

(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
2010 年 12 月 23 日(23.12.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/147090 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 18/67 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/060057
- (22) 国際出願日: 2010 年 6 月 14 日(14.06.2010)
- (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 2009-142475 2009 年 6 月 15 日(15.06.2009) JP
特願 2009-142476 2009 年 6 月 15 日(15.06.2009) JP
特願 2009-279068 2009 年 12 月 9 日(09.12.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋インキ製造株式会社 (TOYO INK MFG. CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1048377 東京都中央区京橋二丁目 3 番 1 3 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): 前田 諭志 (MAEDA, Satoshi) [JP/—]. 梅沢 三雄 (UMEZAWA, Mitsuo) [JP/—]. 山口 浩史 (YAMAGUCHI, Hiroshi) [JP/—]. 吉川 猛 (YOSHIKAWA, Takeshi) [JP/—].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 1 2 番 9 号 鈴榮特許総合事務所内 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, 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, RO, RS, RU, 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, 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, SE, SI, SK, 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))

(54) Title: URETHANE RESIN, ADHESIVE CURABLE WITH ACTINIC ENERGY RAYS, AND BACK PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR CELL

(54) 発明の名称: ウレタン樹脂、活性エネルギー線硬化性接着剤、及び太陽電池用裏面保護シート

(57) Abstract: A composition curable with actinic energy rays is provided with which it is possible to produce a back protective sheet for solar cells that has excellent adhesion between sheet members and excellent moist-heat resistance, in a high yield with high productivity at low cost. This adhesive comprises a urethane resin (D) and an epoxy resin (E). The urethane resin (D) is obtained by reacting a diol ingredient (A1) having no (meth)acryloyl group, a diol ingredient (A2) which is an optional ingredient and has neither a (meth)acryloyl group nor a carbonate structure nor an alicyclic structure, a polyol ingredient (B) having a (meth)acryloyl group and two or more hydroxy groups in the molecule, and a polyisocyanate ingredient (C). The ingredient (A1) is selected from a diol (a1) having a carbonate structure and an alicyclic structure in the molecule, a combination of a diol (a2) having no alicyclic structure but having a carbonate structure and a diol (a3) having no carbonate structure but having an alicyclic structure, and a combination of the diol (a1) and at least the diol (a2) or the diol (a3).

(57) 要約: シート状部材間の接着力と耐湿熱性に優れた太陽電池用裏面保護シートを高い歩留まり及び生産性と並びに低いコストで製造可能とする活性エネルギー線硬化性組成物が提供される。この接着剤は、ウレタン樹脂 (D) とエポキシ樹脂 (E) とを含有している。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)アクリロイル基と 2 個以上の水酸基とを 1 分子中に有しているポリオール成分 (B) と、ポリイソシアネート成分 (C) とを反応させてなる。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) との組み合わせ、並びにジオール (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。

WO 2010/147090 A1

明 細 書

発明の名称：

ウレタン樹脂、活性エネルギー線硬化性接着剤、及び太陽電池用裏面保護シート

技術分野

- [0001] 本発明は、例えば、接着剤、インキ及び塗料など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、本発明は、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。
- [0002] 更に、本発明は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性とに優れた太陽電池用裏面保護シートを高い歩留まり及び生産性で並びに低いコストで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

- [0003] 近年、環境問題に対する意識が高まり、環境汚染がなくクリーンなエネルギー源である太陽電池が注目されている。太陽電池は、実質的に無尽蔵なエネルギー資源である太陽エネルギーを電気エネルギーとして利用可能とすることから、鋭意研究されており、既に実用化が進んでいる。
- [0004] これら太陽電池には、太陽光が入射する面とは反対側の面に、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、機械特性及び実装作業性などの性能が必要とされる。
- [0005] 太陽電池用裏面保護シートとしては、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。これらシート状部材の積層には、特開2007-320218号公報及び特開2007-253463号公報に記載されているように、一般には、主剤である水酸基含有樹脂と硬化剤であるイソシアネート化合物とを含んだポリウレタン系接着剤を使用する。
- [0006] ところで、太陽電池用裏面保護シートを大量生産する場合、複数のシート

状部材を積層して長尺の積層体を形成し、これをロール状に巻き取る。しかしながら、ポリウレタン系接着剤は硬化反応速度が遅いため、巻き取った積層体において、貼り合せたシート状部材が互いに対してずれ易い。それ故、ポリウレタン系接着剤を使用するプロセスには、不良品発生率が高く、歩留まりが低いという問題があった。

[0007] また、このような積層体は、ポリウレタン系接着剤を十分に硬化させる為に、高温に維持した倉庫内で数日間に亘ってエージングさせる必要がある。それ故、ポリウレタン系接着剤を使用するプロセスには、生産性が低い、及び、倉庫の温度を維持する為の電気コストが必要である、などの問題もあった。

[0008] 更に、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。イソシアネート化合物と水との付加反応生成物は脱炭酸反応を生じるため、シート状部材を積層した後に接着剤層中に気泡が発生する。それ故、ポリウレタン系接着剤を使用するプロセスには、外観不良やデラミネーションが生じるという問題もあった。

[0009] また、特開2008-127475号公報は、ポリカーボネートジオールと、1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、光重合開始剤を混合してなる活性エネルギー線硬化型樹脂接着剤を開示している。但し、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、シート状部材間の接着力及び耐湿熱性が十分ではなかった。

発明の概要

[0010] 本発明の目的は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性とに優れた太陽電池用裏面保護シートを高い歩留まり及び生産性で並びに低いコストで製造可能とする活性エネルギー線硬化性組成物を提供することにある。

[0011] 第1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（A 1

）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）アクリロイル基と2個以上の水酸基とを1分子中に有しているポリオール成分（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）に関する。

