

(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
2016 年 9 月 15 日(15.09.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/143549 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 27/16 (2006.01) *C08K 5/524* (2006.01)
B32B 27/20 (2006.01) *C08L 33/12* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *C08L 101/00* (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) *H01L 31/049* (2014.01)
C08K 3/22 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/055770
- (22) 国際出願日: 2016 年 2 月 26 日(26.02.2016)
- (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 2015-046098 2015 年 3 月 9 日(09.03.2015) JP
- (71) 出願人: 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 日高 知之(HIDAKA, Tomoyuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 和元(SUZUKI, Kazuyuki); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 赤津 直人(AKATSU, Naoto); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 山口 慧(YAMAGUCHI, Kei); 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木 康弘(SUZUKI, Yasuhiro); 〒1038552 東京都中央区

日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目 1 3 番 6 号 五反田山崎ビル 6 階 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, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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))

(54) Title: VINYLIDENE FLUORIDE POLYMER COMPOSITION, POLYMER FILM, LAYERED BODY, AND BACK SHEET FOR SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: フッ化ビニリデン重合体組成物、重合体フィルム、積層体及び太陽電池モジュール用バックシート

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a vinylidene fluoride polymer composition containing a large quantity of titanium oxide for enhancing concealing properties and having excellent heat resistance properties such as thermal durability, the vinylidene fluoride polymer composition being suitable for application in a film such as a back sheet for a solar cell module; and a vinylidene fluoride polymer film or the like. The vinylidene fluoride polymer composition provided by the present invention contains 15-100 parts by mass of titanium oxide with respect to 100 parts by mass of a vinylidene fluoride polymer, and contains 0.01-10 parts by mass of a phosphite-based stabilizer with respect to a combined total of 100 parts by mass of the vinylidene fluoride polymer and the titanium oxide. The present invention furthermore provides a vinylidene fluoride polymer film formed from the composition, a layered body provided with a layer comprising the film, and a back sheet for a solar cell module.

(57) 要約: 隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有し、熱耐久性等の耐熱性が優れる、太陽電池モジュール用バックシート等のフィルム用途に適する、フッ化ビニリデン重合体組成物; 及び、フッ化ビニリデン重合体フィルム等を提供することを目的とする。本発明で提供されるフッ化ビニリデン重合体組成物は、フッ化ビニリデン重合体 100 質量部に対して、酸化チタン 15~100 質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量 100 質量部に対して、ホスファイト系安定剤 0.01~10 質量部を含有する。さらに、本発明は、該組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルム、該フィルムからなる層を備える積層体、並びに、太陽電池モジュール用バックシートを提供する。

WO 2016/143549 A1

明 細 書

発明の名称：

フッ化ビニリデン重合体組成物、重合体フィルム、積層体及び太陽電池モジュール用バックシート

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池モジュール用バックシート等の用途に適するフッ化ビニリデン重合体組成物、並びに、該組成物から形成される重合体フィルム、並びに、該フィルムからなる層を備える積層体及び太陽電池モジュール用バックシートに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、太陽光を直接電気エネルギーに変換する発電装置である。太陽電池には、シリコン半導体を材料にするものと、化合物半導体を材料にするものとに大別される。シリコン半導体太陽電池には、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、及びアモルファスシリコン太陽電池がある。

[0003] 太陽電池の代表的なモジュールは、表面保護材、封止材、太陽電池セル、裏面保護材（以下、「バックシート」ということがある。）、及びフレームから構成されている。太陽電池モジュールの主要な構成要素は、表面保護材、封止材、太陽電池セル及び裏面保護材からなる。複数の太陽電池セルを配線により直列に接続し、太陽電池モジュールを構成する。太陽電池モジュールの端部または周縁部には、フレームが配置されている。

[0004] 表面保護材としては、例えば、強化ガラス板、透明プラスチック板、透明プラスチックフィルムが用いられている。封止材としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体が汎用されている。裏面保護材（バックシート）としては、例えば、単層または多層のプラスチックフィルム、プラスチック板、強化ガラス板、金属板（アルミニウム板、塗装鋼板など）が用いられている。フレームとしては、例えば、軽量で耐環境性に優れるアルミニウムが汎用されて

いる。

[0005] 太陽電池セルの構造は、太陽電池の種類によって異なる。例えば、シリコン半導体太陽電池セルは、n型シリコンとp型シリコンとを接合し、それぞれに電極を配置した構造のものが代表的なものである。他の太陽電池セルとして、例えば、「集電電極／透明導電層／半導体光活性層／反射層／導電性基体」の層構成を有するものがある。半導体光活性層は、例えば、アモルファスシリコン半導体である。複数の太陽電池セルを配列して接続し、表面保護材、封止材、及び裏面保護材を用いてパッケージにしたものを太陽電池モジュールという。複数の太陽電池モジュールを連結したものを太陽電池アレイという。

[0006] 太陽電池モジュール（アレイを含む）は、一般に屋外に設置され、その後、長期間にわたって稼動状態が維持される。太陽電池モジュールが屋外で長期間にわたって満足に稼動するには、苛酷な環境下で優れた耐久性を有する必要がある。このため、太陽電池モジュールの表面保護材、封止材、及び裏面保護材（バックシート）には、該太陽電池モジュールを取り巻く苛酷な自然環境下で長期間にわたって太陽電池セルを保護する機能を有することが求められている。

[0007] 太陽電池モジュール用バックシートは、太陽電池セルと反対側の表面（最外面）が屋外に直接暴露される一方、太陽電池セル側の表面（封止材との隣接面）が各太陽電池セルの間隙等で太陽光に曝される。このため、太陽電池用バックシートには、耐光性、耐候性、耐熱性、耐湿性、水蒸気バリア性、電気絶縁性、耐電圧性、機械的特性、耐薬品性、耐塩性、防汚性、封止材との接着性などの諸特性に優れることが求められている。

[0008] 太陽電池モジュール用バックシートとして、一般に、単層または多層のプラスチックフィルム、プラスチック板、強化ガラス板、金属板、プラスチックフィルムと金属板との複合体、プラスチックフィルムと金属箔との複合体などが用いられている。金属板としては、その表面に合成樹脂塗膜を形成したのも用いられている。

- [0009] プラスチックフィルムとしては、太陽電池モジュール用バックシートに求められる耐光性、耐候性、耐熱性、防汚性などの諸特性を満足させる観点からは、フッ素樹脂フィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、及びこれらの複合フィルムが好ましく使用される。
- [0010] フッ素樹脂フィルムを使用する例として、特許文献1には、外面樹脂層として、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）樹脂、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）・フッ化ビニリデン（VDF）の三元共重合体、ポリフッ化ビニル（PVF）、フッ化ビニリデン重合体（PVDF）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体などを備える太陽電池用裏面保護シートが開示されている。また、特許文献2には、最外層に、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートを含有するフィルムを備えた太陽電池用裏面保護シートが開示されている。フッ素樹脂のなかで、フッ化ビニリデン重合体は、通常融点が177℃程度で、熱分解開始温度が350℃程度であり、融点から熱分解開始温度までの領域が広いことは、フッ化ビニリデン重合体の加工温度領域が広いことを示している。このような加工性や機械的特性等の観点から、フッ化ビニリデン重合体が好ましく使用されるようになっている。
- [0011] 太陽電池モジュール用バックシートには、上記諸特性に優れることに加えて、その太陽電池セル側の表面の外観が美麗であること、さらには、該バックシートに入射した太陽光を効率的に反射する機能を有することが求められている。各太陽電池セルの間隙を透過した入射光をバックシートにより効率的に反射することができれば、反射光により太陽電池セルの電力変換効率が向上する。
- [0012] このため、該バックシートに着色剤を配合してなる、太陽電池モジュール用の着色バックシートが知られている。
- [0013] 着色剤としては、太陽光の反射率を高めて太陽電池の発電効率を高めるために、熱可塑性樹脂に無機白色顔料を配合した白色樹脂フィルムが知られて

