

(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 32 B 27/30 (2006.01)	B 32 B 27/30 D
B 32 B 27/00 (2006.01)	B 32 B 27/00 D
B 32 B 27/20 (2006.01)	B 32 B 27/20 Z
B 32 B 27/36 (2006.01)	B 32 B 27/30 A
	B 32 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) 國際出願番号 PCT/FR2007/050693  
 (87) 國際公開番号 WO2007/085769  
 (87) 國際公開日 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コロンブ、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 F 1、または、(2) PVDF ベースのフィルム F 2 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 F 1 を有する多層構造物であって、

上記フィルム F 1 および / またはフィルム F 2 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% のフッ素化されたコ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 F 1 および / またはフィルム F 2との間に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コ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 C 1 - C 8 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】

C 1 - C 8 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。 20

【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の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<sub>4</sub>、ZrSiO<sub>4</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al(OH)<sub>3</sub>、Mg(OH)<sub>2</sub>、フンタイト(huntite、3MgCO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub>)およびヒドロマグネサイト(3MgCO<sub>3</sub>·Mg(OH)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>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<sub>2</sub>)、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、ドロマイド(CaCO<sub>3</sub>·MgCO<sub>3</sub>)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(ポリフロロビニリデン)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 】**

10

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 层または 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 】**

20

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と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 】**

30

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。

40

**【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

50

VDFベースのフィルムを開発した。

本発明者はさらに、PETまたはPENのシートとPVDFベースのフィルムとを組み合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PVDF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PVDF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】**

**【0014】**

「PVDF」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と共に重合可能な少なくとも一種の他のフルオロモノマーと含むVDFのコポリマーを意味する。このPVDF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コモノマーを含むPVDFを使用することができる(以下、このタイプのPVDFを「可撓性PVDF」という)。組成物AおよびBには可撓性のPVDFを使用するのが好ましい。

**【0016】**

VDFと共に重合可能なフッ素化されたコモノマーは以下のの中から選択できる:フッ化ビニル、三フッ化工チレン(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)。

**【0017】**

フッ素化されたコ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)、三フッ化工チレン、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。コモノマーは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】**

PVDF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PVDFは押出成形に適している。PVDF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。

**【0019】**

「PMMA」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と共に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と共に重合可能なコ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ブ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】**

10

20

30

40

50

PMMA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。PMMA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PMMAの0～15重量%にすることができる。

#### 【0021】

PMMA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PMMAの使用は避けるのが好ましい。「耐衝撃性」PMMAとよばれるPMMA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PMMA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の配比率は70～100重量部のPMMA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2～15cm<sup>3</sup>/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の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サイドまたはプロピレンオキサイド)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PVDFとが直接接触するのを阻

10

20

30

40

50

止する。

**【0027】**

PEGの例は下記文献に記載されている。

【特許文献14】米国特許第US 5 587 429号明細書

【特許文献15】米国特許第US 5 015 693号明細書

**【0028】**

例としては下記のものを挙げることができる：式： $H(OCH_2CH_4)_nOH$  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： $H(OCH_2CH_4)_d[OCH(CH_3)CH_2]_e(OCH_2CH_4)_fOH$  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）。

**【0029】**

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（アルミニノ珪酸塩）、 $BaSO_4$ 、 $ZrSiO_4$ 、 $Fe_3O_4$ にことができる。

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吸收剤の保護作用を補うものである。両者の違いは、UV吸收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。

**【0030】**

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( $Sb_2O_3$ 、 $Sb_2O_5$ )、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、フントサイト(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。

**【0031】**

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。

**【0032】**

PVDF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PVDFベースのフィルムは、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：

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PVDF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PVDF + 15%の $TiO_2$  + 25%のPMMA（実施例1参照）。組成物AのPVDFは可撓性PVDFであるのが好ましい。

**【0033】**

第2の形

10

20

30

40

50

第2の形でのPVDFベースのフィルムは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PVDFは可撓性PVDF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

10

第3の形では、PVDFベースのフィルムは、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PVDFのみを含む。組成物A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<sub>2</sub>)とから成る(全体で100重量部)。例：[60%可撓性PVDF + 15% TiO<sub>2</sub> + 25% PMMA] / PVDFのホモポリマー(実施例3参照)。

20

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

#### 【0035】

##### 第4の形

第4の形では、PVDF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 / 層組成物Aの層 / 組成物Cの層

##### 最良の形態

30

組成物CはポリマーとしてPVDFのみを含む。組成物Bは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PVDF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<sub>2</sub>)とから成る(全体で100重量部)。組成物CのPVDFはPVDF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PVDFは可撓性PVDF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。

40

#### 【0037】

従って、基材を保護するPVDF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】

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。

#### 【0039】

##### 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。10

#### 【特許文献16】欧州特許第EP 0278804 - A1号公報

#### 【0040】

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。20

#### 【特許文献17】国際特許出願第W003 / 039840号公報

#### 【0041】

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)：30

- (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いてもよい。

#### 【0042】

##### 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。40

##### 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-ドープし、照射表面上にリンをn-ドープ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ヤンクショである。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50

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（ICOSOL AR、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ー（TEDLAR、登録商標）（ポリフル化ビニール、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ー（TEDLAR、登録商標）のフィルムの代わりに上記で定義したPVD F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、PVD F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】

10

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PVD F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）PVD FベースのフィルムF1 / PETシートの形、

（2）PVD FベースのフィルムF1 / PETシート / PVD F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いてもよい。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。

20

#### 【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PVD FベースのフィルムF1、または、

（2）それ自体はPVD F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PVD F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PVD 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吸収剤とを含む（全体で100重量部）組成物Bの層（任意層）、