[0012] 第2の発明は、ガラス転移温度が -60 乃至 -10°C の範囲内にある前記発明に係るウレタン樹脂（D）に関する。

[0013] 第3の発明は、数平均分子量が 5000 乃至 150000 の範囲内にある前記発明の何れかに係るウレタン樹脂（D）に関する。

[0014] 第4の発明は、ポリオール成分（B）は（メタ）アクリロイル基を2個以上有する前記発明の何れかに係るウレタン樹脂（D）に関する。

[0015] 第5の発明は、ポリオール成分（B）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である第4の発明に係るウレタン樹脂（D）に関する。

[0016] 第6の発明は、（メタ）アクリロイル基当量が 500 乃至 40000 の範囲内にある前記発明の何れかに係るウレタン樹脂（D）に関する。

[0017] 第7の発明は、第2乃至第6の発明の何れかに係るウレタン樹脂（D）と、エポキシ樹脂（E）とを含有した活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

[0018] 第8の発明は、エポキシ樹脂（E）の数平均分子量は 500 乃至 5000 の範囲内にある前記発明に係る活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

[0019] 第9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 乃至 40 重量部含有した前記発明

の何れかに係る活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

[0020] 第10の発明は、前記発明の何れかに係る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と、活性化エネルギー線硬化接着剤層を介して積層された2つ以上のシート状部材とを具備した太陽電池用裏面保護シートに関する。

[0021] 第11の発明は、シート状部材の1つは、金属箔であるか、又は、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若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前記発明に係る太陽電池用裏面保護シートに関する。

[0022] 第12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は -20 乃至 20°C の範囲内にある前記発明の何れかに係る太陽電池用バックシートに関する。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の実施の形態を、詳細に説明する。

本発明の一形態に係る(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)アクリロイル基と2個以上の水酸基とを1分子中に有しているポリオール成分(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。

[0024] 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。

[0025] ウレタン樹脂（D）のガラス転移温度は、 -60 乃至 -10°C の範囲内にあることが好ましく、更に -50 乃至 -20°C の範囲内にあることが好ましい。ガラス転移温度が -60°C 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易い。ガラス転移温度が -10°C より高いと、硬化性（curable）接着剤層又は硬化（cured）接着剤層を間に挟んでシート状部材を重ねた際における、シート状部材に対する接着剤の濡れ性が乏しい傾向にある。その結果、シート状部材間の接着力が不十分となり易い。

[0026] 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示差走査熱量計（DSC）「RDC220」を用いて行った。具体的には、まず、ウレタン樹脂溶液を乾燥させてなる試料から約 10mg をアルミニウムパンに量り採った。次いで、これを示差走査熱分析（DSC）装置にセットして、液体窒素で -100°C まで冷却した。その後、これを $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温し、その際に得られたDSCチャートからガラス転移温度を算出した。

[0027] ウレタン樹脂（D）の数平均分子量（ M_n ）は、 5000 乃至 15000 の範囲内にあることが好ましく、 10000 乃至 100000 の範囲内に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、硬化後の接着剤の凝集力が低く、耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下し

易い。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る、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低い、又は、硬化性接着剤層若しくは硬化接着剤層を間に挟んでシート状部材を重ねた際における、シート状部材に対する接着剤の濡れ性が乏しく、その結果、シート状部材間の接着力が不十分となる、などの問題が生じやすくなる。

[0028] ウレタン樹脂(D)は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性との両立の観点から、(メタ)アクリロイル基当量は500乃至40000の範囲内にあることが好ましく、1000乃至30000の範囲内に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(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。

[0029] (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。

[0030] また、ウレタン樹脂(D)は、シート状部材間の接着力及び耐湿熱性の観点から、ウレタン結合当量が200乃至3000の範囲内にあることが好ましく、250乃至2000の範囲内に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)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。

[0031] ウレタン結合当量が200よりも小さいと、硬化性接着剤層又は硬化接着剤層の凝集力が大きく、それ故、硬化性接着剤層又は硬化接着剤層を間に挟んでシート状部材を重ねた際に、シート状部材に対する接着剤の濡れ性が乏しく、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、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、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。

[0032] 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ていないジオール成分（A 1）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（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。

[0033] カーボネート構造は、カーボネート基（ $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$ 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。

[0034] 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カーボネート基の濃度は 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）との合計の固形分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るか、又は、十分な耐湿熱性が得られなくなる傾向にある。また、この濃度が 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。

[0035] 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。

[0036] 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. 05 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. 05 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。

[0037] 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（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。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としては、例えば、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、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、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。このエステル交換反応においては、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と、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を併用してもよい。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-ジメチルー1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチルー2-エチルー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るポリカーボネートジオール、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、宇部興産株式会社製ETERNACOLL UC-100、ETERNACOLL UM-90 (3/1)、ETERNACOLL UM-90 (1/1)、ETERNACOLL UM-90 (1/3)が挙げられる。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。

- [0038] 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 (a 2) 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-ヘキサンジオール、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-ヘキサンジオール、2-メチルー1, 8-オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、2-イソプロピルー1, 4-ブタンジオール、2-エチルー1, 6-ヘキサンジオール、3-メチルー1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジメチルー1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ジエチルー1, 5-ペンタンジオール、1, 3-ブタンジオール、2-エチルー1, 3-ヘキサンジオール、2-ブチルー2-エチルー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プラクセルCD CD205、プラクセルCD CD205PL、プラクセルCD CD210、プラクセルCD CD210PL、プラクセルCD CD220、プラクセルCD CD220PLが挙げられる。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。

[0039] 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成分（a3）としては、例えば、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、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が挙げられる。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] 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。

