

(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
2018年8月16日(16.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/147357 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/30 (2006.01) B29K 33/04 (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01) B29K 69/00 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) B29L 7/00 (2006.01)
H01L 31/049 (2014.01) B29L 9/00 (2006.01)
B29K 27/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/004339

(22) 国際出願日: 2018年2月8日(08.02.2018)

(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 2017-023908 2017年2月13日(13.02.2017) JP

(71) 出願人: デンカ株式会社(DENKA COMPANY LIMITED) [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245番地 デンカ株式会社 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245番地 デ

ンカ株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP). 齋藤 智夫(SAITO Tomoo); 〒3720855 群馬県伊勢崎市長沼町西河原245番地 デンカ株式会社 伊勢崎工場内 Gunma (JP).

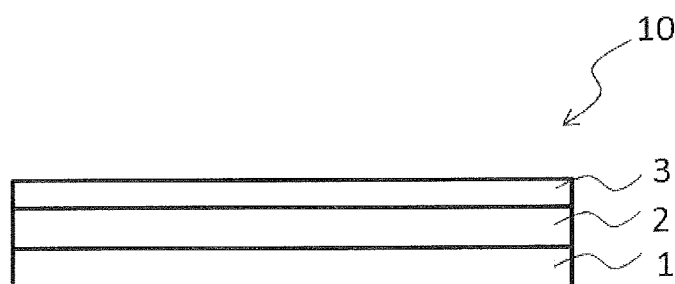
(74) 代理人: 渡邊 薫(WATANABE Kaoru); 〒1080074 東京都港区高輪2丁目20番29号 サクセス泉岳寺ビル3階 薫風国際特許事務所 Tokyo (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

(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,

(54) Title: MULTILAYER SHEET, BACK SHEET FOR SOLAR CELLS, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 発明の名称: 多層シート、太陽電池用バックシート及び太陽電池モジュール



(57) Abstract: Provided is a multilayer sheet which is able to be produced at low cost, while having excellent weather resistance, excellent wet heat resistance and good interlayer adhesion. The present invention provides a multilayer sheet wherein: a first resin layer is formed from a polycarbonate resin, wherein 90% by mass or more of the total mass of the polycarbonate resin is a polycarbonate block, or a polycarbonate resin composition that contains this polycarbonate resin; a second resin layer is formed from an acrylic resin or an acrylic resin composition wherein 40% by mass or more of all resin components is an acrylic resin; a third resin layer is formed from a polyvinylidene fluoride resin composition wherein 50-99% by mass of all resin components is a polyvinylidene fluoride resin and 1-50% by mass of all resin components is a methacrylic acid ester resin; and the first resin layer, the second resin layer and the third resin layer are arranged in this order to constitute a multilayer structure.

MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：耐候性及び耐湿熱性に優れ、層間接着性が良好であり、且つ、安価に生産することができる多層シートを提供する。第1樹脂層が、ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して90質量%以上がポリカーボネートブロックであるポリカーボネート系樹脂又は当該ポリカーボネート系樹脂を含むポリカーボネート系樹脂組成物からなり、第2樹脂層が、アクリル樹脂又は、全樹脂成分の40質量%以上がアクリル樹脂であるアクリル樹脂組成物からなり、第3樹脂層が、全樹脂成分の50～99質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり且つ全樹脂成分の1～50質量%がメタクリル酸エステル系樹脂であるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなり、前記第1樹脂層から前記第3樹脂層の順に多層構造を成している多層シートを提供する。

明 細 書

発明の名称：

多層シート、太陽電池用バックシート及び太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、多層シート、当該多層シートを用いた太陽電池用バックシート及び当該太陽電池用バックシートを用いた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、主に屋外で長期間使用されることから、機械的強度の確保と劣化防止が求められる。そのため、太陽電池モジュールは、一般に、太陽電池セルを合成樹脂で封止すると共に太陽光が照射される面を透明強化ガラスで覆い、裏面を太陽電池用バックシート（太陽電池モジュール用裏面保護シート）で保護した構造となっている。その際に用いられる太陽電池用バックシートとしては、例えば、複数の樹脂フィルムを積層した多層シートが提案されている。例えば以下特許文献１～５は多層シートを記載し、これらシートにおいて各層は接着剤により接着されている。

[0003] 特許文献１には、耐環境性能の高い太陽電池用裏面保護シートとして、特定密度のポリエチレン系樹脂を積層又は特定密度のポリエチレン系樹脂を熱可塑性ポリエステル樹脂フィルムに積層した構成の太陽電池用裏面保護シートが開示されている。

特許文献２には、外皮フィルムと防湿フィルムとをエチレン－酢酸ビニル共重合体系接着剤により積層一体化してなる太陽電池用バックカバー材が開示されている。当該バックカバー材は、基材フィルムの表面に無機酸化物のコーティング膜を形成したフィルムを有する。

[0004] 特許文献３には、基材フィルム的一方の面に、無機酸化物の蒸着膜を設け、更に、上記の無機酸化物の蒸着膜を設けた基材フィルムの両面に、着色用添加剤と紫外線吸収剤と光安定化剤とを含む耐熱性のポリプロピレン系樹脂フィルムを積層することを特徴とする太陽電池モジュール用裏面保護シート

が開示されている。

特許文献4には、難燃性を向上させるために、ポリフェニレンエーテル製の基材シート的一方又は両方の面側に、ハロゲン質量比が50%以上であるフッ素樹脂層を積層している太陽電池モジュール用裏面保護シートが開示されている。

[0005] 特許文献5には、ポリエステル基材、ポリカーボネート系基材、フッ素系基材又はアクリル系基材を積層する際に、耐加水分解性、電気絶縁性及び水分バリア性を有するアクリル系接着剤を用いることが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平11-261085号公報

特許文献2：特開2000-294813号公報

特許文献3：特開2003-168814号公報

特許文献4：特開2011-176193号公報

特許文献5：特開2009-246360号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、フィルムを接着剤で積層一体化して多層シートを製造する為には、それぞれのフィルムの製膜、巻き取り、接着剤塗工、乾燥、貼り合せといった一連の長い工程を経る必要がある。そのため、接着剤によりフィルムが積層一体化された多層シートである太陽電池用バックシートの低コスト化及び安価生産は難しい状況にあり、このようなバックシートはほとんど市販・実用化されていなかった。

[0008] 生産コストを減らすためには工程数を減らすことが考えられる。工程数を減らす為に、例えば、押出機を用いて各層の樹脂をそれぞれ溶融し、溶融状態で合流させて接着する共押出製膜方法や接着層と被接着層を同時に製膜し貼り合せていく方法を採用することが考えられる。しかし、これらの方法で

は、フッ素樹脂を使用すると各層間の接着力の保持が難しい。また、各層の流動性の違いによるメルトフラクチャーやドロレゾナンスに起因する厚みのバラツキなどが発生する。そのため、これらの方法を多層シートの製造に適用することは難しく、太陽電池用バックシートとして用いられる多層シートの低コスト化及び安価生産はやはり難しい状況にあった。

[0009] また、多層シートの耐候性や耐湿熱性を高めるために、多層シートを構成するフィルムとしてポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を用いることが考えられる。しかし、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は製膜時の材料の温度が高くなりすぎると分解ガスが発生したりする虞がある。そのため、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物と、当該樹脂組成物とは融点が大きく異なる樹脂、例えばポリカーボネート系樹脂など、とを用いて上記の共押出製膜方法等を行う場合には特に、製膜自体が困難となり又は得られたシートの層間接着性が不十分となりやすい。

[0010] 本発明は、耐候性及び耐湿熱性に優れ、層間接着性が良好であり、且つ、安価に生産することができる多層シートを提供することを主目的とする。また、本発明は、当該多層シートを用いた太陽電池用バックシート及び当該太陽電池用バックシートを用いた太陽電池モジュールを提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 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、以下に示す知見を得た。すなわち、特定のポリカーボネート系樹脂又はポリカーボネート系樹脂組成物からなる第1樹脂層と、特定のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる第3樹脂層とを、アクリル樹脂又はアクリル樹脂組成物からなる第2樹脂層を介して積層することにより、耐候性、耐熱性、耐湿熱性、防湿性、電気絶縁性及びその他太陽電池のバックシートに要求される諸特性が満たされた多層シートが提供され、特に多層シートの層間接着力、耐湿熱性が飛躍的に向上した。当該諸特性としては、例えば当該多層シートを組み込んだ太陽電池の評価（例えば、耐久試験、耐UV試験、又は耐

湿熱試験)において発電効率が維持されるという特性が挙げられる。

[0012] すなわち、本発明は、

第1樹脂層が、ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して90質量%以上がポリカーボネートブロックであるポリカーボネート系樹脂又は当該ポリカーボネート系樹脂を含むポリカーボネート系樹脂組成物からなり、

第2樹脂層が、アクリル樹脂又は、全樹脂成分の40質量%以上がアクリル樹脂であるアクリル樹脂組成物からなり、

第3樹脂層が、全樹脂成分の50～99質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり且つ全樹脂成分の1～50質量%がメタクリル酸エステル系樹脂であるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなり、

前記第1樹脂層から前記第3樹脂層の順に多層構造を成している多層シートを提供する。

[0013] また、本発明者は、各層の流動性を均一化するための樹脂の配合やこれを共押出法で接着させるための最適な接着樹脂について鋭意実験検討を行った結果、特定のポリカーボネート系樹脂又はポリカーボネート系樹脂組成物からなる第1樹脂層と、アクリル樹脂又はアクリル樹脂組成物からなる第2樹脂層と、特定のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる第3樹脂層とを、前記第1樹脂層から前記第3樹脂層の順に多層構造を成すように、220～280℃の温度範囲で熔融共押出成形により製膜することによって、耐候性、耐湿熱性、防湿性、電気絶縁性及びその他太陽電池のバックシートに要求される諸特性が満たされた多層シートが得られ、特に多層シートの層間接着性、耐湿熱性が飛躍的に向上した。

[0014] すなわち、本発明は、

第1樹脂層としての、ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して90質量%以上がポリカーボネートブロックであるポリカーボネート系樹脂又は当該ポリカーボネート系樹脂を含むポリカーボネート系樹脂組成物、

第2樹脂層としての、アクリル樹脂又は、全樹脂成分の40質量%以上がアクリル樹脂であるアクリル樹脂組成物、及び、

第3樹脂層としての、全樹脂成分の50～99質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり且つ全樹脂成分の1～50質量%がメタクリル酸エステル系樹脂であるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を、

