

(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 9 月 18 日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/142297 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/32 (2006.01) *H01L 31/042* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/056863
- (22) 国際出願日: 2014 年 3 月 14 日(14.03.2014)
- (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 2013-053972 2013 年 3 月 15 日(15.03.2013) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 畠山 晶(HATAKEYAMA Akira); 〒4188666 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス(SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 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, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

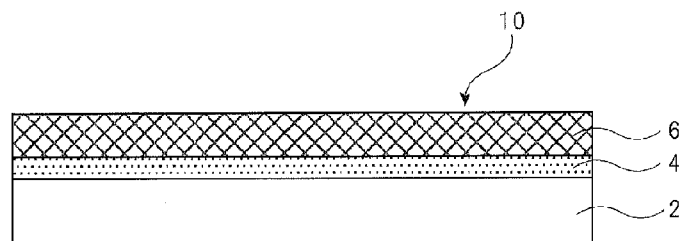
添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LAMINATED SHEET AND BACK SHEET FOR SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 積層シート及び太陽電池モジュール用バックシート

[図1]



(57) Abstract: This laminated film has a support body, a polymer layer laminated on at least one surface of the support body, and an overcoat layer laminated on the side opposite the support body via the polymer layer. The support body contains a polyolefin as a primary component, the optical density at 350 nm of the polymer layer is 2.0 or higher, and the overcoat layer contains at least one of a silicone-based resin and a fluorine-based resin. This laminated film exhibits both resistance to moist heat and light resistance.

(57) 要約: 本発明の積層フィルムは、支持体と、その支持体の少なくとも一方の面に積層されるポリマー層と、そのポリマー層を介して支持体とは反対側に積層されるオーバーコート層とを有しており、支持体はポリオレフィンを主成分として含み、ポリマー層の 350 nm における光学濃度は 2.0 以上であり、オーバーコート層はシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂の少なくとも一方を含む。この積層フィルムは、耐湿熱性と耐光性を兼ね備えている。

WO 2014/142297 A1

明 細 書

発明の名称： 積層シート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、積層シート及び太陽電池モジュール用バックシートに関する。
具体的には、本発明は、耐候性に加え、優れた耐光性を有する太陽電池用モジュール用バックシートを形成するための積層シートに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池は、発電時に二酸化炭素の排出がなく環境負荷が小さい発電方式であるため、近年急速に普及が進んでいる。太陽電池モジュールは、一般に太陽光が入射する表面側に配置されるフロント基材と、太陽光が入射する表面側とは反対側（裏面側）に配置される基材（いわゆるバックシート）との間に、太陽電池素子が封止材で封止された太陽電池セルが挟まれた構造を有している。フロント基材と太陽電池セルとの間及び太陽電池セルとバックシートとの間は、それぞれEVA（エチレンービニルアセテート）樹脂などで封止されている。

[0003] 太陽電池モジュールを構成するバックシートは、太陽電池モジュールの裏面からの水分の浸入を防止する働きを有するものである。従来は、バックシートには、ガラスやフッ素樹脂等が用いられていたが、近年ではコスト等の観点からポリエステルが適用されることが多い。ポリエステルを用いた太陽電池モジュール用バックシートとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）を支持体として用い、これに他のポリマーシートを貼合する方法で形成されたものが用いられている。

[0004] 太陽電池モジュール用バックシートは、屋外の風雨や直射日光などに曝されるような過酷環境下に長期間置かれる状況が想定されるため、耐候性（耐湿熱性、耐熱性）に加えて、耐光性を有することが求められている。しかし、ポリエステルフィルムには、長期間湿熱経時すると強度が低下するという問題点があり、このようなポリエステルフィルムを支持体に有する太陽電池

モジュール用バックシートは、長期間に亘りその機能を十分に発揮する上で更なる改善が求められていた。

[0005] この問題を解決するために、ポリエステルフィルムの代わりに支持体としてポリオレフィンを用いる方法が提案されている。例えば、特許文献1には、平均分子量が1000000以上の超高分子量ポリエチレン支持体を用いる技術が開示されている。確かにこの方法によると支持体の耐湿熱性は改良される。しかし、耐光性に関しては、さらなる改善が求められていた。特に、長時間屋外で使用した際に、太陽電池モジュール用バックシートの着色や強度低下が引き起こらないように改善されることが求められていた。

耐光性を改善するためには、最外層に紫外線吸収層を設けることが考えられる。例えば、特許文献2には、ポリエステルフィルムの支持体の上に紫外線透過率が5%以下のアクリル樹脂層を設ける技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2011-35200号公報

特許文献2：特開2010-92958号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上述した特許文献1と2の技術を組み合わせて、ポリオレフィンフィルムの上に紫外線吸収剤を含有するアクリル樹脂層を設けることにより、耐光性をある程度改良することはできる。しかしながら、積層シートを長期間屋外で使用するとアクリル樹脂層自体の劣化による着色や強度低下が生じることが本発明らの検討により明らかとなった。

このため、着色した積層フィルムを太陽電池モジュールのバックシートとして用いることによって、バックシートの光反射率が低減し、太陽電池モジュールの発電効率を下げてしまわないように改善が求められていた。また、着色によって、太陽電池モジュール全体の意匠性を悪化させてしまわないよ

うに、更なる改善が求められていた。

さらに、強度低下した積層フィルムにおいては、積層フィルムを構成する層間で剥離が生じることがあり、太陽電池モジュール用バックシートとしての機能を十分に発揮できなくなるため、この点に関しても改善が求められていた。

[0008] そこで本発明者らは、このような従来技術の課題を解決するために、長期間屋外で使用しても湿熱や紫外光による強度低下や着色のないバックシートを提供することを目的として検討を進めた。すなわち、本発明は、耐候性および耐光性の両方を兼ね備えた耐光性用バックシートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記の課題を解決するために鋭意検討を行った結果、本発明者らは、ポリオレフィンを含む支持体と、支持体の少なくとも一方の面に積層されるポリマー層と、ポリマー層を介して支持体とは反対側に積層されるオーバーコート層を有する積層フィルムにおいて、ポリマー層の光学濃度を一定値以上とし、オーバーコート層に用いる樹脂を特定することにより、積層フィルムの耐候性と耐光性の両方を高めることができることを見出した。

具体的に、本発明は、以下の構成を有する。

[0010] [1] 支持体と、上記支持体の少なくとも一方の面に積層されるポリマー層と、上記ポリマー層を介して上記支持体とは反対側に積層されるオーバーコート層とを有し、上記支持体は、ポリオレフィンを主成分として含み、上記ポリマー層の350nmにおける光学濃度は、2.0以上であり、上記オーバーコート層は、シリコーン系樹脂及びフッ素系樹脂の少なくとも一方を含むことを特徴とする積層フィルム。

[2] 上記ポリマー層は、バインダー樹脂としてアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコーン系樹脂の少なくとも1つを含むことを特徴とする[1]に記載の積層フィルム。

[3] 上記ポリマー層は、紫外線吸収剤を含み、上記紫外線吸収剤の含有率

は、上記バインダー樹脂の全質量に対して、50～300質量%であることを特徴とする〔1〕又は〔2〕に記載の積層フィルム。

〔4〕上記ポリマー層の350nmにおける光学濃度は、2.5以上であることを特徴とする〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の積層フィルム。

〔5〕上記ポリマー層の平均膜厚は、0.3～18 μ mであることを特徴とする〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の積層フィルム。

〔6〕上記ポリマー層は、塗布により形成されることを特徴とする〔1〕～〔5〕のいずれかに記載の積層フィルム。

〔7〕上記支持体の少なくとも一方の表面には、表面処理が施されていることを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の積層フィルム。

〔8〕紫外線照射前の積層フィルムの黄色度を（YI-1）とし、照度900W/m²で48時間紫外光を照射した後の積層フィルムの黄色度（YI-2）とし、（YI-2）－（YI-1）で表される黄色変度を Δ YIとしたときに、 Δ YIは10以下であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の積層フィルム。

