

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5361693号
(P5361693)

(45) 発行日 平成25年12月4日 (2013. 12. 4)

(24) 登録日 平成25年9月13日 (2013. 9. 13)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 L 31/042 (2006. 01)
CO 8 K 5/17 (2006. 01)
CO 8 L 31/04 (2006. 01)
CO 8 L 23/08 (2006. 01)

HO 1 L 31/04 R
CO 8 K 5/17
CO 8 L 31/04 S
CO 8 L 23/08

請求項の数 2 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-282121 (P2009-282121)
(22) 出願日 平成21年12月11日 (2009. 12. 11)
(65) 公開番号 特開2010-74180 (P2010-74180A)
(43) 公開日 平成22年4月2日 (2010. 4. 2)
審査請求日 平成24年7月3日 (2012. 7. 3)

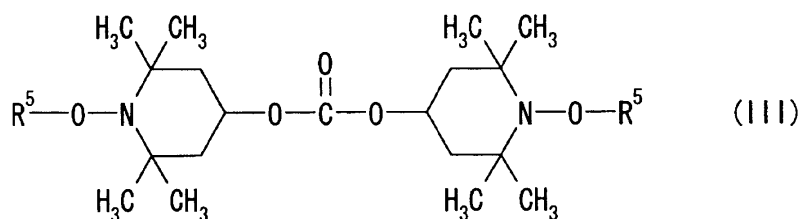
(73) 特許権者 000000387
株式会社 A D E K A
東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(74) 代理人 100096714
弁理士 本多 一郎
(74) 代理人 100124121
弁理士 杉本 由美子
(74) 代理人 100161458
弁理士 篠田 淳郎
(72) 発明者 中村 総夫
埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番地1
3号 株式会社 A D E K A 内
(72) 発明者 根岸 由典
埼玉県さいたま市南区白幡5丁目2番地1
3号 株式会社 A D E K A 内
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用封止膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エチレン - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対して、下記一般式 (I I I)、



10

(式中、 R^5 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルキル基を表す。) で表されるヒンダードアミン化合物 0.05 ~ 10 重量部を配合したことを特徴とする太陽電池用封止膜。

【請求項 2】

表面側封止膜および裏面側封止膜のいずれか一方、または両方に請求項 1 記載の太陽電池封止膜を用いたことを特徴とする太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を主成分とする太陽電池用封止膜及びこの封止膜を用いた太陽電池に関し、特に黄変防止性に優れた太陽電池用封止膜に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、資源の有効利用や環境汚染の防止等の面から、太陽光を直接電気エネルギーに変換する太陽電池が注目され、開発が進められている。

【0003】

太陽電池は、一般に、図1に示すように、表面側透明保護部材1としてのガラス基板と裏面側保護部材（バックカバー）2との間にEVA（エチレン - 酢酸ビニル共重合体）フィルム（封止膜3A、3Bにより、シリコン発電素子等の太陽電池用セル4を封止した構成をとる。なお、以下において、セルに対して受光面側に配置する封止膜を「表面側封止膜」と称し、セルの後方側に配置する封止膜を「裏面側封止膜」と称す。

10

【0004】

このような太陽電池は、表面側透明保護部材1、表面側封止膜3A、太陽電池用セル4、裏面側封止膜3B、および裏面側保護部材2をこの順で積層し、加熱加圧して、EVAを架橋硬化させて接着一体化することにより製造される。

【0005】

上記太陽電池においては、太陽電池に入射した光をできるだけ効率よく太陽電池用セル内に取り込めるようにすることが発電効率の向上の点から強く望まれている。従って、封止用EVAフィルムは、できるだけ高い透明性を有し、入射した太陽光を吸収したり、反射したりすることが無く、太陽光のほとんどを透過させるものが望ましい。

20

【0006】

しかしながら、太陽電池を長期に使用した場合に、光、熱の影響により、封止用EVAフィルムが黄変して、太陽光の透過率が低下する現象が見られること、及びその黄変による外観不良が問題となっている。

【0007】

これらの問題のために、封止用EVAフィルムには、各種の有機過酸化物、紫外線吸収剤などの各種添加剤を併用する手段等が開示されている。例えば、特許文献1では、有機過酸化物（架橋剤）として、パーオキシエステル系の過酸化物である2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンを使用し、紫外線吸収剤としてモノヒドロキシアルコキシベンゾフェノン系の2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンが使用されている。また、特許文献2には、有機過酸化物として、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサンを用い、紫外線吸収剤として上記と同じ2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノンが使用されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開平08-139347号公報

【特許文献2】特開2000-183381号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、従来の封止用EVAフィルムを用いた太陽電池では、長期間に亘り使用していると依然として封止用EVAフィルムが黄変し、発電性能の低下を招く問題があった。

【0010】

特許文献1や2にはベンゾフェノン系紫外線吸収剤が提案され、安定化効果は示すものの太陽電池セルの寿命に比べて封止膜の寿命が短く、結果的に太陽電池の寿命が封止膜の寿命に依存する状況であり、更なる安定化が太陽電池の普及には求められている。

