

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5270373号
(P5270373)

(45) 発行日 平成25年8月21日(2013.8.21)

(24) 登録日 平成25年5月17日(2013.5.17)

(51) Int.Cl.

F 1

B 3 2 B 27/30 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

D

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00

D

B 3 2 B 27/20 (2006.01)

B 3 2 B 27/20

Z

B 3 2 B 27/36 (2006.01)

B 3 2 B 27/30

A

B 3 2 B 27/36

請求項の数 12 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2008-551841 (P2008-551841)
 (86) (22) 出願日 平成19年1月25日(2007.1.25)
 (65) 公表番号 特表2009-524537 (P2009-524537A)
 (43) 公表日 平成21年7月2日(2009.7.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2007/050693
 (87) 国際公開番号 W02007/085769
 (87) 国際公開日 平成19年8月2日(2007.8.2)
 審査請求日 平成20年8月22日(2008.8.22)
 (31) 優先権主張番号 0600695
 (32) 優先日 平成18年1月25日(2006.1.25)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 505005522
 アルケマ フランス
 フランス国エフ92700コロンプ、リュ
 ・デスティエンヌ・ドルブ、420
 (74) 代理人 100092277
 弁理士 越場 隆
 (74) 代理人 100155446
 弁理士 越場 洋
 (72) 発明者 ボネ, アントニー
 フランス国 27170 ボーモン ル
 ロジェ リュ デュ モン ロティ 14
 (72) 発明者 デュク, サンドリーヌ
 フランス国 75017 パリ リュ ル
 メルシエ 25

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素重合体をベースにした可撓性フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) ポリエチレンテレフタレート (PET) またはポリエチレンナフタレート (PEN) のシートに結合したポリフッ化ビニリデン (PVDF) ベースのフィルム F1、または、(2) PVDF ベースのフィルム F2 に結合している PET または PEN のシートに結合した PVDF ベースのフィルム F1 を有する多層構造物であって、

上記フィルム F1 および/またはフィルム F2 は、50～70 重量部の少なくとも一種の PVDF と、10～40 重量部の少なくとも一種のポリメチルメタアクリレート (PMMA) と、10～25 重量部の少なくとも一種の無機充填材とを含む (全体で100 重量部) 組成物 A の層を有し、この組成物 A はアクリルエラストマーもコア/シェル粒子も含まず、上記組成物 A の PVDF は 87～93 重量%のビニリデンフルオライド (VDF) と、7～13 重量%のフッ素化されたモノマーとから成り、

PET または PEN のシートと上記フィルム F1 および/またはフィルム F2 との間には接着剤の層が配置され、この接着剤の層は不飽和カルボン酸またはその無水物によって官能化されたポリオレフィンを含まず、また、モノマーとして不飽和酸またはその無水物によって変性されていてもよいアクリル酸、アクリレートおよびアルキルアクリレートを含むホモポリマーまたはコポリマーも含まない、
 ことを特徴とする多層構造物。

【請求項 2】

PET または PEN のシートとは反対側の上記組成物 A の層の次に PVDF のホモポリ

10

20

マーのみから成る組成物Cの層をさらに有する請求項1に記載の多層構造物。

【請求項3】

上記のフッ素化されたモノマーがフッ化ビニル、三フッ化エチレン、クロロトリフルオロエチレン、1,2-ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペルフルオロ(アルキルビニル)エーテル、ペルフルオロ(1,3-ジオキソール)およびペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)の中から選択される請求項1または2に記載の多層構造物。

【請求項4】

上記のペルフルオロ(アルキルビニル)エーテルがペルフルオロ(メチルビニル)エーテル、ペルフルオロ(エチルビニル)エーテルおよびペルフルオロ(プロピルビニル)エーテルの中から選択される請求項3に記載の多層構造物。

10

【請求項5】

上記のPMMAが5～15重量%のC1-C8アルキル(メタ)アクリレートを含む請求項1～4のいずれか一項に記載の多層構造物。

【請求項6】

C1-C8アルキルの(メタ)アクリレートがアクリル酸メチルおよび/またはアクリル酸エチルである請求項5に記載の多層構造物。

【請求項7】

上記接着剤層がウレタン、エポキシまたはポリエステル接着剤である請求項1～6のいずれか一項に記載の多層構造物。

20

【請求項8】

上記無機充填材が金属酸化物、炭酸塩、アルミノ珪酸塩、 BaSO_4 、 ZrSiO_4 、 Fe_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、フンタイト(huntite)、 $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ およびヒドロマグネサイト($3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)である請求項1～7のいずれか一項に記載の多層構造物。

【請求項9】

上記金属酸化物が酸化チタン(TiO_2)、シリカ、石英およびアルミナの中から選択される請求項8に記載の多層構造物。

【請求項10】

上記炭酸塩が炭酸カルシウム、ドロマイト($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)の中から選択される請求項8に記載の多層構造物。

30

【請求項11】

上記アルミノ珪酸塩がモンモリロナイトである請求項8に記載の多層構造物。

【請求項12】

上記無機充填材がカーボンブラックまたはカーボンナノチューブの中から選択される電気伝導性充填材である請求項1～7のいずれか一項に記載の多層構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材を保護するためのPVDFベースのフィルムと、このフィルムで被覆された基材とに関するものである。

40

本発明はさらに、PETまたはPENのシートとPVDFベースのフィルムとを組合せた多層構造物に関するものである。

本発明はさらに、上記のPVDFベースのフィルムまたは多層フィルムの光電池モジュールの保護での使用に関するものである。

【背景技術】

【0002】

PVDF(ポリ弗化ビニリデン)は放射線および化学薬品に対する非常に優れた耐候性、耐薬品性を有するので、物品および材料の保護に利用されているポリマーである。さらに、このポリマーの光沢のある外観およびグラフィティ耐久性も知られている。従って、