前記第1樹脂層から前記第3樹脂層の順に多層構造を成すように、220～280℃の温度範囲で熔融共押出成形により製膜して多層シートを製造する、多層シートの製造方法を提供する。

[0015] また、本発明において、特には、第1樹脂層を、ISO 1133により測定した300℃、1.2kgf荷重におけるメルトボリュームフローレート(MVR)が3～25cm³/10分であるポリカーボネート系樹脂組成物からなるものとし、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる第3樹脂層はポリフッ化ビニリデンとポリメタクリル酸メチルのアロイに白色無機顔料を配合したものとし、更に接着樹脂層である第2樹脂層にはアクリル樹脂を主成分とする樹脂層を要することで、各層の厚みバラツキがなく、各層間の接着力及び加熱下での接着力、高温・高湿環境での接着力が十分確保され、かつシート全体の耐候性、耐湿熱性、防湿性、電気絶縁性及びその他太陽電池のバックシートに要求される諸特性が満たされた多層シートが提供され、さらに当該多層シートの難燃性も確保される。

[0016] 前記第1樹脂層の厚さは例えば10～500μmとすることができ、前記第3樹脂層の厚さ及び前記第2樹脂層の厚さは例えば3～50μmとすることができる。更に、第1樹脂層を構成するポリカーボネート系樹脂組成物には、難燃剤及び／又は耐候剤が配合されていてもよい。更に、前記第1樹脂層の前記第2樹脂層と反対側の面に及び／又は前記第3樹脂層の前記第2樹脂層と反対側の面に、エチレン酢酸ビニル共重合体を樹脂成分として含有する樹脂組成物やポリエステルフィルムが第4樹脂層として積層されていてもよい。

[0017] また、本発明は、本発明の多層シートを用いた太陽電池用バックシート、及び、当該太陽電池用バックシートを用いた太陽電池モジュールを提供する。

発明の効果

[0018] 本発明により、耐候性、耐湿熱性、防湿性、電気絶縁性及びその他太陽電池のバックシートに要求される諸特性が満たされた多層シートが提供される。特に、本発明により、層間接着性、耐湿熱性が飛躍的に向上した多層シートが提供される。さらに、本発明により、このように優れた多層シートを、安価に生産することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の第1の実施形態に係る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の実施形態に係る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

[0020] 以下、本発明を実施するための形態について詳細に説明する。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。

[0021] (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の例を、当該多層シートの構成を模式的に示す図1を参照して説明する。図1に示すように、本実施形態の多層シート10では、ポリカーボネート系樹脂又はポリカーボネート系樹脂組成物からなる第1樹脂層1と、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる第3樹脂層3とが、アクリル樹脂又はアクリル樹脂組成物からなる第2樹脂層2を介して多層構造を成している。以下、本発明の多層シートの各樹脂層について説明する。

[0022] [第1樹脂層]

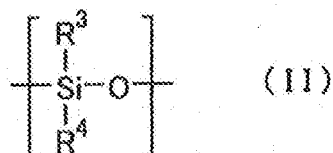
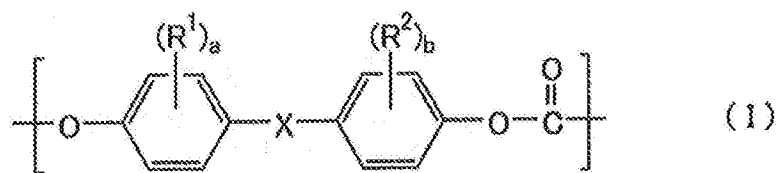
[0023] 第1樹脂層は、ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して90質量%以上がポリカーボネートブロックであるポリカーボネート系樹脂又は当該ポリカーボネート系樹脂を含むポリカーボネート系樹脂組成物により構成されている。

[0024] 当該ポリカーボネート系樹脂は、当該樹脂の全質量に対して90質量%以

上がポリカーボネートブロックであればよく、ポリカーボネートブロック以外のブロックを有していてもよい。ポリカーボネートブロック以外のブロックは、本発明の多層シートの耐湿熱性を向上させる観点から、好ましくはポリオルガノシロキサンプロックである。すなわち、本発明において、耐湿熱性向上の観点から、第1樹脂層のポリカーボネート系樹脂は、好ましくはポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体でありうる。ポリオルガノシロキサンプロックの含有割合は、当該ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して好ましくは0.1～10質量%、より好ましくは0.5～9質量%、さらにより好ましくは1～8質量%でありうる。ポリオルガノシロキサンプロックの含有割合がこの数値範囲内にあることにより、耐湿熱性が向上するとともに、層間接着性も良好になりうる。

[0025] 本発明において、ポリカーボネートブロックは、下記一般式(Ⅰ)で表される構成単位からなりうる。本発明において、ポリオルガノシロキサンプロックは下記一般式(Ⅱ)で表される構成単位からなりうる。一般式(Ⅱ)で表される構成単位の平均繰返し数は、特には70～200でありうる。

[化1]

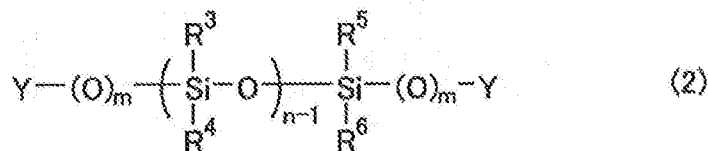
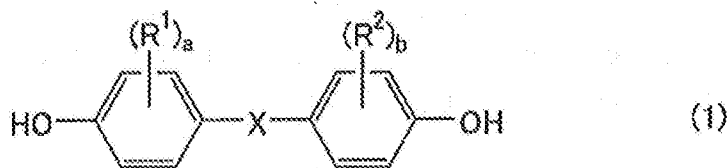


[0026] 上記式(Ⅰ)及び(Ⅱ)中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$

ー、－Ｏ－又は－ＣＯ－を示し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、 a 及び b は０～４の整数を示す。

[0027] ポリカーボネート系樹脂がポリカーボネートブロックのみからなる場合、ポリカーボネート系樹脂は、下記一般式（１）であらわされる二価フェノールとホスゲンや、ジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させて得られる。ポリカーボネート系樹脂がポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体である場合、例えば、下記の一般式（１）で表される二価フェノールと、一般式（２）で表されるポリオルガノシロキサンと、ホスゲン、炭酸エステル又はクロロホーマートとを用いて共重合により得ることができる。ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有割合は、二価フェノールに対するポリオルガノシロキサンの使用割合で制御することが可能である。また、本発明において、市販のポリカーボネート－ポリオルガノシロキサン共重合体を使用することもでき、その場合、ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有割合は、例えばプロトン核磁気共鳴分光法（ $^1\text{H-NMR}$ ）により測定することが可能である。

[化2]



[0028] 上記式（１）中、 X 、 R^1 、 R^2 、 a 及び b は一般式（１）と同様である。一般式（２）中、 n はオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し単位数であり、７０～２００の整数を示し、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール

基を示し、Yはハロゲン、 $-R^7OH$ 、 $-R^7COOH$ 、 $-R^7NH_2$ 又は $-SH$ を示し、 R^7 は直鎖、分岐鎖もしくは環状のアルキリデン基、アルキレン基、アリール置換アルキリデン基、アリール置換アルキレン基、アリーレン基を示し、 m は0又は1を示す。

[0029] 本発明において、上記一般式(1)で表される二価フェノールとしては様々なものがあるが、特に、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン〔通称：ビスフェノールA〕が好適である。ビスフェノールA以外のビスフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)ナフチルメタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-*t*-ブチルフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラメチルフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラクロロフェニル)プロパン；2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-テトラブromoフェニル)プロパン等のビス(ヒドロキシアリーール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン；1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン；2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノルボルネン等のビス(ヒドロキシアリーール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルフェニルエーテル等のジヒドロキシアリーールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド；4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリーールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド；4, 4'-ジヒドロキ

シー 3, 3' - ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4' - ジヒドロキシジフェニルスルホン；4, 4' - ジヒドロキシ-3, 3' - ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類、4, 4' - ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、9, 9 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）フルオレン；9, 9 - ビス（4 - ヒドロキシ-3 - メチルフェニル）フルオレン等のジヒドロキシジアリールフルオレン類、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、1, 3 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）アダマンタン；2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）アダマンタン；1, 3 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）- 5, 7 - ジメチルアダマンタン等のジヒドロキシジアリールアダマンタン類、ビス（4 - ヒドロキシフェニル）ジフェニルメタン、4, 4' - [1, 3 - フェニレンビス（1 - メチルエチリデン）] ビスフェノール、10, 10 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）- 9 - アントロン、1, 5 - ビス（4 - ヒドロキシフェニルチオ）- 2, 3 - ジオキサペンタエン等が挙げられる。これらの二価フェノールは、それぞれ単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

[0030] 上述の二価フェノールに加えてフェノール性水酸基を 3 個以上有する化合物を使用しても良い。その例としてフロログルシン、4, 6 - ジメチル-2, 4, 6 - トリ（4 - ヒドロキシフェニル）- ヘプテン、2, 4, 6 - ジメチル-2, 4, 6 - トリー（4 - ヒドロキシフェニル）- ヘプタン、1, 3, 5 - トリー（4 - ヒドロキシフェニル）- ベンゾール、1, 1, 1 - トリー（4 - ヒドロキシフェニル）- エタンおよび 2, 2 - ビス [4, 4 - (4, 4' - ジヒドロキシジフェニル) - シクロヘキシル] - プロパンなどが挙げられる。

