物および前記ジルコニウム酸化物が、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して、それぞれ０．１～３重量部被覆してなることを特徴とする請求項２または３に記載の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物。
【請求項５】
少なくとも発電素子、封止材、および裏面保護シートを備えた太陽電池モジュールに使用する太陽電池裏面保護シート用マスターバッチであって、
ポリエステル樹脂（Ｂ）１００重量部と、平均一次粒子径０．４５～３μｍの二酸化チタン（Ａ）５０～１６０重量部とを含み、
前記二酸化チタン（Ａ）は、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して、アルミ酸化物を含む金属酸化物で形成してなる第一の被覆層、および有機ケイ素化合物０．５～５重量部で形成してなる第二の被覆層を備え、
前記有機ケイ素化合物は、下記一般式（１）で表されるシラン化合物およびその加水分解縮合反応物の少なくともいずれか、ジメチルポリシロキサン、またはメチルハイドロジェンポリシロキサンである
ことを特徴とする太陽電池裏面保護シート用マスターバッチ。

一般式（１）　$R_n-Si-(OR')_{4-n}$
（式中、ｎは１であり、Ｒは、炭素数１０～１６のアルキル基を表し、Ｒ’は、アルキル基、アリール基、またはアシル基を表す。また、Ｒ’は同一でも相違していても良い。）
【請求項６】
請求項１～４いずれか１項に記載の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物、またはポリエステル樹脂および請求項５記載の太陽電池裏面保護シート用マスターバッチからなる組成物の成形物である太陽電池裏面保護シート。
【請求項７】
少なくとも、請求項６記載の太陽電池裏面保護シートを備えた太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、太陽光発電システムは、地球温暖化対策や、枯渇懸念のある化石燃料代替の観点から、クリーンで持続的なエネルギーシステムとして、世界中で関心が高まっており、太陽電池の市場規模は、年々拡大しつつある。また、太陽光発電システムは、昨今の原子力発電の安全性への懸念や、緊急時の自家発電等の面からも注目されている。しかし、太陽光発電システムのさらなる拡大には、発電コストの低減が最大の課題となっている。ここ数年、太陽光発電の発電コストは、技術革新により従来に比べて大幅に下がっているが、現時点の太陽光発電の発電コストは、他のエネルギーと比較して依然割高であり、太陽電池モジュールの高効率化、高耐久化などの技術革新が求められている。
現在主流の太陽光発電は、結晶シリコンやアモルファスシリコン等のシリコン系やＣｄＴｅ、ＣＩＧＳ等の化合物半導体系の太陽電池モジュールと周辺装置から構成されている。また、これらの太陽電池モジュールは、透明基板／表面封止材／発電素子／裏面封止材／裏面保護シートのように発電素子の両側から封止材で挟むスーパーストレート構造のものや、透明基板／発電素子／封止材／裏面保護シートのように、基板の表面に形成させた発

電素子を封止材と裏面保護シートで積層させたものが挙げられる。
【０００３】
裏面保護シートは、太陽電池モジュールを外界から保護するために耐光性、耐湿熱性、隣接部材との密着性等が求められる。しかし、これら特性を単一層で満足させるのは困難であるため、必要な特性を有する複数の樹脂層を使用した多層構成の裏面保護シートが用いるのが通常である。従来は、耐候性が良好なフッ素系樹脂を使用した多層裏面保護シートが主流であったが、市場のコストダウン要求により高価なフッ素系樹脂に代えて安価なポリエステル樹脂を使用したシートに置き換わりつつある。また、変換効率の向上を目的として裏面保護シートの樹脂層の一部に二酸化チタンを配合して、反射光を利用したシートが開示されている（特許文献１、２、３）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開２００７－２０８１７９号公報
【特許文献２】特開２０１１－１６５９６７号公報
【特許文献３】特開２０１１－２５８８７９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかし、ポリエステル樹脂を使用した樹脂層は、フッ素系樹脂を使用した樹脂層と比較して水分を含みやすいため接着剤のイソシアネート硬化剤が水分と反応してしまい接着剤層の硬化が不足し裏面封止シートの樹脂層間、ならびに裏面封止シートおよび封止材間で剥離が生じる場合があった。前記剥離が生じると水分が浸入し裏面保護シートの物性が低下し、太陽電池モジュール全体としての著しい機能低下が生じる問題があった。さらに、二酸化チタンに由来する水分により樹脂層が劣化することで裏面保護シートの物性が低下する問題もあった。
【０００６】
本発明は、太陽電池モジュールの波長変換効率が良好で、樹脂層の経時劣化の抑制が可能であり、長期間使用した場合、接着剤層に起因する剥離が生じくい樹脂層を形成できる太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物の提供を目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明は、アルミ酸化物を含む金属酸化物で形成してなる第一被覆層と、有機ケイ素化合物で形成してなる第二の被覆層を備えた平均一次粒子径０．４５～３μｍの二酸化チタンと、ポリエステル樹脂とを含む構成の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物である。
【発明の効果】
【０００８】
上記構成の本発明によれば、平均一次粒子径０．４５～３μｍの二酸化チタンを使用したことで発電に寄与する近紫外領域から近赤外領域の波長を反射できるため初期変換効率が増大する。また、赤外領域の光を反射することで太陽電池モジュールが蓄熱しにくくなることで、発電効率の低下および裏面保護シートの機械物性の低下を抑制し易くなった。また、アルミ酸化物で形成した第一の被覆層に加えて、有機ケイ素化合物で形成した第二の被覆層を有する二酸化チタンを含むことで樹脂層を疎水性にできるため、イソシアネート硬化剤の反応が阻害され難くなっている。これにより接着剤層は十分な硬化が可能であるため太陽電池を長期間使用した場合、裏面保護シートの剥離が生じにくい効果が得られた。
【０００９】
本発明により、太陽電池モジュールの波長変換効率が良好で、樹脂層の経時劣化の抑制が可能であり、長期間使用した場合、接着剤層に起因する剥離が生じくい樹脂層を形成できる太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物を提供できた。

