(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
2012 年 5 月 3 日(03.05.2012)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/057293 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 27/00 (2006.01) *C08L 25/04* (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01) *C08L 71/12* (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C08K 5/521 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/074872

(22) 国際出願日: 2011 年 10 月 27 日(27.10.2011)

(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 2010-242629 2010 年 10 月 28 日(28.10.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱樹脂株式会社 (MITSUBISHI PLASTICS, INC.) [JP/JP]; 〒1030021 東京都中央区日本橋本石町一丁目２番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 平　夏樹 (HIRA, Natsuki) [JP/JP]; 〒4530862 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池２番地　三菱樹脂株式会社　産業フィルム開発センター内 Aichi (JP). 落合　達哉 (OCHIAI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒4530862 愛知県名古屋市中村区岩塚町大池２番地　三菱樹脂株式会社　産業フィルム開発センター内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 大谷　保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目２５番２号 ブリヂストン虎ノ門ビル６階　特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

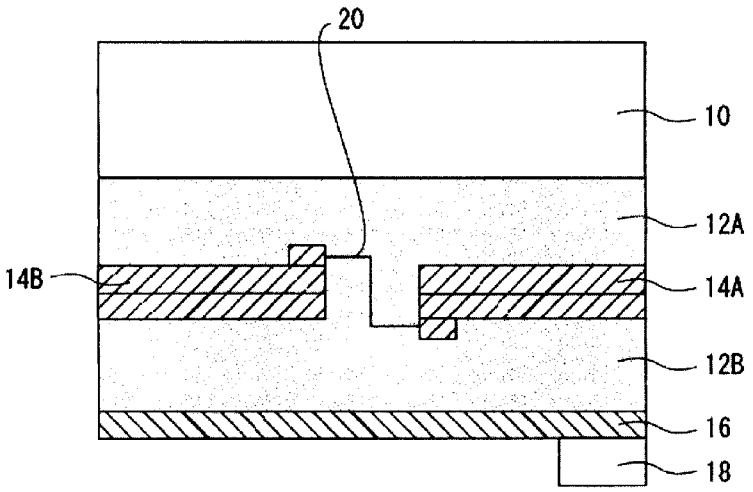
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[続葉有]

(54) **Title**: POLYPHENYLENE-ETHER LAYERED FILM, SOLAR-CELL SHEET, AND SOLAR-CELL MODULE

(54) 発明の名称 : ポリフェニレンエーテル系積層フィルム、太陽電池用シート及び太陽電池モジュール

[図1]



(57) **Abstract**: A layered film that has, at least, an intermediate layer and surface layers on both sides thereof. Said intermediate layer comprises a resin composition (A) that contains polyphenylene ether and also contains a pigment and/or a flame retardant. Each of the surface layers provided on both sides of the intermediate layer comprises a resin composition (B) that contains polyphenylene ether and contains virtually no pigments or flame retardants.

(57) 要約:　少なくとも中間層と、その両側に表層を有する積層フィルムであって、前記中間層が、ポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び／又は難燃剤を含む樹脂組成物Ａから構成されると共に、その両側に設けられる表層が、いずれもポリフェニレンエーテルを含み、顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まない樹脂組成物Ｂから構成されてなるポリフェニレンエーテル系積層フィルムである。

WO 2012/057293 A1

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ：

ポリフェニレンエーテル系積層フィルム、太陽電池用シート及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、少なくとも中間層とその両側に表層を有する積層構成のポリフェニレンエーテル系積層フィルム、それを用いてなる、太陽電池モジュールの保護のために用いられる太陽電池用シート（太陽電池用積層シートを含む）及びこれを具備する太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化等の環境問題に対する意識が高まる中、特に太陽光発電については、そのクリーン性や無公害性という点から期待が高まっている。太陽電池は太陽光のエネルギーを直接電気に換える太陽光発電システムの中心部を構成するものである。その構造としては一般的に、複数枚の太陽電池素子（セル）を直列、並列に配線し、セルを保護するために種々パッケージングが行われ、ユニット化されている。このパッケージに組み込まれたユニットを太陽電池モジュールと呼び、一般的に太陽光が当たる面を透明基材（ガラス／透光性太陽電池シート；フロントシート）で覆い、熱可塑性プラスチック（例えば、エチレン－酢酸ビニル共重合体）からなる充填材（封止樹脂層）で間隙を埋め、裏面を裏面封止用シート（バックシート）で保護された構成になっている。

[0003] これらの太陽電池モジュールは主に屋外で使用されるため、その構成や材質構造等に種々の特性が必要とされる。上記バックシートおいても、屋外での使用を考慮して十分な耐久性、難燃性、寸法安定性、高い機械強度等が要求される。また、クリーン性や無公害性という点からは環境負荷を低減させることも求められている。さらに、封止樹脂層やジャンクションボックスとの密着性も重要な要求特性として挙げられる。特に、封止樹脂層中の発電素

子を有効に保護するためには、当該封止樹脂層との密着性が非常に重要となる。

[0004] 一方、ポリフェニレンエーテルは、耐熱性、難燃性、寸法安定性、非吸湿性、電気特性等に優れたエンジニアリングプラスチックスとして知られているが、成形性に難があり、これを改善するために加工性の優れたポリスチレンとのブレンドがなされている。しかしながら、ポリスチレンをブレンドすることにより、ポリフェニレンエーテルの難燃性が低下するのは免れず、したがって、この系には通常難燃剤が配合されている。しかし、このポリフェニレンエーテルは製膜する際、特に顔料や難燃剤を加えるとメヤニ・ブツが発生しやすく、フィルムの外観が悪くなるという問題を有していた。

特許文献１には、ポリフェニレンエーテル製膜時のメヤニ・ブツや、ロール汚染について開示されているが、この場合、厚みが大きい（０．３ｍｍ）単層シートの製膜であって、厚みの小さな２種３層積層シートの製膜については、なんら言及されていない。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００１－２３４０５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、このような状況下になされたもので、第１の目的は、耐熱性、難燃性、寸法安定性、非吸湿性、電気特性などに優れたポリフェニレンエーテルを主成分として用いてなる、少なくとも中間層と、その両側に表層を有し、製膜性が良好であって、製膜する際に、表層部のメヤニ・ブツの発生を防止することができ、ロールを汚さず、ロングランの製造が可能な、耐久性、難燃性、寸法安定性及び二次加工性などの良好なポリフェニレンエーテル系積層フィルムを提供することにあり、第２の目的は、前記積層フィルムを用いてなる、太陽電池モジュールの保護のために用いられる太陽電池用シー

トを提供することにある。さらに第３の目的は、前記太陽電池用シートを具備する太陽電池用モジュールを提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記の知見を得た。

前記中間層が、ポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び／又は難燃剤を含む樹脂組成物Ａから構成されると共に、その両側に設けられる表層が、いずれもポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まない樹脂組成物Ｂから構成されてなるポリフェニレンエーテル系積層フィルムにより、第１の目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は下記の通りである。

[0008] ［１］ 少なくとも中間層と、その両側に表層を有する積層フィルムであって、前記中間層が、ポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び／又は難燃剤を含む樹脂組成物Ａから構成されると共に、その両側に設けられる表層が、いずれもポリフェニレンエーテルをを含み、顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まない樹脂組成物Ｂから構成されてなるポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［２］ 樹脂組成物Ａ及び／又は樹脂組成物Ｂがスチレン系樹脂を含有してなる［１］に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［３］ 樹脂組成物Ａ及び樹脂組成物Ｂにおける、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の含有割合が、それぞれ質量比で９９：１～６０：４０である［２］に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［４］ 前記顔料が、白色顔料及び／又は黒色顔料である［１］～［３］のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［５］ 前記難燃剤が、リン系難燃剤である［１］～［４］のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［６］ 前記積層フィルムの厚みが、１０～５００μｍである［１］～［５］のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［７］　前記表層／中間層／表層の厚み比が０．０１～２／９．９８～６／０．０１～２である［５］に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

［８］　［１］～［７］のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルムを用いてなる太陽電池用シート。