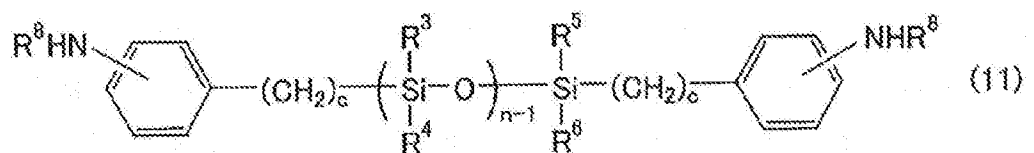
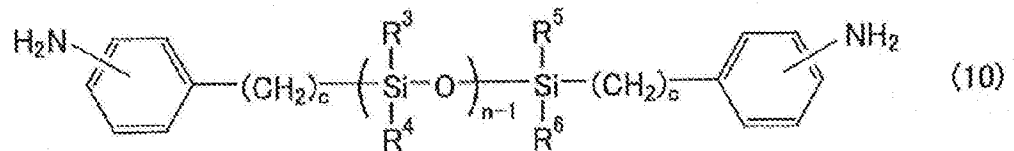
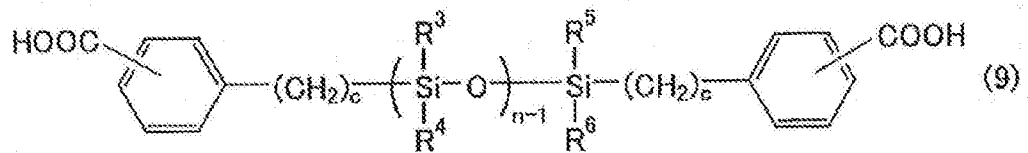
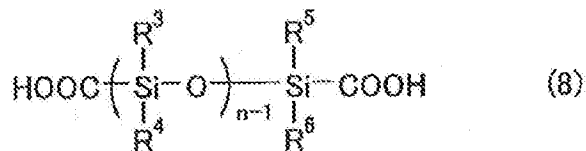
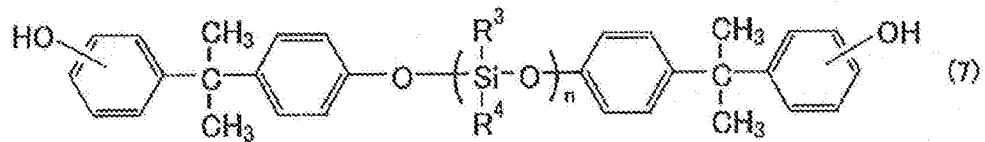
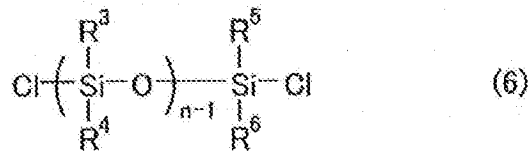
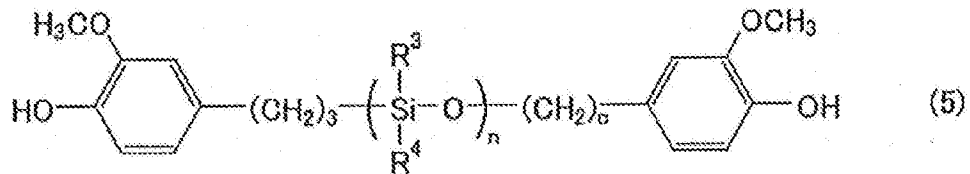
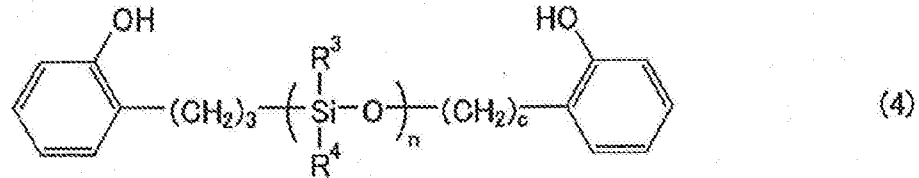
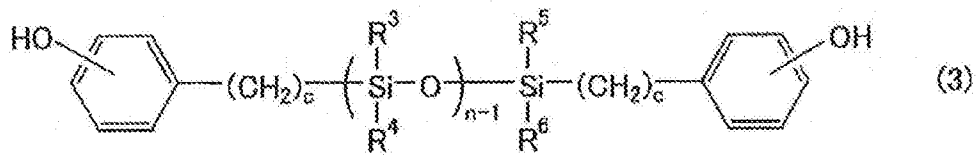
[0031] 本発明において、二価フェノールとして 2, 2 - ビス（4 - ヒドロキシフェニル）プロパン（通称ビスフェノール A）を主たる成分として製造されたポリカーボネート系樹脂が、耐熱性、耐湿熱性の点から好ましい。なお、ここでいう主たる成分とは、ポリカーボネート系樹脂の製造に用いられる全二

価フェノール化合物のうち、好ましくは80モル%以上、より好ましくは90モル%以上、更に好ましくは95モル%以上である成分をいう。

[0032] 前記一般式(2)のポリオルガノシロキサンの例として、下記の式(3)～(11)が挙げられる。

[0033]

[化3]



[0034] 上記式(3)～(11)中、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び R^6 は一般式(1)と同様に各々独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有してもよいアルキル基

もしくはアリール基を示し、 R^8 はアルキル基、アルケニル基、アリール基又はアラルキル基を示し、 n はオルガノシロキサン構成単位の平均繰返し数で70～200の整数を示し、 c は通常1～20の正の整数を示す。

上記式(3)～(11)の中でも、式(3)に示すフェノール変性ポリオルガノシロキサンが重合の容易さから好ましく、さらには式(4)に示す化合物中の一種である α , ω -ビス[3-(o -ヒドロキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサン又は(5)式に示す化合物中の一種である α , ω -ビス[3-(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)プロピル]ポリジメチルシロキサンが入手の容易さから好ましい。

[0035] 前記一般式(2)で表されるポリオルガノシロキサンは、オレフィン性の不飽和炭素-炭素結合を有するフェノール類、好適にはビニルフェノール、アリルフェノール、オイゲノール、イソプロペニルフェノール等を所定の重合度 n を有するポリオルガノシロキサン鎖の末端に、ハイドロシラネーション反応させることにより容易に製造される。

[0036] 本発明において、ポリカーボネート系樹脂はポリカーボネート系樹脂のみからなるものを意味する。ポリカーボネート系樹脂組成物は、ポリカーボネート系樹脂と、ポリカーボネート系樹脂以外の成分、例えばその他の樹脂又は添加剤等、とを含む。ポリカーボネート系樹脂組成物中のポリカーボネート系樹脂の含有割合は、当該組成物の全質量に対して例えば60質量%以上、特には70質量%以上、特には80質量%以上、より特には90質量%以上である。また、ポリカーボネート系樹脂組成物中の樹脂以外の成分(例えば顔料又は無機フィラーなど)の割合は、当該組成物の全質量に対して例えば40質量%以下、特には30質量%以下、特には25質量%以下、より特には20質量%以下でありうる。

[0037] ポリカーボネート系樹脂組成物には、必要に応じて、ポリカーボネート系樹脂に添加することが公知の種々の添加剤を配合することが可能であり、添加剤としては酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、充填剤、染料、顔料、難燃剤、耐候剤等が挙げられる。

[0038] [第3樹脂層]

[0039] 第3樹脂層は、全樹脂成分の50～99質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり且つ全樹脂成分の1～50質量%がメタクリル酸エステル系樹脂であるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物により構成されている。当該ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、ポリフッ化ビニリデン系樹脂及びメタクリル酸エステル系樹脂に加えて、これら樹脂以外の成分、例えばその他の樹脂又は下記添加剤等を含みうる。ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物中の全樹脂成分の含有割合は、当該組成物の全質量に対して例えば40質量%以上であり、特には50質量%であり、より特には60質量%以上である。

[0040] 当該ポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、フッ化ビニリデンの単独重合体が好適であるが、フッ化ビニリデンと他の単量体との共重合体であってもよい。

[0041] フッ化ビニリデンと共重合体を形成す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。ただし、第3樹脂層及び多層シート全体における耐候性や光安定性を確保するため、当該ポリ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%以下であることが望ましい。すなわち、当該ポリフッ化ビニリデン樹脂は、好ましくは当該樹脂を構成する単量体の全質量に対して50質量%超、より好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%、より好ましくは80質量%以上、さらにより好ましくは90質量%以上がフッ化ビニリデンである。さらにより好ましくは、当該ポリフッ化ビニリデン樹脂はフッ化ビニリデンの単独重合体である。

[0042] 前述したポリフッ化ビニリデン系樹脂の製造方法は、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を採用することができる。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。

[0043] また、連鎖移動剤として、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）としては、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。

[0044] ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物には、ポリフッ化ビニリデン系樹脂以外の樹脂を配合することができ、特に、柔軟性や加工性の観点から、メタクリル酸エステル系樹脂が好適である。メタクリル酸エステル系樹脂は例えば、ACH法、改質ACH法、直接法又はエチレン法などによって製造したメタクリル酸エステルを、ラジカル重合などでポリマー化したポリメタクリル酸エステルでありうる。

[0045] メタクリル酸エステル系樹脂には、シートを製膜した際の他の樹脂との接着性を高める効果がある。ポリフッ化ビニリデン系樹脂は他の素材との接着性に劣るが、メタクリル酸エステル系樹脂を配合することにより、接着性を改善することができる。ただし、樹脂成分中のメタクリル酸エステル系樹脂量が多すぎる場合、例えば50質量%を超える場合、第3樹脂層中のポリフッ化ビニリデン系樹脂量が少なくなるため、耐候性が低下する。また、メタ

クリル酸エステル系樹脂量が少なすぎる場合、例えば1質量%未満である場合、前述した効果が得られなくなる。よって、メタクリル酸エステル系樹脂の配合割合は好ましくは、樹脂成分全量に対し1～50質量%、好ましくは5～45質量%、好ましくは5～30質量%、より好ましくは10～20質量%でありうる。また、当該ポリフッ化ビニリデン系樹脂の配合割合は、樹脂成分全量に対し50～99質量%であり、好ましくは70～95質量%、より好ましくは80～90質量%でありうる。

[0046] ポリフッ化ビニリデン系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されない。このメタクリル酸エステル単量体としては、例えば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。これらのうち、特にメタクリル酸メチルが好適である。すなわち、前記メタクリル酸エステル系樹脂は好ましくはポリメタクリル酸メチルである。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、枝分かれしていてもよい。

[0047] 第3樹脂層に含ま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単量体の単独重合体や、複数種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、アクリロニトリル及びアクリル酸などに由来する単量体単位を有してもよい。

[0048] 第3樹脂層を構成するポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物には、必要に応じて、光反射性を付与する目的で、酸化マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、特に二酸化チタン、塩基性炭酸鉛及び酸化亜鉛などの白色無機顔料を含みうる。本発明の多層シートを、太陽電池に使用する場合、白色無機顔料の中でも、屈折率及び着色力が大きく、光触媒作用が少ないという観点

から、ルチル型結晶の二酸化チタンが好適である。

[0049] ただし、白色無機顔料の含有量が、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、白色無機顔料の含有量が、樹脂成分 100 質量部あたり 40 質量部を超えていると、組成物中の分散が不均一になったり、シートの製膜が困難になったりする。よって、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物に白色無機顔料を配合する場合は、白色無機顔料の含有量は、全樹脂成分 100 質量部あたり 1～40 質量部とすることが好ましい。また、太陽光反射率が大きく、機械的強度、柔軟性が適正で取り扱い性が良好な多層フィルムが得られるという観点から、白色無機顔料の含有量は、全樹脂成分 100 質量部あたり 10～35 質量部であることがより好ましく、全樹脂成分 100 質量部あたり 15～30 質量部であることがさらに好ましい。