【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】図１は、太陽電池モジュールの断面図の一例を示す模式図である。
【図２】図２は、接着性評価用サンプルの層構成を示すための側面図である。
【図３】図３は、接着性評価用サンプルの測定時の層構成を示すための側面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
本発明の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物は、平均一次粒子径０．４５～３μｍの二酸化チタン（Ａ）と、ポリエステル樹脂（Ｂ）とを含み、前記二酸化チタン（Ａ）は、アルミ酸化物を含む金属酸化物で形成してなる第一の被覆層と、有機ケイ素化合物で形成してなる第二の被覆層を有する。この太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物は、樹脂層に成形して使用し、太陽電池裏面保護シート（（以下、裏面保護シートともいう）の層構成の一部として使用することができる。
【００１２】
本発明において平均一次粒子径が０．４５～３．０μｍの二酸化チタン（Ａ）は、太陽光に含まれる可視光、赤外光を反射する性質を有する。太陽電池モジュールは、発電素子の種類によって分光感度が異なるものの、可視光から近赤外光領域に感度のピークを持つ。そこで発電素子が受光しなかった光を裏面保護シートに配合した二酸化チタン（Ａ）が反射することで、発電素子の受光量を増加させることが可能になり変換効率が向上する。また、赤外領域の光を反射することで太陽電池モジュールの蓄熱を防止することができる。また、前記二酸化チタン（Ａ）は、アルミ酸化物を含む金属酸化物で形成した第一の被覆層および有機ケイ素化合物で形成した第二の被覆層を有するため、裏面保護シートの樹脂層が劣化し難いため、耐候性が向上する。これは、第一の被覆層および第二の被覆層を有することで二酸化チタンが疎水性になるため、樹脂組成物を疎水性にできる、および外部から浸入する水分を抑制できるためと推測している。これにより接着剤のイソシアネート硬化剤が十分に硬化反応に寄与することで各樹脂層が強固に密着する。以上の通り、屋外に長期間曝露されても、裏面保護シートの層間剥離、ならびに裏面保護シートおよび封止材間の剥離が生じ難い効果が得られる。なお、分光感度とは太陽電池での発電の効率を波長ごとに表した特性のことを言う。
【００１３】
本発明において、平均一次粒子径０．４５～３μｍの二酸化チタン（Ａ）は、平均一次粒子径０．４５～２．０μｍがより好ましい。平均一次粒子径が、０．４５～３．０μｍの範囲にあることで可視領域から赤外領域の幅広い波長領域で反射効果が得られる。
二酸化チタン（Ａ）の結晶形態は、ルチル型、アナターゼ型、およびブルカイト型が使用できるが、ルチル型が好ましい。ルチル型は、他のタイプと比較して、屈折率が高く、反射効率が高いため、変換効率への寄与をより高めることができる。なお、Ｍ平均一次粒子径は、走査電子顕微鏡の拡大画像（例えば千倍～一万倍）から観察できる粒子径（例えば２０個程度）を平均したものである。二酸化チタン（Ａ）の粒子形状は、球状、楕円状、棒状、繊維状等公知の粒子形状をしようできる。ここでアスペクト比が１．５以上の粒子は長径の平均を平均一次粒子径とする。
【００１４】
また、二酸化チタン（Ａ）は、アルミ酸化物を含む金属酸化物で形成した第一の被覆層と、有機ケイ素化合物で形成した第二の被覆層を有することが重要である。これらの被覆層が存在することで、樹脂層を成形する際にポリエステル樹脂に対する二酸化チタン（Ａ）の表面触媒活性を抑制が向上する。
【００１５】
前記第一の被覆層は、金属酸化物で形成しアルミ酸化物を含むことが必要である。アルミ酸化物は、アルミの含水酸化物であっても良く、含水アルミナ（$Al_2O_3 \cdot nH_2O$）が好ましい。
前記金属酸化物は、さらにケイ素酸化物およびジルコニウム酸化物を少なくともいずれ

か含むことが好ましい。ケイ素またはジルコニウム酸化物をふくむことで二酸化チタンの表面触媒活性をより低減できるため、ポリエステル樹脂の劣化をより抑制することができる。前記ケイ素酸化物は、ケイ素の含水酸化物であっても良く、シリカや含水シリカ（$SiO_2 \cdot nH_2O$）が好ましい。また前記ジルコニウム酸化物は、ジルコニウムの含水酸化物（$ZrO_2 \cdot nH_2O$）で表面被覆されていても良い。

【００１６】

二酸化チタン（Ａ）の第一の被覆層は、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して、アルミ酸化物０．２～５重量部で被覆することが好ましい。また、ケイ素酸化物またはジルコニウム酸化物は、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して、それぞれ０．１～３重量部で被覆することが好ましい。

【００１７】

前記第二の被覆層は、有機ケイ素化合物を使用する。前記有機ケイ素化合物は、シラン化合物、およびその加水分解物、およびその縮合反応物、ならびにポリシロキサン、シラザン等が好ましい。第二の被覆層が存在することで二酸化チタン（Ａ）の分散性が向上する。

前記シラン化合物は、下記一般式（１）で表されるシラン化合物およびその加水分解縮合反応物の少なくともいずれかであることが好ましい。

一般式（１）　$R_n-Si-(OR')_{4-n}$

（式中、ｎは１～３の整数であり、Ｒは水素原子、アルキル基、ビニル基、メタクリル基、エポキシ基を表し、Ｒ’はアルキル基、アリール基、アシル基を表す。ここで、ｎが２または３の場合、Ｒは同一でも相違していても良い。また、ｎが１または２の場合、Ｒ’は同一でも相違していても良い。）

【００１８】

前記一般式（１）で表されるシラン化合物は、例えばβ－（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、γ－（メタクリロイルオキシプロピル）トリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－クロロプロピルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ｎ－ブチルトリメトキシシラン、ｎ－ブチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、ヘキシルメチルジメトキシシラン、ヘキシルメチルジエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジエトキシシラン、オクチルトリメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリメトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン等が好ましい。これらの中でも前記一般式（１）においてＲは、炭素数１０～１６のアルキル基で、ｎが１の化合物がより好ましい。これは前記一般式（１）で表されるシラン化合物が長鎖アルキル基を有する場合、二酸化チタン（Ａ）とポリエステル樹脂と親和性がやや低下する傾向があるため、樹脂層を形成すると二酸化チタン（Ａ）は、樹脂層の表面に存在し易くなる。そうすると、二酸化チタンは紫外線を受けて光触媒作用が活性化するが、周辺にポリスエテル樹脂が少ないため劣化が生じにくい。またポリエステル樹脂は、前記表面で相対的に減少することで紫外線を受ける量が減少するため樹脂層の劣化および黄変をより抑制できる効果が得られる。前記前記効果により樹脂層の厚さが経時で減少することを抑制できるため、裏面保護シートの物性を長期間維持し易くなる。

