

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5707898号
(P5707898)

(45) 発行日 平成27年4月30日(2015.4.30)

(24) 登録日 平成27年3月13日(2015.3.13)

(51) Int.Cl.	F 1
C09J 175/16	(2006.01) C09J 175/16
C09J 163/00	(2006.01) C09J 163/00
C09J 7/02	(2006.01) C09J 7/02 Z
C08G 18/81	(2006.01) C08G 18/81
H01L 31/049	(2014.01) H01L 31/04 562

請求項の数 11 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2010-262004 (P2010-262004)
 (22) 出願日 平成22年11月25日 (2010.11.25)
 (65) 公開番号 特開2012-111851 (P2012-111851A)
 (43) 公開日 平成24年6月14日 (2012.6.14)
 審査請求日 平成25年7月30日 (2013.7.30)

(73) 特許権者 000222118
 東洋インキSCホールディングス株式会社
 東京都中央区京橋三丁目7番1号
 (72) 発明者 前田 諭志
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 梅沢 三雄
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 斎藤 瑛
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内
 (72) 発明者 吉川 猛
 東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋
 インキ製造株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂及び該ウレタン樹脂を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤、並びに太陽電池用裏面保護シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボネット構造を有するジオール成分を必須とする(メタ)アクリロイル基を有しないジオール成分(A)と、(メタ)アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分(B)とを反応させてなる、ガラス転移温度が-60~-10である(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)、及びエポキシ樹脂(D)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 2】

ポリイソシアネート成分(B)が、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)とポリイソシアネート化合物(b2)との反応により生成する成分であって、アロファネート結合を有する成分である、請求項1記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

10

【請求項 3】

ポリイソシアネート化合物(b2)が、ジイソシアネート化合物(b2-1)であり、ポリイソシアネート成分(B)が、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)とポリイソシアネート化合物(b2-1)との反応により生成するウレタン結合に、前記ジイソシアネート化合物(b2-1)由来のイソシアネート基がさらに反応してなる、アロファネート結合を有する成分である、請求項2記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

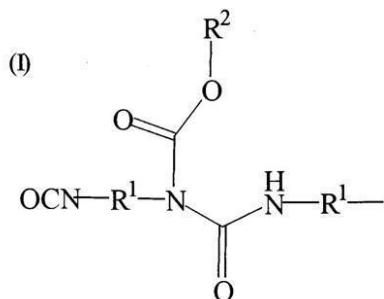
【請求項 4】

ポリイソシアネート成分(B)が、下記一般式(I)及び/又は下記一般式(II)にて

20

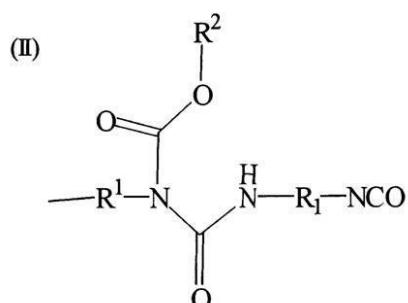
示される部分構造を含有する成分である、請求項 3 記載の活性エネルギー線硬化性接着剤

【化 1】



10

【化 2】



20

一般式 (I)、(II)において、

30

R¹はジイソシアネート化合物 (b 2 - 1) からイソシアネート基を除いた残基を表し

R²は(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物 (b 1) から水酸基を除いた残基を表す。)

【請求項 5】

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂 (C) の数平均分子量が 5000 ~ 15000 あることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 6】

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂 (C) の(メタ)アクリロイル基当量が 500 ~ 40000 あることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 7】

エポキシ樹脂 (D) の数平均分子量が 500 ~ 5000 あることを特徴とする請求項 1 ~ 6 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 8】

(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂 (C) 100 重量部に対して、エポキシ樹脂 (D) を 5 ~ 40 重量部含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性接着剤。

【請求項 9】

40

50

請求項 1 ~ 8 いずれか記載の活性エネルギー線硬化性接着剤から形成された活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、少なくとも 2 つ以上のシート状部材が積層されてなる太陽電池用裏面保護シート。

【請求項 10】

シート状部材の 1 つが、金属箔であるか、あるいは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物もしくは非金属無機酸化物が蒸着されてなる蒸着層付きプラスチックフィルムであることを特徴とする請求項 9 記載の太陽電池用裏面保護シート。

【請求項 11】

活性エネルギー線硬化接着剤層のガラス転移温度が、 - 20 ~ 30 であることを特徴とする請求項 9 または 10 記載の太陽電池用裏面保護シート。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、例えば接着剤、インキ、塗料等に好適に使用される活性エネルギー線硬化性ウレタン樹脂に関する。詳しくは、太陽電池用裏面保護シート形成用の活性エネルギー線硬化性接着剤に好適な活性エネルギー線硬化性ウレタン樹脂に関する。

さらに、本発明は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性とに優れ、接着剤層中の気泡発生による外観不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを、高い歩留まり且つ低成本で生産性良く、製造可能とする活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、環境問題に対する意識の高まりから環境汚染がなくクリーンなエネルギー源として太陽電池が注目され、有用なエネルギー資源としての太陽エネルギー利用の面から鋭意研究され実用化が進んでいる。これら太陽電池は、太陽光が入射してくる面と反対側の面に、太陽電池素子を保護する目的で裏面保護シートが設けられている。太陽電池用裏面保護シートには耐候性、水蒸気透過性、電気絶縁性、機械特性、実装作業性などの性能が必要とされ、数種類のシート状部材を積層させたものが一般的である。

【0003】

このシート状部材の積層には主剤である水酸基含有の樹脂と硬化剤であるイソシアネート化合物を反応させて硬化させるポリウレタン系接着剤が使用されているのが一般的である（特許文献 1、2）。 30

ところで、複数のシート状部材を積層し、太陽電池用裏面保護シートを工業的に生産する場合、長尺状態のものをロール状に巻き取る。しかし、ポリウレタン系接着剤は硬化反応が遅いので、ロール状に巻き取った積層体中の接着剤層の硬化が不十分となり易く、巻き取った後、シート状部材がずれ易く、不良品発生率が高く、歩留まりが悪いという問題があった。

また、十分に硬化させる為に高温に維持した倉庫にて数日エージングさせる必要があり、その点でも生産性が悪く、倉庫の温度を維持する為の電気代コストがかかるなど生産コストが大きくなるという問題もあった。 40

さらに、硬化剤であるイソシアネート化合物は、主剤である水酸基含有樹脂と反応するだけでなく、空気中の水とも反応する。水と反応した後、脱炭酸反応が起きるために、シート状部材を積層した後に接着剤層に気泡が発生し、外観不良やデラミネーションが生じるという問題もあった。

【0004】

また、特許文献 3 に、ポリカーボネートジオールと、分子中に 2 個の水酸基と 2 個のエチレン性不飽和基とを含有する 2 官能エポキシ（メタ）アクリレートと、ポリイソシアネートとを反応させた不飽和基含有ウレタン樹脂に光重合開始剤を配合させた活性エネルギー線硬化型樹脂接着剤が開示されているが、これを太陽電池裏面保護シート用の接着剤として使用した場合、シート状間の耐湿熱性が十分ではなかった。 50

ポリカーボネートジオールの1級水酸基と、分子中に2個の水酸基と2個のエチレン性不飽和基とを含有する2官能エポキシ(メタ)アクリレートの2級水酸基とでは、ポリイソシアネートとの反応性が異なる為に、不飽和基がウレタン樹脂中に均一に導入されず、これを用いた接着剤を硬化させた時の架橋が不均一となり耐湿熱性の弱い部位ができる為ではないかと考察している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-320218号公報

10

【特許文献2】特開2007-253463号公報

【特許文献3】特開2008-127475号広報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性とに優れ、接着剤層中の気泡発生による外観不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを、高い歩留まり且つ低コストで生産性良く(エージング不要)、製造可能とする活性エネルギー線硬化性組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

第1の発明は、カーボネート構造を有するジオール成分を必須とする(メタ)アクリロイル基を有しないジオール成分(A)と、(メタ)アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分(B)とを反応させてなる、ガラス転移温度が-60~-10である(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)、及びエポキシ樹脂(D)を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0008】

第2の発明は、ポリイソシアネート成分(B)が、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)とポリイソシアネート化合物(b2)との反応により生成する成分であって、アロファネート結合を有する成分である、前記発明に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

30

【0009】

第3の発明は、ジイソシアネート化合物(b2-1)であり、ポリイソシアネート成分(B)が、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)とジイソシアネート化合物(b2-1)との反応により生成するウレタン結合に、前記ジイソシアネート化合物(b2-1)由来のイソシアネート基がさらに反応してなる、アロファネート結合を有する成分である、第1又は2の発明に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