[0050] ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物には、前述した白色無機顔料と共に、調色用無機顔料が添加されていてもよい。調色用無機顔料として、クロム、亜鉛、鉄、ニッケル、アルミニウム、コバルト、マンガン及び銅などの金属材料の酸化物から、2 種以上を選択し、焼成により固溶させた複合酸化物系顔料などを用いることができる。この複合酸化物系顔料は、単独で使用することもできるが、2 種以上を混合して使用することもできる。

[0051] ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物に調色用無機顔料を配合する場合は、調色用無機顔料の配合量は、好ましくは全樹脂成分 100 質量部あたり 0.01～7 質量部、より好ましくは 0.1～5 質量部、更に好ましくは 0.5～3 質量部である。これにより、太陽電池モジュールの発電特性に影響がない範囲で太陽光の反射率を調節し、太陽電池モジュールの外観及び色合いを変えることができる。

[0052] 前述したポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、ポリ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加え、必要に応じて白色無機顔料及び調色用無機顔料などを適量配合し、溶融混練することにより得られる。その際、溶融混練には、二軸押出機、連続及びバッチ式のニーダーなどの加熱

装置を備えた各種混合機や混練機を使用することができるが、溶融混練に最適な装置は、汎用性の面から二軸押出機である。また、溶融混練の際には、必要に応じて、前述した効果に影響しない範囲で、分散剤を添加してもよい。

[0053] [第2樹脂層]

第2樹脂層は、アクリル樹脂又は、全樹脂成分の40質量%以上、好ましくは50質量%以上がアクリル樹脂であるアクリル樹脂組成物により構成されている。第2樹脂層に当該アクリル樹脂又は当該アクリル樹脂組成物を使用することにより、第1樹脂層と第3樹脂層とを強固に接着することができる、更に120℃程度の高温下においても安定した接着性を維持することができる。その結果、本発明の多層シートは、太陽電池モジュールの使用環境において十分耐久性を有するものとなる。

[0054] 第2樹脂層として用い得るアクリル樹脂としては、アクリル酸エステルの重合体及びメタクリル酸エステルの重合体から選ばれる1種または2種以上を用いることができる。具体的には、例えば、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸プロピル、ポリアクリル酸ブチル、ポリアクリル酸ペンチル、ポリアクリル酸ヘキシル、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸プロピル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリメタクリル酸ペンチル及びポリメタクリル酸ヘキシルなどが挙げられる。これらのうち、第2樹脂層のアクリル樹脂組成物としては、本発明の目的を達成し易い観点から、メタクリル酸エステルの重合体が好ましく、特にポリメタクリル酸メチル又はポリメタクリル酸エチルが好ましく、より特にはポリメタクリル酸メチルが好ましい。

[0055] 本発明において、第2樹脂層中のアクリル樹脂は、メタクリル酸メチルとアクリル酸-n-ブチルとの共重合体でありうる。当該共重合体によって、密着性の向上効果が奏されうる。当該共重合体を用いる場合、メタクリル酸エステル系樹脂の樹脂成分の全単量体単位うち、アクリル酸-n-ブチル単量体単位が好ましくは5～50質量%、より好ましくは10～45質量%で

ある。アクリル酸—*n*—ブチル含有割合が少なすぎる場合、アクリル酸—*n*—ブチルによる密着性の向上効果が得られない場合があり、多すぎる場合は、耐湿熱性が低下することがある。

[0056] 第2樹脂層には、接着樹脂の長期にわたる耐久性の観点から、ポリフッ化ビニリデン系樹脂を配合することができる。配合するポリフッ化ビニリデン系樹脂としては、第3樹脂層に関して言及したものを用いることができる。第2樹脂層に配合されるポリフッ化ビニリデン系樹脂は、第3樹脂層に含まれるポリフッ化ビニリデン系樹脂と同じものであってもよく、異なるものであってもよい。

[0057] 第2樹脂層が、アクリル樹脂組成物である場合、当該アクリル樹脂組成物の全樹脂成分のうち40質量%以上がアクリル樹脂であり、好ましくは50～100質量%、より好ましくは60～95質量%、さらにより好ましくは70～90質量%、さらにより好ましくは75～85質量%がアクリル樹脂でありうる。当該アクリル樹脂組成物の全樹脂成分のうち、好ましくは0～50質量%、より好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～40質量%、さらにより好ましくは10～30質量%、さらにより好ましくは15～25質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂でありうる。このような組成により、望ましい層間接着性及び耐久性が達成される。

また、アクリル樹脂組成物中の全樹脂成分の含有割合は、当該組成物の全質量に対して例えば70質量%以上であり、特には75質量%であり、より特には80質量%以上である。

[0058] 第2樹脂層に、光反射性を付与する目的で、白色無機顔料を配合してもよい。当該白色無機顔料としては、第3樹脂層に関して言及したものを用いることができる。当該白色無機顔料の配合割合は、望ましい光反射特性を得る観点から、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。また、太陽光反射率が大きく、機械的強度、柔軟性が適正で取り扱い性が良好な多層フィルムが得られるという観点から、白色無機顔料の配合量は、樹脂成分100質量部あたり10～35質量部であることがより好ましく

、樹脂成分100質量部あたり15～30質量部であることがさらに好ましい。

[0059] [厚さ]

第1樹脂層～第3樹脂層の厚さは、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が、例えば第1樹脂層の厚さを10～500 μm とすると共に第3樹脂層及び第2樹脂層の厚さをそれぞれ3～50 μm とすることが好ましい。第1樹脂層の厚さは、より好ましくは12～400 μm 、より好ましくは15～350 μm であり、さらにより好ましくは20～300 μm でありうる。第2樹脂層は、より好ましくは3.5～40 μm 、さらにより好ましくは4～30 μm でありうる。第3樹脂層は、より好ましくは3.5～40 μm 、さらにより好ましくは4～30 μm でありうる。

[0060] 第1樹脂層の厚さが小さすぎる場合、例えば10 μm 未満である場合、太陽電池モジュールに適用した場合に、多層シートの機械的強度が不足しうる。機械的強度が不足すると、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、第1樹脂層が大きすぎる場合、例えば500 μm を超える場合、多層シートの剛性が高くなり、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しうる。

[0061] また、第3樹脂層の厚さが小さすぎる場合、例えば3 μm 未満である場合、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りうる。一方、第3樹脂層の厚さが大きすぎる場合、例えば50 μm である場合、製造コストが増加しうる。

[0062] 更に、第2樹脂層の厚さが小さすぎる場合、例えば3 μm 未満である場合、第1樹脂層又は第3樹脂層との接着力が不足し、層間剥離が発生しやすくなる。その結果、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、第2樹脂層の厚さが大きすぎる場合、例えば50 μm を超える場合、製造コストが増加しうる。

[0063] 本発明の多層シートを構成する第1樹脂層から第3樹脂層の厚さの合計は

、例えば $16\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ 、好ましくは $19\mu\text{m} \sim 480\mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $28\mu\text{m} \sim 410\mu\text{m}$ でありうる。

[0064] 更に、少なくとも一方の面に、エチレン酢酸ビニル共重合体を樹脂成分として含有する樹脂組成物や、熱可塑性ポリエステル樹脂フィルム、またはポリアミド樹脂を、第4樹脂層として積層されていてもよい。第4樹脂層を設けることにより、封止材との接着強度を向上させたり、及び／又は、絶縁性を向上させることができる。

[0065] [樹脂層の流動性]

本実施形態の多層シートを構成する各樹脂層のうち、第1樹脂層を構成するポリカーボネート系樹脂又はポリカーボネート系樹脂組成物は、ISO 1133により測定した 300°C 、 1.2kgf 荷重におけるメルトボリュームフローレート (MVR) が、好ましくは $3 \sim 25\text{cm}^3/10\text{分}$ であり、より好ましくは $5 \sim 20\text{cm}^3/10\text{分}$ 、さらにより好ましくは $8 \sim 15\text{cm}^3/10\text{分}$ である。この数値範囲内に MVR があることによって、特に MVR が $3 \sim 25\text{cm}^3/10\text{分}$ であることによって、未溶融物による外観不良の発生が抑制されうる。

第3樹脂層を構成するポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物は、JIS K 7210に規定されるA法により測定した 230°C 、 2.16kgf 荷重におけるメルトフローレート (MFR) が、好ましくは $0.5 \sim 25\text{g}/10\text{分}$ である。第2樹脂層を構成するアクリル樹脂又はアクリル樹脂組成物は同法により測定した 230°C 、 2.16kgf 荷重における MFR が、好ましくは $0.1 \sim 50\text{g}/10\text{分}$ である。

[0066] 以上の MVR 及び MFR により、溶融共押出成形法によって製膜する場合に、流路内を流れる溶融状態の樹脂の流速分布が均一化し、等速で樹脂合流すると共に、ダイスから速度変動が無い状態で樹脂が吐出されるため、各層の厚さにバラツキが少なく、接着状態が良好な多層シートを製造することができる。また、第3樹脂層のポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物に含有される顔料の分散状態が良好となり、欠点の発生を抑制することもできる。

[0067] ここで、各樹脂層のMVR及びMFRは、これらに含有される樹脂成分の重合度（あるいは分子量）を変えることなどにより調整することができる。具体的には、樹脂成分を重合する際の重合温度、重合開始剤の種類と量、及び連鎖移動剤の種類と量などによってMVR及びMFRを調整することができる。また、各樹脂層のMVR、MFRが、前述した範囲内となるような市販の樹脂を用いてもよい。

[0068] [多層シートの製造方法]

次に、前述の如く構成された多層シートの製造方法について説明する。本実施形態の多層シートは、第1樹脂層を構成する樹脂又は樹脂組成物、第2樹脂層を構成する樹脂又は樹脂組成物及び第3樹脂層を構成する樹脂組成物を、それぞれ別の押出機で熔融させた後、合流して一体化する共押出法により製膜することが好ましい。共押出法以外の方法、例えば接着層と被接着層を同時に製膜し貼り合せていく方法など、では、設備が大掛かりになり、3層以上の積層が困難になりうる。

[0069] 熔融共押出成形の際の材料温度は220～280℃、より好ましくは230～260℃である。この温度範囲により、各層を構成する樹脂組成物を、安定した熔融流動状態にすると共に、熱分解などの発生を防止することができる。なお、製膜時に材料温度が低すぎる場合、例えば220℃未満の場合、熔融が不十分となり、シート中でフィッシュアイが生成したり、各層間の接着が不十分となったりすることがある。一方、製膜時の材料の温度が高すぎる場合、例えば280℃を超える場合、各層を構成する樹脂成分が熱分解し、シートが着色したり、分解ガスが発生したりする虞がある。