【００１９】

前記ポリシロキサンは、例えばジメチルポリシロキサン、メチルハイドロジェンポリシロキサン、メチルメトキシポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンジオール、ジメチルポリシロキサンジハイドロジェン、側鎖または両末端ま

たは片末端エポキシ変性ポリシロキサン、両末端または片末端メタクリル変性ポリシロキサン、側鎖または両末端カルボキシル変性ポリシロキサン、両末端または側鎖ポリエーテル変性ポリシロキサン、側鎖アルキル変性ポリシロキサン、側鎖メチルスチリル変性ポリシロキサン、側鎖高級カルボン酸エステル変性ポリシロキサン、側鎖フルオロアルキル変性ポリシロキサンまたはそれらの共重合体が挙げられる。

【００２０】

前記シラザンは、例えばヘキサメチルシラザン、ヘキサメチルシクロトリシラザン等が挙げられる。これらの有機ケイ素化合物は、１種または２種以上を使用できる。

【００２１】

二酸化チタン（Ａ）の第二の被覆層は、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対して、有機ケイ素化合物０．１～５重量部で被覆することが好ましい。上記範囲で被覆することで、二酸化チタン（Ａ）をより疎水性にできる。

【００２２】

二酸化チタンに対する被覆層の形成方法を説明する。

第一の被覆層を形成する方法は、公知の方法を使用できる。例えば、アルミ酸化物で被覆する場合、二酸化チタン粒子を分散させた水性スラリーにアルミ化合物の水溶液を添加し、酸性化合物または塩基性化合物の水溶液を用いてｐＨ４～９に調整することでアルミ酸化物の被覆層を形成できる。その後、必要に応じて濾過、洗浄、乾燥を行っても良い。ｐＨの調整に用いる酸性酸化物としては、硫酸、塩酸等の無機酸、または酢酸、ギ酸等の有機酸を用いることができる。また、塩基性化合物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の公知の化合物を用いることができる。水性スラリー中の二酸化チタン粒子の不揮発分濃度は、５０～８００ｇ／ｌが好ましく、１００～６００ｇ／ｌがより好ましい。所定の不揮発分濃度にすることで均一な厚みの被覆層が得やすくなる。

【００２３】

前記アルミ化合物は、例えばアルミン酸ナトリウム、硫酸アルミニウム、および硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミナ、含水アルミナ等が挙げられる。

【００２４】

ケイ素酸化物またはジルコニウム酸化物で被覆する場合は、ケイ素化合物またはジルコニウム化合物を使用して、アルミ酸化物と同様の方法でケイ素酸化物またはアルミ酸化物の被覆層を形成できる。また、複数の金属酸化物で被覆層を形成する場合、アルミ化合物を含む混合物で被覆層を形成できる。また、各化合物を順次使用して被覆層を形成しても良く被覆層を形成する順序は、制限を受けない。これらの被覆方法の中でも、ケイ素酸化物またはジルコニウム酸化物の被覆層の形成後にアルミ酸化物が最外層になるように被覆層を形成することがポリエステル樹脂との分散性の観点からより好ましい。さらに、二酸化チタン（Ａ）の被覆層を形成する際に脱水、乾燥、粉砕などの工程が容易になり歩留まりがより向上する。なお本発明では、無機酸化物（Ｃ）で形成した第一の被覆層が、例えば、アルミ酸化物の被覆層、ケイ素酸化物の被覆層、ジルコニウム酸化物の被覆層と３層を有する場合であっても、第一の被覆層とする。

【００２５】

前記ケイ素化合物は、例えばケイ酸ナトリウムなどの水溶性ケイ酸アルカリ金属塩が挙げられる。またジルコニウム化合物としては、例えば硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム等が挙げられる。

前記ジルコニウム化合物は、例えば硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム等が挙げられる。

【００２６】

二酸化チタン（Ａ）は、金属酸化物で形成した第一の被覆層に、有機ケイ素化合物で形成した第二の被覆層を形成することが重要である。

【００２７】

本発明において有機ケイ素化合物は、例えば、シラン化合物、およびその加水分解物、およびその縮合反応物、ならびにポリシロキサン、シラザンが挙げられる。

【００２８】
第二の被覆層を形成する方法は、（１）第一の被覆層を有する二酸化チタンを水性スラリーから固液分離し、乾燥した後、前記有機ケイ素化合物と気相中で接触させることにより、被覆層を形成する方法（以下、気相法という）。または、（２）第二の被覆層を有する二酸化チタンと前記有機ケイ素化合物を水性スラリー中で接触させることで形成する方法（以下、液相法という）が好ましい。
【００２９】
前記気相法は、例えば流体エネルギー粉砕機、衝撃粉砕機等の乾式粉砕機や、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等の高速攪拌機等を用い、二酸化チタンと前記有機ケイ素化合物を攪拌、混合することで実施できる。
【００３０】
前記液相法は、第一の被覆層を形成した後、続けて、当該水性スラリーに前記有機ケイ素化合物を添加し、攪拌、混合することで実施できる。
【００３１】
本発明においてポリエステル樹脂（Ｂ）は、例えば、芳香族ジカルボン酸または脂環族ジカルボン酸等の酸成分とジオール成分による重合体であり、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。また、これらの混合などによるポリマーブレンドでもよい。
【００３２】
芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、１、４－ナフタレンジカルボン酸、１、５－ナフタレンジカルボン酸、２、６－ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。好ましくは、フタル酸、テレフタル酸および２、６－ナフタレンジカルボン酸である。
【００３３】
脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸等を用いることができる。
【００３４】
ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、１、２－プロパンジオール、１、３－プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、１、３－ブタンジオール、１、４－ブタンジオール、１、５－ペンタンジオール、１、６－ヘキサンジオール、１、２－シクロヘキサンジメタノール、１、３－シクロヘキサンジメタノール、１、４－シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコールおよび２、２’－ビス（４’－β－ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン等が挙げられる。好ましくは、エチレングリコール、１、４－ブタンジオール、１、４－シクロヘキサンジメタノールおよびジエチレングリコール等である。これらのジオール成分は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。
【００３５】
本発明の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物は、任意成分として紫外線吸収剤、酸化防止剤、難燃剤およびアンチブロッキング剤等の添加剤を配合することができる。これらの添加剤の配合方法は、太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物を製造する際に配合することができる。または、裏面保護シートを製造する際に、太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物とは別に添加することもできる。なお前記添加剤は、１種または２種以上使用できる。
【００３６】
前記紫外線吸収剤は、耐候性を向上させるために用いられる。例えばベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物、サリチル酸エステル系化合物等が好ましい。具体的には、例えば２－（２－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－メチル－４－ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－メチル－５－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３，５－