［９］　［８］に記載の太陽電池用シートにさらにガスバリア層を積層してなる太陽電池用シート。

［１０］　［８］又は［９］に記載の太陽電池用シートと封止樹脂層とを積層一体化してなる太陽電池用シート。

［１１］　［８］～［１０］のいずれかに記載の太陽電池用シートが設けられてなる太陽電池モジュール。

［１２］　前記太陽電池用シートが、バックシートとして用いられる［１１］に記載の太陽電池モジュール。

発明の効果

［0009］　本発明によれば、耐熱性、難燃性、寸法安定性、非吸湿性、電気特性などに優れたポリフェニレンエーテルを主成分として用いてなる、少なくとも中間層と、その両側に表層を有し、製膜性が良好である上、製膜する際に、表層部のメヤニ・ブツの発生を防止することができ、ロールを汚さず、ロングランの製造が可能な、耐久性、難燃性、寸法安定性及び二次加工性などの良好なポリフェニレンエーテル系積層フィルム、それを用いてなる太陽電池モジュールの保護のために用いられる太陽電池用シート及び前記太陽電池用シートを具備してなる太陽電池モジュールを提供することができる。

さらに、前記の太陽電池用シートにガスバリア層を積層してなる太陽電池用シート及び前記の太陽電池用シートと封止樹脂層とを積層一体化してなる太陽電池用シートを提供することができる。

図面の簡単な説明

［0010］［図1]本発明の太陽電池モジュールの一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] まず、本明細書において、一般的に「フィルム」とは、長さ及び幅に比べて厚みが極めて小さく、最大厚みが任意に限定されている薄い平らな製品で、通常、ロールの形で供給されるものをいい（ＪＩＳ　Ｋ６９００）、一般的に「シート」とは、ＪＩＳにおける定義上、薄く、その厚みが長さと幅のわりには小さく平らな製品をいう。しかし、シートとフィルムの境界は定かでなく、本発明において文言上両者を区別する必要がないので、本発明においては、「フィルム」と称する場合でも「シート」を含むものとし、「シート」と称する場合でも「フィルム」を含むものとする。

[0012] ［１］ポリフェニレンエーテル系積層フィルム

本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルム（以下、単に「積層フィルム」と称することがある）は、少なくとも中間層と、その両側に表層を有する積層フィルムであって、前記中間層が、ポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び／又は難燃剤を含む樹脂組成物Ａから構成されると共に、その両側に設けられる表層が、いずれもポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まない樹脂組成物Ｂから構成されてなることを特徴とする。

すなわち、本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムは、少なくとも２種３層の積層フィルムである。

[0013] ［中間層］

本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムにおける中間層は、ポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び／又は難燃剤を含む樹脂組成物Ａから構成される。

[0014] （ポリフェニレンエーテル）

本発明においては、中間層を構成する樹脂組成物Ａの主成分としてポリフェニレンエーテルが用いられる。

ここで「主成分」とは、前記樹脂組成物Ａのうち最大の割合を占めることを表し、下限値は特に決められないが、ポリフェニレンエーテルが５０質量％以上であることが好ましく、６５質量％以上であることがより好ましく、

８０質量％以上であることがさらに好ましい。この範囲であれば、耐久性、難燃性、寸法安定性及び高い機械強度、封止樹脂層等との高い密着性を達成することができる。

[0015] ポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジエチル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２－メチル－６－エチル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２－メチル－６－プロピル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジプロピル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２－エチル－６－プロピル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジメトキシ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジクロロメチル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジブロモメチル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジフェニル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジトリル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジクロロ－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，６－ジベンジル－１，４－フェニレン）エーテル、ポリ（２，５－ジメチル－１，４－フェニレン）エーテル等が挙げられる。中でも、ポリ（２，６－ジメチル－１，４－フェニレン）エーテルが好適に使用される。

[0016] また、ポリフェニレンエーテルに、スチレン系化合物がグラフトした共重合体であってもよい。スチレン系化合物がグラフト化したポリフェニレンエーテルとしては、上記ポリフェニレンエーテルにスチレン系化合物として、たとえば、スチレン、α－メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレンなどをグラフト重合して得られる共重合体が挙げられる。

[0017] さらに、ポリフェニレンエーテルは、極性基を有する変性剤により変性されていてもかまわない。極性基としては、例えば、酸ハライド、カルボニル基、酸無水物、酸アミド、カルボン酸エステル、酸アジド、スルフォン基、ニトリル基、シアノ基、イソシアン酸エステル、アミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基、オキサゾリン基、チオール基などが挙げられる。

[0018] 本発明の積層フィルムにおいて、中間層及び後述の表層に使用するポリフ

ェニレンエーテルは、３０℃のクロロホルム中で測定した粘度から求めた極限粘度の下限値が０．２ｄｌ／ｇ以上であることが好ましく、０．３ｄｌ／ｇ以上がより好ましく、０．４ｄｌ／ｇ以上であることがさらに好ましい。極限粘度の値がこの範囲であれば、耐熱性、難燃性、機械強度に劣るなどの不具合を生じがたい。また、上限値は０．８ｄｌ／ｇ以下であることが好ましく、０．７ｄｌ／ｇ以下がより好ましく、０．６ｄｌ／ｇ以下がさらに好ましい。極限粘度の値がこの範囲であれば、剪断粘度が高くなりすぎ生産性に劣る等の不具合を生じがたい。

また、成形性を改良するなどの目的で、異なる極限粘度を持つポリフェニレンエーテルを組み合わせて用いても構わない。

[0019] 商業的に入手可能なポリフェニレンエーテルとしては、ＳＡＢＩＣイノベーションプラスチックス社より商品名「ＰＰＯ６４６」「ＰＰＯ６４０」「ＰＰＯ６３０」として、旭化成ケミカルズ社より商品名「Ｓ２０１Ａ」「Ｓ２０２」として、それぞれ販売されており入手可能である。

[0020] 本発明の積層フィルムにおいては、中間層となる樹脂組成物Ａ及び／又は後述の表層となる樹脂組成物Ｂに、前述のポリフェニレンエーテルに、押出成形性や耐衝撃性、難燃性、接着性等の物性を向上させる目的で、スチレン系樹脂を配合することが好ましい。

（スチレン系樹脂）

このスチレン系樹脂の例としては、ＧＰＰＳ（汎用ポリスチレン）、ＨＩＰＳ（耐衝撃性ポリスチレン）、ＡＢＳ（アクリロニトリルーブタジエンースチレン）、ＳＥＢＳ（水素添加スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体）、ＳＢＳ（スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体）、ＳＥＰＳ（水素添加スチレンーイソプレンースチレンブロック共重合体などが挙げられる。

これらのスチレン系樹脂は一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。樹脂組成物Ａにおけるポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の含有割合は、それぞれ質量比で９９：１～６０：４０であるこ

とが好ましい。すなわち、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の合計量に対するスチレン系樹脂の配合量の下限は、好ましくは１質量％以上であり、より好ましくは３質量％以上、さらに好ましくは５質量％以上である。この範囲で配合することにより成形性を向上させることができ、また耐衝撃性を向上させることができる。また、上限は、好ましくは４０質量％以下であり、より好ましくは３０質量％以下、さらに好ましくは２５質量％以下、よりさらに好ましくは２０質量％以下である。この範囲の配合であれば難燃性や耐熱性が低下しすぎるということがない。

[0021] （任意樹脂成分）

本発明の積層フィルムにおいては、中間層及び後述の表層における前述のポリフェニレンエーテルに、押出成形性や耐衝撃性、耐熱性、難燃性、接着性などの物性を向上させる目的で、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じ、他の樹脂成分を適宜配合することができる。

[0022] 他の樹脂成分としては、例えばエチレン／プロピレン共重合体、エチレン／１－ブテン共重合体、エチレン／プロピレン／非共役ジエン共重合体、エチレン／アクリル酸エチル共重合体、エチレン／メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン／酢酸ビニル／メタクリル酸グリシジル共重合体及びエチレン／プロピレン－ｇ－無水マレイン酸共重合体等のエチレン系樹脂、ポリエステルポリエーテルエラストマー、ポリエステルポリエステルエラストマー等のポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂などが挙げられる。これらは一種を単独で配合してもよく、二種以上を組み合わせて配合してもよい。