[0070] 共押出はTダイ共押出法及びインフレーション共押出法などで行うことができる。また、押出機は、単軸押出機や二軸（多軸）押出機などを使用することができ、押出機のシリンダーやスクリーには、一般的なものを用いることができる。更に、二軸押出機の場合、二本の軸が平行なもの及びスクリー軸が斜交したコニカルタイプのいずれでも使用することができ、スクリーフラインのかみ合い型、非かみ合い型、スクリー回転が同方向のもの

及び異方向のものいずれでもよい。

[0071] スクリューデザインは、単軸押出機の場合には、ミキシング部としてダルメージ型、ローター型、フルートミキシング型など種々のものを用いることができ、これらのミキシング部を持たない形状でも溶融し、シート化することが可能である。また、二軸押出機では、ミキシング部として、ニーディングディスク、ローターセグメント、逆ねじフライトなどを配置したものでもよいが、これらを配置しないフルフライトスクリューでもよい。シリンダーは、ベント式及びノーベント式のいずれでも使用することができる。

[0072] 第1樹脂層、第3樹脂層及び第2樹脂層の合流、並びに多層シートの製膜については、フィードブロックで合流させた後、フラットダイ（Tダイ）などに流入させて吐出した溶融状態のシートを、冷却しながら引き取る方法などを適用することができる。その際、フラットダイとしては、T型マニホールドダイ、フィッシュテールダイ、コートハンガーダイ及びスクリューダイなどを使用することができる。また、マルチマニホールドダイに流入させて溶融状態のシートを吐出させる方法や、インフレーションダイから吐出させる方法などを適用してもよい。

[0073] また、共押出法により製膜する場合、押出機からの材料の吐出速度を調整することで各樹脂層の厚さを、前述した範囲内に調整することができる。吐出速度の調整は、単軸押出機の場合は、スクリュー回転数を変更することにより行う。また、二軸押出機の場合には、フィーダーにより押出機に投入する原料の投入速度を変更したり、押出機のスクリュー回転数を変更したり、ギヤポンプの回転速度を変更したりすることで吐出速度の調整を行うことができる。

[0074] 上述の共押出法により、第1樹脂層と第2樹脂層とが融着され且つ第3樹脂層と第2樹脂層とが融着された多層シートを得ることができる。

[0075] 共押出法では、第1樹脂層及び第3樹脂層を構成する各樹脂又は樹脂組成物、並びに第2樹脂層2を構成する樹脂又は樹脂組成物を溶融し、それらの溶融物を共押出法にて積層する。そのため、多層シートは、第1樹脂層と第

2樹脂層との界面、及び第3樹脂層と第2樹脂層との界面が、熱融着された状態とすることが可能である。

[0076] このように、多層シートの各樹脂層間には、各樹脂層がそれぞれ溶融又は軟化した状態で接着することにより、各樹脂層の界面が融着された状態である融着界面が形成されている。すなわち、本発明の多層シートは、層間に接着剤を有さないものとすることができる。

[0077] 本発明では、第1樹脂層と、第3樹脂層とに融着界面を形成することが可能な第2樹脂層により、従来の有機溶剤等を含む溶剤型接着剤で懸念される各樹脂層への溶剤による損傷のおそれをなくすことができる。また、本発明では、例えば、ホットメルト接着剤等のように、有機溶剤等を含まない無溶剤型接着剤に比べて、高い接着力を容易に確保することができると共に100℃程度の高温においても接着力の低下が少ないものとすることができる。さらに、共押出法により積層することで、接着剤を用いる場合に比べて、製造工程を簡略化でき、製造コストを低減することができる。

[0078] 以上詳述したように、本実施形態の多層シートは、難燃性、機械的特性に優れたポリカーボネート系樹脂又はポリカーボネート系樹脂組成物からなる第1樹脂層と、耐候性、耐湿熱性、難燃性に優れたポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなる第3樹脂層とを含むため、耐候性、耐湿熱性に優れ、難燃性を有する。特に、第1樹脂層のポリカーボネート系樹脂がポリカーボネート-ポリジメチルシロキサン共重合体である場合は、さらに耐湿熱性に優れている。

[0079] また、第2樹脂層を、アクリル樹脂又はアクリル樹脂組成物で形成しているため、第1樹脂層と第3樹脂層との層間接着性が高く、加熱下での接着力、高温・高湿環境での接着力を十分確保することができるよって、シート全体の耐候性、耐湿熱性、防湿性、電気絶縁性及びその他太陽電池のバックシートに要求される諸特性が満たされ、難燃性が確保される。その結果、太陽電池用バックシートとして好適な多層フィルムを実現することができる。

[0080] (第1の実施形態の変形例)

次に、本実施形態の変形例に係る多層シートについて説明する。本変形例の多層シートは、第1樹脂層の第2樹脂層と反対側の面に、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）樹脂層が設けられている。

[0081] [EVA樹脂層]

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、酢酸ビニル含有率が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などが挙げられる。

[0082] 本変形例の多層シートでは、少なくとも第1樹脂層上に、EVA樹脂層が設けられている。すなわち、太陽電池バックシートである多層シートと封止材であるEVA樹脂層とが一体化された構造となっているため、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。具体的には、太陽電池モジュールの組み立て工程では一般に、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。加えて、本変形例の多層シートでは、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。

[0083] なお、EVA樹脂層は、第1樹脂層の第2樹脂層と反対側の面にのみ設けられてもよく、第1樹脂層の第2樹脂層と反対側の面と第3樹脂層の第2樹脂層と反対側の面の両方に設けられてもよい。

[0084] （第2の実施形態）

本発明の多層シートは、太陽電池バックシートとしての使用に適している。すなわち、本発明は、本発明の多層シートを用いた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。）を提供する。本発明の太陽電池用バックシートは、本発明の多層シートを含むものであればよい。当該多層シートは、前述した第1の実施形態の多層シート又はその変形例の多層シート

のいずれであってもよい。

[0085] 本発明の太陽電池用バックシートは、例えば結晶シリコン系、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太陽電池に用いられることができる。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、本発明の太陽電池用バックシート上に、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。

[0086] 本発明の多層シートは、上記のとおり、耐候性、耐湿熱性、機械的強度、弾性率、電気絶縁性及び防湿性等の太陽電池用バックシートに要求される諸特性に優れ、難燃性を有し、層間接着性も良好である。そのため、太陽電池用バックシートとしての使用に適している。また、本発明の太陽電池用バックシートは、上記のとおり、安価な生産コストで製造できるため、太陽電池製造のコストを下げることに貢献する。

[0087] (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。

[0088] そして、太陽光16が照射される面(受光面)には、ガラスなどからなる透明基板12が積層され、裏面側(反受光面側)にはバックシートとして本発明の多層シート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、本発明の多層シート10は、ポリカーボネート系樹脂組成物からなる第1樹脂層1が封止材13側になるように、配置される。

[0089] 本実施形態の太陽電池モジュール11は、本発明の多層シート10をバックシートとして含むので、耐候性、耐湿熱性、機械的強度、弾性率、電気絶

縁性及び防湿性に優れており、信頼性が高い太陽電池モジュールである。また、前述の通り、本発明の多層シートは安価に製造できるので、それを含む本発明の太陽電池モジュールの製造コスト削減も実現される。

実施例

[0090] 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。

実施例 1

[0091] 以下では、第1樹脂層のポリカーボネート系樹脂としてポリカーボネートホモポリマーを用いた実施例1-1～1-8及び比較例1-1～1-5の多層シートを作製し、夫々の多層シートについて太陽電池用バックシートとして用いた場合の特性について評価した。

[0092] (実施例1-1)

[0093] <第1～3樹脂層のための原料の調製>

[0094] ポリカーボネート系樹脂からなる第1樹脂層の原料として、ISO 1133により測定した300℃、1.2kgf荷重におけるメルトボリュームフローレート(MVR)が11cm³/10分であるポリカーボネート樹脂(帝人社製 商品名:L1225Y)を準備した。また、第3樹脂層と第2樹脂層の原料として、ポリフッ化ビニリデン樹脂(アルケマ社製 商品名:Kynar 720)、ポリメタクリル酸メチル樹脂(三菱レイヨン社製 商品名:HBS000)、ルチル型結晶の二酸化チタン粉末(粒子径:約0.35μm、純チタン分:約89質量%)を準備した。

[0095] 次に、第3樹脂層の樹脂組成物の調製のための混練装置として、スクリー径30mm、L/D=40の二軸押出機を準備した。当該押出機の原料供給部に3基のスクリーフィーダーA～Cを取り付け、押出機の出口部に穴径3mm、3穴のストランドダイを取り付けた。そして、フィーダーAよりポリフッ化ビニリデン樹脂を20.00kg/時間、フィーダーBよりポリメタクリル酸メチル樹脂を5.00kg/時間、フィーダーCよりルチル型結晶の二酸化チタン粉末を5.25kg/時間の各投入速度で二軸押出機に

投入した。そして、二軸押出機のスクリー回転数を300回転/分、バレル設定温度を200℃としてストランドダイから吐出させてストランド化した。

[0096] ストランドは、水槽で冷却した後ペレタイザーで切断し、直径約2 mm、長さ約4 mmのペレット状に形成された。製造されたペレット状樹脂組成物を60 kg得た。得られた樹脂組成物の配合組成は、ポリフッ化ビニリデン樹脂が80質量部（66.1質量%）、PMMAが20質量部（16.5質量%）、ルチル型結晶の二酸化チタンが21質量部（17.4質量%）であった。

[0097] 次に、第2樹脂層の樹脂組成物の調製を行った。フィーダーAよりポリフッ化ビニリデン樹脂を5.00 kg/時間、フィーダーBよりポリメタクリル酸メチル樹脂を20.00 kg/時間、フィーダーCよりルチル型結晶の二酸化チタン粉末を5.25 kg/時間の各投入速度で二軸押出機に投入した以外は、第3樹脂層のための樹脂組成物の製造と同様の手順で行った。得られた第2樹脂層の樹脂組成物の組成は、ポリフッ化ビニリデン樹脂が20質量部（16.5質量%）、PMMAが80質量部（66.1質量%）、ルチル型結晶の二酸化チタンが21質量部（17.4質量%）であった。