ジ－ｔ－ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３、５－ジメチルフェニル）－５－メトキシベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－３－ｔ－ブチル－５－メチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－（２－ヒドロキシ－５－ｔ－ブチルフェニル）－５－クロロベンゾトリアゾール、２－［４，６－ビス（２，４－ジメチルフェニル）－１，３，５－トリアジン－２－イル］－５－（オクチルオキシ）フェノール、２－（４，６－ジフェニル－１，３，５－トリアジン－２－イル）－５－（ヘキシルオキシ）フェノールなどが挙げられる。これらの中でも耐熱性の観点からベンゾトリアゾール系化合物、トリアジン系化合物が好ましい。紫外線吸収剤は、ポリエステル樹脂１００重量部に対して、０．０１～２重量部使用できる。

【００３７】

前記酸化防止剤は、高温雰囲気で樹脂の分解を抑制するために用いられる。例えばモノフェノール系化合物、ビスフェノール系化合物、高分子型フェノール系化合物、リン系化合物、イオウ系化合物等が好ましい。具体的は、例えば２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニゾール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノール、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシ－５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，８，１０－テトラオキサスピロ〕５，５－ウンデカン、１，１，３－トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシ－５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－｛メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキスフェニル）プロピオネート｝メタン、ビス｛（３，３’－ビス－４’－ヒドロキシ－３’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド｝グルコールエステル、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネート、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、４，４’－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－ジ－トリデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）、トリスジフェニルホスファイト、ジイソデシノレペンタエリスリトールジホスファイト、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナスレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、１０－デシロキシ－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，６－ジ－ｔｅｒｔ－メチルフェニル）ホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイト等が挙げられる。酸化防止剤は、ポリエステル樹脂１００重量部に対して、０．０５～２重量部使用できる

【００３８】

前記難燃剤は、塩素系難燃剤、臭素系難燃剤、臭素系エポキシ系難燃剤、臭素系エポキシ樹脂難燃剤、臭素系エポキシ・フェノキシ樹脂難燃剤、リン系難燃剤、リン酸エステル系難燃剤、赤リン系難燃剤、酸化アンチモン系難燃剤、三酸化アンチモン権難燃剤、水酸化マグネシウム系難燃剤、水酸化アルミニウム系難燃剤、五酸化アンチモン系難燃剤、シリコーン系難燃助剤、ホウ素系難燃剤、錫系難燃剤、ホウ酸亜鉛系難燃剤、錫／亜鉛系難燃剤、ハロゲン系、リン酸エステル系、イントメッセント系等が挙げられる。難燃剤は、ポリエステル樹脂１００重量部に対して、０．５～２０重量部使用できる。

【００３９】

裏面保護シートは、ポリエステル樹脂（Ｂ）１００重量部に対して、二酸化チタン（Ａ

）を３～３０重量部配合することが好ましく、５～２５重量部がより好ましい。そのため本発明の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物もポリエステル樹脂（Ｂ）１００重量部に対して、二酸化チタン（Ａ）を３～３０重量部配合することが好ましく、５～２５重量部がより好ましい。

【００４０】

本発明の太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物は、二酸化チタンを高濃度で配合したペレット状のマスターバッチとして製造することが好ましい。前記マスターバッチは、ポリエステル樹脂（Ｂ）を含む原料を溶融混練し、さらにペレット状に成形することで製造できる。二酸化チタンは、一旦、マスターバッチとして樹脂中に予備分散した後で、希釈樹脂のポリエチレンテレフタレートと配合（溶融混錬）して裏面保護シートを製造すると、二酸化チタン（Ａ）をポリエチレンテレフタレート中により均一に分散しやすくなる。また、裏面保護シートに使用するポリエステル樹脂と二酸化チタンの最終配合比で二酸化チタンの分散工程を行い樹脂層を成形する場合と比較して、マスターバッチの場合は、二酸化チタンを分散するために同時に配合し溶融混錬により熱ダメージを受けるポリエステル樹脂の量が大幅に少ないため、裏面保護シートの樹脂層には熱ダメージを受けていないポリエステル樹脂が多く存在する。そのためマスターバッチを経て成形した前記樹脂層は、初期黄変および初期劣化が相対的に少ないため好ましい。具体的には、マスターバッチは、ポリエステル樹脂（Ｂ）１００重量部に対して、二酸化チタン（Ａ）を５０～１６０重量部配合することが好ましい。ここで、原料の溶融混練は、予め原料を一般的な高速せん断型混合機であるヘンシェルミキサー、スーパーミキサー等を用いて混合した後に行っても、混合せずに、溶融混練する際に、別々に混練機に投入してもよい。または、裏面保護シートに使用できる全ての原料を配合することでも製造できる。

【００４１】

前記溶融混練は、例えば単軸混練押出機、二軸混練押出機、またはタンデム式二軸混練押出機等を用いるのが好ましい。また、前記マスターバッチは太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物と同様に製造することができる。

【００４２】

本発明の太陽電池裏面保護シートは、太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物を溶融混練し、次いで成形することで製造した樹脂層を備えている。前記樹脂層の成形方法は、Ｔ－ダイ押出機など公知のシート成形法を使用できる。太陽電池裏面保護シートの厚みは、０．０１～１ｍｍ程度が好ましい。本発明の太陽電池裏面保護シートは、前記樹脂層に加えて他の樹脂層を積層して使用することが好ましい。他の樹脂層としては、例えば、水蒸気バリア層、電気絶縁層、耐薬品層、封止材との接着剤層などが挙げられる。これらの樹脂層は、ラミネート接着剤を使用して接着できる。前記ラミネート接着剤は、通常、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂およびウレタン樹脂から選ばれる主剤、ならびにイソシアネート硬化剤を含む。