[0041] ジオール成分（A2）としては、例えば、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所謂プレポリマーや、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-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブチレングリコール、1, 9-ナノンジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが挙げられる。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。

[0042] ジオール成分（A 1）及び（A 2）を併用する場合、それらの合計量に占めるジオール成分（A 2）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。

[0043] 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（A 1）及び（A 2）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。

[0044] （メタ）アクリロイル基と2個以上の水酸基とを1分子中に有しているポリオール成分（B）としては、例えば、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（B 1）、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）アクリレートが挙げられる。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。

[0045] 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（B 1）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）アクリル酸付加物が挙げられる。

[0046] 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、及び水添化ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネートが挙げられる。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。耐候性の観点から、ジイソシアネートとしては、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

[0047] このウレタン樹脂（D）は、原料を無溶剤下で反応させて製造してもよく、有機溶剤中で反応させて製造してもよい。

[0048] 有機溶剤としては、例えば、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類；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類；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類；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などの各種溶剤を使用することができる。

[0049] また、有機溶剤には、必要に応じて触媒を添加することができる。触媒としては、例えば、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-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7、1, 5-ジアザビシ

クロ（４，３，０）ノネン－５、６－ジブチルアミノ－１，８－ジアザビシクロ（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などの反応性３級アミン等が挙げられる。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。

[0050] 次に、本発明の一態様に係る活性エネルギー線硬化性接着剤について説明する。

本発明の一態様に係る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－６０乃至－１０℃の範囲内にあるものと、エポキシ樹脂（Ｅ）とを含有するものである。

[0051] エポキシ樹脂（Ｅ）としては、例えば、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、ビスク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ＥＨＰＥ－３１５０などの脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジル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物などのエポキシ化合物が挙げられる。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。

[0052] 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と、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

ることができる。従って、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。

[0053] 接着剤層の耐湿熱性及びウレタン樹脂（D）との相溶性の観点から、エポキシ樹脂（E）としては、数平均分子量が500乃至5000の範囲内にある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、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低く、接着剤が濁りやすくなる傾向にある。

[0054] この活性エネルギー線硬化性接着剤には、アジリジン系化合物（F）を含有させることができる。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との間に共有結合を形成させ、シート状部材間の接着力を向上させることができる。

[0055] アジリジン系化合物（F）としては、例えば、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〕及び4，4-ビス（エチレンイミノカルボニルアミノ）ジフェニルメタンが挙げられる。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。

[0056] 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よって適宜選択され得る。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）を含有していなくてもよい。

[0057] こ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。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。

[0058] 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。

[0059] 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。

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。

[0060] この活性エネルギー線硬化性接着剤には、光重合開始剤及び活性エネルギー線硬化性を有していない化合物などを含有させることができる。

[0061] 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、光重合開始剤として、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

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、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。

[0062] 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、又は芳香族アミンを併用してもよい。

[0063] こ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ていないその他の化合物を更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ていない化合物としては、例えば、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、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。

[0064] こ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乃至８５重量％、エポキシ樹脂（Ｅ）を２．５乃至３４重量％、アジリジン系化合物（Ｆ）を０乃至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乃至３０重量％含有することが好ましく、ウレタン樹脂（Ｄ）を６０乃至８５重量％、エポキシ樹脂（Ｅ）を１０乃至３４重量％、アジリジン系化合物（Ｆ）を０乃至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乃至１５重量％含有することがより好ましい。

[0065] ウレタン樹脂（Ｄ）を５０重量％よりも少なくすると、接着剤層の凝集力が小さくなり、接着力及び耐湿熱性が不十分となる傾向にある。ウレタン樹脂（Ｄ）を８５重量％よりも多くすると、耐湿熱性が低下する傾向にある。

[0066] エポキシ樹脂（Ｅ）を２．５重量％よりも少なくすると、耐湿熱性を向上させる効果が殆ど得られなくなる傾向にある。エポキシ樹脂（Ｅ）を３４重

量%よりも多くすると、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る。

[0067] アジリジン系化合物（F）を10重量%よりも多くすると、耐湿熱性が低下する傾向にある。

[0068] 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30重量%よりも多くすると、硬化時の収縮により接着力が不十分となり易い。

[0069] 本発明の一態様に係る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°C 乃至 20°C の範囲内に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°C 乃至 20°C の範囲内にある接着剤層を形成し得るものであることが好ましい。

[0070] ガラス転移温度が 20°C を超える場合には、硬化性接着剤層又は硬化接着剤層を間に挟んでシート状部材を重ねた際における、シート状部材に対する接着剤の濡れ性が乏しい傾向にある。その結果、シート状部材間の接着力が不十分となり易い。一方、ガラス転移温度が -20°C 未満の場合には、接着剤層の凝集力が小さく、接着力及び耐湿熱性が不十分となり易い。

[0071] 本発明の一態様に係る太陽電池用裏面保護シートは、上述した活性エネルギー線硬化性接着剤から形成される活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、2つ以上のシート状部材が積層されてなるものである。

[0072] こ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い。シート状部材としては、例えば、プラスチックフィルム、金属箔、又はプラスチックフィルムに金属酸化物若しくは非金属酸化物を蒸着してなるものが挙げられる。

[0073] 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からなる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ーヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素樹脂からなるフッ素系樹脂フィルムが挙げられる。

[0074] 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にアクリル系又はフッ素系塗料をコーティングしてなるフィルムや、ポリフッ化ビニリデン及び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してもよい。或いは、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を複数積層してなるシート状部材を用いてもよい。