おり、特許文献3や特許文献4には、酸化チタンが、無機白色顔料の中でも色調と隠蔽力（光散乱性）が特に優れており、白色樹脂フィルムの色調と反射特性の向上に寄与することが開示されている。すなわち、酸化チタンは、無機白色顔料の中でも色調と隠蔽力（光散乱性）が特に優れており、白色樹脂フィルムの色調と反射特性の向上に寄与することができるものである。

[0014] したがって、フッ化ビニリデン重合体に酸化チタン等の着色剤を含有させたフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフィルムを太陽電池モジュール用バックシートとして用いれば、外観を美しくすることができる上、太陽電池セルの電力変換効率の向上に寄与することが期待される。

[0015] ところが、本発明者らの研究結果によれば、フッ化ビニリデン重合体に酸化チタンを含有させると、フッ化ビニリデン重合体の熱分解温度が大幅に低下することが判明した。すなわち、フッ化ビニリデン重合体を含有する白色樹脂フィルムを形成するには、フッ化ビニリデン重合体に多量の酸化チタンを含有させることが必要となる。多量の酸化チタンを含有するフッ化ビニリデン重合体組成物を用いて、白色樹脂フィルム（シートを含む）を押出成形すると、得られる白色樹脂フィルムが褐色に変色したり、フィルムに含有されるフッ化ビニリデン重合体が熱分解しやすくなることが判明した。

[0016] 例えば、フッ化ビニリデン重合体に、太陽電池モジュール用バックシートに適した隠蔽性と白色度を備えるに足る量比で酸化チタンを含有させたフッ化ビニリデン重合体組成物は、熱重量分析法（TGA）により熱重量測定を行うと、酸化チタンを含有しないフッ化ビニリデン重合体単独の場合に比べて、後に詳述する10%熱重量減少温度が約40～45℃下がり、耐熱分解性が低下することが分かった。具体的には、フッ化ビニリデン重合体の10%熱重量減少温度は、典型的には約380℃を上回る程度である。これに対して、例えば、該フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して酸化チタン30質量部を含有するフッ化ビニリデン重合体組成物の10%熱重量減少温度は、約335℃程度まで低下する。

[0017] それに加えて、酸化チタンを多量に含有するフッ化ビニリデン重合体から

形成されたフィルムは、温度230～270℃のギアオープン中で耐熱試験を行うと、数時間後には茶褐色に変色してしまい、分解ガスが発生した痕跡と推定される発泡も認められ、熱耐久性の低下がみられる。なお、フッ化ビニリデン重合体と酸化チタンとを含有するフッ化ビニリデン重合体組成物に、フッ化ビニリデン重合体との相溶性があるポリメチルメタクリレート（メタクリル酸メチル系重合体）を含有させても、酸化チタンに起因する耐熱分解性や熱耐久性の低下を改善することはできない。

[0018] フッ化ビニリデン重合体フィルムは、太陽電池モジュール用バックシートに適した優れた諸特性を有するものの、白色顔料の酸化チタンを含有させた場合には、耐熱性や外観の低下が著しく、熱耐久性に劣ったものとなる。このため、フッ化ビニリデン重合体に多量の酸化チタンをブレンドしたフッ化ビニリデン重合体組成物を用いて、太陽電池モジュールの外観を美しくし、太陽電池セルの電力変換効率を高めることができ、かつ、熱耐久性に優れた白色樹脂フィルムを得ることは極めて困難であった。

[0019] そこで、特許文献5として、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンを含有し、熱安定剤として、ポリヒドロキシモノカルボン酸カルシウム塩、炭素数5～30の脂肪族カルボン酸カルシウム塩、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛、及び酸化マグネシウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含有するフッ化ビニリデン重合体組成物が開示されている。特許文献5には、このフッ化ビニリデン重合体組成物は、前記の10%熱重量減少温度が、通常345℃以上、好ましくは350℃以上、より好ましくは355℃以上、更に好ましくは365℃以上を示すことが記載されている。また、このフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されたフィルムは、ギアオープン中での耐熱試験において変色が少ない優れた熱耐久性等の耐熱性を有するものである。

[0020] 太陽電池の普及に伴い、太陽電池モジュール用バックシート等の用途に使用するフッ化ビニリデン重合体組成物としては、使用環境や使用条件によっては、更に優れた熱耐久性等の耐熱性が求められるようになってきた。

[0021] フッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフィルムは、太陽電池モジュール用バックシートの用途に適する優れた諸特性を有するものの、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有する場合にみられる熱耐久性等の耐熱性や外観の低下を、更に抑制し、改善することが求められている。このため、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有し、熱耐久性等の耐熱性が優れる、太陽電池モジュール用バックシート等のフィルム用途に適する、フッ化ビニリデン重合体組成物が求められており、更に、該フッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフィルムや積層体、及び太陽電池モジュール用バックシートが求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0022] 特許文献1：特開2008-181929号公報
特許文献2：特開2008-211034号公報
特許文献3：特開2002-100788号公報
特許文献4：特開2007-208179号公報
特許文献5：国際公開第2010/122936号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0023] 本発明の課題は、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有し、熱耐久性等の耐熱性が優れる、太陽電池モジュール用バックシート等のフィルム用途に適する、フッ化ビニリデン重合体組成物；及び、フッ化ビニリデン重合体フィルム等を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0024] 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究した結果、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有するフッ化ビニリデン重合体組成物に、特定の安定剤を含有させることにより、課題を解決することができることを見だし、本発明を完成した。

[0025] すなわち、本発明によれば、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量100質量部に対して、ホスファイト系安定剤0.01～10質量部を含有することを特徴とするフッ化ビニリデン重合体組成物が提供される。

[0026] また、本発明によれば、フッ化ビニリデン重合体組成物の発明の好ましい態様として、以下(1)～(5)のフッ化ビニリデン重合体組成物が提供される。

(1) フッ化ビニリデン重合体が、フッ化ビニリデン単独重合体またはフッ化ビニリデン共重合体の少なくとも一方を含有する前記のフッ化ビニリデン重合体組成物。

(2) 酸化チタンが、ルチル型結晶形を有する酸化チタンである前記のフッ化ビニリデン重合体組成物。

(3) 金属含有安定剤を含有する前記のフッ化ビニリデン重合体組成物。

(4) 他の熱可塑性樹脂を、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して30質量部以下含有する前記のフッ化ビニリデン重合体組成物。

(5) 他の熱可塑性樹脂が、メタクリル酸メチル系重合体である前記のフッ化ビニリデン重合体組成物。

[0027] さらに、本発明によれば、前記のフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルム、並びに、該フッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体、及び、無機顔料を含有しないフッ化ビニリデン重合体の組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える前記の積層体が提供される。

[0028] そしてまた、本発明によれば、前記のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える太陽電池モジュール用バックシート、前記の積層体からなる太陽電池モジュール用バックシート、並びに、無機顔料を含有しないフッ化ビニリデン重合体の組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を外表面層として備える前記の積層体からなる太陽電池モジュ

ール用バックシートが提供される。

発明の効果

[0029] 本発明は、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量100質量部に対して、ホスファイト系安定剤0.01～10質量部を含有することを特徴とするフッ化ビニリデン重合体組成物であることにより、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有し、熱耐久性等の耐熱性が優れる、太陽電池モジュール用バックシート等のフィルム用途に適する、フッ化ビニリデン重合体組成物が提供されるという効果を奏することができる。

[0030] また、本発明は、前記のフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルム、並びに、該フッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体であることにより、熱耐久性等の耐熱性が優れる、太陽電池モジュール用バックシート等の用途に適するフッ化ビニリデン重合体フィルム並びに積層体が提供されるという効果を奏することができる。

[0031] さらに、本発明は、前記のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える太陽電池モジュール用バックシート、または、前記の積層体からなる太陽電池モジュール用バックシートとして、熱耐久性等の耐熱性が優れる太陽電池モジュール用バックシートが提供されるという効果を奏することができる。

