

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-124226

(P2015-124226A)

(43) 公開日 平成27年7月6日(2015.7.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C09J 7/02 (2006.01)	C09J 7/02	Z 4F006
H01L 31/042 (2014.01)	H01L 31/04	R 4F100
C09J 175/06 (2006.01)	C09J 175/06	4J004
C09J 11/06 (2006.01)	C09J 11/06	4J040
C09J 11/04 (2006.01)	C09J 11/04	5F151

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-267098 (P2013-267098)
 (22) 出願日 平成25年12月25日 (2013.12.25)

(71) 出願人 301020226
 帝人デュボンフィルム株式会社
 東京都千代田区霞が関三丁目2番1号
 (74) 代理人 100169085
 弁理士 為山 太郎
 (72) 発明者 松村 直子
 岐阜県安八郡安八町南條1357番地 帝人デュボンフィルム株式会社内
 (72) 発明者 岡田 真一郎
 岐阜県安八郡安八町南條1357番地 帝人デュボンフィルム株式会社内
 Fターム(参考) 4F006 AA35 AA55 AB01 AB34 AB37
 BA05 CA08

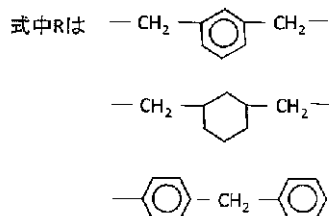
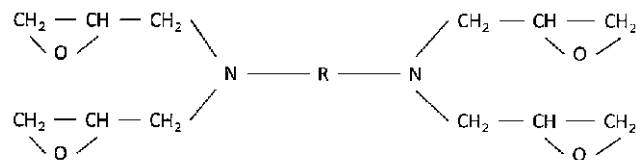
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】優れた機械的性質、耐熱性、耐湿性を備え、かつ、短時間架橋でもEVAとの密着性に優れた太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムを提供する。

【解決手段】ポリエチレンテレフタレートフィルムの少なくとも片面に、塗液成分の質量(溶剤を除く)を基準として50~90質量%の水性ポリウレタン樹脂および3~20質量%の下記式で表されるエポキシ系架橋剤を含有する塗布液から形成された、厚み20~100nmの塗布皮膜が設けられたポリエステルフィルムによって達成される。

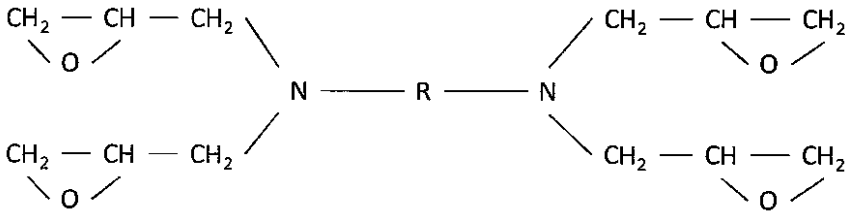


【特許請求の範囲】

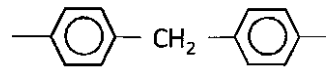
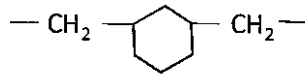
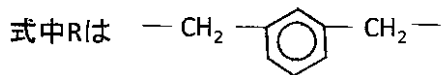
【請求項 1】

実質的に共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートからなる厚み 38 ~ 300 μm の二軸延伸ポリエステルフィルムおよび少なくとも片面に設けられた厚み 20 ~ 100 nm の塗布皮膜からなる太陽電池裏面保護膜用フィルムであって、該塗布皮膜が、塗液成分の質量（溶剤を除く）を基準として 50 ~ 90 質量% の水性ポリウレタン樹脂および 3 ~ 20 質量% の下記式（化 1）で表されるエポキシ系架橋剤 A を含有する塗布液から形成されることを特徴とする、太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム。

【化 1】



10



20

【請求項 2】

水性ポリウレタン樹脂が、芳香族ポリエステル骨格を有するポリエステル系ポリウレタン樹脂である、請求項 1 に記載の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム。

【請求項 3】

芳香族ポリエステル骨格を構成する芳香族成分が芳香族ジカルボン酸成分であり、その割合が、該芳香族ジカルボン酸成分とポリウレタン樹脂を構成するイソシアネート成分との合計を基準として 70 ~ 90 モル% である請求項 2 に記載の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム。

30

【請求項 4】

塗布皮膜が、塗布液成分の質量（溶剤を除く）を基準として 50 ~ 90 質量% の水性ポリウレタン樹脂、3 ~ 20 質量% の前記エポキシ系架橋剤 A および 0.5 ~ 4 質量% のグリセリンポリグリシジルエーテルを含有する塗布液から形成される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム。

【請求項 5】

二軸延伸ポリエステルフィルム中にルチル型酸化チタン粒子を 0 ~ 18 質量% 含有し、フィルムの COOH 末端基濃度が 3 ~ 30 当量/トン、重量平均分子量が 38000 ~ 58000、示差走査熱量測定によって得られる融解サブピーク (Tsm) が 215 ~ 230 である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム。