【0011】

50

そこで本発明の目的は、光や熱の影響による黄変が防止されることにより、優れた耐光性および耐熱性を有する太陽電池用封止膜を提供することにある。

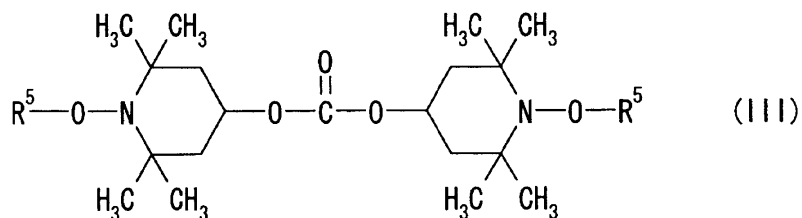
【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者等は、上記課題に鑑み種々の検討を行った結果、エチレン - 酢酸ビニル共重合体からなるフィルムにおいて、特定の構造を有するヒンダードアミン系光安定化剤を用いることにより、従来好ましいとされているヒンダードアミン系光安定化剤を用いた場合に比較して耐光性を顕著に向上させることが可能なことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明の太陽電池用封止膜は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対して、下記一般式 (III)、



(式中、 R^5 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 18 の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルキル基を表す。) で表されるヒンダードアミン化合物 0.05 ~ 10 重量部を配合したことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、長期間に亘る使用においても、黄変などの発生が顕著に抑制され、優れた耐光性、耐熱性を有する太陽電池用封止膜を提供することが可能となる。さらに、前記太陽電池用封止膜は、高い紫外線吸収性を長期間に亘り維持することができ、太陽電池内部に含まれるセルなどの劣化を抑制することができる。したがって、このような太陽電池用封止膜を用いた太陽電池も、耐光性、耐熱性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図 1】一般的な太陽電池の概略説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

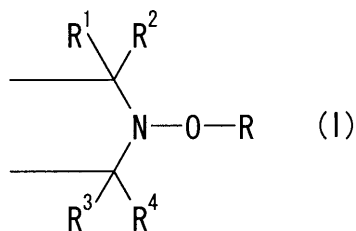
本発明の太陽電池用封止膜の好ましい態様を以下に列記する。

【0020】

本発明に用いられるエチレン - 酢酸ビニル共重合体としては、酢酸ビニル単位が、10 ~ 30 質量部、より好ましくは 10 ~ 28 質量部、特に好ましくは 22 ~ 28 質量部であるのがよい。この酢酸ビニル含有率が 30 質量部を超えると、樹脂の粘性が低下し、封止時にガラス基板とバックカバーとの間から流れ出し易くなる恐れがある。さらに、光や熱による劣化を受けやすくなる。酢酸ビニル含有率が 10 質量部未満になると、加工性が低下し、得られるフィルムが硬質になりすぎるため、脱気性が低下し、太陽電池作製時にセルに損傷を与えやすくなる恐れがある。

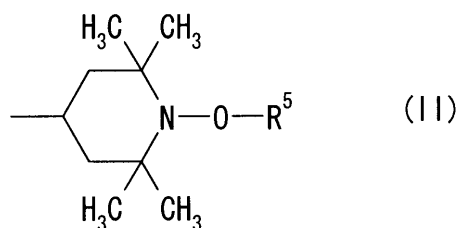
【0021】

本発明に用いられるヒンダードアミン化合物としては、下記一般式 (I) で表される構造を有するヒンダードアミン系化合物が用いられ、下記一般式 (II) で表される構造を有するものが耐候性に優れるので好ましく、下記一般式 (III) または (IV) で表される構造を有する化合物が顕著な安定化効果を示すので特に好ましい。



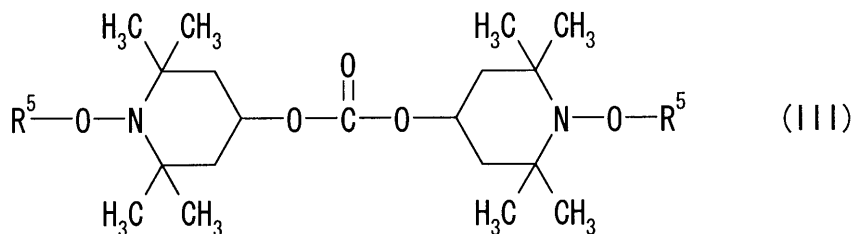
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は各々独立に炭素原子数1～4の低級アルキル基を、 R は水素原子、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1～18の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数5～8のシクロアルキル基を表す。)

10



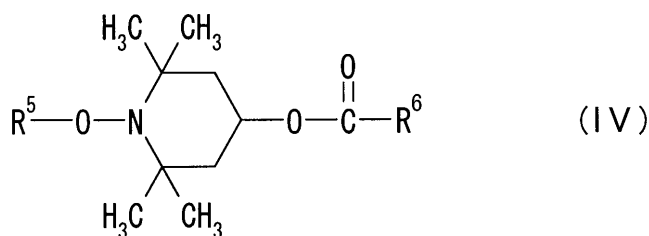
(式中、 R^5 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1～18の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数5～8のシクロアルキル基を表す。)

20



(式中、 R^5 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1～18の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数5～8のシクロアルキル基を表す。)

30



(式中、 R^5 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1～18の直鎖または分岐鎖アルキル基、炭素原子数5～8のシクロアルキル基を表し、 R^6 は炭素原子数1～20のアルキル基を表す。)

40

【0022】

上記 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 が表す炭素原子数1～4の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられる。

【0023】

上記 R^5 が表す、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数1～18の直鎖または分岐鎖アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第二ブチル基、第三ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、第三ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、 n -オクチル基、イソオクチル基、第三オクチル

50

基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。また、これらのアルキル基はシクロアルキル基で置換されていてもよい。