発明を実施するための形態

[0032] 1. フッ化ビニリデン重合体組成物

1. フッ化ビニリデン重合体

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物に含有されるフッ化ビニリデン重合体とは、フッ化ビニリデンの単独重合体、または、フッ化ビニリデンを主成分とするフッ化ビニリデン共重合体を意味する。本発明で使用するフッ化ビニリデン重合体は、 α 型、 β 型、 γ 型、 α_p 型などの様々な結晶構造を示す

結晶性樹脂である。本発明で使用するフッ化ビニリデン重合体は、結晶性を喪失したエラストマー（フッ素ゴム）ではない。本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、フッ化ビニリデン重合体が、フッ化ビニリデン単独重合体またはフッ化ビニリデン共重合体の少なくとも一方を含有するものであることが好ましい。

[0033] [フッ化ビニリデン共重合体]

前記のフッ化ビニリデン共重合体は、フッ化ビニリデンから形成されるフッ化ビニリデン単位を、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、所望によっては95モル%以上を含有し、他のフッ素含有モノマーから形成される他のフッ素モノマー単位、所望によっては更に、その他のモノマーから形成されるその他のモノマー単位を有する共重合体である。したがって、前記のフッ化ビニリデン共重合体の共重合比率、すなわち、前記のモノマーから形成されるモノマー単位の比率が、通常50モル%以下、好ましくは30モル%以下、より好ましくは20モル%以下、更に好ましくは10モル%以下であり、所望によっては5モル%以下である（フッ化ビニリデン単位及びモノマー単位の合計を100モル%とする。）。モノマー単位の比率が高すぎると、フッ化ビニリデン共重合体は、結晶性を喪失してエラストマーとなることがある。

[0034] (他のフッ素含有モノマー)

他のフッ素含有モノマー単位を形成する他のフッ素含有モノマーとしては、フッ化ビニリデンと共重合してフッ化ビニリデン共重合体を得ることができる限り、特に限定されず、従来フッ化ビニリデン共重合体を得るために使用されているフッ素含有モノマーをモノマーとして使用することができる。具体的には、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）、クロロトリフルオロエチレン（CTFE）、トリフルオロエチレン、フッ化ビニル、1,2-ジフルオロエチレン、パーフルオロ（メチルビニル）エーテル等のパーフルオロ（アルキルビニル）エーテル、

パーフルオロ（１，３－ジオキソール）などが挙げられ、好ましくはＨＦＰ、ＴＦＥ、ＣＴＦＥ、及びトリフルオロエチレンからなる群より選ばれる少なくとも１種である。他のフッ素含有コモノマーとしては、これらの１種または２種以上を組み合わせ使用することができる。例えば、ＴＦＥとＨＦＰ、ＣＴＦＥとＨＦＰを組み合わせ使用することができる。フッ化ビニリデン共重合体における他のフッ素含有コモノマー単位の比率は、通常５０モル％以下であり、好ましくは３０モル％以下、より好ましくは２０モル％以下、更に好ましくは１０モル％以下、所望によっては５モル％以下である（フッ化ビニリデン単位及び他のフッ素含有コモノマー単位を含むモノマー単位の合計を１００モル％とする。）。

[0035] したがって、好ましいフッ化ビニリデン共重合体としては、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体、フッ化ビニリデン－クロロトリフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン三元共重合体などが挙げられ、更にこれらの共重合体の２種以上の混合物が挙げられる。

[0036] （その他のコモノマー）

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物に含有されるフッ化ビニリデン共重合体は、所望によっては、フッ化ビニリデン単位及び他のフッ素含有コモノマー単位のほかに、更にその他のモノマー（コモノマー）に由来するその他のモノマー単位を有していてもよい。その他のコモノマーとしては、フッ化ビニリデン及び／または先に説明した他のフッ素含有コモノマーと共重合してフッ化ビニリデン共重合体を得ることができる限り、特に限定されず、従来フッ化ビニリデン共重合体を得るために使用されているコモノマーを使用することができる。具体的には、エチレン、プロピレン、ブタジエン及びスチレンなどの公知のビニルモノマーが挙げられる。フッ化ビニリデン共重

合体におけるその他のコモノマー単位の比率は、通常0～10モル%、好ましくは0～5モル%、より好ましくは0～3モル%の範囲（フッ化ビニリデン単位及び他のフッ素含有コモノマー単位を含むモノマー単位の合計を100モル%とする。）であり、特に好ましくは0モル%である。

[0037] 熱耐久性等の耐熱性に加えて、熔融成形性、機械的特性、防汚性、耐溶剤性、二次加工性等の観点から、フッ化ビニリデン単独重合体、または、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体が、特に好ましく挙げられる。

[0038] フッ化ビニリデン重合体（単独重合体または共重合体）は、一般に、懸濁重合法または乳化重合法により製造することができる。乳化重合法では、化学的に安定なフッ素系乳化剤を使用して、フッ化ビニリデン単独またはフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンなどのコモノマーとを水系媒体中に乳化させる。次いで、重合開始剤として、無機過酸化物、有機過酸化物、有機パーカーボネート化合物などを使用して、重合を行う。乳化重合後、サブミクロン単位の微小なラテックスを凝集剤により析出し、凝集させると、フッ化ビニリデン重合体を適当な大きさの粒子として回収することができる。

[0039] 懸濁重合法では、メチルセルロースなどの懸濁剤を用いて、フッ化ビニリデンまたは該フッ化ビニリデンとコモノマーとを水系媒体中に懸濁させる。例えば、重合開始剤として、低温で活性を示す有機パーカーボネート（例えば、ジ n -プロピルパーオキシジカーボネート）を用いて、フッ化ビニリデンの臨界温度30.1℃以下の温度、好ましくは10～30℃、より好ましくは20～28℃で重合を開始して一次重合体粒子を生成させ、必要に応じて、温度を30～90℃、好ましくは40～80℃に上昇させて、重合反応を継続し、二次重合体粒子を生成させる。

[0040] [熔融粘度]

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物に含有されるフッ化ビニリデン重合体の熔融粘度は、熔融成形によってフィルムを形成することができる限り

、特に限定されないが、通常 $700 \sim 2500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $800 \sim 2200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲である。なお、溶融粘度は、温度 245°C 、せん断速度 $91 \text{ s} \cdot \text{c}^{-1}$ で測定するものである。

[0041] 〔融点〕

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物に含有されるフッ化ビニリデン重合体の融点は、溶融成形によってフィルムを形成する際の溶融温度の指標となるものであり、得られるフィルムが所要の機械特性（伸度や強度）を有するものとすることができる限り、特に限定されないが、通常 $150 \sim 185^\circ\text{C}$ 、好ましくは $155 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲である。なお、融点は示差走査熱量測定法（DSC）によって測定するものである。

[0042] 2. 酸化チタン

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有するものであり、酸化チタンを多量に含有することにより太陽電池モジュール用バックシート等の用途に求められる隠蔽性を向上させることができる。酸化チタンの含有量は、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、好ましくは20～90質量部、より好ましくは25～80質量部、更に好ましくは30～70質量部である。

[0043] 酸化チタンは、アナタース型とルチル型の2種類の結晶形のものが広く利用されている。本発明においては、これら2種類の結晶形のいずれのものも用いることができるが、成形加工等、高温においてフッ化ビニリデン重合体への分散性に優れ、揮発性が極めて小さいことから、ルチル型の結晶形を有する酸化チタンが好ましい。酸化チタンとしては、顔料用グレードのものを好ましく用いることができる。透過型電子顕微鏡撮影画像の画像解析による酸化チタンの平均粒子径（平均一次粒子径）は、通常 $150 \sim 1000 \text{ nm}$ 、好ましくは $200 \sim 700 \text{ nm}$ 、より好ましくは $200 \sim 400 \text{ nm}$ の範囲内である。酸化チタンの平均粒子径が小さすぎると、隠蔽力が低下する。酸化チタンは、その平均粒子径が前記範囲内にあることによって、屈折率が