[0075] 金属箔としては、例えば、アルミニウム箔が挙げられる。

[0076] 蒸着させる金属酸化物又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を使用できる。

[0077] 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。

[0078] 本発明の一態様に係る太陽電池裏面保護用シートは、例えば、下記方法〔

1] 乃至 [3] の何れかによって得ることができる。

[0079] [1] 或る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、この積層体に活性エネルギー線を照射し、これら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。

[0080] [2] 或る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て、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。

[0081] [3] 或る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て、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、熱又は活性エネルギー線により他のシート状部材を形成する。

[0082] 方法 [3] 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、例えば、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。

[0083] 方法 [1] では、2つのシート状部材間に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。それ故、方法 [1] は、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場合、硬化の際に酸素阻害を受け難いという長所を持つ。しかしながら、その反面で、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させ得るシート状部材を使用することが肝要である。

[0084] 方法〔2〕は、方法〔1〕とは異なる特徴を有する。即ち、方法〔2〕では、酸素阻害を受け易い状況で活性エネルギー線を照射する。但し、その反面で、方法〔2〕は、使用し得るシート状部材の選択肢が広いという長所を有する。

[0085] 方法〔3〕では、最初の工程で酸素阻害を受け易い状況で活性エネルギー線を照射する。但し、その反面で、方法〔3〕は、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易いという長所を有する。

[0086] 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、更に組み合わせたりすることができる。

[0087] なお、方法〔1〕又は〔2〕の場合、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層には、他のシート状部材を、加熱及び／又は加圧条件下で重ね合わせることができる。

[0088] 活性エネルギー線硬化性接着剤には、シート状部材への塗工に適した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を含有させてもよい。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。

[0089] 溶剤としては、例えば、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類；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類；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類；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

が挙げられる。これら溶剤は単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

[0090] 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、例えば、コンマコータ、ドライラミネータ、ロールナイフコータ、ダイコータ、ロールコータ、バーコータ、グラビアロールコータ、リバーズロールコータ、ブレードコータ、グラビアコータ、マイクログラビアコータが挙げられる。

[0091] シート状部材に塗布する接着剤量は、乾燥膜厚で0.1乃至50 g/m²程度であることが好ましい。

[0092] 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、 γ 線、赤外線、可視光線が挙げられる。

[0093] 以下に本発明の実施例を記載するが、本発明は下記実施例に限定されるものでない。なお、実施例中の部及び%は、それぞれ重量部及び重量%を表している。

[0094] まず、ウレタン樹脂の合成方法、活性エネルギー線硬化性接着剤の調製方法、及び太陽電池用裏面保護シートの作成方法について示す。

[0095] (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部仕込んだ。窒素気流下、混合液を攪拌しながら、重合槽内の温度を80℃に高めた。80℃に達した時点で、重合槽内にジブチル錫ジラウレート (DBTDL) を0.5部加えた。

[0096] 次に、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 283.4部とMEK 2

83. 4部との混合物を、2時間かけて滴下槽から重合槽に滴下した。滴下を終了してから1時間経過後に重合槽内に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た。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、重合槽内にMEKを500.0部加えて、固形分40%のウレタン樹脂溶液(D-1)を得た。ウレタン樹脂溶液(D-1)の性状を表1に示す。

[0097] 実施例2乃至22

表1乃至4の組成に従って、実施例1と同様にしてウレタン樹脂溶液(D-2)乃至(D-22)を得た。これらウレタン樹脂溶液の性状を表1乃至4に示す。

[0098] 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部仕込んだ。窒素気流下、この混合液を攪拌しながら、重合槽内の温度を80℃に高めた。80℃に達した時点で、重合槽内にジブチル錫ジラウレート(DBTDL)を0.5部加えた。

[0099] 次に、イソホロンジイソシアネート(IPDI)124.2部とMEK124.2部との混合物を、2時間かけて滴下槽から重合槽に滴下した。滴下を終了してから1時間経過後に重合槽内に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た。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2.55mg KOH/gのウレタン樹脂を得た。

[0100] 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AOI、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た。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。その後、重合槽の温度を40℃まで下げ、重合槽内にMEKを500.0部加えて、固形分40%のウレタン樹脂溶液（D-23）を得た。ウレタン樹脂溶液（D-23）の性状を表5に示す。

[0101] 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部仕込んだ。窒素気流下、この混合液を攪拌しながら、重合槽内の温度を80℃に高めた。80℃に達した時点で、重合槽内に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MEK132.0部との混合物を、2時間かけて滴下槽から重合槽に滴下した。滴下を終了してから1時間経過後に重合槽内に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2.67mg KOH/gのウレタン樹脂を得た。

[0102] 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た。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。その後、重合槽の温度を40℃まで下げ、重合槽内にMEKを500.0部加えて、固形分40%のウレタン樹脂溶液（D-24）を得た。ウレタン樹脂溶液（D-24）の性状を表5に示す。

[0103] 比較例3乃至5

表5の組成に従って、実施例1と同様にしてウレタン樹脂溶液（D-25）乃至（D-27）を得た。これらウレタン樹脂溶液の性状を表5に示す。

[0104] <数平均分子量（M_n）及び、重量平均分子量（M_w）>

数平均分子量及び重量平均分子量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。数平均分子量及び重量平均分子量はポリスチレン換算で行った。

[0105] <ガラス転移温度（ T_g ）>

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。具体的には、ウレタン樹脂溶液（D-1）乃至（D-27）を乾燥させてなる試料から約10mgをアルミニウムパンに量り採った。これをDSC装置にセットして液体窒素で -100°C まで冷却した後、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で昇温した。この際に得られたDSCチャートからガラス転移温度を算出した。

[表1]