30

（4）50~100重量部の少なくとも一種のPVD 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PVD 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、

40

（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、

50

組成物C(任意層) / 組成物A / 組成物B(任意層) / 接着剤層 / PET / 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PUの接着剤を使用するのが好ましい。

#### 【0049】

本発明の多層構造物は各要素(すなわちPETシート、PVDFベースのフィルム、その他)を高温度で圧縮成形して製造できる。また、ラミネーションセ技術を使用することもできる。この場合にはPVDFベースのフィルム(ロール状に巻き取ったもの)の層にPET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(AKASOL、登録商標)またはイコソーラ(ICO SOLAR、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。10

【特許文献18】米国特許第US 5 593 532号明細書

#### 【0050】

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PVDFベースのフィルムをPET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。20

#### 【0051】

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

#### 【0052】

[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PVDFベースのフィルムか、PETまたはPENのシートを1枚または2枚のPVDFベースのフィルムと組み合せた多層構造物である。

#### 【0053】

本発明はさらに、PVDF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もある。

PVDF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。30

#### 【0054】

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 / PET、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 / PET / 接着剤の層 / 組成物B / 組成物A / 組成物C(任意層)。40

組成物Bの層が存在する場合、接着剤の層は任意である。

#### 【0055】

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18】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19】米国特許第6 369 316 B1号明細書

【特許文献20】米国特許公開第2004/0229394 A1号明細書

【特許文献21】米国特許公開第2005/0172997 A1号明細書

【特許文献22】米国特許公開第US 2005/0268961 A1号明細書

#### 【0056】

10

20

30

40

50

### 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、ガラス纖維、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 ターポー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に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に大きく変形、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)

#### デスマデュール(DESMODUR、登録商標)N-100 :

CAS番号28182-81-2の脂肪族イソシアネート(ラネックセス(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830g)

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PVDVF+15%のTiO<sub>2</sub>+25%のPMMA]共層/PU接着剤層/PET  
60重量%のPVDVF-1と、15重量%のTiO<sub>2</sub>(記号R960)と、25重量%のALTUGLAS BS 580とから成る単一層のフィルム(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℃のオーブン中を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、PET/PU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℃のオーブン中に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)

[PVDVFホモポリマー]<sub>層C</sub>/[60%可撓性PVDVF+15%TiO<sub>2</sub>+25%PMMA]<sub>層A</sub>/  
接着性のPU/PET

20

2層フィルムは以下から成る:

(1) 60重量%のPVDVF-1と、15重量%のTiO<sub>2</sub>(R960)、25重量%のPMMA(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PVDVF-2から成る245℃の温度で押し出し成形した幅2000mm、厚さ10マイクロメートルのフィルム。

### 【0062】

100重量部のTONE(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DESMODUR 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(PET)基材を120℃のオーブン中に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、PET/PU接着剤層/PVDVF-1の層/PVDVF-2の層の構造が得られる。

30

得られた接着強度は60N/cm以上である。95℃のオーブン中に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PVDVF+15%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+2%のPEG]<sub>層A</sub>/PU接着剤/PET

40

83重量%のPVDVF-3と、15重量%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と、2重量%のClariant社のPEG(分子量=1500g/モル)とから成る单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TONE(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DESMODUR 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(PET)基材を120℃で5分間オーブン中に維持した。

上記单層フィルムを130℃でポリエステル基材上にラミネートした。従って、PET/PU接着剤/单層の構造が得られる。

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

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。

#### 【0064】

##### 実施例4(本発明第1の形)

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

下記:

(1) 83重量%のPVDF-3と、15重量%のSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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押出しプ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。PEの層は上記の層L1である(「ライナー」)。

100重量部のTONNE(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DESMODUR 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(PET)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。PU接着剤と接触する層はPVDF-3を含む層である。ラミネーション中または後にPET/PU接着剤層/PVDF-3を含む単層フィルムの構造が得られ、この構造はPE層で保護され、このPE層は使用前に除去することができる。

PETとPVDFベースのフィルムとの間の接着強度は40N/cm以上である。95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】

#### 【0065】

【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EVA)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PVDFベースのフィルム(7、7')の間に配置されたPETシート8を有する多層構造物3により確実になる。

【図3】PVDF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】

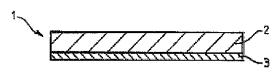


FIG.1

【図2】

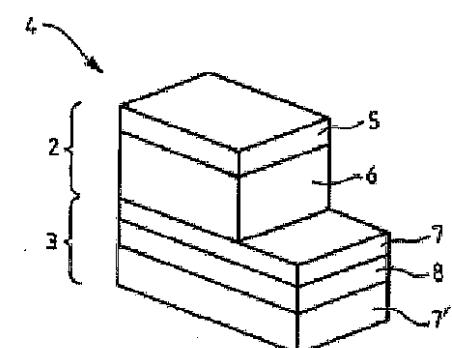


FIG.2

【図3】

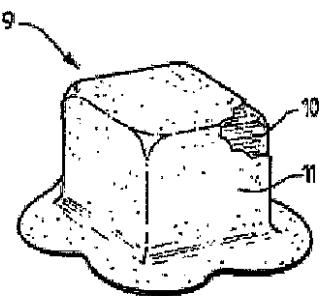


FIG.3

---

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 76100 ルーアン リュ マルキ 10 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 27300 ベルネ レジダンス デュ クール 11

審査官 山本 昌広

(56)参考文献 特開2005-248177(JP,A)

特開2004-51994(JP,A)

特開2004-223919(JP,A)

特開2002-264249(JP,A)

特開平10-190023(JP,A)

特表2002-505363(JP,A)

特表2009-522414(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B32B 1/00 - 43/00