〔9〕〔1〕～〔8〕のいずれかに記載の積層フィルムを用いた太陽電池用バックシート。

〔10〕〔9〕に記載の太陽電池量バックシートを用いた太陽電池用モジュール。

発明の効果

〔0011〕 本発明によれば、耐候性と耐光性の両方を兼ね備えた積層フィルムを得ることができる。このため、本発明の積層フィルムは屋外等の過酷環境下において使用される太陽電池モジュール用バックシートに好ましく用いられる。

図面の簡単な説明

〔0012〕〔図1〕図1は、本発明の積層フィルムの概略断面図を示す図である。

発明を実施するための形態

〔0013〕 以下において、本発明について詳細に説明する。以下に記載する構成要件の説明は、代表的な実施形態や具体例に基づいてなされることがあるが、本

発明はそのような実施形態に限定されるものではない。なお、本明細書において「～」を用いて表される数値範囲は「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0014] (1. 積層フィルム)

本発明は、支持体と、ポリマー層と、オーバーコート層を有する積層フィルムに関する。ポリマー層は、支持体の少なくとも一方の面に積層され、オーバーコート層は、ポリマー層を介して支持体とは反対側に積層される。本発明では、支持体、ポリマー層、オーバーコート層の各層間に他の層を設けることとしてもよいが、支持体、ポリマー層、オーバーコート層はこの順に隣接して積層されることが好ましい。

[0015] 本発明の積層フィルムにおいて、支持体は、ポリオレフィンを主成分として含む。また、ポリマー層の350nmにおける光学濃度は2.0以上であり、オーバーコート層はシリコン系樹脂及びフッ素系樹脂の少なくとも一方を含む。

ここで、主成分とは、支持体を構成するポリマーのうち、50質量%を超えて含まれる成分のことをいう。本発明では、支持体を構成するポリマーのうち50質量%以上がポリオレフィンであればよく、70質量%以上がポリオレフィンであることが好ましく、90質量%以上がポリオレフィンであることがより好ましく、100質量%がポリオレフィンであることがさらに好ましい。

[0016] 積層フィルムを上記の構成とすることにより、本発明の積層フィルムは、耐候性と耐光性の両方を兼ね備えることができる。このため、本発明の積層フィルムにおいては、屋外等の過酷環境下に長期間に晒された場合であっても、着色が抑制され、強度が維持される。また、本発明の積層フィルムは、層間の密着性に優れているため、層間剥離等の欠陥の発生が少なく、太陽電池モジュール用バックシートとして、優れた機能を発揮することができる。

[0017] 本発明の積層フィルムは紫外線を照射した場合であっても、その黄色変度が一定範囲内に抑制されることが好ましい。本発明では、フィルムの初期（

紫外線照射前)の黄色度を(YI-1)とし、照度900W/m²で48時間紫外光を照射した後の積層フィルムの黄色度(YI-2)とし、(YI-2)-(YI-1)で表される黄色変度をΔYIとしたときに、ΔYIは10以下であることが好ましい。ΔYIは、10以下であることが好ましく、8以下であることがより好ましく、5以下であることがさらに好ましい。このように、ΔYIを上記上限値以下とすることにより、長期に渡って太陽電池モジュールを外部環境に晒した後も黄変がなく、意匠性に優れる積層フィルムを得ることができる。

[0018] (2. 支持体)

(2-1. ポリオレフィン)

本発明の積層フィルムを構成する支持体は、ポリオレフィンを主成分として含む。本発明で用いられるポリオレフィンとしては、例えば、ポリプロピレンやポリエチレン、ポリノルボルネン、ポリメチルペンテルやこれらを含む共重合体などが挙げられる。その中でも、ポリプロピレンとポリエチレンは、コスト、機械強度及び耐久性の観点から好ましく用いられる。

[0019] ポリプロピレン樹脂の構造は、モノマーの結合形式から、一次構造としてメチル基が同方向に配列されたアイソタクチック構造、交互に配列されたシンジオタクチック構造、ランダムな配列のアタクチック構造に大きく区分される。この内、アイソタクチック構造を有するアイソタクチックポリプロピレン樹脂は、チーグラナーナッタ触媒、メタロセン触媒によって製造され、結晶性が高く機械特性、耐熱性、バリア性にも優れている。一方、シンジオタクチックポリプロピレンは、工業的にはメタロセン触媒系のみで製造されるが、従来、結晶性が高い樹脂を製造することが出来ず、産業分野への普及は遅れていた。しかしながら、触媒の改良技術の進歩により、結晶並びに融点の高いシンジオタクチックポリプロピレンが工業的に生産されるようになった(例えば、特開平2-41303号公報、特開平2-274703号公報、特開平2-274704号公報等)。

[0020] ポリプロピレンフィルムの一次構造は、¹³C-NMRを用いて測定される5

モノマーユニットの連鎖の結合状態として、メソ連鎖が多いものはアイソタクチック構造、ラセミ連鎖が多いものはシンジオタクチック構造と定義される。ここで5つの連鎖が全てメソ連鎖であるものの割合はメソペンタッド分率（m m m m）と定義され、この割合の高いアイソタクチックポリプロピレンは結晶性が高く、融点も高くなる。一方、その5つのモノマー連鎖が全てラセミ連鎖であるものの割合はラセミペンタッド分率（r r r r）と定義され、この割合が高い程、結晶性が高く、耐熱性、機械特性に優れる。

本発明でいうシンジオタクチックポリプロピレン（以下S P Pとも言う）フィルムとは、上述のラセミペンタッド分率が70～99％であるものである。ラセミペンタッド分率は30～97％であることが好ましく、70～85％であることがより好ましい。ラセミペンタッド分率が30％以上の場合には耐熱性が良好でバックシートとして好ましく用いられる。一方、上限値は、上記樹脂を工業的に生産する際の生産性に関わる問題であり、ラセミペンタッド分率が高すぎることによるフィルム特性や本発明のシート特性等の問題は生じないが、現状の触媒技術では99％を超えて高めようとするとう重合特性を大きく損なうという問題があり、このましくは97％程度に留めておくことが重合特性を損なわないという観点から好ましい。

なお、本発明で用いるポリプロピレンとしては、アイソタクチックポリプロピレンでもシンジオタクチックポリプロピレンが好ましく用いられる。

[0021] ポリエチレン樹脂は実用上の密度に応じて高密度ポリエチレン（比重0.92～0.96程度）、低密度ポリエチレン（比重0.91～0.92程度）、超低密度ポリエチレン（比重0.90程度以下）に分類される。本発明ではいずれのポリエチレンも好ましく用いることができるが、特に高密度ポリエチレンは好ましく用いることができる。

また、ポリエチレンの中には分子量が1000000～1500000以上の超高分子量ポリエチレンがあるが、これも本発明により好ましく用いることができる。

[0022] （2－2．支持体の厚み）

本発明のポリオレフィン支持体の厚みは、 $120 \sim 350 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $160 \sim 320 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $200 \sim 280 \mu\text{m}$ であることが特に好ましい。厚みは、 $120 \mu\text{m}$ 以上であると力学強度が良好であり、 $350 \mu\text{m}$ 以下であるとコスト的に有利である。

[0023] (2-3. 支持体の表面処理)

支持体の表面には、後で述べるポリマー層を塗布する前に表面処理を施すことが好ましい。表面処理としては、コロナ処理、紫外線処理(UV処理)、火炎処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、サンドブラスト処理、クロム混酸処理などがある。また火炎処理としては、特許第3893394号公報、特開2007-39508号公報に記載されているシラン化合物を添加しながら行う方法も用いることができる。これらの中では簡便性や環境負荷の観点からコロナ処理、火炎処理、大気圧プラズマ処理、紫外線処理(UV処理)が好ましい。

