

(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
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/142259 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 5/18 (2006.01) H01L 31/04 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059329
- (22) 国際出願日: 2009年5月21日(21.05.2009)
- (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 2008-134260 2008年5月22日(22.05.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.)
[JP/JP]; 〒5308323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾崎秀典(OZAKI Hidenori) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 川崎健次(KAWASAKI Kenji) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 樋口達也(HIGUCHI Tatsuya) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP). 荒木孝之(ARAKI Takayuki) [JP/JP]; 〒5668585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社淀川製作所内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & Associates); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (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, 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))



WO 2009/142259 A1

(54) Title: POLYCHLOROTRIFLUOROETHYLENE FILM AND BACKSIDE PROTECTIVE SHEET FOR SOLAR CELL

(54) 発明の名称: ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム及び太陽電池用裏面保護シート

(57) Abstract: Disclosed is a polychlorotrifluoroethylene film having ultraviolet blocking ability, moisture prevention properties, and low thermal deformation at the same time. The polychlorotrifluoroethylene film is characterized by having an ultraviolet blocking ratio of not less than 70%, a water vapor transmission rate of not more than 1.00 g/m²·day, and an absolute value of the thermal deformation ratio after 30-minute heating at 150°C of not more than 5.0%.

(57) 要約: 紫外線遮蔽能、防湿性及び低熱変形率を兼ね備えるポリクロロトリフルオロエチレンフィルムを提供する。本発明は、紫外線カット率が70%以上、水蒸気透過度が1.00 g/m²・day以下、かつ、150°Cで30分加熱した後の熱変形率の絶対値が5.0%以下であることを特徴とするポリクロロトリフルオロエチレンフィルムである。

明 細 書

発明の名称：

ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム及び太陽電池用裏面保護シート

技術分野

[0001] 本発明は、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、およびこれを用いた太陽電池用裏面保護シートに関する。

背景技術

[0002] 従来、太陽電池モジュールは屋外に設置するために耐候性や防湿性が必要であり、そのため、裏面保護シートにはフッ化ビニル、フッ化ビニリデン、エチレン／テトラフルオロエチレン等のフッ素樹脂フィルムが主に使用されている。特に防湿性の向上のために、これらとアルミニウム箔の積層体や無機蒸着を施したポリエチレンテレフタレート〔PET〕との積層体を使用されている。しかしながら、アルミニウム箔との積層体は、電氣的短絡の危惧があり、かつ製造コストが高いなどの問題があった。また無機蒸着PETとの積層体は、高温高湿環境下では、PET層が加水分解により劣化し、これに起因する蒸着層の部分的破壊による防湿性の低下が経時的に発生する問題があった。これらの解決策として、耐候性、防湿性、耐加水分解性に優れるポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕を使用することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2001-127320号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、例えばPETとPCTFEフィルムの積層体を接着剤を介して構成した場合、紫外線の侵入による接着剤層の劣化が起き、剥離や浮きが発生する問題がある。またこの場合、PET層も劣化を免れない。さらに従

来のPCTFEフィルムは熱変形率が大きいため、高温高湿環境下ではその変形が原因となり、剥離、浮き、クラックの発生が問題となる。

[0005] これまで、十分な紫外線遮蔽能を有すると同時に、防湿性に優れ、熱変形率の絶対値が小さいPCTFEフィルムを用いた裏面保護シートはなかった。本発明の目的は、上記現状に鑑み、紫外線遮蔽能、防湿性及び低熱変形率を兼ね備えるPCTFEフィルムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、紫外線カット率が70%以上、水蒸気透過度が $1.00\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、かつ、 150°C で30分加熱した後の熱変形率の絶対値が5.0%以下であることを特徴とするポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕フィルムである。

[0007] 本発明は、上記PCTFEフィルムと、上記PCTFEフィルムとは異なる樹脂製シートと、を含むことを特徴とする積層体である。

[0008] 本発明は、上記PCTFEフィルム又は積層体を備えることを特徴とする太陽電池用裏面保護シートである。

[0009] 以下に本発明を詳細に説明する。

[0010] 本発明のポリクロロトリフルオロエチレン〔PCTFE〕フィルムは、紫外線カット率が70%以上、水蒸気透過度が $1.00\text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、かつ、 150°C で30分加熱した後の熱変形率の絶対値が5.0%以下であることを特徴とする。

[0011] 本発明のPCTFEフィルムは、紫外線カット率が70%以上である。紫外線カット率が70%未満であると、紫外線による接着剤および樹脂層の劣化を十分に防止することができず、特に本発明のPCTFEフィルムを太陽電池の裏面保護シートとして使用した場合、太陽電池を構成する接着剤層の紫外線劣化が顕著となる。上記紫外線カット率は、95%以上であることが好ましい。

[0012] 従来、フッ素樹脂に紫外線遮蔽能を付与することを目的として、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等の有機系紫外線吸収剤、酸化

チタン、酸化亜鉛等の無機系紫外線吸収剤が添加されてきた。しかしながら、本発明者らは、PCTFEフィルムの紫外線カット率を向上させる手段を鋭意検討した結果、PCTFEにこれらの紫外線吸収剤を溶融混練しようとする、及び、カーボンブラックだけは溶融混練可能であることを見出した。

[0013] 即ち、上記の紫外線カット率は、公知の紫外線吸収剤のなかでもカーボンブラックを添加することによって達成できる。このような理由から、本発明のPCTFEフィルムは黒色であることが好ましい。

[0014] 更に、本発明のPCTFEフィルムは、水蒸気透過度が $1.00 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である。上記水蒸気透過度が $1.00 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ より大きいと、本発明のPCTFEフィルムを太陽電池の裏面保護シートとして使用した場合、発電効率が著しく低下する。上記水蒸気透過度は、 $0.50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下であることが好ましい。

