

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5447204号
(P5447204)

(45) 発行日 平成26年3月19日(2014.3.19)

(24) 登録日 平成26年1月10日(2014.1.10)

(51) Int.Cl.	F I
C O 8 G 18/67 (2006.01)	C O 8 G 18/67
C O 9 J 175/16 (2006.01)	C O 9 J 175/16
C O 9 J 163/00 (2006.01)	C O 9 J 163/00
C O 9 J 7/02 (2006.01)	C O 9 J 7/02 Z

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2010-135128 (P2010-135128)	(73) 特許権者	000222118
(22) 出願日	平成22年6月14日 (2010.6.14)		東洋インキ S Cホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2011-140622 (P2011-140622A)		東京都中央区京橋三丁目7番1号
(43) 公開日	平成23年7月21日 (2011.7.21)	(72) 発明者	前田 諭志
審査請求日	平成25年4月8日 (2013.4.8)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
(31) 優先権主張番号	特願2009-142475 (P2009-142475)		インキ製造株式会社内
(32) 優先日	平成21年6月15日 (2009.6.15)	(72) 発明者	梅沢 三雄
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
(31) 優先権主張番号	特願2009-142476 (P2009-142476)		インキ製造株式会社内
(32) 優先日	平成21年6月15日 (2009.6.15)	(72) 発明者	山口 浩史
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
(31) 優先権主張番号	特願2009-279068 (P2009-279068)		インキ製造株式会社内
(32) 優先日	平成21年12月9日 (2009.12.9)	(72) 発明者	吉川 猛
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
早期審査対象出願			インキ製造株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリロイル基を有するウレタン樹脂及び該ウレタン樹脂を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤、並びに太陽電池用裏面保護シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)及びエポキシ樹脂(E)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤。

前記(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)が、

(メタ)アクリロイル基を有していないジオール成分(A1)であって、

カーボネート構造と脂環構造とを1分子中に有しているジオール(a1)、

脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール(a2)と、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオール(a3)との組み合わせ、並びに

前記ジオール(a1)と、前記ジオール(a2)及び前記ジオール(a3)の少なくとも一方との組み合わせ

からなる群より選択されるジオール成分(A1)と、

(メタ)アクリロイル基とカーボネート構造と脂環構造とを有していない任意のジオール成分(A2)と、

(メタ)アクリロイル基を有し、水酸基および(メタ)アクリロイル基をそれぞれ2個以上有するポリオール成分(B)と、

ポリイソシアネート成分(C)とを反応させてなる、

ガラス転移温度が - 60 ~ - 10 であり、カーボネート基の濃度が 2 mmol / g 乃至 8 mmol / g 範囲内にある、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)。

【請求項 2】

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)の数平均分子量が5000~15000であることを特徴とする請求項1記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 3】

ポリオール成分(B)が、2個以上のエポキシ基を有する化合物のエポキシ基に(メタ)アクリル酸が付加した化合物であることを特徴とする請求項1または2記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 4】

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)の(メタ)アクリロイル基当量が500~4000であることを特徴とする請求項1~3いずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

10

【請求項 5】

エポキシ樹脂(E)の数平均分子量が500~5000であることを特徴とする請求項1~4いずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 6】

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)100重量部に対して、エポキシ樹脂(E)を5~40重量部含有することを特徴とする請求項1~5いずれか記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 7】

請求項1~6いずれか1項に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤から形成された活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、少なくとも2つ以上のシート状部材が積層されてなる太陽電池用裏面保護シート。

20

【請求項 8】

シート状部材の1つが、金属箔であるか、あるいは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物もしくは非金属無機酸化物が蒸着されてなる蒸着層付きプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項7記載の太陽電池用裏面保護シート。

【請求項 9】

活性エネルギー線硬化接着剤層のガラス転移温度が、-20~20であることを特徴とする請求項7または8記載の太陽電池用バックシート。

【請求項 10】

30

(メタ)アクリロイル基を有していないジオール成分(A1)であって、
 カーボネート構造と脂環構造とを1分子中に有しているジオール(a1)、
 脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール(a2)と、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオール(a3)との組み合わせ、並びに

前記ジオール(a1)と、前記ジオール(a2)及び前記ジオール(a3)の少なくとも一方との組み合わせ
 からなる群より選択されるジオール成分(A1)と、

(メタ)アクリロイル基とカーボネート構造と脂環構造とを有していない任意のジオール成分(A2)と、

40

(メタ)アクリロイル基を有し、水酸基および(メタ)アクリロイル基をそれぞれを2個以上有するポリオール成分(B)と、

ポリイソシアネート成分(C)とを反応させてなる、

カーボネート基の濃度が2mmol/g乃至8mmol/g範囲内にある、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)。

【請求項 11】

ガラス転移温度が-60~-10であることを特徴とする請求項10記載の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、例えば接着剤、インキ、塗料等に好適に使用される活性エネルギー線硬化性ウレタン樹脂に関する。詳しくは、太陽電池用裏面保護シート形成用の活性エネルギー線硬化性接着剤に好適な活性エネルギー線硬化性ウレタン樹脂に関する。

さらに、本発明は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性に優れ、接着剤層中の気泡発生による外観不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを、高い歩留まり且つ低コストで生産性良く、製造可能とする活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

近年、環境問題に対する意識の高まりから環境汚染がなくクリーンなエネルギー源として太陽電池が注目され、有用なエネルギー資源としての太陽エネルギー利用の面から鋭意研究され実用化が進んでいる。これら太陽電池は、太陽光が入射してくる面と反対側の面に、太陽電池素子を保護する目的で裏面保護シートが設けられている。太陽電池用裏面保護シートには耐候性、水蒸気透過性、電気絶縁性、機械特性、実装作業性などの性能が必要とされ、数種類のシート状部材を積層させたものが一般的である。

【 0 0 0 3 】

このシート状部材の積層には主剤である水酸基含有の樹脂と硬化剤であるイソシアネート化合物を反応させて硬化させるポリウレタン系接着剤が使用されているのが一般的である（特許文献 1、2）。

ところで、複数のシート状部材を積層し、太陽電池用裏面保護シートを工業的に生産する場合、長尺状態のものをロール状に巻き取る。しかし、ポリウレタン系接着剤は硬化反応が遅いので、ロール状に巻き取った積層体中の接着剤層の硬化が不十分となり易く、巻き取った後、シート状部材がずれ易く、不良品発生率が高く、歩留まりが悪いという問題があった。

また、十分に硬化させる為に高温に維持した倉庫にて数日エージングさせる必要があり、その点でも生産性が悪く、倉庫の温度を維持する為の電気代コストがかかるなど生産コストが大きくなるという問題もあった。

さらに、硬化剤であるイソシアネート化合物は、主剤である水酸基含有樹脂と反応するだけでなく、空気中の水とも反応する。水と反応した後、脱炭酸反応が起きるために、シート状部材を積層した後に接着剤層に気泡が発生し、外観不良やデラミネーションが生じるといった問題もあった。

【 0 0 0 4 】

また、特許文献 3 に、ポリカーボネートジオールと、分子中に 2 個の水酸基と 2 個のエチレン性不飽和基とを含有する 2 官能エポキシ（メタ）アクリレートと、ポリイソシアネートとを反応させた不飽和基含有ウレタン樹脂に光重合開始剤を配合させた活性エネルギー線硬化型樹脂接着剤が開示されているが、これを太陽電池裏面保護シート用の接着剤として使用した場合、シート状間の接着力および耐湿熱性が十分ではなかった。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 7 - 3 2 0 2 1 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 5 3 4 6 3 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 0 8 - 1 2 7 4 7 5 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の課題は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性に優れ、接着剤層中の気泡発生による外観不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを、高い歩留まり且つ低コストで生産性良く（エージング不要）、製造可能とする活性エネルギー線硬化

10

20

30

40

50

性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

第1の発明は、下記(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)及びエポキシ樹脂(E)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

前記(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)が、

(メタ)アクリロイル基を有していないジオール成分(A1)であって、

カーボネート構造と脂環構造とを1分子中に有しているジオール(a1)、

脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール(a2)と、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオール(a3)との組み合わせ、並びに

前記ジオール(a1)と、前記ジオール(a2)及び前記ジオール(a3)の少なくとも一方との組み合わせ

からなる群より選択されるジオール成分(A1)と、

(メタ)アクリロイル基とカーボネート構造と脂環構造とを有していない任意のジオール成分(A2)と、

(メタ)アクリロイル基を有し、水酸基および(メタ)アクリロイル基をそれぞれ2個以上有するポリオール成分(B)と、

ポリイソシアネート成分(C)とを反応させてなる、

ガラス転移温度が $-60 \sim -10$ であり、カーボネート基の濃度が 2 mmol/g 乃至 8 mol/g 範囲内にある、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)。

【0008】

第2の発明は、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)の数平均分子量が $5000 \sim 150000$ であることを特徴とする前記発明に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0009】

第3の発明は、ポリオール成分(B)が、2個以上のエポキシ基を有する化合物のエポキシ基に(メタ)アクリル酸が付加した化合物であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0010】

第4の発明は、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)の(メタ)アクリロイル基当量が $500 \sim 40000$ であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0011】

第5の発明は、エポキシ樹脂(E)の数平均分子量が $500 \sim 5000$ であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0012】

第6の発明は、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)100重量部に対して、エポキシ樹脂(E)を $5 \sim 40$ 重量部含有することを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0013】