通常、ポリオレフィンを含む支持体はポリエステルを含む支持体と比較して、ポリマー層との密着性が悪くなる傾向にある。特に、紫外線吸収剤を高濃度を含むポリマー層を積層する場合、ポリオレフィンを含む支持体との密着性が悪くなり、これらの層間で剥離が生じる場合がある。しかし、本発明では、ポリオレフィンを含む支持体の少なくとも一方の表面に、このような表面処理を施すことで、支持体とポリマー層の密着性を高めることができる。また、ポリマー層を塗布する際のハジキを防止し、湿熱環境下に曝された場合であっても、良好な接着性を示すことができる。

[0024] (3. ポリマー層(耐光性付与層))

(3-1. 光学濃度)

本発明の積層フィルムを構成するポリマー層(耐光性付与層)の、 350 nm における光学濃度は、2.0以上である。 350 nm における光学濃度は、2.0以上であればよく、2.5以上であることが好ましく、3.0以上であることがより好ましい。なお、光学濃度の上限には特に制限はないが、4.0以上になるとポリマー層中の紫外線吸収剤量が増えるため、面状や

接着性が低下する場合がある。

このように、ポリマー層の光学濃度を高めることにより、ポリマー層は耐光性付与層として機能し得る。これにより、積層フィルム全体の耐光性を高めることができる。優れた耐光性を有する積層フィルムは、長期間屋外で使用しても着色や強度低下という欠陥を生じさせないため、太陽電池モジュール用バックシートとして好ましく用いられる。

[0025] ここで、光学濃度とは以下の方法で求めることができる。

まず、積層フィルム全体の試料（ポリマー層とオーバーコート層の付いた試料）について、下記式で求めた光学濃度を算出し、これを光学濃度 1 とする。次いで、積層フィルムから、ポリマー層とオーバーコート層を剥離した試料について下記式で求めた光学濃度を算出し、これを光学濃度 2 とする。

光学濃度 = $\text{Log} \left\{ \left(\text{オーバーコート層側から積層フィルムに入射する } 350 \text{ nm の光の強度} \right) / \left(\text{オーバーコート層の反対側に透過する } 350 \text{ nm の光の強度} \right) \right\}$

上記のように算出された、光学濃度 1 及び光学濃度 2 からポリマー層の光学濃度を以下の式により算出する。

ポリマー層の光学濃度 = 光学濃度 1 - 光学濃度 2

[0026] (3-2. ポリマー層のバインダー)

本発明のポリマー層は、バインダー樹脂としてアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂の少なくとも 1 つを含むことが好ましい。中でも、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂は好ましく用いられる。

[0027] 本発明で用いることができるアクリル系樹脂は、メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルメタクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2 エチルヘキシルアクリレート、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルメチルアクリレート等のアクリルモノマーが重合したポリマーであり、必要に応じてアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボン酸やスチレン、アクリロニトリル、

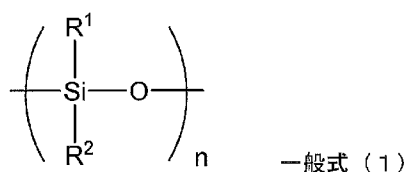
酢酸ビニル、アクリルアミド、ジビニルベンゼンなどのアクリルモノマーと共重合可能なモノマーが共重合したものであってもよい。

好ましいアクリル樹脂の具体的としてメチルメタクリレート／メチルアクリレート／エチルメタクリレート／アクリル酸からなる共重合体、メチルメタクリレート／メチルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／メタクリル酸からなる共重合体、メチルメタクリレート／スチレン／エチルメタクリレート／アクリル酸からなる共重合体、メチルメタクリレート／2エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸からなる共重合体、メチルメタクリレート／スチレン／2エチルヘキシルアクリレート／ヒドロキシエチルメタクリレート／アクリル酸からなる共重合体を挙げることができる。

本発明のアクリル系樹脂の平均分子量は2000～200000、より好ましくは5000～150000程度であることが好ましい。

[0028] 本発明で利用できるシリコン系樹脂は、分子鎖中に下記一般式(1)で表される(ポリ)シロキサン構造を有しているポリマーである。

[0029] [化1]



[0030] 一般式(1)において、 R^1 及び R^2 は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子又は1価の有機基を表す。ここで、 R^1 と R^2 とは同一でも異なってもよく、複数の R^1 及び R^2 は互いに同一でも異なってもよい。また、 n は、1以上の整数を表す。 R^1 及び R^2 で表される「1価の有機基」は、Si原子と共有結合可能な基であり、無置換でも置換基を有してもよい。1価の有機基の具体例として、アルキル基(例：メチル基、エチル基など)、アリール基(例：フェニル基など)、アラルキル基(例：ベンジル基、フェニルエチルなど)、アルコキシ基(例：メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基など)、アリーロキシ基(例：フェノキシ基など)、メルカプト基、アミノ基(例：アミノ

基、ジエチルアミノ基など）、アミド基等が挙げられる。

[0031] R^1 及び R^2 としては上記の中でも、各々独立に、水素原子、塩素原子、臭素原子、無置換の又は置換された炭素数1～4のアルキル基（特にメチル基、エチル基）、無置換の又は置換されたフェニル基、無置換の又は置換されたアルコキシ基、メルカプト基、無置換のアミノ基、アミド基が好ましい。

また、一般式（1）中において、 n は、1～50000であることが好ましく、1～10000であることがより好ましい。

[0032] 本発明のシリコーン系樹脂中の「 $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」の部分（一般式（1）で表される（ポリ）シロキサン構造単位）の比率は、シリコーン系樹脂の全質量に対して、15～95質量%であることが好ましく、25～85質量%であることがより好ましい。（ポリ）シロキサン構造単位の比率は、15質量%以上であると、十分な耐久性が得られ、95質量%以下であると、含シリコーン系ポリマー層を塗布により形成するときに塗布液を安定に保つことができる。

本発明のシリコーン系樹脂中の「 $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」以外の部分はアクリル系ポリマー、ポリエステル系ポリマーなどで形成することができ、これが「 $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」の部分に共有結合している。「 $-(Si(R^1)(R^2)-O)_n-$ 」以外の部分は、ポリマーの中ではアクリル系ポリマーであることが好ましい。アクリル系ポリマーの組成や分子量は上述したアクリル系樹脂のところで述べたものを用いることができる。

[0033] ポリマー層のバインダーに用いるアクリル系樹脂、シリコーン系樹脂は有機溶剤に可溶なものでもよいし、水不溶なポリマーが水に分散したラテックス形態のものでもよい。しかし、製造時の環境負荷を低減する意味からラテックス形態のものが好ましい。この場合、ポリマーにはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸などのカルボン酸を共重合させることが好ましい。

好ましいシリコーン樹脂の例としてジメチルジメトキシシラン／ γ -メタクリロキシトリメトキシシランの加水分解縮合物とメチルメタクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸からなる共重合体、ジメチルジメトキシシ

ラン／ジフェニルジメトキシシラン／γ-メタクリロキシトリメトキシシランの加水分解縮合物とメチルメタクリレート／エチルアクリレート／アクリル酸からなる共重合体、ジメチルジメトキシシラン／γ-メタクリロキシトリメトキシシランの加水分解縮合物とメチルメタクリレート／エチルアクリレート／メタクリル酸からなる共重合体、ジメチルジメトキシシラン／ジフェニルジメトキシシラン／γ-メタクリロキシトリメトキシシランの加水分解縮合物とメチルメタクリレート／エチルアクリレート／スチレン／メタクリル酸からなる共重合体を挙げることができる。

[0034] (3-3. 紫外線吸収剤)

本発明で用いることができる紫外線吸収剤としては、有機系、無機系の紫外線吸収剤を挙げることができる。

[0035] 有機系の紫外線吸収剤として、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、シアノアクリレート系、トリアジン系等の紫外線吸収剤及びヒンダードアミン系等の紫外線安定剤などが挙げられる。

