



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I612064 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 01 月 21 日

(21)申請案號：102137413

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 17 日

(51)Int. Cl. : C08F20/18 (2006.01)

B32B27/30 (2006.01)

H01L31/02 (2006.01)

H01L31/042 (2014.01)

(30)優先權：2012/10/17 日本

2012-230033

(71)申請人：三菱化學股份有限公司 (日本) MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION (JP)
日本

(72)發明人：川口祐二 KAWAGUCHI, YUJI (JP)；此川祐平 KONOKAWA, YUHEI (JP)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

JP 5-213663A

JP 2007-66874A

JP 2009-91540A

審查人員：傅俊中

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 75 頁

(54)名稱

丙烯酸樹脂膜、積層成形體以及太陽電池模組

ACRYLIC RESIN FILM, LAMINATED MOLDING BODY AND SOLAR CELL MODULE

(57)摘要

本發明提供一種光的透射率優異且與聚烯烴系樹脂的密接性亦優異的丙烯酸樹脂膜及使用該膜的太陽電池模組。本發明的丙烯酸樹脂膜含有聚合物(A1)，該聚合物(A1)是將含有 10 質量%~100 質量%的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得。

An acrylic resin film and a solar cell module using the acrylic resin film are provided, wherein the acrylic resin film has excellent photo transmittance and excellent adhesion to a polyolefin resin. The acrylic resin film includes a polymer (A1), wherein the polymer (A1) is obtained by polymerizing a monomer component containing 10 mass% to 100 mass% of i-butyl methacrylate.

1. 40 質量%～99.9 質量%的丙烯酸烷基酯
2. 0 質量%～59.9 質量%的甲基丙烯酸烷基酯
3. 0 質量%～49.9 質量%的具有可與丙烯酸烷基酯及/或甲基丙烯酸烷基酯共聚合的雙鍵的其他單體

4. 0.1 質量%～10 質量%的多官能性單體，上述多官能性單體於一分子內具有兩個以上的可與 1 至 3 所記載的單體共聚合的雙鍵

5. 將上述 1～4 的合計量設定為 100 質量%時，丙烯酸烷基酯及甲基丙烯酸烷基酯的合計量為 50 質量%～99.9 質量%。

【0012】 本發明的第 8 主旨在於如第 1 主旨至第 7 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，更含有氟樹脂（D）。

【0013】 本發明的第 9 主旨在於如第 8 主旨所記載的丙烯酸樹脂膜，其含有 10 質量%～95 質量%的聚合物（A）及 90 質量%～5 質量%的氟樹脂（D）（聚合物（A）與氟樹脂（D）的合計量為 100 質量%）。

【0014】 本發明的第 10 主旨在於如第 1 主旨至第 9 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其是於至少單面上積層含有氟樹脂（D）的氟樹脂層而成。

【0015】 本發明的第 11 主旨在於如第 8 主旨至第 10 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其中氟樹脂（D）為偏二氟乙烯系樹脂。

【0016】 本發明的第 12 主旨在於如第 1 主旨至第 11 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其是用於積層於熱塑性樹脂片材及/或

熱硬化性樹脂片材上。

【0017】 本發明的第 13 主旨在於一種積層成形體，具有將如第 1 主旨至第 12 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜與熱塑性樹脂片材及/或熱硬化性片材積層而成的至少兩層。

【0018】 本發明的第 14 主旨在於如第 13 主旨所記載的積層成形體，其中上述熱塑性樹脂片材及/或熱硬化性樹脂片材為聚烯烴系樹脂。

【0019】 本發明的第 15 主旨在於如第 14 主旨所記載的積層成形體，其中聚烯烴系樹脂為乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

【0020】 本發明的第 16 主旨在於如第 1 主旨至第 12 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其被用作太陽電池表面保護材料。

【0021】 本發明的第 17 主旨在於一種太陽電池模組，其使用如第 1 主旨至第 12 主旨及第 16 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜。

【0022】 本發明的第 18 主旨在於如第 17 主旨所記載的太陽電池模組，其中太陽電池模組中所用的太陽電池用密封材料為熱塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂。

【0023】 本發明的第 19 主旨在於如第 18 主旨所記載的太陽電池模組，其中上述熱塑性樹脂及/或熱硬化性樹脂為聚烯烴系樹脂。

【0024】 本發明的第 20 主旨在於如第 19 主旨所記載的太陽電池模組，其中聚烯烴系樹脂為乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。

【0025】 本發明的第 21 主旨在於一種聚合物，其是於丙烯酸系

橡膠聚合物 (A2a) 的存在下將含有 10 質量%~100 質量%的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得的含橡膠的聚合物，且滿足以下條件，

·丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的比率為 15 質量%~60 質量%，

·將含有 10 質量%~100 質量%的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得的聚合物 (A2b) 的比率為 85 質量%~40 質量% (其中，A2a 與 A2b 的合計量為 100 質量%)。

【0026】 本發明的第 22 主旨在於如第 21 主旨所記載的聚合物，其中上述丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 是將以下所示的單體成分聚合所得，

<單體成分>

1. 40 質量%~99.9 質量%的丙烯酸烷基酯
2. 0 質量%~59.9 質量%的甲基丙烯酸烷基酯
3. 0 質量%~49.9 質量%的具有可與丙烯酸烷基酯及/或甲基丙烯酸烷基酯共聚合的雙鍵的其他單體
4. 0.1 質量%~10 質量%的多官能性單體，上述多官能性單體於一分子內具有兩個以上的可與 1~3 所記載的單體共聚合的雙鍵
5. 於將上述 1~4 的合計量設定為 100 質量%時的內烯酸烷基酯及甲基丙烯酸烷基酯的合計量為 50 質量%~99.9 質量%。

[發明的效果]

【0027】 藉由本發明，可提供一種柔軟性及光的透射率優異且與聚烯烴系樹脂的密接性亦優異的丙烯酸樹脂膜及其積層體、及使

用該膜的太陽電池模組。

【圖式簡單說明】

【0028】 無

【實施方式】

【0029】 < 聚合物 (A) >

聚合物 (A) 是將含有甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得的聚合物。再者，聚合物 (A) 不包括後述的多官能性單體。

另外，聚合物 (A) 可為熱塑性聚合物 (A1)，亦可為含橡膠的聚合物 (A2)。另外，亦可將該些聚合物併用。

聚合物 (A) 較佳為將含有 10 質量%~100 質量%的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得的聚合物。

【0030】 < 熱塑性聚合物 (A1) >

熱塑性聚合物 (A1) 是將含有甲基丙烯酸異丁酯的單體成分 (甲基丙烯酸異丁酯與除此以外的單體的合計量為 100 質量%) 聚合所得的熱塑性聚合物。

再者，於本說明書中，「(甲基)丙烯酸」表示「丙烯酸」或「甲基丙烯酸」。

形成熱塑性聚合物 (A1) 的單體成分中的甲基丙烯酸異丁酯的含量較佳為 10 質量%~100 質量%。藉由將甲基丙烯酸異丁酯的含量設定為 10 質量%~100 質量%，含有將該單體成分聚合所得的熱塑性聚合物的丙烯酸樹脂膜與聚烯烴系樹脂的密接性變良好。若甲基丙烯酸異丁酯的含量為 10 質量%以上，則可表現出與聚烯

經系樹脂的密接性，更佳為 20 質量%以上，進而佳為 30 質量%以上，尤佳為 40 質量%以上。形成熱塑性聚合物（A1）的單體中的甲基丙烯酸異丁酯的量越多，則即便後述丙烯酸樹脂組成物中的熱塑性聚合物（A1）含量少，亦可表現出充分的密接性。另外，熱塑性聚合物（A1）的甲基丙烯酸異丁酯的含量亦可為 100 質量%。

【0031】 形成熱塑性聚合物（A1）的單體中的甲基丙烯酸異丁酯以外的單體成分只要為具有可與甲基丙烯酸異丁酯共聚合的雙鍵的單體，則可使用任意單體。

關於具有可共聚合的雙鍵的其他單體，例如丙烯酸烷基酯可列舉烷基為直鏈狀或分支鏈狀者，具體例可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸正辛酯。甲基丙烯酸烷基酯可列舉烷基為直鏈狀或分支鏈狀者，可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯及甲基丙烯酸正丁酯。其他具有可共聚合的雙鍵的其他單體例如可列舉：丙烯酸低級烷氧基酯、丙烯酸氰基乙酯、丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸等(甲基)丙烯酸系單體；苯乙烯、烷基取代苯乙烯等芳香族乙烯系單體；及丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯系單體。該些具有可與甲基丙烯酸異丁酯共聚合的雙鍵的單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0032】 形成熱塑性聚合物（A1）的單體成分中，可含有鏈轉移劑。相對於單體成分的合計量，較佳為 0 質量%～5 質量%。

上述鏈轉移劑例如可列舉：碳數 2~20 的烷基硫醇、巰基酸類、硫代苯酚及四氯化碳。該些鏈轉移劑可單獨使用或混合使用兩種以上。例如可列舉正辛基硫醇。

【0033】 熱塑性聚合物（A1）的聚合方法例如可列舉懸浮聚合法、乳化聚合法及塊狀聚合法。其中，懸浮聚合法、乳化聚合法由於所得的熱塑性聚合物的操作容易，故較佳。

【0034】 爲了獲得熱塑性聚合物（A1），將單體成分聚合時所使用的聚合起始劑可使用公知者。上述聚合起始劑例如可列舉：過氧化物、偶氮系起始劑以及將過氧化物或偶氮系起始劑與氧化劑/還原劑組合而成的氧化還原系起始劑。該些起始劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0035】 氧化還原系起始劑的具體例可列舉：將硫酸亞鐵、乙二胺四乙酸二鈉鹽、雕白粉（Rongalite）及氫過氧化物組合而成的次硫酸鹽（sulfoxylate）系起始劑。氫過氧化物具體可列舉氫過氧化異丙苯、氫過氧化第三丁基。

【0036】 熱塑性聚合物（A1）的分子量以質量平均分子量計，較佳爲 20,000~10,000,000，更佳爲 50,000~7,000,000，進而佳爲 80,000~5,000,000，尤佳爲 100,000~3,000,000。

若熱塑性聚合物（A1）的質量平均分子量爲 20,000 以上，則可獲得含有熱塑性聚合物（A1）的丙烯酸樹脂膜與密封材料的充分的密接性，若熱塑性聚合物（A1）的質量平均分子量爲 10,000,000 以下，則與後述的含橡膠的聚合物（A2）、含丙烯酸系

橡膠的聚合物 (B)、熱塑性聚合物 (C) 的相容性優異，光學特性變良好，故較佳。

【0037】 熱塑性聚合物 (A1) 於丙烯酸樹脂膜中的含量並無特別限制，於構成丙烯酸樹脂膜的丙烯酸樹脂 100 質量% (熱塑性聚合物 (A1)、後述含橡膠的聚合物 (A2)、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B)、熱塑性聚合物 (C) 的合計量為 100 質量%) 中，較佳為熱塑性聚合物 (A1) 為 0.3 質量%~90 質量%，更佳為 0.5 質量%~75 質量%，進而佳為 1 質量%~60 質量%，尤佳為 1 質量%~50 質量%。

藉由將構成丙烯酸樹脂膜的樹脂組成物中的熱塑性聚合物 (A1) 的含量設定為 0.3 質量%以上，可表現出所得的丙烯酸樹脂膜與聚烯烴系樹脂的密接性。

另外，藉由將構成丙烯酸樹脂膜的樹脂組成物中的熱塑性聚合物 (A1) 的含量設定為 90 質量%以下，可獲得兼具密接性與柔軟性的丙烯酸樹脂膜。

【0038】 <含橡膠的聚合物 (A2)>

含橡膠的聚合物 (A2) 是含有將含有甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得的聚合物的含橡膠的聚合物。

形成含橡膠的聚合物 (A2) 的聚合物中，較佳為含有以下聚合物，該聚合物是將含有 10 質量%~100 質量%的量的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得。藉由含有該含橡膠的聚合物 (A2)，丙烯酸樹脂膜與聚烯烴系樹脂的密接性變良好，故較佳。若形成

含橡膠的聚合物（A2）的單體成分中的甲基丙烯酸異丁酯的含量為 10 質量%以上，則可表現出與聚烯烴系樹脂的密接性，更佳為 15 質量%以上，進而佳為 20 質量%以上，尤佳為 25 質量%以上。另外，形成含橡膠的聚合物（A2）的單體成分中的甲基丙烯酸異丁酯的含量亦可為 100 質量%。

形成含橡膠的聚合物（A2）的單體成分中的甲基丙烯酸異丁酯的量越多，越可表現出與聚烯烴系樹脂的充分的密接性。

形成含橡膠的聚合物（A2）的單體成分中的甲基丙烯酸異丁酯以外的單體成分可使用熱塑性聚合物（A1）的說明中列舉者。該些單體成分可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0039】 於本發明中，含橡膠的聚合物（A2）為含有丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的聚合物，上述丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）是將至少含有丙烯酸烷基酯及多官能性單體的單體成分（A2-a）聚合所得。

另外，亦可設定為於丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的存在下將含有甲基丙烯酸烷基酯的單體成分（A2-b）聚合所得的含橡膠的聚合物。

於該情形時，甲基丙烯酸異丁酯亦可含有於丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）、將含有甲基丙烯酸烷基酯的單體成分（A2-b）聚合所得的丙烯酸系橡膠聚合物以外的聚合物（A2b）的任一者中，或於該些聚合物中均含有。