第7の発明は、前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤から形成された活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、少なくとも2つ以上のシート状部材が積層されてなる太陽電池用裏面保護シートに関する。

【0014】

第8の発明は、シート状部材の1つが、金属箔であるか、あるいは、プラスチックフィルム of の少なくとも一方の面に金属酸化物もしくは非金属無機酸化物が蒸着されてなる蒸着層付きプラスチックフィルムであることを特徴とする前記発明に記載の太陽電池用裏面保護シートに関する。

【0015】

10

20

30

40

50

第9の発明は、活性エネルギー線硬化接着剤層のガラス転移温度が、 $-20 \sim 20$ であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の太陽電池用バックシートに関する。

【0016】

第10の発明は、(メタ)アクリロイル基を有していないジオール成分(A1)であって、

カーボネート構造と脂環構造とを1分子中に有しているジオール(a1)、脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール(a2)と、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオール(a3)との組み合わせ、並びに

前記ジオール(a1)と、前記ジオール(a2)及び前記ジオール(a3)の少なくとも一方との組み合わせ

からなる群より選択されるジオール成分(A1)と、

(メタ)アクリロイル基とカーボネート構造と脂環構造とを有していない任意のジオール成分(A2)と、

(メタ)アクリロイル基を有し、水酸基および(メタ)アクリロイル基をそれぞれを2個以上有するポリオール成分(B)と、

ポリイソシアネート成分(C)とを反応させてなる、

カーボネート基の濃度が 2 mmol/g 乃至 8 mmol/g 範囲内にある、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)に関する。

【0017】

第11の発明は、ガラス転移温度が $-60 \sim -10$ であることを特徴とする前記発明に記載の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)に関する。

【発明の効果】

【0019】

本発明のウレタン樹脂(D)を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤によって、シート状部材間の接着力、耐湿熱性に優れ、接着剤層中の気泡発生による外観不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを、高い歩留まり且つ低コストで生産性良く(エージング不要)提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態を、詳細に説明する。

本発明の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(D)は、(メタ)アクリロイル基を有していないジオール成分(A1)と、(メタ)アクリロイル基とカーボネート構造と脂環構造とを有していない任意のジオール成分(A2)と、(メタ)アクリロイル基を有し、水酸基を2個以上有するポリオール成分(B)と、ポリイソシアネート成分(C)とを反応させて得ることができる。後述するように、ジオール成分(A1)は、カーボネート構造と脂環構造とを1分子中に有しているジオール(a1)、脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール(a2)と、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオール(a3)との2種類のジオールの組み合わせ、及び、ジオール(a1)と、ジオール(a2)及び(a3)の少なくとも一方との組み合わせから選択される。

なお、この明細書及び請求の範囲において、或る化合物について「(メタ)アクリロ」という表記を使用した場合、その化合物は、「(メタ)アクリロ」を「アクリロ」に読み替えた化合物、及び、「(メタ)アクリロ」を「メタクリロ」に読み替えた化合物の何れであってもよいことを意味している。また、この明細書において、或る官能基について「(メタ)アクリル」という表記を使用した場合、その官能基は、「(メタ)アクリル」を「アクリル」に読み替えた官能基、及び、「(メタ)アクリル」を「メタクリル」に読み替えた官能基の何れであってもよいことを意味している。更に、この明細書において、或る化合物について「(メタ)アクリレート」という表記を使用した場合、その化合物は、「(メタ)アクリレート」を「アクリレート」に読み替えた化合物、及び、「(メタ)ア

クリレート」を「メタクリレート」に読み替えた化合物の何れであってもよいことを意味している。

【0021】

ウレタン樹脂(D)のガラス転移温度は、 $-60 \sim -10$ であることが好ましく、さらに $-50 \sim -20$ であることが好ましい。ガラス転移温度が -60 より低いと耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下しやすくなる。ガラス転移温度が -10 より高いと硬化性(curable)接着剤層に又は硬化(cured)接着剤層にシート状部材を重ねた際、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が不十分となりやすくなる。

なお、ウレタン樹脂(D)のガラス転移温度の測定は、セイコーインスツルメンツ社製DSC「RDC220」を用いて行った。ウレタン樹脂溶液を乾燥した試料、約10mgをアルミニウムパンに量り採り、DSC装置にセットして液体窒素で -100 まで冷却した後、 $10 / \text{min}$ で昇温して得られたDSCチャートからガラス転移温度を算出した。

【0022】

ウレタン樹脂(D)の数平均分子量(Mn)は、 $5000 \sim 150000$ であることが好ましく、 $10000 \sim 100000$ であることがより好ましい。数平均分子量が 5000 より小さいと、

硬化後の接着剤層の凝集力が低くなり、耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下しやすくなる。数平均分子量が 150000 より大きいと、活性エネルギー線硬化性接着剤が高粘度になりやすくなったり、活性エネルギー線硬化性接着剤を構成する他の成分との溶解性が悪くなりやすくなったり、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた際、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が不十分となりやすくなったり、するなどの問題が生じやすくなる。

【0023】

ウレタン樹脂(D)は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性の両立の点から(メタ)アクリロイル基当量が $500 \sim 40000$ であることが好ましく、 $1000 \sim 30000$ であることがより好ましい。ここで言う(メタ)アクリロイル基当量とは、ウレタン樹脂分子中の(メタ)アクリロイル基1つあたりの数平均分子量である。言い換えると(メタ)アクリロイル基当量とは、ウレタン樹脂(D)の数平均分子量を、ウレタン樹脂(D)の1分子が含んでいる(メタ)アクリロイル基の数の平均値で除することによって得られる値である。

(メタ)アクリロイル基当量が 500 よりも小さいと、活性エネルギー線硬化時の硬化収縮によりシート状部材間の接着力が不十分となる傾向にある。一方、(メタ)アクリロイル基当量が 40000 よりも大きいと、接着剤層の架橋が不十分となり、耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下する傾向にある。

【0024】

また、ウレタン樹脂(D)は、シート状部材間の接着力、および耐湿熱性の点からウレタン結合当量が $200 \sim 3000$ であることが好ましく、 $250 \sim 2000$ であることがより好ましい。ここで言うウレタン結合当量とは、ウレタン樹脂(D)一分子中のウレタン結合1つあたりの数平均分子量である。言い換えるとウレタン結合当量とは、ウレタン樹脂(D)の数平均分子量を、ウレタン樹脂(D)の1分子が含んでいるウレタン結合の数の平均値で除することによって得られる値である。

ウレタン結合当量が 200 よりも小さいと、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層の凝集力が大きくなり、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた際、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、接着力が低下する傾向にある。一方、ウレタン結合当量が 3000 よりも大きいと、耐湿熱性の良好なウレタン結合が少なくなり、耐湿熱性試験後にシート状部材間の接着力が低下する傾向にある。

【0025】

ウレタン樹脂(D)の形成に使用される、(メタ)アクリロイル基を有しないジオール成

10

20

30

40

50

分 (A 1) は、カーボネート構造と脂環構造とを一分子中に有するジオール成分 (a 1) ; 脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール (a 2) と、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオール (a 3) との組み合わせ ; 及び、ジオール (a 1) とジオール (a 2) 及び (a 3) の少なくとも一方との組み合わせからなる群より選択される。

カーボネート構造は、カーボネート基 (- O - C O - O - 基) を含んだ構造である。ウレタン樹脂 (D) は、ジオール成分 (A 1) に由来したカーボネート基を含んでいる。

ウレタン樹脂 (D) において、ジオール成分 (A 1) と、必要に応じて用い得るジオール成分 (A 2) と、ポリオール成分 (B) と、ポリイソシアネート成分 (C) の合計の固形分に対するカーボネート基の濃度が 2 mmol / g 乃至 8 mmol / g 範囲内にあることが好ましく、3 mmol / g 乃至 7 mmol / g の範囲内にあることがより好ましい。ここで言うカーボネート基の濃度とは、ジオール成分 (A 1) と、必要に応じて用い得るジオール成分 (A 2) と、ポリオール成分 (B) と、ポリイソシアネート成分 (C) の合計の固形分 1 g 中に含まれるカーボネート基の量のことである。この濃度が 2 mmol / g より小さい場合、ウレタン樹脂の溶剤に対する溶解性が悪くなったり、十分な耐湿熱性が得られなくなる傾向があり、また 8 mmol / g より大きい場合、十分な接着力が得られない傾向にある。

【 0 0 2 6 】

脂環構造は、芳香族性を持たない炭素環を含んだ構造である。ウレタン樹脂 (D) は、ジオール成分 (A 1) に由来した炭素環を含んでいる。炭素環としては、6 員環であるシクロヘキサン骨格が好ましい。

ウレタン樹脂 (D) において、ジオール成分 (A 1) と、必要に応じて用い得るジオール成分 (A 2) と、ポリオール成分 (B) と、ポリイソシアネート成分 (C) との合計の固形分に対するジオール成分 (A 1) 由来の脂環骨格の濃度は、0 . 0 5 mmol / g 乃至 5 mmol / g 範囲内にあることが好ましく、0 . 1 mmol / g 乃至 4 . 5 mmol / g の範囲内にあることがより好ましい。ここで言うジオール成分 (A 1) 由来の脂環骨格の濃度とは、ジオール成分 (A 1) と、必要に応じて用い得るジオール成分 (A 2) と、ポリオール成分 (B) と、ポリイソシアネート成分 (C) との合計の固形分 1 g 中に含まれるジオール成分 (A 1) 由来の脂環骨格の量のことである。この濃度が 0 . 0 5 mmol / g より小さい場合、十分な耐湿熱性が得られない傾向にある。また、この濃度が 5 mmol / g より大きい場合、十分な接着力が得られない傾向にある。