【 0 0 2 4 】

上記 R^6 が表す、炭素原子数 5 ~ 8 のシクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基が挙げられる。これらはアルキル基等で置換されていてもよい。

【 0 0 2 5 】

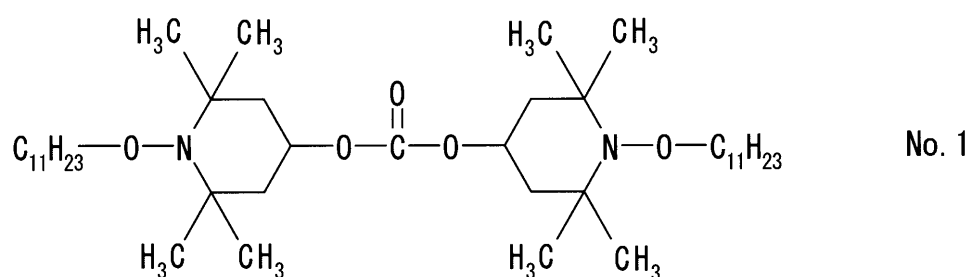
上記 R^5 が表す、ヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数 1 ~ 20 の直鎖または分岐鎖アルキル基としては、上記 R^5 のものと同様のものが挙げられる。

10

【 0 0 2 6 】

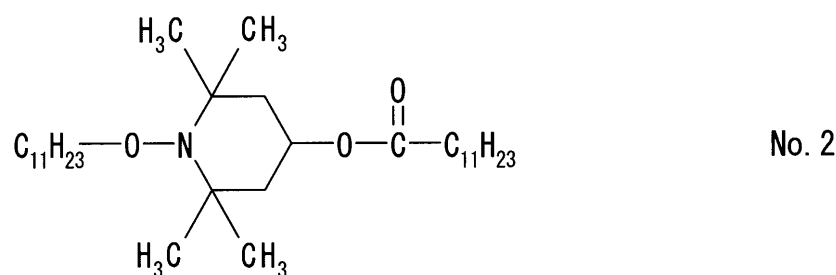
本発明に用いられる一般式 (I I) で表される部分構造を有する化合物としては、例えば、No. 1 ~ No. 6 の化合物が挙げられる。