[0023] 本発明の積層フィルムにおいて、中間層を構成する樹脂組成物Ａは、着色用の顔料及び／又は難燃剤を含有する。

（顔料）

着色用顔料としては、白色顔料、黒色顔料等が好ましく挙げられる。白色顔料としては、特に限定されるものではないが、例えば炭酸カルシウム、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化亜鉛、炭酸鉛、硫酸バリ

ウム、塩基性炭酸鉛、塩基性硫酸鉛、塩基性けい酸鉛、亜鉛華、硫化亜鉛、リトポンなどを使用することができる。酸化チタンとしては、ルチル型の方がアナターゼ型よりも光線を長時間積層フィルムに照射した後の黄変が少なく、色差の変化を抑制するのに適していることから好ましい。

上記白色顔料の中でも、安定性、非重金属化合物の点から、ルチル型酸化チタン、硫酸バリウム、炭酸カルシウムおよび二酸化珪素からなる群から選ばれる少なくとも１種類の無機微粒子が好ましく、硫酸バリウム、ルチル型酸化チタンがより好ましく、硫酸バリウムが更に好ましい。

[0024] 硫酸バリウムは、物理的にも化学的にも安定であり、可視光線のほぼ全領域にわたって９９％以上の反射率を示す良好な白色素材であり、白色の基準として用いられる物質である。また、着色化性、隠蔽性の高い材質であり、効率的に白色化が行われ、太陽電池用バックシートとして光線反射性効果が高い。

[0025] また、黒色顔料としては、特に限定されるものではないが、カーボンブラック、黒色酸化鉄などが用いられ、中でも、長期安定性などの観点からカーボンブラックが好ましく用いられる。その他の色（青色、赤色、黄色など）を発現させるためには、染料や顔料を添加させることが挙げられるが、長期安定性の観点から顔料の添加のほうが好ましい。この着色用顔料は、樹脂組成物Ａ中に、通常０．１～１０質量％、好ましくは１～６質量％、より好ましくは２～４質量％になるように配合される。

[0026] （難燃剤）

ポリフェニレンエーテルは単位骨格中に芳香族環と酸素原子を有しているため、燃焼時に炭化層を形成させやすく、また、活性水素の存在によりラジカル捕捉能を有し、分子鎖の切断を抑制しやすいという特徴から、溶融樹脂の滴下（ドリップ）を発生させることなく難燃性に優れた樹脂である。

本発明の積層フィルムにおいては、中間層に、臭化ビフェニルエーテル等のハロゲン系難燃剤、水酸化マグネシウム等の金属水酸化物難燃剤、窒素系化合物、アンチモン系化合物等の無機系難燃剤等を添加することで、さらに

難燃性の向上が可能であるが、環境負荷や、難燃性の付与、機械強度の確保などの観点から下記のようなリン系難燃剤を添加することが好ましい。

[0027] リン系難燃剤としては、トリフェニルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリエチルホスフェート、クレジルフェニルホスフェート、キシレニルホスフェート、レゾルシノールビス(ジフェニル)ホスフェート、２－エチルヘキシルジフェニルホスフェート、ジメチルメチルホスフェート、トリアリルホスフェートなどのリン酸エステル系難燃剤、芳香族縮合リン酸エステル等の縮合リン酸エステル系難燃剤、ホスホニトリル酸フェニルエステル等のホスファゼン化合物、赤リン等が好ましく使用される。これらは樹脂組成物Ａ中に３０質量％以下で添加されることが好ましく、より好ましくは２０質量％以下であり、さらに好ましくは１５質量％以下である。この範囲であれば、難燃剤を添加することによって耐熱性が低下しすぎることや、溶融加工中に揮発ガスとして環境を汚染することがなく好適である。また、添加部数の下限値としては０．１質量％以上であり、好ましくは１．０質量％以上であり、さらに好ましくは３．０質量％以上である。この範囲であれば、難燃性を向上させる効果が得られるため好適である。

[0028] 後述するように、本発明の積層フィルムは、２種３層多層Ｔダイを用いて押出成形することにより製造することができるが、この場合、比較的高温（２２０℃～３００℃）で押出成形をすることから、添加する成分にも耐熱性が要求される場合がある。耐熱性の指標としては熱重量分析による重量減少温度が挙げられる。上述したリン系難燃剤については、不活性ガス雰囲気下、昇温速度１０℃／分で常温から４００℃まで加熱した時の５％重量減少温度が、好ましくは１５０℃以上であり、さらに好ましくは２００℃以上であり、より好ましくは２５０℃以上であり、特に好ましくは２７５℃以上である。上記範囲であれば、成形加工中にリン系難燃剤が揮発して作業環境を悪化させたり、成形後のシートの難燃性を低下させたり、押出成形中に基材と反応を促進させシート外観を悪化させるなどの不具合を生じがたい。また、上限値は特に制限がなく、押出成形温度以上であれば好ましい。

[0029]（任意成分）

本発明の積層フィルムの中間層を構成する樹脂組成物Ａには、前述した着色用顔料及び／又は難燃剤以外は、本発明の効果が損なわれない範囲で、必要に応じ、例えば、耐熱性や機械強度の向上ため、カーボンフィラー、ガラスフィラー、タルク、マイカ等の無機充填材、押出成形性向上のため、熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤（オイル、低分子量ポリエチレン、エポキシ化大豆油、ポリエチレングリコール、脂肪酸エステル類等）、難燃性向上のため、難燃助剤、耐久性改良のため、耐候（光）性改良剤、造核剤などを添加してもかまわない。

[0030] 上述の中間層を構成する樹脂組成物Ａは、ポリフェニレンエーテルに上述の各成分を加えて形成されるが、あらかじめ混合されている市販品を購入して使用しても構わない。

商業的に入手可能なポリフェニレンエーテル系樹脂組成物としては、ＳＡＢＩＣイノベーションプラスチックス社より商品名「ノリルＰＸ９４０６」「ノリルＬＴＡ１３５０」「ノリルＮ３００」として、旭化成ケミカルズ社より商品名「ザイロン５４０Ｚ」「ザイロン６４０Ｚ」「ザイロン７４０Ｚ」として、三菱エンジニアリングプラスチックス社より「ユピエースＬＮ９１」「ユピエースＡＮ７０」「ユピエースＡＨ９０」「ユピエースＴＸ９０３Ｂ」「レマロイＢＸ５２８－Ａ３」として、それぞれ販売されており入手可能である。

[0031]［表層］

本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムにおいては、前述した中間層の両側に、それぞれ表層が設けられる。

この表層は、いずれもポリフェニレンエーテルを含み、顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まない樹脂組成物Ｂから構成されている。既述のとおり、樹脂組成物Ｂにはスチレン系樹脂を配合してもよい。

前記ポリフェニレンエーテル及びスチレン系樹脂の種類や、その配合割合については、前述した中間層の説明において示した通りである。

また、前述した中間層の場合と同様に、ポリフェニレンエーテルに、押出成形性や耐衝撃性、耐熱性、難燃性、接着性などの物性を向上させる目的で、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じ、他の樹脂成分を適宜配合することができる。この他の樹脂成分については、前述の中間層の説明において示した通りである。

[0032] 当該表層が、顔料及び／又は難燃剤を含有する場合、本発明の積層フィルムを製膜するに際し、表層部にメヤニ・ブツが発生しやすく、フィルムの外観が悪くなると共に、ロールの汚れによるロングランの製膜が不可能となりやすい。また、得られる積層フィルムの二次加工性も悪くなる。

なお、本発明において、表層を構成する樹脂組成物Ｂが、顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まないということは、樹脂組成物Ｂ中の顔料の含有量及び難燃剤の含有量が、それぞれ０．１質量％以下であることを指す。前記顔料及び難燃剤については、前述した中間層の説明において示した通りである。

[0033] 当該表層を構成する樹脂組成物Ｂは、酸化防止剤を含有することができる。なお、前述したように、中間層を構成する樹脂組成物Ａも、酸化防止剤を含有することができる。