40

【請求項 6】

二軸延伸ポリエステルフィルムが表層 (A) と基材層 (B) の二層あるいは三層から構成された積層ポリエステルフィルムであって、表層 (A) 中にはルチル型酸化チタン粒子を 10 ~ 20 質量%、基材層 (B) 中にはルチル型酸化チタン粒子を 0.3 ~ 5 質量% 含有し、基材層 (B) がフィルム総厚みの 75 ~ 94 % の厚さを有し、フィルムの COOH 末端基濃度が 3 ~ 30 当量/トン、重量平均分子量が 38000 ~ 58000、示差走査

50

熱量測定によって得られる融解サブピーク (Tsm) が 215 ~ 230 である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム。

【請求項 7】

請求項 5 または 6 に記載の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム 1 枚のみから構成される太陽電池裏面保護膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムに関し、詳しくは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に易接着性塗膜を備え、太陽電池の封止樹脂であるエチレン - 酢酸ビニル共重合体 (以下、EVA と略す場合がある) と優れた密着性を示す太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムおよびそれを用いた太陽電池裏面保護膜に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、太陽光発電システムは、クリーンエネルギーを利用する発電手段の一つとして、普及が進んでいる。太陽電池モジュールは、一般的には、受光側のガラス基板と裏面保護膜との間に複数の板状太陽電池素子を挟み、内部の隙間に封止樹脂を充填した構造をとる。封止樹脂として、透明性が高く、耐湿性が優れていることから、EVA 樹脂が用いられる。

20

【0003】

太陽電池の裏面側の保護膜としては、例えば特開平 11 - 261085 号公報、特開平 11 - 186575 号公報などに、ポリエチレン系樹脂やポリエステル系樹脂シート、フッ素樹脂フィルムが用いられることが記載されている。しかし、これらの保護膜は、EVA との密着性が必ずしも十分ではなく長期耐久性に不安が残る。

ところで、ポリエステルフィルム、特にポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレートの二軸延伸フィルムは、優れた機械的性質、耐熱性、耐湿性を備え、太陽電池裏面保護膜としても優れた性能を有する。しかし、ポリエステルフィルム、特に二軸延伸し、高度に配向結晶化したポリエステルフィルムは、その表面が不活性であり、EVA との密着性が良くない。

30

【0004】

最近、太陽電池の製造は爆発的に増加しており、その生産性が重視されている。特に、ファストキュアと呼ばれる短時間架橋が可能で、太陽電池の大量生産を可能にする EVA が広く用いられるようになり、短時間でより多くの太陽電池を製造することが求められている。ところが、二軸延伸ポリエステルフィルムはとりわけこのファストキュアタイプの EVA との密着性が悪く、表面の改質なしには使用できないものであった。

【0005】

ポリエステルフィルムと EVA との密着性を改善するために、特開 2006 - 152013 号公報には、ポリエステルフィルムの表面に架橋剤を含む樹脂被膜を塗設することが提案されている。また、特開 2006 - 175764 号公報には、ポリエステルフィルムの表面に水性ポリウレタン系樹脂と架橋剤とを使用した塗布皮膜を設けることが提案されている。しかし、これらに提案されているポリエステルフィルムとファストキュア EVA とを短時間架橋でラミネートした場合の密着性は、長期にわたる太陽電池の屋外使用において持続するものではなく、特に水性樹脂を使用したフィルム製造時に設けられる薄い塗膜は耐湿性に乏しく、EVA との長期密着性に課題があった。

40

【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】特開平 11 - 186575 号公報

50

【特許文献3】特開2006-152013号公報

【特許文献4】特開2006-175764号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、かかる従来技術の課題を解決し、優れた機械的性質、耐熱性および耐湿性を備えながら、短時間架橋でもEVAとの密着性に優れた太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

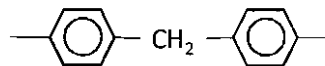
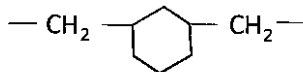
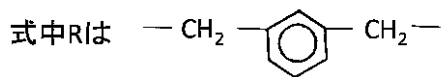
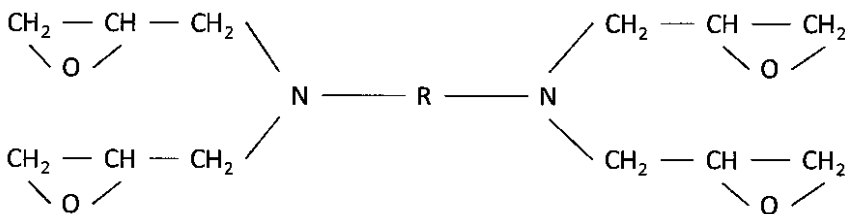
本発明者は、前記課題を解決するために鋭意検討した結果、水性樹脂を使用したフィルム製造時に設けられる薄い塗膜であっても、樹脂としてウレタン樹脂および架橋剤として特定のエポキシ化合物を併用すれば、ファストキュアタイプのEVAとの密着性およびその長期耐久性が良好となることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】

すなわち、本発明の目的は、実質的に共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートからなる厚み38~300μmの二軸延伸ポリエステルフィルムおよび少なくとも片面に設けられた厚み20~100nmの塗布皮膜からなる太陽電池裏面保護膜用フィルムであって、該塗布皮膜が、塗液成分の質量(溶剤を除く)を基準として50~90質量%の水性ポリウレタン樹脂および3~20質量%の下記式(化1)で表されるエポキシ系架橋剤Aを含有する塗布液から形成される太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムによって達成される。