【0040】 丙烯酸樹脂膜中的含橡膠的聚合物（A2）的含量並無特

別限制，於構成丙烯酸樹脂膜的丙烯酸樹脂 100 質量%（熱塑性聚合物（A1）、含橡膠的聚合物（A2）、後述含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）、熱塑性聚合物（C）的合計量為 100 質量%）中，較佳為含橡膠的聚合物（A2）為 20 質量%～100 質量%，更佳為 25 質量%～90 質量%，進而佳為 30 質量%～85 質量%，尤佳為 35 質量%～80 質量%。

藉由在構成丙烯酸樹脂膜的丙烯酸樹脂 100 質量%中將含橡膠的聚合物（A2）的含量設定為 20 質量%以上，可表現出所得的丙烯酸樹脂膜與聚烯烴系樹脂的密接性。

另外，就丙烯酸樹脂膜的柔軟性的觀點而言，亦可使上述丙烯酸樹脂僅為含橡膠的聚合物（A2）。

【0041】 於製成僅包含含橡膠的聚合物（A2）的丙烯酸樹脂膜的情形時，較佳為設定為以下含橡膠的聚合物，該含橡膠的聚合物含有 15 質量%～60 質量%的丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）及 85 質量%～40 質量%的丙烯酸系橡膠聚合物以外的聚合物（A2b）（其中，A2a 與 A2b 的合計量為 100 質量%）。更佳為將丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）設定為 20 質量%～55 質量%及將丙烯酸系橡膠聚合物以外的聚合物（A2b）設定為 80 質量%～45 質量%，進而佳為將丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）設定為 25 質量%～45 質量%及將丙烯酸系橡膠聚合物以外的聚合物（A2b）設定為 75 質量%～55 質量%。

藉由將丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）設定為 15 質量%以上，

可對丙烯酸樹脂膜賦予柔軟性，因而較佳。另外，藉由將丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）設定為 60 質量%以下，可使僅包含含橡膠的聚合物（A2）的丙烯酸樹脂膜變薄。

【0042】 《丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）》

丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）為將以下說明的單體成分（A2-a）聚合所得的聚合物。單體成分（A2-a）含有丙烯酸烷基酯及多官能性單體作為必需成分。

構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）中的丙烯酸烷基酯可列舉烷基為直鏈狀或分支鏈狀者，具體例可列舉：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯及丙烯酸正辛酯。該些丙烯酸烷基酯可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0043】 構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）中的多官能性單體可列舉於一分子內具有兩個以上的共聚合性的雙鍵的交聯性單體。多官能性單體可列舉：二(甲基)丙烯酸乙二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,3-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸 1,4-丁二醇酯、二(甲基)丙烯酸丙二醇酯等二(甲基)丙烯酸烷二醇酯；二乙烯基苯、三乙烯基苯等多乙烯基苯；及三聚氰酸三烯丙酯、異三聚氰酸三烯丙酯等三聚氰酸酯系單體，甲基丙烯酸烯丙酯等 α,β -不飽和羧酸或二羧酸的烯丙基酯、甲基烯丙酯（methallyl）或丁烯酯等。該些單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0044】 構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）

中，亦可含有丙烯酸烷基酯及多官能性單體以外的單體，此種單體例如可列舉甲基丙烯酸烷基酯、具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體。

甲基丙烯酸烷基酯可列舉烷基為直鏈狀或分支鏈狀者，可列舉：甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯及甲基丙烯酸正丁酯。其他具有可共聚合的雙鍵的其他單體例如可列舉：丙烯酸低級烷氧基酯、丙烯酸氰基乙酯、丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸等(甲基)丙烯酸系單體；苯乙烯、烷基取代苯乙烯等芳香族乙烯系單體；及丙烯腈、甲基丙烯腈等氰化乙烯系單體。該些單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0045】 構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）可含有鏈轉移劑。

上述鏈轉移劑可使用熱塑性聚合物（A1）的說明中列舉者。該些鏈轉移劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0046】 構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）中的丙烯酸烷基酯的含量較佳為 40 質量%～99.9 質量%。

單體成分（A2-a）中的甲基丙烯酸烷基酯的含量較佳為 0 質量%～59.9 質量%。

另外，構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2a）中的丙烯酸烷基酯與甲基丙烯酸烷基酯的合計含量較佳為 50 質量%～99.9 質量%，更佳為 60 質量%～99.9 質量%。

構成丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）中的具

有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體的含量較佳為 0 質量%～49.9 質量%。

構成丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的單體成分 (A2-a) 中的多官能性單體的含量較佳為 0.1 質量%～10 質量%。

【0047】 就含橡膠的聚合物 (A2) 的柔軟性的方面而言，丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的玻璃轉移溫度 (以下稱為 T_g) 較佳為 10°C 以下，更佳為 0°C 以下。丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的 T_g 較佳為 -100°C 以上，更佳為 -80°C 以上。

再者，於本發明中， T_g 是指使用聚合物手冊 [Polymer HandBook (J.Brandrup，全球科技 (Interscience)，1989)] 中記載的值由 FOX 式算出的值。

【0048】 另外，丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 亦可分兩個以上的階段來聚合。此時，各階段的單體成分可相同亦可不同。

再者，關於聚合物所述的「不同組成」是指形成聚合物的單體的種類及含量中的至少一者不同。

【0049】 《聚合物 (A2b)》

聚合物 (A2b) 為於丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的存在下將含有甲基丙烯酸烷基酯的單體成分 (A2-b) 聚合所得的聚合物 (其中，將丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的部分除外)。

構成聚合物 (A2b) 的單體成分 (A2-b) 除了含有甲基丙烯酸異丁酯的甲基丙烯酸烷基酯以外，可含有丙烯酸烷基酯、具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體及任意的多官能性單體。另

外，構成聚合物（A2b）的單體成分（A2-b）可含有鏈轉移劑。具體而言，可使用熱塑性聚合物（A1）及丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的說明中列舉者。該些鏈轉移劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0050】 構成聚合物（A2b）的單體成分（A2-b）中的甲基丙烯酸烷基酯的含量較佳為 9.9 質量%～100 質量%，更佳為 50 質量%～100 質量%，進而佳為 70 質量%～99 質量%。

構成聚合物（A2b）的單體成分（A2-b）中的丙烯酸烷基酯的含量較佳為 0 質量%～90 質量%。

構成聚合物（A2b）的單體成分（A2-b）中的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體的含量較佳為 0 質量%～49 質量%。

構成聚合物（A2b）的單體成分（A2-b）中的多官能性單體的含量為 0 質量%～10 質量%。

就製膜性、耐成形白化性、耐熱性及柔軟性的方面而言，聚合物（A2b）的含量（（聚合物（A2a）+聚合物（A2b））=100 質量%）較佳為 40 質量%～85 質量%，更佳為 45 質量%～80 質量%，進而佳為 50 質量%～75 質量%。

藉由將聚合物（A2b）的含量設定為 40 質量%以上，可使丙烯酸樹脂膜變薄。藉由將聚合物（A2b）的含量設定為 85 質量%以下，可對丙烯酸樹脂膜賦予柔軟性。

【0051】 另外，聚合物（A2b）亦可分兩個以上的階段來聚合。此時，各階段的單體成分可相同亦可不同。

於分兩個以上的階段來聚合出聚合物（A2b）的情形時，就所

得的丙烯酸樹脂膜的耐成形白化性的觀點而言，最初所用的單體成分（A2-b-1）較佳為設定為以下單體成分：含有 9.9 質量%～90 質量%的丙烯酸烷基酯、9.9 質量%～90 質量%的甲基丙烯酸烷基、0 質量%～20 質量%的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體及 0.1～10 質量%的多官能性單體的單體成分。

【0052】 就丙烯酸樹脂膜的耐成形白化性的方面而言，將最初所用的單體成分（A2-b-1）聚合所得的聚合物（A2b1）的 T_g 較佳為高於丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的 T_g 。

【0053】 另外，於分兩個以上的階段來聚合出聚合物（A2b）的情形時，就所得的丙烯酸樹脂膜的耐熱性的觀點而言，最終的第 y 階段中所用的單體成分（A2-b- y ）較佳為設定為 51 質量%～100 質量%的甲基丙烯酸烷基酯、0 質量%～20 質量%的丙烯酸烷基酯及 0 質量%～49 質量%的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體。

於將聚合物（A2b）設定為 100 質量%的情形時，就耐成形白化性的觀點而言，聚合物（A2b）中的聚合物（A2b1）的含量較佳為 5 質量%～50 質量%，更佳為 7.5 質量%～40 質量%，進而佳為 10 質量%～30 質量%。

【0054】 <含橡膠的聚合物（A2）的製造方法>

含橡膠的聚合物（A2）的製造法例如可列舉：依序多階段乳化聚合法；及於丙烯酸系橡膠狀聚合物（A2a）的存在下，視需要使單體成分（A2-b）進行依序多階段乳化聚合後，進而於使單體

成分（A2-b）聚合之時的聚合時轉變成懸浮聚合系的乳化懸浮聚合合法。

藉由依序多階段乳化聚合法來製造含橡膠的聚合物（A2）的方法例如可列舉：將用以獲得丙烯酸系橡膠狀聚合物（A2a）的單體成分（A2-a）、水及界面活性劑混合，將混合所製備的乳化液供給於反應器中進行聚合後，將單體成分（A2-b）依序供給於反應器中進行聚合的方法。

就膜中的魚眼（fish eye）數少等特性的方面而言，使用藉由上述方法所得的含橡膠的聚合物（A2）而獲得的丙烯酸樹脂膜較佳。

藉由依序多階段乳化聚合法來製造含橡膠的聚合物（A2）時使用的界面活性劑例如可列舉陰離子系、陽離子系及非離子系的界面活性劑。該些界面活性劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0055】 陰離子系的界面活性劑可列舉：松香皂、油酸鉀、硬脂酸鈉、肉豆蔻酸鈉、N-月桂醯基肌胺酸鈉、烯基琥珀酸二鉀系等羧酸鹽；月桂基硫酸鈉等硫酸酯鹽；二辛基磺基琥珀酸鈉、十二烷基苯磺酸鈉、烷基二苯基醚二磺酸鈉系等磺酸鹽；及聚氧伸乙基烷基苯基醚磷酸鈉、聚氧伸乙基烷基醚磷酸鈉系等磷酸酯鹽。

陰離子系的界面活性劑的市售品的具體例可列舉：三洋化成工業（股）製造的愛來米諾（Eleminol）NC-718，東邦化學工業（股）製造的霍司法諾（Phosphanol）LS-529、霍司法諾（Phosphanol）RS-610NA、霍司法諾（Phosphanol）RS-620NA、

霍司法諾 (Phosphanol) RS-630NA、霍司法諾 (Phosphanol) RS-640NA、霍司法諾 (Phosphanol) RS-650NA 及霍司法諾 (Phosphanol) RS-660NA, 以及花王(股)製造的拉特姆(Latemul) P-0404、拉特姆(Latemul) P-0405、拉特姆(Latemul) P-0406 及拉特姆(Latemul) P-0407 (均為商品名)。

【0056】 將單體成分 (A2-a)、水及界面活性劑混合來製備乳化液的方法例如可列舉：於水中添加單體成分 (A2-a) 後，投入界面活性劑的方法；於水中添加界面活性劑後投入單體成分 (A2-a) 的方法；及於單體成分 (A2-a) 中添加界面活性劑後投入水的方法。

用以將單體成分 (A2-a) 與水及界面活性劑混合來製備乳化液的混合裝置例如可列舉：具備攪拌翼的攪拌機；均質機、均質混合機等強制乳化裝置；及膜乳化裝置。

【0057】 上述乳化液能以水滴分散於單體成分 (A2-a) 的油中的油包水 (Water in Oil , W/O) 型、單體成分 (A2-a) 的油滴分散於水中的水包油 (Oil in Water , O/W) 型的任一分散體的形式使用。

再者，丙烯酸系橡膠狀聚合物(A2a) 的聚合方法例如可列舉：將單體成分 (A2-a) 一起聚合的方法，將單體成分 (A2-a) 分兩次以上進行多階段聚合的方法。關於進行多階段聚合的情形時的單體成分 (A2-a)，可於多階段中將成分相同的單體成分聚合，亦可於多階段中將成分不同的單體成分聚合。

【0058】 藉由上述方法所得的含橡膠的聚合物（A2）的乳膠（latex）視需要可使用配置有過濾材料的過濾裝置進行處理。該過濾處理是用於自含橡膠的聚合物（A2）的乳膠中將聚合過程中產生的積垢（scale）去除或將聚合原料中或聚合過程中自外部混入的夾雜物去除。

上述配置有過濾材料的過濾裝置例如可列舉：利用袋狀的篩網過濾器(mesh filter)的國際特品過濾器私人有限公司(ISP Filters Pte Ltd)的 GAF 過濾器系統；於圓筒型過濾室內的內側面配置圓筒型的過濾材料、且於該過濾材料內配置有攪拌翼的離心分離型過濾裝置；及過濾材料相對於該過濾材料面而進行水平的圓運動及垂直的振幅運動的振動型過濾裝置。