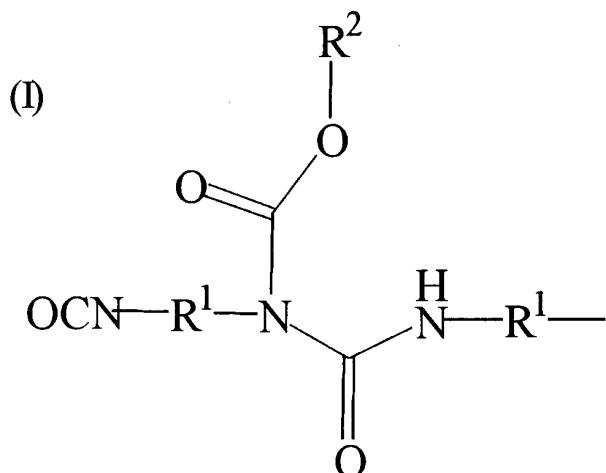
【0010】

40

第4の発明は、ポリイソシアネート成分(B)が、下記一般式(I)及び/又は下記一般式(II)にて示される部分構造を含有する成分である、前記発明に記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0011】

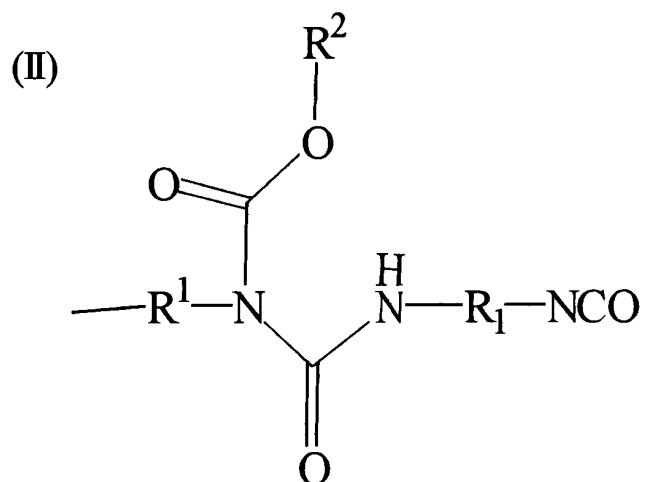
【化1】



10

【0012】

【化2】



20

30

【0013】

一般式(I)、(II)において、

R¹はジイソシアネート化合物(b2-1)からイソシアネート基を除いた残基を表しR²は(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)から水酸基を除いた残基を表す。)

40

【0015】

第5の発明は、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)の数平均分子量が5000~15000であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0016】

第6の発明は、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)の(メタ)アクリロイル基当量が500~4000であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の

50

活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0018】

第7の発明は、エポキシ樹脂（D）の数平均分子量が500～5000であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

【0019】

第8の発明は、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン樹脂（C）100重量部に対して、エポキシ樹脂（D）を5～40重量部含有することを特徴とする前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤に関する。

10

【0020】

第9の発明は、前記発明のいずれかに記載の活性エネルギー線硬化性接着剤から形成された活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、少なくとも2つ以上のシート状部材が積層されてなる太陽電池用裏面保護シートに関する。

【0021】

第10の発明は、シート状部材の1つが、金属箔であるか、あるいは、プラスチックフィルムの少なくとも一方の面に金属酸化物もしくは非金属無機酸化物が蒸着されてなる蒸着層付きプラスチックフィルムであることを特徴とする前記発明に記載の太陽電池用裏面保護シートに関する。

20

【0022】

第22の発明は、活性エネルギー線硬化接着剤層のガラス転移温度が、-20～30であることを特徴とする前記発明のいずれかに記載の太陽電池用裏面保護シートに関する。

【発明の効果】

【0023】

本発明のウレタン樹脂（C）を含有する活性エネルギー線硬化性接着剤によって、シート状部材間の接着力、耐湿熱性に優れ、接着剤層中の気泡発生による外観不良やデラミネーションが生じない太陽電池用裏面保護シートを、高い歩留まり且つ低コストで生産性良く（エージング不要）提供できる。

30

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の実施の形態を、詳細に説明する。

本発明の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン樹脂（C）は、カーボネット構造を有するジオール成分を必須とする（メタ）アクリロイル基を有しないジオール成分（A）と、（メタ）アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分（B）とを反応させて得ることができる。

【0025】

なお、この明細書及び請求の範囲において、或る化合物について「（メタ）アクリロ」という表記を使用した場合、その化合物は、「（メタ）アクリロ」を「アクリロ」に読み替えた化合物、及び、「（メタ）アクリロ」を「メタクリロ」に読み替えた化合物の何れであってもよいことを意味している。また、この明細書において、或る官能基について「（メタ）アクリル」という表記を使用した場合、その官能基は、「（メタ）アクリル」を「アクリル」に読み替えた官能基、及び、「（メタ）アクリル」を「メタクリル」に読み替えた官能基の何れであってもよいことを意味している。更に、この明細書において、或る化合物について「（メタ）アクリレート」という表記を使用した場合、その化合物は、「（メタ）アクリレート」を「アクリレート」に読み替えた化合物、及び、「（メタ）アクリレート」を「メタクリレート」に読み替えた化合物の何れであってもよいことを意味

40

50

している。

【0026】

ウレタン樹脂(C)のガラス転移温度は、-60~-10であることが好ましく、さらに-50~-20であることが好ましい。ガラス転移温度が-60より低いと耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下しやすくなる。ガラス転移温度が-10より高いと硬化性(curable)接着剤層に又は硬化(cured)接着剤層にシート状部材を重ねた際、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が不十分となりやすくなる。

なお、ウレタン樹脂(C)のガラス転移温度の測定は、セイコーインスツルメンツ社製DSC「RDC220」を用いて行った。ウレタン樹脂溶液を乾燥した試料、約10mgをアルミニウムパンに量り取り、DSC装置にセットして液体窒素で-100まで冷却した後、10/minで昇温して得られたDSCチャートからガラス転移温度を算出した。
10

【0027】

ウレタン樹脂(C)の数平均分子量(Mn)は、5000~150000であることが好ましく、10000~100000であることがより好ましい。数平均分子量が5000より小さいと、

硬化後の接着剤層の凝集力が低くなり、耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下しやすくなる。数平均分子量が150000より大きいと、活性エネルギー線硬化性接着剤が高粘度になりやすくなったり、活性エネルギー線硬化性接着剤を構成する他の成分との溶解性が悪くなりやすくなったり、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた際、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が不十分となりやすくなったり、するなどの問題が生じやすくなる。
20

なお、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)の数平均分子量の測定は、東ソー社製GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)「HPC-8020」を用い、溶媒はテトラヒドロフランを用いた。数平均分子量の計算は標準ポリスチレン換算を行った。

【0028】

ウレタン樹脂(C)は、シート状部材間の接着力と耐湿熱性の両立の点から(メタ)アクリロイル基当量が500~40000であることが好ましく、1000~30000であることがより好ましい。ここで言う(メタ)アクリロイル基当量とは、ウレタン樹脂分子中の(メタ)アクリロイル基1つあたりの数平均分子量である。言い換えると(メタ)アクリロイル基当量とは、ウレタン樹脂(C)の数平均分子量を、ウレタン樹脂(C)の1分子が含んでいる(メタ)アクリロイル基の数の平均値で除することによって得られる値である。
30

(メタ)アクリロイル基当量が500よりも小さいと、活性エネルギー線硬化時の硬化収縮によりシート状部材間の接着力が不十分となる傾向にある。一方、(メタ)アクリロイル基当量が40000よりも大きいと、接着剤層の架橋が不十分となり、耐湿熱性試験時にシート状部材間の接着力が低下する傾向にある。

【0029】

また、ウレタン樹脂(C)は、シート状部材間の接着力、および耐湿熱性の点からウレタン結合当量が200~3000であることが好ましく、250~2000であることがより好ましい。ここで言うウレタン結合当量とは、ウレタン樹脂(C)一分子中のウレタン結合1つあたりの数平均分子量である。言い換えるとウレタン結合当量とは、ウレタン樹脂(C)の数平均分子量を、ウレタン樹脂(C)の1分子が含んでいるウレタン結合の数の平均値で除することによって得られる値である。

ウレタン結合当量が200よりも小さいと、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層の凝集力が大きくなり、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた際、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、接着力が低下する傾向にある。一方、ウレタン結合当量が3000よりも大きいと、耐湿熱性の良好なウレタン結合が少なくなり
40
50

、耐湿熱性試験後にシート状部材間の接着力が低下する傾向にある。

【0030】

ウレタン樹脂(C)の形成に使用される、カーボネート構造を有するジオール成分を必須とする(メタ)アクリロイル基を有しないジオール成分(A)としては、カーボネート構造を有する(メタ)アクリロイル基を有しないジオール(A 1)を必須成分とし、カーボネート構造を有さないジオール成分(A 2)を併用することもできる。

カーボネート構造は、カーボネート基(- O - CO - O - 基)を含んだ構造である。ウレタン樹脂(C)は、ジオール成分(A)に由来するカーボネート基を含んでいる。

ウレタン樹脂(C)において、ジオール成分(A)と、ポリイソシアネート成分(B)の合計の固形分に対するカーボネート基の濃度が 2 mmol / g 乃至 8 mmol / g 範囲内にあることが好ましく、 3 mmol / g 乃至 7 mmol / g の範囲内にあることがより好ましい。ここで言うカーボネート基の濃度とは、ジオール成分(A)と、ポリイソシアネート成分(B)の合計の固形分 1 g 中に含まれるカーボネート基の量のことである。この濃度が 2 mmol / g より小さい場合、ウレタン樹脂の溶剤に対する溶解性が悪くなったり、十分な耐湿熱性が得られなくなる傾向があり、また 8 mmol / g より大きい場合、十分な接着力が得られない傾向にある。