【 0 0 2 7 】



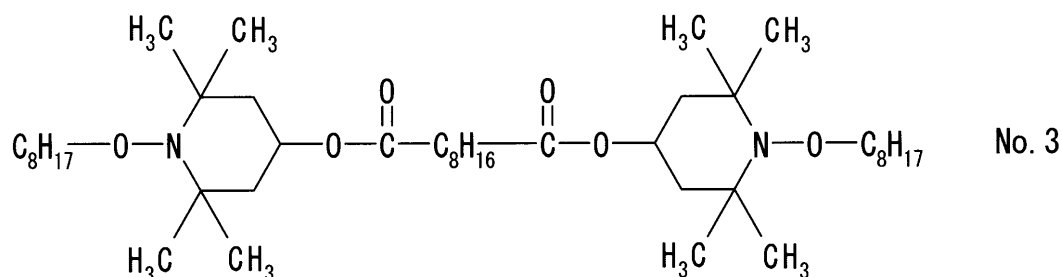
20

【 0 0 2 8 】



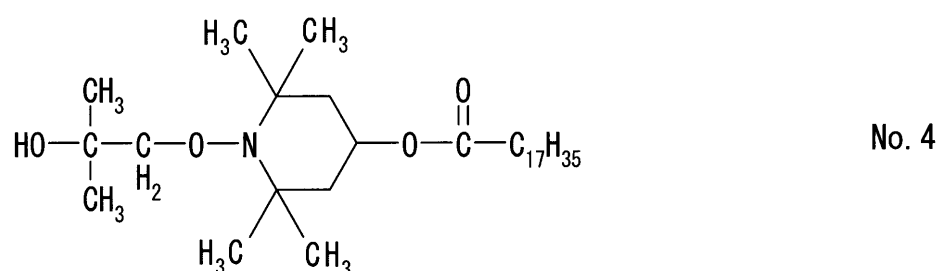
30

【 0 0 2 9 】



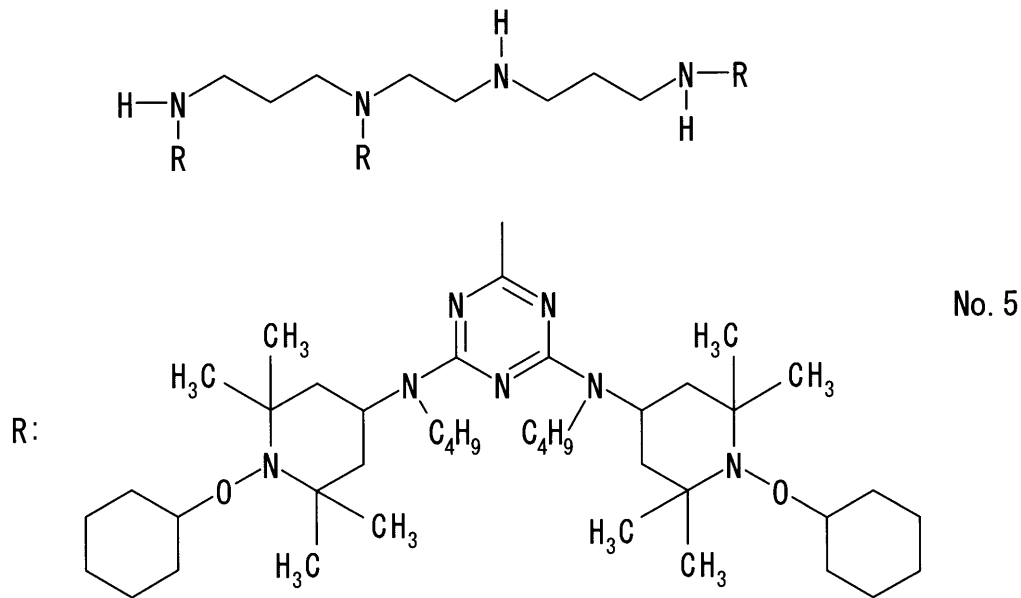
40

【 0 0 3 0 】

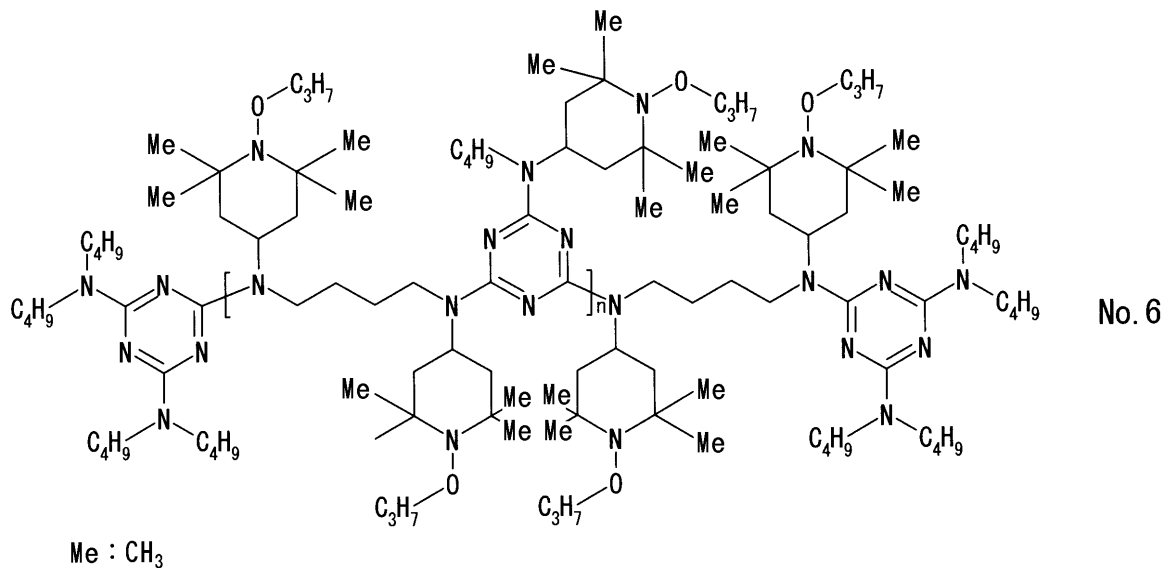


【 0 0 3 1 】

50



【 0 0 3 2 】



【 0 0 3 3 】

上記ヒンダードアミン化合物は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 100 重量部に対して 0.05 ~ 10 重量部用いる事が好ましく、0.1 ~ 5 重量部がより好ましく、0.2 ~ 3 重量部が特に好ましい。0.05 重量部未満では安定化効果が得られず、10 重量部より多く用いると得られる樹脂組成物の透明性を低下させたり増量による安定化効果の向上幅が小さくなりコストのみが高くなるなどの弊害が認められるようになる。

【 0 0 3 4 】

本発明は、上記のエチレン - 酢酸ビニル共重合体に、更に、架橋剤を用いることが好ましく、架橋剤としては過酸化合物などが用いられる。用いられる過酸化合物としては、2,5 - ジメチルヘキサン ; 2,5 - ジハイドロパーオキシド ; 2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) ヘキサン ; 3 - ジ - t - ブチルパーオキシド ; t - ジクミルパーオキシド ; 2,5 - ジメチル - 2,5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン ; 2,5 - ジメチル - 2,5 - ジ (tert - ブチルパーオキシ) ヘキシン ; ジクミルパーオキシド ; t - ブチルクミルパーオキシド ; , ' - ビス (tert - ブチルパーオキシイソプロピル) ベンゼン ; , ' - ビス (tert - ブチルパーオキシ) ジイソプロピルベンゼン ; n - ブチル - 4,4 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ブタン ; 2,2 - ビス (tert - ブチルパーオキシ) ブタン ; 1,1 - ビス (t - ブチルパー

10

20

30

40

50

オキシ)シクロヘキサン; 1, 1 - ビス (t e r t - ブチルパーオキシ) 3 , 3 , 5 - トリメチルシクロヘキサン; t e r t - ブチルパーオキシベンゾエート; ベンゾイルパーオキサイドなどが挙げられる。

【 0 0 3 5 】

一般的に、エチレン - 酢酸ビニル共重合体を用いた封止膜の作製では、モノマーの架橋密度を向上させるために、上記の有機過酸化物などの架橋剤が用いられる。しかしながら、有機過酸化物の使用は、架橋密度を向上させて耐光性などを向上できる一方で、封止膜中に反応残渣と未反応物を残留させることになる。このような残留物は、不安定なため、前記残留物を含む封止膜に紫外線を含む光が照射されたり、長期間に亘り加熱されたりすると、前記残留物は容易に分解し、ラジカルを発生し、一度、ラジカルが発生すると、新たなラジカルの生成が連鎖的に生じ、ポリマーの酸化劣化および共役二重結合の生成による黄変を招く。