[0036] サリチル酸系の紫外線吸収剤として、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等が挙げられる。

ベンゾフェノン系の紫外線吸収剤として、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニル)メタン等が挙げられる。

ベンゾトリアゾール系の紫外線吸収剤として、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'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2,2'-メチレンビス[4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)-6-(2Hベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール]等が挙げられる。

シアノアクリレート系の紫外線吸収剤として、エチル-2-シアノ-3,3'-ジフェニルアクリレート等が挙げられる。

トリアジン系の紫外線吸収剤として、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]-フェノール等が挙げられる。

v ヒンダードアミン系の紫外線安定剤として、ビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、コハク酸ジメチル・1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン重縮合物等が挙げられる。

そのほか、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、及び2,4-ジ・t-ブチルフェニル-3',5'-ジ・t-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエートなどを挙げることができる。

これらの紫外線吸収剤のうち、繰り返し紫外線吸収に対する耐性が高いという点で、トリアジン系紫外線吸収剤が好ましく用いられる。

[0037] また、無機系の紫外線吸収剤として、例えば、二酸化チタン、酸化セリウム等の微粒子を挙げることができる。耐久性の観点から無機系の紫外線吸収剤は好ましく、二酸化チタンは特に好ましく用いられる。

[0038] 本発明では、紫外線吸収剤の含有率は、バインダー樹脂の全質量に対して、50～300質量%であることが好ましい。紫外線吸収剤の含有率は、60質量%以上であることが好ましく、70質量%以上であることがより好ましく、90質量%以上であることがさらに好ましい。また、紫外線吸収剤の含有率は、280質量%以下であることが好ましく、250質量%以下であることがより好ましく、230質量%以下であることがさらに好ましい。紫外線吸収剤の含有率を上記範囲内とすることにより、ポリマー層の光学濃度を所望の範囲とすることができ、積層フィルム全体の耐光性を高めることができる。

[0039] (3-4. 他の成分)

ポリマー層には他の成分が含まれてもよく、他の成分としては、架橋剤、界面活性剤、フィラー等が挙げられる。

[0040] 架橋剤としては、エポキシ系、イソシアネート系、メラミン系、カルボジ

イミド系、オキサゾリン系等の架橋剤を挙げることができる。これらの中で、カルボジイミド系架橋剤、オキサゾリン系架橋剤およびイソシアネート系架橋剤から選ばれる少なくとも１種以上の架橋剤であることが好ましい。

架橋剤の添加量は、ポリマー層を構成するバインダーに対して０．５～３０質量％が好ましく、より好ましくは３～１５質量％である。架橋剤の添加量は、０．５質量％以上であると、ポリマー層の強度及び接着性を保持しながら十分な架橋効果が得られ、３０質量％以下であると、塗布液のポットライフを長く保つことができる。

[0041] 界面活性剤としては、アニオン系やノニオン系等の公知の界面活性剤を用いることができる。界面活性剤を添加する場合、その添加量は０．１～１０ｍｇ／ｍ²が好ましく、より好ましくは０．５～３ｍｇ／ｍ²である。界面活性剤の添加量は、０．１ｍｇ／ｍ²以上であると、ハジキの発生を抑えて良好な層形成が得られ、１０ｍｇ／ｍ²以下であると、支持体とポリマー層との接着を良好に行うことができる。

[0042] 本発明のポリマー層には、更に、フィラーを添加してもよい。フィラーとしてはコロイダルシリカなどの公知のフィラーを用いることができる。

フィラーの添加率は、ポリマー層のバインダーに対し２０質量％以下が好ましく、より好ましくは１５質量％以下である。フィラーの添加率を２０質量％以下とすることにより、ポリマー層の面状をより良好に保つことができる。

[0043] (３－５．ポリマー層の厚み)

本発明のポリマー層の厚みは、通常は０．３～１８μｍが好ましく、０．８～１０μｍの範囲がより好ましく、１．０～８μｍの範囲がさらに好ましい。ポリマー層の厚みを０．３μｍ以上とすることで、湿熱環境下に曝されたときにポリマー層表面から内部に水分が浸透し難くできる。これにより、支持体との界面に水分が到達し難くなり、接着性を顕著に改善することができる。また、ポリマー層の厚みが１８μｍ以下であるとポリマー層自体の塗布乾燥時の内部応力を小さく保つことができ、良好な接着性が得られる。

[0044] (4. オーバーコート層)

(4-1. オーバーコート層のバインダー)

本発明の積層フィルムを構成するオーバーコート層は、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂の少なくとも一方を含む。シリコン系樹脂についてはポリマー層のバインダーのところで述べたものを使うことができる。

[0045] フッ素系樹脂としては $-(CFX^1-CX^2X^3)-$ で表される繰り返し単位を有するポリマーであれば特に制限はない（ただし X^1 、 X^2 、 X^3 は水素原子、フッ素原子、塩素原子又は炭素数 1 から 3 のパーフルオロアルキル基を示す）。具体的なポリマーの例としては、ポリテトラフルオロエチレン（以降、PTFE と表す場合がある）、ポリフッ化ビニル（以降、PVF と表す場合がある）、ポリフッ化ビニリデン（以降、PVDF と表す場合がある）、ポリ塩化 3 フッ化エチレン（以降、PCTFE と表す場合がある）、ポリテトラフルオロプロピレン（以降、HFP と表す場合がある）などがある。

これらのポリマーは単独のモノマーを重合したホモポリマーでも良いし、2 種類以上のフッ素系ポリマーを共重合したものでもよい。この例として、テトラフルオロエチレンとテトラフルオロプロピレンを共重合したコポリマー（ $P(TFE/HFP)$ と略記）、テトラフルオロエチレンとフッ化ビニリデンを共重合したコポリマー（ $P(TFE/VDF)$ と略記）等を挙げることができる。

[0046] フッ素系樹脂は $-(CFX^1-CX^2X^3)-$ で表されるフッ素系モノマーと、それ以外のモノマーを共重合したポリマーであってもよい。これらの例としてテトラフルオロエチレンとエチレンの共重合体（ $P(TFE/E)$ と略記）、テトラフルオロエチレンとプロピレンの共重合体（ $P(TFE/P)$ と略記）、テトラフルオロエチレンとビニルエーテルの共重合体（ $P(TFE/VE)$ と略記）、テトラフルオロエチレンとパーフロロビニルエーテルの共重合体（ $P(TFE/FVE)$ と略記）、クロロトリフルオロエチレンとビニルエーテルの共重合体（ $P(CTFE/VE)$ と略記）、クロロトリフルオロエチレンとパーフロロビニルエーテルの共重合体（ $P(CTFE/F$

VE)と略記)等を挙げることができる。

好ましいフッ素系樹脂の具体例としてクロロトリフルオロエチレン／パーフロロエチルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレン／パーフロロエチルビニルエーテル／メタクリル酸共重合体、クロロトリフルオロエチレン／エチルビニルエーテル共重合体、クロロトリフルオロエチレン／エチルビニルエーテル／メタクリル酸共重合体、フッ化ビニリデン／メチルメタクリレート／メタクリル酸共重合体、フッ化ビニル／エチルアクリレート／アクリル酸共重合体が好ましく、この中でクロロトリフルオロエチレン／パーフロロエチルビニルエーテル／メタクリル酸共重合体、クロロトリフルオロエチレン／エチルビニルエーテル共重合体は特を挙げることができる。

これらのフッ素系樹脂としてはフッ素系樹脂を有機溶剤に溶解して用いるものでも、フッ素系樹脂の微粒子を水に分散して用いるラテックス形態のものでもよい。

[0047] (4-2. 他の成分)