[0015] 一般に、フッ素樹脂にカーボンブラック等の充填剤を混合させると、フッ素樹脂の水蒸気透過度は上昇すると考えられる。従って、紫外線カット率を向上させつつ防湿性を維持することは極めて困難である。しかしながら、紫外線吸収剤の添加量を極めて限定した範囲とすることで、防湿性を低下させることなく上述の紫外線カット率を達成できる。

[0016] 即ち、紫外線吸収剤としてカーボンブラックを選択し、カーボンブラックをPCTFEに対して $0.2 \sim 4.0$ 質量%という極めて限定された範囲で添加することによって、上記の紫外線カット率及び水蒸気透過度の両立が実現される。カーボンブラックの添加量が、 0.2 質量%未満であると、十分な紫外線カット能力が得られないおそれがあり、 4.0 質量%を超えると、防湿性を低下させるおそれがある。上記カーボンブラックの添加量は、 0.3 質量%以上であることがより好ましく、 2.0 質量%以下であることがより好ましい。

[0017] 本明細書において、上記紫外線カット率は、日立社製分光光度計（U-4100）により 360 nm 波長の透過率（%）を測定し、以下の式によって導

かれる値である。

紫外線カット率 (%) = 100 - 透過率 (%)

- [0018] 本明細書において、上記水蒸気透過度は、PERMATRAN-W3/31 (MOCON社製) を用いて、フィルムについて、JIS-7129 B法に準拠して、40℃、湿度90%の条件下で測定して得られる値である。
- [0019] 上記カーボンブラックとしては特に限定されず、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラック等が挙げられる。
- [0020] 上記カーボンブラックは、例えば、PCTFE樹脂とカーボンブラックとを250~320℃で溶融混練することにより添加することができる。
- [0021] 本発明のPCTFEフィルムは、また、PCTFEに酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物を添加することによっても得ることができる。このような理由からは、本発明のPCTFEフィルムは白色であることが好ましい。
- [0022] 上述のように、PCTFEにカーボンブラック以外の紫外線吸収剤を添加すると、PCTFEが分解して発泡、着色、粘度低下等の問題が発生する。本発明者らは、白色のPCTFEフィルムを製造する方法を鋭意検討した結果、ETFE、FEP等のPCTFE以外の樹脂とPCTFEとを併用することによって、紫外線遮蔽能と防湿性とを兼ね備える酸化チタン又は酸化亜鉛含有のPCTFEフィルムが製造できることを見出した。
- [0023] 酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物は、フィルムの1.0~15.0質量%であることが好ましい。金属酸化物が多すぎると、溶融混練による分散が不十分となり、得られたフィルムの物性が低下するおそれがある。金属酸化物が少なすぎると、高い紫外線カット率が得られないおそれがある。
- [0024] 上記金属酸化物としては、酸化亜鉛が好ましい。酸化亜鉛は、比較的多量に含有させてもフィルム成形時に発泡が生じない。一方、酸化チタンが多量に存在すると、フィルム成形時に発泡が生じ、得られるフィルムの外観には発泡に起因する線状の成形跡が観察される。

- [0025] 上記金属酸化物の平均粒径は、0.4～1.0 μmであることが好ましい。平均粒径が小さすぎると、成形時に発泡が生じるおそれがあり、平均粒径が大きすぎると、分散性や成形性が劣るおそれがある。平均粒径は、透過型電子顕微鏡を使用して測定できる。
- [0026] 本発明のPCTFEフィルムは、150℃で30分加熱した後の熱変形率の絶対値が5.0%以下である。上記熱変形率の絶対値が5.0%を超えると、高温高湿環境下で収縮応力による剥がれ、浮きやクラックの発生がおきる。上記熱変形率の絶対値は、2.0%以下であることが好ましい。
- [0027] 従来、PCTFEは、成形可能温度と分解温度が近いため、あまり成形温度を上げることができないと考えられていた。また、高温で成形すると、PCTFEが分解してしまい機械的物性が低下する傾向がある。本発明者らは、このような技術常識に反し、高温であっても特定の温度で成形して黒色のPCTFEフィルムを得ると、機械的物性および防湿性を維持したままで熱変形率の絶対値を低下できることを見出した。
- [0028] 即ち、PCTFEとカーボンブラックとを成形温度320～360℃で黒色のフィルムに成形することによって、上記水蒸気透過度及び熱変形率の両立が実現される。320℃より低いと熱変形率の絶対値は大きくなり、360℃より高いと機械物性が低下し、防湿性も低下するおそれがある。上記成形温度は、上記PCTFEフィルムが後述するPCTFE以外のフッ素樹脂を含有しない場合、330℃以上、350℃以下であることがより好ましい。押出機を使用して成形する場合、上記成形温度は押出機のダイの温度である。
- [0029] 本明細書において、上記熱変形率は、以下の方法によって得られる。すなわち、50mm×50mmサイズに切断したフィルムサンプルを150℃の電気炉に30分間放置し、押し出し流れ方向（MD）および押し出し流れ方向と垂直方向（TD）についてそれぞれ加熱前の長さ（L₀）と加熱後の長さ（L₁）を測定する。次いで、次式によって熱変形率を算出する。
- $$\text{熱変形率} = \{ (L_1) - (L_0) \} \div (L_0) \times 100$$

100

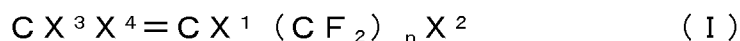
[0030] 本明細書において、上記「熱変形率の絶対値が5.0%以下」とは、TDとMDの両方の絶対値が5.0%以下であることをいう。

[0031] 上記PCTFEは、単量体単位がクロロトリフルオロエチレン〔CTFE〕単位のみであるホモポリマーであってもよいし、CTFE単位が90モル%以上であれば、CTFEとCTFEと共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。

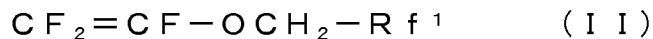
[0032] 本明細書において、上記CTFE単位は、PCTFEの分子構造上、CTFEに由来する部分〔-CFCl-CF₂-〕である。