【0031】

ウレタン樹脂(C)の形成に使用される、カーボネート構造を有するジオール成分(A 1)としては、例えば、ジオールの少なくとも 1 種類と炭酸エステルとを原料に用い、エステル交換反応を生じさせることで得られる。

原料として用いるジオールとしては、例えば、エチレングリコール、 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 4 - ブタンジオール、 1 , 5 - ペンタンジオール、 1 , 6 - ヘキサンジオール、 1 , 7 - ヘプタンジオール、 1 , 8 - オクタンジオール、 1 , 9 - ノナンジオール、 1 , 10 - デカンジオール、 1 , 5 - ヘキサンジオール、 2 - メチル - 1 , 8 - オクタンジオール、ネオペンチルグリコール、 2 - イソプロピル - 1 , 4 - ブタンジオール、 2 - エチル - 1 , 6 - ヘキサンジオール、 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 2 , 4 - ジメチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 2 , 4 - ジエチル - 1 , 5 - ペンタンジオール、 1 , 3 - ブタンジオール、 2 - エチル - 1 , 3 - ヘキサンジオール、 2 - ブチル - 2 - エチル - 1 , 3 - プロパンジオール、 1 , 3 - シクロヘキサンジオール、 1 , 4 - シクロヘキサンジオール、 1 , 4 - シクロヘキサンジメタノール、 2 - ビス(4 - ヒドロキシシクロヘキシル) - プロパン、水添ビスフェノール A 、水添ビスフェノール F などが挙げられ、これらは単独又は 2 種以上の組み合わせを使用することができる。このようなジオール成分(A 1)としては例えば宇部興産株式会社製 E T E R N A C O L L U C - 1 0 0 、 E T E R N A C O L L U M - 9 0 (3 / 1)、 E T E R N A C O L L U M - 9 0 (1 / 1)、 E T E R N A C O L L U M - 9 0 (1 / 3)、 E T E R N A C O L L U C - 1 0 0 、クラレ株式会社製 C - 1 0 9 0 、 C - 2 0 5 0 、 C - 2 0 9 0 、 C - 3 0 9 0 、宇部興産株式会社製 E T E R N A C O L L U H - 5 0 、 E T E R N A C O L L U H - 1 0 0 、 E T E R N A C O L L U H - 2 0 0 、 E T E R N A C O L L U H - 3 0 0 、 E T E R N A C O L L U H - 5 0 - 2 0 0 、 E T E R N A C O L L U H - 5 0 - 1 0 0 、旭化成ケミカルズ株式会社製 T 6 0 0 2 、 T 6 0 0 1 、 T 5 6 5 2 . T 4 6 7 2 、40
ダイセル化学株式会社製 プラクセル C D C D 2 0 5 、 プラクセル C D C D 2 0 5 P L 、 プラクセル C D C D 2 1 0 、 プラクセル C D C D 2 1 0 P L 、 プラクセル C D C D 2 2 0 、 プラクセル C D C D 2 2 0 P L などが挙げられこれらは単独でも、 2 種類以上を併用しても良い。

【0032】

なお、カーボネート構造を有するジオール成分(A 1)の数平均分子量は、 5 0 0 程度以上であることが好ましく、 5 0 0 ~ 5 0 0 0 であることが好ましい。数平均分子量が 5 0 0 未満のカーボネート構造を有するジオール成分(A 1)を用いると、ウレタン結合基当量が小さくなる傾向にある。ウレタン結合基当量が小さくなりすぎると、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層の凝集力が大きくなりすぎる。凝集力の大きすぎる硬化性接着剤層

10

20

30

40

50

に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた場合、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が低下する傾向にある。一方、カーボネット構造を有するジオール成分（A1）の数平均分子量が5000を越えるような場合は、凝集力不足によるシート状部材間の接着力の低下が懸念される。

【0033】

カーボネット構造を有さないジオール成分（A2）としては、ポリエステルジオール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのいわゆるプレポリマーや、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1,6-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブチレングリコール、1,9-ナノンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジメチロールブタン酸などの脂肪族ジオール、1,3-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、2-ビス（4-ヒドロキシシクロヘキシル）-プロパン、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールFなどの脂環構造を有するジオールが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。脂環構造を有するジオール成分を用いる場合、接着強度の耐湿熱性が優れる反面、初期接着強度（耐湿熱性試験前の接着強度）が低下する傾向にある。従って、要求に応じて、適宜脂環構造を導入することができる。10

ジオール成分（A1）～（A2）を併用する場合、それらの合計量に占めるジオール成分（A2）の割合は、20重量%以下であることが好ましく、10重量%以下であることがより好ましい。この割合が大きい場合、ポリカーボネット骨格及び脂環骨格の耐湿熱性及び接着力に対する効果が小さくなり、優れた耐湿熱性と優れた接着力との両立が困難となる傾向にある。20

【0034】

本発明で使用される（メタ）アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分（B）について説明する。

本発明で使用されるポリイソシアネート成分（B）はアロファネート結合を有する。ポリイソシアネート成分（B）は、特表2002-533542号公報に記載される方法に従い、（メタ）アクリロイル基及び水酸基を有する化合物（b1）と、ポリイソシアネート化合物（b2）との反応によって得ることができる。30

【0035】

（メタ）アクリロイル基及び水酸基を有する化合物（b1）のうち、一分子中に（メタ）アクリロイル基及び水酸基をそれぞれ1個有するものとして、例えば、ヒドロキシ（メタ）アクリレート、3-ヒドロキプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等が例示できる。

【0036】

（メタ）アクリロイル基及び水酸基を有する化合物（b1）のうち、一分子中に（メタ）アクリロイル基を複数有し、水酸基を1個有するものとして、例えば、ペンタエリスリトルトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトルヘキサ（メタ）アクリレート、EO変性イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート等が例示できる。40

【0037】

ポリイソシアネート化合物（b2）として、ジイソシアネート化合物（b2-1）が好ましい。

ジイソシアネート化合物（b2-1）としては、脂肪族ジイソシアネート、脂環式ジイソシアネート、芳香族ジイソシアネート等が挙げられる。

脂肪族ジイソシアネートとしては、例えばテトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート（1,6-ジイソシアナトヘキサン）、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、テトラデカメチレンジイソシアネート；リシンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、トリメチルヘキサンジイソシアネート又はテトラメチルヘキサンジイソシアネートの誘導体が例示できる。50

【0038】

脂環式ジイソシアネートとしては、例えば1,4-、1,3-又は1,2-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-又は2,4'-ジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタン、1-イソシアナト-3,3,5-トリメチル-5-(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(イソホロンジイソシアネート)、1,3-又は1,4-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、又は2,4-又は2,6-ジイソシアナト-1-メチルシクロヘキサンが例示できる。

【0039】

芳香族ジイソシアネートとしては、例えば2,4-又は2,6-トリレンジイソシアネート、m-又はp-キシリレンジイソシアネート、2,4'-又は4,4'-ジイソシアナトジフェニルメタン、1,3-又は1,4-フェニレンジイソシアネート、1-クロロ-2,4-フェニレンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、ジフェニレン4,4'-ジイソシアネート、4,4'-ジイソシアナト-3,3'-ジメチルビフェニル、3-メチルジフェニルメタン4,4'-ジイソシアネート又はジフェニルエーテル4,4'-ジイソシアネートが例示できる。

上記ジイソシアネートの混合物が含まれていても良い。ヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、イソホロンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、及びジ(イソシアナトシクロヘキシル)メタンが好ましい。

【0040】

本発明で使用されるポリイソシアネート成分(B)は、(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)の水酸基に対し、イソシアネート基が過剰となるようにジイソシアネート化合物(b2-1)を反応させることによって、得ることができる。

即ち、水酸基とイソシアネート基との反応によって生じたウレタン結合と、ウレタン反応後に残ったイソシアネート基とを、アロファネート結合の形成を促進する触媒を加え、反応させることにより、ポリイソシアネート成分(B)を得ることができる。

あるいは、ウレタン反応後イソシアネート基が残らない場合には、ジイソシアネート化合物(b2-1)や3官能以上のポリイソシアネート化合物を追加し、アロファネート結合の形成を促進する触媒を加え、ウレタン結合とイソシアネート基とを反応させることにより、ポリイソシアネート成分(B)を得ることができる。

【0041】

アロファネート結合の形成を促進する触媒としては、有機亜鉛化合物、テトラアルキルアンモニウム化合物等が挙げられる。

有機亜鉛化合物としては、例えば、亜鉛アセチルアセトネート、亜鉛2-エチルカプロネートが例示できる。

テトラアルキルアンモニウム化合物としては、例えば、N,N,N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウムヒドロオキシド、N,N,N-トリメチル-N-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム2-エチルヘキサノエートが例示できる。