50

種々の物体の被覆に P V D F フィルムは利用されている。

【 0 0 0 3 】

しかし、P V D F のフィルムには被保護基材に対する優れた接着性が要求され、また、厳しい気象状況に曝される外部での使用や高温で実行される成形プロセスに耐えるだけの非常に優れた耐熱性を有していることが要求される。さらに、P V D F のフィルムにはフィルムを物体上に取付けたとき、あるいは、フィルムを付けた物体を成形、例えばプレス成形したときに加わる機械的応力に耐えるだけの優れた柔軟性と高い破断強度が要求される。こうした用途に適用できるテスト方法はオープン中で劣化させたフィルムの引裂強度を調べ、亀裂が簡単に拡大するか否かを調べる方法である。

【 0 0 0 4 】

下記文献には P V D F のホモポリマーまたはコポリマーをベースにした 2 層または 3 層から成るフィルムが記載されている。

【特許文献 1】欧州特許第 EP 1 382 640 号公報

【 0 0 0 5 】

P V D F コポリマーは 0 ~ 5 0 % のコモノマーを含むが、実施例では P V D F のホモポリマーを使用している。

下記文献にも P V D F のホモポリマーまたはコポリマーをベースにした 2 層または 3 層から成るフィルムが記載されている。

【特許文献 2】欧州特許第 EP 1 566 408 号公報

【 0 0 0 6 】

P V D F のコポリマーは 0 ~ 5 0 %、好ましくは 0 ~ 2 5 %、さらに好ましくは 0 ~ 1 5 % のコモノマーを含むが、このフィルムは充填材を含まない。

下記文献には P V D F / P E T フィルムで保護された光起電力電池が記載されている。

【特許文献 3】欧州特許第 EP 172 864 号公報

【 0 0 0 7 】

P V D F と P E T との間には接着剤の層はない。

下記文献には、フルオロポリマとアクリル重合体をベースにした多層フィルムが記載されている。

【特許文献 4】国際特許公開第 WO 2005/081859 号公報

【 0 0 0 8 】

下記文献には P E N 層、接着剤層、フルオロポリマ (P C T F E、P V D F、その他) の層をこの順番で有する多層構造物が記載されている。

【特許文献 5】米国特許第 US 6 555 190 号明細書

【 0 0 0 9 】

接着剤の層は不飽和カルボン酸または無水物によって官能化されたポリオレフィンか、モノマーとして、不飽和酸または無水物によって編成されていてもよいアクリル酸、アクリレートおよびアルキルアクリレートから成るホモポリマーまたはコポリマーである。

【 0 0 1 0 】

下記文献には 135 以上の融点を有する層と、融点が 135 以下である層とから成る 2 層のフルオロポリマ層から成るフィルムで保護された光電池モジュールが記載されている。

【特許文献 6】米国特許公開第 US 2005/0268961 号明細書

【 0 0 1 1 】

下記文献にはポリビニリデン (TEDLAR) フィルムで保護された光電池モジュールが記載されている。

【特許文献 7】米国特許公開第 US 2005/0172997 号明細書

【特許文献 8】米国特許第 US 6 369 316 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明者は、優れた柔軟性を有し且つ高い破断強度を有する、所定用途に使用可能な P

10

20

30

40

50

V D F ベースのフィルムを開発した。

本発明者はさらに、P E TまたはP E NのシートとP V D F ベースのフィルムとを組み合わせた多層構造物を開発した。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の対象は、請求項1に記載のP V D F ベースのフィルムを使用した多層構造物にある。

本発明の他の対象は、上記多層構造物の使用と、上記P V D F ベースのフィルムの製造方法にある。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0014】

「P V D F」という用語はビニリデンフルオリド(VDFまたは $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$)のホモポリマーおよび好ましくは少なくとも50重量%のVDFと、VDFと共重合可能な少なくとも一種の他のフルオロモノマーを含むVDFのコポリマーを意味する。このP V D F ポリマーは少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも75重量%、さらに好ましくは少なくとも85重量%のVDFを含むのが好ましい。

【0015】

フィルムの柔軟性を増やすために、フィルムの層の任意の一つの層で、80~95重量%、好ましくは87~93重量%のVDFに対して5~20重量%、好ましくは7~13重量%の少なくとも一種のフッ素化されたモノマーを含むP V D F 使用することができる(以下、このタイプのP V D F を「可撓性P V D F」という)。組成物AおよびBには可撓性のP V D F を使用するのが好ましい。

20

【0016】

VDFと共重合可能なフッ素化されたモノマーは以下の中から選択できる: フッ化ビニル、三フッ化エチレン(VF3)、クロロトリフルオロエチレン(CTFE)、1,2-ジフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン(TFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、ペルフルオロ(アルキルビニル)エーテル、例えばペルフルオロ(メチルビニル)エーテル(PMVE)、ペルフルオロ(エチルビニル)エーテル(PEVE)およびペルフルオロ(プロピルビニル)エーテル(PPVE)、ペルフルオロ(1,3-ジオキソール)およびペルフルオロ(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール)(PDD)。

30

【0017】

フッ素化されたモノマーはクロロトリフルオロエチレン(CTFE)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、三フッ化エチレン、VF3およびテトラフルオロエチレン(TFE)の中から選択するのが好ましい。モノマーはHFPであるのが有利である。すなわち、HFPはVDFと良く共重合し、優れた熱機械特性を耐える。コポリマーはVDFとHFPとだけから成るのが好ましい。

【0018】

P V D F は100Pa.s~2000Pa.sの粘度を有するのが好ましい(粘度は230 で毛管レオメータで100s-1の剪断速度で測定する)。このタイプのP V D F は押出成形に適している。P V D F は300Pa.s~1200Pa.sの粘度(230 で100s-1の剪断速度で毛管レオメータを使用して測定した粘度)を有するのが好ましい。