オーバーコート層には他の成分が含まれてもよく、他の成分としては、架橋剤、界面活性剤、フィラー等が挙げられる。

[0048] 架橋剤、界面活性剤、フィラーとしては、上述したポリマー層の他の成分のところで述べたものを用いることができる。また、各々の添加率についても上述した範囲とすることができる。

[0049] オーバーコート層には滑剤を添加してもよい。好ましい滑剤としては、合成ワックス系化合物、天然ワックス系化合物、界面活性剤などが挙げられる。好ましい滑材の具体例としてはポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ステアリン酸やオレイン酸などのエステルまたはアミド、カルナバワックス、キャンデリラワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどの石油系ワックス、モンタンワックスなどを挙げることができる。

[0050] 滑剤は、0.2～500mg/m²の範囲で含有されることが好ましい。滑

剤の含有比率が 0.2 mg/m^2 以上であると、滑剤を含有することによる動摩擦係数の低減効果による耐傷性の改善が十分となる。また、滑剤の含有比率が 500 mg/m^2 以下であると、積層フィルムの最外層に配置されたオーバーコート層を塗布形成する際に、塗布ムラや凝集物が発生し難くなり、ハジキ故障が発生し難くなる。

[0051] (4-3. オーバーコート層の厚み)

本発明のオーバーコート層の厚みは、通常は $0.5 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.8 \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲が更に好ましく、 $1.0 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲が特に好ましい。オーバーコート層の厚みが $0.5 \mu\text{m}$ 以上であることで、湿熱環境下に曝されたときにポリマー層の劣化を抑制することができる。またオーバーコート層の厚みが $10 \mu\text{m}$ 以下であるとオーバーコート層自体の塗布乾燥時の内部応力を小さく保つことができて良好な接着性が得られる。

[0052] (5. 積層フィルムの製造方法)

本発明の積層フィルムの製造方法は、支持体の少なくとも一方の面にポリマー層を形成する工程と、ポリマー層を介して支持体とは反対側にオーバーコート層を形成する工程を有する。なお、支持体の上にポリマー層を形成する工程の前には、支持体の表面であって、ポリマー層を形成する側の表面に、表面処理を施す工程が設けられることが好ましい。

[0053] (5-1. ポリマー層の形成方法)

本発明のポリマー層は塗布や貼合などの公知の方法で形成することができる。中でも、塗布により、支持体上にポリマー層を形成することが好ましい。

塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、バーコーターなどの公知の塗布方法を利用することができる。

塗布液は、塗布溶媒として水を用いた水系でもよいし、トルエンやメチルエチルケトン等の有機溶媒を用いた溶剤系でもよい。中でも、環境負荷の観点から、水を溶媒とすることが好ましい。塗布溶媒は、1種類を単独で用いてもよいし、水に水混和性有機溶剤を混合して用いてもよい。好ましい塗布

溶媒の例として、水、水／エチルアルコール＝９５／５（質量比）、水／メチルセルソルブ＝９７／３（質量比）等がある。

[0054]（５－２．オーバーコート層の形成方法）

本発明のオーバーコート層は塗布や貼合などの公知の方法で形成することができる。

塗布方法としては、例えば、グラビアコーター、バーコーターなどの公知の塗布方法を利用することができる。中でも、塗布により、ポリマー層上にオーバーコート層を形成することが好ましい。塗布方法や塗布液については、上述したものをを用いることができる。

[0055]（５－３．表面処理）

支持体の上にポリマー層を形成する工程の前には、表面処理を施す工程が設けられることが好ましい

表面処理としては、コロナ処理、紫外線処理（ＵＶ処理）、火炎処理、低圧プラズマ処理、大気圧プラズマ処理、サンドブラスト処理、クロム混酸処理などがある。また火炎処理としては、特許第３８９３３９４号公報、特開２００７－３９５０８号公報に記載されているシラン化合物を添加しながら行う方法も用いることができる。これらの中では簡便性や環境負荷の観点からコロナ処理、火炎処理、大気圧プラズマ処理、紫外線処理（ＵＶ処理）が好ましい。

[0056]（太陽電池モジュール用バックシート）

本発明の積層フィルムは、太陽電池モジュール用バックシートとして好ましく用いることができる。

本発明の積層フィルムを太陽電池用バックシートとして用いる場合には積層フィルムのままの形態で用いることも可能であるし、本発明の積層フィルムのポリマー層が設けられている面の反対面にさらに他の層を積層して用いてもよい。

他の層としては封止材に対する易接着層、光反射層、バリア層などがある。これらの層は塗布、貼合などの公知の方法で設けることができる。

[0057] (太陽電池モジュール)

本発明の太陽電池モジュールは、既述の本発明の積層フィルムを用いた太陽電池用バックシートを具備した形態をとっている。具体的にはフロントシート（ガラスの場合も含む）／封止材／太陽電池セル／封止材／バックシートがこの順に積層されて封止された構造を持っている。なお、本発明のオーバーコート層はモジュールの最外層となっている。本発明の太陽電池モジュールは、既述した本発明の太陽電池用バックシートを備えることにより、優れた耐候性能と耐光性能を示し、長期に亘り安定した発電性能を発揮する。

実施例

[0058] 以下に実施例と比較例を挙げて本発明の特徴をさらに具体的に説明する。

以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例により限定的に解釈されるべきものではない。

[0059] (実施例 1)

下記のように、支持体、ポリマー層及びオーバーコート層を積層し、太陽電池モジュール用の積層シートを作製した。

[0060] (支持体)

＜支持体－１＞

－ポリエチレン支持体－

ポリエチレン支持体として厚さ 200 μm のポリエチレンシート（厚手ポリエチレンシート 0.2 mm、村上産業株式会社製）を使用した（以下、PE 支持体とも言う場合がある）。

[0061] ＜支持体－２＞

－アイソタクチックポリプロピレン支持体－

ポリプロピレン支持体として厚さ 200 μm のポリプロピレンシート（PP クラフトフィルム、PF-11、アクアサンデー株式会社製）を使用した（以下、PP 支持体とも言う場合がある）。

[0062] ＜支持体－３＞

ーシンジオタクチックポリプロピレン支持体の作成ー

以下の方法でシンジオタクチックポリプロピレン支持体を作製した。

特開平2-274763号公報に従い、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）フルオレニルジルコニウムジクロライドおよびメチルアルミノキサンからなる触媒を用いて、水素の存在下でプロピレンの塊状重合法によってシンジオタクチックポリプロピレン { (135℃のテトラリン溶液中で測定した極限粘度が1.39 dl/g、メルトフローインデックスが3.2 g/10 min、示差走査熱量分析で測定した結晶化温度のピーク温度が74.8℃、¹³C-NMRによって測定されたシンジオタクチックペンタッド分率が76.7%) (H-SPP) } を得た。上記にて得られたシンジオタクチックポリプロピレン80質量部、及びアイソタクチックホモポリプロピレン（三井東圧化学株式会社製、JHH-G: MFI 8 g/10 min）20質量部をブレンドし、40φmm下向きTダイ付き押出機により押出機温度210℃、冷却ロール温度30℃で製膜して、厚さが250μmのシンジオタクチックポリプロピレン支持体（以下、S-P P支持体とも言う場合がある）シートを得た。

[0063] <表面処理>

表面処理は下記のいずれかの方法を用いて、支持体の片面に対して行った。各表面処理の条件は以下の通りである。

[0064] [コロナ処理]

装置：ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機6KVAモデル

電極と誘電体ロールギャップクリアランス：1.6mm

処理周波数：9.6kHz

処理速度：8m/分

処理強度：0.75kV・A・分/m²

[0065] [紫外線処理]

光源：低圧水銀灯

距離：20cm

雰囲気：大気圧下

処理時間：30秒

[0066] [火炎処理]

バーナー：スリット状のノズルを持つ箱型バーナー

バックロール：直径が300mmのセラミック製のバックロール

火炎処理用ガス：プロパンガス プロパンガス／空気＝1／17（体積比）

ギャップ：支持体が炎の内炎の頂上から10mmの所を通過するようにセット

処理速度：50m/min

[0067] [低圧プラズマ処理]