[0098] <多層シートの製造>

3層共押出用設備として単軸押出機3台を3種3層のフィードブロックに接続し、更にこのフィードブロックで合流した3層の樹脂が、リップ幅600 mmのコートハンガーダイに流入するように接続した。なお、単軸押出機3台の仕様は、以下の通りである。

・押出機1（第1樹脂層：ポリカーボネート系樹脂組成物用）：スクリー径90 mm、L/D=30、スクリーはフルフライトスクリー。

・押出機2（第2樹脂層）：スクリー径40 mm、L/D=30、スクリーはフルフライトスクリー。

・押出機3（第3樹脂層：ポリフッ化ビニリデン系樹脂層用）：スクリー径40 mm、L/D=30、スクリーはフルフライトスクリー。

[0099] 次に、前述した各樹脂層を形成する原料を、それぞれ押出機 1 ～ 3 のホッパーに入れ、以下の条件で押出機を運転した。

- ・押出機 1（第 1 樹脂層）：スクリー回転数 100 回転／分、吐出速度 125 kg／時間、押出機バレル設定温度 240℃。
- ・押出機 2（第 2 樹脂層）：スクリー回転数 25 回転／分、吐出速度 7.5 kg／時間、押出機バレル設定温度 240℃。
- ・押出機 3（第 3 樹脂層）：スクリー回転数 25 回転／分、吐出速度 7.5 kg／時間、押出機バレル設定温度 240℃。

[0100] 押出機 1 ～ 3 から吐出させた樹脂は、フィードブロックにて合流し、リップ開度 0.5 mm に設定したコートハンガーダイから吐出させ、引取機に導入し、2 本の冷却ロールで挟み込んで冷却して、多層シート（以下、「実施例 1-1 の多層シート」という）を得た。当該多層シートは、その後、巻取機に導入し、ロール状に巻き取った。実施例 1-1 の多層シートにおける各層の厚さは、ポリカーボネート系樹脂組成物層が 250 μm 、アクリル樹脂組成物層が 15 μm 、ポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物層 3 が 15 μm で、各層間は完全に接着していた。

[0101] <太陽電池モジュールの製造>

次に、実施例 1-1 の多層シートを使用して、太陽電池モジュールを製造した。具体的には、厚さ 3 mm のガラス板、厚さ 400 μm のエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる封止材シート、直列配線を組んだ 4 枚の多結晶シリコンセル、エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる封止材シート、バックシート（実施例 1 の多層シート）の順に積層し、真空ラミネータ中にて 1 気圧、135℃で 15 分間加圧、加熱して積層し、太陽電池モジュールを製造した。

[0102]（実施例 1-2）

第 1 樹脂層の原料として、ISO 1133 により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重におけるメルトポリウムフローレート（MVR）が 24 cm^3 ／10 分であるポリカーボネート樹脂を準備した以外は、実施例 1-1 と同

様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1－2 の多層シート」という）を作製した。

[0103] （実施例 1－3）

第 1 樹脂層の原料として、ISO 1133 により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重におけるメルトボリュームフローレート（MVR）が 4 cm³/10 分であるポリカーボネート樹脂を準備したこと及び押出機 1 のバレル設定温度を 260℃にした以外は、実施例 1－1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1－3 の多層シート」という）を作製した。

[0104] （実施例 1－4）

第 2 樹脂層の原料として、ポリメタクリル酸メチル樹脂（三菱レイヨン社製 商品名：HBS000）を使用した以外は、実施例 1－1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1－4 の多層シート」という）を作製した。

[0105] （実施例 1－5）

第 2 樹脂層の原料の調製において、フィーダー A よりポリフッ化ビニリデン樹脂を 12.50 kg/時間、フィーダー B よりポリメタクリル酸メチル樹脂を 12.50 kg/時間、フィーダー C よりルチル型結晶の二酸化チタン粉末を 5.25 kg/時間の各投入速度で二軸押出機に投入した以外は、実施例 1－1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1－5 の多層シート」という）を作製した。

[0106] （実施例 1－6）

多層シートにおける第 1 樹脂層の厚さが 40 μm、第 2 樹脂層の厚さが 5 μm、及び第 3 樹脂層の厚さが 5 μm になるように押出機の吐出量を調整した以外は、実施例 1－1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1－6 の多層シート」という）を作製した。

[0107] 得られた多層シートの第一樹脂層側とポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（188 μm）を、ウレタン系接着剤を塗布した後、加熱及び加圧することにより接着一体化した。なお、下記の各種評価は、PET フィ

ルムが接着されていない多層シートに対して行われた。

[0108] (比較例 1-1)

ポリフッ化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム、ポリフッ化ビニルフィルムの順で積層し、各層間にウレタン系接着剤を塗布した後、加熱及び加圧することにより接着一体化し、多層シート (以下、「比較例 1-1 の多層シート」という) を得た。比較例 1-1 の多層シートにおける各樹脂層の厚さは、ポリフッ化ビニルフィルム: $38\ \mu\text{m}$ 、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム: $250\ \mu\text{m}$ 、ポリフッ化ビニルフィルム: $38\ \mu\text{m}$ であった。

[0109] (比較例 1-2)

第 2 樹脂層として、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%) を使用した以外は、実施例 1-1 と同様の方法及び条件で多層シート (以下、「比較例 1-2 の多層シート」という) を作製した。

[0110] (比較例 1-3)

実施例 1-1 に記載の押出機 1 をリップ幅 $600\ \text{mm}$ のコートハンガーダイに流入するように接続した。ISO 1133 により測定した 300°C 、 $1.2\ \text{kgf}$ 荷重におけるメルトポリウムフローレート (MVR) が $11\ \text{cm}^3/10\ \text{分}$ であるポリカーボネート樹脂 (帝人社製 商品名: L1225Y) をホッパーに投入し、押出機バレルを 240°C に設定し、スクリュウ回転数 $100\ \text{回転/分}$ 、吐出速度 $125\ \text{kg/時間}$ で樹脂をリップ開度 $0.5\ \text{mm}$ に設定したコートハンガーダイから吐出させた。吐出させた樹脂は、引取機に導入し、2 本の冷却ロールで挟み込んで冷却し、その後、巻取機に導入し、ロール状に巻き取って、第 1 樹脂層用の厚さ $250\ \mu\text{m}$ のフィルムを得た。

[0111] 同様に実施例 1-1 に記載の押出機 3 をリップ幅 $600\ \text{mm}$ のコートハンガーダイに流入するように接続した。実施例 1-1 に記載の第 3 樹脂層の樹脂組成物をホッパーに投入し、押出機バレル設定温度 230°C 、スクリュウ回

転数 25 回転／分、吐出速度 7.5 kg／時間でコートハンガーダイから吐出させた。吐出させた樹脂は、引取機に導入し、2本の冷却ロールで挟み込んで冷却して、その後、巻取機に導入し、ロール状に巻き取って第3樹脂層用の厚さ 20 μ m のフィルムを得た。

[0112] 得られた第3樹脂層のフィルムと第1樹脂層のフィルムにウレタン系接着剤を塗布した後、第3樹脂層のフィルムと第1樹脂層のフィルムを加熱及び加圧することにより接着一体化し、多層シート（以下、「比較例 1-3 の多層シート」という）を得た。

[0113] （比較例 1-4）

第1樹脂層の原料として、プライムポリマー社製プライムポリプロピレン F113G（ポリプロピレン系樹脂）を使用した以外は、比較例 1-2 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「比較例 1-4 の多層シート」という）を作製した。

[0114] （実施例 1-7）

第1樹脂層の原料として、ISO 1133により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重におけるメルトボリュームフローレート（MVR）が 2.8 cm^3 ／10分であるポリカーボネート樹脂を使用し且つ押出機1のバレル設定温度を 250℃にした以外は、実施例 1-1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1-7 の多層シート」という）を作製した。得られた多層シートは、未溶融物があり、外観不良であったが、耐候性、耐湿熱性、及び層間接着性にも優れていた。

[0115] （実施例 1-8）

第1樹脂層の原料として、ISO 1133により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重におけるメルトボリュームフローレート（MVR）が 30 cm^3 ／10分であるポリカーボネート樹脂を使用した以外は、実施例 1-1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 1-8 の多層シート」という）を作製した。得られた多層シートは、層間の乱れによる外観不良が発生したが、耐候性、耐湿熱性、及び層間接着性にも優れていた。

[0116] (比較例 1 - 5)

第 2 樹脂層の調製において、フィーダー A よりポリフッ化ビニリデン樹脂を 16.25 kg/時間、フィーダー B よりポリメタクリル酸メチル樹脂を 8.75 kg/時間、フィーダー C よりルチル型結晶の二酸化チタン粉末を 5.25 kg/時間の各投入速度で二軸押出機に投入した以外は、実施例 1-1 と同様の方法及び条件で多層シート（以下、「比較例 1 - 5 の多層シート」という）を作製した。なお、この多層シートの第 2 樹脂層の樹脂組成物の組成は、ポリフッ化ビニリデン樹脂が 65 質量部（53.7 質量%）、P MMA が 35 質量部（28.9 質量%）、ルチル型結晶の二酸化チタンが 21 質量部（17.4 質量%）であった。

[0117] <評価方法>

[0118] (1) シートの耐候性、耐久性評価

多層シートを JIS K 7162「プラスチック引張特性の試験方法 第 2 部：型成形、押出成形及び注型プラスチックの試験条件」のダンベル形の試験片 1 B 形に打ち抜いた。当該試験片の全長方向は、機械方向と平行であった。打ち抜いた試験片は、JIS K 7161「プラスチック引張特性の試験方法 第 1 部：通則」に準拠し引張速度 10 mm/分で引張強さを測定した。また、この多層シートを、温度 85℃、湿度 85%の環境下に 1000 時間保持した後の引張強さについても評価した。

[0119] (2) 耐候性

実施例及び比較例の各多層シートについて、JIS K 7350-2 に準拠し、サンシャインウエザー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 3000 時間後の多層フィルムについて、JIS K 7105 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。

[0120] (3) 多層シートの各層の接着性評価、接着性の耐久性評価

JIS K 6854-3 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、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15mm×長さ250mmの短冊状とし、剥離試験の際の引張速度を100mm／分とした。また、この多層シートを、温度85℃、湿度85％の環境下に1000時間保持した後の剥離強度についても評価した。

[0121] 以上の評価結果を、下記表1に示す。

[0122]

[表1]