40

【0019】

「P M M A」という用語はメタクリル酸メチル(MMA)のホモポリマーと、少なくとも50重量%のMMAとMMAと共重合可能な少なくとも一種の他のモノマーとのコポリマーを示す。MMAと共重合可能なモノマーの例としてはアルキル(メタ)アクリレート、アクリロニトリル、ブタジエン、スチレンおよびイソプレンを挙げることができる。アルキル(メタ)アクリレートの例は下記文献に記載されている。

【非特許文献1】KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版、vol. 1, p. 292-293, vol. 16, p. 475-478

【0020】

50

P M M A は0 ~ 20重量%、好ましくは5 ~ 15重量%のC1-C8アルキル(メタ)アクリレート、好ましくはアクリル酸メチルおよび/またはアクリル酸エチルを含むのが好ましい。P M M Aと官能化できる(すなわち、例えば酸、酸クロリド、アルコールまたは無水物官能基を含むことができる)。これらの官能基はグラフトまたは共重合によって導入できる。官能基はアクリル酸のコモノマーによる酸官能基であるのが有利である。互いに隣接する2つのアクリル酸官能基から水を取っては無水物を形成することもできる。官能基比率は官能基を含んでいてもよいP M M Aの0 ~ 15重量%にすることができる。

【0021】

P M M Aは少なくとも一種のアクリルエラストマーを含むことができるが、アクリルエラストマーはフィルムを白化させるので、アクリルエラストマーを含むP M M Aの使用は避けるのが好ましい。「耐衝撃性」P M M AとよばれるP M M Aのグレートが市販されている。これは多層粒子の形をしたアクリルエラストマーを含む。すなわち、販売時にアクリルエラストマーがP M M A中に存在する(換言すれば、樹脂の製造プロセス時に導入される)が、フィルム製造時に加えることもできる。アクリルエラストマーの配比率は70 ~ 100重量部のP M M Aに対して0 ~ 30重量部である(全体で100重量部)。アクリルエラストマーとして多層粒子(コア-シェル粒子ともよばれる)を使用することもでき、これは少なくとも一種のエラストマー(または柔質)層、すなわち、ガラス遷移温度(Tg)が-5

以下のポリマーから成る層と、25以上のTgを有するポリマーから成る少なくとも一種のリジッド(または硬質)な層とを有する。粒子の寸法は1マイクロメートル以下、好ましくは一般に50 ~ 300ナノメートルである。コアシェルタイプの多層粒子の例は下記文献に記載されている:

【特許文献9】欧州特許第EP 1 061 100-A号公報

【特許文献10】米国特許公開第US 2004/0030046 A1号明細書

【特許文献11】フランス特許第FR-A-2 446 296号公報

【特許文献12】米国特許公開第US 2005/0124761 A1号明細書

【0022】

柔質エラストマーの相を少なくとも80重量%有する粒子が好ましい。アクリルエラストマーはPMMAの引張強度を改善し(衝撃改質剤)、PMMAの柔軟性を促進する役目をする。

PMMAのMVI(溶融容積指数)は2 ~ 15cm³/10分(230、3.8kgの荷重下に測定)にすることができる。

【0023】

接着剤層はフィルムを基材に接着することができるもので、フィルムを基材に接着できる任意タイプの接着剤を使用することができる。接着剤層としてはウレタン(PU)、エポキシ、アクリルまたはポリエステル、熱可塑性または熱硬化性の接着剤を使用できる。PUの接着剤を使用するのが有利である。

【0024】

UV吸収剤は例えば下記文献に記載の添加剤にすることができる。

【特許文献13】米国特許第US 5 256 472号明細書

【0025】

ベンゾトリアゾール、ベンゾフェノン、ベンジリデンマロネートまたはキナゾリンタイプの化合物を使用するのが有利である。例としてはCiba Specialty Chemicalsから市販のTINUVIN(登録商標)213またはTINUVIN(登録商標)109があり、TINUVIN(登録商標)234を使用するのが好ましい。

【0026】

分散剤は無機充填材を分散させるのを助ける役目をするもので、ポリアルキレングリコール(すなわちアルキレンオキシド(例えばエチレンオキシドまたはプロピレンオキシド)単位を含むポリマー)にするのが好ましい。好ましくはポリ(オキシエチレン)グリコール(一般にポリエチレングリコール(PEG)とよばれる)が好ましい。このポリアルキレングリコールの数平均分子量は1000 ~ 10000 g/モルであるのが好ましい。ポリアルキレングリコールは無機充填材粒子を被覆して、粒子とP V D Fとが直接接触するのを阻

止する。

【 0 0 2 7 】

PEGの例は下記文献に記載されている。

【特許文献 1 4】米国特許第US 5 587 429号明細書

【特許文献 1 5】米国特許第US 5 015 693号明細書

【 0 0 2 8 】

例としては下記のことを挙げるができる：式： $H(OCH_2CH_2)_nOH$ のポリエチレングリコール（ここで、 n は70～80の間で76に近い整数）、式： $H(OCH_2CH_2)_d[OCH(CH_3)CH_2]_e(OCH_2CH_2)_fOH$ の製品（ここで、 d 、 e および f は、 $d+f$ が100～110で、108に近い整数、 e が30～40の間で35に近い整数）、カーボワックス（CARBOWAX、登録商標）3350（数平均分子量＝約3500グラム/モル）、カーボワックス（CARBOWAX、登録商標）8000（数平均分子量＝約8000グラム/モル）、Clariant社から市販のポリグリコール（POLYGLYCOL、登録商標）8000（数平均分子量＝7000～9000グラム/モル）。

10

【 0 0 2 9 】

無機充填材は金属酸化物、例えば酸化チタン（ TiO_2 ）、シリカ、石英、アルミナ、炭酸エステル、例えば炭酸カルシウム、タルク、マイカ、ドロマイト（ $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ）、モンモリロナイト（アルミノ珪酸塩）、 $BaSO_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 Fe_3O_4 にすることができる。