10

【 0 0 3 6 】

そこで、本発明の太陽電池用封止膜では、特定構造を持つヒンダードアミン系光安定化剤およびエチレン - 酢酸ビニル共重合体膜において架橋剤として用いられている有機過酸化物の含有量を、最適化することが好ましい。

【 0 0 3 7 】

本発明の太陽電池用封止膜において、前記有機過酸化物の含有量は、前記エチレン - 酢酸ビニル共重合体 1 0 0 質量部に対して、0 . 2 ~ 1 . 8 質量部であるが、好ましくは0 . 2 5 ~ 1 . 7 質量部、より好ましくは0 . 3 ~ 1 . 5 質量部である。これにより、封止膜中に有機過酸化物の反応残渣と未反応物が残留するのを抑制できる。また、有機過酸化物の含有量が0 . 2 質量部未満であると、封止膜を架橋硬化させる時間が必要以上に長くなる恐れがある。

20

【 0 0 3 8 】

本発明の太陽電池用封止膜に用いられる有機過酸化物としては、1 0 0 以上の温度で分解してラジカルを発生するものであれば、どのようなものでも使用することができる。有機過酸化物は、一般に、成膜温度、組成物の調整条件、硬化温度、被着体の耐熱性、貯蔵安定性を考慮して選択される。特に、半減期 1 0 時間の分解温度が 7 0 以上のものが好ましい。

【 0 0 3 9 】

本発明の太陽電池用封止膜は耐候性を向上するため、上記ヒンダードアミン系光安定化剤と紫外線吸収剤を併用することが好ましい。用いられる紫外線吸収剤としては、従来公知のものであれば、特に制限されずに併用することができる。例えば、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、サリチル酸系、シアノアクリレート系などを使用することができる。これらの 1 種を用いてもよいし、2 種以上を組み合わせ使用してもよい。

30

【 0 0 4 0 】

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、例えば、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジ (ヒドロキシメチル) ベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 4 , 4 ' - ジ (2 - ヒドロキシエチル) ベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジメトキシ - 5 , 5 ' - ジ (ヒドロキシメチル) ベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジメトキシ - 5 , 5 ' - ジ (2 - ヒドロキシエチル) ベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジ (ヒドロキシメチル) - 5 , 5 ' - ジメトキシベンゾフェノン、2 , 2 ' - ジヒドロキシ - 3 , 3 ' - ジ (2 - ヒドロキシエチル) - 5 , 5 ' - ジメトキシベンゾフェノン、2 , 2 - ジヒドロキシ - 4 , 4 - ジメトキシベンゾフェノン等が挙げられる。

40

【 0 0 4 1 】

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば、2 - [2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - (ヒドロキシメチル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - [2 ' - ヒドロキシ - 5 ' - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル] - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - [2

50

' - ヒドロキシ - 5 ' - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - メチル - 5 ' - (ヒドロキシメチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - メチル - 5 ' - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - メチル - 5 ' - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - (ヒドロキシメチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - ブチル - 5 ' - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - オクチル - 5 ' - (ヒドロキシメチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - オクチル - 5 ' - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール、2 - { 2 ' - ヒドロキシ - 3 ' - t - オクチル - 5 ' - (3 - ヒドロキシプロピル) フェニル } - 2 H - ベンゾトリアゾール等、あるいは 2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (ヒドロキシメチル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (5 - プロモ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (5 - プロモ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (3 - ヒドロキシプロピル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (4 - ヒドロキシブチル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (5 - クロロ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (4 - ヒドロキシブチル) フェノール }、2 , 2 ' - メチレンビス { 6 - (5 - プロモ - 2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (4 - ヒドロキシブチル) フェノール }、3 , 3 - { 2 , 2 ' - ビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 1 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } } プロパン、2 , 2 - { 2 , 2 ' - ビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 1 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } } ブタン、2 , 2 ' - オキシビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール }、2 , 2 ' - ビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール } スルフィド、2 , 2 ' - ビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール } スルホキシド、2 , 2 ' - ビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール } スルホン、2 , 2 ' - ビス { 6 - (2 H - ベンゾトリアゾリ - 2 - イル) - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェノール } アミン等が挙げられる。

【 0 0 4 2 】

トリアジン系紫外線吸収剤としては、例えば、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヒドロキシメチルフェニル) - 4 , 6 - ジフェニル - s - トリアジン、2 - (2 - ヒドロキシ - 4 - ヒドロキシメチルフェニル) - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - s - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエチル) フェニル } - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル } - 4 , 6 - ジフェニル - s - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - (2 - ヒドロキシエトキシ) フェニル } - 4 , 6 - ビス (2 , 4 - ジメチルフェニル) - s - トリアジン、2 - { 2 - ヒドロキシ - 4 - (3 - ヒ

ドロキシプロピル)フェニル]-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブチル)フェニル]-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブチル)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブトキシ)フェニル]-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(4-ヒドロキシブトキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-エチルヘキシルオキシ)フェニル]-4, 6-(2, 4-ジメチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-{2-(2-エチルヘキシルオキシ)エチル}フェニル]-4, 6-ジフェニル-s-トリアジン、2-(2-ヒドロキシ-4-ヒドロキシメチルフェニル)-4, 6-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエチル)フェニル]-4, 6-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロピル)フェニル]-4, 6-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-s-トリアジン、2-[2-ヒドロキシ-4-(3-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]-4, 6-ビス(2-ヒドロキシ-4-メチルフェニル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス(2, 4-ビス(2-ヒドロキシエチルオキシ)フェニル)-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-4-{2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エチルオキシ}フェニル]-s-トリアジン、2, 4, 6-トリス[2-ヒドロキシ-3-メチル-4-{2-(2-エチルヘキサノイルオキシ)エチルオキシ}フェニル]-s-トリアジン等が挙げられる。