酸化防止剤としては、種々の市販品が適用でき、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、ホスファイト系など各種タイプのものを挙げることができる。モノフェノール系としては、例えば、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－ｐ－クレゾール、ブチル化ヒドロキシアニゾール、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－エチルフェノールなどを挙げることができる。ビスフェノール系としては、２，２’－メチレン－ビス－（４－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、２，２’－メチレン－ビス－（４－エチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－チオビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、４，４’－ブチリデン－ビス－（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェノール）、３，９－ビス〔｛１，１－ジメチル－２－｛β－（３－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒド

ロキシー５－メチルフェニル）プロピオニルオキシ｝エチル｝２，４，９，１０－テトラオキサスピロ〔５，５－ウンデカンなどを挙げることができる。

[0034] 高分子フェノール系としては、１，１，３－トリス－（２－メチル－４－ヒドロキシー５－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブタン、１，３，５－トリメチル－２，４，６－トリス（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ビドロキシベンジル）ベンゼン、テトラキス－｛メチレン－３－（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキスフェニル）プロピオネート｝メタン、ビス｛（３，３’－ビス－４’－ヒドロキシー３’－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ブチリックアシッド｝グルコールエステル、１，３，５－トリス（３’，５’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４’－ヒドロキシベンジル）－ｓ－トリアジン－２，４，６－（１Ｈ，３Ｈ，５Ｈ）トリオン、２－｛１－（２－ヒドロキシー３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェニル）エチル｝－４，６－ジ－ｔｅｒｔ－ペンチルフェニルアクリレート、トリフェノール（ビタミンＥ）などを挙げることができる。

[0035] 硫黄系としては、ジラウリルチオジプロピオネート、ジミリスチルチオジプロピオネート、ジステアリルチオプロピオネートなどを挙げることができる。

[0036] ホスファイト系としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、４，４’－ブチリデン－ビス（３－メチル－６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル－ジ－トリデシル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（オクタデシルホスファイト）、トリス（モノ及び／又はジ）フェニルホスファイト、ジイソデシルペンタエリスリトールジホスファイト、９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナスレン－１０－オキサイド、１０－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシベンジル）－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンスレン－１０－オキサイド、１０－デシロキシ－９，１０－ジヒドロ－９－オキサ－１０－ホスファフェナンス

レン、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，４－ジーｔｅｒｔ－ブチルフェニル）ホスファイト、サイクリックネオペンタンテトライルビス（２，６－ジーｔｅｒｔ－メチルフェニル）ホスファイト、２，２－メチレンビス（４，６－ｔｅｒｔ－ブチルフェニル）オクチルホスファイトなどを挙げることができる。本発明においては、酸化防止剤の効果、熱安定性、経済性などからフェノール系及びホスファイト系の酸化防止剤が好ましく用いられ、両者を組み合わせて用いることが、添加量に対する酸化防止剤としての効果を高めることができるためさらに好ましい。該酸化防止剤の添加量は、樹脂組成物Ａ又は樹脂組成物Ｂ１００質量％に対し、通常０．１質量％以上、好ましくは０．２質量％以上であり、かつ、１質量％以下、好ましくは０．５質量％以下の範囲で添加することが好ましい。

[0037] 本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムは、難燃性や経済性等の観点から、厚みが１０～５００μｍであることが好ましく、２０～２００μｍであることがより好ましい。

また、前述した表層／中間層／表層の厚み比は、中間層でフィルム性能の本質を担いながら、かつフィルム性能の本質を損なわずに成形性を向上させるというバランスの観点から、０．０１～２／９．９８～６／０．０１～２であることが好ましく、０．１～２／９．９～６／０．１～２であることがより好ましく、０．１５～２／９．７～６／０．１５～２であることがさらに好ましく、０．５～１／９～８／０．５～１であることが特に好ましい。

[0038] 本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムは、例えば２種３層多層Ｔダイを具備した押出機を用い、バレル温度２２０～３００℃に、口金温度を２９０℃に設定し押出し成形することにより、製造することができる。

具体的には、窒素パージを実施しながら、原料（樹脂組成物Ａ、樹脂組成物Ｂ）を投入し、溶融した原料をＴダイ口金より押出し、キャストロールで冷却固化し、該キャストロールの速度を調整することで、所定の厚みを有する２種３層構成のポリフェニレンエーテル系積層フィルムを製造する。

[0039] ［２］太陽電池用シート

次に、本発明の太陽電池用シートについて説明する。本発明の太陽電池用シートとしては、第１～第３の太陽電池用シートが挙げられる。

［第１の太陽電池用シート］

第１の太陽電池用シートは、前述した本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムを用いてなる、２種３層構成の太陽電池用シートである。

第１の太陽電池用シートは、太陽電池モジュールを構成するために用いられるシートであり、特に表面または裏面封止シート（フロントシートまたはバックシート）や、基板シートなどが挙げられ、特にバックシートとして好適に使用できる太陽電池用シートである。

なお、第１の太陽電池用シートに追加して、易接着層、光反射性着色層、ハードコート層などを表面に設けても構わない。

[0040] 次に、第２の太陽電池用シートについて説明する。

［第２の太陽電池用シート］

第２の太陽電池用シートは、前述した第１の太陽電池用シートに、さらにガスバリア層を積層してなる太陽電池用シートである。

[0041] （ガスバリア層）

第２の太陽電池用シートにおけるガスバリア層としては、無機薄膜層を含む層構成のものが好適に使用できる。また、ガスバリア層として、アルミ箔等の金属薄膜や、熱可塑性高分子を使用することも可能で、通常の包装材料に使用しうる材料であれば特に制限なく用いることができる。

具体的には、エチレン、プロピレン、ブテン等の単独重合体または共重合体などのポリオレフィン、環状ポリオレフィン等の非晶質ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン－２，６－ナフタレート等のポリエステル、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２、共重合ナイロン等のポリアミド、エチレン－酢酸ビニル共重合体部分加水分解物（部分けん化物、ＥＶＯＨ）、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリカーボネート、ポリビニルブチラール、ポリアリレート、アクリレート樹脂などが挙げられる。こ

れらの中では、フィルム物性の点から、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィンが好ましい。なかでも、フィルム強度の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートがより好ましい。更には、耐候性、耐加水分解性の点で、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

[0042] 無機薄膜層を構成する無機物質としては、珪素、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛、錫、ニッケル、チタン、水素化炭素等、あるいはこれらの酸化物、炭化物、窒化物またはそれらの混合物が挙げられる。好ましくは酸化珪素、酸化アルミニウム、水素化炭素を主体としたダイアモンドライクカーボンである。特に、酸化珪素、窒化珪素、酸化窒化珪素、酸化アルミニウムは、高いガスバリア性が安定に維持できる点で好ましい。

[0043] ガスバリア層を有する積層フィルムの無機薄膜層の形成方法としては、蒸着法、コーティング法などの方法がいずれも使用できるが、ガスバリア性の高い均一な薄膜が得られるという点で蒸着法が好ましい。この蒸着法には、物理気相蒸着（ＰＶＤ）、あるいは化学気相蒸着（ＣＶＤ）などの方法が含まれる。物理気相蒸着法には、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリングなどが挙げられ、化学気相蒸着法には、プラズマを利用したプラズマＣＶＤ、加熱触媒体を用いて材料ガスを接触熱分解する触媒化学気相成長法（Ｃａｔ－ＣＶＤ）等が挙げられる。

[0044] 化学気相蒸着に使用し得る材料ガスは、少なくとも１種以上のガスからなることが好ましい。例えば、珪素化合物薄膜の形成においては、珪素を含む第一原料ガスに対する第二原料ガスとして、アンモニア、窒素、酸素、水素やアルゴンなどの希ガスを使用することが好ましい。

[0045] 珪素を含む第一原料ガスとしては、モノシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシ

ラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン等を単独、或いは２種組み合わせて使用することができる。

また、原料ガスは、室温において液体でも気体でもよく、液体原料は、原料気化機により気化して装置内へ供給することができる。触媒化学気相成長法においては、加熱触媒体の劣化や反応性・反応速度の点から、モノシランガスが好ましい。