カーボネート構造と脂環構造とを一分子中に有しているジオール (a 1) は、例えば、カーボネート構造を有しておらず、脂環構造を有しているジオールの少なくとも 1 種類と、炭酸エステルとを原料に用い、エステル交換反応を生じさせることによって得られる。

【 0 0 2 7 】

カーボネート構造と脂環構造とを有するジオール成分 (a 1) としては、1, 3 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジオール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、2 - ビス (4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F などから選ばれる脂環構造を有するジオールの少なくとも 1 種類と炭酸エステルを原料に用い、エステル交換に付することで得ることができる。脂環構造を有するジオール以外にもエチレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 5 - ペタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、1, 7 - ヘプタンジオール、1, 8 - オクタンジオール、1, 9 - ノナンジオール、1, 10 - デカンジオール、1, 5 - ヘキサジオール、2 - メチル - 1, 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2 - イソプロピル - 1, 4 - ブタンジオール、2 - エチル - 1, 6 - ヘキサジオール、3 - メチル - 1, 5 - ペタンジオール、2, 4 - ジメチル - 1, 5 - ペタンジオール、2, 4 - ジエチル - 1, 5 - ペタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、2 - エチル - 1, 3 - ヘキサジオール、2 - プチル - 2 - エチル - 1, 3 - プロパンジオールなどから選ばれる脂環構造を有しないジオールを併用しても良い。またカプロラクトンなどと共重合させることによりポリエステル結合を含むジオールでも良い。このようなジオール成分としては例えば宇部興産株式会社製 E T E R N A C O L L U C -

10

20

30

40

50

100、ETERNACOLL UM-90(3/1)、ETERNACOLL UM-90(1/1)、ETERNACOLL UM-90(1/3)、ETERNACOLL UC-100などが挙げられこれらは単独でも、2種類以上を併用しても良い。

【0028】

脂環構造を有しておらず、カーボネート構造を有しているジオール成分(a2)は、例えば、カーボネート構造及び脂環構造を有していないジオールの少なくとも1種類と炭酸エステルとを原料に用い、エステル交換反応を生じさせることで得られる。

カーボネート構造及び脂環構造を有していないジオールとしては、例えば、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、1,5-ヘキサジオール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-イソプロピル-1,4-ブタンジオール、2-エチル-1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジメチル-1,5-ペンタンジオール、2,4-ジエチル-1,5-ペンタンジオール、1,3-ブタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、又はそれらの2種以上の組み合わせを使用することができる。

また、脂環構造を有していないポリカーボネートジオール、例えば、カーボネート構造及び脂環構造を有していないジオールとカプロラクトンとの共重合によって得られるジオールを使用してもよい。このようなジオール成分としては、例えば、クラレ株式会社製C-1090、C-2050、C-2090、C-3090、宇部興産株式会社製ETERNACOLL UH-50、ETERNACOLL UH-100、ETERNACOLL UH-200、ETERNACOLL UH-300、ETERNACOLL UH-50-200、ETERNACOLL UH-50-100、旭化成ケミカルズ株式会社製T6002、T6001、T5652、T4672、ダイセル化学株式会社製ブラクセルCD CD205、ブラクセルCD CD205PL、ブラクセルCD CD210、ブラクセルCD CD210PL、ブラクセルCD CD220、ブラクセルCD CD220PLなどが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用しても良い。

【0029】

脂環構造を有し、カーボネート構造を有しないジオール成分(a3)としては、1,3-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパン、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールFなどが挙げられこれらは単独でも、2種類以上を併用しても良い。

【0030】

ジオール成分(A1)は、(メタ)アクリロイル基とカーボネート構造と脂環構造とのいずれも有していないジオール成分(A2)と併用してもよい。ジオール成分(A2)は省略することができるが、ジオール成分(A2)は、ウレタン樹脂(D)のガラス転移温度の調節に利用することができる。

ジオール成分(A2)としては、ポリエステルジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのいわゆるプレポリマーや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブチレングリコール、1,9-ナノジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオールなどが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

ジオール成分(A1)及び(A2)を併用する場合、それらの合計量に占めるジオール成分(A2)の割合は、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。この割合が大きい場合、ポリカーボネート骨格及び脂環骨格の耐湿熱性及び接着力に対する効果が小さくなり、優れた耐湿熱性と優れた接着力との両立が困難となる傾向にある。

10

20

30

40

50

【0031】

ウレタン樹脂(D)の原料として使用される(メタ)アクリロイル基を有するポリオール成分(B)は、水酸基を2個以上有するものである。ポリオール成分(B)を用いることによって、ウレタン樹脂(D)の主鎖の末端のみではなく、側鎖にも(メタ)アクリロイル基を導入することができる。ジオール成分(A1)及び(A2)並びにポリオール成分(B)の組成を制御することによって、(メタ)アクリロイル基の導入量を制御することができる。

【0032】

(メタ)アクリロイル基と2個以上の水酸基とを一分子中に有するポリオール成分(B)としては、2個以上のエポキシ基を有する化合物のエポキシ基に、(メタ)アクリル酸が付加した化合物(B1)、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートなどが挙げられこれらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

【0033】

2個以上のエポキシ基を有する化合物のエポキシ基に、(メタ)アクリル酸が付加した化合物(B1)としては、例えば、プロピレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、エチレングリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、1,5-ペンタンジオールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、1,9-ノナンジオールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物、グリセリンジグリシジルエーテルの(メタ)アクリル酸付加物などが挙げられる。

【0034】

ウレタン樹脂(D)の原料として使用されるポリイソシアネート成分(C)としては、例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネートなどが挙げられ、これらは単独でも2種類以上を併用してもよい。耐候性の点から前記ジイソシアネート成分としては、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

【0035】

本発明のウレタン樹脂(D)は、原料を無溶剤下で反応させて製造しても、有機溶剤中で反応させて製造しても良い。

有機溶剤としてはアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系化合物、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチル等のエステル系化合物、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族化合物、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素化合物などの各種溶剤を使用することができる。

また、必要に応じて触媒を添加することができ、たとえばジブチルチンジアセテート、ジブチルチンジラウレート、ジオクチルチンジラウレート、ジブチルチンジマレート等金属系触媒；1,8-ジアザ-ビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザビスクロ(4,3,0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビスクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の3級アミン；トリエタノールアミンのような反応性3級アミン等が挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

【 0 0 3 6 】

次に本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤について説明する。

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、前記のウレタン樹脂（D）のうち、ガラス転移温度が - 6 0 ~ - 1 0 のウレタン樹脂と、エポキシ樹脂（E）とを含有するものである。

エポキシ樹脂（E）としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスシレノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル化合物；テレフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物；ダイセル化学工業（株）製のEHP E - 3 1 5 0などの脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジレイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂；N，N，N'，N' - テトラグリシジルメタキシレンジアミンなどのグリシジルアミン類や、グリシジル（メタ）アクリレートとエチレン性不飽和二重結合を有する化合物との共重合体などのエポキシ化合物が挙げられる。これらは単独でも2種類以上を併用してもよい。

エポキシ樹脂を活性エネルギー線硬化性接着剤に含有させることにより、耐湿熱試験時にウレタン樹脂の分解によって発生した官能基をエポキシ基と反応させることができ、接着剤層の分子量低下を抑制でき、接着力低下を抑えることができる。

【 0 0 3 7 】

接着剤層の耐湿熱性と、ウレタン樹脂（D）と相溶性の観点から、エポキシ樹脂（E）としては数平均分子量500～5000のビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂の数平均分子量が500より小さいと接着剤層が柔らかくなり十分な耐湿熱性が得られない傾向にある。エポキシ樹脂の数平均分子量が5000より大きいと活性エネルギー線硬化性接着剤の他の成分との相溶性が悪化し、接着剤が濁りやすくなる傾向にある。

【 0 0 3 8 】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、アジリジン系化合物（F）を含有することができる。アジリジン系化合物（F）を活性エネルギー線硬化性接着剤に含有させることにより、シート状部材とアジリジン化合物の間に共有結合を形成させ、シート状部材への接着力を向上させることができる。

アジリジン系化合物（F）としては、2，2 - ビスヒドロキシメチルブタノール - トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、4，4 - ビス（エチレンジイミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタンなどが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

なお、太陽電池モジュールには、それを搭載する製品又は用途に応じて様々な構成のものがある。用いるべき裏面保護シートは、太陽電池モジュールを搭載する製品又は用途に応じて適宜選択され得る。従って、シート状部材間の接着力の大きさがさほど重要視されない場合には、活性エネルギー線硬化性接着剤はアジリジン系化合物（F）を含有していてもよい。

【 0 0 3 9 】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、ウレタン樹脂（D）以外の（メタ）アクリロイル基を有する化合物を更に含有することができる。本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤に含まれる、ウレタン樹脂（D）以外の（メタ）アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、比較的分子量の（メタ）アクリレートモノマーや、或る程度分子量が大きい所謂プレポリマー及びポリマーが挙げられる。