【0010】

【化1】



【0011】

また、本発明の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムは、好ましい態様として、水性ポリウレタン樹脂が芳香族ポリエステル骨格を有するポリエステル系ポリウレタン樹脂であること、芳香族ポリエステル骨格を構成する芳香族成分が芳香族ジカルボン酸成分であり、その割合が該芳香族ジカルボン酸成分とポリウレタン樹脂を構成するイソシアネート成分との合計を基準として70~90モル%であること、塗布皮膜が塗布液成分の質量(溶剤を除く)を基準として50~90質量%の水性ポリウレタン樹脂、3~20質量%の前記エポキシ系架橋剤Aおよび0.5~4質量%のグリセリンポリグリシジルエーテルを含有する塗布液から形成されること、二軸延伸ポリエステルフィルム中にルチル型酸化チタン粒子を0~18質量%含有し、フィルムのCOOH末端基濃度が3~3

10

20

30

40

50

0当量/トン、重量平均分子量が38000~58000、示差走査熱量測定によって得られる融解サブピーク(Tsm)が215~230であること、二軸延伸ポリエステルフィルムが表層(A)と基材層(B)の二層あるいは三層から構成された積層ポリエステルフィルムであって、表層(A)中にはルチル型酸化チタン粒子を10~20質量%、基材層(B)中にはルチル型酸化チタン粒子を0.3~5質量%含有し、基材層(B)がフィルム総厚みの75~94%の厚さを有し、フィルムのCOOH末端基濃度が3~30当量/トン、重量平均分子量が38000~58000、示差走査熱量測定によって得られる融解サブピーク(Tsm)が215~230であること、のうち少なくともいずれか1つを具備する態様も包含される。

また、本発明には本発明の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルム1枚のみから構成される太陽電池裏面保護膜も包含される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムは、優れた機械的性質、耐熱性および耐湿性を備えながら、薄い塗布皮膜であってもEVAとの長期密着性に優れ、さらには短時間架橋でEVAとラミネート接着される場合であっても良好な長期密着性を有する。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明を詳細に説明する。

<二軸延伸ポリエステルフィルム>

[ポリエチレンテレフタレート]

本発明の二軸延伸ポリエステルフィルム(以下、略してポリエステルフィルムと称することがある)を構成するポリエステルは、実質的に共重合成分を含まないポリエチレンテレフタレートからなる。ここで実質的に共重合成分を含まないとは、ポリエチレンテレフタレートを構成する全繰返し単位の97モル%以上がエチレンテレフタレート単位からなることを意味し、これを満足する限り少量の共重合成分を有していてもよい。エチレンテレフタレート単位の割合が97モル%に満たない場合には、ポリエステルの融点降下による耐熱性の低下、結晶性低下による耐加水分解性の低下が起こるので好ましくない。

【0014】

ポリエチレンテレフタレートに共重合される成分は、ジカルボン酸成分であってもジオール成分であってもよい。共重合成分のジカルボン酸成分としては、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸の如き芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸の如き脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸の如き脂環族ジカルボン酸を例示することができる。また、共重合成分のジオール成分としては、ブタンジオール、ヘキサジオール、ジエチレングリコールの如き脂肪族ジオール、シクロヘキサンジメタノールの如き脂環族ジオールが挙げられる。

【0015】

本発明のポリエステルには、製膜時のフィルムの巻取り性や、太陽電池用裏面保護膜加工工程におけるフィルムの搬送性等を良くするため、必要に応じて滑剤として微粒子を含有させてもよい。かかる微粒子としては、無機微粒子、有機微粒子のいずれを用いてもよい。無機微粒子として、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、カオリン、酸化珪素、酸化亜鉛を例示することができる。有機微粒子として、架橋アクリル樹脂粒子、架橋ポリスチレン樹脂粒子、尿素樹脂粒子、メラミン樹脂粒子、架橋シリコン樹脂粒子を例示することができる。

さらに、着色剤、帯電防止剤、酸化防止剤、末端封止剤のような加水分解抑制剤、触媒等も、フィルム特性を損なわない範囲で任意に含有させてもよい。

【0016】

[フィルムの積層構成]

本発明のポリエステルフィルムは、単層フィルムであっても、複数台の押出機を使った

10

20

30

40

50

多層フィルムであってもよい。多層フィルムの場合、A / B の二層構成か、A / B / A の三層構成のフィルムであるのが好ましい。

【0017】

[フィルムの厚み]

本発明のポリエステルフィルムの総厚みは、太陽電池裏面保護膜用としては38 ~ 300 μm の範囲が適当であり、下限は好ましくは50 μm 、特に好ましくは75 μm 、上限は好ましくは250 μm 、特に好ましくは200 μm である。総厚みが下限に満たない場合には長期信頼性に劣るようになり、他方、上限を超える場合には経済性に劣るようになる。

【0018】

[酸化チタン]