[0033] 上記CTFE単位の割合は、¹⁹F-NMR等の分析により得られる値であり、具体的には、NMR分析、赤外分光分析〔IR〕、元素分析をモノマーの種類により適宜組み合わせて得られる値である。

[0034] 上記CTFEと共重合可能な単量体は、CTFEと共重合可能なものであれば特に限定されず、2種以上であってもよいが、エチレン〔Et〕、テトラフルオロエチレン〔TFE〕、ビニリデンフルオライド〔VdF〕、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕、下記一般式（I）



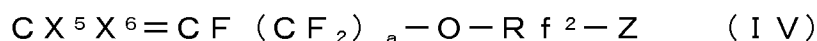
（式中、X¹、X³及びX⁴は、同一若しくは異なって、H、F又はCF₃を表し、X²は、水素原子、フッ素原子又は塩素原子を表し、nは、1～10の整数を表す。）で表されるビニル単量体、下記一般式（II）



（式中、Rf¹は、炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す。）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体、下記一般式（III）



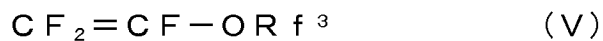
（式中、Rは、直鎖状であっても分枝鎖状であってもよい炭素数1～20の炭化水素基又は水素原子を表す。）で表されるアクリル系化合物、及び、下記一般式（IV）



(式中、 X^5 及び X^6 は、同一又は異なって、H又はFであり、 a は0又は1であり、 Rf^2 は、エーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の含フッ素アルキレン基であり、 Z は、 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COOM$ (M は、H又はアルカリ金属を表す。)、カルボキシル基由来基、 $-SO_3M$ (M は、H又はアルカリ金属を表す。)、スルホン酸由来基、エポキシ基、 $-CN$ 、 $-I$ 及び $-Br$ からなる群より選択される官能基を表す。)で表される化合物等が挙げられる。

[0035] 上記単量体は、 Et 、 TFE 、 VdF 、 $PAVE$ 及び上記一般式(I)で表されるビニル単量体からなる群より選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

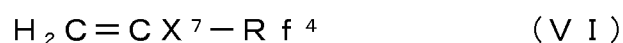
[0036] 上記 $PAVE$ としては、下記一般式(V)



(式中、 Rf^3 は、炭素数1~8のパーフルオロアルキル基を表す。)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)であることが好ましい。

[0037] 上記一般式(V)で表されるパーフルオロ(アルキルビニルエーテル)としては、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)、パーフルオロ(ブチルビニルエーテル)等が挙げられ、なかでもパーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、又は、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)が好ましい。

[0038] 上記一般式(I)で表されるビニル単量体としては特に限定されないが、例えば、ヘキサフルオロプロピレン[HFP]、パーフルオロ(1, 1, 2-トリハイドロ-1-ヘキセン)、パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン)、下記一般式(VI)



(式中、 X^7 は、H、F又は CF_3 であり、 Rf^4 は、炭素数1~10のパーフルオロアルキル基である。)で表されるパーフルオロ(アルキル)エチレン等が挙げられる。

- [0039] 上記パーフルオロ（アルキル）エチレンとしては、パーフルオロ（ブチル）エチレンが好ましい。
- [0040] 上記一般式（I I）で表されるアルキルパーフルオロビニルエーテル誘導体としては、R^{f1}が炭素数1～3のパーフルオロアルキル基であるものが好ましく、CF₂=CF-OCH₂-CF₂CF₃がより好ましい。
- [0041] 上記一般式（I I I）において、Rは、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数4～20のシクロアルキル基であることが好ましい。
- [0042] 上記Rは、C I、O、N等のヘテロ原子を含むものであってもよく、また、-OH、-COOH、エポキシド、エステル、エーテル、二重結合等の官能基を含んでいてもよい。
- [0043] 上記一般式（I V）におけるZであるカルボキシル基由来基としては、例えば、一般式：-C(=O)Q¹（式中、Q¹は、-OR²、-NH₂、F、C I、Br又はIを表し、R²は、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～22のアリール基を表す。）で表される基を挙げることができる。
- [0044] 上記一般式（I V）におけるZであるスルホン酸由来基としては、例えば、一般式：-SO₂Q²（式中Q²は、-OR³、-NH₂、F、C I、Br又はIを表し、R³は、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～22のアリール基を表す。）で表される基を挙げることができる。
- [0045] 上記Zは、-COOH、-CH₂OH、-SO₃H、-SO₃Na、-SO₂F又は-CNであることが好ましい。
- [0046] 上記一般式（I V）で表される化合物としては、例えば、

$$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{O}-\{\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}\}_{n1}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{Z}$$

$$\text{CF}_2=\text{CFO}-\{\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}\}_{n1}-\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{Z}$$

$$\text{CF}_2=\text{CFO}-\{\text{CF}_2\text{CF}_2\}_{n1}-\text{Z}$$
（各式中、Zは上記定義と同じ。n¹は、1～10の整数を表す。）が挙げられる。
- [0047] 上記PCTFEは、融点〔T_m〕が150～280℃であることが好ましい。

