

(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
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



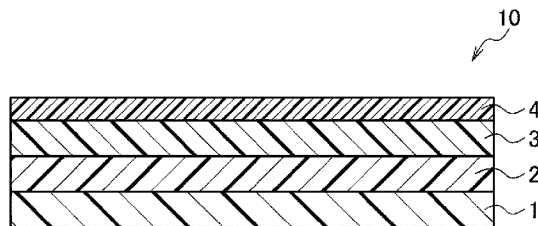
(10) 国際公開番号
WO 2015/016147 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 27/30 (2006.01) *H01L 31/049* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069688
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 25 日(25.07.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-158029 2013 年 7 月 30 日(30.07.2013) JP
- (71) 出願人: 電気化学工業株式会社(DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1038338 東京都中央区日本橋室町二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 宮村 康史(MIYAMURA Yasushi); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 中島 康次(NAKAJIMA Koji); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 斉藤 智夫(SAITO Tomoo); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原 2 4 5 電気化学工業株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP).
- (74) 代理人: 渡邊 薫(WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪 2 丁目 2 0 番 2 9 号サクセス泉岳寺ビル 3 階薫風国際特許事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: MULTILAYER SHEET AND MANUFACTURING PROCESS THEREFOR, BACKSHEET FOR SOLAR CELL AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 多層シート及びその製造方法、太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュール



(57) Abstract: Provided are: a multilayer sheet which exhibits not only excellent resistances to weather, heat and moisture but also excellent interlaminar adhesion; a manufacturing process therefor; a backsheet for a solar cell; and a solar cell module. This multilayer sheet is manufactured by laminating a vinylidene fluoride-based resin layer (1) formed of a resin composition of which the resin component comprises 50 to 95mass% of a vinylidene fluoride-based resin and 5 to 50mass% of a methacrylic ester-based resin, a methacrylic ester-based resin layer (2) formed of a resin composition of which the resin component comprises 5 to 49mass% of a vinylidene fluoride-based resin and 51 to 95mass% of a methacrylic ester-based resin (that contains 5 to 50mass% of n-butyl acrylate), a styrene-conjugated diene resin layer (3) formed of a resin composition of which the resin component comprises a styrene-conjugated diene block copolymer and/or a hydrogenated product thereof, and a polyolefin resin layer (4) formed of a resin composition of which the resin component comprises an olefin resin, in this order.

(57) 要約: 耐候性、耐熱性及び防湿性に加えて、層間接着性も優れた多層シート及びその製造方法、太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュールを提供する。樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂: 50~95質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂: 5~50質量%からなる樹脂組成物で形成されたフッ化ビニリデン系樹脂層1と、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂: 5~49質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂(アクリル酸-n-ブチルを5~50質量%含有): 51~95質量%からなる樹脂組成物で形成されたメタクリル酸エステル系樹脂層2と、樹脂成分がスチレン-共役ジエンブロック共重合体及び/又はその水素添加物からなる樹脂組成物で形成されたスチレン-共役ジエン樹脂層3と、樹脂成分がオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物で形成されたポリオレフィン樹脂層4とを、この順に積層して多層シートを形成する。

WO 2015/016147 A1



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

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

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

多層シート及びその製造方法、太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、多層シート及びその製造方法、太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュールに関する。より詳しくは、フッ化ビニリデン系樹脂を用いた多層シート及びその製造方法、前記多層シートを備える太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 太陽電池モジュールは、屋外で長期間使用されることから、その構造や材質などに関して、十分な耐久性及び耐候性が要求されている。一般に、太陽電池モジュールは、太陽電池セルをエチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）合成樹脂で封止し、太陽光が照射される面は透明強化ガラスで覆い、裏面はバックシートで保護した構造となっている。

[0003] このような構造の太陽電池モジュールにおいて、水分の透過により、封止材であるEVA樹脂が剥離したり、変色や劣化したりすると、配線に腐蝕などが生じ、モジュールの出力に影響を与える虞がある。このため、太陽電池モジュールに用いられるバックシートには、前述した耐久性及び耐候性に加えて、水蒸気透過率が小さく、水分バリア性に優れることが求められている。

[0004] 太陽電池用バックシートとしては、アルミニウム箔の両面に接着剤などを介して樹脂フィルムを積層したものや、組成が異なる複数の樹脂フィルムを積層したものなどがある。また、このような太陽電池用バックシートに用いられる樹脂としては、例えばポリエステル樹脂フィルム、耐候性に優れたポリフッ化ビニル樹脂（PVF）フィルムやポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）フィルムが挙げられる。また、接着剤としては、一般に、ウレタン系

樹脂接着剤やエポキシ系樹脂接着剤などが用いられている。

[0005] しかしながら、P V FやP V D Fなどのフッ素系樹脂を用いたバックシートは、フィルム自体の耐候性及び耐熱性は優れているが、積層する際に用いられる接着剤の耐候性、耐熱性、耐湿性及び耐久性が劣るという問題がある。長期間の使用において、特にモジュール裏面側に配置されたバックシートの接着剤が、熱や湿気などにより変質すると、モジュールの電気的特性及び機械的特性の低下を招く。また、接着剤を用いて積層すると、バックシートを構成する各層の剥離や破壊の原因となる。

[0006] 一方、太陽電池モジュールは、作製時に、140～150℃の温度で加熱・加圧される。このとき、封止材やバックシートなどを構成する各樹脂が軟化し、太陽電池セルの電極部の突起物が、封止材及びバックシートのフッ素系樹脂層を貫通して、バックシートのアルミニウム箔に接触する虞がある。太陽電池セルの電極部とバックシートのアルミニウム箔とが接触した場合、太陽電池セルとアルミニウム箔とが短絡し、電池性能に悪影響を及ぼす可能性がある。

[0007] このような問題を解決するため、従来、耐候性及び強度に優れたポリエステル樹脂フィルムをベースとした2層タイプの保護シートが提案されている（特許文献1～5参照）。例えば、特許文献1には、蒸着法によりポリエチレンテレフタレート（P E T）の片面に、アルミナなどの無機酸化物膜を形成した透明高防湿フィルムを備えたカバー材が開示されている。特許文献2には、熱収縮により、P V D FフィルムやP V FとP E Tフィルムとを積層したバックシートが開示されている。

[0008] しかしながら、P E Tなどのポリエステルフィルムは、高温領域での耐加水分解性に劣るという欠点があり、J I S規格 C-8917に規定されている耐湿熱性試験において劣化が進行し、長期に亘る安定性に関して信頼性に劣る。そこで、特許文献3に記載の多層フィルムでは、長期間に亘って基材との接着性を確保するために、ポリフッ化ビニリデン樹脂に特定量のメタクリル酸エステル系樹脂を配合した樹脂組成物からなる表面層に、メタクリ