本発明のポリエステルフィルムは、太陽電池裏面保護膜まで入射してきた光を反射させて太陽電池素子に戻し太陽電池の電換効率を向上させる機能を有することがさらに好ましく、かかる機能を備えるために高反射性であることが望ましい。この反射特性を達成するためには、ポリエステルフィルムが白色に着色されていることが好ましい。ポリエステルフィルムを白色に着色する顔料としては、酸化チタンや硫酸バリウム、炭酸カルシウムなどが考えられるが、中でも酸化チタンが好ましい。ルチル型酸化チタンであれば紫外線によるポリエステルフィルムの変色や機械特性低下も抑制することができるため、さらに好ましい。

【0019】

ポリエステルフィルムが単層構成の場合は、酸化チタンの含有量の好ましい範囲は0 ~ 18質量%、好ましくは5 ~ 15質量%である。18質量%を超えるとフィルムが脆くなり、実用的な機械的強度が得難くなる。

他方、多層構成の場合は、ルチル型酸化チタンを10 ~ 20質量%含有する表層(A)と0.3 ~ 5質量%含有する基材層(B)から構成され、(A) / (B)の二層構成か(A) / (B) / (A)の三層構成であることが好ましい。ポリエステルフィルムの耐加水分解性と反射特性の両立という観点において、かかる多層構成は単層構成よりも優れていて好ましい。表層(A)の酸化チタン含有量が10質量%未満では高反射なフィルムを得ることが困難であり、20質量%を超えると層の機械的強度が低下する。また基材層(B)の酸化チタン含有量が0.3質量%未満となってもフィルムの反射特性が低下し、5質量%を超えるとフィルムの耐加水分解性が低下しやすい。さらに、基材層(B)の好ましい厚み範囲は、フィルム総厚みの75 ~ 94%である。75%未満では、フィルムの耐加水分解性を確保しにくくなる。他方、94%を超えると高反射なフィルムが得られなくなる。

【0020】

[フィルムの末端カルボキシル基濃度]

本発明のポリエステルフィルムは、フィルムにおけるポリエチレンテレフタレートの末端カルボキシル基濃度が3 ~ 30当量/トン、さらには3 ~ 25当量/トン、特に3 ~ 20当量/トンの範囲であることが好ましい。末端カルボキシル基濃度が30当量/トンを超えると、フィルムの耐加水分解性が劣り、高温・多湿の条件下において長時間使用する場合にフィルムの機械的特性が低下し易い。他方、3当量/トン未満のフィルムは、末端封止剤を使用したとしても製造困難であり、現実的でない。なお、本発明のポリエステルフィルムが複数のポリエステル層で構成される場合は、ポリエステルフィルム全体として測定した末端カルボキシル基濃度が上述の範囲となることが好ましく、さらに各層についてもかかる末端カルボキシル基濃度を有することがさらに好ましい。

【0021】

[フィルムの重量平均分子量]

本発明のポリエステルフィルムは、フィルムにおけるポリエチレンテレフタレートの重量平均分子量が38,000 ~ 58,000であることが好ましい。重量平均分子量が38,000未満であるとフィルムの耐加水分解性が不十分となる。他方、58,000を

10

20

30

40

50

超えるポリエステルフィルムを作製するには、さらに高重合度のポリエステル原料が必要であり重合時間が長くなり、また、フィルムの製造工程においても原料の熔融粘度が高いために生産効率が上がらず不経済となる。なお、本発明のポリエステルフィルムが複数のポリエステル層で構成される場合は、ポリエステルフィルム全体として測定した重量平均分子量が上述の範囲であることが好ましく、さらに各層についてもかかる重量平均分子量を有することがさらに好ましい。

かかる分子量範囲のポリエステルフィルムを得るためには、原料のポリエチレンテレフタレートの極限粘度は0.60~0.85 dl/gのものを用いるのが好ましい。なお、ポリエチレンテレフタレートの極限粘度は、質量比が6:4のフェノール:テトラクロロエタン混合溶媒に溶解後、35℃での測定値から求めた値である。

10

【0022】

[フィルムの融解サブピークT_{sm}]

本発明のポリエステルフィルムは、融解サブピーク温度(T_{sm})が215~230℃であることが好ましい。融解サブピーク温度とは、示差走査熱量計測定による結晶融解前に現れる微小吸熱ピークであり、この融解サブピーク(T_{sm})はフィルムの熱固定温度に相当する温度に微小ピークとして観測され、熱固定処理で形成された結晶構造のうち不完全な部分(擬結晶)が融解するために生じるものである。かかる融解サブピーク温度が215℃未満の場合は、フィルムの厚み方向の機械的強度が低下し破壊され易くなったり、フィルムの熱収縮率が高くなり加工しにくくなることがある。他方、230℃を超えると、フィルムの耐加水分解性が劣り、高温・多湿の条件下において長期使用をする場合フィルムの機械的特性が低下し易くなる。

20

【0023】

<塗布皮膜>

本発明のポリエステルフィルムの片面に設けられる塗布皮膜は、後述する水性ポリウレタン樹脂およびエポキシ系架橋剤Aを含有する塗液を塗布して形成される。

【0024】

[水性ポリウレタン樹脂]