【0059】 含橡膠的聚合物（A2）可藉由自含橡膠的聚合物（A2）的乳膠中回收而以粉狀物的形式獲得。

自含橡膠的聚合物（A2）的乳膠中回收含橡膠的聚合物（A2）的方法例如可列舉：利用鹽析或酸析的凝固方法、噴霧乾燥法及冷凍乾燥法。

【0060】 於藉由使用金屬鹽的鹽析處理的凝固法來回收含橡膠的聚合物（A2）的情形時，較佳為將最終獲得的含橡膠的聚合物（A2）中的殘存金屬含量設定為 800 ppm 以下，殘存金屬含量越為微量越好。

於使用鈣、鎂、鈉等與水的親和性強的金屬鹽、較佳為鈣鹽來作為上述鹽析處理的金屬鹽的情形時，藉由儘力減少含橡膠的

聚合物（A2）中的殘存金屬含量，可容易地抑制將丙烯酸樹脂膜浸漬於沸騰水中時的白化現象。

【0061】 將含橡膠的聚合物（A2）中的單體成分（A2-a）、單體成分（A2-b）聚合時所使用的聚合起始劑可使用公知者，可使用熱塑性聚合物（A1）的說明中列舉者。該些聚合起始劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0062】 作為含橡膠的聚合物（A2）的乳膠的製造方法，於利用以下方法來製造含橡膠的聚合物（A2）的乳膠的情形時，即，將使單體成分（A2-a）與水及界面活性劑混合而製備的乳化液供給於反應器中進行聚合後，依序將單體成分（A2-b）供給於反應器中進行聚合的方法，較佳為以下方法：將含有硫酸亞鐵、乙二胺四乙酸二鈉鹽及離白粉的聚合容器內的水溶液升溫至聚合溫度為止後，將使單體成分（A2-a）與水及界面活性劑混合而製備的乳化液供給於反應器中進行聚合，繼而將單體成分（A2-b）依序供給於反應器中進行聚合的方法。

用以獲得含橡膠的聚合物（A2）的乳膠的聚合溫度視所使用的聚合起始劑的種類或量而不同，例如可列舉 40℃～120℃。

【0063】 <含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）>

於本發明的丙烯酸樹脂膜及構成膜的丙烯酸樹脂中，可更含有作為含橡膠的聚合物（A2）以外的含橡膠的聚合物的含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）。該含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）於聚合物中不含甲基丙烯酸異丁酯，故與橡膠聚合物（A2）相區分。

藉由含有含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B)，可賦予將丙烯酸樹脂組成物成形為顆粒狀時的丙烯酸樹脂的操作性，或對所得的丙烯酸樹脂膜賦予所需的柔軟性。

【0064】 於本發明中，含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 為如下含橡膠的聚合物，該含橡膠的聚合物是於將至少含有丙烯酸烷基酯及多官能性單體的單體成分 (B-a) 聚合所得的丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的存在下，將至少含有甲基丙烯酸烷基酯的單體成分 (B-b) 聚合所得。

【0065】 《丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba)》

構成丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的單體成分 (B-a) 中的丙烯酸烷基酯可使用熱塑性聚合物 (A1) 的說明中列舉者。該些丙烯酸烷基酯可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0066】 構成丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的單體成分 (B-a) 中的多官能性單體可使用丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的說明中列舉者。該些多官能性單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0067】 構成丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的單體成分 (B-a) 中，亦可含有丙烯酸烷基酯及多官能性單體以外的單體，此種單體例如可列舉甲基丙烯酸烷基酯、具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體。

甲基丙烯酸烷基酯、具有可共聚合的雙鍵的其他單體可使用丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的說明中列舉的單體。該些單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0068】 構成丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的單體成分 (B-a) 可含有鏈轉移劑。

上述鏈轉移劑可使用熱塑性聚合物 (A1) 的說明中列舉者。該些鏈轉移劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0069】 單體成分 (B-a) 中的丙烯酸烷基酯的含量較佳為 40 質量%~99.9 質量%。

單體成分 (B-a) 中的甲基丙烯酸烷基酯的含量較佳為 0 質量%~59.9 質量%。

另外，單體成分 (B-a) 中的丙烯酸烷基酯與甲基丙烯酸烷基酯的合計含量較佳為 50 質量%~99.9 質量%，更佳為 60 質量%~99.9 質量%。

單體成分 (B-a) 中的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體的含量較佳為 0 質量%~30 質量%。

【0070】 單體成分 (B-a) 中的多官能性單體的含量較佳為 0.1 質量%~10 質量%。

【0071】 就含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的柔軟性的方面而言，丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的玻璃轉移溫度 (以下稱為 Tg) 較佳為低於 25℃，更佳為 10℃ 以下，最佳為 0℃ 以下。丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的 Tg 較佳為 -100℃ 以上，更佳為 -80℃ 以上。再者，於本發明中，Tg 為使用聚合物手冊 [Polymer HandBook (J.Brandrup, 全球科技 (Interscience), 1989)] 中記載的值由 FOX 式算出的值。

【0072】 就製膜性、耐成形白化性、耐熱性及柔軟性的方面而言，含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）中的單體成分（B-a）的含量（單體成分（B-a）+單體成分（B-b）+單體成分（B-c）=100 質量%）較佳為 5 質量%～80 質量%，更佳為 20 質量%～70 質量%。

【0073】 《聚合物（Bb）》

含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）為含有聚合物（Bb）的含丙烯酸系橡膠的聚合物，上述聚合物（Bb）是於丙烯酸系橡膠聚合物（Ba）的存在下，將含有甲基丙烯酸烷基酯作為主成分的單體成分（B-b）聚合所得。

單體成分（B-b）除了甲基丙烯酸烷基酯以外，可含有丙烯酸烷基酯、具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體。另外，單體成分（B-b）可含有鏈轉移劑。具體而言，可使用熱塑性聚合物（A1）及丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的說明中列舉者。該些鏈轉移劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0074】 單體成分（B-b）中的甲基丙烯酸烷基酯的含量較佳為 51 質量%～100 質量%。

單體成分（B-b）中的丙烯酸烷基酯的含量較佳為 0 質量%～20 質量%。

單體成分（B-b）中的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體的含量較佳為 0 質量%～49 質量%。

就製膜性、耐成形白化性、耐熱性及柔軟性的方面而言，單體成分（B-b）的含量（單體成分（B-a）+單體成分（B-b）+單體

成分 (B-c) = 100 質量%) 較佳為 20 質量%~95 質量%, 更佳為 30 質量%~80 質量%。

【0075】 《聚合物 (Bc)》

於將單體成分 (B-b) 聚合之前, 亦可使單體成分 (B-c) 聚合, 上述單體成分 (B-c) 含有 9.9 質量%~90 質量%的丙烯酸烷基酯、9.9 質量%~90 質量%的甲基丙烯酸烷基酯、0 質量%~20 質量%的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體及 0.1 質量%~10 質量%的多官能性單體。另外, 單體成分 (B-c) 可含有鏈轉移劑。具體而言, 可使用熱塑性聚合物 (A1) 的說明中列舉者。該些鏈轉移劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0076】 就丙烯酸樹脂膜的耐成形白化性的方面而言, 將單體成分 (B-c) 聚合所得的聚合物 (Bc) 的 T_g 較佳為高於丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的 T_g 。

單體成分 (B-c) 的組成較佳為與單體成分 (B-a) 的組成不同。藉由使單體成分 (B-a) 與單體成分 (B-c) 的組成不同, 容易使丙烯酸樹脂膜的耐成形白化性變良好。

【0077】 由單體成分 (B-c) 所得的聚合物單獨的 T_g 較佳為 0°C ~ 100°C 。就耐熱性及柔軟性的方面而言, 較佳為 0°C 以上。另外, 就製膜性及耐成形白化性的方面而言, 較佳為 100°C 以下, 更佳為 80°C 以下, 最佳為 70°C 以下。

就製膜性、耐成形白化性、耐熱性及柔軟性的方面而言, 單體成分 (B-c) 的含量 (單體成分 (B-a) + 單體成分 (B-b) + 單體

成分 (B-c) = 100 質量%) 較佳為 5 質量%~35 質量%, 更佳為 5 質量%~20 質量%。

於使用含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的情形時, 丙烯酸樹脂中的含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的含量並無特別限制, 於構成丙烯酸樹脂膜的丙烯酸樹脂 100 質量% (熱塑性聚合物 (A1)、含橡膠的聚合物 (A2)、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B)、後述熱塑性聚合物 (C) 的合計量為 100 質量%) 中, 較佳為 0 質量%~99.7 質量%, 更佳為 20 質量%~99.5 質量%, 進而佳為 40 質量%~99.0 質量%, 尤佳為 60 質量%~99 質量%。

【0078】 <含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的製造方法>

含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的製造法例如可列舉: 依序多階段乳化聚合法; 及於丙烯酸系橡膠狀聚合物 (Ba) 的存在下視需要使單體成分 (B-c) 進行依序多階段乳化聚合後, 於單體成分 (B-b) 聚合時轉變成懸浮聚合系的乳化懸浮聚合法。

藉由依序多階段乳化聚合法來製造含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的方法例如可列舉: 將用以獲得丙烯酸系橡膠狀聚合物 (Ba) 的單體成分 (B-a)、水及界面活性劑混合, 將混合所製備的乳化液供給於反應器中進行聚合後, 將單體成分 (B-c) 及單體成分 (B-b) 分別依序供給於反應器中進行聚合的方法。

於膜中的魚眼數少等特性的方面而言, 使用藉由上述方法所得的含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 而獲得的丙烯酸樹脂膜較佳。

藉由依序多階段乳化聚合法來製造含丙烯酸系橡膠的聚合物

(B)時所使用的界面活性劑例如可列舉陰離子系、陽離子系及非離子系的界面活性劑。該些界面活性劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0079】 陰離子系的界面活性劑可使用含橡膠的聚合物(A2)的製造方法的說明中列舉者。

【0080】 將單體成分(B-a)、水及界面活性劑混合來製備乳化液的方法例如可列舉：於水中添加單體成分(B-a)後，投入界面活性劑的方法；於水中添加界面活性劑後投入單體成分(B-a)的方法；以及於單體成分(B-a)中添加界面活性劑後投入水的方法。

用以將單體成分(B-a)與水及界面活性劑混合來製備乳化液的混合裝置例如可列舉：具備攪拌翼的攪拌機；均質機、均質混合機等強制乳化裝置；及膜乳化裝置。

【0081】 上述乳化液能以水滴分散於單體成分(B-a)的油中的W/O型、單體成分(B-a)的油滴分散於水中的O/W型的任一種分散體的形式使用。

再者，丙烯酸系橡膠狀聚合物(Ba)的聚合方法例如可列舉：將單體成分(B-a)一起聚合的方法、將單體成分(B-a)分兩次以上進行多階段聚合的方法。關於進行多階段聚合的情形時的單體成分(B-a)，可於多階段中將成分相同的單體成分聚合，亦可於多階段中將成分不同的單體成分聚合。

【0082】 藉由上述方法所得的含丙烯酸系橡膠的聚合物(B)的乳膠視需要可使用配置有過濾材料的過濾裝置進行處理。該過濾

處理及過濾裝置可使用含橡膠的聚合物（A2）的製造方法的說明中列舉者。

【0083】 含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）可藉由自含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的乳膠中回收（固液分離並收集）而以粉狀物的形式獲得。

自含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的乳膠中回收含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的方法例如可列舉：利用鹽析或酸析的凝固方法、噴霧乾燥法及冷凍乾燥法。

【0084】 於藉由使用金屬鹽的鹽析處理的凝固法來回收含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的情形時，較佳為將最終獲得的含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）中的殘存金屬含量設定為 800 ppm 以下，殘存金屬含量越為微量越佳。

於使用鈣、鎂、鈉等與水的親和性強的金屬鹽、較佳為鈣鹽來作為上述鹽析處理的金屬鹽的情形時，藉由儘力減少含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）中的殘存金屬含量，可容易地抑制將丙烯酸樹脂膜浸漬於沸騰水中時的白化現象。

【0085】 將含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）中的單體成分（B-a）、單體成分（B-b）及單體成分（B-c）聚合時所使用的聚合起始劑可使用公知者，可使用熱塑性聚合物（A1）的說明中列舉者。該些聚合起始劑可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0086】 作為含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的乳膠的製造方法，於利用以下方法來製造含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的乳膠的情

形時，即，將使單體成分（B-a）與水及界面活性劑混合而製備的乳化液供給於反應器中進行聚合後，將單體成分（B-c）及單體成分（B-b）分別依序供給於反應器中進行聚合的方法，較佳為以下方法：將含有硫酸亞鐵、乙二胺四乙酸二鈉鹽及離白粉的聚合容器內的水溶液升溫至聚合溫度為止後，將使單體成分（B-a）與水及界面活性劑混合而製備的乳化液供給於反應器中進行聚合，繼而將單體成分（B-c）及單體成分（B-b）依序供給於反應器中進行聚合的方法。

用以獲得含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的乳膠的聚合溫度視所使用的聚合起始劑的種類或量而不同，例如可列舉 40℃～120℃。