無機充填材はUV/可視領域で乳白色化剤の役目をする。充填材の保護作用はUV吸収剤の保護作用を補うものである。両者の違いは、UV吸収剤が有機分子であるのに対して、乳白色化剤としての無機充填材はより長時間保護作用を保持する（劣化がない）ことである。この見地から最も好ましいのは TiO_2 充填剤の添加である。

20

【 0 0 3 0 】

無機充填材にはさらに他の機能もある。例えば酸化アンチモン Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、フンタイト（huntite）（ $3MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ）、ヒドロマグネサイト（hydromagnesite）（ $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ）は難燃剤の役目もする。さらに電気伝導性の充填剤、例えばカーボンブラックまたはカーボンナノチューブでもよい。

【 0 0 3 1 】

充填材は一般に0.05マイクロメートル～1mmの寸法を有する。組成物AまたはC中の無機充填材の含有量は0.1～30重量部（合計で100重量部）であるのが好ましい。この含有量は10～25重量部、好ましくは10～20重量部の間で変えることができる。乳白色化剤（および難燃化剤）としての効果を良くするためには無機充填材の含有量を少なくとも10重量部にするのが好ましい。充填剤を含む層の機械特性（従って、全フィルムの機械特性）を低下させないために無機充填材の含有量は25重量部を超えない、好ましくは20重量部を超えないのが好ましい。

30

【 0 0 3 2 】

P V D F ベースのフィルムは複数の形にすることができる。

第1の形

第1の形のP V D F ベースのフィルムは、50～100重量部の少なくとも一種のP V D F と、0～50重量部の少なくとも一種のPMMAと、0～30重量部の少なくとも一種の無機充填材と、0～3重量部の少なくとも一種の分散剤とから成る（全体で100重量部）（組成物A）。接着剤層を介して基材に接着する接着フィルムは例えば接着性ポリウレタン（PU）の層にすることができる。この場合の多層構造物は下記の層構成を有する：

40

基材 / 接着剤層 / 組成物Aの層

最良の形態

組成物Aは50～70重量部の少なくとも一種のP V D F と、10～40重量部の少なくとも一種のPMMAと、10～25重量部の少なくとも一種の無機充填材（好ましくは TiO_2 ）から成る（全体で100重量部）。例：60重量%の可撓性P V D F + 15%の TiO_2 + 25%のPMMA（実施例1参照）。組成物AのP V D F は可撓性P V D F であるのが好ましい。

【 0 0 3 3 】

第2の形

50

第2の形で、P V D F ベースのフィルムは5~40重量部の少なくとも一種のP V D F と、60~95重量部の少なくとも一種のPMMAと、0~5重量部の少なくとも一種のUV吸収剤（全体で100重量部）とから成る組成物Aの層と組成物Bの層とを有する。基材上の接着剤フィルムは組成物Bにするか、基材と組成物Bの層との間に配置された接着剤の層にする。従って、下記構成の多層構造物になる：

基材 / 接着剤層（任意層） / 組成物Bの層 / 組成物Aの層

組成物BのP V D F は可撓性P V D F であるのが好ましい。組成物Bはアクリルエラストマーもコア / シェル粒子も含まないのが好ましい。

【0034】

第3の形

第3の形では、P V D F ベースのフィルムは、80~100重量部の少なくとも一種のP V D F と、0~20重量部の少なくとも一種のPMMAと、0~30重量部の少なくとも一種の無機充填材と、0~3重量部の少なくとも一種の分散剤とから成る（全体で100重量部）組成物Cの層と、組成物Aの層とを有する。接着フィルムは接着剤層を介して基材に接着する。従って、以下の構成の多層構造物になる。

基材 / 接着剤層 / 組成物Aの層 / 組成物Cの層

最良の形態

組成物CはポリマーとしてP V D F のみを含む。組成物Aは50~70重量部の少なくとも一種のP V D F と、10~40重量部の少なくとも一種のPMMAと、10~25重量部の少なくとも一種の無機充填材（好ましくは TiO_2 ）とから成る（全体で100重量部）。例：[60%可撓性P V D F + 15% TiO_2 + 25% PMMA] / P V D F のホモポリマー（実施例3参照）。

組成物CのP V D F はP V D F のホモポリマーであるのが好ましい。組成物AのP V D F は可撓性P V D F であるのが好ましい。

【0035】

第4の形

第4の形では、P V D F ベースのフィルムは組成物Cの層、組成物Aの層および組成物Bの層を有する。基材に接着する接着フィルムは組成物Bを用いるか、接着剤層を用いる。従って、以下の構成の多層構造物になる：

基材 / 接着剤層（任意層） / 組成物Bの層 / 組成物Aの層 / 組成物Cの層

最良の形態

組成物CはポリマーとしてP V D F のみを含む。組成物Bは5~40重量部の少なくとも一種のP V D F と、60~95重量部の少なくとも一種のPMMAと、0~5重量部の少なくとも一種のUV吸収剤とから成る（全体で100重量部）。組成物Aは50~70重量部の少なくとも一種のP V D F と、10~40重量部の少なくとも一種のPMMAと、10~25重量部の少なくとも一種の無機充填材（好ましくは TiO_2 ）とから成る（全体で100重量部）。組成物CのP V D F はP V D F のホモポリマーであるのが好ましい。組成物Aおよび / または組成物BのP V D F は可撓性P V D F であるのが好ましい。

【0036】

第3および第4の形では組成物Aの層と対向する組成物Cの層が「最も外側」の層になる。全ての形で、組成物Aおよび / または組成物Bはアクリルエラストマーもコア / シェル粒子も含まないのが好ましい。すなわち、そうすることによってフィルムが大きな変形、例えばフィルム製造時にフィルムを基材上に配置する時（例えば、フィルムで保護された金属フォイルをプレス成形する時）にフィルムが受ける大きな変形で白化するのを防止することができる。