本発明で用いられる水性ポリウレタン樹脂は、水に溶解、乳化または分散し得るものであれば特に限定されないが、ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとから形成されるポリエステル系ポリウレタン樹脂が好ましく、なかでも芳香族ジカルボン酸成分を用いた芳香族ポリエステルポリオールとポリイソシアネートとから形成される芳香族ポリエステル骨格を有するポリエステル系ポリウレタン樹脂が好ましい。かかるポリエステル系ポリウレタン樹脂、特に芳香族ポリエステル骨格を有するポリエステル系ポリウレタン樹脂を用いると、ポリエステルフィルムと塗布皮膜との密着性が向上する。

30

芳香族ポリエステルポリオールに使用する芳香族ジカルボン酸成分は特に限定されないが、テレフタル酸やイソフタル酸が好ましく、アルコール成分も特に限定されないが、エチレングリコールやジエチレングリコール、ポリエチレングリコールが好ましい。

【0025】

前記ポリエステルポリオール、好ましくは、芳香族ポリエステル骨格含有ポリオールは、芳香族ポリエステル骨格を構成する芳香族成分が芳香族ジカルボン酸成分であり、その割合が、該芳香族ジカルボン酸成分とポリウレタン樹脂を構成するイソシアネート成分との合計を基準として、好ましくは70~90モル%、さらに好ましくは80~90モル%の範囲で使用する。この範囲とすることにより、塗布皮膜の耐湿性を損なうことなく、基材のポリエステルと高い密着強度を保つことができる。

40

かかる水性ポリウレタン樹脂の塗液中の割合は、塗液成分(溶剤を除く)の質量を基準として50~90質量%であり、好ましくは50~80質量%である。水性ポリウレタン樹脂の割合が50質量%未満の場合には、EVAとの密着性が不十分になるので好ましくない。一方、90質量%を超える場合には、塗布被膜の長期耐久性が不十分となるので好ましくない。

【0026】

50

[エポキシ系架橋剤 A]

本発明で用いられるエポキシ系架橋剤 A は、前記化学式（化 1）で表される、N, N, N', N' - テトラグリシジル - メタキシリレンジアミン、N, N, N', N' - テトラグリシジル - 1, 3 - ビス（アミノメチル）シクロヘキサンまたは N, N, N', N' - テトラグリシジル - 4, 4' - ジアミノ - ジフェニルメタンであることが肝要であり、かつ、その塗液中の割合を、塗液成分（溶剤を除く）の質量を基準として 3 ~ 20 質量%、好ましくは 5 ~ 16 質量% とすることが肝要である。かくすることにより、熱や湿気の影響による塗布皮膜の劣化や密着強度の低下を引き起こすことのない優れた耐湿性と、ポリエステル基材に対する優れた密着性の両方を兼備させることができる。エポキシ系架橋剤 A の割合が 3 質量% 未満では、十分な密着強度が得られず、また密着耐久性（耐湿耐久性）の向上効果も不十分となるため好ましくない。一方、20 質量% を超える場合には、塗膜の形成が困難となり、結果として EVA との密着強度が低下することがあるほか、ポリエステルフィルムとの密着性も低下するので好ましくない。

10

【 0027 】

本発明においては、前記エポキシ系架橋剤 A に加えて、他のエポキシ基を有する化合物（エポキシ系架橋剤 B と称することがある）を、塗液成分（溶剤を除く）の質量を基準として 0.5 ~ 4 質量% の範囲で併用してもよい。かかる化合物としては、3 官能以上のポリエポキシ化合物、ジエポキシ化合物、モノエポキシ化合物いずれであってもよいが、中でもグリセリンジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテルなどのグリセリンポリグリシジルエーテルが好ましい。

20

なお、エポキシ系架橋剤 A および B を併用する場合においては、その合計が、塗液成分（溶剤を除く）の質量を基準として 3.5 ~ 24 質量% となるように調整するのが好ましい。

【 0028 】

[その他塗布皮膜成分]

本発明の塗布皮膜には、前記水性ポリウレタン樹脂とエポキシ系架橋剤の他に、フィルムのブロッキングを防ぐ目的で平均粒径が 20 ~ 200 nm の微粒子を、塗液成分（溶剤を除く）の質量を基準として 3 ~ 20 質量% 含有してもよい。微粒子の含有量が 3 質量% 未満ではブロッキング防止効果は小さくなる。一方、20 質量% を超えると EVA との密着性が低下することがある。また、微粒子の粒径が 20 nm 未満ではブロッキング防止効果に乏しく、200 nm を超えると EVA との密着強度が低下したり、粒子が塗布皮膜から脱落し易くなる。

30

【 0029 】

また、塗布皮膜と EVA との密着性を高める観点から、水性ポリオレフィン樹脂を含有してもよく、塗液成分（溶剤を除く）の質量を基準として 10 ~ 40 質量% の範囲であることが好ましい。この範囲とすることにより、皮膜の長期耐久性と EVA との密着性を両立させやすくなる。

さらには、濡れ剤、帯電防止剤、着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤等を含有させてもよい。

【 0030 】

[塗布皮膜の厚み]

上述の成分からなる塗布皮膜の厚みは、20 ~ 100 nm、好ましくは 20 ~ 60 nm とする必要がある。塗布皮膜の厚みが 20 nm 未満の場合には、EVA との十分な密着強度が得られないので好ましくない。一方、100 nm より厚くしても、それ以上 EVA との密着強度は上がり過ぎず過剰品質だけでなく、かえって密着強度が低下する場合もあるので好ましくない。