比較的分子量の（メタ）アクリレートモノマーとしては、例えば、4 - ヒドロキシブ

チル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、及びアクリロイルモルフォリンなどの単官能(メタ)アクリレートモノマー；並びに、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレートモノマーを例示することができる。

プレポリマー及びポリマーとしては、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリル化マレイン酸変性ポリブタジエンなどの(メタ)アクリロイル基を有するラジカル重合性プレポリマー又はポリマーを挙げることができる。

10

これらは単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0040】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤には、光重合開始剤、活性エネルギー線硬化性を有しない化合物などを含有させることができる。

【0041】

光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を使用することができる。例えば、ベンゾフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフォニルホスフィンオキサイド、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、2-ヒドロキシ-2-メチル-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノールオリゴマー、イソプロピルチオキサントン、(4-(メチルフェニルチオ)フェニル)フェニルメタン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、エチルアントラキノン等であり、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

20

また、光重合開始剤とともに、増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の脂肪族アミン、芳香族アミンを併用しても良い。

30

【0042】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、活性エネルギー線硬化性を有しないその他の化合物をさらに含有することができる。活性エネルギー線硬化性を有しない化合物としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂などの樹脂、イソシアネート化合物、などの硬化剤、アルミキレート化合物、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、消泡剤、接着助剤、分散剤、乾燥調整剤、耐摩擦剤等を配合することができる。

【0043】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、活性エネルギー線硬化性接着剤の固形分を基準として、ウレタン樹脂(D)を50~85重量%、エポキシ樹脂(E)を2.5~34重量%、アジリジン系化合物(F)を0~10重量%、ウレタン樹脂(D)以外の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を0~30重量%含有することが好ましく、ウレタン樹脂(D)を60~85重量%、エポキシ樹脂(E)を10~34重量%、アジリジン系化合物(F)を0~5重量%、ウレタン樹脂(D)以外の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を0~15重量%含有することがより好ましい。

40

ウレタン樹脂(D)が、50重量%よりも少ないと接着剤層の凝集力が低下し、接着力および耐湿熱性が不十分となる傾向にある。85重量%よりも多いと耐湿熱性が低下する傾向にある。

エポキシ樹脂(E)が2.5重量%未満だと、耐湿熱性を向上させる効果が得られず、34重量%を越えると接着剤層の架橋密度が低下するために耐湿熱性が低下する傾向にあ

50

る。

アジリジン系化合物 (F) が 10 重量 % よりも多いと耐湿熱性が低下する傾向にある。

ウレタン樹脂 (D) 以外の (メタ) アクリロイル基を有する化合物が 30 重量 % より多いと硬化時の収縮により接着力が不十分となりやすい。

【0044】

本発明の太陽電池裏面保護用シートを構成する活性エネルギー線硬化接着剤層は、ガラス転移温度が -20 ~ 20 であることが好ましい。換言すると、活性エネルギー線硬化性接着剤は、活性エネルギー線の照射により硬化させた場合に、ガラス転移温度が -20 ~ 20 の接着剤層を形成し得るものであることが好ましい。

ガラス転移温度が 20 を超える場合には、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた場合、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が低下する傾向にある。一方、ガラス転移温度が -20 未満の場合には接着剤層の凝集力が低下し、接着力および耐湿熱性が不十分となりやすい。

【0045】

本発明の太陽電池用裏面保護シートは、本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤により形成される活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、少なくとも 2 つ以上のシート状部材が積層されてなるものである。

本発明の太陽電池用裏面保護シートを構成するシート状部材は、特に限定されるものではなく、プラスチックフィルム、金属箔、前記プラスチックフィルムに金属酸化物もしくは非金属酸化物が蒸着されてなるもの等が挙げられる。

【0046】

プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム、

ポリエチレン系樹脂フィルム、ポリプロピレン系樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、ポリスルホン系樹脂フィルム、ポリ(メタ)アクリル系樹脂フィルム、

ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、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、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂フィルム等が挙げられる。

単層構造のプラスチックフィルムの代わりに、多層構造のプラスチックフィルムを使用してもよい。例えば、上述したプラスチックフィルムを支持体とし、アクリル系、フッ素系塗料がコーティングされてなるフィルムや、ポリフッ化ビニリデンやアクリル樹脂などが共押出しにより積層されてなる多層フィルムなどを使用することができる。あるいは、ウレタン系接着剤層などを介して上記のプラスチックフィルムが複数積層されたシート状部材を用いても良い。

【0047】

金属箔としては、アルミニウム箔が挙げられる。

蒸着される金属酸化物もしくは非金属無機酸化物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウムなどの酸化物が使用できる

【0048】

これらの中でも、太陽電池モジュールとして使用する際の耐候性、水蒸気透過性、電気絶縁性、機械特性、実装作業性など観点では、温度に対する耐性を有する、ポリエチレンテレフタレート及びポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム又はポリカーボネート系樹脂フィルムを使用することが好ましい。

また、太陽電池セルの水の影響による出力低下を防止する観点では、水蒸気バリア性を有する金属酸化物若しくは非金属無機酸化物が蒸着されたプラスチックフィルム又はアルミニウム箔などの金属箔を使用することが好ましい。

そして、光劣化による外観不良発生を防止する観点では、耐候性の良好なフッ素系樹脂

10

20

30

40

50

フィルムを使用することが好ましい。

これらを積層した場合、特に優れた太陽電池用裏面保護シートが得られる。

【 0 0 4 9 】

本発明の太陽電池裏面保護用シートは、例えば、[1] ~ [3] のような製造方法で得ることができる。

[1] ー (「 任意の 」 の意) のシート状部材に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗工し、形成された活性エネルギー線硬化性接着剤層に他のシート状部材を重ねる。次いで、一方のシート状部材側から又は両シート状部材側から、活性エネルギー線を照射し、両シート状部材間に活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。

【 0 0 5 0 】

[2] ー (「 任意の 」 の意) のシート状部材に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗工し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。次いで、該活性エネルギー線硬化性接着剤層側から及び / 又はシート状部材側から活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。その後、該活性エネルギー線硬化性接着剤層に他のシート状部材を積層する。

【 0 0 5 1 】

[3] ー (「 任意の 」 の意) のシート状部材に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗工し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。次いで、該活性エネルギー線硬化性接着剤層側から及び / 又はシート状部材側から活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。その後、該活性エネルギー線硬化性接着剤層に、他のシート状部材形成用塗液を塗工し、熱もしくは活性エネルギー線により他のシート状部材を形成したりする。 [3] の方法において用いられる他のシート状部材形成用塗液としては、プラスチックフィルムの形成に使用され得る、ポリエステル系樹脂溶液、ポリエチレン系樹脂溶液、ポリプロピレン系樹脂溶液、ポリ塩化ビニル系樹脂溶液、ポリカーボネート系樹脂溶液、ポリスルホン系樹脂溶液、ポリ (メタ) アクリル系樹脂溶液、フッ素系樹脂溶液等が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

[1] の方法は、2つのシート状部材で活性エネルギー線硬化性接着剤層を挟んだ状態で活性エネルギー線を照射するので、活性エネルギー線硬化性接着剤がラジカル重合性の場合、硬化の際に酸素阻害を受けにくいという長所を持つ。しかし、その反面、シート状部材を通して活性エネルギー線硬化性接着剤層に活性エネルギー線が照射されることになるので、活性エネルギー線硬化性接着剤がラジカル重合性であるか否かに関わらず、活性エネルギー線をできるだけ減衰させることなく透過し得るシート状部材を使用することが肝要である。

[2] の方法は、[1] の方法とは全く反対の特徴を有する。即ち、酸素阻害を受けやすい状況で活性エネルギー線を照射することになる反面、使用し得るシート状部材の選択肢が広がるという長所を有する。

[3] の方法は、最初の工程で酸素阻害を受けやすい状況で活性エネルギー線を照射することになる反面、形成された接着剤層に他のシート状部材形成用塗液を塗工し、他のシート状部材を形成するので、接着剤層と他のシート状部材との接着力を確保しやすいという長所を有する。

太陽電池用裏面保護シートとして要求される性能、価格、生産性等を勘案して、種々の製造方法を選択したり、さらに組み合わせたりすることができる。

なお、[1]、[2] の場合、硬化性接着剤層に又は硬化性接着剤層に他のシート状部材を重ねる際に、加熱及び / 又は加圧条件下に重ね合わせることができる。

【 0 0 5 3 】

活性エネルギー線硬化性接着剤をシート状部材に塗工する際、塗液を適度な粘度に調整するために、乾燥工程においてシート状部材への影響がない範囲内で溶剤が含まれてもよい。活性エネルギー線硬化性接着剤が溶剤を含む場合には、溶剤を揮散させた後、活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性接着剤を硬化させることができる。

10

20

30

40

50

溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系化合物、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチル等のエステル系化合物、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族化合物、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素化合物、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール等のアルコール類、水等が挙げられる。これら溶剤は単独でも、2種類以上を併用してもよい。

【0054】

本発明において活性エネルギー線硬化性接着剤をシート状部材に塗工する装置としては、コンマコーター、ドライミネーター、ロールナイフコーター、ダイコーター、ロールコーター、バーコーター、グラビアロールコーター、リバースロールコーター、ブレードコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター等が挙げられる。

シート状部材に塗布される接着剤量は、乾燥膜厚で0.1～50g/m²程度であることが好ましい。

【0055】

活性エネルギー線硬化性接着剤を硬化させるために照射する活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、線、赤外線、可視光線などが挙げられる。