【0087】 <熱塑性聚合物（C）>

熱塑性聚合物（C）為以甲基丙烯酸烷基酯單元（將甲基丙烯酸異丁酯除外）作為主成分的聚合物。

於本發明的丙烯酸樹脂膜及構成膜的丙烯酸樹脂組成物中，亦可含有熱塑性聚合物（C）。藉由視需要而含有熱塑性聚合物（C），可對所得的丙烯酸樹脂膜賦予耐熱性或柔軟性。

就丙烯酸樹脂膜的耐熱性的方面而言，以甲基丙烯酸烷基酯單元作為主成分的聚合物較佳為將以下單體成分聚合所得的聚合物，上述單體成分含有 50 質量%～100 質量%的甲基丙烯酸烷基酯、0 質量%～50 質量%的丙烯酸烷基酯及 0 質量%～49 質量%的具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體。

該些單體具體而言，可使用熱塑性聚合物（A1）及丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的說明中列舉者。該些單體可單獨使用或混合使用兩種以上。

【0088】 就丙烯酸樹脂膜的耐熱性的方面而言，用以製造熱塑性聚合物（C）的單體成分中的甲基丙烯酸烷基酯的含量較佳為 50 質量%~100 質量%，更佳為 85 質量%~99.9 質量%，最佳為 92 質量%~99.9 質量%。

就丙烯酸樹脂膜的耐熱性的方面而言，丙烯酸烷基酯的含量較佳為 0 質量%~40 質量%，更佳為 0.1 質量%~15 質量%，最佳為 0.1 質量%~8 質量%。

就丙烯酸樹脂膜的耐熱性的方面而言，具有可與該些單體共聚合的雙鍵的其他單體的含量較佳為 0 質量%~49 質量%。

熱塑性聚合物（C）的聚合方法例如可列舉懸浮聚合法、乳化聚合法及塊狀聚合法。

【0089】 < 氟樹脂（D） >

本發明的丙烯酸樹脂膜中可含有氟樹脂（D）。氟樹脂（D）可無特別限制地使用公知者。

氟樹脂（D）例如可列舉：聚偏二氟乙烯、乙烯-四氟乙烯系共聚物、聚氯三氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯系共聚物、四氟乙烯-全氟(丙基乙烯醚)系共聚物、四氟乙烯-偏二氟乙烯系共聚物、偏二氟乙烯與(甲基)丙烯酸烷基酯等丙烯酸系單體的共聚物及以偏二氟乙烯系共聚物作為主成分的其他混合

樹脂等。該等可單獨使用或併用兩種以上。尤其就與丙烯酸樹脂的相容性的觀點而言，較佳為偏二氟乙烯系樹脂。

偏二氟乙烯系樹脂只要為具有偏二氟乙烯單體單元的乙烯單體，則並無特別限定，可為偏二氟乙烯的均聚物，亦可為偏二氟乙烯與其他乙烯化合物單體的共聚物。可與偏二氟乙烯共聚合的其他乙烯單體例如可列舉：氟乙烯、四氟乙烯、三氟氯乙烯、六氟丙烯等經氟化的乙烯單體及苯乙烯、乙烯、丁二烯、丙烯等乙烯單體。

關於氟樹脂（D）的含量，於將聚合物（A）、含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）、熱塑性聚合物（C）等丙烯酸樹脂及氟樹脂（D）的合計量設定為 100 質量%時，較佳為將丙烯酸樹脂設定為 10 質量%～95 質量%、氟樹脂（D）設定為 90 質量%～5 質量%。更佳為將丙烯酸樹脂設定為 15 質量%～70 質量%、氟樹脂（D）設定為 85 質量%～30 質量%，最佳為以將丙烯酸樹脂設定為 20 質量%～50 質量%、氟樹脂（D）設定為 80 質量%～50 質量%為宜。藉由含有 90 質量%～5 質量%的氟樹脂，可對所得的膜賦予所需的韌性或耐藥品性。

另外，亦可將氟樹脂（D）積層於本發明的丙烯酸樹脂膜的至少單面上而使用。所積層的氟樹脂層可為僅包含氟樹脂（D）的層，亦可設定為氟樹脂（D）與其他樹脂的混合樹脂層。

【0090】 < 丙烯酸樹脂組成物 >

構成本發明的丙烯酸樹脂膜的丙烯酸樹脂組成物中，將含有

甲基丙烯酸異丁酯的單體成分（甲基丙烯酸異丁酯與除此以外的單體的合計量為 100 質量%）聚合所得的聚合物（A）被用作必需成分。另外，視需要可含有含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）、熱塑性聚合物（C）、氟樹脂（D）的任一種以上。

丙烯酸樹脂組成物的形狀例如可列舉塊狀物、粉體狀物及顆粒狀物。該等中，就丙烯酸樹脂組成物的操作性的方面而言，較佳為顆粒狀物。

【0091】於丙烯酸樹脂組成物中，視需要可含有穩定劑、潤滑劑、加工助劑、消光劑、光擴散劑、塑化劑、耐衝擊助劑、發泡劑、填充劑、著色劑、抗菌劑、防黴劑、脫模劑、抗靜電劑、光穩定劑、紫外線吸收劑等各種調配劑。

於丙烯酸樹脂組成物中，於對用以保護使用丙烯酸樹脂膜的產品的丙烯酸樹脂膜賦予耐候性的方面而言，較佳為調配紫外線吸收劑及光穩定劑。

丙烯酸樹脂組成物中所調配的紫外線吸收劑的分子量較佳為 300 以上，更佳為 400 以上。若紫外線吸收劑的分子量為 300 以上，則容易抑制於製造丙烯酸樹脂膜時使用的模具的污染。

紫外線吸收劑的種類例如可列舉苯并三唑系紫外線吸收劑及三嗪系紫外線吸收劑。

苯并三唑系紫外線吸收劑的市售品例如可列舉：巴斯夫（BASF）公司製造的地奴彬（Tinuvin）234、艾迪科（ADEKA）公司製造的艾迪科斯塔波（Adekastab）LA-31（均為商品名）。

三嗪系紫外線吸收劑的市售品例如可列舉：巴斯夫（BASF）公司的地奴彬（Tinuvin）1577、艾迪科（ADEKA）公司製造的LA-F70（均為商品名）。

【0092】 <<丙烯酸樹脂膜>>

本發明的丙烯酸樹脂膜可將上述丙烯酸樹脂組成物成形而獲得。

就丙烯酸樹脂膜的柔軟性或操作性的方面而言，膜的厚度較佳為 10 μm ～500 μm ，更佳為 20 μm ～300 μm ，進而佳為 30 μm ～200 μm 。

【0093】 丙烯酸樹脂膜的光透射率較佳為依據日本工業標準（Japanese Industrial Standards, JIS）K7361-1 測定的全光線透射率為 80%以上，更佳為 83%以上，進而佳為 85%以上。若全光線透射率為 80%以上，則充分透射藉由太陽光發電所必需的光，可用作太陽電池的表面保護材料。

關於丙烯酸樹脂膜的霧度，只要全光線透射率為 80%以上，則並無特別限制，就使用丙烯酸樹脂膜作為表面保護材料的情形時的太陽電池的美麗外觀的觀點而言，霧度較佳為 50%以下，更佳為 40%以下，進而佳為 30%以下。

【0094】 丙烯酸樹脂膜的製造法例如可列舉熔融流延法、T 字模法、膨脹法等熔融擠出法及研光法，就經濟性的方面而言，較佳為 T 字模法。

丙烯酸樹脂膜可於利用擠出機等製膜後，利用捲取機捲取於

紙管等管狀物上，製成卷狀物品。另外，視需要亦可於製膜步驟中設置利用公知的延伸方法的單軸延伸（機械方向或橫向（與機械方向垂直的方向））、雙軸延伸（依序雙軸延伸、同時雙軸延伸）等延伸步驟。

【0095】 另外，對於丙烯酸樹脂膜而言，爲了賦予耐藥品性或耐熱性等性能，亦可製成積層有上述氟樹脂（D）或含有氟樹脂（D）的樹脂的積層膜（以下亦簡稱爲「膜」）。藉由將所積層的氟樹脂層用於表面上，可提高耐候性或耐藥品性。氟樹脂層的厚度較佳爲 $2\ \mu\text{m}\sim 30\ \mu\text{m}$ ，更佳爲 $2\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

積層膜的製造方法並無特別限制，可使用公知的方法來製造。製造方法例如有：利用經由進料塊模（feed block die）或多歧管模（multi-manifold die）等的共擠出成形法來形成丙烯酸樹脂組成物與氟樹脂（D）的積層結構的方法；分別藉由使用 T 字模的熔融擠出法等將丙烯酸樹脂組成物與氟樹脂（D）成形爲膜狀，藉由熱層壓法將該兩種膜積層的方法。另外，亦可爲將丙烯酸樹脂組成物製成膜狀，其後藉由熔融擠出法來積層氟樹脂（D）的擠出層壓法等。於該情形時，亦可調換丙烯酸樹脂組成物與氟樹脂（D）來製造。另外，亦可爲將丙烯酸樹脂組成物與氟樹脂（D）分別成形爲膜狀後，設置黏接劑層及/或黏著劑層來進行積層的方法。

尤其就經濟性、步驟簡化的觀點而言，較佳爲藉由共擠出成形法來形成丙烯酸樹脂組成物及氟樹脂（D）的積層結構。具體而言，例如尤佳爲如上所述的經由進料塊模或多歧管模的共擠出成

形法。

另外，於進行熔融擠出的情形時，爲了去除引起外觀不良的核或異物，較佳爲一面利用 200 網目以上的篩網（screen mesh）將處於熔融狀態的構成各層的樹脂組成物過濾一面擠出。

【0096】 於丙烯酸樹脂膜的表面上亦可形成微細結構。形成微細結構的方法例如可列舉熱轉印法及蝕刻法。

該些方面中，就生產性或經濟性的方面而言，較佳爲將具有微細結構的模具加熱後，將經加熱的模具按壓於丙烯酸樹脂膜的表面上而於丙烯酸樹脂膜的表面上形成微細結構的熱轉印法。

【0097】 上述熱轉印法例如可列舉：將具有微細結構的模具加熱按壓於自卷狀物品中切出的丙烯酸樹脂膜上，以單片式來熱轉印微細結構的方法；及於經加熱的帶狀的具有微細結構的模具上使用夾輥來夾持自卷狀物品中捲出的丙烯酸樹脂膜並進行加壓，於丙烯酸樹脂膜的表面上熱轉印微細結構的連續賦形方法。

製作上述具有微細結構的模具的方法例如可列舉噴砂法、蝕刻法及放電加工法。

該丙烯酸樹脂膜亦可不僅將該膜彼此積層，而且亦積層於其他基材上。關於製造積層體時使用的基材的形狀，不特別限制其形狀，例如可使用膜、片、具有三維形狀的成形品等形狀的基材。

【0098】 構成該丙烯酸樹脂膜及積層體的基材的種類可使用包含公知的材料的基材，其種類例如可列舉：聚烯烴系樹脂、聚苯乙烯樹脂、丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物樹脂

(Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, ABS)、丙烯腈-苯乙烯共聚物樹脂 (Acrylonitrile-Styrene, AS)、丙烯酸系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、不飽和聚酯樹脂、環氧樹脂等通用的熱塑性或熱硬化性樹脂；聚苯醚 (polyphenylene oxide)-聚苯乙烯系樹脂、聚碳酸酯樹脂、聚縮醛、聚碳酸酯改質聚苯醚、聚對苯二甲酸乙二酯等通用的工程樹脂；聚砵、聚苯硫醚、聚苯醚、聚醚醚亞胺、聚醚亞胺、液晶聚酯、聚烯丙基系耐熱樹脂等超級工程樹脂等；添加有玻璃纖維或無機填料 (滑石、碳酸鈣、二氧化矽、雲母等) 等補強材料、橡膠成分等改質劑的複合樹脂或各種改質樹脂等。

【0099】 另外，本發明的丙烯酸樹脂膜與聚烯烴系樹脂的密接性變良好。聚烯烴系樹脂的具體例例如可列舉：聚乙烯、聚丙烯、聚丁烯、聚甲基戊烯、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-丁烯共聚物、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (Ethylene-Vinyl Acetate, EVA)、烯烴系熱塑性彈性體等。其中，較佳為與太陽電池單元的密封材料中通常所用的 EVA 的密接性優異。

於將該丙烯酸樹脂膜積層於基材上的情形時，將兩者積層的方法並無特別限制，對於可藉由熱來進行積層的基材，例如可使用熱層壓、真空熱層壓等公知的方法。於期望消光狀的外觀的情形時，亦可利用使用經壓花加工的輥或模具的熱層壓法。於具有三維形狀的基材上進行積層成形的情形時，例如可使用嵌入成形法、模內成形法、三維覆蓋 (Three-Dimension Overlay Method, TOM) 成形法等公知的成形方法。另外，亦可藉由共擠出來進行

積層。

【0100】 對於難以藉由熱來進行積層的基材，於積層於其他基材上時，可藉由利用丙烯酸系或胺基甲酸酯系等通常的黏接劑而具有黏接性的層來積層基材。難以利用熱來積層的基材的具體例例如可列舉：木材單板、木材合板、塑合板（particle board）、中密度纖維板（MDF）等木材板，木質纖維板等水質板，鐵、鋁等金屬等，玻璃等。

於丙烯酸樹脂膜與基材之間，視需要亦可設置中間層。視需要而使用的中間層可列舉：印刷層、鍍敷層、黏接層、著色樹脂層等。

【0101】 對於丙烯酸樹脂膜的表面，視需要可實施表面處理以提高與其他基材的密接性。表面處理例如可列舉：紫外線照射處理，電暈放電處理，臭氧處理，使用氧氣、氮氣、氟氣等的低溫電漿處理、減壓電漿處理、大氣壓電漿處理等電漿處理，火焰處理，及使用化學藥品等進行處理的氧化處理、鹼皂化處理等。其中，較佳為密接性提高效果高的電暈放電處理、電漿處理。另外，表面處理時，視需要可實施前處理。