【0037】

従って、基材を保護するP V D F ベースのフィルムは基材側から下記の順番の層を有する：組成物Bの層（任意層）、組成物Aの層、組成物Cの層（任意層）、接着剤層を介して基材に接着した接着フィルム（組成物Bの層が存在する場合には接着剤層は任意層である）。

【0038】

10

20

30

40

50

本発明の各形では、組成物 A の層の厚さは 5 ~ 50 マイクロメートル、好ましくは 5 ~ 15 マイクロメートルであるのが好ましい。組成物 B の層の厚さは 5 ~ 45 マイクロメートル、好ましくは 5 ~ 15 マイクロメートルであるのが好ましい。組成物 C の層の厚さは 2 ~ 30 マイクロメートル、好ましくは 2 ~ 15 マイクロメートルであるのが好ましい。

【 0 0 3 9 】

P V D F ベースのフィルムの製造

P V D F ベースのフィルムは共押出し法で作るのが好ましいが、溶剤を用いた加工法や、被覆法を使用した他の方法を使用することもできる。P V D F ベースのフィルムは共押出し - フィルムブロー成形法で作ることもできる。この方法は基本的に下から上へ向かって環状ダイから熱可塑性ポリマーを押し出し、それと同時に、押出物を通常ロールから成る引張り装置を用いて縦方向に延伸し、ダイ、延伸装置およびチューブ壁の間に閉じ込められた一定量の空気で膨張させる。膨張したチューブ（「バブル」ともよばれる）は一般にダイ出口で空気吹込みリングによって冷却される。バブルを平らにし、チューブの形のままにするか、スリットして 2 枚のフィルムにする。下記文献では半結晶流体のポリマーと熱可塑性樹脂との 2 枚のフィルム（すなわち互いに相溶性がないもの）を共押出しし、バブルを冷却し、平らにした後に、従来手段によって 2 枚の別々のフィルムに分離し、各々別々のフィルムとして回収する方法が記載されている。

【特許文献 1 6】欧州特許第 EP 0278804 - A1 号公報

【 0 0 4 0 】

この特許の唯一の実施例ではバブルは 60 マイクロメートルのポリエチレン（PE）のフィルムと、25 マイクロメートルの P V D F のフィルムとを共押出したものから成る。明細書には PE フィルムの厚さは半結晶性ポリマーフィルムの厚さの 1 ~ 5 倍でなければならないと記載されている。2 枚以上のフィルムを共押出しできることも記載されているが、各フィルムの種類に関する記載はない。下記文献にも相溶性のないポリマー（好ましくは PE、耐衝撃性ポリスチレンまたは可塑化された PVC、さらに好ましくは低密度 PE）を用いてフッ素化フィルムを作る方法が記載されている。

【特許文献 1 7】国際特許出願第 W003 / 039840 号公報

【 0 0 4 1 】

共押出し - ブローフィルム成形方法で P V D F ベースのフィルムを作る方法は下記（a）~（c）：

- (a) P V D F ベースのフィルムの各層（組成物 A、B、C）、
- (b) 組成物 C の相または組成物 A の層に隣接したポリオレフィンの層 L1
- (c) (a) および (b) で押出された層の組合せに隣接し、(b) の層とは反対側にある、任意層のポリオレフィンの他の層 L2

を共押出成形し、共押出物を冷却した後に、ポリオレフィン層から P V D F ベースのフィルムを分離して回収する。

(b) で使用するポリオレフィン（「ライナー」ともよばれる）は (c) で使用するものと同じでも異なってもよい。

【 0 0 4 2 】

フィルムの使用

以下、本発明の P V D F ベースフィルムの使用法をより詳細に説明する。

光電池モジュールの保護膜としての用途

光電池モジュールの背面は P V D F ベースのフィルムで保護することができる。光電池モジュールは光エネルギーを電流に転換するもので、一般に光電池モジュールは互いに電気接続手段を介して直列に接続された光起電池群（cellules photovoltaïques）から成る。光起電池は一般にシリコン溶融時に硼素を p-ドーピングし、照射表面上にリンを n-ドーピングした多結晶シリコンをベースにして製作されたモノラルジャンクションである。光電池は薄く積層体中に配置される。積層体は E V A（エチレン/酢酸ビニールコポリマー）から成り、光起電力電池を被覆してシリコンを酸化反応および水分から保護する。積層体は支持体となるガラス板に片側が並べられ、反対側はフィルムで保護される。従って、光電池

モジュールは老化（UV、塩水、その他）、照射、水分または水蒸気から保護される。

【0043】

一般に、光電池モジュールはアカソル（AKASOL、登録商標）またはイコソーラ（ICOSOLAR、登録商標）の名称で市販の多層構造物によって保護される。この多層構造物はテドラル（TEDLAR、登録商標）（ポリ弗化ビニール、PVF）のフィルムと、PET（ポリエチレンテレフタレート）シートとを組合せたものである。本発明者は上記テドラル（TEDLAR、登録商標）のフィルムの代わりに上記で定義したPVDFベースのフィルムを有利に使用できるということを確認した。すなわち、PVDFの方がPVFよりも機械強度に優れ、融点が高い（耐熱性が高い）という利点がある。

【0044】

従って、本発明の多層構造物は上記定義の少なくとも一種のPVDFベースのフィルムに接着したPETシートを含み、以下の（1）または（2）の形をしている：

（1）PVDFベースのフィルムF1/PETシートの形、

（2）PVDFベースのフィルムF1/PETシート/PVDFベースのフィルムF2の形

【0045】

この第2の形の2つのフィルムF1およびF2は上記定義のものであり、両者は互いに同一でも異なってもよい。すなわち、両者は本発明の上記4つの形の一つで独立している。これら2つのフィルムF1またはF2の各々は組成物Bの層を介して、または、一つの接着剤層を介してPETシートに接着している。