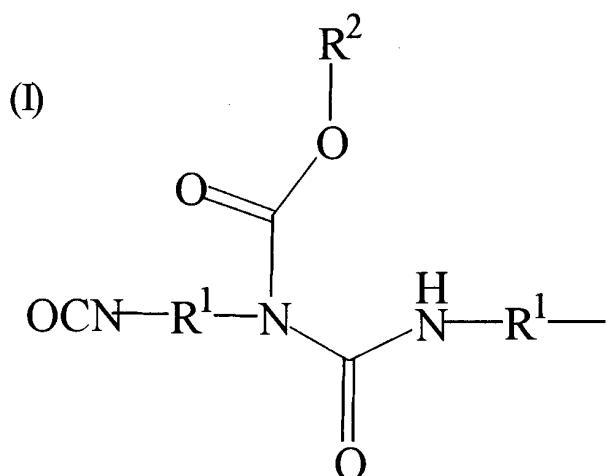
(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)とジイソシアネート化合物(b2-1)とは、0~280で反応させることが好ましく、20~250で反応させることがより好ましく、80~200で反応させることがさらに好ましい。

【0042】

本発明で使用されるポリイソシアネート成分(B)は、下記一般式(I)及び/又は下記一般式(II)にて示される部分構造を含有する成分であり、その反応の複雑さ故に特表2002-533542号公報に記載されるように種々の成分の組成物として得られる可能性が高い。

【0043】

【化3】

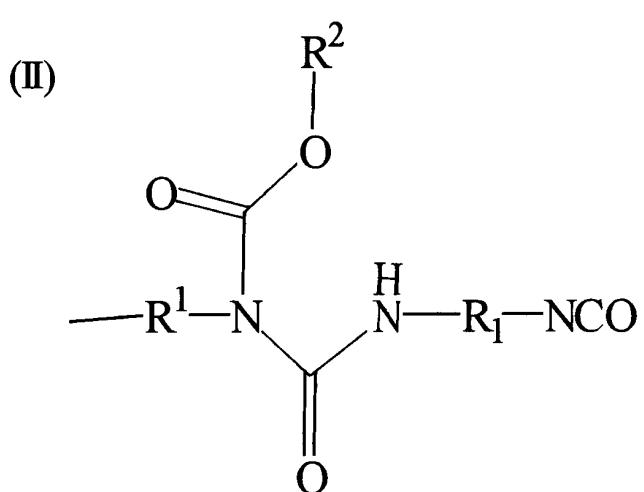


10

【0044】

【化4】

20



30

【0045】

一般式(I)、(II)において、

R¹はジイソシアネート化合物(b2-1)からイソシアネート基を除いた残基を表しR²は(メタ)アクリロイル基及び水酸基を有する化合物(b1)から水酸基を除いた残基を表す。)

40

なお、一般式(I)における-NH-R¹-は-NH-R¹CH₃の意ではなく、一般式(II)における>NR¹-は>NR¹CH₃の意ではない。

【0046】

本発明で使用されるポリイソシアネート成分(B)は、分子量が400～1500であることが好ましく、600～1000であることがより好ましい。また、イソシアネート基の含有量は5～25重量%であることが好ましく、10～20重量%であることがより好ましい。(メタ)アクリロイル基は、2～3個であることが好ましく、2～2.5個であることがより好ましい。

本発明で使用されるポリイソシアネート成分(B)として、入手可能な市販品として、

50

例えば、Laromer L R 9000 (BASF社製)などが挙げられる。

【0047】

(メタ)アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分(B)を使用することによって、ウレタン樹脂(C)中に(メタ)アクリロイル基を均一に導入することができ、その結果形成される接着剤層の耐湿熱性を向上できる。

(メタ)アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分(B)以外にも、ウレタン樹脂(C)中の(メタ)アクリロイル基当量を調整する為に、(メタ)アクリロイル基を有さない2個以上のイソシアネート基とを有するポリイソシアネート成分を併用することもできる。

例えば、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、水添化ジフェニルメタンジイソシアネートなどのジイソシアネート、上記ジイソシアネートとトリメチロールプロパン等のポリオール化合物とのアダクト体、上記ジイソシアネートのビュレット体やイソシアヌレート体、更には上記ジイソシアネートと公知のポリエーテルポリオールやポリエステルポリオール、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリイソブレンポリオール等とのアダクト体等が挙げられる。これらは単独でも2種類以上を併用してもよい。耐候性の点から前記ジイソシアネート成分としては、脂環式ジイソシアネートが好ましい。

【0048】

本発明の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)は、原料を無溶剤下で反応させて製造しても、有機溶剤中で反応させて製造しても良い。

有機溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系化合物、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチル等のエステル系化合物、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族化合物、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素化合物などの各種溶剤を使用することができる。

また、必要に応じて触媒を添加することができ、たとえばジブチルチニアセテート、ジブチルチングラウレート、ジオクチルチングラウレート、ジブチルチジマレート等金属系触媒；1,8-ジアザ-ビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7、1,5-ジアザビシクロ(4,3,0)ノネン-5、6-ジブチルアミノ-1,8-ジアザビシクロ(5,4,0)ウンデセン-7等の3級アミン；トリエタノールアミンのような反応性3級アミン等が挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

【0049】

次に本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤について説明する。

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、前記の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)のうち、ガラス転移温度が-60~-10のウレタン樹脂と、エポキシ樹脂(D)とを含有するものである。

【0050】

本発明で使用されるエポキシ樹脂(D)としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェノール型エポキシ樹脂、ビキシレノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAのノボラック型エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック型エポキシ樹脂などのグリシジルエーテル化合物；テレフタル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル化合物；ダイセル化学工業(株)製のE H P E - 3150などの脂環式エポキシ樹脂；

10

20

30

40

50

トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂；N，N，N'，N' - テトラグリシジルメタキシレンジアミンなどのグリシジルアミン類や、グリシジル(メタ)アクリレートとエチレン性不飽和二重結合を有する化合物との共重合物などのエポキシ化合物が挙げられる。これらは単独でも2種類以上を併用してもよい。

【0051】

エポキシ樹脂(D)を活性エネルギー線硬化性接着剤に含有させることにより、耐湿熱試験時にウレタン(メタ)アクリレート樹脂の分解によって発生した官能基をエポキシ基と反応させることができ、接着剤層の分子量低下を抑制でき、接着力低下を抑えることができる。

【0052】

接着剤層の耐湿熱性と、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)との相溶性の観点から、エポキシ樹脂(D)としては数平均分子量500～5000のビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。エポキシ樹脂の数平均分子量が500より小さいと接着剤層が柔らかくなり十分な耐湿熱性が得られない傾向にある。エポキシ樹脂の数平均分子量が5000より大きいと活性エネルギー線硬化性接着剤の他の成分との相溶性が悪化し、接着剤が濁りやすくなる傾向にある。

【0053】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、アジリジン系化合物(F)を含有することができる。アジリジン系化合物(E)を活性エネルギー線硬化性接着剤に含有させることにより、シート状部材とアジリジン化合物の間に共有結合を形成させ、シート状部材への接着力を向上させることができる。

アジリジン系化合物(E)としては、2,2-ビスヒドロキシメチルブタノール-トリス[3-(1-アジリジニル)プロピオネート]、4,4-ビス(エチレンイミノカルボニルアミノ)ジフェニルメタンなどが挙げられ、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。

なお、太陽電池モジュールには、それを搭載する製品又は用途に応じて様々な構成のものがある。用いるべき裏面保護シートは、太陽電池モジュールを搭載する製品又は用途に応じて適宜選択され得る。従って、シート状部材間の接着力の大きさがさほど重要視されない場合には、活性エネルギー線硬化性接着剤はアジリジン系化合物(E)を含有していないなくてもよい。

【0054】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)以外の(メタ)アクリロイル基を有する化合物を更に含むことができる。本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤に含まれる、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)以外の(メタ)アクリロイル基を有する化合物としては、例えば、比較的低分子量の(メタ)アクリレートモノマーや、或る程度分子量が大きい所謂プレポリマー及びポリマーが挙げられる。

比較的低分子量の(メタ)アクリレートモノマーとしては、例えば、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、及びアクリロイルモルフォリンなどの单官能(メタ)アクリレートモノマー；並びに、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリス((メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレート、及びジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどの多官能(メタ)アクリレートモノマーを例示することができる。

プレポリマー及びポリマーとしては、例えば、ポリエステル(メタ)アクリレート、ポリウレタン(メタ)アクリレート、エポキシ(メタ)アクリレート、及び(メタ)アクリル化マレイン酸変性ポリブタジエンなどの(メタ)アクリロイル基を有するラジカル重合性プレポリマー又はポリマーを挙げることができる。

これらは単独で使用してもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0055】

10

20

30

40

50

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤には、光重合開始剤、活性エネルギー線硬化性を有しない化合物などを含有させることができる。

【0056】

光重合開始剤としては、公知の光重合開始剤を使用することができる。例えば、ベンゾフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフォニルホスフィンオキサイド、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) ブタノン - 1 、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2 - メチル - 1 - (4 - メチルチオフェニル) - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - (4 - (1 - メチルビニル) フェニル) プロパノールオリゴマー、イソプロピルチオキサントン、(4 - (メチルフェニルチオ) フェニル) フェニルメタン、2 , 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、エチルアントラキノン等であり、これらは単独でも、2種類以上を併用してもよい。
10