另外，此處所謂電漿處理，是指於某一定的壓力、填充有某種環境氣體的環境下，於一對電極的至少一個的相向面上設置固體介電質，於該一對電極間施加脈波狀電場，藉此產生電漿，利用如此而產生的電漿進行處理。電漿處理的處理條件可根據基材的形狀或材質來適當選擇，壓力或氣體的種類亦無特別限制。就

處理的安全性或裝置的簡化的觀點而言，較佳為選擇大氣壓電漿處理。

【0102】 本發明的丙烯酸樹脂膜或積層有丙烯酸樹脂膜的積層體可用作太陽電池的表面保護材料，另外，亦可較佳地用於先前以來使用丙烯酸樹脂膜的用途中。關於用途，例如可作為用以對成形品賦予深度感的塗佈的厚膜塗膜的代替膜，可較佳地用於以下用途：儀表盤（instrument panel）、控制台盒（console box）、錶蓋（meter cover）、門鎖框板（door lock bezel）、轉向輪（steering wheel）、電動窗開關底座（power window switch base）、中央儀表群（center cluster）、儀表板（dashboard）等汽車內飾用途；密封條（weatherstrip）、保險杠（bumper）、保險杠防撞塊（bumper guard）、側擋泥板（side mud guard）、外覆蓋件（body panel）、擾流板（spoiler）、前護柵（front grill）、減壓蓋（strut mount）、輪蓋（wheel cap）、中柱（center pillar）、後視鏡（door mirror）、中央裝飾件（center ornament）、側飾條（side molding）、門飾條（door molding）、窗飾條（window molding）、窗、頂燈罩（head lamp cover）、尾燈罩（tail lamp cover）、防風構件等汽車外飾用途；音訊視訊（Audio Video，AV）設備或傢具產品的前擋板（front panel）、標識（emblem）、行動電話等的外殼用途；顯示窗用途；按鈕用途；傢具用外飾材用途；牆面、天花板、地板等建築用內飾材用途；護牆板（siding）等外牆、牆垣、屋頂、門、擋風板（bargeboard）等建築用外飾材用途；窗框、門框、扶手、門檻、

門楣等傢具類的表面裝飾材用途；各種顯示器、透鏡、鏡子、護目鏡（goggle）、窗玻璃等光學構件用途；電車、飛機、船舶等汽車以外的各種交通工具的內外飾用途；瓶、化粧品容器、雜物箱等各種包裝容器；禮品、雜物材料等雜貨用途等各種用途。

【0103】 <<太陽電池模組>>

藉由使用本發明的丙烯酸樹脂膜作為表面保護材料，可獲得表面保護材料與密封材料不剝離且耐候性及光的透射率優異的太陽電池模組。

太陽電池模組的結構並無特別限制，例如可列舉：自太陽光入射側依序積層作為表面保護材料的本發明的丙烯酸樹脂膜、密封材料、太陽電池單元、密封材料及背部片材而成的構成。

密封材料只要為與本發明的丙烯酸樹脂膜、太陽電池單元、背部片材等的密接性、透明性、耐衝擊性等優異者，則可選擇公知的密封材料。公知的密封材料例如可使用：氟系樹脂，離子聚合物樹脂（ionomer resin），乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA），乙烯-(甲基)丙烯酸共聚物，聚乙烯樹脂，聚丙烯樹脂，利用丙烯酸、衣康酸、馬來酸、富馬酸等不飽和羧酸將聚乙烯或聚丙烯等聚烯烴系樹脂改質而成的酸改質聚烯烴系樹脂，聚乙烯基縮丁醛樹脂，矽酮系樹脂，環氧系樹脂，(甲基)丙烯酸樹脂、聚胺基甲酸酯系樹脂，其他樹脂的一種或兩種以上的混合物。其中，就獲取的容易程度或與本發明的丙烯酸樹脂膜的密接性的觀點而言，較佳為使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（EVA）。

加熱壓接成形，製造太陽電池模組的方法。

以下，藉由實施例對本發明加以說明。

[實施例]

【0107】 以下，根據實施例對本發明加以說明。另外，下文中「份」表示「質量份」。另外，以下說明中使用的簡稱如下。

i-BMA：甲基丙烯酸異丁酯

MMA：甲基丙烯酸甲酯

n-BA：丙烯酸正丁酯

St：苯乙烯

1,3-BD：二甲基丙烯酸丁二醇酯

AMA：甲基丙烯酸烯丙酯

AIBN：2,2'-偶氮雙異丁腈

CHP：氫過氧化異丙苯

t-BH：氫過氧化第三丁基

n-OM：正辛基硫醇

EDTA：乙二胺四乙酸二鈉

SFS：甲醛次硫酸鈉（rongalite）

RS610NA：聚氧伸乙基烷基醚磷酸鈉（東邦化學工業（股）製造，商品名：霍司法諾（Phosphanol）RS610NA）

【0108】 實施例、比較例的各物性的測定是藉由以下方法來實施。

（1）質量平均分子量（ M_w ）及分子量分佈

將使聚合物溶解於四氫呋喃中所得的溶液作為試劑，使用凝膠滲透層析儀（設備名「HLC-8200」，東曹（股）製造）、管柱（商品名「TSK-GEL SUPER MULTIPORE HZ-H」，東曹（股）製造，內徑 4.6 mm×長度 15 cm×2 根），於溶離液為四氫呋喃、測定溫度為 40℃ 的條件下進行測定，根據標準聚苯乙烯的校正曲線來求出聚合物的質量平均分子量（ M_w ）及數量平均分子量。

繼而，藉由下述式來算出分子量分佈。

$$\text{分子量分佈} = (\text{質量平均分子量}) / (\text{數量平均分子量})$$

【0109】 （2）丙烯酸樹脂膜的光學特性（全光線透射率及霧度）

於以下的條件下測定丙烯酸樹脂膜的全光線透射率及霧度。

再者，全光線透射率是依據 JIS K7361-1，霧度是依據 JIS K7136，使用日本電色工業（股）製造的 NDH2000 來進行測定。

【0110】 （3）丙烯酸樹脂膜與密封材料（EVA）的密接性

於上下具有加熱器的真空層壓機（NPC（股）製造，型號：LM-50×50-S 型）中，將由上而下依序重疊脫模片材、本發明的丙烯酸樹脂膜、作為熱硬化性的密封材料的 EVA 片材（C.I.化成（股）製造，商品名「CIKcap（R）FLCE-51」，厚度為 450 μm ）、作為支撐體的丙烯酸樹脂膜（三菱麗陽（股）製造，商品名：「亞克力普蘭（Acryprene）HBX-N47」，厚度為 125 μm ）、脫模片材而成的積層體設置於經加熱至 135℃ 的真空層壓機的腔室內。設置後，進行

腔室內的真空抽吸 10 分鐘，確認到充分進行了真空抽吸後，於真空下大氣壓下於 135℃ 下加熱壓接 15 分鐘，自所得的積層體中去除剝離片，獲得積層有丙烯酸樹脂膜與密封材料的積層體。繼而，將該積層體切斷成 15 mm×150 mm，於剝離角度為 180°、剝離速度為 100 mm/min 的條件下測定剝離強度，藉此判斷密接性。

【0111】 (4) 丙烯酸樹脂膜的製膜性

使用安裝有 300 mm 寬的 T 字模的 40 mm ϕ (直徑) 的無帶螺桿型擠出機 (L/D=26)，於缸體 (cylinder) 溫度為 200℃ ~ 240℃、T 字模溫度為 250℃ 及冷卻輥溫度為 80℃ 的條件下，依照以下基準對是否可將丙烯酸樹脂組成物的顆粒成形為膜狀進行評價。

○：可成形為膜形狀。

×：無法成形為膜形狀。

【0112】 [製備例 1] 熱塑性聚合物 (A1-1)

於具備溫度計、氮氣導入管、冷凝管及攪拌裝置的可分離式燒瓶 (容量 5 L) 中，投入去離子水 300 份 (3000 g)、i-BMA 98 份、n-BA 2 份、作為鏈轉移劑的 n-OM 1.0 份、十二烷基苯磺酸鈉 1.1 份，於該可分離式燒瓶中流通氮氣流，藉此對燒瓶內環境進行氮氣置換。繼而，使內溫升溫至 60℃，添加過硫酸鉀 0.15 份、去離子水 5 份。其後，繼續進行 2 小時加熱攪拌而完成聚合，獲得熱塑性聚合物 (A1-1) 的乳膠。

將所得的熱塑性聚合物 (A1-1) 的乳膠滴加至含有乙酸鈣 5 份的 70℃ 的溫水 400 份中後，升溫至 90℃ 為止進行凝析。將所得

的凝析物分離清洗後，於 60℃ 下乾燥 16 小時，獲得粉末狀的熱塑性聚合物（A1-1）。

聚合物（A1-1）的質量平均分子量（ M_w ）為 30,000，分子量分佈為 1.7。

【0113】 [製備例 2]熱塑性聚合物（A1-2）

於具備溫度計、氮氣導入管、冷凝管及攪拌裝置的可分離式燒瓶（容量 10 L）中，添加去離子水 260 份、i-BMA 100 質量份、作為起始劑的 AIBN 0.1 份、作為鏈轉移劑的 n-OM 0.4 份。

利用氮氣將該反應容器內的空氣充分置換，其後一面攪拌一面添加作為分散劑的甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸鉀/甲基丙烯酸 2-磺基乙基鈉鹽共聚物 0.02 份、硫酸鈉 0.3 份，加熱至 80℃ 為止並於氮氣的氣流中進行聚合。觀察到聚合發熱後，升溫至 85℃ 並進一步保持 60 分鐘而完成聚合。對所得的聚合物進行脫水、乾燥，獲得熱塑性聚合物（A1-2）。

聚合物（A1-2）的質量平均分子量（ M_w ）為 50,000，分子量分佈為 1.8。

【0114】 [製備例 3]熱塑性聚合物（A1-3）

除了於聚合時添加作為鏈轉移劑的 n-OM 0.14 份以外，與製備例 2 同樣地進行聚合，獲得熱塑性聚合物（A1-3）。

聚合物（A1-3）的質量平均分子量（ M_w ）為 160,000，分子量分佈為 2.0。

【0115】 [製備例 4]熱塑性聚合物（A1-4）

除了於聚合時不添加鏈轉移劑以外，與製備例 1 同樣地進行聚合，獲得熱塑性聚合物（A1-4）。聚合物（A1-4）的質量平均分子量（ M_w ）為 2,500,000，分子量分佈為 5.5。

【0116】 [製備例 5]熱塑性聚合物（A1-5）

除了於聚合時將 i-BMA 設定為 75 份、MMA 設定為 24 份、n-BA 設定為 1 份、n-OM 設定為 0.08 份以外，與製備例 2 同樣地進行聚合，獲得熱塑性聚合物（A1-5）。

聚合物（A1-5）的質量平均分子量（ M_w ）為 220,000，分子量分佈為 2.2。

【0117】 [製備例 6]熱塑性聚合物（A1-6）

除了於聚合時將 i-BMA 設定為 50 份、MMA 設定為 49 份、n-BA 設定為 1 份、n-OM 設定為 0.08 份以外，與製備例 2 同樣地進行聚合，獲得熱塑性聚合物（A1-6）。

聚合物（A1-6）的質量平均分子量（ M_w ）為 220,000，分子量分佈為 2.1。

【0118】 [製備例 7]熱塑性聚合物（A1-7）

除了於聚合時將 i-BMA 設定為 25 份、MMA 設定為 74 份、n-BA 設定為 1 份、n-OM 設定為 0.08 份以外，與製備例 2 同樣地進行聚合，獲得熱塑性聚合物（A1-7）。

聚合物（A1-7）的質量平均分子量（ M_w ）為 210,000，分子量分佈為 2.2。

【0119】 [製備例 8]含橡膠的聚合物（A2-1）的製造

於具備攪拌機及冷凝器的容器中添加離子交換水 8.5 份後，投入包含 MMA 0.3 份、n-BA 4.5 份、1,3-BD 0.2 份、AMA 0.05 份、CHP 0.025 份的單體成分 (A2-a-1-1)，進行攪拌混合。繼而，一面攪拌一面將作為乳化劑的 RS610NA 1.1 份投入至上述容器中，再次繼續進行 20 分鐘攪拌，製備含有單體成分 (A2-a-1-1) 的乳化液。

繼而，於帶有冷凝器的反應容器內中投入離子交換水 186.5 份，使其升溫至 70℃，進而一起投入在離子交換水 5 份中添加 SFS 0.20 份、硫酸亞鐵 0.0001 份、EDTA 0.0003 份而製備的混合物。繼而，一面於氮氣下攪拌，一面用 8 分鐘將含有單體成分 (A2-a-1-1) 的乳化液滴加至反應容器中後，繼續進行 15 分鐘反應，獲得包含單體成分 (A2-a-1-1) 的聚合物。

繼而，於容器內用 90 分鐘添加包含 MMA 1.5 份、n-BA 22.5 份、1,3-BD 1.0 份、AMA 0.25 份、CHP 0.016 份的單體成分 (A2-a-2-1) 後，繼續進行 60 分鐘反應，獲得丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a-1)。此處，丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a-1) 的 T_g 為 -47℃。