大きく光散乱性が強いため、白色顔料としての隠蔽力が高くなる。酸化チタンは、一般に、一次粒子が凝集した二次粒子の形態で存在している。酸化チタンのBET法による比表面積は、通常1～15、多くの場合5～15の範囲内である。

[0044] 酸化チタンは、表面処理剤で表面処理することにより、分散性、隠蔽性、耐候性などの特性を向上させることができる。表面処理剤としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、錫、セリウム、ビスマスなどの金属酸化物；酸化亜鉛などの水和金属酸化物；有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物などの有機金属化合物；シランカップリング剤やポリシロキサンなどの有機ケイ素化合物；リン酸アルミニウム、有機リン酸エステルなどのリン化合物；アミン化合物；などが挙げられる。

[0045] 酸化チタンを表面処理剤で被覆することにより、酸化チタン表面と周囲環境との間の反応を抑制することができる。表面処理した酸化チタンは、フッ化ビニリデン重合体への分散性に優れている。表面処理した酸化チタンは、高濃度でフッ化ビニリデン重合体中に分散させることができる。

[0046] 3. ホスファイト系安定剤

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、所定量のフッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンに加えて、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量100質量部に対して、ホスファイト系安定剤0.01～10質量部を含有することを特徴とする。

[0047] ホスファイト系安定剤としては、ペンタエリスリトール、プロパントリオール等の炭素数3～5の多価アルコールまたはそのオリゴマーに1～3個のリン原子（3価）がエステル結合した化合物であって、 $P \equiv (O-アルキル \text{ または フェニル})_3$ で表されるホスファイトエステルの1～3個が上記多価アルコールとのエステル交換により得られるホスファイト系安定剤が好ましく挙げられる。より具体的には、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）-ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトール

ルジホスファイト、ビスー（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ（ジフェニルホスファイト）ペンタエリスリトール、ジフェニルペンタエリスリトールジホスファイト、トリフェニルジペンタエリスリトールホスファイト、トリペンタエリスリトールジホスファイト、フェニルネオペンチルホスファイト、トリメチロールプロパンホスファイトなどを例示できる。また、トリ（アルキル基置換または無置換フェニル）ホスファイト、例えばトリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリアルキルホスファイト、例えば、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイトなど、更にはジフェニルモノ（2-エチルヘキシル）ホスファイトなども用いることができる。特に好ましいホスファイト系安定剤としては、熱耐久性等の耐熱性の効果や成形性等の観点から、ビスー（2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）-ペンタエリスリトールジホスファイトやジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト等のペンタエリスリトール骨格を有するホスファイト系安定剤が挙げられ、市販品としては、株式会社ADEKA製のアデカスタブ（登録商標）PEP-36やPEP-8、城北化学工業株式会社製のJPP-2000PT等が挙げられる。

[0048] フッ化ビニリデン重合体組成物におけるホスファイト系安定剤の含有量は、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量100質量部に対して、0.01～10質量部であるが、好ましくは0.05～8質量部、より好ましくは0.1～7質量部、更に好ましくは0.2～6質量部の範囲である。ホスファイト系安定剤の含有量が少なすぎると、熱耐久性等の耐熱性の効果が小さくなり、例えば、フッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフィルムに含有されるフッ化ビニリデン重合体の10%熱重量減少温度の低下を十分に抑制することが困難になる。ホスファイト系安定剤の含有量が多すぎると、前記フィルムの隠蔽性や色調、機械特性などに悪影響を及ぼすおそれがある。ホスファイト系安定剤の効果を効率的に高めるために、フッ化ビニリデン重合体組成物中の酸化チタンの含有割合に応じて、ホスファイト系安

定剤の含有割合を調整することが好ましい。ホスファイト系安定剤の含有割合は、通常、酸化チタンの含有割合よりも小さくすることが好ましく、酸化チタンとホスファイト系安定剤の質量比は、120 : 1 ~ 3 : 1、より好ましくは110 : 1 ~ 4 : 1、更に好ましくは100 : 1 ~ 5 : 1の範囲である。

[0049] なお、ホスファイト系安定剤に関しては、例えば特開平9-208784号公報や国際公開第1999/05212号として、フッ化ビニリデン系樹脂100重量部とポリエステル可塑剤2~20重量部、ホスファイト化合物0.01~0.5重量部及びホスファイト化合物に対して0~10重量部のフェノール化合物からなるフッ化ビニリデン系樹脂組成物が知られている。しかしながら、該組成物は、太陽電池モジュール用バックシート等の用途に適合する組成物ではなく、単に「顔料などを加えることは差し支えない」とするもので、酸化チタンを多量に含有する本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物を示唆するものではなく、ましてや、酸化チタンを多量に含有するフッ化ビニリデン重合体組成物における熱耐久性等の耐熱性の低下という独自の技術的課題を解決することを何ら示唆するものではない。

[0050] 4. 他の熱可塑性樹脂またはその他の添加剤

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、所定量のフッ化ビニリデン重合体、酸化チタン及びホスファイト系安定剤に加えて、必要に応じて更に、他の熱可塑性樹脂またはその他の添加剤を含有してもよい。

[0051] [他の熱可塑性樹脂]

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、所望により、加工性、耐衝撃性、接着性、耐熱性等の特性を改善するために、樹脂成分として、他の熱可塑性樹脂を含有することができる。

[0052] 前記の他の熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；メタクリル酸メチル系重合体（PMMA）等のアクリル樹

脂；ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエステルウレタン、ポリ m -フェニレンイソフタルアミド、ポリ p -フェニレンテレフタルアミドなどが挙げられる。

[0053] フッ化ビニリデン系重合体と相溶性があり、フッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体等を形成する場合、他の部材に対する接着性向上効果があることから、他の熱可塑性樹脂が、メタクリル酸メチル系重合体（PMMA）であることが好ましい。本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物が、樹脂成分として他の熱可塑性樹脂を含有する場合、他の熱可塑性樹脂は、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、通常30質量部以下、好ましくは25質量部以下、より好ましくは23質量部以下とすることが好適である。樹脂成分として他の熱可塑性樹脂を含有する場合、他の熱可塑性樹脂は、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、通常2質量部以上、好ましくは7質量部以上、より好ましくは12質量部以上とすることが好適である。

[0054] [その他の添加剤]

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物には、所望により、ホスファイト系安定剤以外の他の安定剤（熱安定剤、光安定剤、酸化防止剤等）、紫外線吸収剤、色味の調整剤、顔料分散剤、他の顔料または染料、つや消し剤、滑剤、核剤（「結晶核剤」ということもある。）、加工助剤、機械物性改良剤などのその他の添加剤を含有させることができる。

[0055] 例えば、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、ホスファイト系安定剤以外の他の安定剤（熱安定剤等）を含有するものとすることができる。該他の安定剤としては、テトラキスー〔メチレンー3ー（3′，5′-ジ-tert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕メタン、4，4′-イソプロピリデンジフェノール等のフェノール系安定剤（「フェノール系酸化防止剤」ということもある。）や、グルコン酸カルシウム等のポリヒドロキシモノカルボン酸カルシウム塩；酢酸カルシウム、更に、ステアリン酸カル

シウム、オレイン酸カルシウム等の炭素数5～30の脂肪族カルボン酸カルシウム塩；炭酸カルシウム、水酸化カルシウム等の無機カルシウム化合物；酸化亜鉛、酸化マグネシウム等の金属酸化物などの金属含有安定剤が挙げられる。中でも、フッ化ビニリデン重合体組成物が、炭酸カルシウム、水酸化カルシウム、酸化亜鉛等の金属含有安定剤を含有し、すなわち、ホスファイト系安定剤との併用により、組成物の耐熱性を更に向上することができる、具体的には、後に説明する10%熱重量減少温度で表される耐熱分解性を高くすることができるので好ましい。他の安定剤は、それぞれ単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。