【実施例】

【0056】

以下に実施例により本発明についてより具体的に説明するが、本発明が実施例に限定されるものでない。なお、実施例中の部および％は、すべて重量部および重量％を示している。

以下にウレタン樹脂の合成、活性エネルギー線硬化性接着剤、および太陽電池用裏面保護シートの作成方法について示す。

【0057】

(ウレタン樹脂の合成)

実施例1

重合槽、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下槽を備えた重合反応装置の重合槽に、メチルエチルケトン(MEK)を716.6部、クラレポリオールC-1090(クラレ社製)を607.8部、シクロヘキサジメタノール(CHDM)を89.2部、プロピレングリコールジグリシジルエーテルに2モルのアクリル酸が付加した化合物であるエポキシエステル70PA(共栄社化学社製)を19.6部仕込み、窒素気流下、攪拌しながら重合槽内の温度を80℃に上げた。80℃になったらジブチル錫ジラウレート(DBTDL)を0.5部加えた。

次に、イソホロンジイソシアネート(IPDI)283.4部とMEK283.4部との混合物を滴下槽から、2時間かけて重合槽に滴下した。滴下終了1時間後にDBTDLを0.05部加え、その後、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが消滅するまで反応を続け、イソシアネート基の吸収ピークが完全に消滅したことを確認し、反応を終了した。重合槽の温度を40℃まで下げて、MEKを500.0部加えて、固形分40%のウレタン樹脂(D-1)溶液を得た。(D-1)の性状を表-1に示す。

【0058】

実施例2～22

表1～4の組成に従って、合成例1と同様にしてウレタン樹脂(D-2)～(D-22)溶液を得た。各ウレタン樹脂の性状を表-1～4に示す。

【0059】

比較例1

重合槽、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下槽を備えた重合反応装置の重合槽に、メチルエチルケトン(MEK)を869.4部、クラレポリオールC-3090(クラレ社製)を834.1部、シクロヘキサジメタノール(CHDM)を41.7部仕込み、窒素気流下、攪拌しながら重合槽内の温度を80℃に上げた。80℃になったら

ジブチル錫ジラウレート (DBTDL) を 0.5 部加えた。

次に、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 124.2 部と MEK 124.2 部とを混合して、滴下槽に入れ、2 時間かけて重合槽に滴下した。滴下終了 1 時間後に DBTDL を 0.05 部加え、その後、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが消滅するまで反応を続け、イソシアネート基の吸収ピークが完全に消滅したことを確認し、数平均分子量 44000、重量平均分子量 76000、水酸基価 2.55 mg KOH / g のウレタン樹脂を得た。

次いで、重合槽の温度を 60 に下げて、1 個のイソシアネート基と 1 個のアクリロイル基とを有する 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート (カレンズ A O I、昭和電工社製) を 6.4 部と MEK を 6.4 部との混合物を重合槽に添加して、60 で反応を行い、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが完全に消滅するまで反応を続けた。重合槽の温度を 40 まで下げて、MEK を 500.0 部加えて、固形分 40 % のウレタン樹脂 (D - 23) 溶液を得た。(D - 23) の性状を表 5 に示す。

【0060】

比較例 2

重合槽、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下槽を備えた重合反応装置の重合槽に、メチルエチルケトン (MEK) を 862.5 部、クラレポリオール C - 3090 (クラレ社製) を 826.7 部、シクロヘキサジメタノール (CHDM) を 41.3 部仕込み、窒素気流下、攪拌しながら重合槽内の温度を 80 に上げた。80 になったらジブチル錫ジラウレート (DBTDL) を 0.5 部加えた。

次に、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 132.0 部と MEK 132.0 部とを混合して、滴下槽に入れ、2 時間かけて重合槽に滴下した。滴下終了 1 時間後に DBTDL を 0.05 部加えて 3 時間反応を続けて、数平均分子量 42000、重量平均分子量 72000、NCO 価 2.67 mg KOH / g のウレタン樹脂を得た。

次いで、重合槽の温度を 60 に下げて、ヒドロキシエチルアクリレート (HEA) を 5.5 部と MEK を 5.5 部とを混合したものを重合槽に添加して、60 で反応を行い、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが完全に消滅するまで反応を続けた。重合槽の温度を 40 まで下げて、MEK を 500.0 部加えて、固形分 40 % のウレタン樹脂 (D - 24) 溶液を得た。(D - 24) の性状を表 5 に示す。

【0061】

比較例 3 ~ 5

表 5 の組成に従って、合成例 1 と同様にしてウレタン樹脂 (D - 25) ~ (D - 27) 溶液を得た。各ウレタン樹脂の性状を表 5 に示す。

【0062】

< Mn、Mw >

Mn、Mw の測定は東ソー社製 GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィー) 「HPC - 8020」を用い、溶媒はテトラヒドロフランを用いた。Mn と Mw はポリスチレン換算で行った。

【0063】

< ガラス転移温度 (Tg) >

ガラス転移温度の測定は、セイコーインスツルメンツ社製 DSC 「RDC 220」を用いて行った。ウレタン樹脂 (D - 1) ~ (D - 27) 溶液を、乾燥した試料、約 10 mg をアルミニウムパンに量り採り、DSC 装置にセットして液体窒素で -100 まで冷却した後、10 / min で昇温して得られた DSC チャートからガラス転移温度を算出した。

【0064】

【表 1】

表1		実施例					
工程	原料	1	2	3	4	5	6
		D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
重合槽	MEK	716.6	823.8	819.4	868.7	833.5	820.7
	ジオール成分(a2) 等	C-1090 :ホリカーホネート :Mn=1000	607.8	—	—	—	—
		C-2050 :ホリカーホネート :Mn=2000	—	746.0	742.1	821.9	776.1
		C-2090R :ホリカーホネート :Mn=2000	—	—	—	—	742.5
		C-3090 :ホリカーホネート :Mn=3000	—	—	—	—	—
		P-3010 :ホリエステル :Mn=3000	—	—	—	—	—
	ジオール成分(a3)	CHDM	89.2	54.1	53.8	20.3	19.2
		リカビノールHB	—	—	—	—	—
	ポリオール成分(B)	エポキシエステル70PA	19.6	23.7	23.6	—	—
		エポキシエステル3000A	—	—	—	26.5	—
		フレンマーGML	—	—	—	38.2	—
		エポキシエステル80MFA	—	—	—	—	—
	DBTDL		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滴下槽	ポリイソシアネート成分(C) :IPDI	283.4	176.2	180.6	131.3	166.5	179.3
	MEK	283.4	176.2	180.6	131.3	166.5	179.3
添加	DBTDL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	AOI	—	—	—	—	—	—
	HEA	—	—	—	—	—	—
	MEK	—	—	—	—	—	—
希釈	MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
固形分(%)		40	40	40	40	40	40
数平均分子量		40400	43000	82000	59200	47000	44200
重量平均分子量		81000	77000	146000	118000	96000	88500
(メタ)アクリロイル基当量		8080	6670	6700	11100	4180	6630
ウレタン結合当量		392	631	615	846	668	620
カーボネート基の濃度(mmol/g)		3.7	4.9	4.8	5.4	5.1	4.9
ジオール成分(A1)由来の脂環骨格の濃度(mmol/g)		0.62	0.38	0.37	0.14	0.13	0.38
ガラス転移温度(°C)		-19	-29	-28	-27	-35	-28

【 0 0 6 5 】

【表 2】

表2				実施例					
		原料		7	8	9	10	11	
				D-7	D-8	D-9	D-10	D-11	
重合槽	MEK			862.8	864.2	868.0	871.6	869.2	
	ジオール成分(a2) 等	C-1090	ポリカーボネート	Mn=1000	—	—	—	—	—
		C-2050	ポリカーボネート	Mn=2000	—	—	—	—	—
		C-2090R	ポリカーボネート	Mn=2000	814.2	805.7	—	—	—
		C-3090	ポリカーボネート	Mn=3000	—	—	809.8	821.5	819.3
		P-3010	ポリエステル	Mn=3000	—	—	—	—	—
	ジオール成分(a3)	CHDM		19.8	—	40.5	41.1	41.0	
		リカビノールHB		—	32.7	—	—	—	
	ポリオール成分(B)	エポキシエステル70PA		—	25.8	17.7	9.0	9.0	
		エポキシエステル3000A		—	—	—	—	—	
		ブレンマー-GML		—	—	—	—	—	
		エポキシエステル80MFA		28.8	—	—	—	—	
	DBTDL			0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
滴下槽	ポリイソシアネート成分(C)		IPDI	137.2	135.8	132.0	128.4	130.8	
	MEK			137.2	135.8	132.0	128.4	130.8	
添加	DBTDL			0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	AOI			—	—	—	—	—	
	HEA			—	—	—	—	—	
	MEK			—	—	—	—	—	
希釈	MEK			500.0	500.0	500.0	500	500	
固形分(%)				40	40	40	40	40	
数平均分子量				60500	61100	45000	44000	76000	
重量平均分子量				119000	122000	81000	75000	128000	
(メタ)アクリロイル基当量				6050	6110	8900	17560	17600	
ウレタン結合当量				810	818	842	865	850	
カーボネート基の濃度(mmol/g)				5.3	5.3	5.4	5.5	5.5	
ジオール成分(A1)由来の脂環骨格の濃度(mmol/g)				0.14	0.55	0.28	0.29	0.28	
ガラス転移温度(℃)				-34	-31	-30	-30	-28	