【0046】

本発明の多層構造物は下記の（1）または（2）：

（1）PETまたはPENのシートに結合されたPVDFベースのフィルムF1、または、

（2）それ自体はPVDFベースのフィルムF2に接合されているPETまたはPENに結合されたPVDFベースのフィルムF1

を有し、フィルムF1および/またはF2は（PETまたはPENのシート側から順番に）以下の層：

（3）5～40重量部の少なくとも一種のPVDFと、60～95重量部の少なくとも一種のPMAと、0～5重量部の少なくとも一種のUV吸収剤とを含む（全体で100重量部）組成物Bの層（任意層）、

（4）50～100重量部の少なくとも一種のPVDFと、0～50重量部の少なくとも一種のPMAと、0～30重量部の少なくとも一種の無機充填材と、0～3重量部の少なくとも一種の分散剤とを含む（全体で100重量部）組成物Aの層、

（5）80～100重量部の少なくとも一種のPVDFと、0～20重量部の少なくとも一種のPMAと、0～30重量部の少なくとも一種の無機充填材と、0～3重量部の少なくとも一種の分散剤とを含む（全体で100重量部）組成物Cの層（任意層）

を有し、

（6）PETまたはPENのシートとフィルムF1および/またはF2との間には接着剤の層が配置され、

（7）組成物Bが存在する場合にはこの接着剤の層は無くてもよい（任意である）。

【0047】

接着剤の層は、不飽和カルボン酸または酸無水物によって官能化されたポリオレフィン、または、不飽和酸または酸無水物によって変性されていてもよいアクリル酸、アクリレートおよびアルキルアクリレートをモノマーとして含むホモポリマーまたはコポリマーは含まないのが好ましい。また、組成物Aおよび/または組成物Bもアクリルエラストマーやコア/シェル粒子を含まないのが好ましい。

【0048】

従って、多層構造物は以下の層を以下の順番で有する：

組成物C（任意層）/組成物A/組成物B（任意層）/接着剤層/PET、または、

10

20

30

40

50

組成物 C (任意層) / 組成物 A / 組成物 B (任意層) / 接着剤層 / P E T / 接着剤層 / 組成物 B (任意層) / 組成物 A / 組成物 C (任意層)

組成物 B の層が存在する場合には、接着剤の層は任意である。接着剤の層を使用する場合には P U の接着剤を使用するのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

本発明の多層構造物は各要素 (すなわち P E T シート、P V D F ベースのフィルム、その他) を高温で圧縮成形して製造できる。また、ラミネーション技術を使用することもできる。この場合には P V D F ベースのフィルム (ロール状に巻き取ったもの) の層に P E T のシートをラミネートし、必要に応じてその上に接着剤を塗布する。アカソル (A K A S O L、登録商標) またはイコソーラ (I C O S O L A R、登録商標) タイプの構造を光電池モジュール上へ被覆する真空ラミネーション法の例は下記文献に記載されている。

【特許文献 1 8】米国特許第 US 5 593 532 号明細書

【 0 0 5 0 】

本発明の多層構造物はこの方法に適用できる。一般に、予め作っておいた P V D F ベースのフィルムを P E T シートと結合することによって本発明の多層構造物を形成する。共押出を必要とする熱可塑性タイプの接着剤よりも、液体状態で塗布する熱硬化性タイプの接着剤を使用するのが好ましい理由はこのためである。また、不飽和カルボン酸または酸無水物によって官能化されたポリオレフィンから成る接着剤の層や、モノマーとして不飽和酸または酸無水物によって変性されていてもよいアクリル酸、アクリレートおよびアルキルアクリレートを含むホモポリマーおよびコポリマーを除く理由もこのためである。

【 0 0 5 1 】

P E T の代わりに P E T より高い T g を有する P E N (ポリエチレンナフタレート) を使用することもできる。P E N は紫外線抵抗性に優れているが、P E N フィルムは脆く (壊れ易く)、湿気に対するバリアー性がない。

【 0 0 5 2 】

[図 1] および [図 2] は保護された光電池モジュール 2 の例の概念図である。[図 1] の 3 は P V D F ベースのフィルムか、P E T または P E N のシートを 1 枚または 2 枚の P V D F ベースのフィルムと組み合わせた多層構造物である。

【 0 0 5 3 】

本発明はさらに、P V D F ベースのフィルムまたは多層構造物によって保護された光電池のモジュールに関するものでもある。

P V D F ベースのフィルムの場合には以下の構成になる: (光電池モジュール) / 接着剤の層 / 組成物 B (任意層) / 組成物 A / 組成物 C (任意層)。層組成物 B の層が存在する場合には接着剤の層は任意である。

【 0 0 5 4 】

多層構造物の場合には以下の構成になる: (光電池モジュール) / 組成物 C (任意層) / 組成物 A / 組成物 B / 接着剤の層 / P E T、または、(光電池モジュール) / 組成物 C / 組成物 A / 組成物 B / 接着剤の層 / P E T / 接着剤の層 / 組成物 B / 組成物 A / 組成物 C (任意層)。

組成物 B の層が存在する場合、接着剤の層は任意である。

【 0 0 5 5 】

しかし、本発明は [図 2] に示した光電池モジュールに限定されるものではない。光電池のモジュールの他の例は下記文献に記載されている。

【特許文献 1 8】フランス特許第 FR 2 863 775 A1 号公報 (特に図 1 を参照)、

【特許文献 1 9】米国特許第 6 369 316 B1 号明細書

【特許文献 2 0】米国特許公開第 2004/0229394 A1 号明細書

【特許文献 2 1】米国特許公開第 2005/0172997 A1 号明細書

【特許文献 2 2】米国特許公開第 US 2005/0268961 A1 号明細書

【 0 0 5 6 】

可撓性基材の保護フィルムとしての用途

P V D F ベースのフィルムは、可撓性基材、例えば織られたまたは不織布のテクニカル織物 (textile technique) の保護にも用いることができる。テクニカル織物としては P V C、ポリエステル、ポリアミド、ガラス繊維、ガラスマット、アラミドまたはケブラー、その他で作られた多層構造物を挙げることができる。P V C ターポリンは例えば可撓性のある P V C の基材で構成できる。本発明のフィルムは例えばラミネーション法またはコーティングを使用してテクニカル織物上に積層できる。