[0056] また、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、機械物性改良剤を含有するものとすることができる。機械物性改良剤は、フッ化ビニリデン重合体の組成物から形成されるフィルムの伸度、引張強度、耐衝撃性などの機械特性を向上させるために、従来から使用されることがあるものであり、例えば、コアシェル型耐衝撃改質剤や共重合アクリル系流動改質剤が知られている。市販品としては、株式会社カネカ製のカネエース（登録商標）、三菱レイヨン株式会社製のメタブレン（登録商標）、ローム・アンド・ハース社製のパラロイド（登録商標）などの中から選択することができる。機械物性改良剤は、単独で、または2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、特有のコモノマー組成を有するフッ化ビニリデン重合体を含有することにより、優れた機械特性を有するので、通常上記した機械物性改良剤を含有させることは必要でない。

[0057] さらに、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、滑剤、核剤や加工助剤等を含有するものとすることによって、太陽電池モジュール用バックシート等の用途に適合するフィルムの成形を容易とすることができる。これら滑剤、核剤や加工助剤としては、従来フッ素系樹脂フィルムの成形において使用されるものを使用することができる。例えば、加工助剤としては、脂肪酸の1価アルコールエステル、多塩基酸の1価アルコールエステル、多価アルコール脂肪酸エステル、及びそれらの誘導体、グリセリン脂肪酸エステル、

更には、アクリル系加工助剤などが挙げられる。アクリル系加工助剤としては、三菱レイヨン株式会社製のメタブレン（登録商標）Pシリーズとして市販されているものがある。

[0058] これらその他の添加剤は、それぞれに適した割合で用いられ、フッ化ビニリデン重合体組成物中において、各々独立して、通常0.01～10質量%、好ましくは0.1～8質量%、より好ましくは0.3～5質量%の範囲である。なお、フッ化ビニリデン重合体組成物の熱分解温度を高くすることにより耐熱性を更に向上することができることから好ましく使用される金属含有安定剤等の他の安定剤の含有量についても同様である。

[0059] 5. フッ化ビニリデン重合体組成物

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量100質量部に対して、ホスファイト系安定剤0.01～10質量部を含有することを特徴とする。本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、この特有の組成を有することにより、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有するフッ化ビニリデン重合体組成物においてみられることがある低温での熱分解を、長期間に亘って抑制することができるので、熱耐久性等の耐熱性に優れるフッ化ビニリデン重合体組成物を提供するものである。

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、通常はフッ化ビニリデン重合体組成物100質量%中に、フッ化ビニリデン重合体を40～87質量%含む。

[0060] [熱耐久性]

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性は、以下に説明する方法により熱耐久性を評価することによって確認することができる。すなわち、フッ化ビニリデン重合体組成物をスクリー式混練機を使用して混練した後、縦5cm横5cm厚み5mmにプレス成形してフッ化ビニリデン重合体組成物の板状体を調製する。次いで、上記の板状体を切削加工により、4等分

してフッ化ビニリデン重合体組成物試料（縦2.5cm横2.5cm厚み5mmの大きさである。）を得る。前記試料をポリテトラフルオロエチレン製のプレートの上に載置し、温度250℃のギアオープン中に10時間静置して熱処理した後、色差計を使用して、該試料の熱処理後の表面（ポリテトラフルオロエチレン製のプレートに接していた面の反対側の面）について測定を行い、試料の熱処理後の表面の明度（L値）を求める。明度（L値）は、白色が100で黒色が0であり、数値が大きいほど明るいことを意味する。

[0061] 所定量の酸化チタン及びホスファイト系安定剤を含有する本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、試料の熱処理後の表面の明度（L値）が、通常60以上、好ましくは63以上、より好ましくは67以上、更に好ましくは70以上であるので、温度250℃の環境に10時間置かれても、変色が少なく白度が維持される、熱耐久性に優れ耐熱性を有するフッ化ビニリデン重合体組成物である。また、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、試料の熱処理後の表面の明度（L値）が、ホスファイト系安定剤を含有しないフッ化ビニリデン重合体組成物から得た試料の熱処理後の表面の明度（L値）と比較して、通常5以上、好ましくは7以上、より好ましくは10以上大きいことにより、温度250℃で10時間の熱処理によっても、変色が少ないので、熱耐久性に優れ、耐熱性があるフッ化ビニリデン重合体組成物であることが分かる。

[0062] [10%熱重量減少温度]

また、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、組成によっては、熱重量分析法（TGA）により熱重量測定を行ったときの10%熱重量減少温度が、340℃以上、好ましくは350℃以上、より好ましくは360℃以上、更に好ましくは370℃以上であることにより、より優れた耐熱性、具体的には耐熱分解性を有するものとすることができる。前記10%熱重量減少温度の上限値は、特に限定がないが、通常450℃程度である。

[0063] 10%熱重量減少温度は、熱重量分析法（TGA）により測定するものである。すなわち、先に説明した方法により得たフッ化ビニリデン重合体組成

物試料（縦2.5cm横2.5cm厚み5mmの大きさである。）から切り出した試料10mgを白金パンに入れ、乾燥窒素40mL／分の雰囲気下で温度50℃から500℃まで10℃／分の昇温速度で昇温して、その間の重量減少率を測定し、測定開始時の試料の質量から10質量％減少したときの温度を10％熱重量減少温度（単位：℃）とする。

[0064] 本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物の前記10％熱重量減少温度は、酸化チタンの種類や所望により含有する金属含有安定剤の種類等によって変動することがあるが、ホスファイト系安定剤を含有しないフッ化ビニリデン重合体組成物（フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有する。）と比較して、通常5℃以上、更には15℃以上、好ましくは25℃以上、より好ましくは30℃以上、更に好ましくは35℃以上上昇するものとでき、特に好ましくは40℃以上、最も好ましくは45℃以上上昇するものともできることもある。

[0065] 6. フッ化ビニリデン重合体組成物の調製方法

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、所定量のフッ化ビニリデン重合体、酸化チタン及びホスファイト系安定剤、並びに必要に応じて含有させる他の熱可塑性樹脂またはその他の添加剤などの原材料を均一に混合して組成物とすることができる限り、特にその調製方法は限定されない。例えば、原材料をドライブレンドする方法等により調製することができる。また、フッ化ビニリデン重合体の粉末またはペレットを、他の原材料とともに、押出機に供給して溶融混練し、ストランド状に溶融押出し、所定長さにカットしてペレット化してもよい。

[0066] 11. フッ化ビニリデン重合体フィルム

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、熱耐久性、所望によっては更に耐熱分解性等の耐熱性に優れているので、例えば、押出成形、射出成形、プレス成形等の溶融成形により成形品を得ることができる。特に、押出成形等の溶融成形により、該フッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムを成形する場合には、熱変色したり、表面性状

が悪化したり、機械的強度が低下したりすることがない。本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルム（以下、「本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルム」ということがある。）としては、厚みが250 μm 未満のフィルムだけではなく、厚みが250 μm ～3 mmのシート（板を含む）まで含むものとする。本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムの厚みの下限値は、通常2 μm 、好ましくは3 μm 、より好ましくは4 μm 、更に好ましくは5 μm である。前記フィルムの厚みの上限値は、通常500 μm 、好ましくは300 μm 、より好ましくは200 μm 、更に好ましくは120 μm である。前記フィルムの厚みが薄すぎると、十分な色調や隠蔽力を得ることが困難になり、機械的特性も低下することがある。前記フィルムの厚みが厚すぎると、柔軟性が損なわれたり、軽量化が困難になったりすることがある。したがって、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムの厚みは、特に5～100 μm の範囲内で良好な特性を発揮することができる。

[0067] [フッ化ビニリデン重合体フィルムの製造方法]

本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムは、それ自体公知の押出成形による樹脂フィルムの製造方法を採用して製造することができる。また、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムは、通常、未延伸（未配向）のフィルムである。例えば、スリット状のTダイを備える押出成形機を使用し、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物を溶融混練し、210～280℃のダイス温度で、シート状に押し出し、40～150℃の表面温度に保持した冷却ドラムで急冷固化させて未延伸シートを形成することにより、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムを得ることができる。なお、通常は必要ないが、所望により、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムは、延伸（配向）されたフィルムとしてもよい。その場合は、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物を溶融製膜して、未延伸のシートを製造した後、延伸温度20～160℃、好ましくは30～150℃で、面積倍率で2～100倍、好ましくは4～60倍で、一軸延伸、または、逐次若しくは同時二軸延伸を行い、そ