40

【 0031 】

< フィルム製造方法 >

以上に説明した本発明の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムの製造方法は特に限定されず、従来公知の製膜法に準拠して製造することができる。以下にその一

50

例を示す。

【0032】

まず、原料のポリエステルをスリットダイよりフィルム状に溶融押し出し、キャストイングドラムで冷却固化させて未延伸フィルムとし、得られた未延伸シートを二軸方向に延伸する。延伸は逐次二軸延伸でも同時二軸延伸でも構わない。例えば逐次二軸延伸で説明すると、未延伸フィルムをロール加熱、赤外線加熱等で加熱し、縦方向に延伸して縦延伸フィルムを得る。この延伸は2個以上のロールの周速差を利用して行うのが好ましい。縦延伸後のフィルムは、続いて、横延伸、熱固定の処理を順次施して二軸延伸フィルムとするが、これらの処理はフィルムを走行させながら行う。多層構成の場合は、各層の原料を必要に応じて乾燥させた後、各々を別々の押し出し機で溶融混合し、フィードブロックを用いて積層した後、スリットダイに展開して未延伸フィルムを得る方法で実施する。

得られたフィルムの熱収縮量を調整し、その後の加工工程において使いやすいフィルムとする方法として、横延伸後のフィルムの両端を把持したまま定幅または10%以下の幅入れをしながら熱処理をする方法や、熱固定後にフィルム温度を常温に戻す過程で把持しているフィルムの両端を切り落とし、フィルム縦方向の引取り速度を調整することにより縦方向に弛緩させる方法を用いることもできる。

【0033】

本発明の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムは、かかるポリエステルフィルムの少なくとも片面に前記成分を含有する塗液から形成される塗布皮膜が設けられている。この皮膜は、上記の製膜法において、ポリエステルフィルムが延伸可能な段階で前記成分を含有する水性液を塗布した後、乾燥、延伸し、必要に応じて熱処理することにより塗設することが好ましい。この水性液の塗液成分濃度は通常30質量%以下であり、10質量%以下がさらに好ましい。また、水性液の塗液成分濃度の下限は好ましくは2質量%、さらに好ましくは3質量%である。

上記の延伸可能なポリエステルフィルムとは、未延伸ポリエステルフィルム、一軸延伸ポリエステルフィルムまたは二軸延伸ポリエステルフィルムである。このうちフィルムの押し出し方向(縦方向)に一軸延伸した縦延伸ポリエステルフィルムが特に好ましい。

【0034】

水性塗液をフィルムに塗布する際には、塗布性を向上させるための予備処理としてフィルム表面にコロナ表面処理、火炎処理、プラズマ処理等の物理処理を施すか、あるいは前記塗液成分と共にこれと化学的に不活性な界面活性剤を含有する塗液を用いることが好ましい。

かかる界面活性剤は、ポリエステルフィルムへの水性塗液の濡れを促進するものであり、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、脂肪酸金属石鹸、アルキル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン型、ノニオン型界面活性剤を挙げることができる。界面活性剤は、塗布液成分中に1~10質量%含まれていることが好ましい。この範囲であれば塗布液の表面張力を40mN/m以下にすることができ、塗布液のハジキを防止可能である。

【0035】

塗布方法としては、公知の任意の塗布方法が適用できる。例えば、ロールコート法、グラビアコート法、ロールブラッシュ法、スプレーコート法、エアナイフコート法、含浸法およびカーテンコート法などを単独または組合せて用いることができる。塗液の塗布量は走行しているフィルム1m²当たり、0.5g~20g、さらには1~10gが好ましい。水性液は水分散液または乳化液として用いるのが好ましい。

水性液を塗布した延伸可能なポリエステルフィルムは、乾燥、延伸処理工程に導かれるが、かかる処理の好ましい条件としては、例えば乾燥は温度90~130℃下、2~10秒であり、延伸温度は90~140℃、延伸倍率は縦方向、横方向ともに夫々トータルで3.0~5.0倍であり、熱固定は温度215~250℃、特に225~240℃下2~60秒である。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

< 裏面保護膜の製造 >

本発明の太陽電池裏面保護膜用易接着性ポリエステルフィルムは、これ単独で太陽電池裏面保護膜として使用することも可能であり、他のシートと積層した積層体を太陽電池裏面保護膜として使用することも可能である。本発明のポリエステルフィルムを単独で太陽電池裏面保護膜とする場合には、ルチル型酸化チタンを前記のとおり含有した白色フィルムであることが好ましく、その含有量が前述の範囲内で多い方が好ましい。他シートと積層して太陽電池裏面保護膜とする例としては、耐久性を向上させる目的でポリフッ化ビニルなどの高耐候性樹脂からなるフィルムやさらに高分子量のポリエステルフィルムなどと貼り合せた積層体、水蒸気バリア性を付与する目的で水蒸気バリアフィルムを貼り合せた積層体を例示することができる。これらを本発明のポリエステルフィルムに積層する際には、塗布皮膜の反対面に積層する。