- [0048] 上記融点〔 T_m 〕は、より好ましい下限が 160°C 、更に好ましい下限が 170°C 、より好ましい上限が 270°C である。
- [0049] 上記融点は、示差走査熱量計〔DSC〕を用いて、ASTM D-4591に準拠して、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温したときの吸熱曲線のピークに対応する温度である。
- [0050] 上記PCTFEは、フロー値が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{sec}$ であることが好ましい。フロー値が上記範囲内であると、機械特性、成形性ともに優れる。
- [0051] 上記フロー値は、より好ましい下限が $1 \times 10^{-3} \text{cm}^3/\text{sec}$ 、より好ましい上限が $2.5 \times 10^{-1} \text{cm}^3/\text{sec}$ である。
- [0052] 本明細書において、フロー値は、フローテスターCFT-500C（島津製作所製）を用いて、温度 230°C 、荷重 100kgf で、直径 1mm ×長さ 1mm のオリフィスに通して押し出し、1秒間あたりに流れる樹脂の体積として測定したものである。
- [0053] 本発明のPCTFEフィルムは、PCTFE以外のフッ素樹脂を含有するものであってもよい。PCTFE以外のフッ素樹脂（以下、単に「フッ素樹脂」ということがある。）を含有するものであると、防湿性を維持したままで熱変形率の絶対値を低下できる。
- [0054] 本発明のPCTFEフィルムにおいて、上記フッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）は、成形性、防湿性及び極めて小さな熱変形率の絶対値を両立できる点から、PCTFEとフッ素樹脂との合計質量の $2 \sim 50$ 質量%であることが好ましい。上記フッ素樹脂の含有量は、 5 質量%以上であることがより好ましく、 20 質量%以下であることがより好ましい。
- [0055] 上記フッ素樹脂は、テトラフルオロエチレン〔TFE〕、エチレン〔Et〕、ビニリデンフルオライド〔VdF〕、ヘキサフルオロプロピレン〔HFP〕及びパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）〔PAVE〕からなる群より選ばれる少なくとも1種の単量体に由来する単量体単位が合計で $90 \sim 100$ モル%であり、上述のPCTFEと異なるものである。

- [0056] 本明細書において、上記単量体単位とは、フッ素樹脂を構成するフルオロポリマー鎖における1個の単量体に由来する構成部分である。上記単量体単位の含有量は、NMR分析、赤外分光分析、元素分析を行うことにより得られる値である。
- [0057] 上記フッ素樹脂は、含フッ素単量体に由来する単量体単位が40モル%以上であるものであれば、上述の単量体単位と異なる種類の単量体単位を含むものであってもよい。
- [0058] このような単量体単位としては、例えば、上述のCTFEと共重合可能な単量体に由来するものや、CTFEや、下記一般式(VII)
- $$C^8X^9=C^8X^{10}(C^8X^{11}X^{12})_b(C=O)_c(O)_d-R^5 \quad (VII)$$
- (式中、 X^8 及び X^9 は、H又はFであり、 X^{10} は、H、F、 CH_3 又は CF_3 であり、 X^{11} 及び X^{12} はH、F又は CF_3 であり、 b は0~3の整数であり、 c 、 d は0又は1であり、 R^5 はエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の含フッ素アルキル基である。)で表される化合物に由来するものが挙げられ、中でも、パーフルオロ(1, 1, 1-トリハイドロヘキセン)、パーフルオロ(1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン)、CTFEに由来するものが好ましい。
- [0059] 上記フッ素樹脂は、CTFEに由来する単量体単位を含有する場合、その含有量が10モル%以下となる点で、上述のPCTFEと異なる。
- [0060] 上記フッ素樹脂としては、例えば、テトラフルオロエチレン[TFE]/エチレン[Et]/ヘキサフルオロプロピレン[HFP]共重合体、ポリビニリデンフルオライド[PVdF]、TFE/Et共重合体[ETFE]、ポリフッ化ビニル[PVF]、TFE/HFP共重合体[FEP]、テトラフルオロエチレン/パーフルオロ(メチルビニルエーテル)共重合体[MFA]、TFE/ビニリデンフルオライド[VdF]共重合体が挙げられる。
- [0061] 本発明のPCTFEフィルムにおいて、上記フッ素樹脂は1種のみ混合するものであってもよいし、2種以上混合するものであってもよい。
- [0062] 上記フッ素樹脂は、PCTFEフィルムの熱変形率の絶対値を大幅に低下さ

せることができる点で、E T F E又はF E Pが好ましく、フィルムの着色が抑制できることからF E Pがより好ましい。

[0063] 上記フッ素樹脂は、接着性が付与されたフィルムを得る点でP V d F又はT F E/E t/H F P系共重合体であることが好ましい。また、P C T F Eの難燃性を低下させない点及び耐熱性に優れる点でF E P又はM F Aであることが好ましい。

[0064] 上記フッ素樹脂は、なかでも、成形性、得られる成形体の機械的強度の点で、非パーハロポリマーであることが好ましく、T F E/E t/H F P系共重合体、P V d F及びE T F Eからなる群より選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

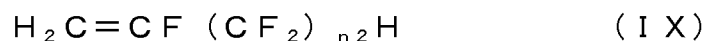
[0065] 上記T F E/E t/H F P系共重合体は、組成がT F E 35～60モル%、E t 24～55モル%、H F P 5～30モル%であることが好ましい。上記T F E/E t/H F P系共重合体は、変性モノマーを共重合させたものであってもよい。該変性モノマーとしては特に限定されず、例えば、下記一般式(V I I I)



(式中、R^{f⁶}は、炭素数2～10のフルオロアルキル基である)で表されるフルオロビニル化合物が挙げられる。

[0066] 上記R^{f⁶}は、耐熱性の点で、パーフルオロアルキル基、ω-ハイドロフルオロアルキル基、ω-クロロパーフルオロアルキル基であることが好ましい。

[0067] 上記フルオロビニル化合物としては、共重合性、コスト等の点で、下記一般式(I X)



(式中、n²は、2～10の数である。)