工程	原料	実施例					
		1	2	3	4	5	6
重合槽	ジオール成分(a2)等	D-1	D-2	D-3	D-4	D-5	D-6
		716.6	823.8	819.4	868.7	833.5	820.7
		607.8	—	—	—	—	—
		—	746.0	742.1	821.9	776.1	—
		—	—	—	—	—	742.5
	ジオール成分(a3)	—	—	—	—	—	—
		89.2	54.1	53.8	20.3	19.2	54.4
		—	—	—	—	—	—
		19.6	23.7	23.6	—	—	23.8
		—	—	—	26.5	—	—
滴下槽	ポリオール成分(B)	—	—	—	—	38.2	—
		—	—	—	—	—	—
		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		283.4	176.2	180.6	131.3	166.5	179.3
		283.4	176.2	180.6	131.3	166.5	179.3
	添加	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—	—
希釈	固形分(%)	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
		40	40	40	40	40	40
		40400	43000	82000	59200	47000	44200
		81000	77000	146000	118000	96000	88500
		8080	6670	6700	11100	4180	6630
	重量平均分子量	392	631	615	846	668	620
		3.7	4.9	4.8	5.4	5.1	4.9
		0.62	0.38	0.37	0.14	0.13	0.38
		—19	—29	—28	—27	—35	—28
		—	—	—	—	—	—

[表2]

工程	原料	実施例				
		7	8	9	10	11
		D-7	D-8	D-9	D-10	D-11
		862.8	864.2	868.0	871.6	869.2
	MEK					
	C-1090 ホリカーボネート Mn=1000	—	—	—	—	—
	C-2050 ホリカーボネート Mn=2000	—	—	—	—	—
	C-2090R ホリカーボネート Mn=2000	814.2	805.7	—	—	—
	C-3090 ホリカーボネート Mn=3000	—	—	809.8	821.5	819.3
	P-3010 ホリエステル Mn=3000	—	—	—	—	—
重合槽	ジオール成分(a3)	19.8	—	40.5	41.1	41.0
	リジンノールHB	—	32.7	—	—	—
	IPDI	—	25.8	17.7	9.0	9.0
	IPDI	—	—	—	—	—
	IPDI	—	—	—	—	—
滴下槽	DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	IPDI	137.2	135.8	132.0	128.4	130.8
	MEK	137.2	135.8	132.0	128.4	130.8
	DBTDL	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	AOI	—	—	—	—	—
添加	HEA	—	—	—	—	—
	MEK	—	—	—	—	—
	MEK	500.0	500.0	500.0	500	500
希釈	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
ジオール成分(A1)由来の脂環骨格の濃度(mmol/g)	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(°C)	-34	-31	-30	-30	-28

[表3]

工程	原料	実施例				
		12	13	14	15	16
重合槽	MEK	D-12	D-13	D-14	D-15	D-16
	ETERNACOLL UM-90(3/1)	795.9	795.9	795.9	754.1	756.1
	ETERNACOLL UM-90(1/1)	768.9	—	—	—	—
	ETERNACOLL UM-90(1/3)	—	768.9	—	—	—
	ETERNACOLL UM-90(1/3)	—	—	768.9	700.2	694.4
	CHDM	—	—	—	12.5	—
	リヒノールHB	—	—	—	—	20.6
	IPDI	27.0	27.0	27.0	—	—
	IPDI	—	—	—	41.5	41.1
	IPDI	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滴下槽	DBTDL	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
	MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
希釈	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	4.0	4.0
	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	1.10	1.35
	ガラス転移温度(°C)	-24	-30	-35	-29	-27

[表4]

工程	原料	実施例						
		17	18	19	20	21	22	
重合槽	MEK	D-17	D-18	D-19	D-20	D-21	D-22	
		872.8	763.9	834.1	813.2	739.4	825.7	
		—	—	—	—	—	—	
		833.7	638.7	747.6	729.1	506.6	764.4	
		—	—	—	—	—	—	
	ジオール成分(a2)等	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
滴下槽	ジオール成分(a3)	9.9	94.6	55.3	54.0	52.5	56.6	
		—	—	—	—	—	—	
		29.7	31.1	31.5	30.8	180.8	5.0	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
	ポリオール成分(B)	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
添加	DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
		126.7	235.6	165.5	186.2	260.1	173.7	
		126.7	235.6	165.5	186.2	260.1	173.7	
		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		—	—	—	—	—	—	
	AOI	—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
		—	—	—	—	—	—	
希釈	MEK	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	
		40	40	40	40	40	40	
		45000	43200	8900	125000	41000	47700	
		92000	85600	19600	198000	86000	96200	
		5310	5083	5011	5138	854	31840	
	ウレタン結合当量	877	471	672	597	427	640	
		5.4	4.2	4.9	4.8	3.3	5.0	
		0.07	0.66	0.38	0.37	0.36	0.39	
		—55	-15	-30	-29	-28	-30	
		—	—	—	—	—	—	

[表5]

工程	原料	比較例				
		1	2	3	4	5
重合槽	ジオール成分(a2)等	D-23	D-24	D-25	D-26	D-27
		869.4	862.5	875.7	872.2	811.0
		—	—	—	—	785.7
		—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
	ジオール成分(a3)	834.1	826.7	—	—	—
		—	—	827.2	815.8	—
		41.7	41.3	39.8	39.2	—
		—	—	—	—	—
		—	—	8.7	17.2	25.3
滴下槽	ジオール成分(B)	—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—
	DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		124.2	132.0	124.3	127.8	189.0
		124.2	132.0	124.3	127.8	189.0
		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
		6.4	—	—	—	—
添加	AOI	—	5.5	—	—	—
	HEA	—	5.5	—	—	—
	MEK	6.4	5.5	—	—	—
	MEK	500	500	500	500.0	500.0
希釈	固形分(%)	40	40	40	40	40
		44000	42000	45000	46000	41000
		76000	72000	77000	83000	74000
		22000	21000	18130	9190	8250
		895	842	894	870	588
	カーボネート基の濃度(mmol/g)	5.6	5.5	0	0	5.0
		0.29	0.29	0.28	0.27	0
		—30	—30	—55	—55	—25
		—	—	—	—	—
		—	—	—	—	—