【0043】

サリチル酸系紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレート等が挙げられる。

【0044】

シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、テトラキス(2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレートメチル)メタン等が挙げられる。

【0045】

また、一般式(I)の部分構造を有するヒンダードアミン化合物以外のヒンダードアミン系光安定化剤は、従来公知のものであれば特に制限されずに用いることができる。

【0046】

例えば、本発明で使用するヒンダードアミン系光安定剤と併用可能な低分子量のヒンダードアミン系光安定化剤としては、デカン二酸ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-1(オクチルオキシ)-4-ピペリジニル)エステル、1, 1-ジメチルエチルヒドロパーオキシド及びオクタンの反応生成物(分子量737)70重量%とポリプロピレン30重量%からなるもの;ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)[[3, 5-ビス(1, 1-ジメチルエチル)-4-ヒドロキシフェニル]メチル]ブチルマロネート(分子量685);ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケート及びメチル-1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジルセバケート混合物(分子量509);ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート(分子量481);テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジ

10

20

30

40

50

ル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート (分子量 791) ; テトラキス (1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレート (分子量 847) ; 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレートの混合物 (分子量 900) ; 1, 2, 2, 6, 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレートとトリデシル - 1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボキシレートの混合物 (分子量 900) などが挙げられる。

【0047】

本発明で使用するヒンダードアミン系光安定剤と併用可能な高分子量のヒンダードアミン系光安定化剤としては、ポリ[{ 6 - (1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチル) アミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2, 4 - ジイル } { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ } ヘキサメチレン { (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) イミノ }] (分子量 2, 000 ~ 3, 100) ; コハク酸ジメチルと 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールの重合物 (分子量 3, 100 ~ 4, 000) ; N, N', N'', N''' - テトラキス - (4, 6 - ビス - (ブチル - (N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル) アミノ) - トリアジン - 2 - イル) - 4, 7 - ジアザデカン - 1, 10 - ジアミン (分子量 2, 286) と上記コハク酸ジメチルと 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジンエタノールの重合物の混合物 ; ジブチルアミン・1, 3, 5 - トリアジン・N, N' - 20
ビス (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル - 1, 6 - ヘキサメチレンジアミンと N - (2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) ブチルアミンの重縮合物 (分子量 2, 600 ~ 3, 400) などが挙げられる。上述したヒンダードアミン系光安定化剤は、一種単独で用いられてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。

【0048】

上記の本発明で使用するヒンダードアミン系光安定剤と併用可能なヒンダードアミン系光安定化剤の含有量は、前記エチレン - 酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して、0.1 ~ 2.5 質量部、より好ましくは 0.1 ~ 1.0 質量部とするのがよい。前記含有量が、0.1 質量部以上とすることにより安定化への効果が十分に得られ、2.5 質量部以下とすることによりヒンダードアミン系光安定化剤の過剰な添加による封止膜の黄変を高く 30
防止することができる。

【0049】

本発明の太陽電池用封止膜には、発電素子との接着力向上の目的で、シランカップリング剤をさらに含んでもよい。この目的に使用されるシランカップリング剤としては公知のもの、例えば - クロロプロピルトリメトキシシラン ; ビニルトリクロロシラン ; ビニルトリエトキシシラン ; ビニル - トリス - (- メトキシエトキシ) シラン ; - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン ; - (3, 4 - エトキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン ; - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン ; ビニルトリアセトキシシラン ; - メルカプトプロピルトリメトキシシラン ; - アミノプロピルトリメトキシシラン ; N - (アミノエチル) - アミノプロピルトリメトキシシラン等を 40
挙げることができる。これらのシランカップリング剤は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 100 質量部に対して 5 質量部以下、好ましくは 0.1 ~ 2 質量部で使用される。

【0050】

さらに、本発明の太陽電池用封止膜は、エチレン - 酢酸ビニル共重合体のゲル分率を向上させて耐久性を向上するために、架橋助剤 (官能基としてラジカル重合性基を有する化合物) を含むのが好ましい。この目的に供される架橋助剤としては、公知のものとしてトリアリルシアヌレート ; トリアリルイソシアヌレート等の 3 官能の架橋助剤の他、(メタ) アクリルエステル (例、NK エステル等) の単官能又は 2 官能の架橋助剤等も挙げることができる。これらの架橋助剤は、EVA 100 質量部に対して、一般に 10 質量部以下、好ましくは 0.1 ~ 5 質量部、より好ましくは 0.5 ~ 3.5 質量部で使用される。 50

【 0 0 5 1 】

また、エチレン - 酢酸ビニル共重合体の安定性を向上する目的でヒドロキノン；ヒドロキノンモノメチルエーテル；p - ベンゾキノン；メチルヒドロキノンなどを添加することができ、これらは、エチレン - 酢酸ビニル共重合体 1 0 0 重量部に対して一般に 5 質量部以下で使用される。