[0046] このようにして形成されたガスバリア層の厚みは、ガスバリア層としての性能及び経済性の観点から、通常５～５００μｍ程度、好ましくは１０～４００μｍ、より好ましくは２５～３００μｍである。

第２の太陽電池用シートは、太陽電池モジュールを構成するために用いられるシートであり、特に表面または裏面封止シート（フロントシートまたはバックシート）や、基板シートなどが挙げられ、特にバックシートとして好適に使用できる太陽電池用シートである。

なお、第２の太陽電池用シートに追加して、前記ガスバリア層上に易接着層、光反射性着色層、ハードコート層などを設けても構わない。

[0047] 次に、第３の太陽電池用シートについて説明する。

［第３の太陽電池用シート］

第３の太陽電池用シートは、前述した第１又は第２の太陽電池用シートと封止樹脂層とを積層一体化してなる太陽電池用シートである。

[0048] ＜封止樹脂層＞

第３の太陽電池用シートを構成する層のうちの封止樹脂層は特に限定されるものではないが、ポリオレフィン系樹脂又は変性ポリオレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなることが好ましい。具体的なポリオレフィン系樹脂及び変性ポリオレフィン系樹脂については以下に例示するが、それらの樹脂は単独で用いられても良く、また２種類以上を混合して使用されても良い。また、当該封止樹脂層は、各々がポリオレフィン系樹脂又は変性ポリオレフィン系樹脂を主成分とする樹脂組成物からなる層であれば、単層でも

良く、２層以上積層してなるものでも構わない。

[0049] ［ポリオレフィン系樹脂］

ポリオレフィン系樹脂の種類は特に限定されるものではないが、ポリエチレン系重合体、ポリプロピレン系重合体、環状オレフィン系重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であることが好ましい。

[0050] ［ポリエチレン系重合体］

ポリエチレン系重合体の種類としては、特に限定されるものではなく、具体的には超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン（エチレンーαーオレフィン共重合体）、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、又は超高密度ポリエチレンなどが挙げられる。中でも線状低密度ポリエチレン（エチレンーαーオレフィン共重合体）が、結晶性が低く、透明性や柔軟性に優れるため、太陽電池素子の発電特性を阻害したり太陽電池素子に過剰な応力を加え損傷の原因になるなどの不具合を生じ難く、好ましい。

[0051] エチレンーαーオレフィン共重合体は、ランダム共重合体であっても、ブロック共重合体であってもよい。エチレンと共重合するαーオレフィンの種類としては特に限定されるものではないが、通常、炭素数３～２０のαーオレフィンが好適に用いられる。ここでエチレンと共重合するαーオレフィンとしては、プロピレン、１ーブテン、１ーペンテン、１ーヘキセン、１ーヘプテン、１ーオクテン、１ーノネン、１ーデセン、３ーメチルーブテンー１、４ーメチルーペンテンー１などが挙げられる。本発明においては、工業的な入手し易さや諸特性、経済性などの観点からエチレンと共重合するαーオレフィンとしては、プロピレン、１ーブテン、１ーヘキセン、１ーオクテンが好適に用いられる。エチレンと共重合するαーオレフィンは１種のみを単独で又は２種以上を組み合わせて用いても構わない。

[0052] また、エチレンと共重合するαーオレフィンの含有量としては特に限定されるものではないが、通常２モル％以上、好ましくは３モル％以上、さらに好ましくは５モル％以上であり、かつ、通常４０モル％以下、好ましくは３

０モル％以下、さらに好ましくは２５モル％以下である。該範囲内であれば、共重合成分により結晶性が低減されることにより透明性が向上し、また、原料ペレットのブロッキングなどの不具合も起こり難い為好ましい。

[0053] 前記ポリエチレン系重合体の製造方法は特に限定されるものではなく、公知のオレフィン重合用触媒を用いた公知の重合方法が採用できる。例えば、チーグラー・ナッタ型触媒に代表されるマルチサイト触媒やメタロセン系触媒やポストメタロセン系触媒に代表されるシングルサイト触媒を用いた、スラリー重合法、溶液重合法、塊状重合法、気相重合法など、また、ラジカル開始剤を用いた塊状重合法などが挙げられる。封止樹脂層として用いるエチレンーαーオレフィン共重合体は比較的軟質の樹脂であることが好ましく、重合後の造粒（ペレタイズ）のし易さや原料ペレットのブロッキング防止などの観点から低分子量成分が少なく分子量分布の狭い原料が重合できるシングルサイト触媒を用いた重合方法が好適である。

[0054] 当該封止樹脂層に用いられるポリエチレン系重合体の具体例としては、プライムポリマー（株）製の商品名「ハイゼックス（Ｈｉｚｅｘ）」、「ネオゼックス（Ｎｅｏｚｅｘ）」、「ウルトゼックス（Ｕｌｔｚｅｘ）」、日本ポリエチレン（株）製の商品名「ノバテック（Ｎｏｖａｔｅｃ）ＨＤ」、「ノバテックＬＤ」、「ノバテックＬＬ」ダウ・ケミカル（株）製の商品名「エンゲージ（Ｅｎｇａｇｅ）」、「アフィニティー（Ａｆｆｉｎｉｔｙ）」「インフューズ（Ｉｎｆｕｓｅ）」、三井化学（株）製の商品名「タフマーＡ（ＴＡＦＭＥＲ Ａ）」、「タフマーＰ（ＴＡＦＭＥＲ Ｐ）」、日本ポリエチレン（株）製の商品名「カーネル（Ｋａｒｎｅｌ）」などを例示することができる。

[0055] ［ポリプロピレン系重合体］

前記ポリプロピレン系重合体の種類としては、特に限定されるものではなく、具体的にはプロピレンの単独重合体、プロピレンの共重合体、リアクター型のポリプロピレン系熱可塑性エラストマー、及びこれらの混合物などが挙げられる。

プロピレンの共重合体としてはプロピレンとエチレン又は他のα－オレフィンとのランダム共重合体（ランダムポリプロピレン）、又はブロック共重合体（ブロックポリプロピレン）、ゴム成分を含むブロック共重合体あるいはグラフト共重合体などが挙げられる。前記プロピレンと共重合可能な他のα－オレフィンとしては、炭素原子数が４～１２のものが好ましく、例えば、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、４－メチル－１－ペンテン、１－デセンなどが挙げられ、その１種又は２種以上の混合物が用いられる。

[0056] また、プロピレンと共重合するα－オレフィンの含有量としては特に限定されるものではないが、通常２モル％以上、好ましくは３モル％以上、さらに好ましくは５モル％以上であり、かつ、通常４０モル％以下、好ましくは３０モル％以下、さらに好ましくは２５モル％以下である。該範囲内であれば、共重合成分により結晶性が低減されることにより透明性が向上し、また、原料ペレットのブロッキングなどの不具合も起こり難い為好ましい。

[0057] 当該封止樹脂層に用いられるポリプロピレンの具体例としては、日本ポリプロ（株）製の商品名「ノバテックＰＰ」、「ウィンテック」、プライムポリマー（株）製の商品名「プライムポリプロ」、「プライムＴＰＯ」、住友化学（株）製の商品名「ノーブレン」などを例示することができる。

[0058] ［環状オレフィン系重合体］

前記環状オレフィン系重合体の種類としては、特に限定されるものではなく、具体的には１種以上の環状オレフィンを開環重合して得られる環状オレフィン重合体や、その水素化物、さらに直鎖状α－オレフィンと環状オレフィンのブロック共重合体、及び直鎖状α－オレフィンと環状オレフィンのランダム共重合体などが挙げられる。

[0059] 前記環状オレフィン系重合体を構成する環状オレフィンの種類は、特に限定されるものではないが、ビシクロヘプト－２－エン（２－ノルボルネン）及びその誘導体、例えば、ノルボルネン、６－メチルノルボルネン、６－エチルノルボルネン、６－ｎ－ブチルノルボルネン、５－プロピルノルボルネ