で表されるフルオロビニル化合物が好ましく、中でもn=3～5であるものが好ましい。

[0068] 上記T F E/E t/H F P系共重合体は、変性モノマーに由来する単量体単位を有する場合、該変性モノマー単位は10モル%以下であることが好まし

い。

- [0069] 上記P V d Fは、10モル%以下であれば、V d F以外のモノマーを重合させたものであってもよい。このようなモノマーとしては、例えば、T F E、H F P、C T F E、 $C F_2=C F H$ 、P A V Eが挙げられる。
- [0070] P C T F E以外のフッ素樹脂は、融点が80~290°Cであることが好ましい。
- [0071] 上記融点は、好ましい下限が120°C、より好ましい下限が140°C、更に好ましい下限が160°Cであり、好ましい上限が260°Cである。上記フッ素樹脂の融点は、成形性向上の点で、上述のP C T F Eの融点より低いものが更に好ましい。
- [0072] 上記融点は、上述のP C T F Eの場合と同様の方法で測定した値である。
- [0073] 上記フッ素樹脂は、カーボネート基、-C O O H等の極性基を末端に有するものであってもよい。上記カーボネート基は、例えば、フッ素樹脂を重合する際、重合開始剤としてパーオキシカーボネートを用いることにより導入することができる。
- [0074] 上記フッ素樹脂としては、成形性の点で、融点より50°C高い温度での熔融粘度が $1 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。
- [0075] 上記熔融粘度は、より好ましい下限が $2 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましい下限が $4 \times 10^2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であり、より好ましい上限が $9 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、更に好ましい上限が $8 \times 10^4 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ である。
- [0076] 上記フッ素樹脂の熔融粘度は、成形性の点で、上述のP C T F Eの熔融粘度より低いことが特に好ましい。
- [0077] 上記熔融粘度は、フローテスターC F T - 5 0 0 C（島津製作所製）を用いて、融点より50°C高い温度下、荷重7 k g fで、直径2.1 mm×長さ8 mmのオリフィスを通して押し出し、この時の押し出し速度より算出したものである。
- [0078] 上記フッ素樹脂は、成形性の点で、M F Rが0.1~150（g/10分）であることが好ましい。上記M F Rは、より好ましい下限が0.5（g/1

- 0分)、より好ましい上限が100(g/10分)である。
- [0079] 上記MFRは、DYNISCOメルトフローインデックステスター(安田精機製作所製)を用い、ASTM D-1238に準拠して測定し、荷重5kgfの条件下で、内径2mm、長さ8mmのオリフィスに通して押し出し、10分間あたりに流出する樹脂の重量として求めたものである。
- [0080] 本発明におけるPCTFE及びフッ素樹脂は、それぞれ溶液重合、乳化重合、塊状重合等、従来公知の方法で重合を行った後、更に必要に応じて、希釈、濃縮、凝析等の後処理を行うことにより調製することができる。このうち、PCTFEは、懸濁重合を行い調製することが好ましい。
- [0081] 上記調製における重合は、使用する単量体や重合開始剤の種類や量、所望の組成に応じて適宜条件を設定することができるが、一般に0~100℃の温度下で、圧力を0~9.8MPaGの範囲内にして行う。
- [0082] 上記重合において、必要に応じて、連鎖移動剤等の添加剤を用いることができる。上記重合開始剤、連鎖移動剤等の添加剤としては、従来公知のものを用いることができる。上記調製における後処理は、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。
- [0083] 本発明において、PCTFEとフッ素樹脂とを混合する方法としては、特に限定されず、例えば、(i)各ポリマーのパウダー同士を混合する方法、(ii)各ポリマーのディスパージョン同士を混合した後に共凝析する方法、(iii)PCTFE重合時に系内に上述のフッ素樹脂を添加して重合させる方法等が挙げられる。
- [0084] また、さらにカーボンブラック、酸化チタン、酸化亜鉛等の紫外線吸収剤を添加する方法としては(1)上記(i)~(iii)のパウダーに紫外線吸収剤を混合し、溶融押し出しする方法、(2)PCTFE又はフッ素樹脂の何れか一方のペレットと他方の紫外線吸収剤を混合したパウダーとを混合し、剪断力を与えながら溶融混練し、押し出しする方法、(3)PCTFEのペレットと、紫外線吸収剤を混合して作製したフッ素樹脂のペレットを混合し、剪断力を与えながら溶融混練し、押し出しする方法等が挙げられる。

- [0085] 上述の各方法において、混練、溶融押出等の条件は、使用するPCTFEやフッ素樹脂の種類や量に応じて適宜設定することができるが、200～350℃の温度下で行うことが好ましい。混練の際に与える剪断力は、特に限定されないが、ミキサー、ニーダー等の従来公知の各種装置を用いて与えることができる。
- [0086] 本発明のPCTFEフィルムは、充填剤、顔料、導電性材料、熱安定剤、補強剤等の添加剤を、PCTFEの性質や成形性を損なわない範囲で含有したものであってもよい。
- [0087] 上記導電性材料としては、例えば、米国特許第4663230号明細書、特開平3-174018号公報等に記載の炭素フィブリル等が挙げられる。上記充填剤等の添加剤は、CTFE共重合体の性質を損なわない範囲で添加することが好ましい。
- [0088] 本発明のPCTFEフィルムは、押出し成形法、圧縮成形、射出成形等、従来公知の成形方法により製造することができる。上記成形条件は、使用するフッ素樹脂の種類、目的とする成形体の形状等に応じて適宜設定することができるが、成形温度200～360℃の範囲で行うことが好ましい。
- [0089] 本発明のPCTFEフィルムは、膜厚が12～60μmであることが好ましい。
- [0090] 本発明は、本発明のPCTFEフィルムと、該PCTFEフィルムとは異なる樹脂製シートと、を含むことを特徴とする積層体でもある。
- [0091] 上記樹脂製シートを構成する樹脂は、耐熱性樹脂であることが好ましい。上記耐熱性樹脂は、フッ素樹脂であってもよいし、フッ素非含有樹脂であってもよい。上記フッ素樹脂としては、例えば、PFA、ECTFE等のCTFE系共重合体、FEP、PVDF、ETFE、MFA等が挙げられる。上記フッ素非含有樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。上記積層体は、樹脂製シートと本発明のPCTFEフィルムを接着剤や粘着剤を用いて接着する方法、押出しラミネーションにより積層する方法、共押出し成形により

積層する方法等により作製できる。

[0092] 本発明のPCTFEフィルム及び本発明の積層体は、特に太陽電池裏面保護シート用途に好適である。本発明のPCTFEフィルム又は本発明の積層体を備えることを特徴とする太陽電池用裏面保護シートも本発明の1つである。