ル酸エステル系樹脂に特定量のポリフッ化ビニリデン樹脂を配合した樹脂組成物からなる中間層を積層している。

[0009] また、特許文献4には、防湿性を向上させるために、一方の面は無機酸化物の蒸着膜が形成されたフッ素系樹脂フィルムの一面に、ポリプロピレン系樹脂フィルムを積層した構成の裏面保護シート（バックシート）が提案されている。一方、特許文献5の裏面保護シート（バックシート）では、フッ化ビニリデン系樹脂を主成分とするA層、アクリル系熱可塑性エラストマーを主成分とするB層、スチレンー共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなるC層、オレフィン系樹脂からなるD層をこの順に積層することにより、長期間屋外で使用したときの各層間の剥離抑制を図っている。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開2000-174296号公報

特許文献2：特開2002-83978号公報

特許文献3：特開平2-30528号公報

特許文献4：特開2001-111077号公報

特許文献5：特開2012-59732号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] フッ素系樹脂とオレフィン系樹脂とを積層した構造のバックシートは、太陽電池モジュールなどにおいて、耐候性、耐熱性、防湿性及びその他の諸特性を、それなりに充足し得るものではあるが、これらの樹脂は接着性が低い、層間接着性が十分確保できないという問題点がある。一方、主成分が異なる4種の樹脂組成物からなる層を積層した特許文献5に記載のバックシートでは、良好な層間接着性が得られるが、更なる向上が求められている。

[0012] そこで、本発明は、耐候性、耐熱性及び防湿性に加えて、層間接着性も優

れた多層シート及びその製造方法、太陽電池用バックシート並びに太陽電池モジュールを提供することを主目的とする。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者は、前述した課題を解決するために、鋭意実験検討を行った結果、屋外での長期の使用において、耐候性の良好なフッ化ビニリデン系樹脂層と耐湿性の良好なオレフィン系樹脂層間の接着力を維持する方法を見出し、本発明に至った。

[0014] 即ち、本発明に係る多層シートは、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：5～50質量%からなる樹脂組成物で形成された第1樹脂層と、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：5～49質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：51～95質量%からなる樹脂組成物で形成された第2樹脂層と、樹脂成分がスチレンー共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなる樹脂組成物で形成された第3樹脂層と、樹脂成分がオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物で形成された第4樹脂層とを少なくとも有し、前記第2樹脂層のメタクリル酸エステル系樹脂はアクリル酸－*n*－ブチルに由来する構成単位を5～50質量%含有し、前記第1樹脂層、前記第2樹脂層、前記第3樹脂層及び前記第4樹脂層の順に積層されているものである。

この多層シートでは、前記第1樹脂層及び前記第2樹脂層のうち少なくとも一方が、樹脂成分100質量部に対して、白色無機顔料を1～40質量部含有する樹脂組成物により形成されていてもよい。

また、前記第3樹脂層は、樹脂成分が、共役ジエンを50～80質量%含有するスチレンー共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなる樹脂組成物により形成されていてもよい。

一方、前記第1樹脂層、前記第2樹脂層及び前記第3樹脂層の厚さを例えば1～50 μ mとし、前記第4樹脂層の厚さを例えば10～300 μ mとし、かつ全体の厚さを13～450 μ mとすることができる。

更に、前記第4樹脂層上に、厚さが30～400 μ mのポリエチレンテレ

フタレート樹脂フィルムを積層してもよい。

[0015] 本発明に係る多層シートの製造方法は、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：5～95質量%からなり第1樹脂層を形成する樹脂組成物と、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：5～49質量%及びアクリル酸-*n*-ブチルに由来する構成単位を5～50質量%含有するメタクリル酸エステル系樹脂：51～95質量%からなり第2樹脂層を形成する樹脂組成物と、樹脂成分がスチレン-共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなり第3樹脂層を形成する樹脂組成物と、樹脂成分がオレフィン系樹脂からなり第4樹脂層を形成する樹脂組成物とを、それぞれ個別に溶融混練する工程と、各樹脂層を個別に成形するか、又は各樹脂層の一部若しくは全部を積層した状態で成形し、第1樹脂層、第2樹脂層、第3樹脂層及び第4樹脂層の順に積層された多層シートを得る工程と、を行う。

[0016] 本発明に係る太陽電池用バックシートは、前述した多層シートを用いたものである。

また、本発明に係る太陽電池モジュールは、前述したバックシートを用いたものである。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、層間接着力が向上するため、長期の使用においても各層間で剥離が起こらず、耐候性、耐熱性及び防湿性に加えて、層間接着性も優れた多層シート及び太陽電池用バックシートを実現することができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]本発明の第1の実施形態の多層シートの構成を模式的に示す図である。

[図2]本発明の第3の実施形態の太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明を実施するための形態について、添付の図面を参照して、詳細に説明する。なお、本発明は、以下に説明する実施形態に限定されるもの

ではない。

[0020] (第1の実施形態)

先ず、本発明の第1の実施形態に係る多層シートについて説明する。図1は本実施形態の多層シートの構成を模式的に示す図である。図1に示すように、本実施形態の多層シート10は、フッ化ビニリデン系樹脂層1、メタクリル酸エステル系樹脂層2、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層3、オレフィン系樹脂層4が、この順に積層された構成となっている。

[0021] [フッ化ビニリデン系樹脂層1]

フッ化ビニリデン系樹脂層1は、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：5～50質量%からなる樹脂組成物で形成されている。フッ化ビニリデン系樹脂は、フッ素系樹脂の中でも熔融流動性に優れかつ熱分解温度も高いため押出加工性が良好であり、また、製膜後も耐候性や機械的強度に優れているが、他の素材との接着性に劣る。一方、メタクリル酸エステル樹脂は、フィルムに製膜した際に他の樹脂との接着性を高める効果がある。

[0022] そこで、フッ化ビニリデン系樹脂に、メタクリル酸エステル系樹脂を混合することにより、他層との接着性を改善することができる。ただし、樹脂成分中のフッ化ビニリデン系樹脂量が50質量%未満の場合、即ち、メタクリル酸エステル系樹脂量が50質量%を超えると、耐候性が低下する。一方、樹脂成分中のフッ化ビニリデン系樹脂量が95質量%を超えると、即ち、メタクリル酸エステル系樹脂量が5質量%未満の場合、接着性向上の効果が不十分となる。

[0023] ここで、フッ化ビニリデン系樹脂層1を形成する樹脂組成物に配合されるフッ化ビニリデン系樹脂は、フッ化ビニリデンの単独重合体及びフッ化ビニリデンと他の単量体の共重合体のいずれでもよい。フッ化ビニリデンと共重合される他の単量体としては、例えば、フッ化ビニル、四フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、六フッ化プロピレン、六フッ化イソブチレン及び各種フルオロアルキルビニルエーテルなどのフッ素化されたビニル化合物や、

スチレン、エチレン、ブタジエン及びプロピレンなどの公知のビニル単量体が挙げられる。なお、フッ化ビニリデン系樹脂層 1 及びバックシート 10 全体における耐候性や光安定性を確保するため、フッ化ビニリデン樹脂におけるフッ化ビニリデン以外の単量体の量は、50質量%以下とすることが好ましい。