【００４３】

また、太陽電池裏面保護シートは、太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物をマスターバッチとして製造した場合、希釈用のポリエステル樹脂と当該マスターバッチを溶融混錬し、次いで上記同様に成形することで製造することが好ましい。

【００４４】

本発明の太陽電池裏面保護シートが複数の機能層を使用した積層体である場合の製造方法は、公知の積層方法を使用できる。具体的には、ドライラミネート法、溶融ラミネート法などが好ましい。

【００４５】

前記ドライラミネート法は、あらかじめシート形成した単層の各機能層を、コンマコーターやドライラミネーターを用いて接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、他方のシートと貼り合わせ、常温もしくは加温下で硬化させて積層させる方法である。

【００４６】

前記溶融ラミネート法は、単層シート、または共押出成形法のような積層シートの成形

の直後に、それらが冷えて固化する前に一層または複数層を基材シートとして、他の層を溶融状態で貼り合わせることで積層体を得る方法である。

【００４７】

本発明の太陽電池モジュールの構成の一例を図１により説明する。図１の太陽電池モジュールをの断面を側面から示した模式図であり、発電素子の上下を太陽電池封止材で封止することにより製造できる。例えば、透明基板１１、太陽電池封止材１２Ａ、発電素子１３、太陽電池封止材１２Ｂ、裏面保護シート１４とを順に積層して、加熱・加圧することで製造できる。透明基板１１は、熱強化白板ガラスが好ましい。また、加熱・加圧は、温度調節機付き真空ラミネーターを使用することが好ましい。また、太陽電池封止材は、エチレン酢酸ビニル共重合体を使用できる。

【実施例】

【００４８】

次に、本発明を具体的に実施例に基づき説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下、部は重量部、％は重量％を意味する。

【００４９】

実施例および比較例に用いる原料を以下に示す。

【００５０】

二酸化チタンの金属酸化物による表面被覆方法の例を以下に示す。なお表面被覆方法は、下記方法に限定されないことは言うまでも無い。

【００５１】

＜二酸化チタンの表面被覆層形成１＞

ルチル型二酸化チタン粒子を水と混合して、二酸化チタンの重量として３００ｇ／ｌの水性スラリーを調整した。このスラリーを６０℃に保持したまま、撹拌しながら二酸化チタン１００重量部に対して、アルミン酸ナトリウムをAl_2O_3換算で１．５重量部添加した後、硫酸でｐＨを５に調整することでアルミニウム酸化物の第一の被覆層を形成した。その後、濾過、洗浄し、さらに１２０℃で１６時間乾燥し、ジェットミルで粉砕しながら、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対してヘキサデシルトリメトキシシラン２．０重量部を添加して混合することで第二の被覆層を形成した。これによりアルミニウムの含水酸化物及び有機ケイ素化合物を使用した表面被覆層を有する平均一次粒子径１．０μｍの二酸化チタン（Ａ－１）を得た。

【００５２】

＜二酸化チタンの表面被覆層形成２＞

ルチル型二酸化チタン粒子を水と混合して、二酸化チタンの重量として３００ｇ／ｌの水性スラリーを調整した。このスラリーを６０℃に保持したまま、撹拌しながら二酸化チタンの１００重量部に対して、ケイ酸ナトリウムをSiO_2換算で０．５重量部添加した。次いで硫酸でｐＨを約５に調整することでケイ素酸酸化物の被覆層を形成した。引き続き撹拌しながら表面被覆する前の二酸化チタンの１００重量部に対して、アルミン酸ナトリウムをAl_2O_3換算で０．９重量部添加した後、硫酸でｐＨを５に調整することでアルミニウム酸化物の被覆層を形成した。その後、濾過、洗浄し、さらに１２０℃で１６時間乾燥し、ジェットミルで粉砕しながら、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対してジメチルポリシロキサンを０．７重量部を添加し混合することで第二の被覆層を形成した。これによりアルミニウムの含水酸化物、ケイ素の含水酸化物及び有機ケイ素化合物を使用した表面被覆層を有する平均一次粒子径０．６μｍの二酸化チタン（Ａ－２）を得た。

【００５３】

＜二酸化チタンの表面被覆層形成３＞

ルチル型二酸化チタン粒子を水と混合して、二酸化チタンの重量として３００ｇ／ｌの水性スラリーを調整した。このスラリーを６０℃に保持したまま、撹拌しながら二酸化チタンの１００重量部に対して、ケイ酸ナトリウムをSiO_2換算で０．３重量部添加した。次いで硫酸でｐＨを約５に調整することでケイ素酸酸化物の被覆層を形成した。引き続

き撹拌しながら表面処理する前の二酸化チタン１００重量部に対して、硫酸ジルコニウム酸化物をZrO_2換算で０．７部、アルミン酸ナトリウムをAl_2O_3換算で１．５重量部添加した後、硫酸でｐＨを５に調整することでアルミニウム酸化物とジルコニウム酸化物の被覆層を形成した。その後、濾過、洗浄し、さらに１２０℃で１６時間乾燥し、ジェットミルで粉砕しながら、表面被覆する前の二酸化チタン１００重量部に対してメチルハイドロジェンポリシロキサンを１．２重量部を添加し、混合して被覆することでアルミニウムの含水酸化物、ケイ素の含水酸化物、ジルコニウムの含水酸化物及び有機ケイ素化合物を使用した表面被覆層を有する平均一次粒子径が１．６μｍの二酸化チタン（Ａ－３）を得た。

【００５４】

上記と同様の方法により（Ａ－４）～（Ａ－９）について表１に記載した比率で、二酸化チタンに被覆層を形成した。

【００５５】

さらに、上記と同様の方法により（Ａ－１０）は、表１の記載に従って第一の被覆層のみを形成した。（Ａ－１１）は、表１の記載に従って第一の被覆層を形成した後、トリメチロールエタンを使用した被覆層を形成した。（Ａ－１２）は、表１記載に従って平均一次粒子径１２μｍの二酸化チタンに第一の被覆層を形成した後、メチルハイドロジェンポリシロキサンを使用して第二の被覆層を形成した。また、（Ａ－１３）は、二酸化チタンに被覆層を形成しなかった。