[0093] 本発明のPCTFEフィルムは、例えば、流体移送部材、防湿フィルムやシート、ライニング材、被覆材や摺動部材として使用することができ、なかでも防湿フィルムやシートとして好適に使用することができる。

[0094] 本発明のPCTFEフィルムは、防湿フィルムやシートとして使用する場合、例えば、食品包装用フィルム、薬包用フィルム、EL素子の被覆封止フィルム、液晶封止フィルム、太陽電池用保護フィルムや、その他の電気部品、電子部品、医療材料等の被覆材料、農業用フィルム、各種屋根材・側壁等の耐候性カバー、気体バッグ用材料とすることができる。

[0095] 本発明のPCTFEフィルムの一つの態様は、PCTFEと、カーボンブラックと、を含むことを特徴とする。更に、ETFE及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）を含むことが好ましい。フッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）は、PCTFEとフッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）との合計質量の2～50質量%であることが好ましい。上記カーボンブラックをPCTFEに対して0.2～4.0質量%含有することが好ましい。

[0096] 本発明のPCTFEフィルムの製造方法としては、
PCTFEと、カーボンブラックとを混合してマスターバッチを得た後、PCTFEとマスターバッチとを混合し、330℃以上で成形する方法、
ETFE及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂と、カーボンブラックとを混合してマスターバッチを得た後、PCTFEとマスターバッチとを混合し、フィルムに成形する方法、
PCTFEと、カーボンブラックと、ETFE及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂と、を混合し、フィルムに成形する方

法、

等が挙げられる。

[0097] 本発明のPCTFEフィルムのもう一つの態様は、PCTFEと、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物と、ETFE及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）を含むことを特徴とする。金属酸化物は、酸化亜鉛であることが好ましい。フッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）は、FEPであることが好ましい。フッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）は、PCTFEとフッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）との合計質量の2～50質量%であることが好ましい。金属酸化物を1.0～15.0質量%含有することが好ましい。

[0098] 本発明のPCTFEフィルムの製造方法としては、ETFE及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）と、金属酸化物と、任意でPCTFEと、を混合してマスターバッチを得た後、PCTFEとマスターバッチとを混合し、フィルムに成形する方法、PCTFEと、酸化チタン及び酸化亜鉛からなる群より選択される少なくとも1種の金属酸化物と、ETFE及びFEPからなる群より選択される少なくとも1種のフッ素樹脂（但し、PCTFEを除く）と、を混合し、フィルムに成形する方法、等が挙げられる。

発明の効果

[0099] 本発明のPCTFEフィルムは、上述の構成よりなるので、紫外線遮蔽能及び防湿性に優れ、熱変形率の絶対値が小さい。

発明を実施するための形態

[0100] 以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、各実施例、比較例におけるデータは、以下の方法により測定した。

[0101] 1. フロー値

フローテスターCFT-500C（島津製作所製）を用いて、温度230°C、荷重100kgfで、直径1mm×長さ1mmのオリフィスに通して押し出し、1秒間あたりに流れる樹脂の体積を測定した。

[0102] 2. UVカット率

日立社製分光光度計（U-4100）により360nm波長の透過率（%）を測定し、以下の式から求めた。

$$\text{紫外線カット率（\%）} = 100 - \text{透過率（\%）}$$

[0103] 3. 水蒸気透過試験

PERMATRAN-W3/31（MOCON社製）を用い、JIS-7129 B法に準拠して測定を行った。試験条件は、温度40°C、湿度90%RHとした。

[0104] 4. 熱変形率

50mm×50mmサイズに切断したフィルムサンプルを150°Cの電気炉に30分間放置し、押し出し流れ方向（MD）および押し出し流れ方向と垂直方向（TD）についてそれぞれ加熱前の長さで加熱後の長さを測定し、次式によって熱変形率を算出した。

$$\text{熱変形率} = \{ (\text{加熱後の長さ}) - (\text{加熱前の長さ}) \} \div (\text{加熱前の長さ}) \times 100$$

[0105] 5. 高温高湿試験

積層体を温度85°C、湿度85%の恒温恒湿槽に500時間放置し、取り出した後の状態を目視で観察した。

[0106] 6. 初期剥離強度

積層体の剥離強度をテンシロン引張り試験機（ORIENTEC社製）にて測定した。測定条件は、剥離速度25mm/分、180°剥離で行った。

[0107] 7. 耐候性試験

スーパーUV促進試験機（岩崎電気社製）を用い、パネル温度60°C、200時間照射後の積層体の剥離強度をテンシロン引張り試験機（ORIENT

EC社製)にて測定した。測定条件は、剥離速度25mm/分、180°剥離で行った。

[0108] 8. イエローインデックス

スガ試験機社製 SMカラーコンピューター SM-7型を用い、白色標準板をカラースタANDARDとし、試料サンプルとのYI値の差を ΔYI 値とした。 ΔYI 値の数値が大きいほど、黄色度が大きいことを表す。

[0109] 実施例1

PCTFEパウダー(融点:212°C、フロー値: $3.6 \times 10^{-3} \text{cc/sec}$)とアセチレンブラック(デンカ社製デンカブラック)を重量比で90:10となるように混合し、この混合パウダーを20mm ϕ の二軸押出機(東洋精機製作所製)に供給し、320°Cで溶融混練してマスターバッチ(MB)を作製した。

[0110] PCTFEナチュラルペレット(ダイキン工業社製ネオフロンM-300PH)と得られたMBを重量比で85/15となるようにペレット混合し、50mm ϕ Tダイ押出機でダイ温度340°Cで25 μm 厚みの黒色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのフロー値、UVカット率、水蒸気透過度、熱変形率を測定した。

[0111] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤(日立化成ポリマー社製:ハイボンYA211)を介してPET(東レ社製:ルミラー)とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0112] 比較例1

紫外線吸収剤を添加せずにPCTFEナチュラルペレットを50mm ϕ Tダイ押出機でダイ温度300°Cで25 μm 厚みの透明PCTFEフィルムを得た以外は実施例1と同様にラミネート加工により積層体を得て、同じ評価を行った。