圧力：1.5 Torr

雰囲気ガス：空気

放電周波数：13.56 MHz

処理強度：500W・min/m²

[0068] [大気圧プラズマ処理]

圧力：750 Torr

雰囲気ガス：アルゴン

放電周波数：5 KHz

処理強度：500W・min/m²

[0069] (ポリマー層（耐光性付与層）の形成)

—二酸化チタン分散物の調製—

下記組成中の各成分を混合し、その混合物をダイノミル型分散機により1時間、分散処理を施した。二酸化チタン分散物の組成は下記の通りである。

・二酸化チタン（体積平均粒子径＝0.28 μm）・・・40質量部

（タイペークCR95、石原産業（株）製、固形分100質量％）

・ポリビニルアルコール水溶液（10質量％）・・・20.0質量部

（PVA-105、（株）クラレ製）

- | | |
|-------------------------------------|----------------|
| ・ 界面活性剤（デモール E P、花王（株）製、固形分：25 質量％） | ・ ・ ・ 0.5 質量部 |
| ・ 蒸留水 | ・ ・ ・ 39.5 質量部 |

[0070] —ポリマー層形成用塗布液の調製—

下記組成中の各成分を混合し、ポリマー層形成用塗布液を調製した。

- ・ 蒸留水 . . . 408.8 質量部
- ・ ボンロンXPS-002 (39 質量%) . . . 363.7 質量部
(三井化学株式会社製 アクリルバインダー (PA-1))
- ・ 上記チタン分散液 . . . 494.0 質量部
- ・ エポクロスWS-700 (25 質量%) . . . 112.0 質量部
(日本触媒株式会社製 オキサゾリン系架橋剤)
- ・ リン酸水素二アンモニウム (35 質量%) . . . 12.0 質量部
- ・ フッ素系界面活性剤 (1 質量%) . . . 18.2 質量部
(ナトリウム = (3、3、4、4、5、5、6、6 ノナフロロ) = 2-スルホナイトオキシスクナート)

[0071] ーポリマー層形成用塗布液の塗布ー

上述したようにコロナ処理を施した支持体－１（ＰＥ支持体）の一方の面にポリマー層形成用塗布液を、バインダー塗布量が５．２ｇ／ｍ^２になるように塗布し、１８０℃で１分間乾燥させて、乾燥厚みが約７．０μｍのポリマー層を形成した。

[0072] (オーバーコート層の形成)

—オーバーコート層形成用塗布液の調製—

下記組成中の各成分を混合し、オーバーコート層形成用塗布液を調製した。オーバーコート層形成用塗布液の組成は下記の通りである。

- ・ 蒸留水 . . . 498.0 質量部
- ・ フッ素系界面活性剤（5 質量％） . . . 7.2 質量部
- （ナトリウム＝（3、3、4、4、5、5、6、6 ノナフロロ）＝2－スルホナイトオキシスクナート）

- ・スノーテックス UP (2質量%) . . . 23.5質量部
(日産化学株式会社製 コロイダルシリカ)
- ・TSL8340 (2質量%) . . . 23.5質量部
(モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ株式会社製アミノ系
シランカップリング剤)
- ・ケミパールW950 (5質量%) . . . 124.5質量部
(三井化学株式会社製 ポリオレフィン系すべり剤)
- ・セラネートWSA-1070 (39質量%) . . . 207.0質量部
(DIC株式会社製 シリコン系バインダー (PS-1))
- ・リン酸水素二アンモニウム (35質量%) . . . 6.4質量部
- ・エポクロスWS-700 (25質量%) . . . 59.8質量部
(日本触媒株式会社製 オキサゾリン系架橋剤)
- ・エタノール . . . 50.0質量部

[0073] オーバーコート層形成用塗布液の塗布

得られたオーバーコート層形成用塗布液を支持体-1のポリマー層の上に、バインダー塗布量が 2.0 g/m^2 になるように塗布し、 180°C で1分間乾燥させて、乾燥厚み約 $2 \mu\text{m}$ のオーバーコート層を形成した。

このようにして、PE支持体、ポリマー層およびオーバーコート層がこの順に積層された実施例1の太陽電池モジュール用積層シートを作製した。

[0074] 得られた試料について下記の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0075] (評価)

<光学濃度>

島津製作所株式会社製分光光度計UV-3100を用いて積層フィルムの 350 nm における光線透過率 T_1 と、ポリマー層とオーバーコート層を除去した試料の 350 nm における光線透過率 T_2 を測定して下記の式を用いて光学濃度ODを計算した。

$$OD = L \log (100 / T_1) - L \log (100 / T_2)$$

ただし、 $L \log$ は10を底とする対数を表し、 T_1 と T_2 はパーセントで表

す。なお、ポリマー層とオーバーコート層の除去は、有機溶剤を用いて膜を溶解することにより行った。

[0076] <面状>

試料の面状を目視により観察し、下記の評価基準に従って評価した。このうち、ランク4及び5が実用上許容可能な範囲である。

5：ムラやハジキが全くみられなかった。

4：ムラが極わずかにみられたが、ハジキは確認できなかった。

3：ムラがややみられたが、ハジキは確認できなかった。

2：ムラがはっきり確認され、一部に（10個／m²未満）ハジキがみられた。

1：ムラがはっきり確認され、ハジキが10個／m²以上みられた。

[0077] <耐光性>

日本電色工業（株）製の分光式色差計「Spectro Color Meter SE2000」を用いて、各バックシート試料のYI値（YI-1）を測定した。その後、各バックシート試料に対し、岩崎電気（株）製の耐光性試験機「アイスーパーUVテスター W-151」を用い、照度900W／m²で48時間、紫外光を照射した。但し、紫外光照射時における環境条件は、63℃、相対湿度50%とした。

次いで、上記同様の分光式色差計（Spectro Color Meter SE2000、日本電色工業（株）製）を用い、再び各バックシート試料のYI値（YI-2）を測定した。

[0078] 測定した値から、 $YI = (YI - 2) - (YI - 1)$ を求め、各バックシート試料の着色の度合いを示す指標とし、YI値をもとに、下記評価基準にしたがってランク付けした。このうち、ランク3～5が実用上許容可能な範囲である。

5：YI値が3未満であった。

4：YI値が3以上5未満であった。

3：YI値が5以上10未満であった。

2 : Y I 値が 10 以上 20 未満であった。

1 : Y I 値が 20 以上であった。

[0079] <接着性>

(1) 湿熱経時前の接着性

試料の塗布層表面に片刃のカミソリで縦横それぞれ 6 本ずつの傷をつけ、25 マスのマス目を形成した。この上にマイラーテープ（ポリエステルテープ）を貼り付け、手動で試料表面に沿って 180° 方向に引っ張って剥離した。このとき、剥離されたマス目の数によって、バック層の接着力を下記の評価基準にしたがってランク分けした。評価ランク 4、5 が、実用上許容可能な範囲である。

5 : 剥離したマス目はなかった（0 マス）。

4 : 剥離したマス目が 0 マスから 0.5 マス未満であった。

3 : 剥離したマス目が 0.5 マス以上 2 マス未満であった。

2 : 剥離したマス目が 2 マス以上 10 マス未満であった。

1 : 剥離したマス目が 10 マス以上であった。

[0080] (2) 湿熱経時後の接着性（耐候性）

試料を 120℃、相対湿度 100% の環境条件下で 48 時間保持した後、25℃、相対湿度 60% の環境下において 1 時間調湿した後、上記接着性の評価と同様の方法で接着性を評価した。

[0081] （実施例 2～4 及び実施例 1、2）

ポリマー層の二酸化チタンの添加量を変えることにより、光学濃度を表 1 のように変更する以外は実施例 1 と同様にして実施例 2～4 及び実施例 1、2 を作製した。得られた試料について実施例 1 と同様の評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0082] （実施例 5 及び比較例 3、4）