[0024] 前述したフッ化ビニリデン樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、懸濁重合又は乳化重合などの一般的な方法で重合することができる。例えば、密閉反応器に水などの溶媒、重合開始剤、懸濁剤（又は乳化剤）、連鎖移動剤などを仕込んだ後、反応器を脱気により減圧してガス状のフッ化ビニリデン単量体を導入し、反応温度を制御しながらフッ化ビニリデン単量体の重合を進めればよい。その際、重合開始剤としては、過硫酸塩のような無機過酸化物や有機過酸化物を用いることができ、具体的には、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート（NPP）やジイソプロピルパーオキシジカーボネートなどが挙げられる。

[0025] また、連鎖移動剤には、アセトン、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸エチル、プロピオン酸、トリフロロ酢酸、トリフロロエチルアルコール、ホルムアルデヒドジメチルアセタール、1, 3-ブタジエンエポキシサイド、1, 4-ジオキサン、 β -ブチルラクトン、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。各種連鎖移動剤の中でも、入手や取り扱いの容易さなどの観点から、アセトン及び酢酸エチルが、特に好適である。更に、懸濁剤（又は乳化剤）には、部分ケン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル、アクリル酸系重合体及びゼラチンなどの水溶性ポリマーを使用することができる。

[0026] 一方、メタクリル酸エステル系樹脂は、メタクリル酸エステル単量体に基づくビニル重合体であれば、その構造などは特に限定するものではない。メタクリル酸エステル単量体としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ペンチル

及びメタクリル酸ヘキシルなどが挙げられるが、特に、メタクリル酸メチルが好適である。また、メタクリル酸エステル単量体におけるプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びヘキシル基などのアルキル基は、直鎖であってもよく、枝分かれしてもよい。

[0027] また、フッ化ビニリデン系樹脂層 1 を形成する樹脂組成物に配合されるメタクリル酸エステル樹脂は、メタクリル酸エステル単量体の単独重合体や、複数のメタクリル酸エステル単量体の共重合体であってもよい。又は、メタクリル酸エステル以外の公知のビニル化合物であるエチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、アクリル酸、アクリル酸メチル及びアクリル酸ブチルなどの炭素数 1～8 のアクリル酸エステル、その他のエチレン性不飽和モノマーなどに由来する構成単位を有してもよく、特にアクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位を有するものが好ましい。

[0028] [メタクリル酸エステル系樹脂層 2]

メタクリル酸エステル系樹脂層 2 は、接着性向上の観点から、フッ化ビニリデン系樹脂層 1 よりもメタクリル酸エステル系樹脂含有量が多く、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：5～49 質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：51～95 質量%からなる樹脂組成物で形成されている。フッ化ビニリデン系樹脂層 1 と、スチレン-共役ジエンブロック共重合体層 3 との間に、メタクリル酸エステル系樹脂層 2 を設けることにより、層間接着性を向上させることができる。

[0029] ただし、樹脂成分中のメタクリル酸エステル系樹脂量が 51 質量%未満、即ち、フッ化ビニリデン系樹脂量が 49 質量%を超えると、接着性が低下する。一方、樹脂成分中のメタクリル酸エステル系樹脂量が 95 質量%を超えると、即ち、フッ化ビニリデン系樹脂量が 5 質量%未満の場合、初期の接着性は良好であるが、耐湿熱性が低いため、耐湿熱性試験で層間の接着強度が低下する。

[0030] なお、メタクリル酸エステル系樹脂層 2 を形成する樹脂組成物は、樹脂成

分がフッ化ビニリデン系樹脂：10～30質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：70～90質量%であることが好ましい。これにより、層間接着性が向上し、耐湿熱性試験後の層間接着強度の低下を更に抑制することができる。

[0031] また、メタクリル酸エステル系樹脂層2を形成する樹脂組成物に配合されるメタクリル酸エステル系樹脂は、メタクリル酸エステルとアクリル酸-*n*-ブチルとの共重合体であり、アクリル酸-*n*-ブチルに由来する構成単位を5～50質量%を含有する。メタクリル酸エステル系樹脂のアクリル酸-*n*-ブチルに由来する構成単位の含有量が5質量%未満の場合、フィルムとしたときの強度が低下して裂けやすくなる。また、アクリル酸-*n*-ブチルに由来する構成単位の含有量が50質量%を超えるメタクリル酸エステル系樹脂を用いると、耐湿熱性が低くなり、耐湿熱性試験で層間の接着強度が著しく低下する。

[0032] メタクリル酸エステル系樹脂のアクリル酸-*n*-ブチルに由来する構成単位は、10～30質量%であることが好ましく、これにより、メタクリル酸エステル系樹脂層2を、裂けにくくすることができると共に、耐湿熱性を向上させることができる。なお、メタクリル酸エステル系樹脂におけるアクリル酸-*n*-ブチルに由来する構成単位の含有量は、核磁気共鳴分光法（Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy：NMR）により測定することができる。

[0033] 一方、メタクリル酸エステル系樹脂層2を形成する樹脂組成物に配合されるフッ化ビニリデン系樹脂は、特に限定されるものではなく、前述したフッ化ビニリデン系樹脂層1と同じものを使用してもよく、また、異なるものを使用してもよい。

[0034] [スチレン-共役ジエンブロック共重合体層3]

スチレン-共役ジエンブロック共重合体層3は、樹脂成分がスチレン-共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなる樹脂組成物で形成されている。ここで、「スチレン-共役ジエンブロック共重合体」とは

、その構造中にスチレン系単量体を主体とする重合体ブロックと、共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロックとを有する重合体をいう。スチレン系単量体を主体とする重合体ブロックには、スチレン系単量体に由来する構造のみからなる重合体ブロックの他、スチレン系単量体に由来する構造を50質量%以上含有する重合体ブロックも含む。

[0035] また、スチレン系単量体を主体とする重合体ブロックを構成する「スチレン系単量体」には、スチレンの他、スチレン誘導体も含まれる。スチレン系単量体の具体例としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン及び*p*-*n*-ドデシルスチレンなどが挙げられる。

[0036] 一方、共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロックには、共役ジエン単量体に由来する構造のみからなる重合体ブロックの他、共役ジエン単量体に由来する構造を50重量%以上含有する重合体ブロックも含む。共役ジエン単量体は、その構造中に共役二重結合を有する化合物であり、1,3-ブタジエン（ブタジエン）、2-メチルー1,3-ブタジエン（イソプレン）、2,3-ジメチルー1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエン及び2-メチルペンタジエンなどがある。

[0037] そして、共役ジエン単量体を主体とする重合体ブロックを構成する共役ジエン単量体としては、前述した単量体の中でも、特に、ブタジエン及びイソプレンが好適である。また、前述した共役ジエン単量体は、1種類でもよいが、2種以上を組み合わせ使用することもできる。

[0038] 層間接着性向上の観点から、スチレン-共役ジエンブロック共重合体層3を形成する樹脂組成物に配合されるスチレン-共役ジエンブロック共重合体は、共役ジエン含有量が50~80質量%であることが好ましい。ここでいう「共役ジエン含有量」とは、共重合体全質量に対して、共役ジエン単量体