[0113] 比較例2

アセチレンブラック 10%の代わりにベンゾフェノン系紫外線吸収剤（BAS F社製UV INUL 3000）5%を用いた以外は実施例1と同様にMBを作製した。成形中にPCTFEが分解し、茶色に着色、発泡し、MB作製は不可能であった。

[0114] 比較例 3

アセチレンブラック 10%の代わりにベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤（シプロ化成社製SEESORB 709）5%を用いた以外は実施例1と同様にMBを作製した。成形中にPCTFEが分解し、茶色に着色、発泡し、MB作製は不可能であった。

[0115] 比較例 4

アセチレンブラック 10%の代わりに酸化チタン 10%を用いた以外は実施例1と同様にMBを作製した。成形中にPCTFEが分解、発泡し、MB作製は不可能であった。

[0116] 比較例 5

アセチレンブラック 10%の代わりに酸化亜鉛 10%を用いた以外は実施例1と同様にMBを作製した。成形中にPCTFEが分解、発泡し、MB作製は不可能であった。

[0117] 比較例 6

フィルム成形時のダイ温度を300℃としたこと以外は実施例1と同様にフィルムを作製し、同様の評価を行った。

[0118] 比較例 7

フィルム成形時のダイ温度を320℃としたこと以外は実施例1と同様にフィルムを作製し、同様の評価を行った。

[0119] 実施例 2

PCTFEパウダーの代わりにエチレン/テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）（ダイキン工業社製：ネオフロンETFE EP-610）パウダーを用い、これとアセチレンブラック（デンカ社製デンカブラック）を重量比で88：12となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの

二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300℃で熔融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で90/10となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度300℃で25μm厚みの黒色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのフロー値、UVカット率、水蒸気透過度、熱変形率を測定した。

[0120] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0121] 実施例3

PCTFEパウダーの代わりにテトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）（ダイキン工業社製：ネオフロンFEP NP-20）パウダーを用い、これとアセチレンブラック（デンカ社製デンカブラック）を重量比で85:15となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、360℃で熔融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で90/10となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度300℃で25μm厚みの黒色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのフロー値、UVカット率、水蒸気透過度、熱変形率を測定した。

[0122] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0123] 実施例4

PCTFEパウダーの代わりにエチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）（ダイキン工業社製：ネオフロンETFE EP-610）パウダーを用い、これと酸化チタン（堺化学社製FTR-700）を重量比で70：30となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300℃で溶融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で90／10となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度320℃で25μm厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ΔYI）を測定した。

[0124] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0125] 実施例5

PCTFEパウダー、FEPパウダー及び酸化チタンを重量比で35：35：30となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300℃で溶融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で80／20となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度300℃で25μm厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ΔYI）を測定した。

[0126] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一

方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0127] 実施例 6

PCTFEパウダー、FEPパウダー及び酸化亜鉛（堺化学社製酸化亜鉛1種、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ ）を重量比で35：35：30となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300°Cで熔融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で80／20となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度310°Cで25 μm 厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ $\Delta Y I$ ）を測定した。

[0128] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0129] 実施例 7

PCTFEパウダー、FEPパウダー及び酸化亜鉛（堺化学社製酸化亜鉛1種、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ ）を重量比で35：35：30となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300°Cで熔融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で70／30となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度310°Cで25 μm 厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ $\Delta Y I$ ）を測定した。

[0130] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一

方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0131] 実施例 8

PCTFEパウダー、ETFEパウダー及び酸化亜鉛（堺化学社製酸化亜鉛 1種、平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$ ）を重量比で35 : 35 : 30となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300°Cで熔融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で70 / 30となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度310°Cで25 μm 厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ $\Delta Y I$ ）を測定した。

[0132] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0133] 実施例 9

PCTFEパウダー、ETFEパウダー及び酸化亜鉛（堺化学社製酸化亜鉛 1種微粉タイプ、平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$ ）を重量比で35 : 35 : 30となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300°Cで熔融混練してマスターバッチ（MB）を作製した。PCTFEナチュラルペレットと得られたMBを重量比で70 / 30となるようにペレット混合し、50mmφTダイ押出機でダイ温度310°Cで25 μm 厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ $\Delta Y I$ ）を測定した。

[0134] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度

を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0135] 実施例 10

PCTFEパウダー、ETFEパウダー及び酸化亜鉛（堺化学社製、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ ）を重量比で81：10：9となるように混合し、この混合パウダーを20mmφの二軸押出機（東洋精機製作所製）に供給し、300°Cで熔融混練して、プレミックスペレットを作製した。得られたプレミックスペレットを50mmφTダイ押出機でダイ温度300°Cで25 μm 厚みの白色PCTFEフィルムを得た。得られたフィルムのUVカット率、水蒸気透過度、熱変形率、イエローインデックス（ $\Delta Y I$ ）を測定した。

[0136] また、フィルムの片面をコロナ放電処理し、処理面を接着面として接着剤（日立化成ポリマー社製：ハイボンYA211）を介してPET（東レ社製：ルミラー）とラミネート加工して積層体を得た。この積層体の初期剥離強度を測定した後、高温高湿試験により、PCTFEフィルムの外観を観察、一方、耐候性試験としてSUV照射の後、剥離強度を測定した。

[0137] 実施例 11

PCTFEフィルムの厚みを18 μm とした以外は実施例10と同様にしてPCTFEフィルム及び積層体を得て、物性を評価した。

[0138] 実施例 12

PCTFEフィルムの厚みを50 μm とした以外は実施例10と同様にしてPCTFEフィルム及び積層体を得て、物性を評価した。

[0139] 表1及び2に、実施例1～12、比較例1～7で得られたMB、フィルム、積層体の各種測定結果を示す。

[0140]

[表1]