【００５６】

二酸化チタンの被覆層および性状を表１に示す。

【００５７】

【表１】

表1

	金属酸化物				有機ケイ素化合物				トリメチロールエタン	平均一次粒子径（μm）
		Al_2O_3	SiO_2	ZrO_2		ヘキサデシルトリメトキシシラン	デシルトリメトキシシラン	メチルハイドロジェンポリシロキサン	ジメチルポリシロキサン	
A-1	C-1	1.5			D-1	2.0				1.0
A-2	C-2	0.9	0.5		D-2				0.7	0.55
A-3	C-3	1.5	0.3	0.7	D-3			1.2		1.6
A-4	C-4	0.8			D-4		1.5			0.7
A-5	C-5	2.0			D-1	2.7				1.5
A-6	C-2	0.9	0.5		D-3			1.8		0.55
A-7	C-6	1.2	0.4		D-4		2.0			2.3
A-8	C-7	1.2	0.3	0.5	D-4		2.5			0.6
A-9	C-8	1.7	0.6	0.3	D-2				0.5	1.0
A-10	C-9	2.0								1.0
A-11	C-9	2.0							1.5	1.0
A-12	C-10	2.0						1.5		12.0
A-13										1.0

【００５８】

アクリル系接着剤の合成方法の例を以下に示す。なお合成方法は、下記方法に限定されない。

【００５９】

＜アクリル系接着剤合成例＞
冷却管、撹拌装置、温度計、窒素導入管を備えた４つ口フラスコに、メチルメタクリレート４０部、ｎ－ブチルメタクリレート３０部、２－エチルヘキシルメタクリレート２８部、２－ヒドロキシエチルメタクリレート１部、トルエン１００部を仕込み、窒素雰囲気下で撹拌しながら８０℃まで昇温し、アゾビスイソブチロニトリルを０．１５部加えて２時間重合反応を行い、次に、アゾビスイソブチロニトリルを０．０７部加えてさらに２時間重合反応を行い、更に０．０７部のアゾビスイソブチロニトリルを加えてさらに２時間重合反応を行い、数平均分子量が２５、０００、水酸基価が４．４（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、酸価が０（ｍｇＫＯＨ／ｇ）、ガラス転移温度（Ｔｇ）が３９℃、不揮発分５０％のアクリル樹脂溶液を得た。
別途、ＭＥＫオキシムでブロックされた、イソホロンジイソシアネートの三量体と、ＭＥＫオキシムでブロックされた、ヘキサメチレンジイソシアネートの三量体を、重量比１：１で混合し、酢酸エチルで希釈して不揮発分５０％の樹脂溶液とし、イソシアネート硬化剤溶液を得た。
得られたアクリル樹脂溶液８５部およびイソシアネート硬化剤溶液１５部に加えてジブチル錫ジラウレート０．２５部を混合することでアクリル系接着剤を得た。
【００６０】
なお、数平均分子量、ガラス転移温度、酸価、水酸基価は、下記の方法で測定した。
【００６１】
＜数平均分子量（Ｍｎ）の測定＞
Ｍｎの測定はＧＰＣ（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）を用いた。ＧＰＣは溶媒（ＴＨＦ；テトラヒドロフラン）に溶解した物質をその分子サイズの差によって分離定量する液体クロマトグラフィーであり、数平均分子量（Ｍｎ）の決定はポリスチレン換算で行った。
【００６２】
＜ガラス転移温度（Ｔｇ）の測定＞
ガラス転移温度の測定は、示差走査熱量測定（ＤＳＣ）により求めた。アルミニウムパンに試料約１０ｍｇを秤量してＤＳＣ装置にセットし（リファレンス：試料を入れていない同タイプのアルミニウムパンとした。）、３００℃の温度で５分間加熱した後、液体窒素を用いて－１２０℃まで急冷処理した。その後１０℃／分で昇温し、得られたＤＳＣチャートからガラス転移温度（Ｔｇ）を算出した（単位：℃）。
【００６３】
＜水酸基価（ＯＨＶ）の測定＞
共栓三角フラスコ中に試料（樹脂の溶液：約５０％）約１ｇを精密に量り採り、トルエン／エタノール（容量比：トルエン／エタノール＝２／１）混合液１００ｍｌを加えて溶解する。更にアセチル化剤（無水酢酸２５ｇをピリジンで溶解し、容量１００ｍＬとした溶液）を正確に５ｍＬ加え、約１時間攪拌した。これに、フェノールフタレイン試液を指示薬として加え、３０秒間持続する。その後、溶液が淡紅色を呈するまで０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液で滴定する。水酸基価は次式により求めた。水酸基価は樹脂の乾燥状態の数値とした（単位：ｍｇＫＯＨ／ｇ）。
【００６４】
水酸基価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）＝［｛（ｂ－ａ）×Ｆ×２８．２５｝／Ｓ］／（不揮発分濃度／１００）＋Ｄ
ただし、Ｓ：試料の採取量（ｇ）
ａ：０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ｍｌ）
ｂ：空実験の０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液の消費量（ｍｌ）
Ｆ：０．１Ｎアルコール性水酸化カリウム溶液の力価
Ｄ：酸価（ｍｇＫＯＨ／ｇ）
【００６５】
＜二酸化チタン＞

表１に示した被覆層を有する二酸化チタン。
＜ポリエチレンテレフタレート＞
ＳＡ－１３５（三井化学社製）表１および２でＢと表記する。
【００６６】
［実施例１］
ポリエチレンテレフタレート１００重量部と二酸化チタン（Ａ－１）１００重量部とを別々の供給口から二軸押出機（日本製鋼所製）を用いて２８０℃で溶融混練を行い、ペレタイザーを使用してペレット状のマスターバッチとしての太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物を得た。
【００６７】
得られた太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物３０重量部とポリエチレンテレフタレート７０重量部を単層Ｔダイフィルム成形機（東洋精機社製）を用いて温度２９０℃にて押出し成形を行い図２に示す接着力測定に使用する太陽電池裏面保護シート１５Ａ、１５Ｂ（それぞれ厚さ１００μｍ）を得た。
【００６８】
＜実施例２～１３＞
太陽電池保護シート用樹脂組成物の原料および配合量を調整して、それぞれ表２に示す配合に変更した以外は実施例１と同様にして太陽電池裏面保護シート１５Ａ、１５Ｂを得た。
【００６９】
なお、表２および表３の配合比は、裏面保護シート成形後の重量比を示している。
【００７０】