本発明は、P V D F ベースのフィルムによって保護されたテクニカル織物にも関するものである。このテクニカル織物は以下の層構成を有する：(テクニカル織物) / 接着剤の層 / 組成物 B / 組成物 A / 組成物 C (任意層)。組成物 B の層が存在する場合、接着剤の層はなくてもよい。

【0057】

金属シートの保護被覆としての用途

本発明の P V D F ベースのフィルムは金属、例えば鋼、銅またはアルミニウムの基材と共ラミネートすることができる。金属シートの基材は鋼シートであるのが好ましい。鋼にはメッキをし、プライマーを塗布することもできる。鋼は鋼は電流を流されて例えば Zinc rox で処理するか、アクリル/ビニルプライマー B1236、エポキシプライマー B710 またはポリエステルメラミンプライマー CN4118 で被覆することができる。P V D F ベースのフィルムは十分に可撓性であるので、鋼/フィルム組立体をその後大きく変形、例えば鋼/フィルム組立体を深絞り加工することができる。

【0058】

[図3] は P V D F ベースのフィルム (10) で保護された鋼部材 10 の例を示す図で、この鋼部材 10 は P V D F ベースのフィルムを共ラミネートした金属シートを深絞りして得られる金属 (例えば鋼) のコップ (godet) を表している。

従って、本発明は P V D F ベースのフィルムで保護された金属基材に関するものである。この金属基材は以下の層構成を有する：(金属) / プライマー (任意層) / 接着剤の層 / 組成物 B / 組成物 A / 組成物 C (任意層)。組成物 B の層が存在する場合、接着剤の層はなくてもよい。

【実施例】

【0059】

使用した材料P V D F - 1 :

V D F R / H F P コポリマー (H F P は 10 重量%) (M V I は $1.1\text{cm}^3/10\text{分}$ (230 / 5kg)、230 / 100s-1 での粘度は 2500mPa.s、融点は約 145、顆粒の形をしている)

アルツグラス (ALTUGLAS、登録商標) BS8 :

Altuglas International 社 (以前は Atoglas 社) の P M M A (以前は オログラス (OROGLAS) BS 580 の名称で市販) (コモノマーとしてのアクリル酸メチルを 6 重量% 含む) (M V I は $4.5\text{cm}^3/10\text{分}$ (230 / 3.8kg)、ビーズの形をしている。この P M M A は衝撃改質剤もアクリルエラストマーも含んでいない。

P V D F - 2 :

顆粒形の P V D F ホモポリマー (M V I は $1.1\text{cm}^3/10\text{分}$ (230 / 5kg))。

P V D F - 3 :

顆粒状の V D F / H F P コポリマー (H F P は 17 重量%) (M V I は $10\text{cm}^3/10\text{分}$ (230 / 5kg)、230 / 100s-1 での粘度は 900mPa.s)

デスモデュール (DESMODUR、登録商標) N-100 :

CAS 番号 28182-81-2 の脂肪族イソシアネート (ラネックス (Lanxess) 社から市販)

フルオレッド (FLUORAD、登録商標) FC-430 :

3 M 社から市販のフッ素化界面活性剤

トーン (TONE、登録商標) 201:

ユニオン・カーバイド社から市販のポリ (カプロラクトン) ジオール (分子量は約 830グ

10

20

30

40

50

ラム/モル)。

【0060】

実施例1(本発明の第1の形)

[60%の可撓性P V D F + 15%のT i O₂ + 25%のP M M A]_{共層} / P U接着剤層 / P E T
60重量%のP V D F -1と、15重量%のT i O₂ (記号R960)と、25重量%のALTUGLAS BS 580とから成る単層のフィルム(厚さ:15マイクロメートル、幅:2000mm)をフィルム押出機を使用して245 の温度でフィルムの形に押出した。

100重量部のTONE 201と、キシレン中に1%の0.5重量部のD B T L (ジブチルter - ジラウレート)と、60重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテル酢酸塩と、0.6重量部の10%FC-430(フッ素化界面活性剤)と、74重量部のDESMODUR N-100とを反応させて得たウレタン系接着剤を予め塗布したポリエステル(PET)基材を120 のオープン中を5分間通過させた。

この単層のフィルムを130 でポリエステル基材上にラミネートした(従って、P E T / P U接着剤 / 多層フィルムの構造を有する)。得られた接着強度は40N/cm以上である。95 のオープン中に8時間置いた後も接着力は維持され、フッ素化フィルムの所にクラックを発生させずに多層構造物は容易に曲げることができた。

【0061】

実施例2(本発明の第3の形)

[P V D F ホモポリマー]_{層C} / [60%可撓性P V D F + 15%T i O₂ + 25%P M M A]_{層A} / 接着性のP U / P E T

2層フィルムは以下から成る:

(1) 60重量%のP V D F -1と、15重量%のT i O₂ (R960)、25重量%のP M M A (ALTUGLAS (登録商標) BS 580)とを含む厚さ15マイクロメートルの層

(2) 100重量%のP V D F -2から成る245 の温度で押出し成形した幅2000mm、厚さ10マイクロメートルのフィルム。

【0062】

100重量部のT O N E (登録商標) 201と、キシレン中1%の0.5重量部のDBTL (ジブチルter - ジラウレート)と、60重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、10%のフッ素化界面活性剤中の0.6重量部のFC-430と、74重量部のD E S M O D U R N - 100とを反応させて得たウレタン系接着剤を塗布したポリエステル(P E T)基材を120 のオープン中に5分間放置した。上記の2層フィルムを150 でポリエステル基材上にラミネートした。従って、P E T / P U接着剤層 / P V D F - 1の層 / P V D F - 2の層の構造が得られる。