また、光重合開始剤とともに、増感剤としてn-ブチルアミン、トリエチルアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル等の脂肪族アミン、芳香族アミンを併用しても良い。

【0057】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、活性エネルギー線硬化性を有しないその他の化合物をさらに含有することができる。活性エネルギー線硬化性を有しない化合物としては、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、アミノ樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂などの樹脂、イソシアネート化合物、などの硬化剤、アルミニキレート化合物、シランカップリング剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、レベリング剤、消泡剤、接着助剤、分散剤、乾燥調整剤、耐摩擦剤等を配合することができる。
20

【0058】

本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤は、活性エネルギー線硬化性接着剤の固形分を基準として、ウレタン樹脂 (C) を 50 ~ 85 重量 % 、エポキシ樹脂 (D) を 2.5 ~ 34 重量 % 、アジリジン系化合物 (E) を 0 ~ 10 重量 % 、ウレタン樹脂 (C) 以外の (メタ) アクリロイル基を有する化合物を 0 ~ 30 重量 % 含有するが好ましく、ウレタン樹脂 (C) を 60 ~ 85 重量 % 、エポキシ樹脂 (D) を 10 ~ 34 重量 % 、アジリジン系化合物 (E) を 0 ~ 5 重量 % 、ウレタン樹脂 (C) 以外の (メタ) アクリロイル基を有する化合物を 0 ~ 15 重量 % 含有するがより好ましい。
30

ウレタン樹脂 (C) が、50 重量 % よりも少ないと接着剤層の凝集力が低下し、接着力および耐湿熱性が不十分となる傾向にある。85 重量 % よりも多く耐湿熱性が低下する傾向にある。

エポキシ樹脂 (D) が 2.5 重量 % 未満だと、耐湿熱性を向上させる効果が得られず、34 重量 % を越えると接着剤層の架橋密度が低下するために耐湿熱性が低下する傾向にある。

アジリジン系化合物 (E) が 5 重量 % よりも多く耐湿熱性が低下する傾向にある。
40

ウレタン樹脂 (C) 以外の (メタ) アクリロイル基を有する化合物が 30 重量 % より多いと硬化時の収縮により接着力が不十分となりやすい。

【0059】

本発明の太陽電池裏面保護用シートを構成する活性エネルギー線硬化接着剤層は、ガラス転移温度が -20 ~ 20 であることが好ましい。換言すると、活性エネルギー線硬化性接着剤は、活性エネルギー線の照射により硬化させた場合に、ガラス転移温度が -20 ~ 20 の接着剤層を形成し得るものであることが好ましい。

ガラス転移温度が 20 を超える場合には、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層にシート状部材を重ねた場合、シート状部材に対する接着剤層の濡れ性が乏しくなり、その結果シート状部材間の接着力が低下する傾向にある。一方、ガラス転移温度が -20 未満の
50

場合には接着剤層の凝集力が低下し、接着力および耐湿熱性が不十分となりやすい。

【0060】

本発明の太陽電池用裏面保護シートは、本発明の活性エネルギー線硬化性接着剤により形成される活性エネルギー線硬化接着剤層を介して、少なくとも2つ以上のシート状部材が積層されてなるものである。

本発明の太陽電池用裏面保護シートを構成するシート状部材は特に限定されるものではなく、プラスチックフィルム、金属箔、前記プラスチックフィルムに金属酸化物もしくは非金属酸化物が蒸着されてなるもの等が挙げられる。

【0061】

プラスチックフィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム、10

ポリエチレン系樹脂フィルム、ポリプロピレン系樹脂フィルム、ポリ塩化ビニル系樹脂フィルム、ポリカーボネート系樹脂フィルム、ポリスルホン系樹脂フィルム、ポリ(メタ)アクリル系樹脂フィルム、

ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリエチレンテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンペーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系樹脂フィルム等が挙げられる。

単層構造のプラスチックフィルムの代わりに、多層構造のプラスチックフィルムを使用してもよい。例えば、上述したプラスチックフィルムを支持体とし、アクリル系、フッ素系塗料がコーティングされてなるフィルムや、ポリフッ化ビニリデンやアクリル樹脂などが共押出しにより積層されてなる多層フィルムなどを使用することができる。あるいは、ウレタン系接着剤層などを介して上記のプラスチックフィルムが複数積層されたシート状部材を用いても良い。20

【0062】

金属箔としては、アルミニウム箔が挙げられる。

蒸着される金属酸化物もしくは非金属無機酸化物としては、例えば、ケイ素、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、カリウム、スズ、ナトリウム、ホウ素、チタン、鉛、ジルコニウム、イットリウムなどの酸化物が使用できる

これらの中でも、太陽電池モジュールとして使用する際の耐候性、水蒸気透過性、電気絶縁性、機械特性、実製作業性など観点では、温度に対する耐性を有する、ポリエチレンテレフタレート及びポリナフタレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂フィルム又はポリカーボネート系樹脂フィルムを使用することが好ましい。30

また、太陽電池セルの水の影響による出力低下を防止する観点では、水蒸気バリア性を有する金属酸化物若しくは非金属無機酸化物が蒸着されたプラスチックフィルム又はアルミニウム箔などの金属箔を使用することが好ましい。

そして、光劣化による外観不良発生を防止する観点では、耐候性の良好なフッ素系樹脂フィルムを使用することが好ましい。

これらを積層した場合、特に優れた太陽電池用裏面保護シートが得られる。

【0063】

本発明の太陽電池裏面保護用シートは、例えば、[1]～[3]のような製造方法で得ることができる。

[1] 一(「任意の」の意)のシート状部材に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗工し、形成された活性エネルギー線硬化性接着剤層に他のシート状部材を重ねる。次いで、一方のシート状部材側から又は両シート状部材側から、活性エネルギー線を照射し、両シート状部材間に活性エネルギー線硬化接着剤層を形成する。

【0064】

[2] 一(「任意の」の意)のシート状部材に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗工し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。次いで、該活性エネルギー線硬化性接着剤層側から及び/又はシート状部材側から活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー

40

50

線硬化接着剤層を形成する。その後、該活性エネルギー線硬化接着剤層に他のシート状部材を積層する。

【0065】

[3] 一(「任意の」の意)のシート状部材に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗工し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成する。次いで、該活性エネルギー線硬化性接着剤層側から及び/又はシート状部材側から活性エネルギー線を照射し、活性エネルギー線硬化接着剤層を形成する。その後、該活性エネルギー線硬化接着剤層に、他のシート状部材形成用塗液を塗工し、熱もしくは活性エネルギー線により他のシート状部材を形成したりする。 [3] の方法において用いられる他のシート状部材形成用塗液としては、プラスチックフィルムの形成に使用され得る、ポリエステル系樹脂溶液、ポリエチレン系樹脂溶液、ポリプロピレン系樹脂溶液、ポリ塩化ビニル系樹脂溶液、ポリカーボネート系樹脂溶液、ポリスルホン系樹脂溶液、ポリ(メタ)アクリル系樹脂溶液、フッ素系樹脂溶液等が挙げられる。10

【0066】

[1] の方法は、2つのシート状部材で活性エネルギー線硬化性接着剤層を挟んだ状態で活性エネルギー線を照射するので、活性エネルギー線硬化性接着剤がラジカル重合性の場合、硬化の際に酸素阻害を受けにくいという長所を持つ。しかし、その反面、シート状部材を通して活性エネルギー線硬化性接着剤層に活性エネルギー線が照射されることになるので、活性エネルギー線硬化性接着剤がラジカル重合性であるか否かに関わらず、活性エネルギー線をできるだけ減衰させることなく透過し得るシート状部材を使用することが肝要である。20

[2] の方法は、[1] の方法とは全く反対の特徴を有する。即ち、酸素阻害を受けやすい状況で活性エネルギー線を照射することになる反面、使用し得るシート状部材の選択肢が広がるという長所を有する。

[3] の方法は、最初の工程で酸素阻害を受けやすい状況で活性エネルギー線を照射することになる反面、形成された接着剤層に他のシート状部材形成用塗液を塗工し、他のシート状部材を形成するので、接着剤層と他のシート状部材との接着力を確保しやすいという長所を有する。

太陽電池用裏面保護シートとして要求される性能、価格、生産性等を勘案して、種々の製造方法を選択したり、さらに組み合わせたりすることができる。30

なお、[1]、[2]の場合、硬化性接着剤層に又は硬化接着剤層に他のシート状部材を重ねる際に、加熱及び/又は加圧条件下に重ね合わせることができる。

【0067】

活性エネルギー線硬化性接着剤をシート状部材に塗工する際、塗液を適度な粘度に調整するために、乾燥工程においてシート状部材への影響がない範囲内で溶剤が含まれてもよい。活性エネルギー線硬化性接着剤が溶剤を含む場合には、溶剤を揮散させた後、活性エネルギー線を照射して活性エネルギー線硬化性接着剤を硬化させることができる。