10

【 実施例 】

【 0 0 3 7 】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、各特性値は以下の方法で測定した。

【 0 0 3 8 】

(1) フィルム厚み

フィルムサンプルを電気抵抗マイクロメーター（アンリツ製 K - 4 0 2 B ）にて、10点厚みを測定し、平均値をフィルムの厚みとした。

20

【 0 0 3 9 】

(2) 塗布皮膜の厚み

包埋樹脂でフィルムを固定して断面をマイクロトームで切断し、2%オスミウム酸で60、2時間染色した後、透過型電子顕微鏡（日本電子製 J E M 2 0 1 0 ）を用いて測定した。

【 0 0 4 0 】

(3) E V A との密着強度

厚さ450 μmのEVA（CIK製FHタイプ）の両面にポリエステルフィルムの塗布皮膜面を重ね、日清紡メカトロニクス社製卓上型真空ラミネーターPVL0202Sを用いて、150 1分の減圧のあと150 12分間プレスすることによりラミネートした。ラミネートに際しては、ラミネートしない部分を残して剥離試験を開始する部分とし、この部分から両面のポリエステルフィルムを剥離し、剥離強度を測定した。剥離試験は、サンプル幅15mm、剥離角度90°（T字剥離）、剥離速度200mm/minの条件で行った。

30

：剥離強度が、50N/15mm以上

：剥離強度が、30N/15mm以上、50N/15mm未満

x：剥離強度が、30N/15mm未満

【 0 0 4 1 】

(4) E V A との密着耐久性（皮膜の耐湿性）

上記（3）にて作製したラミネートサンプルを、85・85%RHの雰囲気下で1000時間処理した後に、上記（3）と同様に剥離強度を測定し、処理前の剥離強度と比較して評価した。なお、フィルム基材自体の耐久性が乏しく、剥離強度の測定が実施できない場合については、とした。

40

：密着強度保持率75%以上

：密着強度保持率50%以上、75%未満

x：密着強度保持率50%未満

【 0 0 4 2 】

(5) フィルムの末端カルボキシル基濃度

試料10mgをHFIP（ヘキサフルオロイソプロパノール）：重クロロホルム = 1 : 3の混合溶媒0.5mlに溶解してイソプロピルアミンを数滴添加し、¹H-NMR法（

50

50、600 MHz)により定量した。

【0043】

(6) フィルムの重量平均分子量

フィルム試料1 mgにHFIP:クロロホルム(1:1)0.5 mlを加えて溶解(一晚)させ、測定直前にクロロホルムを9.5 mlを加えて、メンブレンフィルター0.1 μmでろ過しGPC分析を行った。測定機器、条件は以下のとおりである。

GPC: HLC-8020 東ソー製

検出器: UV-8010 東ソー製

カラム: TSK-gel GMHHR・M×2 東ソー製

移動相: HPLC用クロロホルム

流速: 1.0 ml/min

カラム温度: 40

検出器: UV(254 nm)

注入量: 200 μl

校正曲線用試料: ポリスチレン(Polymer Laboratories製 Easical "PS-1")

10

【0044】

(7) フィルムの融解サブピークT_m

ティー・エイ・インスツルメント社製Q100を用い、フィルム試料20 mg、昇温速度20 /分でDSC曲線を描かせ、結晶融解による明瞭な吸熱ピークより低温側の吸熱ピークを融解サブピーク温度とした。

20

【0045】

(8) フィルムの層構成比

サンプルを三角形に切り出し、包埋カプセルに垂直方向に固定後、エポキシ樹脂にて包埋した。そして、包埋されたサンプルをマイクローム(ULTRACUT-S)で50 nm厚の薄膜切片にした後、走査型電子顕微鏡(株式会社日立製作所製、商品名: S-2400)を用いて観察撮影し、写真から各層の厚みを測定した。

【0046】

[実施例1~5および比較例1~2]

通常の高融縮合法、それに続く固相縮合法にて、極限粘度が0.78のポリエチレンテレフタレートチップを得た(PET-a)。続いて、得られたポリマー(PET-a)50質量部と堺化学株式会社製ルチル型酸化チタン粒子TCR-52(平均粒子径0.2 μm)50質量部とを溶融混練し、酸化チタンのマスターレットを得た(PET-b)。

30

PET-aとPET-bを70:30で混合し、このチップを乾燥して水分を50 ppm以下としてから、285にて溶融し、冷却したドラム上に溶融押出して未延伸フィルムとした。次いで100にて縦方向に3.2倍に延伸して縦一軸延伸フィルムを得た。このフィルムの片面に表1記載の水性塗液を、ロールコーターを用いて塗液厚み2.0 μmで均一に塗布した。次いで、このフィルムを120の雰囲気中で横方向に3.4倍延伸した。その後テンター内で230にて15秒間熱固定を行い、その際横方向に4.0%の幅入れを行い、続いて両端を切り落として縦方向に2.0%の弛緩率で弛緩した後、室温まで冷やして厚さ188 μmの白色ポリエステルフィルムを得た。なお、得られたフィルムの塗布皮膜厚さは30 nmであった。得られたフィルムの特性を表1および2に示す。なお、表2において、一つでもxがあるものについては総合評価xと判定した。