[0106] 表1乃至5中の各成分の詳細は以下の通りである。

[0107] 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-シクロヘキサジメタノール/1, 6-ヘキサジオール = 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-シクロヘキサジメタノール/1, 6-ヘキサジオール = 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-シクロヘキサジメタノール/1, 6-ヘキサジオール = 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 : シクロヘキサジメタノール

リカビノール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3000A : 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。

[0108] ブレンマーGML : グリセリンモノメタクリレート

エポキシエステル80MFA : 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

M E K : メチルエチルケトン

(活性エネルギー線硬化性接着剤 1 乃至 2 7)

実施例 2 3 乃至 4 4 及び比較例 6 乃至 1 0

上記合成により得られたウレタン樹脂溶液 D)、エポキシ樹脂 (E)、活性エネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤及びその他の成分を表 6 乃至 8 に示す重量比で混合し、活性エネルギー線硬化性接着剤を得た。

[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		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
ウレタン樹脂(D)	溶液(D-1)	200										
	溶液(D-2)		180									
	溶液(D-3)			200								
	溶液(D-4)				200							
	溶液(D-5)					195						
	溶液(D-6)						195					
	溶液(D-7)							195				
	溶液(D-8)								195			
	溶液(D-9)									200		
	溶液(D-10)										200	
	溶液(D-11)											180
	溶液(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)											
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	
	ビームセツト700					3	3			5		3
	ビスコート#230			5						5		10
光重合開始剤	イルカキュア184				3	3	3	3	3			2
	イルカキュア369											
	イルカキュア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

[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		12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
ウレタン樹脂(D)	溶液(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)	200										
	溶液(D-13)		200									
	溶液(D-14)			200								
	溶液(D-15)				200							
	溶液(D-16)					200						
	溶液(D-17)						200					
	溶液(D-18)							200				
	溶液(D-19)								200			
	溶液(D-20)									200		
	溶液(D-21)										200	
	溶液(D-22)											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T _g (°C)		1	-6	-10	-4	-2	-17	15	8	7	9	8

[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		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
	ビームセツ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

[0109] 表6乃至8中の各成分の詳細は以下の通りである。

[0110] 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-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルエーテル (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)エタン-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(エチレンジ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PZ-33 : 2, 2'-ビス(ヒドロキシメチル)ブタノールトリセブレート [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)

表6乃至8に示す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。

[0111] 厚さが約200 μm 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)を用いた測定を行い、 $\tan \delta$ のピーク値の温度をガラス転移温度とした。

[0112] 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トにて接着剤を塗工し、溶剤を乾燥させた後に紫外線 (120Wメタルハライドランプ、UV-A領域の積算光量500 mJ/cm^2) を照射して活性エネルギー線硬化接着剤層を形成し、更にこの接着剤

層からポリエステルフィルムを剥離することにより得た。

[0113] (太陽電池用裏面保護シートの作成方法 1 乃至 3)

作成方法 1

シート状部材 (S 1) に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、塗膜から溶剤を揮散させた。次いで、この塗膜を間に挟んでシート状部材 (S 1) と他のシート状部材 (S 2) とを重ね、この積層体を 60℃ に設定した 2 つのロール間に通過させた。その後、他のシート状部材 (S 2) 側から紫外線 (120W メタルハライドランプ、UV-A 領域の積算光量 500 mJ/cm²) を照射して、活性エネルギー線硬化接着剤層を形成した。

[0114] 以上のようにして、太陽電池用裏面保護シートを得た。なお、接着剤層の量は 8 乃至 10 g/m² とした。

[0115] 作成方法 2

シート状部材 (S 1) に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、塗膜から溶剤を揮散させた。次いで、この塗膜に表面側から紫外線 (120W 高圧水銀ランプ、UV-A 領域の積算光量 200 mJ/cm²) を照射して、活性エネルギー線硬化接着剤層を形成した。その後、活性エネルギー線硬化接着剤層を間に挟んでシート上部材 (S 1) と他のシート状部材 (S 2) とを重ね、この積層体を 60℃ に設定した 2 つのロール間に通過させた。

[0116] 以上のようにして、太陽電池用裏面保護シートを得た。なお、接着剤層の量は 8 乃至 10 g/m² とした。

[0117] 作成方法 3

シート状部材 (S 1) に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、塗膜から溶剤を揮散させた。次いで、この塗膜に表面側から紫外線 (120W 高圧水銀ランプ、UV-A 領域の積算光量 200 mJ/cm²) を照射して、活性エネルギー線硬化接着剤層を形成した。その後、活性エネルギー線硬化接着剤層を間に挟んでシート状部材 (S 1) と他のシート状部材 (S 2) とを重ね、この積層体を 60℃ に設定した 2 つのロール間に通過させた。

[0118] 次に、この積層体の一方の主面に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し

、塗膜から溶剤を揮散させた。次いで、この塗膜に表面側から紫外線（120W高圧水銀ランプ、UV-A領域の積算光量200mJ/cm²）を照射して、活性エネルギー線硬化接着剤層を形成した。その後、この活性エネルギー線硬化接着剤層を間に挟んで先の積層体と更に他のシート状部材（S3）とを重ね、これを60℃に設定した2つのロール間に通過させた。

[0119] 以上のようにして、太陽電池用裏面保護シートを得た。なお、2つの接着剤層の量はいずれも8乃至10g/m²とした。

[0120] （実施例45乃至73及び比較例11乃至22）

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とシート状部材とを表9乃至13に示すように組み合わせて、太陽電池用裏面保護シートを得た。そして、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乃至13に示す。