に由来する構成単位の割合である。

[0039] また、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 を形成する樹脂組成物に配合されるスチレンー共役ジエンブロック共重合体には、スチレンと 2 元系のスチレンーブタジエンブロック共重合樹脂、スチレンーイソプレンブロック共重合樹脂、3 元系のスチレンーブタジエンースチレンブロック共重合樹脂、スチレンーイソプレンースチレン共重合体及びこれらの水素添加物から選択された少なくとも 1 種を使用することが好ましい。これらの共重合体の中でも、特に、水素化ブタジエンースチレンブロック共重合体（SEBS）は、熱安定性が良好であることから、太陽電池用途に好適である。

[0040] なお、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 を形成する樹脂組成物には、2 種以上のスチレンー共役ジエンブロック共重合体が配合されていてもよい。更に、スチレンー共役ジエンブロック共重合体には、市販されているものを用いてもよい。

[0041] [オレフィン系樹脂層 4]

オレフィン系樹脂層 4 は、樹脂成分がオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物で形成されている。オレフィン系樹脂は、加水分解による劣化が生じにくく、またオレフィン系樹脂層 4 を設けることにより、多層シート 10 の水蒸気透過度を低下させることができる。その結果、本実施形態の多層シート 10 を太陽電池モジュール用バックシートに適用した場合に、封止材である EVA 樹脂の劣化を抑制し、セルの劣化を防止することができる。

[0042] オレフィン系樹脂層 4 を形成する樹脂組成物に配合されるオレフィン系樹脂は、特に限定されるものではないが、例えばポリエチレン系樹脂やポリプロピレン系樹脂を用いることができる。その場合、ポリプロピレン系樹脂は、プロピレンのホモポリマーでも、プロピレンと他のオレフィンとのコポリマーでもよく、用途に合わせて適宜選択して使用することができる。また、ポリエチレン系樹脂は、水蒸気透過性の観点から、高密度ポリエチレンを使用することが好ましい。

[0043] [白色無機顔料]

前述したフッ化ビニリデン系樹脂層 1 及びメタクリル酸エステル系樹脂層 2 のうち少なくとも一方には、隠蔽性を付与し、反射性を高める目的で、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、塩基性炭酸鉛及び酸化亜鉛などの白色無機顔料を配合することができる。これにより、本実施形態の多層シート 10 を太陽電池モジュール用バックシートに用いた場合に、太陽電池の発電効率を向上させることができる。

[0044] ただし、白色無機顔料の配合量が、樹脂成分 100 質量部あたり 1 質量部未満の場合、目的とする光反射特性が得られないことがあり、また、樹脂成分 100 質量部あたり 40 質量部を超えて配合すると、組成物中の分散が不均一になったり、フィルムの製膜が困難になったりする。よって、フッ化ビニリデン系樹脂層 1 やメタクリル酸エステル系樹脂層 2 を形成する樹脂組成物に白色無機顔料を配合する場合は、樹脂成分 100 質量部あたり 1～40 質量部とすることが好ましい。

[0045] [厚さ]

前述した各層の厚さは、例えば、フッ化ビニリデン系樹脂層 1、メタクリル酸エステル系樹脂層 2 及びスチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 の厚さをそれぞれ 1～50 μm にすると共に、オレフィン系樹脂層 4 の厚さを 10～300 μm とすることができる。この場合、多層シート 10 の厚さは、13～450 μm となる。各層の厚さを、前述した範囲にすることにより、モジュールの保護性能を高めることができる。

[0046] なお、オレフィン系樹脂層 4 の厚さを 10 μm 未満にすると、太陽電池モジュールに適用した場合に、多層シート 10 の機械的強度が不足してセルが破損しやすくなると共に、水蒸気バリア性が不十分となり、セルの劣化や発電出力の低下が発生しやすくなる。一方、オレフィン系樹脂層 4 を、300 μm を超える厚さにすると、多層シート 10 の剛性が高くなり、巻き取り性などの取扱い性が低下し、更に製造コストも増加する。

[0047] また、フッ化ビニリデン系樹脂層 1、メタクリル酸エステル系樹脂層 2 及びスチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 の厚さを 1 μm 未満にすると

、耐候性が低下し、太陽電池モジュールに適用した場合に、耐久性が十分得られないことがある。一方、これらの層を、 $50\mu\text{m}$ を超える厚さにすると、製造コストが増加する。

[0048] なお、本実施形態の多層シート10を構成する各樹脂層の厚さは、前述した範囲に限定されるものではなく、用途や求められる特性に応じて、適宜設定することができる。また、電気絶縁性及び機械強度などを向上させるために、ポリエステルフィルムなどの他の樹脂フィルムと貼り合わせて使用することもできる。オレフィン系樹脂層4上に積層されるポリエステルフィルムとしては、剛性、製造コスト、電気絶縁性及び機械的強度などの観点から、厚さが $30\sim 400\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートが好適である。

[0049] [製造方法]

次に、本実施形態の多層シート10の製造方法について説明する。本実施形態の多層シート10を製造する際は、先ず、各樹脂層を形成する樹脂組成物をそれぞれ個別に溶融混練する（溶融混練工程）。その後、各樹脂層を個別に成形するか、又は各樹脂層の一部若しくは全部を積層した状態で成形し、フッ化ビニリデン系樹脂層1、メタクリル酸エステル系樹脂層2、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層3、オレフィン系樹脂層4の順に積層された多層シート10を得る（積層工程）。

[0050] 各樹脂層の成形方法は特に限定されるものではなく、例えば、インフレーション法又はTダイ法などの押出成形によって各樹脂層を形成し、それらを積層して熱ラミネーションによって多層シート10とすることができる。

[0051] また、本実施形態の多層シート10は、各樹脂層を形成する樹脂組成物をそれぞれ別個の押出機に供給し、溶融混練してフィードブロックに供給した後、Tダイを通す一般的な積層シートの製造方法によって形成することもできる。この方法は、製造工程が少ないため、効率的に多層シート10を製造することができる。

[0052] 一方、溶融混練された樹脂組成物を、4層構成のマルチマニホールダイに供給し、一回の成形で多層シート10を形成することもできる。この方法

は、各樹脂層の厚さ分布が小さい多層シート 10 が得られる点で好ましい。
また、各樹脂層を個別に形成し、積層する方法に比べて、加工コストを低減することもできる。

[0053] 更に、多層シート 10 は、フッ化ビニリデン系樹脂層 1 の一方の面にメタクリル酸エステル系樹脂層 2 を形成した 2 層のフィルムを形成すると共に、一般的な 2 層共押出によって、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 とオレフィン系樹脂層 4 からなる 2 層シートを作製し、これらを熱ラミネーション法によって積層することにより製造することもできる。この場合、フッ化ビニリデン系樹脂層 1 とメタクリル酸エステル系樹脂層 2 との積層シートを得る方法は、特に限定されるものではなく、共押出法でも、第 2 層を塗工により形成する方法でもよい。