40

【0047】

【 表 1 】

	水性塗液の組成										フィルムの 融解サブピーク T _{sm} [°C]			
	水性ポリウレタン		水性ポリオレフィン		架橋剤(A)		架橋剤(B)		塗液の 固形分 濃度[%]	ウェット 塗布厚み [μm]		気相層性 皮膜の厚 み [nm]	フィルムの 末端カルボキシ 基 量[eq/L]	フィルムの 重量 平均分子量
	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%	種類						
実施例1	55	A-1	33	A-1	6	B-1	0	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
実施例2	55	A-1	31	A-1	6	B-1	2	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
実施例3	55	A-1	24	A-1	15	B-1	0	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
実施例4	55	A-1	33	A-2	6	B-1	0	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
実施例5	88	A-1	0	A-1	6	B-1	0	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
比較例1	55	A-1	37	A-1	2	B-1	0	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
比較例2	40	A-1	29	A-1	25	B-1	0	B-1	5	2.0	30	25	45000	220
比較例3	55	A-1	33	A-1	6	B-1	0	B-1	5	1.0	15	25	45000	220
比較例4	55	A-1	33	A-1	6	B-1	0	B-1	5	8.5	125	25	45000	220
実施例6	55	A-1	33	A-1	6	B-1	0	B-1	5	2.0	30	22	47000	220
実施例7	55	A-1	33	A-1	6	B-1	0	B-1	5	2.0	30	22	47000	210

【 0 0 4 8 】

10

20

30

40

50

【表 2】

	EVAとの密着強度	EVAとの密着耐久性	総合評価
実施例1	○	○	○
実施例2	◎	○	○
実施例3	◎	◎	○
実施例4	○	○	○
実施例5	○	○	○
比較例1	×	×	×
比較例2	×	○	×
比較例3	×	×	×
比較例4	×	○	×
実施例6	○	○	○
実施例7	○	△	△

10

【0049】

なお、表1中の塗液成分は以下のとおりである。

水性ポリウレタン：芳香族カルボン酸およびイソシアネート成分がテレフタル酸43モル% / イソフタル酸43モル% / イソホロンジイソシアネート14モル%、グリコール成分がエチレングリコール40モル% / ポリエチレングリコール60モル%で構成されているポリエステル系ポリウレタン。固形分25%。

水性ポリオレフィン：ポリプロピレン75モル% / 1-ブテン25モル%

架橋剤A-1：N, N, N', N'-テトラグリシジル-メタキシリレンジアミン

架橋剤A-2：N, N, N', N'-テトラグリシジル-1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン

架橋剤B-1：グリセリンジグリシジルエーテル

界面活性剤：ポリオキシエチレン(n=7)ラウリルエーテル

【0050】

[比較例3]

水性塗液の塗布厚みを1.0μmにする他は実施例1と同様にして厚さ188μmの白色ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1および2に示す。表2に示すように、EVAとの密着強度が弱く太陽電池裏面保護膜用易接着性フィルムとしては不向きであった。

30

【0051】

[比較例4]

水性塗液の塗布厚みを8.5μmにする他は実施例1と同様にして厚さ188μmの白色ポリエステルフィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1および2に示す。表2に示すように、EVAとの密着強度が弱く太陽電池裏面保護膜用易接着性フィルムとしては不向きであった。

【0052】

[実施例6]

押出機を2台使用し、押出機AにはPET-aとPET-bを64:36の比で混合・乾燥したものを供給し、押出機BにはPET-aとPET-bを95:5の比で混合・乾燥したものを供給したのち、各々285で溶融押出してA/B/Aの三層構成に樹脂を合流させ、スリットダイよりシート上に押出して未延伸フィルムとした以外は実施例1と同様に実施し、188μの白色二層フィルムを得た。なお、押出機B側の基材層(B)の厚みは、フィルム層厚みの80%となるように調整した。得られたフィルムの特性を表1および2に示す。

40

【0053】

[実施例7]

熱固定を220で15秒間実施する他は、実施例6と同様にして188μの白色三層フィルムを得た。得られたフィルムの特性を表1および2に示す。

50

【産業上の利用可能性】**【0054】**

本発明の易接着性ポリエステルフィルムは、優れた機械的性質、耐熱性および耐湿性を備えながら、短時間架橋でEVAとラミネート接着される場合であっても良好な長期密着性を有することから、太陽電池裏面保護膜用として好適に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 9 J 163/00	(2006.01)	C 0 9 J	163/00	
B 3 2 B 27/36	(2006.01)	B 3 2 B	27/36	
C 0 8 J 7/04	(2006.01)	C 0 8 J	7/04	C F D K

Fターム(参考) 4F100 AA21A AA21B AK41B AK42A AK42C AK42D AK51B AK53B AL01B BA02
 BA03 BA04 BA07 BA10A BA10B CA02B EH46 EJ38A EJ41 JA04A
 JA07A JB05B YY00A YY00B
 4J004 AA13 AA14 AA17 AA18 AB05 CA06 CA08 CB03 FA04 FA05
 4J040 EC032 EF111 GA08 GA20 HA136 JB02 KA16 KA42 LA06 LA08
 LA09 MA10 MB03 NA19
 5F151 JA04 JA05

【要約の続き】

【選択図】なし