	初期強度		耐湿熱後保持率(%)		耐候性		層間接着性	耐湿熱後の層間接着性
	引張強度(MPa)	引張伸び(%)	引張強度	引張伸び	色差 ΔE	外観	剥離強度(N/15mm)	剥離強度(N/15mm)
実施例1-1	70	130	70	30	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-2	70	130	70	25	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-3	70	130	85	50	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-4	70	130	80	30	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-5	70	130	85	40	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-6	70	130	70	30	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-7	70	130	90	55	0.1	○	剥離せず	剥離せず
実施例1-8	70	130	85	20	0.1	○	剥離せず	剥離せず
比較例1-1	230	100	測定不可	測定不可	0.2	○	剥離せず	1
比較例1-2	70	90	70	30	0.1	○	10	5
比較例1-3	70	90	70	30	0.1	○	10	1
比較例1-4	40	100	100	100	0.1	○	8	4
比較例1-5	70	130	85	75	0.1	○	4	1

[0123] 上記表1に示すように、本発明の範囲内で作製した実施例1-1～1-8

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引張強度を維持していた。剥離強度は、いずれも10N/15mmを超える値で材破（材料破壊）する結果となり、各層間で高い接着性を示した。なお、ここでいう「材破」とは、第1の樹脂層又は第2の樹脂層が剥離するよりも先に、材料破壊に至ったことをいう。以上のとおり、実施例1-1～1-8の多層シートは、比較例のものよりも、層間接着性が優れており、耐湿熱後の層間接着性も優れていた。また、実施例1-1～1-8の多層シートは、優れた耐候性も有していた。

実施例 2

[0124] 本実施例においては、以下に示す方法で、第1樹脂層のポリカーボネート系樹脂としてポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いた実施例2-1～2-11及び比較例2-1～2-4の多層シートを作製し、太陽電池用バックシートとして用いた場合の特性について評価した。

[0125] （実施例2-1）

第1樹脂層の原料として、ポリオルガノシロキサンプロックの含有割合が5質量%であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと以外は、実施例1-1と同じ方法により多層シート（以下、「実施例2-1の多層シート」という）を作製した。

[0126] <太陽電池モジュールの製造>

次に、実施例2-1の多層シートを使用して、実施例1-1と同じ方法で太陽電池モジュールを製造した。

[0127] （実施例2-2）

第1樹脂層の原料としてポリオルガノシロキサンプロックの含有割合が1質量%であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと以外は、実施例2-1と同じ方法及び条件で多層シート（以下、「実施例2-2の多層シート」という）を作製した。なお、第1樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームフローレートは、ISO 1133により測定した300℃、1.2kgf荷重で測定すると11cm³/10分であった。

[0128] (実施例 2-3)

第 1 樹脂層の原料として、ポリオルガノシロキサンブロックの含有割合が 8 質量%であるポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと以外は、実施例 2-1 と同じ方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 2-3 の多層シート」という）を作製した。なお、第 1 樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームフローレートは、ISO 1133 により 300℃、1.2 kg f 荷重で測定すると 11 cm³/10 分であった。

[0129] (実施例 2-4)

第 1 樹脂層の原料として、ポリオルガノシロキサンブロックの含有割合が 5 質量%のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと及び第 1 樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームフローレートが ISO 1133 により 300℃、1.2 kg f 荷重で測定した場合に 4 cm³/10 分であったこと以外は、実施例 2-1 と同じ方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 2-4 の多層シート」という）を作製した。

[0130] (実施例 2-5)

第 1 樹脂層の原料としてシロキサン含有量 5 質量%のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと及び第 1 樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームフローレートが ISO 1133 により 300℃、1.2 kg f 荷重で測定した場合に 24 cm³/10 分であったこと以外は、実施例 2-1 と同じ方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 2-5 の多層シート」という）を作製した。

[0131] (実施例 2-6)

第 2 樹脂層としてポリメタクリル酸メチル樹脂（三菱レイヨン社製 商品名：HBS000）を使用した以外は、実施例 2-1 と同じ方法及び条件で多層シート（以下、「実施例 2-6 の多層シート」という）を作製した。

[0132] (実施例 2-7)

第 2 樹脂層の樹脂組成物の調製を、フィーダー A よりポリフッ化ビニリデン樹脂を 12.50 kg/時間、フィーダー B よりポリメタクリル酸メチル

樹脂を 12.50 kg/時間、フィーダーCよりルチル型結晶の二酸化チタン粉末を 5.25 kg/時間の各投入速度で二軸押出機に投入した以外は、実施例 2-1 と同じ方法で多層シート（以下、「実施例 2-7 の多層シート」という）を作製した。

[0133] （実施例 2-8）

多層フィルムにおける各層の厚さを、ポリカーボネート系樹脂組成物層が 40 μm 、アクリル樹脂組成物層が 5 μm 、ポリフッ化ビニリデン系樹脂層 3 が 5 μm になるように押出機の吐出量を調整した以外は、実施例 2-1 と同じ手順で多層シート（以下、「実施例 2-8 の多層シート」という）を得た。

[0134] <太陽電池モジュールの製造>

[0135] 得られた多層フィルムの第一樹脂層側とポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（188 μm ）を、ウレタン系接着剤を塗布した後、加熱及び加圧することにより接着一体化した。得られたフィルムを使用し、実施例 2-1 と同じ手順で太陽電池モジュールの製造を行った。

[0136] （比較例 2-1）

ポリフッ化ビニルフィルム、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフッ化ビニルフィルムの順で積層し、各層間にウレタン系接着剤を塗布した後、加熱及び加圧することにより接着一体化し、比較例 2-1 の多層フィルムとした。比較例 2-1 の多層フィルムにおける各樹脂層の厚さは、ポリフッ化ビニルフィルム：38 μm 、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム：250 μm 、ポリフッ化ビニルフィルム：38 μm であった。

[0137] （比較例 2-2）

第2樹脂層に、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%）を使用した以外は、実施例 2-1 と同じ手順で多層シート（以下、「比較例 2-2 の多層シート」という）を得た。

[0138] (実施例 2-9)

実施例 1-1 と同じ方法で、多層シート（以下、「実施例 2-9 の多層シート」という）を作製した。

[0139] (比較例 2-3)

第 1 樹脂層の原料として、シロキサン含有量 11 質量%のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと以外は、実施例 2-1 と同じ方法で多層シート（以下、「比較例 2-3 の多層シート」という）を作製した。なお、第 1 樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームレートは、ISO 1133 により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重で測定すると 11 cm³/10 であった。

[0140] (実施例 2-10)

第 1 樹脂層の原料としてシロキサン含有量 5 質量%のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと及び第 1 樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームレートが ISO 1133 により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重で測定すると 2.8 cm³/10 であったこと以外は実施例 2-1 と同じ方法で多層シート（以下、「実施例 2-10 の多層シート」という）を作製した。得られたフィルムは、未溶融物があるので外観不良であったが、耐候性、耐湿熱性、及び層間接着性は優れていた。

[0141] (実施例 2-11)

第 1 樹脂層の原料としてシロキサン含有量 5 質量%のポリカーボネート-ポリオルガノシロキサン共重合体を用いたこと及び第 1 樹脂層で使用する樹脂組成物のメルトボリュームレートが ISO 1133 により測定した 300℃、1.2 kgf 荷重で測定すると 30 cm³/10 であったこと以外は、実施例 2-1 と同じ方法で多層シート（以下、「実施例 2-11 の多層シート」という）を作製した。当該多層シートは、層間の乱れによる外観不良が発生したが、耐候性、耐湿熱性、及び層間接着性は優れていた。

[0142] 以上の評価結果を、下記表 2 にまとめて示す。

[0143]

[表2]

	初期強度		耐湿熱後保持率(%)		耐候性		層間接着性	耐湿熱後の層間接着性
	引張強度	引張伸び	引張強度	引張伸び	色差 ΔE	外観	剥離強度(N/15mm)	剥離強度(N/15mm)
実施例2-1	70	130	80	60	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-2	70	130	70	50	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-3	70	130	90	90	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-4	70	130	90	65	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-5	70	130	75	50	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-6	70	130	80	60	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-7	70	130	85	65	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-8	70	130	80	60	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-9	70	130	70	50	0.2	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-10	70	130	95	75	0.1	○	剥離せず	剥離せず
実施例2-11	70	130	60	35	0.1	○	剥離せず	剥離せず
比較例2-1	230	100	測定不可	測定不可	0.2	○	剥離せず	1
比較例2-2	70	130	60	60	0.1	○	10	6
比較例2-3	70	130	100	95	0.1	○	10	1

[0144] 上記表2に示すように、本発明の範囲内で作製した実施例2-1～2-11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。すなわち、実施例 2-1～2-11 の多層シートは、比較例のものよりも、層間接着性が優れており、耐湿熱後の層間接着性も優れていた。また、実施例 2-1～2-11 の多層シートは、優れた耐候性も有していた。

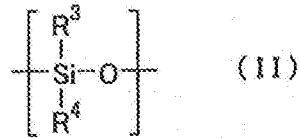
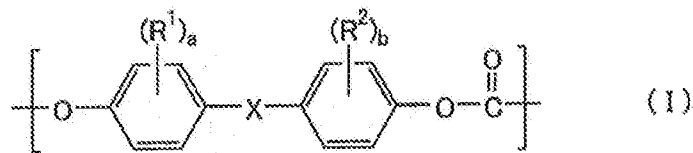
[0145] 以上の結果から、本発明によれば、耐候性、耐湿熱性、及び層間接着性が良好であり、長期の耐久性が優れた太陽電池用バックシートとして好適な多層シートを安価に実現できることが確認された。

符号の説明

- [0146] 1 第1樹脂層 1
2 第2樹脂層 2
3 第3樹脂層 3
10 多層シート
11 太陽電池モジュール
12 透明基板
13 封止材
14 フレーム
15 太陽電池セル
16 太陽光

請求の範囲

- [請求項1] 第1樹脂層が、ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して90質量%以上がポリカーボネートブロックであるポリカーボネート系樹脂又は当該ポリカーボネート系樹脂を含むポリカーボネート系樹脂組成物からなり、
- 第2樹脂層が、アクリル樹脂又は、全樹脂成分の40質量%以上がアクリル樹脂であるアクリル樹脂組成物からなり、
- 第3樹脂層が、全樹脂成分の50～99質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり且つ全樹脂成分の1～50質量%がメタクリル酸エステル系樹脂であるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物からなり、
- 前記第1樹脂層から前記第3樹脂層の順に多層構造を成している多層シート。
- [請求項2] 前記ポリカーボネート系樹脂又は前記ポリカーボネート系樹脂組成物の、ISO 1133により測定した300℃、1.2kgf荷重におけるメルトボリュームフローレート（MVR）が3～25cm³/10分である、請求項1に記載の多層シート。
- [請求項3] 前記ポリカーボネート系樹脂が、ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体樹脂である、請求項1又は2に記載の多層シート。
- [請求項4] 前記ポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体樹脂は、下記一般式（I）で表される構成単位からなるポリカーボネートブロック及び下記一般式（II）で表される構成単位からなるポリオルガノシロキサンプロックからなるポリカーボネートーポリオルガノシロキサン共重合体であって、ポリオルガノシロキサンプロック部分の含有割合が当該共重合体の全質量に対して0.1～10質量%である、請求項3に記載の多層シート。