[0054] 以上詳述したように、本実施形態の多層シート 10 は、耐候性に優れるフッ化ビニリデン系樹脂層 1 と、水分の浸透の防止効果を有するオレフィン系樹脂層 4 との間に、フッ化ビニリデン系樹脂を含有するメタクリル酸エステル系樹脂層 2 と、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 とを設けている。この多層シート 10 において、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3 は、メタクリル酸エステル系樹脂層 2 及びオレフィン系樹脂層 4 のいずれにも熱融着性を示し、両者の接着剤としての役目を有する。

[0055] これにより、従来品に比べて層間接着力が高く、長期の使用においても各層間で剥離が起こらず、初期特性を長期間維持できる多層シートを実現することができる。なお、本実施形態の多層シート 10 は、太陽電池用バックシートの他に、印刷層を設けた耐候性装飾シートにも適応することができる。

[0056] (第 2 の実施形態)

次に、本発明の第 2 の実施形態に係る太陽電池用バックシート（以下、単にバックシートともいう。）について説明する。本実施形態のバックシートは、前述した第 1 の実施形態の多層シートを用いたものである。

[0057] 本実施形態のバックシートは、結晶シリコン系、多結晶シリコン系、アモルファスシリコン系、化合物系及び有機系などの各形式の太陽電池に用いる

ことが可能である。アモルファスシリコンなどを用いた薄膜太陽電池では、結晶系太陽電池と比べて、高度の防湿性が要求される場合がある。このような場合には、前述した第1の実施形態の多層シート10上に、更に、例えば無機酸化物等からなる高い防湿性を有する防湿層や防湿コート層を設けてもよい。

[0058] また、本実施形態のバックシートは、図1に示す多層シート10の少なくともオレフィン系樹脂層4上に、封止材であるエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)樹脂層を設けることもできる。EVA樹脂層は、太陽電池モジュール用封止材として一般に使用されているEVA樹脂組成物により形成することができる。このようなEVA樹脂組成物としては、例えば、酢酸ビニル含有量が10～30質量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を主成分とし、EVA樹脂100質量部に対して、架橋剤として100℃以上でラジカルが発生する有機過酸化物を1～5質量部配合したものが挙げられる。

[0059] このように、バックシートと封止材とを一体化した構造とすることにより、太陽電池モジュールにおける封止材とバックシートのずれを防止することもできると共に、太陽電池モジュールの組み立て工程を簡素化することができる。例えば、太陽電池モジュールの組み立て工程では、ガラス、封止材シート、セル、封止材シート及びバックシートを、順に積層して、ラミネートするが、その際、封止材シートとバックシートの積層作業を省略することができる。

[0060] 太陽電池用のバックシートには、直射日光による耐候劣化、熱による特性低下がなく、かつ水分の浸透による変質や剥離などを起こさない特性が要求される。そこで、本実施形態のバックシートでは、耐候性に優れたフッ化ビニリデン系樹脂層と、防湿性に優れたオレフィン系樹脂層との間に、これらの層との接着性が優れるメタクリル酸エステル系樹脂層及びスチレン-共役ジエンブロック共重合体層を設けている。

[0061] この構成により、本実施形態のバックシートは、耐候性及び耐湿性に優れ、太陽電池モジュールに積層して長期に屋外で使用した際に、フッ化ビニリ

デン系樹脂層とオレフィン系樹脂層との間で剥離することがない。即ち、本実施形態のバックシートは、長期の使用においても各層間で剥離が起こらず、初期特性を長期間維持することができる。

[0062] (第3の実施形態)

次に、本発明の第3の実施形態に係る太陽電池モジュールについて説明する。図2は本実施形態の太陽電池モジュールの構造を模式的に示す断面図である。図2に示すように、本実施形態の太陽電池モジュール11は、光起電力素子である太陽電池セル15が、EVA樹脂などの合成樹脂からなる封止材13により封止されている。

[0063] そして、太陽光16が照射される面には、ガラスなどからなる透明基板12が積層され、裏面側には前述した第2の実施形態のバックシート（多層シート10）が積層されており、これらの周囲には、フレーム14が設けられている。その際、バックシート（多層シート10）は、オレフィン系樹脂層4が封止材13側になるように、配置される。

[0064] 本実施形態の太陽電池モジュール11は、耐候性に優れたフッ化ビニリデン系樹脂層と防湿性に優れたオレフィン系樹脂層との間に、これらの層との接着性が優れるメタクリル酸エステル系樹脂層及びスチレンー共役ジエンブロック共重合体層を設けた多層シート10をバックシートに使用している。これにより、屋外で長期間使用しても、バックシートの各層間で剥離が生じず、電気的特性、機械的特性などの長期信頼性に優れた太陽電池モジュールを実現することができる。

実施例

[0065] 以下、本発明の実施例及び比較例を挙げて、本発明の効果について説明する。本実施例においては、以下に示す材料を用いて、実施例1～15及び比較例1～7の多層シートを作製し、その特性について評価した。なお、以下の説明においては、特に断りがない限り、MFR（Melt flow rate）の値は、JIS K 7210のA法に基づいて、温度：232℃、荷重：37.3 Nの条件で測定した値である。

[0066] <材料>

(A) フッ化ビニリデン樹脂

結晶性ポリマー、融点：170℃、MFR：5～29g/10分

(B) メタクリル酸エステル樹脂

B-1 アクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位量：3質量%

B-2 アクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位量：5質量%

B-3 アクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位量：15質量%

B-4 アクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位量：45質量%

B-5 アクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位量：55質量%

B-6 アクリル酸-n-ブチルに由来する構成単位量：80質量%

(C) スチレン-共役ジエンブロック共重合体

C-1 電気化学工業社製STR1602（スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体/スチレン系単量体含有量：40質量%）

C-2 クラレ社製セプトン8007（スチレン-ブタジエンブロック共重合体の完全水素添加物/スチレン系単量体含有量：30質量%）

(D) オレフィン系樹脂

D-1 プライムポリマー社製プライムポリプロF113G（ポリプロピレン系樹脂）

D-2 高密度ポリエチレン系樹脂

(E) 酸化チタン

粒子径：約0.35μm、純チタン分：約89質量%

[0067] (実施例1)

フッ化ビニリデン樹脂(A)：80質量%及びメタクリル酸エステル樹脂(B-3)：20質量%からなる樹脂原料100質量部に対して、酸化チタン(E)を22質量部配合し、タンブラーにてブレンドした後、φ30mm軸押出機によって混練して、フッ化ビニリデン系樹脂層1用の樹脂組成物を得た。

[0068] フッ化ビニリデン樹脂(A)：30質量%及びメタクリル酸エステル樹脂

(B-3) : 70質量%からなる樹脂原料を、タンブラーにてブレンドした後、 $\phi 30\text{ mm}$ 軸押出機によって混練して、メタクリル酸エステル系樹脂層2用の樹脂組成物を得た。