溶剤としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン系化合物、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、酢酸メトキシエチル等のエステル系化合物、ジエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系化合物、トルエン、キシレン等の芳香族化合物、ペンタン、ヘキサン等の脂肪族化合物、塩化メチレン、クロロベンゼン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素化合物、エタノール、イソプロピルアルコール、ノルマルブタノール等のアルコール類、水等が挙げられる。これら溶剤は単独でも、2種類以上を併用してもよい。40

【0068】

本発明において活性エネルギー線硬化性接着剤をシート状部材に塗工する装置としては、コンマコーナー、ドライラミネーター、ロールナイフコーナー、ダイコーナー、ロールコーナー、バーコーナー、グラビアロールコーナー、リバースロールコーナー、ブレードコーナー、グラビアコーナー、マイクログラビアコーナー等が挙げられる。

【0069】

10

20

30

40

50

シート状部材に塗布される接着剤量は、乾燥膜厚で $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ 程度であることが好ましい。

【0070】

活性エネルギー線硬化性接着剤を硬化させるために照射する活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、電子線、 γ 線、赤外線、可視光線などが挙げられる。

【実施例】

【0071】

以下に実施例により本発明についてより具体的に説明するが、本発明が実施例に限定されるものでない。なお、実施例中の部および%は、すべて重量部および重量%を示している。

以下に(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂の合成、活性エネルギー線硬化性接着剤、および太陽電池用裏面保護シートの作成方法について示す。

【0072】

実施例1 ((メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂の合成)

重合槽、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下槽を備えた重合反応装置の重合槽に、トルエンを1000.0部、クラレポリオールC-2050(クラレ社製)を854.0部、ヒドロキノンを0.3部仕込み、窒素気流下、攪拌しながら重合槽内の温度を80に上げた。80になったらジブチル錫ジラウレート(DBTDL)を0.5部加えた。

次に、Laromer L R 9000(BASF社製)86.6部とイソホロンジイソシアネート(IPDI)59.4部との混合物を滴下槽から、2時間かけて重合槽に滴下した。その後、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが消滅するまで反応を続け、イソシアネート基の吸収ピークが完全に消滅したことを確認し、反応を終了した。重合槽の温度を40まで下げて、トルエンを500.0部加えて(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C-1)溶液を得た。(C-1)の性状を表-1に示す。

【0073】

実施例2～16

表1-1、2の組成に従って、実施例1と同様にして(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C-2)～(C-16)溶液を得た。各(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂の性状を表-1、2に示す。

【0074】

比較例1

重合槽、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下槽を備えた重合反応装置の重合槽に、メチルエチルケトン(MEK)を869.4部、クラレポリオールC-3090(クラレ社製)を834.1部、シクロヘキサンジメタノール(CHDM)を41.7部仕込み、窒素気流下、攪拌しながら重合槽内の温度を80に上げた。80になったらジブチル錫ジラウレート(DBTDL)を0.5部加えた。次に、イソホロンジイソシアネート(IPDI)124.2部とMEK124.2部とを混合して、滴下槽に入れ、2時間かけて重合槽に滴下した。滴下終了1時間後にDBTDLを0.05部加え、その後、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが消滅するまで反応を続け、イソシアネート基の吸収ピークが完全に消滅したことを確認し、数平均分子量44000、重量平均分子量76000、水酸基価2.55mg KOH/gのウレタン樹脂を得た。

次いで、重合槽の温度を60に下げて、1個のイソシアネート基と1個のアクリロイル基とを有する2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート(カレンズAOI、昭和電工社製)を6.4部とMEKを6.4部との混合物を重合槽に添加して、60で反応を行い、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが完全に消滅するまで反応を続けた。重合槽の温度を40まで下げて、MEKを500.0部加えて、固形分40%の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C-17)溶液を得た。(C-17)の性状を表-2に示す。

【0075】

10

20

30

40

50

比較例 2

重合槽、攪拌機、温度計、還流冷却器、窒素導入管、滴下槽を備えた重合反応装置の重合槽に、メチルエチルケトン（M E K）を 8 6 2 . 5 部、クラレポリオール C - 3 0 9 0（クラレ社製）を 8 2 6 . 7 部、シクロヘキサンジメタノール（C H D M）を 4 1 . 3 部仕込み、窒素気流下、攪拌しながら重合槽内の温度を 8 0 に上げた。8 0 になったらジブチル錫ジラウレート（D B T D L）を 0 . 5 部加えた。次に、イソホロンジイソシアネート（I P D I）1 3 2 . 0 部と M E K 1 3 2 . 0 部とを混合して、滴下槽に入れ、2 時間かけて重合槽に滴下した。滴下終了 1 時間後に D B T D L を 0 . 0 5 部加えて 3 時間反応を続けて、数平均分子量 4 2 0 0 0 、重量平均分子量 7 2 0 0 0 、N C O 値 2 . 6 7 mg KOH / g のウレタン樹脂を得た。

10

次いで、重合槽の温度を 6 0 に下げて、ヒドロキシエチルアクリレート（H E A）を 5 . 5 部と M E K を 5 . 5 部とを混合したものを重合槽に添加して、6 0 で反応を行い、赤外分光光度計でイソシアネート基の赤外吸収ピークが完全に消滅するまで反応を続けた。重合槽の温度を 4 0 まで下げて、M E K を 5 0 0 . 0 部加えて、固形分 4 0 % の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン樹脂（C - 1 8 ）溶液を得た。（C - 1 8 ）の性状を表 - 3 に示す。

【 0 0 7 6 】

比較例 3 ~ 5

表 - 3 の組成に従って、実施例 1 と同様にして（メタ）アクリロイル基を有するウレタン樹脂（C - 1 9 ）～（C - 2 1 ）溶液を得た。各（メタ）アクリロイル基を有するウレタン樹脂の性状を表 - 2 に示す。

20

【 0 0 7 7 】

< M n 、 M w >

M n 、 M w の測定は東ソー社製 G P C （ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）「H P C - 8 0 2 0 」を用い、溶媒はテトラヒドロフランを用いた。M n と M w はポリスチレン換算で行った。

【 0 0 7 8 】

< ガラス転移温度（T g）>

ガラス転移温度の測定は、セイコーインスツルメンツ社製 D S C 「R D C 2 2 0 」を用いて行った。（メタ）アクリロイル基を有するウレタン樹脂溶液を乾燥した、試料約 1 0 m g をアルミニウムパンに量り採り、D S C 装置にセットして液体窒素で - 1 0 0 まで冷却した後、1 0 / m i n で昇温して得られた D S C チャートからガラス転移温度を算出した。

30

【 0 0 7 9 】

【表1】

工程	溶剤	原料	実施例						
			1 C-1	2 C-2	3 C-3	4 C-4	5 C-5	6 C-6	7 C-7
重合槽	トルエン		1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0
	C-1090 ポリカルボネート Mn=1000	854.0	877.8	889.6	751.2	819.9	—	—	—
	C-2050 ポリカルボネート Mn=2000	—	—	—	—	—	—	—	—
	C-2090R ポリカルボネート Mn=2000	—	—	—	—	—	—	—	878.0
	C-3090 ポリカルボネート Mn=3000	—	—	—	—	—	—	907.4	—
滴下槽	P-3010 ポリ(エチル) Mn=3000	—	—	—	—	—	—	—	—
	CHDM	—	—	—	—	55.6	—	—	—
	DMBA	—	—	—	—	—	26.6	—	—
その他成分	DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	ヒドロキノン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
希釈	(メタ)アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基 とを有するポリイソシアネート成分(B) ポリイソシアネート成分	Laromer LR9000	86.6	42.1	20.1	42.3	40.0	43.1	42.8
	IPDI	59.4	80.1	90.3	150.9	113.5	49.5	79.2	—
希釈	トルエン	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0
	固形分(%)	40.4	41.1	40.7	40.2	40.5	40.3	40.4	40.4
希釈	酸価	0	0	0	0	10.1	0	0	0
	数平均分子量	40200	38800	35400	29500	26700	41300	37900	—
	重量平均分子量	156000	143000	138000	108000	96400	162000	138000	—
希釈	(メタ)アクリロイル基当量	3017	6216	13034	6174	6527	6067	6106	—
	ウレタン結合当量	1176	1144	1128	662	857	1638	1150	—
	カーボネート基の濃度(mmol/g)	5.6	5.7	5.8	4.9	5.4	6.1	5.7	—
	ガラス転移温度(°C)	-35.4	-38.0	-36.6	-30.3	-33.6	-38.1	-32.1	—