繼而，用 45 分鐘將包含 MMA 6.0 份、n-BA 4.0 份、AMA 0.015 份及 CHP 0.013 份的單體成分 (A2-b-1-1) 滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應而形成聚合物。此處，由單體成分 (A2-b-1-1) 構成的聚合物 (A2b1-1) 的 T_g 為 20℃。

繼而，用 140 分鐘將包含 MMA 14.4 份、n-BA 0.6 份、i-BMA 45 份、n-OM 0.08 份及 t-BH 0.075 份的單體成分 (A2-b-2-1) 滴加

至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應，獲得含丙烯酸系橡膠的聚合物（A2-1）的乳膠。此處，由單體成分（A2-b-2-1）構成的聚合物（A2b2-1）的 T_g 為 60°C 。

使用於過濾材料上安裝有不鏽鋼（Stainless Steel，SUS）製絲網（平均孔徑為 $62\ \mu\text{m}$ ）的振動型過濾裝置對所得的含橡膠的聚合物（A2-1）的乳膠進行過濾後，於含有乙酸鈣 3 份的水溶液中進行鹽析，水洗回收後加以乾燥，獲得粉體狀的含橡膠的聚合物（A2-1）。

將含橡膠的聚合物（A2-1）的組成匯總於表 1 中。

【0120】 [製備例 9]含橡膠的聚合物（A2-2）的製造

丙烯酸系橡膠聚合物（A2a-2）的製備是與製備例 8 同樣地進行。

繼而，用 45 分鐘將包含 MMA 6.0 份、n-BA 4.0 份、AMA 0.075 份及 CHP 0.013 份的單體成分（A2-b-1-2）滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應，形成中間聚合物。此處，由單體成分（A2-b-1-2）構成的聚合物（A2b1-2）的 T_g 為 20°C 。

繼而，用 140 分鐘將包含 MMA 29.4 份、n-BA 0.6 份、i-BMA 30 份、n-OM 0.22 份及 t-BH 0.075 份的單體成分（A2-b-2-2）滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應，獲得含橡膠的聚合物（A2-2）的乳膠。此處，由單體成分（A2-b-2-2）所構成的聚合物（A2b2-2）的 T_g 為 73°C 。

使用在過濾材料上安裝有 SUS 製絲網（平均孔徑為 $62\ \mu\text{m}$ ）

的振動型過濾裝置對所得的含橡膠的聚合物 (A2-2) 的乳膠進行過濾後，於含有乙酸鈣 3 份的水溶液中進行鹽析，水洗回收後加以乾燥，獲得粉體狀的含橡膠的聚合物 (A2-2)。

將含橡膠的聚合物 (A2-2) 的組成匯總於表 1 中。

【0121】 [製備例 10] 含橡膠的聚合物 (A2-3) 的製造

由丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a-3) 及單體成分 (A2-b-1-3) 構成的聚合物 (A2b1-3) 的製備是與製備例 9 同樣地進行。

繼而，用 140 分鐘將包含 MMA 44.4 份、n-BA 0.6 份、i-BMA 15 份、n-OM 0.22 份及 t-BH 0.075 份的單體成分 (A2-b-2-3) 滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應，獲得含橡膠的聚合物 (A2-3) 的乳膠。此處，由單體成分 (A2-b-2-3) 構成的聚合物 (A2b2-3) 的 T_g 為 87°C 。

使用在過濾材料上安裝有 SUS 製絲網 (平均孔徑 $62\mu\text{m}$) 的振動型過濾裝置對所得的含橡膠的聚合物 (A2-3) 的乳膠進行過濾後，於含有乙酸鈣 3 份的水溶液中進行鹽析，水洗回收後加以乾燥，獲得粉體狀的含橡膠的聚合物 (A2-3)。

將含橡膠的聚合物 (A2-3) 的組成匯總於表 1 中。

【0122】 [製備例 11] 含橡膠的聚合物 (A2-4) 的製造

於帶有冷凝器的反應容器內投入離子交換水 300 份、碳酸鈉 0.05 份、RS610NA 1.0 份，使其升溫至 70°C ，進而於離子交換水 5 份一起投入 SFS 0.48 份、硫酸亞鐵 0.00004 份、EDTA 0.00012 份的混合物。繼而，一面於氮氣下攪拌，一面用 185 分鐘將包含

n-BA 50.9 份、St 11.6 份、AMA 0.56 份、RS610NA 1.0 份、t-BH 0.19 份的單體成分 (A2-a-4) 滴加至反應容器中後，繼續進行 120 分鐘反應，獲得包含單體成分 (A2-a-4) 的丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a-4)。此處，丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a-4) 的 T_g 為 -36°C 。

繼而，一起投入離子交換水 5 份、SFS 0.12 份，其 15 分鐘後用 90 分鐘將包含 MMA 35.6 份、MA 1.9 份、n-OM 0.15 份、t-BH 0.06 份、RS610NA 0.25 份的單體成分 (A2-b-4) 滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應，獲得含橡膠的聚合物 (A2-4) 的乳膠。此處，由單體成分 (A2-b-4) 構成的聚合物 (A2b-4) 的 T_g 為 71°C 。

使用在過濾材料上安裝有 SUS 製絲網 (平均孔徑為 $62\ \mu\text{m}$) 的振動型過濾裝置對所得的含橡膠的聚合物 (A2-4) 的乳膠進行過濾後，於含有乙酸鈣 2.5 份的水溶液中進行鹽析，水洗回收後加以乾燥，獲得粉體狀的含橡膠的聚合物 (A2-4)。

將含橡膠的聚合物 (A2-4) 的組成匯總於表 1 中。

表 1

含橡膠的聚合物 (A2)		原料 (質量份)	製備例 8 A2-1	製備例 9 A2-2	製備例 10 A2-3	製備例 11 A2-4
丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a)	A2-a-1	MMA	0.3	0.3	0.3	-
		n-BA	4.5	4.5	4.5	50.9
		St	-	-	-	11.6
		1,3-BD	0.2	0.2	0.2	-
		AMA	0.05	0.05	0.05	0.56
		RS610NA	1.1	1.1	1.1	1
		CHP	0.025	0.025	0.025	-
		t-BH	-	-	-	0.19
	A2-a-2	MMA	1.5	1.5	1.5	-
		n-BA	22.5	22.5	22.5	-
		AMA	0.25	0.25	0.25	-
		1,3-BD	1	1	1	-
		CHP	0.016	0.016	0.016	-
	Tg (°C)		-47	-47	-47	-36
	丙烯酸系橡膠聚合物的含量 (%)		30.2	30.2	30.2	62.7
聚合物 (A2b)	A2-b-1	MMA	6	6	6	-
		n-BA	4	4	4	-
		AMA	0.015	0.075	0.075	-
		CHP	0.013	0.013	0.013	-
		Tg (°C)	20	20	20	-
	A2-b-2	MMA	14.4	29.4	44.4	35.6
		n-BA	0.6	0.6	0.6	-
		MA	-	-	-	1.9
		i-BMA	45	30	15	-
		n-OM	0.08	0.22	0.22	0.15
		t-BH	0.075	0.075	0.075	0.06
		RS610NA	-	-	-	0.25
		Tg (°C)	60	73	87	71

【0123】 [製備例 12]含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的製造

於具備攪拌機及冷凝器的容器中添加離子交換水 8.5 份後，投

入包含 MMA 0.3 份、n-BA 4.5 份、1,3-BD 0.2 份、AMA 0.05 份、CHP 0.025 份的單體成分 (B-a-1)，進行攪拌混合。繼而，一面攪拌一面將作為乳化劑的 RS610NA 1.3 份投入至上述容器中，再次繼續進行 20 分鐘攪拌，製備含有單體成分 (B-a-1) 的乳化液。

【0124】 繼而，於帶有冷凝器的反應容器內投入離子交換水 186.5 份，使其升溫至 70℃，進而一起投入在離子交換水 5 份中添加 SFS 0.20 份、硫酸亞鐵 0.0001 份、EDTA 0.0003 份而製備的混合物。繼而，一面於氮氣下攪拌，一面用 8 分鐘將含有單體成分 (B-a-1) 的乳化液滴加至反應容器中後，繼續進行 15 分鐘反應，獲得包含單體成分 (B-a-1) 的聚合物。

【0125】 繼而，於容器內用 90 分鐘添加包含 MMA 1.5 份、n-BA 22.5 份、1,3-BD 1.0 份、AMA 0.25 份、CHP 0.016 份的單體成分 (B-a-2) 後，繼續進行 60 分鐘反應，獲得丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba)。此處，丙烯酸系橡膠聚合物 (Ba) 的 T_g 為 -47℃。

【0126】 繼而，用 45 分鐘將包含 MMA 6.0 份、n-BA 4.0 份、AMA 0.075 份及 CHP 0.013 份的單體成分 (B-c) 滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應，形成中間聚合物。此處，由單體成分 (B-c) 構成的聚合物 (Bc) 的 T_g 為 20℃。

【0127】 繼而，用 140 分鐘將包含 MMA 55.2 份、n-BA 4.8 份、n-OM 0.22 份及 t-BH 0.075 份的單體成分 (B-b) 滴加至反應容器中後，繼續進行 60 分鐘反應而獲得含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 的乳膠。此處，由單體成分 (B-b) 構成的聚合物 (Bb) 的 T_g 為

84℃。

【0128】 使用在過濾材料上安裝有 SUS 製絲網（平均孔徑為 62 μm）的振動型過濾裝置對所得的含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的乳膠進行過濾後，於含有乙酸鈣 3 份的水溶液中進行鹽析，水洗回收後加以乾燥，獲得粉體狀的含橡膠的聚合物（B）。

將含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）的組成匯總於表 2 中。

表 2

含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）		原料（質量份）	製備例 12 B
丙烯酸系橡膠聚合物（Ba）	B-a-1	MMA	0.3
		n-BA	4.5
		AMA	0.05
		1,3-BD	0.2
		RS610NA	1.1
		CHP	0.025
	B-a-2	MMA	1.5
		n-BA	22.5
		AMA	0.25
		1,3-BD	1
		CHP	0.016
	Tg（℃）		-47
B-c		MMA	6
		n-BA	4
		AMA	0.075
		CHP	0.013
		Tg（℃）	20
B-b		MMA	55.2
		n-BA	4.8
		n-OM	0.22
		t-BH	0.075
		Tg（℃）	84

【0129】 （丙烯酸樹脂膜的製造及物性的評價）**[實施例 1]**

於包含製備例 1 所得的熱塑性聚合物（A1-1）5 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）95 份的丙烯酸樹脂（A）中，以表 3 所示的調配量來添加作為紫外線吸收劑的艾迪科（ADEKA）公司製造的苯并三唑系紫外線吸收劑 LA-31（商品名）、作為光穩定劑的艾迪科（ADEKA）公司製造的受阻胺系光穩定劑 LA-57（商品名）、作為抗氧化劑的巴斯夫（BASF）公司製造的受阻酚系抗氧化劑易路諾斯（Irganox）1076（商品名），使用亨舍爾混合機（Henschel mixer）進行混合，獲得丙烯酸樹脂組成物。

【0130】 將該丙烯酸樹脂組成物供給於經加熱至 230℃ 的脫氣式雙軸混練擠出機（東芝機械（股）製造，商品名：TEM-35B），進行混練而獲得丙烯酸樹脂組成物的顆粒狀物。進而，利用除濕乾燥機將該顆粒於 80℃ 下乾燥一晝夜。

使用安裝有 300 mm 寬的 T 字模的 40 mm ϕ （直徑）的無帶螺桿型擠出機（L/D=26），於缸體溫度為 200℃～240℃、T 字模溫度為 250℃ 及冷卻輥溫度為 80℃ 的條件下，對乾燥所得的丙烯酸樹脂組成物的顆粒進行製膜，利用捲取機將所得的丙烯酸樹脂膜捲取於紙管上，獲得厚度為 125 μm 的丙烯酸樹脂膜的卷狀物品。

對所得的丙烯酸樹脂膜的光學特性進行測定，結果確認到全光線透射率為 92%，光的透射率亦優異。

另外，確認丙烯酸樹脂膜與 EVA 的密接性，結果剝離強度為

15 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0131】 [實施例 2]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-1) 10 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 90 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 89%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 15 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0132】 [實施例 3]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-2) 5 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 95 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 91%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 15 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0133】 [實施例 4]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-2) 10 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 90 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 89%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 15 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0134】 [實施例 5]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-3) 3 份、含丙烯酸系橡膠的聚

合物 (B) 97 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 22 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0135】 [實施例 6]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-3) 5 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 95 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 25 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0136】 [實施例 7]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-3) 10 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 90 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 90%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 26 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0137】 [實施例 8]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-4) 3 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 97 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 24 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0138】 [實施例 9]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-4) 5 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 95 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 91%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 30 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0139】 [實施例 10]

利用除濕乾燥機，將實施例 9 中使用的丙烯酸樹脂組成物的顆粒及作為氟樹脂 (D) 的聚偏二氟乙烯 (阿爾克馬 (Arkema) (股) 製造，商品名：KYNAR720) 於 80℃ 下乾燥一晝夜。