【 0 0 6 6 】

【表 3】

表3			実施例				
工程		原料	12	13	14	15	16
			D-12	D-13	D-14	D-15	D-16
重合槽		MEK	795.9	795.9	795.9	754.1	756.1
	ジオール成分(a1)等	ETERNACOLL UM-90(3/1)	768.9	—	—	—	—
		ETERNACOLL UM-90(1/1)	—	768.9	—	—	—
		ETERNACOLL UM-90(1/3)	—	—	768.9	700.2	694.4
	ジオール成分(a3)	CHDM	—	—	—	12.5	—
		リカトノールHB	—	—	—	—	20.6
	ポリオール成分(B)	エポキシエステル70PA	27.0	27.0	27.0	—	—
		ブレンマーGLM	—	—	—	41.5	41.1
		DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滴下槽	ポリイソシアネート成分(C)	IPDI	204.1	204.1	204.1	245.9	243.9
		MEK	204.1	204.1	204.1	245.9	243.9
添加		DBTDL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
希釈		MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
固形分(%)			40	40	40	40	40
数平均分子量			46800	46800	46800	57800	58300
重量平均分子量			93700	93800	93000	114000	116200
(メタ)アクリロイル基当量			5850	5850	5850	3860	3890
ウレタン結合当量			544	544	544	451	455
カーボネート基の濃度(mmol/g)			4.1	4.3	4.4	4	4
ジオール成分(A1)由来の脂環骨格の濃度(mmol/g)			3.06	2.13	1.11	1.1	1.35
ガラス転移温度(°C)			-24	-30	-35	-29	-27

【 0 0 6 7 】

【表 4】

表4					実施例					
工程		原料			17	18	19	20	21	22
					D-17	D-18	D-19	D-20	D-21	D-22
重合槽	MEK				872.8	763.9	834.1	813.2	739.4	825.7
	ジオール成分(a2) 等	C-1090	ポリカーボネート	Mn=1000	—	—	—	—	—	—
		C-2050	ポリカーボネート	Mn=2000	833.7	638.7	747.6	729.1	506.6	764.4
		C-2090R	ポリカーボネート	Mn=2000	—	—	—	—	—	—
		C-3090	ポリカーボネート	Mn=3000	—	—	—	—	—	—
		P-3010	ポリエステル	Mn=3000	—	—	—	—	—	—
	ジオール成分(a3)	CHDM			9.9	94.6	55.3	54.0	52.5	56.6
		リカビノールHB			—	—	—	—	—	—
	ポリオール成分(B)	エポキシエステル70PA			29.7	31.1	31.5	30.8	180.8	5.0
		エポキシエステル3000A			—	—	—	—	—	—
		プレシマー-GML			—	—	—	—	—	—
エポキシエステル80MFA			—	—	—	—	—	—		
DBTDL				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
滴下槽	ポリイソシアネート成分(C)		IPDI	126.7	235.6	165.5	186.2	260.1	173.7	
	MEK			126.7	235.6	165.5	186.2	260.1	173.7	
添加	DBTDL			0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
	AOI			—	—	—	—	—	—	
	HEA			—	—	—	—	—	—	
	MEK			—	—	—	—	—	—	
希釈	MEK			500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	
固形分(%)				40	40	40	40	40	40	
数平均分子量				45000	43200	8900	125000	41000	47700	
重量平均分子量				92000	85600	19600	198000	86000	96200	
(メタ)アクリロイル基当量				5310	5083	5011	5138	854	31840	
ウレタン結合当量				877	471	672	597	427	640	
カーボネート基の濃度(mmol/g)				5.4	4.2	4.9	4.8	3.3	5	
ジオール成分(A1)由来の脂環骨格の濃度(mmol/g)				0.07	0.66	0.38	0.37	0.36	0.39	
ガラス転移温度(℃)				-55	-15	-30	-29	-28	-30	

【 0 0 6 8 】

10

20

30

【表 5】

表5					比較例				
工程	原料				1	2	3	4	5
					D-23	D-24	D-25	D-26	D-27
重合槽	MEK				869.4	862.5	875.7	872.2	811.0
	ジオール成分(a2) 等	C-1090	ポリカーボネート	Mn=1000	—	—	—	—	785.7
		C-2050	ポリカーボネート	Mn=2500	—	—	—	—	—
		C-2090R	ポリカーボネート		—	—	—	—	—
		C-3090	ポリカーボネート	Mn=3000	834.1	826.7	—	—	—
		P-3010	ポリエステル	Mn=3000	—	—	827.2	815.8	—
	ジオール成分(a3)	CHDM			41.7	41.3	39.8	39.2	—
		リカピノールHB			—	—	—	—	—
	ポリオール成分(B)	エポキシエステル70PA			—	—	8.7	17.2	25.3
		エポキシエステル3000A			—	—	—	—	—
		ブレンマー-GML			—	—	—	—	—
		エポキシエステル80MFA			—	—	—	—	—
DBTDL				0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
滴下槽	ポリイソシアネート成分(C)		IPDI	124.2	132.0	124.3	127.8	189.0	
	MEK				124.2	132.0	124.3	127.8	189.0
添加	DBTDL				0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	AOI				6.4	—	—	—	—
	HEA				—	5.5	—	—	—
	MEK				6.4	5.5	—	—	—
希釈	MEK				500	500	500	500.0	500.0
固形分(%)					40	40	40	40	40
数平均分子量					44000	42000	45000	46000	41000
重量平均分子量					76000	72000	77000	83000	74000
(メタ)アクリロイル基当量					22000	21000	18130	9190	6250
ウレタン結合当量					895	842	894	870	588
カーボネート基の濃度(mmol/g)					5.6	5.5	0	0	5
ジオール成分(A1)由来の脂環骨格の濃度(mmol/g)					0.29	0.29	0.28	0.27	0
ガラス転移温度(℃)					-30	-30	-55	-55	-25

【0069】

表1～5中の各成分の詳細は以下の通りである。

C-1090：クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量＝1000

C-2050：クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量＝2000

C-2090R：クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量＝2000

C-3090：クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量＝3000

P-3090：クラレ社製、ポリエステルジオール 数平均分子量＝3000

ETERNACOLL UM-90(3/1)：1,4-シクロヘキサンジメタノール / 1,6-ヘキサンジオール＝3/1(モル比)を原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量＝900

ETERNACOLL UM-90(1/1)：1,4-シクロヘキサンジメタノール / 1,6-ヘキサンジオール＝1/1(モル比)を原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量＝900

ETERNACOLL UM-90(1/3)：1,4-シクロヘキサンジメタノール / 1,6-ヘキサンジオール＝1/3(モル比)を原料とするポリカーボネートジオール、数平均分子量＝900

CHDM：シクロヘキサンジメタノール

リカピノールHB：新日本理化(株)製、2,2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、別名水添ビスフェノールA)

エポキシエステル70A：共栄化学(株)製、プロピレングリコールジグリシジルエーテルに2モルのアクリル酸が付加した化合物。

エポキシエステル 3 0 0 0 A : ビスフェノール A ジグリシジルエーテルに 2 モルのアクリル酸が付加した化合物。

ブレンマー G M L : グリセリンモノメタクリレート

エポキシエステル 8 0 M F A : グリセリンジグリシジルエーテルに 2 モルのアクリル酸が付加した化合物

I P D I : イソホロンジイソシアネート

D B T L : ジブチル錫ジラウレート

A O I : 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート (カレンズ A O I 、昭和電工社製)

H E A : ヒドロキシエチルアクリレート

10

M E K : メチルエチルケトン

【 0 0 7 0 】

(活性エネルギー線硬化性接着剤 1 ~ 2 7)

実施例 2 3 ~ 4 4 、比較例 6 ~ 1 0

上記合成により得られたウレタン樹脂 (D) 溶液、エポキシ樹脂 (E) 、活性エネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤およびその他の成分を表 6 ~ 8 に示す重量部に従って配合し、活性エネルギー線硬化性接着剤を得た。

【 0 0 7 1 】

【表 6】

表6

		実 施 例										
		23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ウレタン樹脂(D)	(D-1)溶液	200										
	(D-2)溶液		180									
	(D-3)溶液			200								
	(D-4)溶液				200							
	(D-5)溶液					195						
	(D-6)溶液						195					
	(D-7)溶液							195				
	(D-8)溶液								195			
	(D-9)溶液									200		
	(D-10)溶液										200	
	(D-11)溶液											180
	(D-12)溶液											
	(D-13)溶液											
	(D-14)溶液											
	(D-15)溶液											
	(D-16)溶液											
	(D-17)溶液											
	(D-18)溶液											
	(D-19)溶液											
	(D-20)溶液											
	(D-21)溶液											
	(D-22)溶液											
エポキシ樹脂(E)	エポコート1001	15		25	15	15	15	15	15	25	15	
	エポコート1002		20									15
	エポコート1009											
活性エネルギー線 硬化性化合物	IBXA					2	2					
	M210							2	2			
	M305	5		5								
	M315		5		5			3	3		5	
	ビームセット700					3	3			5		3
	ビスコート#230			5						5		10
光重合開始剤	イルガキュア184				3	3	3	3	3			2
	イルガキュア369											
	イルガキュア819	5	5	5	2	2	2	2	2	5	5	8
アジリジン	ケミタイトDZ-22E			5								
	ケミタイトPZ-33		3			2	2	2	2	5		
シランカップリング剤	S-510		5	5								
溶剤	酢酸エチル	195	222	270	195	198	198	198	198	270	195	222
硬化物のT _g (°C)		5	10	10	-6	-2	-10	-9	-6	3	7	10