オーバーコート層のバインダーを表 1 のように変更する以外は実施例 1 と同様にして実施例 5 及び実施例 3、4 を作製した。得られた試料について実施例 1 と同様の評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0083] (実施例 6 ～ 9)

支持体の表面処理を表 1 のように変更する以外は実施例 1 と同様にして実施例 6 ～ 9 を実施した。得られた試料について実施例 1 と同様の評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0084] (実施例 10 ～ 13)

ポリマー層のバインダーを表 1 のように変更する以外は実施例 1 と同様にして実施例 10 ～ 13 を作製した。得られた試料について実施例 1 と同様の評価を実施した。結果を表 1 に示す。

[0085] (実施例 14)

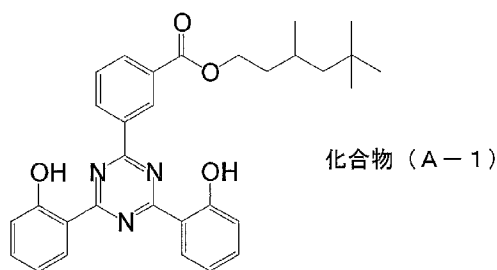
チタン分散液の代わりに下記化合物 A-1 の分散液を使用する以外は実施例 1 と同様にして実施例 14 を作製した。得られた試料について実施例 1 と同様の評価を実施した。結果を表 1 に示す。ただし、紫外線吸収剤としては化合物 A-1 を下記の方法で分散して用いた。

[0086] <化合物 A-1 の分散物の調整>

ー化合物 (A-1) の分散物の調製ー

酢酸エチル 35.4 質量部とテトラヒドロフラン 8.8 質量部とを混合した混合溶媒に、下記化合物 (A-1) 18.94 質量部を添加し、50℃に加熱して 10 分間攪拌し、化合物 (A-1) が溶解した油相液を調製した。

[0087] [化2]



[0088] 続いて、400ccのステンレス容器に蒸留水 116.5 質量部を添加し、90℃に加熱した後、クラレポバール PVA-205 (ポリビニルアルコール、(株)クラレ製) 20.5 質量部を添加し、90℃で 3 時間攪拌し溶解させ、水相液を調製した。

[0089] 続いて、得られた水相液を、ディゾルバーを用いて500rpmで攪拌しながら、上記の油相液を添加した。添加後、更に5分間攪拌を続けて均一な液とした。ここで得られた液を、さらにディゾルバーを用いて20,000rpmで10分間攪拌し、乳化物を得た。得られた乳化物1の平均粒子径を、レーザー解析／散乱式粒子径分布測定装置LA950〔(株)堀場製作所製〕により測定したところ、メジアン径で120nmであった。

[0090] 乳化物1からエバポレーターを用いて有機溶剤を留去し、分散物1を得た。残留した有機溶剤の量をガスクロマトグラフィによって測定したところ、0.7質量%以下であった。また、化合物A-1の濃度は、13質量%であった。分散物の平均粒子径を上記と同様の方法で測定したところ、メジアン径で121nmであった。

[0091] (実施例15～18及び比較例5、6)

支持体-2を用いることと、光学濃度を表1のように変更する以外は実施例1と同様にして実施例15～18及び実施例5、6を作製した。得られた試料について実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0092] (実施例19及び比較例7、8)

支持体-2を用いることと、オーバーコート層のバインダーを表1のように変更する以外は実施例1と同様にして実施例19及び実施例7、8を作製した。得られた試料について実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0093] (実施例20～23)

支持体-2を用いることと支持体の表面処理を表1のように変更する以外は実施例1と同様にして実施例20～23を作製した。得られた試料について実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0094] (実施例24～27及び比較例9、10)

支持体-3を用いることと、光学濃度を表1のように変更する以外は実施例1と同様にして実施例24～27及び実施例9、10を作製した。得られた試料について実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0095] (実施例 28 及び比較例 11、12)

支持体-3を用いることと、オーバーコート層のバインダーを表1のように変更する以外は実施例28及び実施例11、12を作製した。得られた試料について実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0096] (実施例 29～32)

支持体-3を用いることと支持体の表面処理を表1のように変更する以外は実施例1と同様にして実施例29～32を作製した。得られた試料について実施例1と同様の評価を実施した。結果を表1に示す。

[0097]

[表1]

試料No	支持体		ポリマー層					オーバーコート層	評価			
	種類	表面処理	バインダー	紫外線吸収剤	紫外線吸収剤含有率 (質量％ 対バインダー)	光学濃度	膜厚 (μm)	バインダー	面状	耐光性	接着性	耐候性
比較例1	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	0	0	5.2	PS-1	5	1	5	4
比較例2	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	97	1.8	6.4	PS-1	5	2	5	4
実施例1	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例2	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	113	2.1	6.7	PS-1	5	3	5	4
実施例3	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	167	3.1	7.3	PS-1	5	5	5	4
実施例4	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	221	4.1	8.0	PS-1	4	5	4	4
実施例5	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PF-1	5	4	5	4
比較例3	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PA-2	5	4	5	2
比較例4	支持体-1	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PU-1	5	4	5	1
実施例6	支持体-1	紫外線処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例7	支持体-1	火炎処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例8	支持体-1	低圧プラズマ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例9	支持体-1	大気圧プラズマ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例10	支持体-1	コロナ処理	PO-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例11	支持体-1	コロナ処理	PE-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例12	支持体-1	コロナ処理	PU-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例13	支持体-1	コロナ処理	PS-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	5
実施例14	支持体-1	コロナ処理	PA-1	化合物A-1	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
比較例5	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	0	0	5.2	PS-1	5	1	5	4
比較例6	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	92	1.7	6.4	PS-1	5	2	5	4
実施例15	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	113	2.1	6.7	PS-1	5	3	5	4
実施例16	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	129	2.4	6.9	PS-1	5	4	5	4
実施例17	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	178	3.3	7.5	PS-1	5	5	5	4
実施例18	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	221	4.1	8.0	PS-1	4	5	4	4
実施例19	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PF-1	5	4	5	4
比較例7	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PA-2	5	4	5	2
比較例8	支持体-2	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PU-1	5	4	5	1
実施例20	支持体-2	紫外線処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例21	支持体-2	火炎処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例22	支持体-2	低圧プラズマ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例23	支持体-2	大気圧プラズマ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
比較例9	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	0	0	5.2	PS-1	5	1	5	4
比較例10	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	97	1.8	6.4	PS-1	5	2	5	4
実施例24	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	118	2.2	6.7	PS-1	5	3	5	4
実施例25	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	151	2.8	7.1	PS-1	5	4	5	4
実施例26	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	183	3.4	7.6	PS-1	5	5	5	4
実施例27	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	237	4.4	8.2	PS-1	4	5	4	4
実施例28	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PF-1	5	4	5	4
比較例11	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PA-2	5	4	5	2
比較例12	支持体-3	コロナ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PU-1	5	4	5	1
実施例29	支持体-3	紫外線処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例30	支持体-3	火炎処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例31	支持体-3	低圧プラズマ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4
実施例32	支持体-3	大気圧プラズマ処理	PA-1	TiO ₂	140	2.6	7.0	PS-1	5	4	5	4

PA-1: ポンロンXPS-002、三井化学株式会社製アクリル系バインダー、固形分39質量%
 PO-1: アロペーサーSE-1013M、ユニチカ株式会社製ポリオレフィン系バインダー、固形分20質量%
 PE-1: ファインテックスE850、DIC株式会社製ポリエステル系バインダー、固形分29質量%
 PU-1: オレスターUD350、三井化学株式会社製ポリウレタン系バインダー、固形分38質量%
 PS-1: セラネートWSA-1070、DIC株式会社製シリコン系バインダー、固形分40質量%
 PF-1: オブリガートSW0011F、AGCコーテック株式会社製フッ素系バインダー、固形分39質量%
 PA-2: ジュリマーET-410、日本純薬株式会社製アクリル系バインダー、固形分濃度30質量%