將經乾燥的丙烯酸樹脂組成物的顆粒供給於缸體溫度為 230℃～260℃ 的 40 mm ϕ 的單軸擠出機，將經乾燥的氟樹脂 (D) 供給於缸體溫度為 230℃～250℃ 的 30 mm ϕ 的單軸擠出機，分別熔融塑化，供給於經加熱至 250℃ 的多歧管模，以丙烯酸樹脂側與 80℃ 的第一冷卻輥及 75℃ 的第 2 冷卻輥接觸的方式搬送膜，獲得包含丙烯酸樹脂層與氟樹脂層的 2 層結構的積層膜。

對該積層膜的剖面進行觀察並測定厚度，結果丙烯酸樹脂層為約 125 μm ，氟樹脂層為約 5 μm ，總厚度為約 130 μm 。

所得的積層膜的光學特性及密接性是與實施例 1 同樣地進行。

積層膜的全光線透射率為 91%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 30 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

再者，密接性是將積層膜的丙烯酸樹脂層側與 EVA 積層來評

價。

【0140】 [實施例 11]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-4) 10 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 90 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 90%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 27 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0141】 [實施例 12]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-5) 7.5 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 92.5 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 18 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0142】 [實施例 13]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-5) 15 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 85 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 20 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0143】 [實施例 14]

除了設定為熱塑性聚合物 (A1-6) 20 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物 (B) 80 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 18 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0144】 [實施例 15]

除了設定為熱塑性聚合物（A1-7）20 份、含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）80 份以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%，關於與 EVA 的密接性，亦剝離強度為 10 N/15 mm，顯示出充分的密接性。

將結果示於表 3 中。

【0145】 [比較例 1]

除了僅使用含丙烯酸系橡膠的聚合物（B）以外，與實施例 1 同樣地進行操作。

丙烯酸樹脂膜的全光線透射率為 92%。關於與 EVA 的密接性，剝離強度為 8 N/15 mm，無法顯示出充分的密接性。

將結果示於表 3 中。

表 3

	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	實施 例 10	實施 例 11	實施 例 12	實施 例 13	實施 例 14	實施 例 15	比較 例 1
丙烯酸樹脂組合物	A1-1 [98 質量%] Mw 為 30,000	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1-2 [100 質量%] Mw 為 50,000	-	-	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1-3 [100 質量%] Mw 為 160,000	-	-	-	-	3	5	10	-	-	-	-	-	-	-	-
	A1-4 [98 質量%] Mw 為 2,500,000	-	-	-	-	-	-	3	5	5	10	-	-	-	-	-
	熱塑性聚 合物 (A1) [i-BMA 的含量]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15	-	-	-
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.5	-	-	-	-
丙烯酸樹脂	A1-5 [75 質量%] Mw 為 220,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
	A1-6 [50 質量%] Mw 為 220,000	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
A1-7 [25 質量%]		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-

[illegible]

對所得的丙烯酸樹脂膜的光學特性進行測定，結果確認到全光線透射率為 93%，光的透射率亦優異。

另外，確認丙烯酸樹脂膜與 EVA 的密接性，結果剝離強度為 17 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 4 中。

【0150】 [比較例 2]

於含橡膠的聚合物 (A2-4) 100 份中，以表 4 所示的調配量添加作為紫外線吸收劑的艾迪科 (ADEKA) 公司製造的苯并三唑系紫外線吸收劑 LA-31 (商品名)、作為光穩定劑的艾迪科 (ADEKA) 公司製造的受阻胺系光穩定劑 LA-57 (商品名)、作為抗氧化劑的巴斯夫 (BASF) 公司製造的受阻酚系抗氧化劑易路諾斯 (Irganox) 1076 (商品名)，使用亨舍爾混合機進行混合，獲得丙烯酸樹脂組成物。

將該丙烯酸樹脂組成物供給於經加熱至 230℃ 的脫氣式雙軸混練擠出機 (東芝機械 (股) 製造，商品名：TEM-35B)，進行混練而獲得丙烯酸樹脂組成物的顆粒狀物。

使用安裝有 300 mm 寬的 T 字模的 40 mm ϕ (直徑) 的無帶螺桿型擠出機 (L/D=26)，於缸體溫度為 200℃ ~ 240℃、T 字模溫度為 250℃ 及冷卻輥溫度 80℃ 的條件下，將所得的丙烯酸樹脂組成物的顆粒製膜，結果無法製備膜形狀的薄膜，繼而評價亦無法實施。

將結果示於表 4 中。

表 4

				實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	比較例 2
丙烯酸樹脂組成物	丙烯酸樹脂	含橡膠的聚合物 (A2)	A2-1	100	-	-	-	-
			A2-2	-	100	100	-	-
			A2-3	-	-	-	100	-
			A2-4	-	-	-	-	100
	各種調配劑	LA-31		1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
		LA-57		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		易路諾斯 (Irganox) 1076		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
氟樹脂層 (厚度 μm)				-	-	5	-	-
評價項目	製膜性			○	○	○	○	×
	光學特性	霧度 (Haze) (%)		0.6	0.6	5.0	0.4	無法評價
		全光線透射率 (%)		93	93	93	93	無法評價
	與乙烯-乙酸乙烯酯共聚物的密接性 [剝離強度 (N/15 mm)]			26	24	25	17	無法評價

【0151】 (膜積層體的製造)

[實施例 20]

使作為聚烯烴系樹脂的聚丙烯樹脂 (日本聚丙烯 (Polypro) (股) 製造, 商品名「諾瓦特 (Novatec) PP FY4」) 於 80℃ 下乾燥 12 小時, 利用安裝有 T 字模的單軸擠出機 (L/D=30, GM 工程公司製造), 於螺桿轉速為 20 rpm、缸體溫度為 200℃、T 字模溫度為 210℃ 的條件下以膜厚成為 500 μm、膜寬成為 10 cm 的方式製膜。

將該包含聚丙烯樹脂的膜與實施例 8 中製造的丙烯酸樹脂膜重合, 由經鏡面研磨的不鏽鋼板夾持, 利用上下具備加熱器的壓製成形機 (莊司鐵工 (股) 製造), 於將丙烯酸樹脂膜側設定為

180℃、聚丙烯樹脂膜側設定為 210℃ 的溫度條件下，以 2 MPa 熱壓製 5 分鐘，繼而以 4 MPa 熱壓製 5 分鐘，最後於 25℃ 下以 4 MPa 加壓冷卻 5 分鐘，實施熱壓製作業。

冷卻後，將不鏽鋼板剝離，結果獲得了將丙烯酸樹脂膜與聚丙烯樹脂膜積層而成的積層體。

【0152】 [實施例 21]

除了使用實施例 16 中製造的丙烯酸樹脂膜以外，利用與實施例 20 相同的方法進行操作。

冷卻後，將不鏽鋼板剝離，結果獲得了將丙烯酸樹脂膜與聚丙烯樹脂膜積層而成的積層體。

【0153】 [比較例 3]

除了使用比較例 1 中製造的丙烯酸樹脂膜以外，利用與實施例 20 相同的方法進行操作。

冷卻後，將不鏽鋼板剝離，結果丙烯酸樹脂膜成為貼附於不鏽鋼板上的狀態，無法將聚丙烯樹脂與丙烯酸樹脂積層。

【0154】 (太陽電池模組的製造)

[實施例 22]

於上下具有加熱器的真空層壓機 (NPC (股) 製造，型號：LM-50×50-S 型) 中，由上而下依序重疊脫模片材、實施例 2 中製造的丙烯酸樹脂膜、作為熱硬化性的密封材料的 EVA 片材 (C.I. 化成 (股) 製造，商品名「CIKcap (R) FLCE-51」，厚度為 450 μm)、作為太陽電池單元的單晶矽晶圓 (錦泰隆 (Jintec) (股) 製造，

多晶矽)、密封材料(同上)、作為支撐體的聚對苯二甲酸乙二醇酯膜積層體(MA封裝(MA Packaging)(股)(製造))、脫模片材，設置於經加熱至 150℃ 的真空層壓機的腔室內。

設置後，進行 10 分鐘腔室內的真空抽吸，確認到充分進行了真空抽吸後，於真空下大氣壓下於 150℃ 下加熱壓接 30 分鐘，自所得的積層體中去除剝離片，藉此獲得了使用本發明的丙烯酸樹脂膜的太陽電池模組。

所得的太陽電池模組可無問題地發電。

【0155】 [實施例 23]

除了使用實施例 16 中製造的丙烯酸樹脂膜以外，利用與實施例 20 相同的方法進行操作。

所得的太陽電池模組可無問題地發電。

[產業上之可利用性]

【0156】 如以上所說明，根據本發明，可提供一種光的透射率優異且與聚烯烴系樹脂的密接性亦優異的丙烯酸樹脂膜、其積層體及使用該膜的太陽電池模組。

【符號說明】

【0157】

無

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

丙烯酸樹脂膜、積層成形體以及太陽電池模組

ACRYLIC RESIN FILM, LAMINATED MOLDING BODY AND
SOLAR CELL MODULE

【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種丙烯酸樹脂膜，該丙烯酸樹脂膜與聚烯烴系樹脂的密接性優異，可提供其積層體。另外，該丙烯酸樹脂膜可用作太陽電池模組的表面保護材料，可提供使用其的太陽電池模組。

【先前技術】

【0002】 近年來，由於環境意識的提高，發電方法正在推進由依存於作為有限資源的化石燃料的火力發電向作為潔淨能量的太陽光發電的改變，目前已開發出了各種太陽電池模組。

作為該太陽電池模組中使用的表面保護構件，通常使用玻璃板，但對於此處所使用的玻璃板而言，為了維持作為保護構件的強度而需要幾毫米（mm）左右的厚度。為了自太陽電池模組供給普通家庭所必需的電力，必需 20 m² 以上的面積，故有時玻璃板的重量亦達到 100 kg 以上。另外，於在普通家庭中使用太陽電池模

組的情形時，通常是設置於可有效應用太陽光的屋頂上。因此，於將該重物設置於屋頂上時，有以下問題：必須進行用以增強房屋結構的施工，有時導致設置成本的增加。另外，上述玻璃由於柔軟性差，故有以下問題：於要求柔軟性的薄膜太陽電池的用途中，利用受限。

作為解決該問題的方法，正在研究使用膜的方法。其中，正在研究使用光的透射率優異的丙烯酸樹脂膜或含有丙烯酸樹脂的膜（專利文獻 1）。然而，例如於使用專利文獻 1 中記載的丙烯酸樹脂膜的情形時，有以下問題：以作為聚烯烴系樹脂的乙烯-乙酸乙烯酯共聚物（Ethylene-Vinyl Acetate，以下稱為 EVA）作為主成分的太陽電池單元與密封材料的密接性欠佳，膜容易剝離。另外，為了表現出密接性，可於膜上設置具有黏接性的層（以下稱為黏接層），但若考慮到用以設置黏接層的步驟的增加或對環境的負荷，則欠佳。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0003】 [專利文獻 1]日本專利特開 2004-227843 號公報

【0004】 為了改善上述步驟的增加或對環境的負荷，期待開發出不使用溶劑而表現與聚烯烴系樹脂的密接性、進而作為薄膜太陽電池的表面保護材料所必需的柔軟性及光的透射率優異的膜。

【發明內容】

本發明的課題在於提供一種柔軟性及光的透射率優異且與聚

為第 102137413 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:103 年 2 月 14 日

烯烴系樹脂的密接性亦優異的丙烯酸樹脂膜、及使用該膜的太陽電池模組。

【0005】 本發明的第 1 主旨在於一種丙烯酸樹脂膜，其含有聚合物（A），上述聚合物（A）是將含有甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得。

【0006】 本發明的第 2 主旨在於如第 1 主旨所記載的丙烯酸樹脂膜，其中丙烯酸樹脂膜的厚度為 $10\ \mu\text{m}\sim 300\ \mu\text{m}$ 。

【0007】 本發明的第 3 主旨在於如第 1 主旨至第 2 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其中於下述條件下測定下述試片時的剝離強度為 $10\ \text{N}/15\ \text{mm}$ 以上，

< 試片 >

第 1 層：丙烯酸樹脂膜

第 2 層：乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜

第 3 層：支撐體膜

將上述層依序積層，利用真空熱壓製裝置於真空下大氣壓下於 135°C 下加熱壓接 15 分鐘，獲得積層體；

·將上述積層體切斷成 $15\ \text{mm}\times 150\ \text{mm}$ ；

< 試驗條件 >

將試片的第 1 層夾住，將第 2 層及第 3 層一起夾住，測定剝離時的剝離強度

·剝離角度： 180°

·剝離速度： $100\ \text{mm}/\text{min}$ 。

【0008】 本發明的第 4 主旨在於如第 1 主旨至第 3 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其中聚合物（A）中的來源於甲基丙烯酸異丁酯的結構單元為 10 質量%～100 質量%。

【0009】 本發明的第 5 主旨在於如第 1 主旨至第 4 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其中聚合物（A）為不含丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的聚合物（A1）及/或含有 15 質量%～60 質量%的丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的含橡膠的聚合物（A2）。

【0010】 本發明的第 6 主旨在於如第 5 主旨所記載的丙烯酸樹脂膜，其中含橡膠的聚合物（A2）為以下所示的聚合物，

＜含橡膠的聚合物（A2）＞

於丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）的存在下，將含有 10 質量%～100 質量%的來源於甲基丙烯酸異丁酯的結構單元的單體成分聚合所得的含橡膠的聚合物，且該聚合物滿足以下條件：

將丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）設定為 15 質量%～60 質量%

將聚合物（A2b）設定為 85 質量%～40 質量%，該聚合物（A2b）是將含有 10 質量%～100 質量%的來源於甲基丙烯酸異丁酯的結構單元的單體成分聚合所得（其中，A2a 與 A2b 合計為 100 質量%）。

【0011】 本發明的第 7 主旨在於如第 5 主旨至第 6 主旨中任一項所記載的丙烯酸樹脂膜，其中上述丙烯酸系橡膠聚合物（A2a）為將以下所示的單體成分聚合所得的聚合物，

＜單體成分＞

為第 102137413 號中文說明書無劃線修正頁

修正日期:103 年 2 月 14 日

丙烯酸樹脂膜與密封材料的密接性較佳為於下述條件下對下述試片進行測定時的丙烯酸樹脂膜（第 1 層）與密封材料（第 2 層及第 3 層）的剝離強度為 10 N/15 mm 以上，更佳為 12 N/15 mm 以上，最佳為 15 N/15 mm 以上。若為 10 N/15 mm 以上，則即便將使用該丙烯酸樹脂膜的太陽電池模組暴露於室外，亦可抑制丙烯酸樹脂膜剝離而脫落的情況，故較佳。

<試片>

第 1 層：丙烯酸樹脂膜

第 2 層：乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜

第 3 層：支撐體膜

將上述層依序積層，利用真空熱壓製裝置於真空下大氣壓下於 135℃ 下加熱壓接 15 分鐘，獲得積層體。

·將上述積層體切斷成 15 mm×150 mm。

<試驗條件>

將試片的第 1 層夾住，將第 2 層及第 3 層一起夾住，測定剝離時的剝離強度

·剝離角度：180°

·剝離速度：100 mm/min

【0104】 太陽電池單元只要為公知的太陽電池單元，則並無特別限制，例如可列舉：單晶矽型太陽電池單元，多晶矽型太陽電池單元，非晶矽型太陽電池單元，微晶矽型太陽電池單元，球狀矽型太陽電池單元，薄膜結晶矽型太陽電池單元，非晶矽鍍型太陽

電池單元，碲化鎘（cadmium telluride）型太陽電池單元，砷化鎵（gallium arsenide）型太陽電池單元，使用銅銦硒化物型等包含 Cu、In、Ga、Al、Se、S 等的 I-III-VI 族化合物的黃銅礦型太陽電池單元，有機薄膜型太陽電池單元，色素增感型太陽電池單元等所例示的各種太陽電池單元。

【0105】 背部片材可使用絕緣性的片材，進而必須具有耐熱性、耐候性、耐水性、水蒸氣阻障性、氧阻障性等，物理或化學強度性優異，就保護太陽電池單元的觀點而言，必須耐刮傷性或衝擊吸收性等優異。該背部片材例如可使用：玻璃板或不鏽鋼板等金屬板、聚醯胺系樹脂、聚酯系樹脂、聚乙烯系樹脂、聚丙烯系樹脂、聚苯乙烯系樹脂、聚碳酸酯系樹脂、縮醛系樹脂、纖維素系樹脂、(甲基)丙烯酸樹脂、其他樹脂等各種樹脂片材。上述樹脂片材例如可使用經雙軸延伸的厚度為 10 μm ～500 μm 左右的樹脂片材。再者，爲了提高水蒸氣阻障性或氧阻障性，亦可於該樹脂片材的至少一個表面上形成無機膜。

【0106】 太陽電池模組的製造方法並無特別限定，可利用公知的方法來製造。關於製造方法，例如於使用真空層壓機的情形時，可列舉以下方法：於層壓機的加熱器表面依序積層脫模片材、本發明的丙烯酸樹脂膜、密封材料、太陽電池單元、密封材料、背部片材（back sheet），進而視需要於各層間任意積層其他原材料，進而對上述積層而成者利用藉由真空抽吸等進行一體化並加熱壓接的層壓法等通常的成形法，使上述積層而成者一體成形並進行

【0146】 [實施例 16]

於製備例 8 中所得的含橡膠的聚合物 (A2-1) 100 份中，以表 4 所示的調配量來添加作為紫外線吸收劑的艾迪科 (ADEKA) 公司製造的苯并三唑系紫外線吸收劑 LA-31 (商品名)、作為光穩定劑的艾迪科 (ADEKA) 公司製造的受阻胺系光穩定劑 LA-57 (商品名)、作為抗氧化劑的巴斯夫 (BASF) 公司製造的受阻酚系抗氧化劑易路諾斯 (Irganox) 1076 (商品名)，使用亨舍爾混合機進行混合而獲得丙烯酸樹脂組成物。

將該丙烯酸樹脂組成物供給於經加熱至 230℃ 的脫氣式雙軸混練擠出機 (東芝機械 (股) 製造，商品名：TEM-35B)，進行混練而獲得丙烯酸樹脂組成物的顆粒狀物。

使用安裝有 300 mm 寬的 T 字模的 40 mm ϕ (直徑) 的無帶螺桿型擠出機 (L/D=26)，於缸體溫度為 200℃ ~ 240℃、T 字模溫度為 250℃ 及冷卻輥溫度為 80℃ 的條件下，將所得的丙烯酸樹脂組成物的顆粒製膜，利用捲取機將所得的丙烯酸樹脂膜捲取於紙管上，獲得厚度為 125 μm 的丙烯酸樹脂膜的卷狀物品。

對所得的丙烯酸樹脂膜的光學特性進行測定，結果確認到全光線透射率為 93%，光的透射率亦優異。

另外，確認丙烯酸樹脂膜與 EVA 的密接性，結果剝離強度為 26 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 4 中。

【0147】 [實施例 17]

除了使用含橡膠的聚合物（A2-2）100 份的以外，與實施例 15 同樣地進行操作。

對所得的丙烯酸樹脂膜的光學特性進行測定，結果確認到全光線透射率為 93%，光的透射率亦優異。

另外，確認丙烯酸樹脂膜與 EVA 的密接性，結果剝離強度為 24 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

將結果示於表 4 中。

【0148】 [實施例 18]

使用實施例 17 的丙烯酸樹脂組成物、及作為氟樹脂（D）的聚偏二氟乙烯（阿爾克馬（Arkema）（股）製造，商品名：KYNAR720），與實施例 10 同樣地獲得丙烯酸樹脂層為約 125 μm 、氟樹脂層為約 5 μm 、總厚度為約 130 μm 的積層膜。

對所得的積層膜的光學特性進行測定，結果確認到全光線透射率為 93%，光的透射率亦優異。

另外，確認丙烯酸樹脂膜與 EVA 的密接性，結果剝離強度為 24 N/15 mm，顯示出良好的密接性。

再者，密接性是將積層膜的丙烯酸樹脂層側與 EVA 積層來評價。

將結果示於表 4 中。

【0149】 [實施例 19]

除了使用含橡膠的聚合物（A2-3）100 份以外，與實施例 15 同樣地進行操作。



申請日:

106-05-26

公告本

IPC分類:

發明摘要

※ 申請案號: 102137413

※ 申請日: 102/10/17

※IPC 分類:

C08F 20/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
H01L 31/02 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)

【發明名稱】

丙烯酸樹脂膜、積層成形體以及太陽電池模組

ACRYLIC RESIN FILM, LAMINATED MOLDING BODY AND
SOLAR CELL MODULE

【中文】

本發明提供一種光的透射率優異且與聚烯烴系樹脂的密接性亦優異的丙烯酸樹脂膜及使用該膜的太陽電池模組。本發明的丙烯酸樹脂膜含有聚合物(A1)，該聚合物(A1)是將含有10質量%~100質量%的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得。

【英文】

An acrylic resin film and a solar cell module using the acrylic resin film are provided, wherein the acrylic resin film has excellent photo transmittance and excellent adhesion to a polyolefin resin. The acrylic resin film includes a polymer (A1), wherein the polymer (A1) is obtained by polymerizing a monomer component containing 10 mass% to 100 mass% of i-butyl methacrylate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】: 無。

【本代表圖之符號簡單說明】:

無

申請專利範圍

1. 一種丙烯酸樹脂膜，含有聚合物（A），上述聚合物（A）是將含有甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合而獲得，其中於下述條件下對下述試片進行測定時的剝離強度為 10 N/15 mm 以上，

< 試片 >

第 1 層：丙烯酸樹脂膜

第 2 層：乙烯-乙酸乙烯酯共聚物膜

第 3 層：支撐體膜

將上述層依序積層，利用真空熱壓製裝置於真空下大氣壓下於 135℃ 下加熱壓接 15 分鐘，獲得積層體；

·將上述積層體切斷成 15 mm×150 mm；

< 試驗條件 >

僅將試片的第 1 層夾住，且將第 2 層及第 3 層一起夾住，測定剝離時的剝離強度

·剝離角度：180°

·剝離速度：100 mm/min。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述的丙烯酸樹脂膜，其中丙烯酸樹脂膜的厚度為 10 μm～500 μm。

3. 如申請專利範圍第 1 項所述的丙烯酸樹脂膜，其中聚合物（A）中的來源於甲基丙烯酸異丁酯的結構單元為 10 質量%～100 質量%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述的丙烯酸樹脂膜，其中聚合物

(A) 為不含丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的聚合物 (A1) 及/或含有 15 質量%~60 質量%的丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的含橡膠的聚合物 (A2)。

5. 如申請專利範圍第 4 項所述的丙烯酸樹脂膜，其中含橡膠的聚合物 (A2) 為以下所示的聚合物，

<含橡膠的聚合物 (A2)>

於丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 的存在下將含有 10 質量%~100 質量%的來源於甲基丙烯酸異丁酯的結構單元的單體成分聚合所得的含橡膠的聚合物，且上述聚合物滿足以下條件：

·將丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 設定為 15 質量%~60 質量%；

·將聚合物 (A2b) 設定為 85 質量%~40 質量%，上述聚合物 (A2b) 是將含有 10 質量%~100 質量%的來源於甲基丙烯酸異丁酯的結構單元的單體成分聚合所得（其中，A2a 與 A2b 合計為 100 質量%）。

6. 如申請專利範圍第 4 項所述的丙烯酸樹脂膜，其中上述丙烯酸系橡膠聚合物 (A2a) 為將以下所示的單體成分聚合所得的聚合物，

<單體成分>

1. 40 質量%~99.9 質量%的丙烯酸烷基酯；

2. 0 質量%~59.9 質量%的甲基丙烯酸烷基酯；

3. 0 質量%～49.9 質量%的具有可與丙烯酸烷基酯及/或甲基丙烯酸烷基酯共聚合的雙鍵的其他單體；
4. 0.1 質量%～10 質量%的多官能性單體，上述多官能性單體於一分子內具有兩個以上的可與 1～3 所述的單體共聚合的雙鍵；
- 5.將上述 1～4 設定為合計為 100 質量%時，丙烯酸烷基酯及甲基丙烯酸烷基酯的合計為 50 質量%～99.9 質量%。
7. 如申請專利範圍第 1 項所述的丙烯酸樹脂膜，更含有氟樹脂（D）。
8. 如申請專利範圍第 7 項所述的丙烯酸樹脂膜，含有 10 質量%～95 質量%的聚合物（A）及 90 質量%～5 質量%的氟樹脂（D）（聚合物（A）與氟樹脂（D）合計為 100 質量%）。
9. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的丙烯酸樹脂膜，其是至少於單面上積層含有氟樹脂（D）的氟樹脂層而成。
10. 如申請專利範圍第 1 項至第 8 項中任一項所述的丙烯酸樹脂膜，其被用作太陽電池表面保護材料。
11. 一種積層成形體，具有將如申請專利範圍第 1 項至第 9 項中任一項所述的丙烯酸樹脂膜與熱塑性樹脂片材及/或熱硬化性片材積層的至少兩層。
12. 如申請專利範圍第 11 項所述的積層成形體，其中熱塑性樹脂片材及/或熱硬化性片材為乙烯-乙酸乙烯酯共聚物。
13. 一種太陽電池模組，其使用如申請專利範圍第 1 項至第 9

項中任一項所述的丙烯酸樹脂膜。



申請日:

106-05-26

公告本

IPC分類:

發明摘要

※ 申請案號: 102137413

※ 申請日: 102/10/17

※IPC 分類:

C08F 20/18 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
H01L 31/02 (2006.01)
H01L 31/042 (2006.01)

【發明名稱】

丙烯酸樹脂膜、積層成形體以及太陽電池模組

ACRYLIC RESIN FILM, LAMINATED MOLDING BODY AND
SOLAR CELL MODULE

【中文】

本發明提供一種光的透射率優異且與聚烯烴系樹脂的密接性亦優異的丙烯酸樹脂膜及使用該膜的太陽電池模組。本發明的丙烯酸樹脂膜含有聚合物(A1)，該聚合物(A1)是將含有10質量%~100質量%的甲基丙烯酸異丁酯的單體成分聚合所得。

【英文】

An acrylic resin film and a solar cell module using the acrylic resin film are provided, wherein the acrylic resin film has excellent photo transmittance and excellent adhesion to a polyolefin resin. The acrylic resin film includes a polymer (A1), wherein the polymer (A1) is obtained by polymerizing a monomer component containing 10 mass% to 100 mass% of i-butyl methacrylate.

【代表圖】

【本案指定代表圖】: 無。

【本代表圖之符號簡單說明】:

無

106-05-26

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無