【 0 0 7 2 】

【表 7】

表7

		実施例										
		34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ウレタン樹脂(D)	(D-1)溶液											
	(D-2)溶液											
	(D-3)溶液											
	(D-4)溶液											
	(D-5)溶液											
	(D-6)溶液											
	(D-7)溶液											
	(D-8)溶液											
	(D-9)溶液											
	(D-10)溶液											
	(D-11)溶液											
	(D-12)溶液	200										
	(D-13)溶液		200									
	(D-14)溶液			200								
	(D-15)溶液				200							
	(D-16)溶液					200						
	(D-17)溶液						200					
	(D-18)溶液							200				
	(D-19)溶液								200			
	(D-20)溶液									200		
	(D-21)溶液										200	
	(D-22)溶液											200
エポキシ樹脂(E)	エポコート1001	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	エポコート1002											
	エポコート1009											
活性エネルギー線硬化性化合物	IBXA	2	2									
	M210			3	3	3						
	M305	3	3									
	M315						5	5	5	5	5	5
	ビームセット700											
	ビスコート#230											
光重合開始剤	イルガキュア184	3	3	3	3	3						
	イルガキュア369											
	イルガキュア819	2	2	2	2	2	5	5	5	5	5	5
アジリジン	ケミタイトDZ-22E											
	ケミタイトPZ-33				2	2						
シランカップリング剤	S-510			2	2	2						
溶剤	酢酸エチル	195	195	195	198	198	195	195	195	195	195	195
硬化物のTg(°C)		1	-6	-10	-4	-2	-17	15	8	7	9	8

【 0 0 7 3 】

【表 8】

表8		比較例				
		6	7	8	9	10
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号		23	24	25	26	27
ウレタン樹脂(D)	(D-23)溶液	200				
	(D-24)溶液		200			
	(D-25)溶液			200		
	(D-26)溶液				180	
	(D-27)溶液					175
エポキシ樹脂(E)	エポコート1001					
	エポコート1002		10		20	15
	エポコート1009	20		10		
活性エネルギー線硬化性化合物	IBXA					
	M210			5		
	M305				5	
	M315		5			5
	ビームセット700			5		
	ビスコート#230		5			
光重合開始剤	イルガキュア184	5	5	5		
	イルガキュア369			5		
	イルガキュア819	5	2		5	5
アジリジン	ケミタイトDZ-22E					
	ケミタイトPZ-33				3	10
シランカップリング剤	S-510				5	5
溶剤	酢酸エチル	210	201	210	222	225
硬化物のT _g (°C)		-5	0	-16	-15	10

【0074】

表6～8中の各成分の詳細は以下の通りである。

エポコート828：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製） 数平均分子量370

エポコート1001：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製） 数平均分子量900

エポコート1002：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製） 数平均分子量1200

エポコート1009：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製） 数平均分子量3800

IBXA：イソボルニルアクリレート（大阪有機化学社製）

M-210：EO変性ビスフェノールAジアクリレート（東亜合成社製）

M305：ペンタエリスリトールトリアクリレート（東亜合成社製）

M315：イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート（東亜合成社製）

ビームセット700：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（荒川化学社製）

ビスコート#230：1,6-ヘキサンジオールジアクリレート（大阪有機化学社製）

イルガキュア184：1-ヒドロキシーシクロヘキシルフェニルケトン（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）

イルガキュア369：2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製）

イルガキュア819：ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド（チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）

ケミタイトDZ-22E：4,4-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニル

メタン（日本触媒社製）

ケミタイト P Z - 33 : 2 , 2 - ビスヒドロキシメチルブタノール - トリス[3 - (1 - アジリジニル)プロピオネート]（日本触媒社製）

S - 510 : 3 - グリシドキシプロピル)トリメトキシシラン（チッソ社製）

【0075】

表6～8に示す各接着剤の硬化物のガラス転移温度（ T_g ）は、以下のようにして求めた。

厚み約200 μ の接着剤硬化物シートを作成し、動的粘弾性測定装置DVA - 200（アイティー計測制御社製）を用いて測定し、 $\tan \delta$ のピーク値の温度をガラス転移温度とした。

10

なお、接着剤硬化物シートは、シリコン系離形層を有するポリエステルフィルムにブレードコーターにて接着剤を塗工し、溶剤を乾燥後に紫外線（120 Wメタルハライドランプ、UV - A領域の積算光量500 mJ / cm^2 ）を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を形成させ、ポリエステルフィルムを剥離することにより得た。

【0076】

（太陽電池用裏面保護シートの作成方法1～3）

作成方法1

シート状部材（S1）に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、他のシート状部材（S2）を重ねつつ、60℃に設定した2つのロール間を通過させ、積層後、他のシート状部材（S2）側から紫外線（120 Wメタルハライドランプ、UV - A領域の積算光量500 mJ / cm^2 ）を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を形成させ太陽電池用裏面保護シートを作成した。なお、接着剤層の量は8～10 $\text{g} / \text{平方メートル}$ とした。

20

【0077】

作成方法2

シート状部材（S1）に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面側から紫外線（120 W高圧水銀ランプ、UV - A領域の積算光量200 mJ / cm^2 ）を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を硬化させた後、他のシート状部材（S2）を重ねつつ、60℃に設定した2つのロール間を通過させ、積層後、太陽電池用裏面保護シートを作成した。なお、接着剤層の量は8～10 $\text{g} / \text{平方メートル}$ とした。

30

【0078】

作成方法3

シート状部材（S1）に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面側から紫外線（120 W高圧水銀ランプ、UV - A領域の積算光量200 mJ / cm^2 ）を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を硬化させた後、他のシート状部材（S2）を重ねつつ、60℃に設定した2つのロール間を通過させ、積層後、積層物を作成した。

次にこの積層物に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面側から紫外線（120 W高圧水銀ランプ、UV - A領域の積算光量200 mJ / cm^2 ）を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を硬化させた後、もう一つのシート状部材（S3）を重ねつつ、60℃に設定した2つのロール間を通過させ、積層後、太陽電池用裏面保護シートを作成した。なお、2つの接着剤層の量はいずれも8～10 $\text{g} / \text{平方メートル}$ とした。

40

【0079】

（実施例45～73、比較例11～22）

表9～13に示す活性エネルギー線硬化性接着剤と、太陽電池用裏面保護シートの作成方法、シート部材の組合せで、太陽電池用裏面保護シートを得た。後述する方法に従い、接着性、耐湿熱性、生産性、気泡の有無を評価した。結果を表9～13に示す。

【0080】

【表 9】

表9

			実施例45	実施例46	実施例47	実施例48	実施例49	実施例50	実施例51	実施例52	実施例53	実施例54
活性エネルギー線硬化性接着剤組成番号			1	1	1	1	1	1	1	1	2	3
太陽電池用裏面保護シートの作成方法			1	2	3	3	3	3	3	3	3	3
シート状部材	S1		PET(1)	PET(1)	PVF	PET(1)	PET(1)	蒸着PET	EVA	PET(1)	PET(1)	PET(1)
	S2		蒸着PET	AL(1)	PET(1)	蒸着PET	AL(2)	蒸着PET	PET(1)	AL(2)	AL(2)	AL(2)
	S3				PVF	黒色PET	KFC	PET(1)	AL(1)	白色PET	白色PET	白色PET
接着性	S1／S2間	接着力	2.3	2.5	2.8	2.7	2.5	2.5	6.3	2.4	5.2	5.3
		判定	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	◎
	S2／S3間	接着力			2.6	2.6	2.7	2.8	2.9	2.7	5.3	5
		判定			○	○	○	○	○	○	◎	◎
耐湿熱性 1000時間	S1／S2間	接着力	3.3	3.3	3.4	3.5	3.3	3.6	5.8	3.6	6.2	5.8
		判定	○	○	○	○	○	○	◎	○	◎	◎
	S2／S3間	接着力			3.5	3.4	3.3	3.5	3.6	3.8	5.8	5.5
		判定			○	○	○	○	○	○	◎	◎
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力	3.2	3.4	3.4	3.6	3.3	3.4	5.7	4	5.5	5.6
		判定	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
	S2／S3間	接着力			3.3	3.4	3.5	3.5	3.7	3.8	5.4	5.5
		判定			○	○	○	○	○	○	◎	◎
生産性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
気泡、浮きの有無			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【 0 0 8 1 】

【表 10】

表10

			実施例55	実施例56	実施例57	実施例58	実施例59	実施例60	実施例61	実施例62	実施例63	実施例64
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号			4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
太陽電池用裏面保護シートの作成方法			3	3	3	3	3	3	3	3	3	
シート状部材	S1		PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)
	S2		AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)
	S3		白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET
接着性	S1／S2間	接着力	2.9	4.6	5.5	6.2	5.6	6	2.5	2.8	2.4	2.8
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
	S2／S3間	接着力	3	4.5	5.4	5.8	5.9	5.8	2.2	2.6	2.6	2.6
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	○
耐湿熱性 1000時間	S1／S2間	接着力	3.8	5.3	5.2	5.2	5.8	4.2	3.8	4.2	4	4.1
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎
	S2／S3間	接着力	3.5	4.9	5.8	5.5	5.5	4.1	3.5	3.7	3.8	4.2
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力	3.2	5.2	4.8	5.3	5.3	4.5	3.5	3.8	4.2	3.9
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○
	S2／S3間	接着力	3.3	5	5	5.2	5.2	3.8	3.8	3.6	4	3.9
		判定	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	○
生産性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
気泡、浮きの有無			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