[表9]

[illegible]

[表10]

[illegible]

[表11]

		実施例											
		65	66	67	68	69	70	71	72	73			
表 11	活性エネルギー線硬化性接着剤	14	15	16	17	18	19	20	21	22			
	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	PET(1)	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)	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	白色PET	
接着性	S1/S2間	3	5.2	4.5	2.6	1.6	2.8	1.3	1.4	2.7			
		○	◎	◎	○	△	○	△	△	○			
	S2/S3間	3.2	4.9	4.4	2.5	1.4	2.7	1.4	1.4	2.7			
		○	◎	◎	○	△	○	△	△	○			
耐湿熱性 1000 時間	S1/S2間	3.9	5.5	5.2	4.4	4.6	4.2	4.7	4.8	4.1			
		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
	S2/S3間	3.7	5.2	5	4.2	4.7	4.3	4.7	4.9	4.3			
		○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎			
耐湿熱性 2000 時間	S1/S2間	3.8	5.5	5.4	1.8	4.5	1.7	4.3	4.4	1.6			
		○	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	△			
	S2/S3間	3.9	4.9	4.8	1.7	4.2	1.5	4.1	4.1	1.4			
		○	◎	◎	△	◎	△	◎	◎	△			
生産性		○	○	○	○	○	○	○	○	○			
気泡、浮きの有無		○	○	○	○	○	○	○	○	○			

[表12]

表12		比較例									
		11	12	13	14	15	16	17			
活性エネルギー線硬化性接着剤		23	23	23	23	23	23	23			
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		○	○	○	○	○	○	○	○		

[表13]

表13	比較例	比較例				
		18	19	20	21	22
活性エネルギー線硬化性接着剤		23	24	25	26	27
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	SI/S2間	接着力 判定	3.1 ○	3.8 ○	6.2 ○	4.5 ○
	S2/S3間	接着力 判定	3 ○	4.1 ○	5.9 ○	4.7 ○
	SI/S2間	接着力 判定	2.4 ○	1.5 △	1.2 △	4.5 ○
耐湿熱性 1000時間	S2/S3間	接着力 判定	2.3 ○	1.4 △	1.2 △	4.7 ○
	SI/S2間	接着力 判定	0.6 ×	0.2 ×	0.1 ×	0.4 ×
	S2/S3間	接着力 判定	0.6 ×	0.3 ×	0.1 ×	0.5 ×
耐湿熱性 2000時間	SI/S2間	接着力 判定	0.6 ×	0.2 ×	0.1 ×	0.4 ×
	S2/S3間	接着力 判定	0.6 ×	0.3 ×	0.1 ×	0.5 ×
	SI/S2間	接着力 判定	0.6 ×	0.2 ×	0.1 ×	0.4 ×
生産性 気泡、浮きの有無	SI/S2間	接着力 判定	0.6 ×	0.2 ×	0.1 ×	0.4 ×
	S2/S3間	接着力 判定	0.6 ×	0.3 ×	0.1 ×	0.5 ×
	SI/S2間	接着力 判定	0.6 ×	0.2 ×	0.1 ×	0.4 ×

[0121] 表9乃至13においてシート状部材（S1乃至S3）に関して使用している略語の意味は以下の通りである。

[0122] ・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188 μ m）

・蒸着PET：ポリエチレンテレフタレートフィルム（厚さ12 μ m）の片面に、珪素酸化物とフッ化マグネシウムとの比率（モル%）が90／10の混合物を500Åの厚さに蒸着したフィルム

・AL（1）：アルミニウム箔（厚さ30 μ m）の片面に10 μ 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（1

3 : 1) (AGCコーテック社製)

- ・AL (2) : アルミニウム箔 (厚さ $30\ \mu\text{m}$)
- ・白色PET : 白色ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ $50\ \mu\text{m}$)
- ・黒PET : 黒色ポリエチレンテレフタレートフィルム (厚さ $50\ \mu\text{m}$)
- ・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 $38\ \mu\text{m}$)
- ・KFC : クレハエクステック社製多層フィルム「FT-50Y」 (厚さ $50\ \mu\text{m}$)
- ・EVA : エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂フィルム (厚さ $100\ \mu\text{m}$)

表9乃至13に結果を示している評価の方法及びその評価基準は以下の通りである。

[0123] (1) 接着性

太陽電池用裏面保護シートを $200\text{mm} \times 15\text{mm}$ の大きさに切断して、試験片を得た。この試験片に対して、ASTM D1876-61の試験法に準じ、引張り試験機を用いて荷重速度 $300\text{mm}/\text{分}$ でT型剥離試験を行った。シート状部材間の剥離強度 ($\text{N}/15\text{mm}$ 巾) は、5個の試験片の平均値で示した。

[0124] ◎…4N以上

○…2N以上4N未満

△…1N以上2N未満

×…1N未満

(2) 耐湿熱性

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

[0125] ◎…4 N以上

○…2 N以上4 N未満

△…1 N以上2 N未満

×…1 N未満

(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た。このロール状物を、その巻芯の軸方向が天地方向となるように立て、その外周を掴んで持ち上げた。

[0126] ○…接着したシート状部材間にズレが生じることはなく、ロールの形状も維持できた。

[0127] ×…接着したシート状部材間にズレが生じ、ロールの形状も維持できなかった。

[0128] (4) 気泡及び浮きの有無

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た。このロール状物を、その巻芯の軸方向が天地方向となるように立て、60℃の環境中で1週間保存した。