【表２】

表2

	実施例														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
A-1	15	10	20											15	15
A-2				15											
A-3					15										
A-4						15	10	20							
A-5									15						
A-6										15					
A-7											15				
A-8												15			
A-9													15		
B	85	90	80	85	85	85	90	80	85	85	85	85	85	85	85

【００７１】

＜実施例１４＞

ポリエチレンテレフタレート１００重量部と二酸化チタン（Ａ－１）１５０重量部とを別々の供給口から二軸押出機（日本製鋼所製）を用いて２８０℃にて溶融混練することでペレット状のマスターバッチとしての太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物を得た。

【００７２】

得られた太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物２５重量部とポリエチレンテレフタレート７５重量部とを単層Ｔダイフィルム成形機（東洋精機社製）を用いて温度２９０℃　にて押出し成形を行い図２に示す接着力測定に使用する太陽電池裏面保護シート１５Ａ、１５Ｂ（それぞれ厚さ１００μｍ）を得た。

【００７３】

＜実施例１５＞

ポリエチレンテレフタレート１００重量部と二酸化チタン（Ａ－１）６０重量部とを別々の供給口から二軸押出機（日本製鋼所製）を用いて２８０℃にて溶融混練することでペレット状のマスターバッチとしての太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物を得た。

【００７４】

得られた太陽電池裏面保護シート用樹脂組成物４０重量部とポリエチレンテレフタレート６０重量部とを単層Ｔダイフィルム成形機（東洋精機社製）を用いて温度２９０℃　にて押出し成形を行い図２に示す接着力測定に使用する太陽電池裏面保護シート１５Ａ、１５Ｂ（それぞれ厚さ１００μｍ）を得た。

【００７５】

＜比較例１～７＞

太陽電池保護シート用樹脂組成物の原料および配合量を調整して、それぞれ表３に示す配合に変更した以外は実施例１と同様にして太陽電池裏面保護シート１５Ａ、１５Ｂを得た。

【００７６】

【表３】

表3

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A-10	15	10	20					
A-11				15	20			
A-12						15		
A-13							15	
B	85		85	85	80	85	85	100

【００７７】

＜比較例８＞

ポリエチレンテレフタレートのみを使用して太陽電池保護シート１５Ａ、１５Ｂを得た。

【００７８】

実施例１～１５および比較例１～８で得られた裏面保護シート用樹脂組成物および裏面保護シートを以下の基準で評価し、評価結果を表４に示す。

【００７９】

［極限粘度保持率］

ポリエステル樹脂は、溶融混練時に水分、熱等の外部要因により分子量低下を起こし、各種機械物性などの低下を招く。この分子量の指標として極限粘度があり、極限粘度保持率によってポリエステル樹脂の溶融混練前後の品質保持を示すことができる。極限粘度保持率は二酸化チタン濃度５０ｗｔ％または６０ｗｔ％（実施例１４のみ）の裏面保護シート用樹脂組成物をフェノール：テトラクロロエタン＝１：１の混合溶媒中、３０℃で測定した溶液粘度から、極限粘度を算出した。測定は毛細管式自動粘度測定装置（柴山科学器械製作所製）を用いて行った。評価は樹脂組成物に用いたポリエステル樹脂の極限粘度を１００とし、樹脂組成物の極限粘度に対するポリエステル樹脂の極限粘度を極限粘度保持率とした。

【００８０】

［耐加水分解性］

裏面保護シート１５Ａの末端カルボキシル基濃度を評価した。なお、末端カルボキシル基濃度はポリエステル樹脂の加水分解の度合いを示す指標である。

末端カルボキシル基濃度は耐久試験前後の裏面保護シートをｏ－クレゾール：クロロホルム＝７：３の混合溶媒に溶解し、０．１ｍｏｌ／Ｌ水酸化カリウムエタノール溶液を用い、電位差滴定法（製）で測定した。評価は、試験前後の末端カルボキシル基濃度の増加量を算出した。数値が低い場合、耐加水分解性が優れている。

【００８１】

耐久試験は、プレッシャークッカー試験により、裏面保護シートを温度１０５℃、湿度１００％ＲＨの環境下、７２間静置の条件により行った。

【００８２】

［耐候性］

裏面保護シート１５Ａをアイスーパー ＵＶテスター（岩崎電気社製）を用いて温度６０℃、湿度５０％ＲＨ、照射強度１０００Ｗ／m^2の環境下、１２時間静置により行った。その後、太陽電池裏面保護シートの黄色度（ＹＩ値）を分光測色計（倉敷紡績社製）を用いて測定した。なお黄色度は紫外線による劣化度合いを示しており、値が低いほど劣化が少ない。

【００８３】

［接着性］

図２に示す試験用サンプルを以下の方法で作成した。得られた裏面保護シート１５Ｂの表面をコロナ処理し、次いで、接着剤をグラビアコーターを使用して乾燥厚みが１０μｍになるように塗布し、溶剤を乾燥させて接着剤層１６を設けた。上記接着剤層１６に、離形シート１７、表面をコロナ処理した裏面保護シート１５Ａを重ね合わせた。その後、この積層体を真空ラミネーターによる真空下で、１５０℃で２０分間加熱圧着し、図２に示す接着力評価サンプルを得た。離形シートは、半分の面積分のみ挿入しており、挿入した箇所については、裏面保護シート１５Ａと接着剤層１６は接着されていない。前記サンプルを２００ｍｍ×２０ｍｍの大きさに切断した後、２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下で６時間静置後、離形シート１７を剥離した図３の試験用サンプルを使用して耐湿熱試験前のＴ型剥離試験を行った。別途、前記の試験用サンプルについて下記耐湿熱性試験を行った後、２３℃、湿度５０％ＲＨの環境下で６時間静置後に前記同様に耐湿熱試験後のＴ型剥離試験を行った。