30

【 0 0 8 2 】

【表 1 1】

表 11

			実施例65	実施例66	実施例67	実施例68	実施例69	実施例70	実施例71	実施例72	実施例73
活性エネルギー線硬化性接着剤組成番号			14	15	16	17	18	19	20	21	22
太陽電池用裏面保護シートの作成方法			3	3	3	3	3	3	3	3	3
シート状部材	S1		PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)
	S2		AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)
	S3		白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET
接着性	S1／S2間	接着力	3	5.2	4.5	2.6	1.6	2.8	1.3	1.4	2.7
		判定	○	◎	◎	○	△	○	△	△	○
	S2／S3間	接着力	3.2	4.9	4.4	2.5	1.4	2.7	1.4	1.4	2.7
		判定	○	◎	◎	○	△	○	△	△	○
耐湿熱性 1000時間	S1／S2間	接着力	3.9	5.5	5.2	4.4	4.6	4.2	4.7	4.8	4.1
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	S2／S3間	接着力	3.7	5.2	5	4.2	4.7	4.3	4.7	4.9	4.3
		判定	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力	3.8	5.5	5.4	1.8	4.5	1.7	4.3	4.4	1.6
		判定	○	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	△
	S2／S3間	接着力	3.9	4.9	4.8	1.7	4.2	1.5	4.1	4.1	1.4
		判定	○	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	△
生産性			○	○	○	○	○	○	○	○	○
気泡、浮きの有無			○	○	○	○	○	○	○	○	○

10

【 0 0 8 3】

【表 1 2】

表 12

			比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17
活性エネルギー線硬化性接着剤組成番号			23	23	23	23	23	23	23
太陽電池用裏面保護シートの作成方法			1	2	3	3	3	3	3
シート状部材	S1		PET(1)	PET(1)	PVF	PET(1)	PET(1)	蒸着PET	EVA
	S2		蒸着PET	AL(1)	PET(1)	蒸着PET	AL(2)	蒸着PET	PET(1)
	S3				PVF	黒色PET	KFC	PET(1)	AL(1)
接着性	S1／S2間	接着力	2.8	3.1	2.8	2.7	2.5	2.5	6.3
		判定	○	○	○	○	○	○	◎
	S2／S3間	接着力			2.6	2.6	2.7	2.8	2.9
		判定			○	○	○	○	○
耐湿熱性 1000時間	S1／S2間	接着力	2.2	2.5	2.2	2.3	2.2	2.1	4.5
		判定	○	○	○	○	○	○	◎
	S2／S3間	接着力			2.4	2.2	2.5	2.3	2.2
		判定			○	○	○	○	○
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力	0.7	0.6	0.5	0.6	0.6	0.4	0.8
		判定	×	×	×	×	×	×	×
	S2／S3間	接着力			0.4	0.5	0.5	0.4	0.4
		判定			×	×	×	×	×
生産性			○	○	○	○	○	○	○
気泡、浮きの有無			○	○	○	○	○	○	○

20

30

【 0 0 8 4】

【表 13】

表13

			比較例18	比較例19	比較例20	比較例21	比較例22
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号			23	24	25	26	27
太陽電池用裏面保護シートの作成方法			3	3	3	3	3
シート状部材	S1		PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)
	S2		AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)
	S3		白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET
接着性	S1／S2間	接着力	3	3.1	3.8	6.2	4.5
		判定	○	○	○	○	○
	S2／S3間	接着力	3.3	3	4.1	5.9	4.7
		判定	○	○	○	○	○
耐湿熱性 1000時間	S1／S2間	接着力	2.4	2.7	1.5	1.2	4.5
		判定	○	○	△	△	○
	S2／S3間	接着力	2.3	2.6	1.4	1.2	4.7
		判定	○	○	△	△	○
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力	0.6	0.5	0.2	0.1	0.4
		判定	×	×	×	×	×
	S2／S3間	接着力	0.6	0.6	0.3	0.1	0.5
		判定	×	×	×	×	×
生産性			○	○	○	○	○
気泡、浮きの有無			○	○	○	○	○

【0085】

表9～13中のシート部材（S1～S3）の略語の意味は以下の通りである。

- ・PET(1)：無色透明のポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ188μm）
- ・蒸着PET：ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12μm）の片面に、珪素酸化物とフッ化マグネシウムの比率（モル%）が90/10の混合物を500の厚さに蒸着したフィルム。
- ・AL(1)：アルミニウム箔（厚さ30μm）の片面に10μmの耐候性樹脂層*を設けたもの。

耐候性樹脂層*：オブリガートPS2012（白） 主剤：硬化剤（13：1）（AGCコーテック社製）

- ・AL(2)：アルミニウム箔（厚さ30μm）。
 - ・白色PET：白色ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50μm）
 - ・黒PET：黒色ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ50μm）
 - ・PVF：デュポン社製ポリフッ化ビニルフィルム「テドラー」（厚さ38μm）
 - ・KFC：クレハエクステック社製多層フィルム「FT-50Y」（厚さ50μm）
- ・EVA：エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂フィルム（厚さ100μm）

【0086】

表9～13中の各評価方法、評価基準は以下の通りである。

(1) 接着性

太陽電池用裏面保護シートを200mm×15mmの大きさに切断し、ASTM D1876-61の試験法に準じ、引張り試験機を用いて荷重速度300mm/分でT型剥離試験を行った。各シート状部材間の剥離強度（N/15mm巾）を5個の試験片の平均値で示した。

- ・・・4N以上
- ・・・2N以上～4N未満
- ・・・1N以上～2N未満
- ×・・・1N未満

【0087】

(2) 耐湿熱性

10

20

30

40

50

太陽電池用裏面保護シートを 85%RH 雰囲気下に 1000 および 2000 時間保存した。保存した太陽電池用裏面保護シートを 200mm × 15mm の大きさに切断し、ASTM D1876-61 の試験法に準じ、引張り試験機を用いて荷重速度 300mm/分 で T 型剥離試験を行った。各シート状部材間の剥離強度 (N/15mm 巾) を 5 個の試験片の平均値で示した。

- ・・・ 4N 以上
- ・・・ 2N 以上 ~ 4N 未満
- ・・・ 1N 以上 ~ 2N 未満
- × ・・・ 1N 未満

【0088】

10

(3) 生産性

50cm 巾、500m 長の太陽電池用裏面保護シートのロール状物を作成し、巻芯を天地方向にした状態に立て、外周をつかみ持ち上げた。

・・・ 接着したシート内にズレが生じることはなく、ロールの形状も維持できた。

× ・・・ 接着したシート内にズレが生じ、ロールの形状も維持できなかった。

【0089】

(4) 気泡、浮きの有無

50cm 巾、500m 長の太陽電池用裏面保護シートのロール状物を作成し、巻芯を天地方向にした状態に立て、60%RH の環境に 1 週間保存した。

透明なシート状部材を通して接着剤層の状態を観察したり、シート状部材の浮きの有無を観察したりした。

20

・・・ 異常なし

・・・ 小さな気泡発生又は小さな浮きが発生。

× ・・・ 大きな気泡発生又は大きな浮きが発生。

【0090】

表 7 ~ 10 に示されるように、カーボネート構造と脂環構造とを有するジオール成分 (A) と、(メタ)アクリロイル基を有し、水酸基を 2 個以上有するポリオール成分 (B) とポリイソシアネート成分 (C) とを反応させてなる、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂 (D) のうち、ガラス転移温度が -60 ~ -10℃ のウレタン樹脂 (D)、エポキシ樹脂 (E) を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤は、太陽電池用裏面保護シートの製造に好適に使用できる。即ち、前記接着剤を使用し、少なくとも 2 つ以上のシート部材を積層させることにより、シート状部材間の接着力、耐湿熱性に優れ、さらに歩留まりがよく、エージングを不要にすることで生産性に優れ、接着剤層中の気泡発生による外觀不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを得ることができる。

30

なお、表 1 における実施例 5、表 3 における実施例 15、16、表 6 における実施例 27、表 7 における実施例 37、38、表 10 における実施例 56、表 11 における実施例 66、67 はそれぞれ参考例を意味する。

【産業上の利用可能性】

【0091】

40

本発明の (メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂 (D) を含有する組成物を硬化させてなる硬化物は、プラスチックフィルムや金属フィルムなどの各種基材への接着性に優れること、また高温多湿の条件下において劣化が生じにくい。そこで、前記組成物は、太陽電池用裏面保護シート製造用に好適に用いられることはもちろん、その他の分野、例えば、プラスチックレンズやプリズム、光ファイバーなどの光学部材、フレキシブルプリント配線板用ソルダーレジスト、多層プリント配線板用層間絶縁膜などの電気・電子部材、紙やプラスチックフィルム等のコーティング剤、食品パッケージ用の接着剤などとしても幅広く用いることができる。

フロントページの続き

審査官 久保田 英樹

(56)参考文献 特開平03-273017(JP,A)
特開2003-213121(JP,A)
特開2008-189834(JP,A)
特開2008-127475(JP,A)
特開2009-001596(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 18/00 - 18/87
C09J 4/00 - 201/10
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)