[0069] そして、前述した樹脂組成物を用いて、フッ化ビニリデン系樹脂層1（第1樹脂層：厚さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ ）及びメタクリル酸エステル系樹脂層2（第2樹脂層：厚さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ ）を形成すると共に、スチレンー共役ジエンブロック共重合体（C-1）を用いてスチレンー共役ジエンブロック共重合体層3（第3樹脂層：厚さ $20\text{ }\mu\text{ m}$ ）を、オレフィン系樹脂（D-1）を用いてオレフィン系樹脂層4（第4樹脂層：厚さ $250\text{ }\mu\text{ m}$ ）を形成し、実施例1の多層シートを作製した。その際、フッ化ビニリデン系樹脂層1、メタクリル酸エステル系樹脂層2及びスチレンー共役ジエンブロック共重合体層3は $\phi 40\text{ mm}$ 単軸押出機を用い、オレフィン系樹脂層4は、 $\phi 65\text{ mm}$ 単軸押出機を用いて、フィードブロック法により形成した。

[0070] （実施例2～10）

使用する樹脂原料及び配合比を下記表1に示すように変更した以外は、前述した実施例1と同様の方法及び条件で、実施例2～10の多層シートを作製した。

[0071] （実施例11～15）

各層の厚さを下記表1に示すように変更した以外は、前述した実施例1と同様の方法及び条件で、実施例11～15の多層シートを作製した。

[0072] （比較例1～3）

比較例1はメタクリル酸エステル系樹脂層2（第2樹脂層）を設けず、比較例2はスチレンー共役ジエンブロック共重合体層3（第3樹脂層）を設けずに、比較例3はオレフィン系樹脂層4（第4樹脂層）を設けずに、それ以外は前述した実施例1と同様の方法及び条件で、3層構造の多層シートを作製した。

[0073] （比較例4～7）

使用する樹脂原料及び配合比を下記表1に示すように変更した以外は、前

述した実施例 1 と同様の方法及び条件で、比較例 4 ～ 7 の多層シートを作製した。

[0074]

[表1]

	フッ化ビニリデン系樹脂層 (第1樹脂層)		メタクリル酸エステル系樹脂層 (第2樹脂層)		スチレン-共役ジエン樹脂層 (第3樹脂層)		ポリオレフィン樹脂層 (第4樹脂層)	
	材料及び配合比 (質量部)	厚さ (μm)	材料及び配合比 (質量部)	厚さ (μm)	材料及び配合比 (質量部)	厚さ (μm)	材料及び配合比 (質量部)	厚さ (μm)
実施例 1	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
実施例 2	(A/B-2/E) = (80/20/22)	20	(A/B-2) = (30/70)	20	(A/B-2) = (30/70)	20	(A/B-2) = (30/70)	20
実施例 3	(A/B-4/E) = (80/20/22)	20	(A/B-4) = (30/70)	20	(A/B-4) = (30/70)	20	(A/B-4) = (30/70)	20
実施例 4	(A/B-3/E) = (90/10/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
実施例 5	(A/B-3/E) = (60/40/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
実施例 6	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (5/95)	20	(A/B-3) = (5/95)	20	(A/B-3) = (5/95)	20
実施例 7	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
実施例 8	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
実施例 9	(A/B-3) = (80/20)	20	(A/B-3/E) = (30/70/40)	20	(A/B-3/E) = (30/70/40)	20	(A/B-3/E) = (30/70/40)	20
実施例 10	(A/B-3) = (80/20)	20	(A/B-3/E) = (30/70/5)	20	(A/B-3/E) = (30/70/5)	20	(A/B-3/E) = (30/70/5)	20
実施例 11	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
実施例 12	(A/B-3/E) = (80/20/22)	3	(A/B-3) = (30/70)	3	(A/B-3) = (30/70)	3	(A/B-3) = (30/70)	3
実施例 13	(A/B-3/E) = (80/20/22)	50	(A/B-3) = (30/70)	50	(A/B-3) = (30/70)	50	(A/B-3) = (30/70)	50
実施例 14	(A/B-3/E) = (80/20/22)	1	(A/B-3) = (30/70)	1	(A/B-3) = (30/70)	1	(A/B-3) = (30/70)	1
実施例 15	(A/B-3/E) = (80/20/22)	30	(A/B-3) = (30/70)	30	(A/B-3) = (30/70)	30	(A/B-3) = (30/70)	30
比較例 1	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	-	0	-	0	(A/B-3) = (30/70)	20
比較例 2	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
比較例 3	(A/B-3/E) = (80/20/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
比較例 4	(A/B-3/E) = (30/70/22)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20	(A/B-3) = (30/70)	20
比較例 5	(A/B-1/E) = (80/20/22)	20	(A/B-1) = (30/70)	20	(A/B-1) = (30/70)	20	(A/B-1) = (30/70)	20
比較例 6	(A/B-5/E) = (80/20/22)	20	(A/B-5) = (30/70)	20	(A/B-5) = (30/70)	20	(A/B-5) = (30/70)	20
比較例 7	(A/B-6/E) = (80/20/22)	20	(B-6) = 100	20	(B-6) = 100	20	(B-6) = 100	20

[0075] <評価方法>

(1) 引裂強さ

J I S K 7 1 2 8 - 3 に規定される「プラスチックフィルム及びシートの引裂強さ試験方法—第3部：直角形引裂法」に準拠し、実施例及び比較例の各多層シートにおける引裂強さを測定した。このとき、試験片は規格に準拠した形状とし、成形加工方向に対して直角に採取した。試験速度は 2 0 0 m m / 分 で実施した。

[0076] (2) 防湿性

実施例及び比較例の各多層シートについて、J I S K 7 1 2 9 B に準拠し、2 5 ° C × 9 0 % R H の条件で、水蒸気透過率の測定を測定した。なお、水蒸気透過率が低いほど、防湿性が優れているといえる。

[0077] (3) 耐候性

実施例及び比較例の各多層シートについて、J I S K 7 3 5 0 - 2 に準拠し、サンシャインウエザオメーターを用いて、耐候性評価を行った。具体的には、照射 3 0 0 0 時間後の多層シートについて、J I S K 7 1 0 5 に準拠する色差測定を行い、外観の表面状態を目視で評価した。評価基準は、ほぼ変化なしのものを「○」、フィルム表面上にヒビ割れ発生など変化がわかるものを「×」とした。

[0078] (4) 多層シートの各層の接着力評価

J I S K 6 8 5 4 - 3 に規定される「接着剤—はく離接着強さ試験方法—第3部：T型はく離」に準拠し、実施例及び比較例の各多層シートにおける各層間の剥離強度を測定した。このとき、サンプルの形状は、幅 1 5 m m × 接着部 2 5 0 m m の短冊状とし、剥離試験の際の引張速度を 1 0 0 m m / 分 とした。