の後、80～200℃、好ましくは90～160℃の温度で、緊張下または20%以下の弛緩下で熱処理する。なお、これらの温度条件及び延伸条件は、樹脂の組成に応じて最適範囲を選定すればよい。

[0068] 111. フッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体

本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、単層のフッ化ビニリデン重合体フィルムとして、例えば、太陽電池モジュール用バックシート等の用途に使用することができるが、該フッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体とすることができる。

[0069] 本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体（以下、「本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体」ということがある。）は、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層と、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層以外のその他の層とを備える積層体である。本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体は、本発明のフッ化ビニリデン重合体からなる層（通常1層でよいが、所望によっては、本発明のフッ化ビニリデン重合体からなる層を2層以上備えてもよく、その際、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物の組成は、同一でも異なるものでもよい。）に加えて、以下に説明するような「その他の層」を備えることにより、耐衝撃性や柔軟性等の機械的強度、熱耐久性等の耐熱性、更には表面特性などの諸特性を一層向上させることができ、例えば、太陽電池モジュール用バックシート等の用途により適合する積層体とすることができる。本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体に備えられる「その他の層」としては、先に説明した諸特性において一層の向上が求められる特性を考慮して選択することができる。

[0070] 〔無機顔料を含有しないフッ化ビニリデン重合体の組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層〕

本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体の表面特性を一層向上させる観点から、本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体は、「その他の層」として、酸化チタン等の無機顔料を含有しないフッ化ビニリデン重合体の組成物から

形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層（以下、「顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層」ということがある。）を備える前記の積層体とすることができる。本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体は、「その他の層」として、顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を備えることにより、例えば、後に詳述するように、顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を外表面層として備える太陽電池モジュール用バックシートとすることにより、太陽電池モジュール用バックシートの外表面層の表面特性や機械的強度を良好なものとすることができる。

[0071] 顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を形成するために使用するフッ化ビニリデン重合体の組成物に含有されるフッ化ビニリデン重合体としては、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物に含有されるフッ化ビニリデン重合体と同一でもよいが、異なるフッ化ビニリデン重合体でもよい。フッ化ビニリデン単独重合体またはフッ化ビニリデン共重合体のいずれを使用することもでき、耐候性、耐光性や耐汚染性等の観点から、好ましくはフッ化ビニリデン単独重合体である。

[0072] 本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体が、「その他の層」として、顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を備える場合、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層と顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層との厚みの比率は、好ましくは20：1～1：1、より好ましくは15：1～1.5：1、更に好ましくは12：1～2：1の範囲である。

[0073] 〔その他の樹脂フィルム層〕

本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体に備えることができる、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層以外の「その他の層」としては、顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層に代えて、または更に加えて、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル；PMMA等のメタクリレート樹脂；ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル

、ポリオキシメチレン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエステルウレタン、ポリ m -フェニレンイソフタルアミド、ポリ p -フェニレンテレフタルアミドなどのその他の樹脂から形成されるフィルムからなる層（以下、「その他の樹脂フィルム層」）が挙げられる。また、その他の樹脂フィルム層としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニル等のフッ化ビニリデン重合体以外のフッ素系樹脂から形成される樹脂フィルムからなる層が挙げられる。本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体は、これらその他の樹脂フィルム層を備えることにより、例えば、太陽電池モジュール用バックシートに求められる強度等の機械特性を有することを容易に可能とすることができる。その他の樹脂フィルム層には、所要の機械特性、耐熱性、耐候性、耐光性などを考慮して、先に例示した樹脂の１種または２種以上を選択し、必要に応じて、安定剤、紫外線吸収剤、顔料または染料などの添加剤や、更に例示した以外の他の熱可塑性樹脂を含有させることができる。

[0074] 〔バリア層等その他の層〕

本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体は、具体的な用途や適用部位等に応じて、所望により、先に挙げたその他の樹脂フィルムからなる層に代えて、またはこれに加えて、更に、バリア層等その他の層を備えるものとして、例えば、金属板；金属箔、金属蒸着層または無機酸化物（酸化ケイ素や酸化アルミニウム等）蒸着層を備える樹脂フィルム、エチレンービニルアルコール共重合体（以下、「EVOH」ということがある。）フィルム等のバリア性樹脂フィルムなどのバリア層；防湿フィルム；強化ガラス板などが挙げられる。

[0075] 〔積層体の厚み〕

本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体（前記その他の樹脂フィルム層及び／または前記バリア層等その他の層を備えてもよいものである。）の厚みは、特に限定されず、該積層体に備えられる層の構成や組合せによって適宜定めることができるが、通常 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $12 \sim 4$

00 μm 、より好ましくは15～300 μm 、更に好ましくは18～250 μm である。フッ化ビニリデン重合体積層体の厚みが小さすぎると、該積層体の強度が不足し、所要の機械特性が得られないおそれがある。一方、フッ化ビニリデン重合体積層体の厚みが大きすぎると、フッ化ビニリデン重合体積層体の柔軟性が不足するおそれがあり、また、軽量化や薄肉化を図ることができない。本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体における、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層の厚みの比率は、特に限定されないが、好ましくは1～92%、より好ましくは2～90%、更に好ましくは3～88%、特に好ましくは5～85%の範囲である。

[0076] 〔積層体の製造方法〕

本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体の製造方法は、特に限定されず、接着剤を使用する接着積層（ドライラミ、ホットメルト接着等）、共押出、押出ラミネーション（押出被覆）、塗工その他、通常採用される積層方法を採用することができ、フッ化ビニリデン重合体積層体の層構成及び材料の組合せに応じて、これらの積層方法を適宜組み合わせて行うことができる。

[0077] I V. 太陽電池モジュール用バックシート

本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルム、または、本発明のバックシート用積層体は、太陽電池モジュール用バックシートとして使用するのに適するものである。

[0078] 〔太陽電池モジュール〕

太陽電池モジュールとしては、通常、表面保護材、封止材、太陽電池セル、及び、バックシート（裏面保護材）を順次備える構造のものが採用される。そして、複数の太陽電池セルを配線により直列に接続することにより、太陽電池モジュールを構成する。太陽電池モジュールの端部または周縁部には、フレームが配置されている。

[0079] 表面保護材としては、例えば、強化ガラス板、透明プラスチック板、単層若しくは多層の透明プラスチックフィルム、または、これらを複合化した複合材料などが用いられるが、これらに限定されない。封止材としては、エチ

レンー酢酸ビニル共重合体（EVA）、ブチラール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素化ポリイミド樹脂などの透明な樹脂が用いられ、これらに限定されるものではないが、EVAが特に好ましく使用される。なお、封止材としてEVAを使用する場合、EVAはシートとして供給されることが多い。太陽電池セルを2枚のEVAシートで挟んで、加熱加圧することにより、太陽電池セルをEVAで封止することもできる。また、封止材としてEVAシートを用いる場合は、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルム等とあらかじめ複合化して供給することができる。

[0080] 〔太陽電池モジュール用バックシート〕

本発明によれば、太陽電池モジュール用バックシート（裏面保護材）として、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムの単層フィルムや、本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体を使用することができる。太陽電池モジュール用バックシートとして、該積層体を使用する場合、本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層は、熱耐久性、所望によっては更に耐熱分解性等の耐熱性に優れるので、太陽電池モジュールの裏面側、すなわち太陽電池セルから遠い位置に配置されることが好ましい。

[0081] 太陽電池モジュール用バックシートが、顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を備える場合は、該顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を外表面層として備える、すなわち、太陽電池セルから最も遠い位置である最裏面側に配置することが好ましい。これによれば、酸化チタンを多量に含有する本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムが外表面に露出せず、その結果、太陽電池モジュール用バックシートの外表面層、すなわち、太陽電池モジュールを載置する屋根等に対向する表面に、酸化チタンに由来する非光沢が観察されることがなく、表面が美しいものとなるという効果が奏される。