【0080】

【表2】

工程	溶剤	原料		実施例															
		8	9	10	11	12	13	14	15	16	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16
重合槽	トルエン	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	Mn=1000 C-1080	Mn=1000 C-2050	Mn=2000 C-2090R	Mn=2000 C-3090	Mn=3000 P-3010	Mn=3000 CHDM	—	—	—
	(A1) ポリカルボネート	797.8	—	609.2	799.0	—	664.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A1) ポリカルボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A2) ポリカルボネート	—	—	909.7	—	—	900.9	—	—	—	—	—	—	—	—	927.2	—	—	
	(A2) ポリカルボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(A2) ポリカルボネート	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
滴下槽	MPD	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	1,9-ND	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	46.0	—	
	DMBA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	61.3	
	DBTDL	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	ヒドロキノン	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	
	(メタ)アクリロイル基と2個以上のイソシアネート基 とを有するポリイソシアネート成分(B) ポリイソシアネート成分	Laromer LR9000 [IPDI]	42.4	38.5	253.7	151.9	47.8	51.3	315.6	7.9	19.6	64.9	152.4	150.0	42.0	—	—	—	
希釈	溶剤	トルエン	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	500.0	
	固形分(%)	40.0	40.2	40.5	39.8	40.1	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	40.2	39.7	40.1	—	—	—	
	酸価	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	数平均分子量	25500	45000	40200	9200	73000	38500	44000	37600	42100	—	—	—	—	—	—	—	—	
	重量平均分子量	87600	168000	154000	56000	198000	142000	157000	112000	135000	—	—	—	—	—	—	—	—	
	(メタ)アクリロイル基当量	6170	5042	5483	5320	5092	827	32983	6112	6212	—	—	—	—	—	—	—	—	
ウレタン結合当量		628	1869	407	647	1620	754	1632	655	666	—	—	—	—	—	—	—	—	
カーボネート基の濃度(mmol/g)		4.9	6.1	3.7	4.9	6.0	4.1	6.2	5.0	4.9	—	—	—	—	—	—	—	—	
ガラス転移温度(℃)		-28.4	-52	-16	-29	-31	-30	-32	-41	-47	—	—	—	—	—	—	—	—	

【0081】

【表3】

工程	溶剤	原料	比較例				
			C-17	C-18	C-19	C-20	C-21
重合槽	MEK	C-1090 ポリカーボネート Mn=1000	—	—	—	—	785.7
		C-2050 ポリカーボネート Mn=2000	—	—	—	—	—
		C-2090R ポリカーボネート Mn=2000	—	—	—	—	—
	P-3090 ポリカーボネート Mn=3000	Mn=3000	834.1	826.7	—	—	—
		P-3010 ポリエステル	Mn=3000	—	827.2	815.8	—
		CHDM エポキシエステル70PA	—	41.7	41.3	39.8	39.2
その他の成分	DBTDL	—	—	—	8.7	17.2	25.3
	IPDI	—	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
滴下槽	MEK	—	124.2	132.0	124.3	127.8	189.0
	DBTDL	—	124.2	132.0	124.3	127.8	189.0
	AOI	—	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
添加	HEA	—	6.4	—	—	—	—
	MEK	—	—	5.5	—	—	—
	希釈 溶剤	MEK	6.4	5.5	—	—	—
固形分(%)			500	500	500	500.0	500.0
酸価			40	40	40	40	40
数平均分子量			0	0	0	0	0
重量平均分子量			44000	42000	45000	46000	41000
(メタ)アクリロイル基当量			76000	72000	77000	83000	74000
ウレタン結合当量			20200	21000	18130	9190	6250
カーボネート基の濃度(mmol/g)			895	842	894	870	588
ガラス転移温度(°C)			5.6	5.5	0	0	4.8
			-30	-30	-55	-55	-25

【0082】

表1～3中の各成分の詳細は以下の通りである。

C - 1 0 9 0 : クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量 = 1 0 0 0
 C - 2 0 5 0 : クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量 = 2 0 0 0

C - 2 0 9 0 R : クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量 = 2 0 0 0

C - 3 0 9 0 : クラレ社製、ポリカーボネートジオール 数平均分子量 = 3 0 0 0

P - 3 0 1 0 : クラレ社製、ポリエステルジオール 数平均分子量 = 3 0 0 0

CHDM : シクロヘキサンジメタノール

MPD : 3 - メチル - 1 , 5 - ペンタジオール

1 , 9 - ND : 1 , 9 - ノナンジオール

D M B A : ジメチロールブタン酸

エポキシエステル70A : 共栄化学(株)製、プロピレングリコールジグリシルエーテルに2モルのアクリル酸が付加した化合物。

Laromer L R 9 0 0 0 : BASF社製、ヘキサメチレンジイソシアネートとヒドロキシエチルアクリレートとを原料とする、分子量約800、アクリロイル基が約2.5官能、NCO含有量が約15重量%、アクリロイル基含有ポリイソシアネート成分

I P D I : イソホロンジイソシアネート

D B T D L : ジブチル錫ジラウレート
A O I : 2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート（カレンズ A O I、昭和電工
社製）

H E A : ヒドロキシエチルアクリレート
M E K : メチルエチルケトン

【 0 0 8 3 】

実施例 17 ~ 32、比較例 6 ~ 10 （活性エネルギー線硬化性接着剤の作製）

上記合成により得られた(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)の樹脂溶液
、エポキシ樹脂(D)、(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)以外の活性工
ネルギー線硬化性化合物、光重合開始剤およびその他の成分を表4に示す重量部に従って
配合し、活性エネルギー線硬化性接着剤 1 ~ 21 を得た。 10

【 0 0 8 4 】

【表4】

		実施例										比較例										
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	6	7	8	9	10
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
(C-1)溶液		200																				
(C-2)溶液			200																			
(C-3)溶液				200																		
(C-4)溶液					200																	
(C-5)溶液						200																
(C-6)溶液							200															
(C-7)溶液								200														
(C-8)溶液									200													
(C-9)溶液										200												
(メタ)アクリロイル基 を有する樹脂(C)											200											
(C-10)溶液												200										
(C-11)溶液													200									
(C-12)溶液														200								
(C-13)溶液															200							
(C-14)溶液																200						
(C-15)溶液																	200					
(C-16)溶液																		200				
(C-17)溶液																			200			
(C-18)溶液																				200		
(C-19)溶液																					200	
(C-20)溶液																						200
(C-21)溶液																						
エポキシ樹脂(D)																						
エピコート1001		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
エピコート1009																						
活性エネルギー線 硬化性化合物																						
M305		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
光重合開始剤																						
イルガキュア184		5	5	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
イルガキュア819		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
溶剤		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
酢酸エチル		228	234	231	227	229	227	228	225	227	229	223	226	227	227	227	227	225	225	225	225	225
硬化物のTg(°C)		5	2	3	10	6	2	8	12	-12	24	11	9	10	8	0	-5	10	10	-15	-15	-25

【0085】

表4中の各成分の詳細は以下の通りである。

エピコート1001：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製） 数平均分子量90

0

エピコート1009：エポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製） 数平均分子量38

0

IBXA：イソボルニルアクリレート（大阪有機化学社製）

10

20

30

40

50

M 3 0 5 : ペンタエリスリトールトリアクリレート (東亞合成社製)

イルガキュア 1 8 4 : 1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)

イルガキュア 8 1 9 : ビス (2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド (チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)

【 0 0 8 6 】

表 3 に示す各接着剤の硬化物のガラス転移温度 (Tg) は、以下のようにして求めた。

厚み約 2 0 0 μ の接着剤硬化物シートを作成し、動的粘弾性測定装置 DVA - 2 0 0 (アイティー計測制御社製) を用いて測定し、 tan δ のピーク値の温度をガラス転移温度とした。

10

【 0 0 8 7 】

なお、接着剤硬化物シートは、シリコーン系離形層を有するポリエステルフィルムにブレードコーティングにて接着剤を塗工し、溶剤を乾燥後に、紫外線 (1 2 0 W メタルハライドランプ、 UV - A 領域の積算光量 5 0 0 mJ / cm²) を照射し、活性エネルギー線硬化性接着剤層を形成させ、ポリエステルフィルムを剥離することにより得た。

【 0 0 8 8 】

(太陽電池用裏面保護シートの作成方法 1 ~ 3)

作成方法 1

シート状部材 (S 1) に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、他のシート状部材 (S 2) を重ねつつ、 6 0 μ に設定した 2 つのロール間を通過させ、積層後、他のシート状部材 (S 2) 側から紫外線 (1 2 0 W メタルハライドランプ、 UV - A 領域の積算光量 5 0 0 mJ / cm²) を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を形成させ太陽電池用裏面保護シートを作成した。なお、接着剤層の量は 8 ~ 1 0 g / 平方メートルとした。

20

【 0 0 8 9 】

作成方法 2

シート状部材 (S 1) に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面側から紫外線 (1 2 0 W 高圧水銀ランプ、 UV - A 領域の積算光量 2 0 0 mJ / cm²) を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を硬化させた後、他のシート状部材 (S 2) を重ねつつ、 6 0 μ に設定した 2 つのロール間を通過させ、積層後、太陽電池用裏面保護シートを作成した。なお、接着剤層の量は 8 ~ 1 0 g / 平方メートルとした。

30

【 0 0 9 0 】

作成方法 3

シート状部材 (S 1) に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面側から紫外線 (1 2 0 W 高圧水銀ランプ、 UV - A 領域の積算光量 2 0 0 mJ / cm²) を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を硬化させた後、他のシート状部材 (S 2) を重ねつつ、 6 0 μ に設定した 2 つのロール間を通過させ、積層後、積層物を作成した。