【 0 0 5 2 】

本発明では、必要に応じ、さらに、着色剤、老化防止剤、変色防止剤等を添加することができる。着色剤の例としては、金属酸化物、金属粉等の無機顔料、アゾ系、フタロシアン系、アチ系、酸性又は塩基染料系レーキ等の有機顔料がある。老化防止剤としては、アミン系；フェノール系；ビスフェニル系を挙げることができる。

10

【 0 0 5 3 】

本発明の太陽電池用封止膜の厚さは、特に限定されないが、通常は、 $20\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ とすればよい。

【 0 0 5 4 】

本発明の太陽電池用封止膜は、上述した各種成分を含む組成物を、例えば、押出成形、カレンダー成形等により加熱圧延することにより成膜するなど、常法に従い製造することができる。また、前記組成物を溶剤に溶解させ、この溶液を適当な塗布機（コーター）で適当な支持体上に塗布、乾燥して塗膜を形成することによりシート状物を得ることもできる。尚、加熱温度は、一般的に、 $50 \sim 90$ である。

【 0 0 5 5 】

20

本発明によれば、黄変の発生が抑制され、耐光性、耐熱性、および耐候性に優れた太陽電池用封止膜を形成することができる。したがって、このような封止膜を太陽電池に用いることにより、光や熱の影響を受けやすい室外など過酷な環境下に長期間に亘って設置されても、入射光を効率よく太陽電池用セル内に取込むことができ、発電効率に優れた太陽電池を実現することが可能となる。

【 0 0 5 6 】

本発明の太陽電池用封止膜を用いて太陽電池を製造するには、図 1 に示すように表面側透明保護部材 1、表面側封止膜 3 A、太陽電池用セル 4、裏面側封止膜 3 B 及び裏面側保護部材 2 を積層するに当り、表面側封止膜および裏面側封止膜の少なくとも一方に本発明の封止膜を用いて積層し、積層体を常法に従って、真空ラミネータで温度 $120 \sim 150$ 、脱気時間 $2 \sim 15$ 分、プレス圧力 $0.5 \sim 1\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、プレス時間 $8 \sim 45$ 分で加熱加圧圧着すれば良い。

30

【 0 0 5 7 】

この加熱加圧時に、表面側封止膜および裏面側封止膜に含まれるエチレン - 酢酸ビニル共重合体を架橋させることにより、表面側封止膜および裏面側封止膜を介して、表面側透明保護部材、裏面側保護部材、および太陽電池用セルを一体化させて、太陽電池用セルを封止することができる。

【 0 0 5 8 】

前記太陽電池において、本発明の封止膜は、表面側封止膜および裏面側封止膜のうち少なくとも一方に用いられるが、光や熱による劣化に基づく黄変が長期間に亘り高く抑制できることから、表面側封止膜として少なくとも用いられるのが好ましく、より好ましくは表面側封止膜および裏面側封止膜の双方に用いられる。

40

【 0 0 5 9 】

本発明の太陽電池用封止膜と共に使用される表面側透明保護部材は、通常珪酸塩ガラスである。ガラス板厚は、 $0.1 \sim 1.0\ \text{mm}$ が一般的であり、 $0.3 \sim 5\ \text{mm}$ が好ましい。ガラス基板は、一般に、化学的に、或いは熱的に強化させたものである。

【 0 0 6 0 】

本発明の太陽電池用封止膜と共に使用される裏面側保護部材は、一般にプラスチックフィルム（例、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE））であるが、耐熱性を考慮してフッ化ポリエチレンフィルムが好ましい。

50

【 0 0 6 1 】

表面側透明保護部材、裏面側保護部材、および太陽電池用セルなどの前記封止膜以外の部材については、従来公知の太陽電池と同様の構成を有していればよく、特に制限されない。

【実施例】

【 0 0 6 2 】

以下、本発明を実施例により説明する。本発明は、以下の実施例により制限されるものではない。

【 0 0 6 3 】

(実施例 1 - 1 ~ 1 - 7、参考例 1 - 1, 1 - 2 および比較例 1 - 1 ~ 1 - 8)

10

以下の配合の組成物を用いて、80 でカレンダー成形して、EVAフィルムを成膜した。フィルムの厚さは500 μmであった。

エチレン酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含有量 25 質量%)	100 質量部
有機過酸化物 * 1	0.5 質量部
ヒンダードアミン化合物 (表 1 記載)	0.3 質量部
紫外線吸収剤 (表 1 記載)	0.3 質量部
フェノール系酸化防止剤 * 2	0.1 質量部
リン系酸化防止剤 * 3	0.1 質量部
カルシウムステアレート	0.05 質量部

* 1: 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ビス (t - ブチルパーオキシ) ヘキサン

20

* 2: テトラキス (3 - (3, 5 - ジ第三ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピ
オニルオキシメチル) メタン

* 3: トリス (2, 4 - ジ第三ブチルフェニル) ホスファイト

【 0 0 6 4 】

[破断時間による評価]

得られた EVA フィルムをサンシャインウェザオメーター (ブラックパネル温度 63、水スプレーなし) で劣化を促進し、120 時間ごとに破断するまでの時間を測定した。結果を下記表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