[0082] 本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える太陽電池モジュール用バックシート、更に、本発明のフッ化ビニリデン重合体積層体からなる太陽電池モジュール用バックシートの好ましい層構成としては、例え

ば、以下を例示することができるが、これらに限定されるものではない。なお、複数層の層構成を有するバックシートは、以下の層構成の表示において、太陽電池セル（及び封止材）に近い側の面を右端として示した。なお、顔料不含有フッ化ビニリデン重合体フィルム層を「顔料不含有」と表し、それ以外の本発明のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層以外のその他の層を「その他の層」と表記した。

- [0083] 1) フッ化ビニリデン重合体フィルム（すなわち単層の太陽電池モジュール用バックシートである。）
- 2) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム
- 3) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム／その他の層
- 4) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／その他の層
- 5) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／EVA
- 6) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム／その他の層／接着剤／EVA
- 7) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／その他の層／接着剤／EVA
- 8) 顔料不含有／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／その他の層／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム
- 9) その他の層／フッ化ビニリデン重合体フィルム
- 10) その他の層／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム
- 11) その他の層／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／EVA
- 12) その他の層／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／EVA
- 13) 顔料不含有／その他の層／フッ化ビニリデン重合体フィルム
- 14) 顔料不含有／その他の層／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム
- 15) 顔料不含有／その他の層／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／EVA
- 16) 顔料不含有／その他の層／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム

／接着剤／EVA

17) ガラス板／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム

18) ガラス板／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／EVA

19) 金属板／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム

20) 金属板／接着剤／フッ化ビニリデン重合体フィルム／接着剤／EVA

実施例

[0084] 以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げてより具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されない。また、耐熱性の指標である熱耐久性及び耐熱分解性の測定方法は、次のとおりである。

[0085] 〔熱耐久性〕

フッ化ビニリデン重合体組成物の熱耐久性は、以下に説明する方法により熱耐久性を評価することによって確認した。すなわち、フッ化ビニリデン重合体組成物を、二軸押出機（東芝機械株式会社製）を使用して混練ペレット化した後、縦5cm横5cm厚み5mmにプレス成形してフッ化ビニリデン重合体組成物の板状体を調製した。次いで、上記の板状体を切削加工により、4等分してフッ化ビニリデン重合体組成物試料（縦2.5cm横2.5cm厚み5mmの大きさである。）を得た。前記試料をポリテトラフルオロエチレン製のプレートの上に載置し、温度250℃のギアオープン中に10時間静置して熱処理した後、色差計を使用して、該試料の熱処理後の表面（ポリテトラフルオロエチレン製のプレートに接していた面の反対側の面）について測定を行い、試料の熱処理後の表面の明度（L値）を求めた。

[0086] 〔耐熱分解性－10%熱重量減少温度〕

フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱分解性として、以下に示す10%熱重量減少温度を測定した。10%熱重量減少温度は、メトラー・トレド株式会社製の熱重量分析装置TGA/SDTA851を使用して、先に説明した方法により得たフッ化ビニリデン重合体組成物試料（縦2.5cm横2.5cm厚み5mmの大きさである。）から切り出した試料10mgを白金パン

に入れ、乾燥窒素40 mL／分の雰囲気下で温度50℃から500℃まで10℃／分の昇温速度で昇温して、その間の重量減少率を測定し、測定開始時の試料の質量から10質量％減少したときの温度を10％熱重量減少温度（単位：℃）とした。

[0087] [実施例1]

フッ化ビニリデン重合体〔株式会社クレハ製KF（登録商標）#850；懸濁重合品。以下、「PVDF」ということがある。〕70質量部に対して、酸化チタン〔デュポン社製T I－PURE（登録商標）R101；ルチル型酸化チタン、平均粒子径0.29 μm、表面処理品。以下、「TiO₂」と表記することがある。〕30質量部（PVDF100質量部に対して42.9質量部の割合に該当する。）と、ホスファイト系安定剤〔株式会社ADEK A製のアデカスタブ（登録商標）PEP－36（以下、「ホスファイト系安定剤A」ということがあり、また、単に「安定剤A」ということがある。）〕0.5質量部（PVDF及びTiO₂の合計量100質量部に対して0.5質量部の割合に該当し、PVDF100質量部に対して0.7質量部の割合に該当する。）とを二軸押出機（東芝機械株式会社製）に供給し、シリンダー温度220℃で熔融混練し、ダイからストランド状に熔融押出し、冷水中でカットして、フッ化ビニリデン重合体組成物のペレットを作製した。このペレットから調製して得た試料について、熱耐久性〔明度（L値）〕と10％熱重量減少温度を測定した。また、このペレットを1軸スクリュウ押出成形機（株式会社プラ技研製）に供給し、Tダイから樹脂温度240℃で熔融押出し、90℃の冷却ロールで冷却することにより、厚み20 μmの変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の熱耐久性〔明度（L値）〕及び10％熱重量減少温度を測定した結果（以下、総称して、「耐熱性」ということがある。）を表1に示す。

[0088] [実施例2]

ホスファイト系安定剤Aを5質量部（PVDF及びTiO₂の合計量100

質量部に対して5質量部の割合に該当し、P V D F 1 0 0質量部に対して7.1質量部の割合に該当する。)含有させたことを除いて、実施例1と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み20 μ mの変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表1に示す。

[0089] [実施例3]

ホスファイト系安定剤Aに代えて、ホスファイト系安定剤〔株式会社ADEKA製のアデカスタブ(登録商標)PEP-8(以下、「ホスファイト系安定剤B」ということがあり、また、単に「安定剤B」ということがある。)]0.5質量部(P V D F及びT i O₂の合計量100質量部に対して0.5質量部の割合に該当し、P V D F 1 0 0質量部に対して0.7質量部の割合に該当する。)を使用したことを除いて、実施例1と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み20 μ mの変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表1に示す。

[0090] [実施例4]

ホスファイト系安定剤Aとともに、金属含有安定剤として、炭酸カルシウム(C a C O₃)2.5質量部を含有させたことを除いて、実施例1と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み20 μ mの変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表1に示す。

[0091] [実施例5]

ホスファイト系安定剤Aに代えて、ホスファイト系安定剤B0.5質量部を使用したことを除いて、実施例4と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み20 μ mの変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表1に示す。

[0092] [実施例6]

金属含有安定剤として、炭酸カルシウム (CaCO_3) に代えて、酸化亜鉛 (ZnO) 2.5 質量部を含有させたことを除いて、実施例 4 と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み $20\ \mu\text{m}$ の変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表 1 に示す。

[0093] [実施例 7]

金属含有安定剤として、炭酸カルシウム (CaCO_3) に代えて、水酸化カルシウム [Ca(OH)_2] 2.5 質量部を含有させたことを除いて、実施例 4 と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み $20\ \mu\text{m}$ の変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表 1 に示す。

[0094] [実施例 8]

PVDF 70 質量部に代えて、該 PVDF 58 質量部とメタクリル酸メチル系樹脂 (PMMA) [住友化学株式会社製のスミペックス (登録商標) LG21] 12 質量部との混合物を使用したことを除いて、実施例 1 と同様にして、耐熱性試験及びフィルム作製の操作を行ったところ、厚み $20\ \mu\text{m}$ の変色等がなく白色のフッ化ビニリデン重合体フィルムを作製することができた (ホスファイト系安定剤 A の含有量は、PVDF 及び TiO_2 の合計量 100 質量部に対して 0.6 質量部の割合に該当し、PVDF 100 質量部に対して 0.9 質量部の割合に該当する。)。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表 1 に示す。

[0095] [比較例 1]

ホスファイト系安定剤 (安定剤 A または安定剤 B) を含有させなかったことを除いて、実施例 1 と同様にして、耐熱性試験を行った。フッ化ビニリデン重合体組成物の耐熱性を表 1 に示す。

[0096]

[表1]