[0079] (5) 層間接着の耐湿熱性

実施例及び比較例の各多層シートについて、J I S C 8 9 9 0 に準拠し、環境試験器を用いて、層間接着強度の耐湿熱性評価を行った。その際、試験温度は 8 5 ° C ± 2 ° C、相対湿度 (8 5 ± 5) % とし、この条件下でダンプ

ヒート試験を1000時間実施した。そして試験後の各多層シートについて、JIS K6854-3に準拠して、剥離強度を測定し、シートの接着強度を評価した。

[0080] 以上の評価結果を、下記表2にまとめて示す。

[0081]

[表2]

	引裂強さ (N/mm)	防湿性	耐候性		層間接着性		ダンブヒート試験後の層間接着性		
		水蒸気透過率 (g/m ² ・ 24 h)	色差 ΔE	外観	剥離強度 (N/15mm)	剥離面	剥離強度 (N/15mm)	剥離面	
実施例 1	166	2.1	0.8	○		17.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15.3	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 2	131	2.1	0.8	○		16.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15.4	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 3	185	2.1	0.9	○		16.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層	10.3	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 4	153	2	0.3	○		17.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15.3	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 5	171	2.4	1.4	○		17.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15.3	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 6	178	2.3	0.9	○		20	第2樹脂層 / 第3樹脂層	13.7	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 7	176	2.1	0.8	○		16.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層	14.9	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 8	120	2.1	0.8	○		17	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 9	160	2.1	0.9	○		17.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15.3	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 10	162	2.1	1.4	○		15.9	第2樹脂層 / 第3樹脂層	13.2	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 11	161	2.1	0.8	○		16.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層	14.9	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 12	145	2.1	1.3	○		16.6	第2樹脂層 / 第3樹脂層	10.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 13	134	2.1	0.8	○		16.3	第2樹脂層 / 第3樹脂層	13.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 14	131	2.1	1.4	○		16.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層	9.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層
実施例 15	180	2.1	0.7	○		16.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層	13.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層
比較例 1	120	1.9	0.8	○		12.3	第1樹脂層 / 第3樹脂層	9.8	第1樹脂層 / 第3樹脂層
比較例 2	167	2.4	0.8	○		< 1	第2樹脂層 / 第4樹脂層	< 1	第2樹脂層 / 第4樹脂層
比較例 3	153	54	0.8	○		測定不可	第2樹脂層 / 第3樹脂層	測定不可	第2樹脂層 / 第3樹脂層
比較例 4	191	2.5	1.7	×		16.9	第2樹脂層 / 第3樹脂層	14.5	第2樹脂層 / 第3樹脂層
比較例 5	90	1.8	0.7	○		16.2	第2樹脂層 / 第3樹脂層	15.4	第2樹脂層 / 第3樹脂層
比較例 6	101	1.9	0.8	○		16.1	第2樹脂層 / 第3樹脂層	5.2	第2樹脂層 / 第3樹脂層
比較例 7	161	2.1	0.8	○		10.9	第2樹脂層 / 第3樹脂層	1.7	第2樹脂層 / 第3樹脂層

[0082] 上記表 2 に示すように、メタクリル酸エステル系樹脂層 2（第 2 樹脂層）を設けていない比較例 1、スチレンー共役ジエンブロック共重合体層 3（第 3 樹脂層）を設けていない比較例 2 は、層間接着性が劣っていた。また、オレフィン系樹脂層 4（第 4 樹脂層）を設けていない比較例 3 は防湿性が劣っていた。一方、フッ化ビニリデン系樹脂層 1（第 1 樹脂層）のフッ化ビニリデン系樹脂含有量が少ない比較例 4 は、耐候性が劣っていた。

[0083] アクリル酸ー n ーブチルに由来する構成単位量が少ない B-1 のメタクリル酸エステル樹脂を用いた比較例 5 は、引裂強さが劣っていた。一方、アクリル酸ー n ーブチルに由来する構成単位量が多い B-5 のメタクリル酸エステル樹脂を用いた比較例 6 は、耐湿熱性が劣っていた。また、フッ化ビニリデン系樹脂を配合せず、更に、アクリル酸ー n ーブチルに由来する構成単位量が多い B-6 のメタクリル酸エステル樹脂を用いた比較例 7 は、層間接着性が低く、耐湿熱性も劣っていた。

[0084] これに対して、本発明の範囲内で作製した実施例 1～15 の多層シートは、各層間の接着強度が高く、高温高湿の環境下でも剥離強度を維持していた。また、これらの多層シートをバックシートに使用して作製した太陽電池モジュールは、高温高湿の環境下に保持しても最大電力の低下率が小さかった。これは多層シートが耐候性、耐熱性、防湿性に優れており、これらの特性が高温高湿の環境下でも維持したこと、及びシート各層間の接着強度が維持していたことにより太陽電池モジュール内部への水分の浸透が少なく、太陽電池セルの特性が良好に維持されたためと考えられる。

[0085] 以上の結果から、本発明によれば、耐候性、耐熱性及び防湿性に加え、層間接着性も優れた太陽電池用バックシートを実現できることが確認された。

符号の説明

- [0086] 1 ポリフッ化ビニリデン系樹脂層
2 メタクリル酸エステル系樹脂層
3 スチレンー共役ジエンブロック共重合体層
4 オレフィン系樹脂層

- 1 0 多層シート
- 1 1 太陽電池モジュール
- 1 2 透明基板
- 1 3 封止材
- 1 4 フレーム
- 1 5 太陽電池セル
- 1 6 太陽光

請求の範囲

- [請求項1] 樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：5～50質量%からなる樹脂組成物で形成された第1樹脂層と、
- 樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：5～49質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：51～95質量%からなる樹脂組成物で形成された第2樹脂層と、
- 樹脂成分がスチレンー共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなる樹脂組成物で形成された第3樹脂層と、
- 樹脂成分がオレフィン系樹脂からなる樹脂組成物で形成された第4樹脂層と
- を少なくとも有し、
- 前記第2樹脂層のメタクリル酸エステル系樹脂はアクリル酸－*n*－ブチルに由来する構成単位を5～50質量%含有し、
- 前記第1樹脂層、前記第2樹脂層、前記第3樹脂層及び前記第4樹脂層の順に積層されている多層シート。
- [請求項2] 前記第1樹脂層及び前記第2樹脂層のうち少なくとも一方は、樹脂成分100質量部に対して、白色無機顔料を1～40質量部含有する樹脂組成物により形成されている請求項1に記載の多層シート。
- [請求項3] 前記第3樹脂層を形成する樹脂組成物は、樹脂成分が、共役ジエンを50～80質量%含有するスチレンー共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物らなる請求項1又は2に記載の多層シート。
- [請求項4] 前記第1樹脂層、前記第2樹脂層及び前記第3樹脂層の厚さが1～50μmであり、前記第4樹脂層の厚さが10～300μmであり、かつ全体の厚さが13～450μmである請求項1～3のいずれか1項に記載の多層シート。
- [請求項5] 更に、前記第4樹脂層上に、厚さが30～400μmのポリエチレ