[0129] その後、透明なシート状部材を通して接着剤層の状態を観察して、気泡の有無を調べた。また、シート状部材の浮きの有無を観察した。

[0130] ○…異常なし

△…大きな気泡及び大きな浮きは発生しなかったが、小さな気泡及び小さな浮きの少なくとも一方が発生

×…大きな気泡及び大きな浮きの少なくとも一方が発生

表7乃至10に示されるように、ガラス転移温度が-60乃至-10℃の範囲内にあるウレタン樹脂(D)とエポキシ樹脂(E)とを含有した活性エネルギー線硬化性接着剤を使用した場合、シート状部材間の接着力及び耐湿熱性に優れた太陽電池用裏面保護シートを、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を生じることなしに製造することができる。また、これら接着剤を使用した太陽電池用裏面保護シートの製造では、接着剤層

を硬化させるためのエージングは不溶である。即ち、これら接着剤を使用することにより、シート状部材間の接着力及び耐湿熱性に優れ、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、高い歩留まり及び生産性で並びに低いコストで得ることができる。

産業上の利用可能性

[0131] ここで説明したウレタン樹脂（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に対する接着性に優れ、また、高温多湿の条件下において劣化を生じ難い。それ故、先の組成物は、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勿論、その他の用途に、例えば、プラスチックレンズ、プリズム及び光ファイバなどの光学部材、フレキシブルプリント配線盤用ソルダーレジスト、多層プリント配線盤用層間絶縁膜などの電気・電子部材、紙又はプラスチックフィルム用のコーティング剤、食品パッケージ用の接着剤として用いることもできる。

請求の範囲

- [請求項1] (メタ)アクリロイル基を有していないジオール成分 (A 1) 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 (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、並びに
- 前記ジオール (a 1) と、前記ジオール (a 2) 及び前記ジオール (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ジオール成分 (A 1) 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 (A 2) と、
- (メタ)アクリロイル基と2個以上の水酸基とを1分子中に有しているポリオール成分 (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) 。
- [請求項2] ガラス転移温度が -60 乃至 -10°C の範囲内にある請求項1に記載のウレタン樹脂 (D) 。
- [請求項3] 数平均分子量が 5000 乃至 150000 の範囲内にある請求項1又は2に記載のウレタン樹脂 (D) 。
- [請求項4] 前記ポリオール成分 (B) は、1分子中に(メタ)アクリロイル基を2個以上有する請求項1乃至3の何れかに記載のウレタン樹脂 (D) 。
- [請求項5] 前記ポリオール成分 (B) 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である請求項4に記載のウレタン樹脂 (D) 。

- [請求項6] (メタ) アクリロイル基当量が500乃至40000の範囲内にある請求項1乃至5の何れかに記載のウレタン樹脂(D)。
- [請求項7] 請求項2乃至6の何れかに記載のウレタン樹脂(D)と、エポキシ樹脂(E)とを含有した活性エネルギー線硬化性接着剤。
- [請求項8] 前記エポキシ樹脂(E)の数平均分子量は500乃至5000の範囲内にある請求項7に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。
- [請求項9] 前記ウレタン樹脂(D)100重量部に対して、前記エポキシ樹脂(E)を5乃至40重量部含有した請求項7又は8に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。
- [請求項10] 請求項7乃至9の何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と、前記活性エネルギー線硬化接着剤層を介して積層された2つ以上のシート状部材とを具備した太陽電池用裏面保護シート。
- [請求項11] 前記シート状部材の1つは、金属箔であるか、又は、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若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請求項10に記載の太陽電池用裏面保護シート。
- [請求項12] 前記活性エネルギー線硬化接着剤層のガラス転移温度は-20乃至20℃の範囲内にある請求項10又は11に記載の太陽電池用裏面保護シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060057

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G18/67(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)

C08G18/00-18/87, C08F290/00-299/08, 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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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.
X A	JP 3-273017 A (Toyobo Co., Ltd.), 04 December 1991 (04.12.1991), claim 1; page 1, right column; page 3, lower right column, lines 3 to 19; page 6, upper right column, line 18 to page 7, upper right column, table 2 (Family: none)	1-4, 6-12 5
A	JP 9-268215 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 October 1997 (14.10.1997), claims 1, 2; paragraphs [0029] to [0036] (Family: none)	1-12
A	JP 2004-217808 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims 1 to 9; paragraphs [0064] to [0068] (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
07 September, 2010 (07.09.10)Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/060057

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 2007-169453 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 July 2007 (05.07.2007), claims 1 to 14; paragraphs [0032] to [0037] (Family: none)	1-12
A	JP 2008-69307 A (DH Material Inc.), 27 March 2008 (27.03.2008), claims 1 to 6; paragraphs [0026] to [0037] & WO 2008/032677 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G18/67(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 (I P C))

Int.Cl. C08G18/00-18/87, C08F290/00-299/08, 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	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 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X A	JP 3-273017 A (東洋紡績株式会社) 1991.12.04, 特許請求の範囲1, 第1頁右欄, 第3頁右下欄第3-19行, 第6頁右上欄第18行-第7頁右上欄第2表 (ファミリーなし)	1-4, 6-12 5
A	JP 9-268215 A (三菱化学株式会社) 1997.10.14, 請求項1, 2, 【0029】-【0036】 (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

0 7 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 9 . 2 0 1 0

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)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

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

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 2004-217808 A (三菱化学株式会社) 2004.08.05, 請求項 1 - 9, 【0064】 - 【0068】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2007-169453 A (住友ベークライト株式会社) 2007.07.05, 請求項 1 - 14, 【0032】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-69307 A (ディーエイチ・マテリアル株式会社) 2008.03.27, 請求項 1 - 6, 【0026】 - 【0037】 & WO 2008/032677 A1	1-12