[0098] 表1から分かるように、実施例1～32では、高い耐候性と耐光性が得られていることがわかる。また、実施例1～32で得られた積層フィルムにおいては、層間の接着性も優れており、面状も良好であることがわかる。なお

、支持体に用いるポリオレフィン、ポリエチレン、ポリプロピレンのいずれであっても好ましい効果が発揮され得ることがわかる。

一方、比較例 1、2、5、6、9 及び 10 では、ポリマー層の光学濃度が 2.0 未満であり、十分な耐光性が得られていない。また、比較例 3、4、7、8、11、12 では、オーバーコート層のバインダーがシリコン系樹脂またはフッ素系樹脂ではないため、耐候性が低い。

[0099] (実施例 33～64)

実施例 1～32 で得られた積層フィルムのポリマー層とオーバーコート層が設けられている面の反対面に下記の易接着層を設けて太陽電池用バックシートを作製した。

[0100] ー易接着層形成用塗布液の調製ー

下記組成中の各成分を混合し、易接着層形成用塗布液を調製した。

(易接着層形成用塗布液の組成)

上記チタン分散液	・・・300 質量部
蒸留水	・・・40 質量部
エポクロス WS700 (25 質量%)	・・・100 質量部

(日本触媒株式会社製 オキサゾリン系架橋剤)

アローベース SE-1013N (20 質量%)	・・・550 質量部
--------------------------	------------

(ユニチカ株式会社製 ポリオレフィン系バインダー (PO-1))

フッ素系界面活性剤 (1 質量%)	v v v	・・・10 質量部
-------------------	-------	-----------

(ナトリウム = (3、3、4、4、5、5、6、6 ノナフロロ) = 2-スルホナイトオキシスクナート)

[0101] ー易接着層形成用塗布液の塗布ー

実施例 1～32 の積層フィルムのポリマー層とオーバーコート層が設けられている面の反対面に上記コロナ処理を施した。その後この面にポリマー層とオーバーコート層が設けられている面の反対面に易接着層形成用塗布液を、バインダー塗布量が 3.0 g/m^2 になるように塗布し、 180°C で 1 分間乾燥させて、乾燥厚みが約 $4.5 \mu\text{m}$ の易接着層を形成した。

[0102] (実施例 65～96)

ー太陽電池モジュールの作成ー

厚さ 3 mm の強化ガラスと、EVA シート〔三井化学ファブロ社製の SC50B〕と、結晶系太陽電池セルと、EVA シート〔三井化学ファブロ社製の SC50B〕と、実施例 33～64 の太陽電池用バックシートとをこの順に重ね合わせ、真空ラミネータ〔日清紡社製、真空ラミネート機〕を用いてホットプレスすることにより、EVA と接着させた。ただし、バックシートはその易接着性層が EVA シートと接触するように配置した。また、EVA の接着条件は、以下の通りである。

真空ラミネータを用いて、128℃で3分間の真空引き後、2分間加圧して仮接着した。その後、ドライオーブンにて150℃で30分間、本接着処理を施した。

作製した太陽電池モジュール 1～30 について、発電運転をしたところ、いずれも太陽電池として良好な発電性能を示した。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明によれば、耐候性と耐光性の両方を兼ね備えた積層フィルムを得ることができる。このため、本発明の積層フィルムは、屋外等の過酷環境下において使用される太陽電池モジュール用バックシートに好適であり、産業上の利用可能性が高い。

符号の説明

- [0104] 2 支持体
4 ポリマー層
6 オーバーコート層
10 積層フィルム

請求の範囲

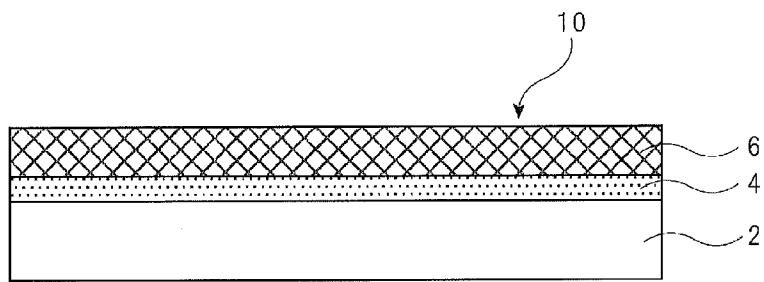
- [請求項1] 支持体と、前記支持体の少なくとも一方の面に積層されるポリマー層と、前記ポリマー層を介して前記支持体とは反対側に積層されるオーバーコート層とを有し、
前記支持体は、ポリオレフィンを主成分として含み、
前記ポリマー層の350nmにおける光学濃度は、2.0以上であり、
前記オーバーコート層は、シリコン系樹脂及びフッ素系樹脂の少なくとも一方を含むことを特徴とする積層フィルム。
- [請求項2] 前記ポリマー層は、バインダー樹脂としてアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂の少なくとも1つを含むことを特徴とする請求項1に記載の積層フィルム。
- [請求項3] 前記ポリマー層は、紫外線吸収剤を含み、前記紫外線吸収剤の含有率は、前記バインダー樹脂の全質量に対して、50～300質量%であることを特徴とする請求項1又は2に記載の積層フィルム。
- [請求項4] 前記ポリマー層の350nmにおける光学濃度は、2.5以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項5] 前記ポリマー層の平均膜厚は、0.3～18 μ mであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項6] 前記ポリマー層は、塗布により形成されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項7] 前記支持体の少なくとも一方の表面には、表面処理が施されていることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の積層フィルム。
- [請求項8] 紫外線照射前の積層フィルムの黄色度をY_{I-1}とし、照度900W/m²で48時間紫外光を照射した後の積層フィルムの黄色度Y_I

− 2 とし、 $Y_1 - 2$ から $Y_1 - 1$ を引いて得られる黄色変度を ΔY_1 としたときに、 ΔY_1 は 10 以下であることを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の積層フィルム。

[請求項9] 請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の積層フィルムを用いた太陽電池用バックシート。

[請求項10] 請求項 9 に記載の太陽電池用バックシートを用いた太陽電池用モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/32(2006.01)i, H01L31/042(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)

B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-42007 A (Fujifilm Corp.), 28 February 2013 (28.02.2013), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2013-35277 A (Fujifilm Corp.), 21 February 2013 (21.02.2013), entire text & WO 2013/008916 A1	1-10
A	JP 2011-146658 A (Fujifilm Corp.), 28 July 2011 (28.07.2011), entire text & US 2012/0291842 A1 & WO 2011/087159 A1 & CN 102714251 A	1-10

☒ 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
03 April, 2014 (03.04.14)

Date of mailing of the international search report
22 April, 2014 (22.04.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/056863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-50329 A (Toray Industries, Inc.), 04 March 2010 (04.03.2010), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2012-227382 A (Daicel Corp.), 15 November 2012 (15.11.2012), entire text (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/32(2006.01)i, H01L31/042(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（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/06

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 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2013-42007 A（富士フイルム株式会社）2013.02.28, 全文（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2013-35277 A（富士フイルム株式会社）2013.02.21, 全文 & WO 2013/008916 A1	1-10
A	JP 2011-146658 A（富士フイルム株式会社）2011.07.28, 全文 & US 2012/0291842 A1 & WO 2011/087159 A1 & CN 102714251 A	1-10

☒ 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

0 3 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

相田 元

4 S

3 6 4 7

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

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
A	JP 2010-50329 A (東レ株式会社) 2010. 03. 04, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2012-227382 A (株式会社ダイセル) 2012. 11. 15, 全文 (ファミリーなし)	1-10