ン、１－メチルノルボルネン、７－メチルノルボルネン、５，６－ジメチルノルボルネン、５－フェニルノルボルネン、５－ベンジルノルボルネンや、テトラシクロ－３－ドデセン及びその誘導体としては、例えば、８－メチルテトラシクロ－３－ドデセン、８－エチルテトラシクロ－３－ドデセン、８－ヘキシルテトラシクロ－３－ドデセン、１０－ジメチルテトラシクロ－３－ドデセン、５，１０－ジメチルテトラシクロ－３－ドデセンなどが挙げられる。本発明においては、工業的な入手し易さや諸特性、経済性などの観点から、ノルボルネンやテトラシクロドデセンなどが好適に用いられる。

[0060] 前記環状オレフィンと共重合する直鎖状α－オレフィンの種類としては特に限定されるものではないが、通常、炭素数２～２０の直鎖状α－オレフィンが好適に用いられる。ここで環状オレフィンと共重合する直鎖状α－オレフィンとしては、エチレン、プロピレン、１－ブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－ヘプテン、１－オクテン、１－ノネン、１－デセンなどが挙げられる。本発明においては、工業的な入手し易さや諸特性、経済性などの観点から、環状オレフィンと共重合する直鎖状α－オレフィンとしては、エチレンが好適に用いられる。環状オレフィンと共重合する直鎖状α－オレフィンは１種のみを単独で又は２種以上を組み合わせて用いても構わない。

[0061] また、直鎖状α－オレフィンと共重合する環状オレフィンの含有量としては特に限定されるものではないが、通常５モル％以上、好ましくは１０モル％以上、さらに好ましくは２０モル％以上であり、かつ、通常７０モル％以下、好ましくは６０モル％以下、さらに好ましくは５０モル％以下である。環状オレフィンの含有量が多くなれば耐熱性、バリア性及び透明性が向上でき、また、含有量が少なくなれば柔軟性が向上でき好適である。環状オレフィンの含有量が該範囲内であれば、共重合成分により結晶性が低減されることにより透明性が発現し、また、原料ペレットのブロッキングなどの不具合も起こり難い為好ましい。

[0062] 当該封止樹脂層に用いられる環状オレフィン系重合体の具体例としては、三井化学（株）製の商品名「アペル（ＡＰＥＬ）」、トパス・アドバンスト

ポリマーズ（株）製の商品名「トパス（ＴＯＰＡＳ）」、日本ゼオン（株）製の商品名「ゼオノア（ＺＥＯＮＯＲ）」「ゼオネックス（ＺＥＯＮＥＸ）」などを例示することができる。

[0063] ［変性ポリオレフィン系樹脂］

本発明における封止樹脂層を構成する変性ポリオレフィン系樹脂の種類は特に限定されるものではないが、ＥＶＡ（エチレン－酢酸ビニル共重合体）、ＥＶＯＨ（エチレン－ビニルアルコール共重合体）、Ｅ－ＭＭＡ（エチレン－メチルメタアクリレート共重合体）、Ｅ－ＥＡＡ（エチレン－エチルアクリレート共重合体）、Ｅ－ＧＭＡ（エチレン－グリシジルメタアクリレート共重合体）、アイオノマー樹脂（イオン架橋性エチレン－メタクリル酸共重合体、イオン架橋性エチレン－アクリル酸共重合体）、シラン架橋性ポリオレフィン、及び無水マレイン酸グラフト共重合体からなる群から選ばれる少なくとも一種の樹脂であることが好ましい。

[0064] また、前記変性ポリオレフィン系樹脂を変性する各種モノマーの含有量としては特に限定されるものではないが、通常０．５モル％以上、好ましくは１モル％以上、さらに好ましくは２モル％以上であり、かつ、通常４０モル％以下、好ましくは３０モル％以下、さらに好ましくは２５モル％以下である。該範囲内であれば、共重合成分により結晶性が低減されることにより透明性が向上し、また、原料ペレットのブロッキングなどの不具合も起こり難い為好ましい。

[0065] 当該封止樹脂層に用いられる変性ポリオレフィン系樹脂の具体例としては、ＥＶＡ（エチレン－酢酸ビニル共重合体）としては、日本ポリエチレン（株）製の商品名「ノバテックＥＶＡ」、三井・デュポン ポリケミカル（株）製の商品名「エバフレックス（ＥＶＡＦＬＥＸ）」、日本ユニカー（株）製の「ＮＵＣ」シリーズ、ＥＶＯＨ（エチレン－ビニルアルコール共重合体）としては日本合成化学（株）製の商品名「ソアノール」、（株）クラレ製の商品名「エバール」、Ｅ－ＭＭＡ（エチレン－メチルメタアクリレート共重合体）としては住友化学（株）製の商品名「アクリフト」、Ｅ－ＥＡＡ（エ

チレンーエチルアクリレート共重合体）としては日本ポリエチレン（株）製の商品名「レクスパール（ＲＥＸＰＥＡＲＬ　ＥＥＡ）」、Ｅ－ＧＭＡ（エチレンーグリシジルメタアクリレート共重合体）としては住友化学（株）製の商品名「ボンドファスト（ＢＯＮＤＦＡＳＴ）」、アイオノマー樹脂としては、三井デュポンポリケミカル（株）製の商品名「ハイミラン」、シラン架橋性ポリオレフィンとしては三菱化学（株）製の商品名「リンクロン」、無水マレイン酸グラフト共重合体としては三井化学（株）製「アドマー」などを例示することができる。

[0066] 当該封止樹脂層を構成する樹脂組成物には、必要に応じ、諸物性（柔軟性、耐熱性、透明性、接着性など）や成形加工性あるいは経済性などをさらに向上させる目的で上述したポリオレフィン系樹脂や変性ポリオレフィン系樹脂以外の樹脂を混合することができる。

該樹脂としては、例えば、他のポリオレフィン系樹脂や各種エラストマー（オレフィン系、スチレン系など）、カルボキシル基、アミノ基、イミド基、水酸基、エポキシ基、オキサゾリン基、チオール基などの極性基で変性された樹脂及び粘着付与樹脂などが挙げられる。

[0067] また、当該封止樹脂層を構成する樹脂組成物には、必要に応じて、種々の添加剤を添加することができる。該添加剤としては、例えば、ラジカル発生剤（架橋剤／架橋助剤）、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤、光拡散剤、造核剤、顔料（例えば白色顔料）、難燃剤、変色防止剤などが挙げられる。本発明においては、ラジカル発生剤、シランカップリング剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐候安定剤から選ばれる少なくとも一種の添加剤が添加されていることが好ましい。

[0068] 封止樹脂層の厚みは特に限定されるものではないが、通常３０μｍ以上、好ましくは５０μｍ以上、より好ましくは１００μｍ以上であり、かつ、１０００μｍ（１．０ｍｍ）程度以下、好ましくは７００μｍ以下、より好ましくは５００μｍ以下であればよい。

第３の太陽電池用シートは、柔軟性のある封止樹脂層と剛性のある第１又

は第２の太陽電池用シートとの積層構成であるため、厚みが薄くてもハンドリング性を低下させることがなく、適用する太陽電池の種類や構成に応じ、また、経済性を鑑みて当該封止樹脂層を薄肉化しても良い。

[0069] 当該封止樹脂層の製膜方法としては、公知の方法、例えば単軸押出機、多軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダーなどの溶融混合設備を有し、Ｔダイを用いる押出キャスト法やカレンダー法などを採用することができ、特に限定されるものではないが、本発明においては、ハンドリング性や生産性などの面からＴダイを用いる押出キャスト法が好適に用いられる。Ｔダイを用いる押出キャスト法での成形温度は、用いる樹脂組成物の流動特性や製膜性などによって適宜調整されるが、概ね８０℃以上、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上、さらに好ましくは１４０℃以上であり、かつ、概ね３００℃以下、好ましくは２５０℃以下、より好ましくは２００℃以下、さらに好ましくは１８０℃以下であり、ラジカル発生剤やシランカップリング剤などを添加する場合は架橋反応に伴う樹脂圧の増加やフィッシュアイの増加を抑制するために成形温度を低下させることが好ましい。