得られた接着強度は60N/cm以上である。95 のオープン中に8時間置いた後にも接着力は維持された。この多層構造物はフッ素化されたフィルムの所にクラックを生じさせずに容易に曲げることができた。

【0063】

実施例3(本発明の第1の形)

[83%の可撓性P V D F + 15%のS b₂O₃ + 2%のP E G]_{層A} / P U接着剤 / PET

83重量%のP V D F -3と、15重量%のS b₂O₃と、2重量%のClariant社のP E G (分子量 = 1500g/モル)とから成る単層フィルムをフィルム押出機を使用して245 の温度で幅2000mm、厚さ15マイクロメートルで押し出した。

100重量部のT O N E (登録商標) 201と、キシレン中1%の0.5重量部のDBTL (ジブチルter - ジラウレート)と、60重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、10%のフッ素化界面活性剤中の0.6重量部のFC-430と、74重量部のD E S M O D U R N - 100とを反応させて得たウレタン系接着剤を塗布したポリエステル(P E T)基材を120 で5分間オープン中に維持した。

上記単層フィルムを130 でポリエステル基材上にラミネートした。従って、P E T / P U接着剤 / 単層の構造が得られる。

得られた接着強度は40N/cm以上で、95 のオープン中に8時間放置した後も接着力を維

10

20

30

40

50

持した。この多層構造物はフッ素化されたフィルム中にクラックを生じさせずに簡単に曲げることができた。

【 0 0 6 4 】

実施例 4（本発明第1の形）

この実施例では共押出し - ブローフィルム製造方法を使用して P V D F ベースの単層フィルムを製造した。

下記：

（ 1 ） 83重量 % の P V D F - 3 と、 15重量 % の Sb_2O_3 と、 2 重量 % の PEG（Clariant社製、モル分子量 = 1500g）とから成る厚さ15マイクロメートルの層

（ 2 ） トタルペトロケミカル（Total Petrochemicals）社から市販のポリエチレンLACQTE NE 1003FE23（MFI = 0.3g / 10分、ISO 1133、密度 = 0.923、ISO 1183）から成る厚さ50マイクロメートルの層

から成る 2 層構造物は245 の温度で、KIEFEL押出しブローフィルム成形機を用いて製造した。2 層の間に接着力は生じない。P E の層は上記の層 L 1 である（「ライナー」）。

100重量部の T O N E（登録商標）201と、キシレン中 1 % の 0.5重量部の DBTL（ジブチルter - ジラウレート）と、60重量部のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと、10%のフッ素化界面活性剤中の0.6重量部のFC-430と、74重量部の D E S M O D U R N - 100とを反応させて得たウレタン系接着剤を塗布したポリエステル（P E T）基材を120 で5分間オープン中に維持した。

上記 2 層フィルムを130 でポリエステル基材上にラミネートした。P U 接着剤と接触する層は P V D F - 3 を含む層である。ラミネーション中または後に P E T / P U 接着剤層 / P V D F - 3 を含む単層フィルムの構造が得られ、この構造は P E 層で保護され、この P E 層は使用前に除去することができる。

P E T と P V D F ベースのフィルムとの間の接着強度は 4 0 N / c m 以上である。9 5 のオープン中に 8 時間放置した後でも接着力は維持され、この多層構造物はフッ素化されたフィルムにクラックを生じさせずに簡単に曲げることができる。このフィルムは優れた耐火性も示す。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 6 5 】

【図 1】層 3 によって保護された光電池モジュール 2 を含む組立体 1 を示す図。

【図 2】層 3 によって保護された光電池モジュール 2 を含む組立体 4 を概念で記載に示した図で、光電池モジュール 2 は熱可塑性樹脂（例えば E V A）中に封入された光電池から成る層 6 と、モジュール 2 の前方で支持体の役目をするガラス板 5 とを有している。保護は 2 枚の P V D F ベースのフィルム（7、7'）の間に配置された P E T シート 8 を有する多層構造物 3 により確実になる。

【図 3】P V D F ベースのフィルム（11）で保護された鋼板10から成る深絞り部品 9（フレアー形で概念的に示す）を表す図。

【図1】

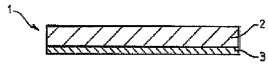


FIG.1

【図2】

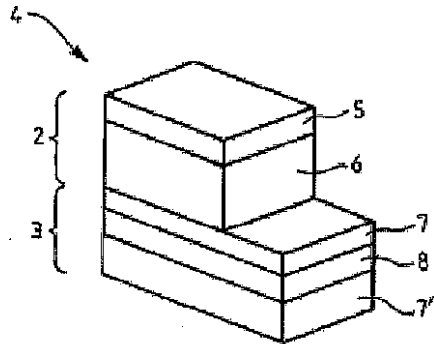


FIG.2

【図3】

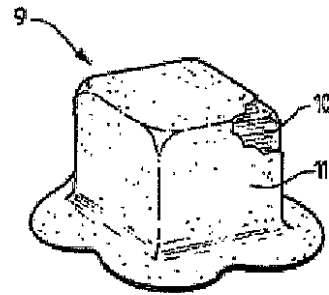


FIG.3

フロントページの続き

(72)発明者 マシュー, シリル
フランス国 7 6 1 0 0 ルーアン リュ マルキ 1 0 レジダンス ル マルキサ
(72)発明者 ラファルゲ, ヨハン
フランス国 2 7 3 0 0 ベルネ レジダンス デュ クール 1 1

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開 2 0 0 5 - 2 4 8 1 7 7 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 5 1 9 9 4 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 2 3 9 1 9 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 6 4 2 4 9 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 9 0 0 2 3 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 0 5 3 6 3 (J P , A)
特表 2 0 0 9 - 5 2 2 4 1 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0