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例1	比較例6	比較例7	実施例2	実施例3
MB	—	PCTFE ベンゾフェノン 5 不可(分解)	PCTFE ベンゾジアゾール 5 不可(分解)	PCTFE 酸化チタン 10 不可(分解)	PCTFE 酸化亜鉛 10 不可(分解)	PCTFE CB 10 可	PCTFE CB 10 可	PCTFE CB 10 可	ETFE CB 12 可	FEP CB 15 可
フィルム	透明	—	—	—	—	黒	黒	黒	黒	黒
PCTFE/MB混合比	0	—	—	—	—	85/15	85/15	85/15	90/10	90/10
UVA含有量(wt%)	0	—	—	—	—	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5
ダイ温度(°C)	300	—	—	—	—	340	300	320	300	300
フロ一値(×10 ⁻³ cc/sec)	48	—	—	—	—	345	60	176	33	50
UVカット率(%)	6.9	—	—	—	—	99.9	99.9	99.9	99.8	99.9
水蒸気透過度(g/m ² ·day)	0.23	—	—	—	—	0.20	0.18	0.22	0.22	0.24
熱変形率 MD(%)	4.6	—	—	—	—	-1.0	5.3	4.5	-1.9	0.1
熱変形率 TD(%)	-5.6	—	—	—	—	-0.9	-6.7	-5.9	1.2	1.1
初期剥離強度(N/15mm)	5	—	—	—	—	4.3	—	—	5.0	4.8
高温高湿試験(外観)	クラック発生	—	—	—	—	変化なし	クラック発生	クラック発生	変化なし	変化なし
耐候性試験(N/15mm)	0	—	—	—	—	4.9	—	—	4.9	4.6

[0141] 表 1 より、P C T F E に直接添加可能な紫外線吸収剤はカーボンブラックのみであることがわかる。また、カーボンブラックを添加した黒色 P C T F E フィルムの成形温度が低いと熱変形率の絶対値が大きく、高いと小さく抑えることができた。さらに、マスターバッチ樹脂を E T F E あるいは F E P とすることで比較的低いフィルム成形温度でも熱変形率を 2 % 以下にすることが可能となった。P C T F E に他の樹脂からなるマスターバッチを 1 0 % 混合しても、水蒸気透過度は変化せず、良好な防湿性を発揮できた。熱変形率の絶対値が 5 % 以上の P C T F E フィルムからなる積層体は、高温高湿環境下ではクラックが発生したが、それ以下の場合には良好な外観を保っている。紫外線カット機能を付与した P C T F E フィルムからなる積層体は、紫外線照射後でも良好な剥離強度を維持しており、耐候性に優れた積層体と言える。

[0142]

[0143] 表 2 より、P C T F E と P C T F E 以外のフッ素樹脂とを併用すれば、酸化チタン又は酸化亜鉛を含む P C T F E フィルムが得られることが分かる。実施例 6 から明らかであるように、酸化亜鉛は比較的多量に添加しても外観不良を生じない。P C T F E 以外のフッ素樹脂が F E P である実施例 5 ~ 7 は着色が少ない。E T F E を含み、酸化亜鉛の平均粒径が小さい実施例 9 では、外観不良が観察された。P C T F E、F E P 及び酸化亜鉛を含む実施例 6 及び 7 のフィルムの特性は非常に優れている。

産業上の利用可能性

[0144] 本発明の P C T F E フィルムは、太陽電池の裏面保護シートとして利用可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 紫外線カット率が70%以上、水蒸気透過度が $1.00 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下、かつ、 150°C で30分加熱した後の熱変形率の絶対値が5.0%以下であることを特徴とするポリクロロトリフルオロエチレンフィルム。
- [請求項2] 紫外線カット率が95.0%以上である請求項1記載のポリクロロトリフルオロエチレンフィルム。
- [請求項3] 水蒸気透過度が $0.50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ 以下である請求項1又は2記載のポリクロロトリフルオロエチレンフィルム。
- [請求項4] 熱変形率の絶対値が2.0%以下である請求項1、2又は3記載のポリクロロトリフルオロエチレンフィルム。
- [請求項5] 請求項1、2、3又は4記載のポリクロロトリフルオロエチレンフィルムと、前記ポリクロロトリフルオロエチレンフィルムとは異なる樹脂製シートと、を含むことを特徴とする積層体。
- [請求項6] 請求項1、2、3又は4記載のポリクロロトリフルオロエチレンフィルム又は請求項5記載の積層体を備えることを特徴とする太陽電池用裏面保護シート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/059329

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J5/18(2006.01) i, B32B27/30(2006.01) i, H01L31/04(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)
C08J5/18, B32B27/00-27/42, C08L27/00-27/24, C08K3/00-13/08

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	JP 2001-127320 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 May, 2001 (11.05.01), Claims; Par. Nos. [0015], [0018]; examples (Family: none)	1-6 1-6
Y	JP 10-195269 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 July, 1998 (28.07.98), Claims (Family: none)	1-6
Y	JP 9-137026 A (Daikin Industries, Ltd.), 27 May, 1997 (27.05.97), Claims; Par. Nos. [0006], [0012] (Family: none)	1-6

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 July, 2009 (17.07.09)	Date of mailing of the international search report 28 July, 2009 (28.07.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C08J5/18(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, H01L31/04(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. C08J5/18, B32B27/00-27/42, C08L27/00-27/24, C08K3/00-13/08

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	1971-2009年
日本国実用新案登録公報	1996-2009年
日本国登録実用新案公報	1994-2009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	JP 2001-127320 A (凸版印刷株式会社) 2001.05.11	1-6
Y	特許請求の範囲, 【0015】, 【0018】, 実施例 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 10-195269 A (旭硝子株式会社) 1998.07.28 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 9-137026 A (ダイキン工業株式会社) 1997.05.27 特許請求の範囲, 【0006】, 【0012】 (ファミリーなし)	1-6

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	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般の技術水準を示すもの	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
 17.07.2009

国際調査報告の発送日
 28.07.2009

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/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)
 大熊 幸治
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J	9 0 4 2
-----	---------