[0070] 本発明の太陽電池用シートは、太陽電池モジュールとして形成されるときに最表面となる側、すなわち前記封止樹脂層と接する面とは反対の面に、耐擦傷性や防汚性などの表面特性を発現させるために公知のハードコート処理や防汚処理を施しても構わない。

[0071] ［太陽電池モジュール］

本発明の太陽電池モジュールは、既述の第１～３のいずれかの太陽電池用シートが設けられてなる。具体的には、図１に示すように、太陽光受光側から順に、透明基板１０、封止樹脂層１２Ａ、太陽電池素子１４Ａ，１４Ｂ、封止樹脂層１２Ｂ、本発明の太陽電池用シート（この場合は、バックシート）１６が積層されてなり、さらに、太陽電池用シート１６の下面にジャンクションボックス１８（太陽電池素子から発電した電気を外部へ取り出すための配線を接続する端子ボックス）が接着されてなる。太陽電池素子１４Ａ及び１４Ｂは、発電電流を外部へ電導するために配線２０により連結されてい

る。配線２０は、太陽電池用シート１６に設けられた貫通孔（不図示）を通じて外部へ取り出され、ジャンクションボックス１８に接続されている。

太陽電池モジュールは内部へ水分が浸入すると劣化が生じるため、ジャンクションボックスのような付属品を取り付ける際には、太陽電池モジュールの内部に外気が侵入することのないよう、シール性を十分に確保する必要があるが、本発明の太陽電池用シートによれば、加熱処理だけで接着できるため、容易で確実に外気の浸入を防ぐことが可能となる。

[0072] 透明基板としては、ガラス、又はアクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、フッ素含有樹脂などの単層もしくは多層のプラスチックシートが使用される。プラスチックの場合は、ガスバリア性を付与する目的で、これに当該太陽電池用シートを構成するガスバリア性フィルムと同様にして無機薄膜を形成したり、耐熱性、耐候性、機械強度、帯電性、寸法安定性等を改良する目的で、架橋剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、強化繊維、難燃剤、防腐剤等を添加したり、また、これに各種シート及び／又はフィルムを積層することができる。透明基板の厚みは、強度、ガスバリア性、耐久性等の点から適宜設定できる。

また、封止樹脂層については、第３の太陽電池用シートで説明したとおりである。

[0073] 太陽電池素子は、封止樹脂層間に配置され配線される。例えば、単結晶シリコン型、多結晶シリコン型、アモルファスシリコン型、各種化合物半導体型、色素増感型、有機薄膜型等が挙げられる。

[0074] 本発明の太陽電池用シートをバックシートとして用いた場合の太陽電池モジュールの製造方法としては、特に限定されないが、一般的に、透明基板、封止樹脂層、太陽電池素子、封止樹脂層、太陽電池用シートの順に積層する工程と、それらを真空吸引し加熱圧着する工程を有する。

太陽電池モジュールは、当該太陽電池用シートの優れた耐久性、難燃性、寸法安定性及び高い機械強度により、小型、大型や屋内、屋外に関わらず各種用途に好適に使用できる。

実施例

[0075] 次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

なお、各例で得られた積層シート、又は単層シートにおけるメヤニ発生有無の評価、及び二次加工性の評価は、以下に示す方法で行った。

（１）メヤニの評価

積層シート又は単層シートの成形時において、ダイスに樹脂劣化物（メヤニと称される）が、目視観察にて成形開始後６０分で発生しなかった場合を○、発生した場合を×として評価した。

（２）二次加工性の評価

下記のＰＥＴフィルムと接着剤をそれぞれ用意した。次にＰＥＴフィルム上に１４番のバーコーターを用いて接着剤を塗布し、８０℃にて１分間オーブンで乾燥して溶剤を除去した後、各例で得られた積層シート又は単層シートに対してドライラミネートを行った。そしてラミネート後の外観が良好（目視による観察で界面に気泡等が見られない状態）であった場合を○、外観が不良（目視による観察で界面に気泡等が見られた状態）であった場合を×として評価した。

（ＰＥＴフィルム）

ＰＥＴ（東レ　ルミラー，５０μｍ，コロナ処理済み，塗れ指数：５４）

（接着剤）

タケラックＡ－１１４３（三井化学製）：９質量／タケネートＡ－５０（三井化学製）：１質量／酢酸エチル：１０質量部

[0076] 調製例１　樹脂組成物１の調製

ポリフェニレンエーテル（ＰＰＥ）樹脂［ＳＡＢＩＣイノベーションプラスチックス社製、商品名「ＰＰＯ６４６」］９０質量部に、スチレン系樹脂［旭化成社製、商品名「タフテックＨ１０５１］１０質量部、難燃剤としてリン系難燃剤［大八化学工業社製、商品名「ＰＸ２００」］７．５質量部、及び顔料としてカーボンブラック３質量部を加え、３００℃にて溶融混練し

て原料Ａを調製した。

[0077] 調製例２　樹脂組成物２の調製

ＰＰＥ樹脂（前出）９０質量部に、スチレン系樹脂（前出）１０質量部を加え、３００℃にて溶融混練して樹脂組成物２を調製した。

[0078] 調製例３　樹脂組成物３の調製

ＰＰＥ樹脂（前出）９０質量部に、スチレン系樹脂（前出）１０質量部、及び難燃剤としてリン系難燃剤（前出）７．５質量部を加え、３００℃にて溶融混練して樹脂組成物３を調製した。

[0079] 調製例４　樹脂組成物４の調製

ＰＰＥ樹脂（前出）９０質量部に、スチレン系樹脂（前出）１０質量部、及び顔料としてカーボンブラック３質量部を加え、３００℃にて溶融混練して樹脂組成物４を調製した。

[0080] 調製例５　樹脂組成物５の調製

ＰＰＥ樹脂（前出）９０質量部に、スチレン系樹脂（前出）１０質量部、及び顔料として酸化チタン６．５質量部を加え、３００℃にて溶融混練して樹脂組成物５を調製した。

[0081] 調製例６　樹脂組成物６の調製

ＰＰＥ樹脂（前出）９０質量部に、スチレン系樹脂（前出）１０質量部、及び難燃剤としてリン系難燃剤（前出）７．５質量部及び顔料として酸化チタン６．５質量部を加え、３００℃にて溶融混練して樹脂組成物６を調製した。

上記調製例１～６で調製された樹脂組成物１～６における配合成分を表１に示す。

[0082]

[表1]

表1

配合成分		樹脂組成物1	樹脂組成物2	樹脂組成物3	樹脂組成物4	樹脂組成物5	樹脂組成物6
樹脂成分	PPE	○	○	○	○	○	○
	スチレン系樹脂	○	○	○	○	○	○
難燃剤(リン系)		○	×	○	×	×	○
顔料	カーボンブラック	○	×	×	○	×	×
	酸化チタン	×	×	×	×	○	○

[注] ○:配合成分あり、 ×:配合成分なし

PPE:ポリフェニレンエーテル

[0083] 実施例１～５及び比較例１～４

テストラボ機として、２種３層多層Ｔダイを具備した５０ｍｍφ、３５ｍｍφ押出機を用い、バレル温度を２２０～３００℃、口金温度を２９０℃に設定し、押出し成形により、表２に示す構成の厚み５０μｍの２種３層積層シート又は単層シートを製膜した。

具体的には、押出機に窒素パージを実施しながら、各原料を投入し、溶融した原料をＴダイ口金より押出し、キャストロールで冷却固化し、該キャストロールの速度を調整することで、所定の厚さ（５０μｍ）の２種３層積層シート又は単層シートを製膜した。

各シートについての評価結果を表２に示す。

[0084]

[表2]

表2

	表層		中間層		表層		評価	
	原料の種類	厚み（μm）	樹脂組成物の種類	厚み（μm）	樹脂組成物の種類	厚み（μm）	メヤニ	二次加工性
実施例1	樹脂組成物2	5	樹脂組成物1	40	樹脂組成物2	5	○	○
実施例2	樹脂組成物2	5	樹脂組成物3	40	樹脂組成物2	5	○	○
実施例3	樹脂組成物2	5	樹脂組成物4	40	樹脂組成物2	5	○	○
実施例4	樹脂組成物2	5	樹脂組成物5	40	樹脂組成物2	5	○	○
実施例5	樹脂組成物2	5	樹脂組成物6	40	樹脂組成物2	5	○	○
比較例1	樹脂組成物3	5	樹脂組成物1	40	樹脂組成物3	5	×	×
比較例2	樹脂組成物1、厚み50μm単層						×	×
比較例3	樹脂組成物4、厚み50μm単層						×	×
比較例4	樹脂組成物6、厚み50μm単層						×	×