次にこの積層物に活性エネルギー線硬化性接着剤を塗布し、溶剤を揮散させた後、塗布面側から紫外線 (1 2 0 W 高圧水銀ランプ、 UV - A 領域の積算光量 2 0 0 mJ / cm²) を照射し活性エネルギー線硬化接着剤層を硬化させた後、もう一つのシート状部材 (S 3) を重ねつつ、 6 0 μ に設定した 2 つのロール間を通過させ、積層後、太陽電池用裏面保護シートを作成した。なお、 2 つの接着剤層の量はいずれも 8 ~ 1 0 g / 平方メートルとした。

40

【 0 0 9 1 】

(実施例 3 3 ~ 5 5 、比較例 1 1 ~ 2 2)

表 5 ~ 7 に示す活性エネルギー線硬化性接着剤と、太陽電池用裏面保護シートの作成方法、シート部材の組合せで、太陽電池用裏面保護シートを得た。後述する方法に従い、接着性、耐湿熱性、生産性、気泡の有無を評価した。結果を表 5 ~ 7 に示す。

【 0 0 9 2 】

50

【表5】

		実施例33			実施例34			実施例35			実施例36			実施例37			実施例38			実施例39				
活性エネルギー	線硬化性接着剤 組成番号	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
太陽電池用裏面保護シートの作成方法		1	2	3	3	3	3																	3
シート状部材	S1	PET(1)	PET(1)	PVF	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	蒸着PET	EVA	PET(1)											
	S2	蒸着PET	AL(1)	PET(1)	蒸着PET	AL(2)	PET(1)	蒸着PET	AL(2)	PET(1)	蒸着PET	PET(1)	AL(1)	AL(2)										
	S3			PVF	黒色PET	KFC	PET(1)																	白色PET
接着性	S1／S2間	接着力 判定	3	3.1	3.2	3.3	3.1	3.2	3.1	3.2	3.1	3.2	6.7	3.2										
	S2／S3間	接着力 判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐湿熱性 1000時間	S1／S2間	接着力 判定	3.5	3.4	3.2	3.4	3.4	3.2	3.4	3.2	3.4	3.2	6.5	3.6										
	S2／S3間	接着力 判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力 判定	3.3	2.9	2.9	3	2.8	3.1	3.2	3.1	3.1	3.1	3	3.1										
	S2／S3間	接着力 判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
生産性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
気泡、浮きの有無			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	

【0093】

【表6】

		実施例41		実施例42		実施例43		実施例44		実施例45		実施例46		実施例47		実施例48		実施例49		実施例50		実施例51		実施例52		実施例53		実施例54	
シート状部材	活性エネルギー一輪硬化性接着剤 組成番号	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27		
	太陽電池用裏面保護シートの作成方法	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3		
	S1	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)	PET(1)			
接着性	S2	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)	AL(2)			
	S3	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET	白色PET			
	S1／S2間	接着力 判定	3.3	3.2	2.3	3.4	3.4	2.7	2.4	3.3	1.6	3.2	1.5	1.3	3.5	2.4	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5			
耐湿熱性 1000時間	S2／S3間	接着力 判定	3	2.9	2.6	3.5	3.1	2.6	2.3	3.2	1.5	3	1.6	1.5	3.3	2.5	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8			
	S1／S2間	接着力 判定	3.5	3	4.1	4.3	3.3	3.3	3.2	2.9	4.3	2.2	3.4	4.2	2.3	4.3	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2	4.2			
	S2／S3間	接着力 判定	3	2.8	4.3	4.4	3.1	3.5	3.1	2.7	4.2	2.4	3.5	4.1	2.2	4.1	2.2	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1			
耐湿熱性 2000時間	S1／S2間	接着力 判定	2.8	2.6	4.2	4.6	3	3.4	2.8	1.5	4.1	1.4	3.3	4.1	1.5	4.2	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4			
	S2／S3間	接着力 判定	2.8	2.8	4.5	4.7	2.8	3.3	3	1.7	4.4	1.3	3.6	4	1.3	4.3	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1			
	生産性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			
気泡、浮きの有無		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○			

【0094】

【表7】

		比較例11			比較例12			比較例13			比較例14			比較例15			比較例16			比較例17			比較例18			比較例19			比較例20			比較例21		
活性エネルギー線硬化性接着剤 組成番号		17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	18	18	19	19	19	19	19	19	20	20	21	21	22					
太陽電池用裏面保護シートの作成方法		1	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3					
シート状部材	S1	PET(1)	PET(1)	PVF	PET(1)	PET(1)	PET(1)	EVA	PET(1)																									
	S2	蒸着PET	AL(1)	PET(1)	蒸着PET	AL(2)	蒸着PET	PET(1)	蒸着PET	AL(2)																								
	S3																																	
接着性	S1/S2間	接着力 判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
	S2/S3間	接着力 判定																																
耐湿熱性 1000時間	S1/S2間	接着力 判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
S2/S3間	接着力 判定	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					
耐湿熱性 2000時間	S1/S2間	接着力 判定	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	×	×	×	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△	△					
S2/S3間	接着力 判定																																	
生産性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○						
気泡、浮きの有無		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○						

表7

【0095】

表5～7中のシート部材(S1～S3)の略語の意味は以下の通りである。

- ・P E T (1) : 無色透明のポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ188μm)
- ・蒸着P E T : ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ12μm)の片面に、珪素酸化物とフッ化マグネシウムの比率(モル%)が90/10の混合物を500の厚さに蒸着したフィルム。
- ・A L (1) : アルミニウム箔(厚さ30μm)の片面に10μの耐候性樹脂層*を設けたもの。

耐候性樹脂層* : オブリガートP S 2 0 1 2 (白) 主剤 : 硬化剤(13:1)(A

G C コーテック社製)

- ・ A L (2) : アルミニウム箔(厚さ 30 μm)。
- ・ 白色 P E T : 白色ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ 50 μm)
- ・ 黒 P E T : 黒色ポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ 50 μm)
- ・ P V F : デュポン社製ポリフッ化ビニルフィルム「テドラー」(厚さ 38 μm)
- ・ K F C : クレハエクステック社製多層フィルム「FT - 50Y」(厚さ 50 μm)
- ・ E V A : エチレン・酢酸ビニル共重合樹脂フィルム(厚さ 100 μm)

【0096】

表5～7中の各評価方法、評価基準は以下の通りである。

(1) 接着性

太陽電池用裏面保護シートを 200 mm × 15 mm の大きさに切断し、ASTM D 1876-61 の試験法に準じ、引張り試験機を用いて荷重速度 300 mm / 分で T型剥離試験を行った。各シート状部材間の剥離強度 (N / 15 mm 巾) を 5 個の試験片の平均値で示した。

- ・・・ 4 N 以上
 - ・・・ 2 N 以上～4 N 未満
 - ・・・ 1 N 以上～2 N 未満
- ×・・・ 1 N 未満

【0097】

(2) 耐湿熱性

太陽電池用裏面保護シートを 85% R H 霧囲気下に 1000 および 2000 時間保存した。保存した太陽電池用裏面保護シートを 200 mm × 15 mm の大きさに切断し、ASTM D 1876-61 の試験法に準じ、引張り試験機を用いて荷重速度 300 mm / 分で T型剥離試験を行った。各シート状部材間の剥離強度 (N / 15 mm 巾) を 5 個の試験片の平均値で示した。

- ・・・ 4 N 以上
 - ・・・ 2 N 以上～4 N 未満
 - ・・・ 1 N 以上～2 N 未満
- ×・・・ 1 N 未満

【0098】

(3) 生産性

50 cm 巾、500 m 長の太陽電池用裏面保護シートのロール状物を作成し、巻芯を天地方向にした状態に立て、外周をつかみ持ち上げた。

- ・・・ 接着したシート内にズレが生じることはなく、ロールの形状も維持できた。
- ×・・・ 接着したシート内にズレが生じ、ロールの形状も維持できなかった。

【0099】

(4) 気泡、浮きの有無

50 cm 巾、500 m 長の太陽電池用裏面保護シートのロール状物を作成し、巻芯を天地方向にした状態に立て、60°の環境に 1 週間保存した。

透明なシート状部材を通して接着剤層の状態を観察したり、シート状部材の浮きの有無を観察したりした。

- ・・・ 異常なし
- ・・・ 小さな気泡発生又は小さな浮きが発生。
- ×・・・ 大きな気泡発生又は大きな浮きが発生。

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明の(メタ)アクリロイル基を有するウレタン樹脂(C)を含有する組成物を硬化させてなる硬化物は、プラスチックフィルムや金属フィルムなどの各種基材への接着性に優れること、また高温多湿の条件下において劣化が起こらない。そこで、前記組成物は、太陽電池用裏面保護シート製造用に好適に用いられることはもちろん、その他の分野、例え

10

20

30

40

50

ば、プラスチックレンズやプリズム、光ファイバーなどの光学部材、フレキシブルプリント配線盤用ソルダーレジスト、多層プリント配線盤用層間絶縁膜などの電気・電子部材、紙やプラスチックフィルム等のコーティング剤、食品パッケージ用の接着剤などとしても幅広く用いることができる。

フロントページの続き

審査官 武貞 亜弓

(56)参考文献 特開2003-342348(JP,A)
特開2012-046664(JP,A)
特開2010-16286(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 18/00 - 18/87
C09J 101/00 - 201/10