【表 1】

	ヒンダードアミン化合物		紫外線吸収剤		破断時間 (時間)
	化合物	質量部	化合物	質量部	
実施例 1-1	No.1	0.1	UVA-1 ^{*4}	0.3	2040
実施例 1-2	No.1	0.3	—	—	2760
実施例 1-3	No.1	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.1	3600
実施例 1-4	No.1	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	4320
実施例 1-5	No.1	0.3	UVA-1 ^{*4}	1.0	4680
実施例 1-6	No.1	0.3	化 11 ^{*5}	0.3	4080
実施例 1-7	No.1	1.0	UVA-1 ^{*4}	0.3	6120
参考例 1-1	No.3	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	3720
参考例 1-2	No.4	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	3840
比較例 1-1	—	—	—	—	1320
比較例 1-2	比較 1 ^{*6}	0.3	—	—	1680
比較例 1-3	比較 1 ^{*6}	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	1920
比較例 1-4	比較 2 ^{*7}	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	2280
比較例 1-5	比較 3 ^{*8}	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	2040
比較例 1-6	No.1	0.01	UVA-1 ^{*4}	0.3	1440
比較例 1-7	No.1	20	UVA-1 ^{*4}	0.3	6720
比較例 1-8	—	—	UVA-1 ^{*4}	0.3	1440

* 4 : トリス (2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - (2 - エチルヘキサノイルオキシ) フェニル - s - トリアジン

* 5 : 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

* 6 : (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート

* 7 : (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート

* 8 : 1 , 6 - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジルアミノ) ヘキサン / 2 , 4 - ジクロロ - 6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン重縮合物

【 0 0 6 6 】

(実施例 2 - 1 ~ 2 - 7、参考例 2 - 1 , 2 - 2 および比較例 2 - 1 ~ 2 - 8)

エチレン酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含有量 2 5 質量 %) をエチレン酢酸ビニル共重合体 (酢酸ビニル含有量 6 質量 %) に変えた以外は実施例 1 - 1 と同様にしてフィルムを得た。ヒンダードアミン化合物と紫外線吸収剤は、下記表 2 記載のものを配合した。

【 0 0 6 7 】

[カルボニルインデックスによる評価]

実施例 2 で得られた EVA フィルム (大きさ 5 0 × 5 0 mm) を、フLOAT ガラス (厚さ 3 mm、大きさ 5 0 × 5 0 mm) の間に挟み込み、1 0 0 の下で、5 分間、脱気後、1 0 k P a で 1 0 分間、プレスすることにより予備成形を行い、次いで、1 6 0 で加熱加圧して、耐候性測定用サンプルを作製した。この耐候性測定サンプルを、サンシャインウェザオメーター (ブラックパネル温度 6 3 、水スプレーなし) で 1 2 0 時間ごとにカルボニルインデックスが 1 . 0 を超えるまでの時間を測定した。

【 0 0 6 8 】

【表 2】

	ヒンダードアミン化合物		紫外線吸収剤		カルボニルインデックス が 1 以上(時間)
	化合物	質量部	化合物	質量部	
実施例 2-1	No.1	0.1	UVA-1 ^{*4}	0.3	1800
実施例 2-2	No.1	0.3	—	—	2400
実施例 2-3	No.1	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.1	2640
実施例 2-4	No.1	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	2880
実施例 2-5	No.1	0.3	UVA-1 ^{*4}	1.0	3240
実施例 2-6	No.1	0.3	化 11 ^{*5}	0.3	2760
実施例 2-7	No.1	1.0	UVA-1 ^{*4}	0.3	3720
参考例 2-1	No.3	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	2640
参考例 2-2	No.4	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	2760
比較例 2-1	—	—	—	—	360
比較例 2-2	比較 1 ^{*6}	0.3	—	—	960
比較例 2-3	比較 1 ^{*6}	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	1200
比較例 2-4	比較 2 ^{*7}	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	1680
比較例 2-5	比較 3 ^{*8}	0.3	UVA-1 ^{*4}	0.3	1920
比較例 2-6	No.1	0.01	UVA-1 ^{*4}	0.3	600
比較例 2-7	No.1	20	UVA-1 ^{*4}	0.3	4080
比較例 2-8	—	—	UVA-1 ^{*4}	0.3	480

* 4 : トリス (2 - ヒドロキシ - 3 - メチル - 4 - (2 - エチルヘキサノイルオキシ) フェニル - s - トリアジン

* 5 : 2 , 4 - ジヒドロキシベンゾフェノン

* 6 : (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジル) セバケート

* 7 : (1 , 2 , 2 , 6 , 6 - ペンタメチル - 4 - ピペリジル) セバケート

* 8 : 1 , 6 - ビス (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ピペリジリアミノ) ヘキサン / 2 , 4 - ジクロロ - 6 - 第三オクチルアミノ - s - トリアジン重縮合物

【 0 0 6 9 】

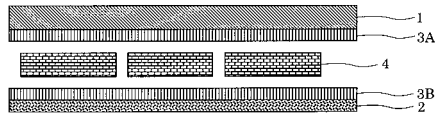
比較例 1 - 7 は、成形は可能であったがフィルム表面に粘稠な噴き出し物があり耐候性測定サンプルの作成時の作業性に問題があった。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 0 】

- 1 表面側透明保護部材
- 2 裏面側保護部材
- 3 A 表面側封止膜
- 3 B 裏面側封止膜
- 4 太陽電池用セル

【図 1】



フロントページの続き

審査官 和田 将彦

- (56)参考文献 特開平06-169099(JP,A)
中国特許出願公開第1699458(CN,A)
特開2010-084128(JP,A)
特開2010-280852(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01L	31/04	-	31/078
H01L	31/0203		
C08K	5/17		
C08L	23/08		
C08L	31/04		
B32B	27/18		
B32B	27/28		