表２から分かるように、実施例１～５の２種３層積層シートは、いずれもメヤニの発生はなく、また、ラミネート後の外観も良好で二次加工性は良好であった。これに対し、比較例２～４の単層シート又は比較例１の２種３層積層シートは、いずれもメヤニの発生が認められた。またシート表面の平滑性が悪いため、ラミネートした際に空気を噛みこんで外観が荒れており、二次加工性も不良であった。

産業上の利用可能性

[0085] 本発明のポリフェニレンエーテル系積層フィルムは、太陽電池モジュールの保護のために用いられる太陽電池用シートとして好適である。

符号の説明

[0086] １０・・・透明基板

１２Ａ，１２Ｂ・・・封止樹脂層

１４Ａ，１４Ｂ・・・太陽電池素子

１６・・・太陽電池用シート

１８・・・ジャンクションボックス

２０・・・配線

請求の範囲

[請求項1] 少なくとも中間層と、その両側に表層を有する積層フィルムであって、前記中間層が、ポリフェニレンエーテルを含み、かつ顔料及び／又は難燃剤を含む樹脂組成物Ａから構成されると共に、その両側に設けられる表層が、いずれもポリフェニレンエーテルを含みを含み、顔料及び難燃剤をいずれも実質上含まない樹脂組成物Ｂから構成されてなるポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項2] 樹脂組成物Ａ及び／又は樹脂組成物Ｂがスチレン系樹脂を含有してなる請求項１に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項3] 樹脂組成物Ａ及び樹脂組成物Ｂにおける、ポリフェニレンエーテルとスチレン系樹脂の含有割合が、それぞれ質量比で９９：１～６０：４０である請求項２に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項4] 前記顔料が、白色顔料及び／又は黒色顔料である請求項１～３のいずれか１項に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項5] 前記難燃剤が、リン系難燃剤である請求項１～４のいずれか１項に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項6] 前記積層フィルムの厚みが、１０～５００μｍである請求項１～５のいずれか１項に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項7] 前記表層／中間層／表層の厚み比が０．０１～２／９．９８～６／０．０１～２である請求項５に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルム。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか１項に記載のポリフェニレンエーテル系積層フィルムを用いてなる太陽電池用シート。

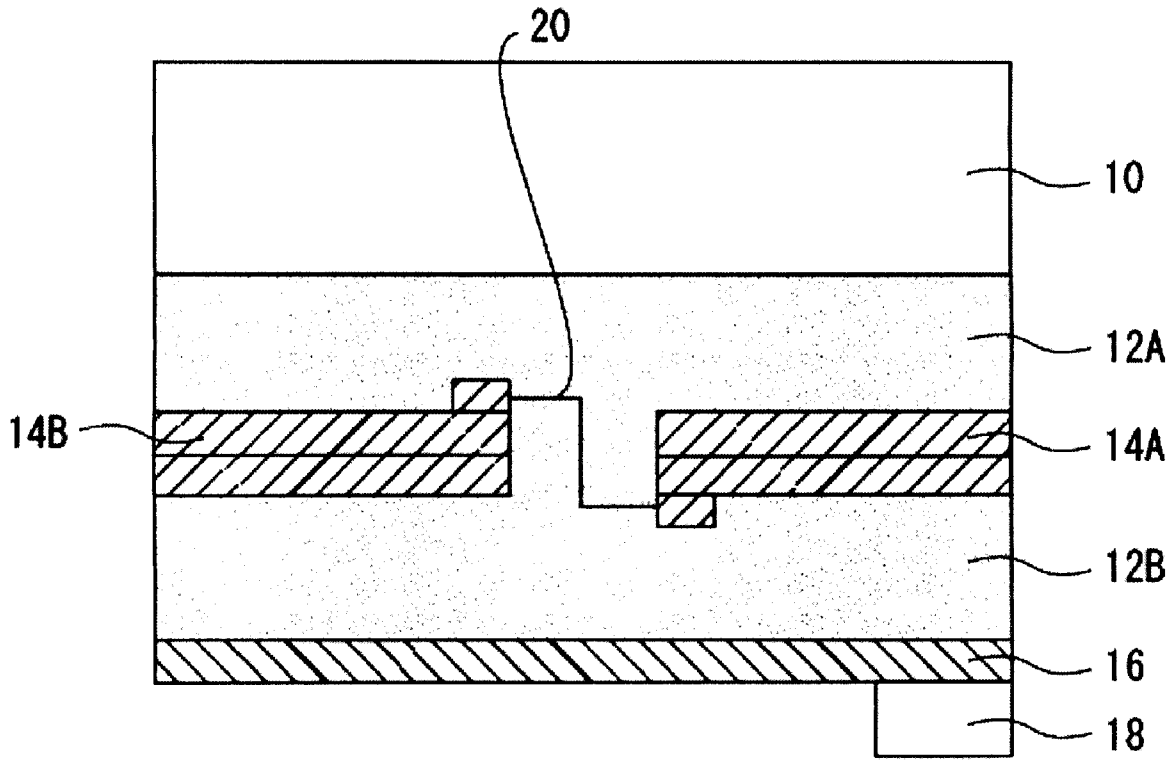
[請求項9] 請求項８に記載の太陽電池用シートにさらにガスバリア層を積層してなる太陽電池用シート。

[請求項10] 請求項８又は９に記載の太陽電池用シートと封止樹脂層とを積層一体化してなる太陽電池用シート。

［請求項11］ 請求項８～１０のいずれか１項に記載の太陽電池用シートが設けられてなる太陽電池モジュール。

［請求項12］ 前記太陽電池用シートが、バックシートとして用いられる請求項１１に記載の太陽電池モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B27/00(2006.01)i, *B32B27/18*(2006.01)i, *C08K3/00*(2006.01)i, *C08K5/521*(2006.01)i, *C08L25/04*(2006.01)i, *C08L71/12*(2006.01)i, *H01L31/042*(2006.01)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)
B32B27/00, B32B27/18, C08K3/00, C08K5/521, C08L25/04, C08L71/12, H01L31/042

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 9-147812 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 06 June 1997 (06.06.1997), claims; paragraphs [0010] to [0016], [0026] to [0033], [0041] to [0043] (Family: none)	1-12
A	JP 2009-241266 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0033] to [0035], [0056] to [0059] (Family: none)	1-12

☒ 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	Date of mailing of the international search report
23 January, 2012 (23.01.12)	31 January, 2012 (31.01.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/074872

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 2007-296686 A (Kaneka Corp.), 15 November 2007 (15.11.2007), claims; paragraphs [0011] to [0027], [0035] to [0040], [0046] to [0049] (Family: none)	1-12

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０７４８７２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/00(2006.01)i, B32B27/18(2006.01)i, C08K3/00(2006.01)i, C08K5/521(2006.01)i, C08L25/04(2006.01)i, C08L71/12(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B27/00, B32B27/18, C08K3/00, C08K5/521, C08L25/04, C08L71/12, H01L31/042

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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 9-147812 A（旭化成工業株式会社）1997.06.06，特許請求の範囲、【００１０】－【００１６】、【００２６】－【００３３】、【００４１】－【００４３】（ファミリーなし）	１－１２
A	JP 2009-241266 A（積水化成品工業株式会社）2009.10.22，特許請求の範囲、【００３３】－【００３５】、【００５６】－【００５９】（ファミリーなし）	１－１２
A	JP 2007-296686 A（株式会社カネカ）2007.11.15，特許請求の範囲、【００１１】－【００２７】、【００３５】－【００４０】、【００４６】－【００４９】（ファミリーなし）	１－１２

☐　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 ２３．０１．２０１２	国際調査報告の発送日 ３１．０１．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｓ　７１４８ 鴨野　研一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４