[式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基又はアルコキシ基を示し、 X は単結合、炭素数1～8のアルキレン基、炭素数2～8のアルキリデン基、炭素数5～15のシクロアルキレン基、炭素数5～15のシクロアルキリデン基、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 又は $-\text{CO}-$ を示し、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子又は置換基を有していてもよいアルキル基もしくはアリール基を示し、 a 及び b は0～4の整数を示す。]

[請求項5]

前記第1樹脂層の前記第2樹脂層と反対側の面に、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、及びポリアミド樹脂からなる群より選択された1種以上を樹脂成分として含有する樹脂層が層を成している、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]

第1樹脂層としての、ポリカーボネート系樹脂の全質量に対して90質量%以上がポリカーボネートブロックであるポリカーボネート系樹脂又は当該ポリカーボネート系樹脂を含むポリカーボネート系樹脂組成物、

第2樹脂層としての、アクリル樹脂又は、全樹脂成分の40質量%以上がアクリル樹脂であるアクリル樹脂組成物、及び、

第3樹脂層としての、全樹脂成分の50～99質量%がポリフッ化ビニリデン系樹脂であり且つ全樹脂成分の1～50質量%がメタクリル酸エステル系樹脂であるポリフッ化ビニリデン系樹脂組成物を、

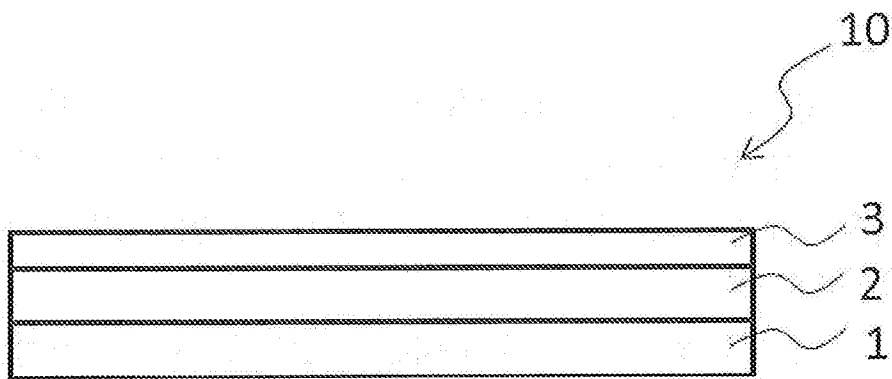
前記第1樹脂層から前記第3樹脂層の順に多層構造を成すように、

220～280℃の温度範囲で溶融共押出成形により製膜して多層シートを製造する、多層シートの製造方法。

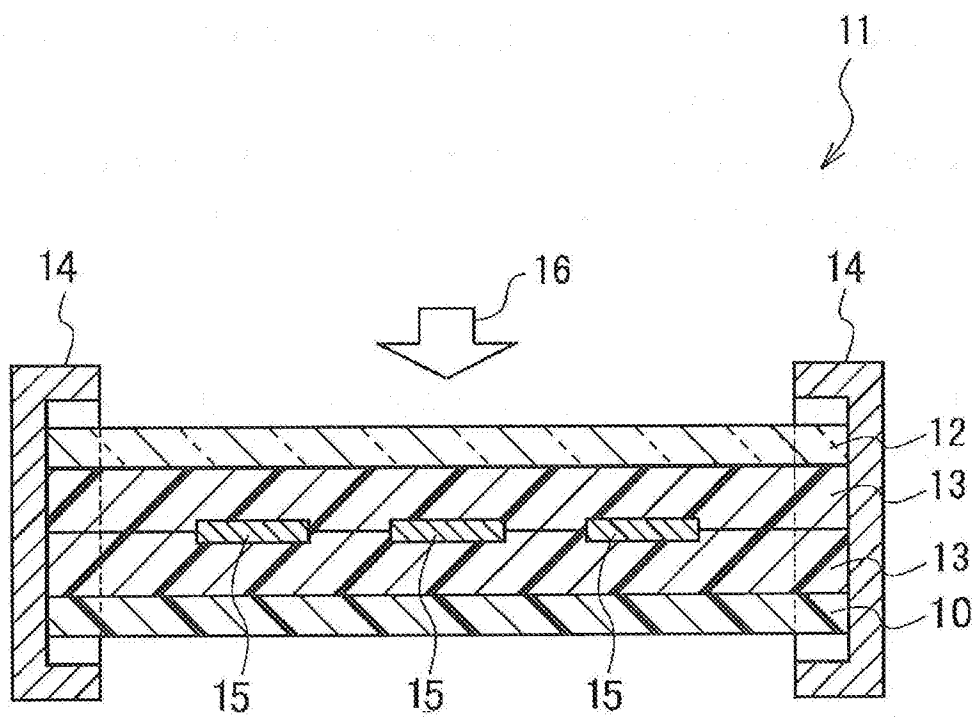
[請求項7] 請求項1～5のいずれか1項に記載の多層シートを用いた太陽電池用バックシート。

[請求項8] 請求項7に記載の太陽電池用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/JP2018/004339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. B32B27/30 (2006.01) i, B29C47/06 (2006.01) i, B32B27/36 (2006.01) i,
H01L31/049 (2014.01) i, B29K27/12 (2006.01) n, B29K33/04 (2006.01) n,
B29K69/00 (2006.01) n, B29L7/00 (2006.01) n, B29L9/00 (2006.01) n

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)

Int.Cl. B32B1/00-B32B43/00, B29C47/06, H01L31/049, B29K27/12, B29K33/04,
B29K69/00, B29L7/00, B29L9/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 1-166952 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD.) 30 June 1989, claims, page 2, upper left column, line 18 to lower right column, line 4, page 3, lower left column, line 9 to lower right column, line 3, page 4, lower left column, lines 3-7, page 4, lower right column, line 3 to page 5, lower right column, line 16, table 1 (Family: none)	1-2, 5-6 7-8



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
17 April 2018 (17.04.2018)

Date of mailing of the international search report
01 May 2018 (01.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/004339

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-264249 A (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA)	1-2
Y	18 September 2002, claims, paragraphs [0017]-[0022], [0030], [0044], table 1 (Family: none)	1-2, 5-8
Y	JP 4-218552 A (SOCIETE ATOCHEM) 10 August 1992, claims, paragraphs [0001]-[0007], [0009]-[0010], [0012]-[0018], [0021] & US 5242976 A, claims, column 1, line 4 to column 2, line 59, column 3, line 6 to column 4, line 6, column 4, line 18 to column 6, line 60, column 11, line 1 to column 12, line 8 & EP 450994 A1 & CN 1054431 A & KR 10-1996-0015195 B	1-2, 5-8
Y	WO 2015/125648 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 27 August 2015, paragraphs [0005], [0016]-[0017], [0089], [0093], table 2 & CN 105960328 A	1-2, 5-8
A	WO 2013/108816 A1 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) 25 July 2013, entire text & US 2014/0373915 A1, entire text & EP 2805822 A1 & CN 104066577 A & KR 10-2014-0114870 A	1-8
A	WO 2011/093300 A1 (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 04 August 2011, entire text & EP 2530118 A1, entire text	1-8
A	JP 60-210447 A (PENNWALT CORPORATION) 22 October 1985, entire text & US 4585701 A, entire text & EP 151812 A2	1-8
A	JP 2013-166807 A (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 29 August 2013, entire text (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B32B27/30(2006.01)i, B29C47/06(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i, H01L31/049(2014.01)i,
B29K27/12(2006.01)n, B29K33/04(2006.01)n, B29K69/00(2006.01)n, B29L7/00(2006.01)n,
B29L9/00(2006.01)n

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. B32B1/00-B32B43/00, B29C47/06, H01L31/049, B29K27/12, B29K33/04, B29K69/00, B29L7/00, B29L9/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y	JP 1-166952 A（日本合成ゴム株式会社） 1989.06.30, 特許請求の範囲, 第2頁左上欄第18行-右下欄第4行, 第3頁左下欄第9行-右下欄第3行, 第4頁左下欄第3-7行, 第4頁 右下欄第3行-第5頁右下欄第16行, 表-1 (ファミリーなし)	1-2, 5-6 7-8

☒ 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	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、一般的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

17.04.2018

国際調査報告の発送日

01.05.2018

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）

飛弾 浩一

4 S

5815

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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
X Y	JP 2002-264249 A (電気化学工業株式会社) 2002.09.18, 特許請求の範囲, 段落[0017]-[0022], [0030], [0044], [表 1] (ファミリーなし)	1-2 1-2, 5-8
Y	JP 4-218552 A (ソシエテ アトケム) 1992.08.10, 特許請求の範囲, 段落[0001]-[0007], [0009]-[0010], [0012]-[0018], [0021] & US 5242976 A, 特許請求の範囲, 第 1 欄第 4 行-第 2 欄第 59 行, 第 3 欄第 6 行-第 4 欄第 6 行, 第 4 欄第 18 行-第 6 欄第 60 行, 第 11 欄第 1 行-第 12 欄第 8 行 & EP 450994 A1 & CN 1054431 A & KR 10-1996-0015195 B	1-2, 5-8
Y	WO 2015/125648 A1 (電気化学工業株式会社) 2015.08.27, 段落[0005], [0016]-[0017], [0089], [0093], [表 2] & CN 105960328 A	1-2, 5-8
A	WO 2013/108816 A1 (電気化学工業株式会社) 2013.07.25, 全文 & US 2014/0373915 A1, 全文 & EP 2805822 A1 & CN 104066577 A & KR 10-2014-0114870 A	1-8
A	WO 2011/093300 A1 (三菱レイヨン株式会社) 2011.08.04, 全文 & EP 2530118 A1, 全文	1-8
A	JP 60-210447 A (ペンウオルト・コーポレーション) 1985.10.22, 全文 & US 4585701 A, 全文 & EP 151812 A2	1-8
A	JP 2013-166807 A (三菱瓦斯化学株式会社) 2013.08.29, 全文 (ファミリーなし)	1-8