表1
A:PEP-36。B:PEP-8

	フッ化ビニリデン重合体組成物						耐熱性	
	PVDF (質量部)	PMMA (質量部)	TiO ₂ (質量部)	ホスファイト系安定剤		金属含有安定剤	熱耐久性 [明度(L 値)]	10%熱重量 減少温度 (°C)
				安定剤	含有量 (質量部)			
実施例1	70	—	30	A	0.5	—	73	343
実施例2	70	—	30	A	5.0	—	88	354
実施例3	70	—	30	B	0.5	—	64	346
実施例4	70	—	30	A	0.5	CaCO ₃	76	399
実施例5	70	—	30	B	0.5	CaCO ₃	72	385
実施例6	70	—	30	A	0.5	ZnO	72	388
実施例7	70	—	30	A	0.5	Ca(OH) ₂	77	376
実施例8	58	12	30	A	0.5	—	74	345
比較例1	70	—	30	—	—	—	57	335

[0097] 表1から、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量100質量部に対して、ホスファイト系安定剤0.01～10質量

部を含有する実施例 1～8 のフッ化ビニリデン重合体組成物は、明度（L 値）が、64 以上であって、ホスファイト系安定剤を含有しない比較例 1 のフッ化ビニリデン重合体組成物と比較して、7 以上の明度（L 値）の向上があることから、温度 250℃ の環境に 10 時間置かれても、変色が少なく白度が維持され、優れた熱耐久性を有するものであることが分かった。さらに、フッ化ビニリデン重合体 100 質量部に対して、酸化チタン 15～100 質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量 100 質量部に対して、ホスファイト系安定剤 0.01～10 質量部を含有し、更に、金属含有安定剤を含有する実施例 4～7 のフッ化ビニリデン重合体組成物は、10% 熱重量減少温度が、376～399℃ であって、ホスファイト系安定剤を含有しない比較例 1 のフッ化ビニリデン重合体組成物と比較して、40℃ 以上上昇していることから、優れた耐熱分解性を有するものであることが分かった。

[0098] したがって、本発明のフッ化ビニリデン重合体組成物は、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有しても、熱耐久性等の耐熱性に優れたものであるので、太陽電池モジュール用バックシート等のフィルム用途に適する、フッ化ビニリデン重合体組成物であるといえることができる。

[0099] これに対して、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有し、ホスファイト系安定剤を含有しない比較例 1 のフッ化ビニリデン重合体組成物は、明度（L 値）が 57 であることから、温度 250℃ 程度の環境に 10 時間程度置かれると、変色して白度が損なわれるおそれがあり、熱耐久性等の耐熱性が十分でないものであることが分かった。

産業上の利用可能性

[0100] 本発明は、フッ化ビニリデン重合体 100 質量部に対して、酸化チタン 15～100 質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合計量 100 質量部に対して、ホスファイト系安定剤 0.01～10 質量部を含有することを特徴とするフッ化ビニリデン重合体組成物であることによって、隠蔽性を向上させるために酸化チタンを多量に含有し、熱耐久性等

の耐熱性が優れる、太陽電池モジュール用バックシート等のフィルム用途に適する、フッ化ビニリデン重合体組成物を提供することができるので、産業上の利用性が高い。

[0101] また、本発明は、前記のフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルム、該フッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体、並びに、これらのフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備え、または積層体からなる太陽電池モジュール用バックシートとして、熱耐久性等の耐熱性に優れる太陽電池モジュール用バックシートを提供することができるので、産業上の利用性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して、酸化チタン15～100質量部を含有し、かつ、フッ化ビニリデン重合体及び酸化チタンの合计量100質量部に対して、ホスファイト系安定剤0.01～10質量部を含有することを特徴とするフッ化ビニリデン重合体組成物。
- [請求項2] フッ化ビニリデン重合体が、フッ化ビニリデン単独重合体またはフッ化ビニリデン共重合体の少なくとも一方を含有する請求項1記載のフッ化ビニリデン重合体組成物。
- [請求項3] 酸化チタンが、ルチル型結晶形を有する酸化チタンである請求項1または2記載のフッ化ビニリデン重合体組成物。
- [請求項4] 金属含有安定剤を含有する請求項1乃至3のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン重合体組成物。
- [請求項5] 他の熱可塑性樹脂を、フッ化ビニリデン重合体100質量部に対して30質量部以下含有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン重合体組成物。
- [請求項6] 他の熱可塑性樹脂が、メタクリル酸メチル系重合体である請求項5記載のフッ化ビニリデン重合体組成物。
- [請求項7] 請求項1乃至6のいずれか1項に記載のフッ化ビニリデン重合体組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルム。
- [請求項8] 請求項7記載のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える積層体。
- [請求項9] 無機顔料を含有しないフッ化ビニリデン重合体の組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える請求項8記載の積層体。
- [請求項10] 請求項7記載のフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を備える太陽電池モジュール用バックシート。
- [請求項11] 請求項8または9記載の積層体からなる太陽電池モジュール用バック

クシート。

[請求項12] 無機顔料を含有しないフッ化ビニリデン重合体の組成物から形成されるフッ化ビニリデン重合体フィルムからなる層を外表面層として備える請求項9記載の積層体からなる太陽電池モジュール用バックシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L27/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)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)

C08L, B32B27/20, B32B27/30, C08J5/18, C08K3/22, C08K5/524, H01L31/049

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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 Y	WO 2013/008885 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 January 2013 (17.01.2013), claims; paragraphs [0026] to [0028], [0030], [0033]; examples & US 2014/0137936 A1 claims; examples; paragraphs [0042], [0043], [0048], [0050] & EP 2733176 A1 & CN 103687907 A & KR 10-2014-0036310 A	1-3, 5-12 3-6
X Y	CN 103265779 A (Suzhou si dike New Materials Technology Co., Ltd.), 28 August 2013 (28.08.2013), claims; paragraphs [0049] to [0052], [0091] to [0092] (Family: none)	1-2, 7-12 3-6

☒ 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
04 April 2016 (04.04.16)

Date of mailing of the international search report
24 May 2016 (24.05.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/055770

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2010/122936 A1 (Kureha Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), claims & JP 5593309 B & US 2012/0041122 A1 claims & EP 2423259 A1 & KR 10-2012-0001808 A & CN 102395624 A	4-6
Y	WO 2012/172876 A1 (Kureha Corp.), 20 December 2012 (20.12.2012), claims; paragraphs [0035], [0042], [0046] & US 2014/0102533 A1 claims; paragraphs [0040], [0045] to [0051] & EP 2722362 A1 & CN 103582671 A & KR 10-2014-0026604 A	3, 4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L27/16(2006.01)i, B32B27/20(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K5/524(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)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 (IPC))

Int.Cl. C08L, B32B27/20, B32B27/30, C08J5/18, C08K3/22, C08K5/524, H01L31/049

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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 Y	W0 2013/008885 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.01.17, 特許請求の範囲、[0026]-[0028][0030][0033]、実施例 & US 2014/0137936 A1(claims, examples, [0042][0043][0048][0050]) & EP 2733176 A1 & CN 103687907 A & KR 10-2014-0036310 A	1-3, 5-12 3-6
X Y	CN 103265779 A (Suzhou si dike New Materials Technology Co., Ltd.) 2013.08.28, claims, [0049]-[0052][0091]-[0092] (No Family)	1-2, 7-12 3-6

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

04.04.2016

国際調査報告の発送日

24.05.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

渡辺 陽子

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

9279

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
Y	WO 2010/122936 A1 (株式会社クレハ) 2010.10.28, 特許請求の範囲 & JP 5593309 B & US 2012/0041122 A1(claims) & EP 2423259 A1 & KR 10-2012-0001808 A & CN 102395624 A	4-6
Y	WO 2012/172876 A1 (株式会社クレハ) 2012.12.20, 特許請求の範囲、 [0035][0042][0046] & US 2014/0102533 A1(claims, [0040][0045]-[0051]) & EP 2722362 A1 & CN 103582671 A & KR 10-2014-0026604 A	3, 4