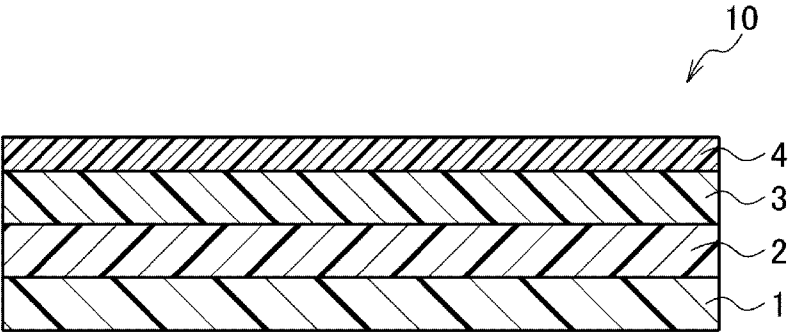
ンテレフタレート樹脂フィルムが積層されている請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の多層シート。

- [請求項6] 樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸エステル系樹脂：5～95質量%からなり第1樹脂層を形成する樹脂組成物と、樹脂成分がフッ化ビニリデン系樹脂：5～49質量%及びアクリル酸－*n*－ブチルに由来する構成単位を5～50質量%含有するメタクリル酸エステル系樹脂：51～95質量%からなり第2樹脂層を形成する樹脂組成物と、樹脂成分がスチレン－共役ジエンブロック共重合体及び／又はその水素添加物からなり第3樹脂層を形成する樹脂組成物と、樹脂成分がオレフィン系樹脂からなり第4樹脂層を形成する樹脂組成物とを、それぞれ個別に溶融混練する工程と、
- 各樹脂層を個別に成形するか、又は各樹脂層の一部若しくは全部を積層した状態で成形し、第1樹脂層、第2樹脂層、第3樹脂層及び第4樹脂層の順に積層された多層シートを得る工程と、
- を有する多層シートの製造方法。

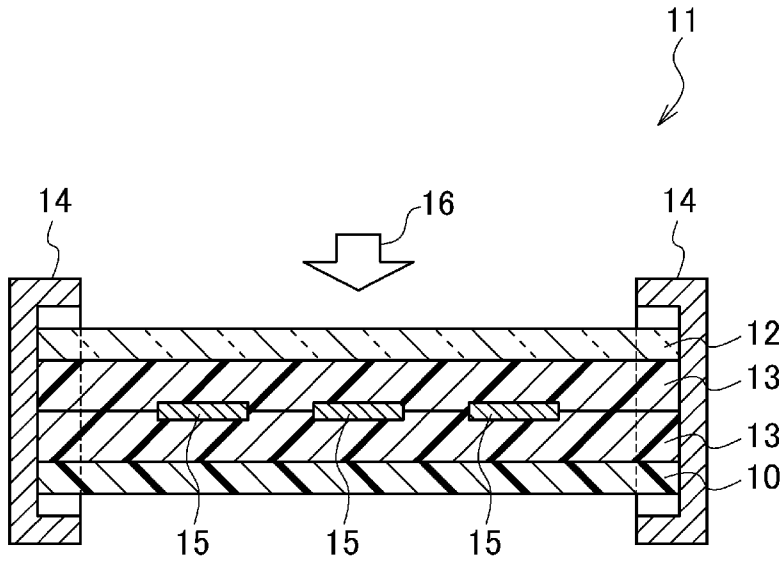
- [請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の多層シートを用いた太陽電池用バックシート。

- [請求項8] 請求項 7 に記載のバックシートを用いた太陽電池モジュール。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069688

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B27/30(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/078

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-59732 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; paragraphs [0018], [0028] (Family: none)	1-8
A	JP 2-72945 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 March 1990 (13.03.1990), claims; page 2, lower left column, line 2 to lower right column, line 9 (Family: none)	1-8
A	WO 2013/108816 A1 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 25 July 2013 (25.07.2013), claims; paragraphs [0038], [0046] & TW 201334965 A	1-8



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
21 October, 2014 (21.10.14)

Date of mailing of the international search report
28 October, 2014 (28.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069688

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 2003-170549 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 June 2003 (17.06.2003), claims; paragraphs [0032], [0039] (Family: none)	1-8
A	JP 2013-504205 A (Dow Global Technologies L.L.C.), 04 February 2013 (04.02.2013), claims; paragraph [0046] & US 2011/0048512 A1 & EP 2473345 A1 & WO 2011/028672 A1 & KR 10-2012-0051084 A & CN 102612432 A	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069688

With respect to claim 6:

In a method for manufacturing a multi-layered sheet according to the invention set forth in claim 6, a resin composition for forming a first resin layer is specified as "comprises 50-95 mass% of a vinylidene fluoride-based resin and 5-95 mass% of a methacrylic acid-based resin". However, the sum of the minimum content (50 mass%) of the vinylidene fluoride-based resin and the maximum content (95 mass%) of the methacrylic acid-based resin exceeds 100%. Thus, it appears that claim 6 contains technically incorrect information and, therefore, fails to satisfy the requirement of clearness as defined in Article 6 of the PCT.

With respect to the invention set forth in claim 6, the international search was performed on the assumption that, in a method for manufacturing a multi-layered sheet, a resin composition for forming a first resin layer "comprises 50-95 mass% of a vinylidene fluoride-based resin and 5-50 mass% of a methacrylic acid-based resin".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B1/00-43/00, H01L31/04-31/078

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-59732 A（電気化学工業株式会社）2012.03.22, 【特許請求の範囲】、【0018】、【0028】（ファミリーなし）	1-8
A	JP 2-72945 A（住友ベークライト株式会社）1990.03.13, 特許請求の範囲、第2頁左下欄第2行-右下欄第9行（ファミリーなし）	1-8
A	WO 2013/108816 A1（電気化学工業株式会社）2013.07.25, 請求の範囲、[0038]、[0046] & TW 201334965 A	1-8

☒ 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

2 1 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松岡 美和

4 S

5 2 8 3

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-170549 A (電気化学工業株式会社) 2003. 06. 17, 【特許請求の範囲】、【0032】、【0039】 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2013-504205 A (ダウ グローバル テクノロジーズ エルエルシー) 2013. 02. 04, 【特許請求の範囲】、【0046】 & US 2011/0048512 A1 & EP 2473345 A1 & WO 2011/028672 A1 & KR 10-2012-0051084 A & CN 102612432 A	1-8

・請求項6について

請求項6に係る発明は、多層シートの製造方法において、第1樹脂層を形成する樹脂組成物について「フッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸系樹脂：5～95質量%からなることを特定しているが、フッ化ビニリデン系樹脂の最小成分量（50質量%）とメタクリル酸系樹脂の最大成分量（95質量%）との和は100%を超えるから、技術的に正しくない記載を含むと認められ、PCT第6条における明確性の要件を欠いている。

本国際調査は、請求項6に係る発明は、多層シートの製造方法において、第1樹脂層を形成する樹脂組成物が「フッ化ビニリデン系樹脂：50～95質量%及びメタクリル酸系樹脂：5～50質量%からなるものとして行った。