試験前の接着力は下記の基準で評価した。

◎：７Ｎ／２０ｍｍ以上であり、実用上優れる。

○：４．５～７Ｎ／２０ｍｍ未満であり、実用上問題無し。

△：２．５～４．５Ｎ／２０ｍｍ未満であり、実用範囲内。

×：２．５Ｎ／２０ｍｍ未満であり、実用不可。

また、試験後の接着力は下記の基準で評価した。

○：初期接着力に対して保持率７０％以上であり、実用上問題無し。

△：初期接着力に対して保持率５０～７０％未満であり、実用範囲内。

×：初期接着力に対して保持率５０％未満であり、実用不可。

【００８４】

耐湿熱性試験は、ダンプヒート試験により、試験用サンプルを温度８５℃、湿度８５％ＲＨの環境下、５００時間静置の条件により行った。

【００８５】

［反射率］

裏面保護シート１５Ａの反射率を紫外可視近赤外分光光度計（島津製作所社製）を用いて測定した。反射率は白色標準板に対しての分光反射率を測定したものである。反射率の判定は１２００ｎｍ、２０００ｎｍの反射率を下記の基準で行った。

◎：１２００ｎｍの反射率が８８％以上であり、実用上優れる。

○：１２００ｎｍの反射率が８５～８８％未満であり、実用上問題無し。

△：１２００ｎｍの反射率が８３～８５％未満であり、実用範囲内。

×：１２００ｎｍの反射率が８３％未満であり、実用不可。
◎：２０００ｎｍの反射率４７％以上であり、実用上優れる。
○：２０００ｎｍの反射率４４～４７％未満であり、実用範囲内。
△：２０００ｎｍの反射率４２～４４％未満であり、実用範囲内。
×：２０００ｎｍの反射率４２％未満であり、実用不可。

【００８６】

［光耐久性試験］

裏面保護シート１５Ａをスーパーｕｖテスター（岩崎電気製）を使用して６０℃・５０％ＲＨの環境下９６時間静置する条件で耐久試験を行った。試験後の裏面保護シート１５Ａの厚みをレーザーマイクロスコープ（キーエンス社製）を用いて測定することで光耐久性試験を評価した。なお、厚みが厚いほど紫外線によるポリエステル樹脂の分解が少ないことを示す。

【００８７】

【表４】

表4

		裏面保護シート								
		樹脂組成物	未端カルボキシル基濃度(eq/t)		Y1値	接着性		反射率		光耐久試験後の厚み（μm）
		極限粘度保持率(%)	試験前	試験後		試験前	試験後	1200nm	2000nm	
実施例	1	82	31	76	18	○	○	○	◎	99.4
	2		33	72	43	◎	○	△	○	99.3
	3		32	79	14	△	△	○	◎	99.6
	4	81	33	78	22	○	△	○	○	98.8
	5	80	34	80	20	○	△	○	○	98.7
	6	84	30	70	21	○	○	○	○	99.5
	7		29	68	45	◎	○	△	△	99.5
	8		33	75	15	△	○	○	◎	99.6
	9	82	33	80	20	○	△	○	◎	99.5
	10	82	32	81	21	○	△	○	○	98.6
	11	82	30	77	19	○	○	○	○	99.4
	12	82	32	74	18	○	○	○	◎	99.5
	13	80	33	82	19	○	△	○	○	99.1
	14	78	37	84	19	○	○	○	◎	99.3
	15	84	27	75	19	○	○	○	◎	99.5
比較例	1	77	36	96	36	×	×	×	△	98.5
	2		38	94	56	×	×	×	×	98.6
	3		40	93	28	×	×	△	○	98.4
	4	73	41	100	32	△	△	○	○	98.7
	5		46	105	26	×	×	○	○	98.7
	6	74	42	99	35	×	×	△	○	98.6
	7	75	34	95	41	×	×	×	×	98.1
	8	89	23	87	64	○	○	×	×	99.1

【００８８】

表４の結果より、実施例１～１５は、全ての評価項目において比較例を上回る優れた耐候性、耐湿熱性が得られた。本発明では、二酸化チタン表面をアルミ酸化物を含む金属酸化物と有機ケイ素化合物とで被覆することで、表面被覆を施さない二酸化チタンと比較して初期の接着性の低下がなく、さらに、高い疎水性を実現するため、時間が経過しても太

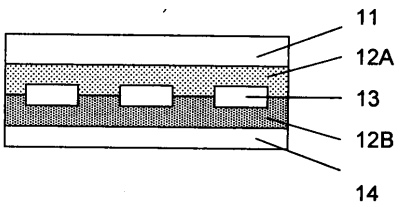
陽電池裏面保護シートの劣化を抑制する結果が得られた。

【符号の説明】

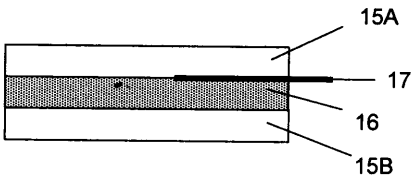
【００８９】

１１　透明基板
１２Ａ　太陽電池封止材
１２Ｂ　太陽電池封止材
１３　発電素子
１４　裏面保護シート
１５Ａ　太陽電池裏面保護シート
１５Ｂ　太陽電池裏面保護シート
１６　接着剤層
１７　離形シート

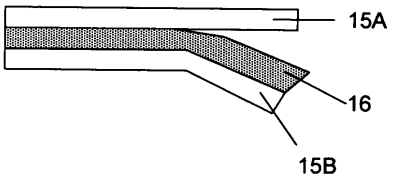
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(72)発明者　川村　昌靖
東京都中央区京橋二丁目７番１９号　トーヨーカラー株式会社内

審査官　佐竹　政彦

(56)参考文献　国際公開第２００７／０８８９３０（WO，Ａ1）
国際公開第２００６／０５４５０５（WO，Ａ1）
特開２０１１－２５８８７９（ＪＰ，Ａ）
特開２０１１－１５７４９２（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２０１１／０２２０１８４（ＵＳ，Ａ1）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｈ０１Ｌ３１／０２－３１／０７８；
Ｈ０１Ｌ３１／１８－３１／２０；
Ｈ０１Ｌ５１／４２－５１／４８；
Ｈ０２Ｓ１０／００－１０／４０；
Ｈ０２Ｓ３０／００－９９／００；