

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2019 年 5 月 31 日 (31.05.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/101065 A1

(51) 国际专利分类号:
C09D 127/12 (2006.01) *C09D 127/16* (2006.01)
C09D 127/14 (2006.01) *C09D 127/18* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/116412

(22) 国际申请日: 2018 年 11 月 20 日 (20.11.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201711191440.X 2017 年 11 月 24 日 (24.11.2017) CN

(71) 申请人: 大金氟化工(中国)有限公司(DAIKIN FLUOROCHEMICALS (CHINA) CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省常熟市常熟新材料产业园西金虞路 8 号, Jiangsu 215522 (CN)。大金工业株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 日本大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 12 号梅田中心大楼, Osaka 〒530-8323 (JP)。

(72) 发明人: 刘韦韦(LIU, Weiwei); 中国江苏省常熟市常熟新材料产业园西金虞路 8 号大金氟化工(中国)有限公司内, Jiangsu 215522 (CN)。中川秀人(NAKAGAWA, Hideto); 中国江苏省常熟市常熟新材料产业园西金虞路 8 号大金氟化工(中国)有限公司内, Jiangsu 215522 (CN)。长门大(NAGATO, Masaru); 日本大阪府大阪市北区中崎西二丁目 4 番 12 号梅田中心大楼大金工业株式会社内, Osaka 〒530-8323 (JP)。

(74) 代理人: 北京三友知识产权代理有限公司(BEIJING SANYOU INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.); 中国北京市金

融街 35 号国际企业大厦 A 座 16 层, Beijing 100033 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条 (3))。

(54) Title: COMPOSITION, COATING, COATING FILM, BACK PANEL OF SOLAR CELL MODULE, AND SOLAR CELL MODULE

(54) 发明名称: 组合物、涂料、涂膜、太阳能电池组件背板以及太阳能电池组件

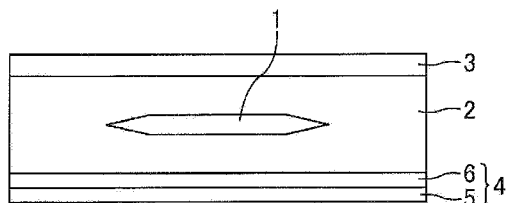


图 1

(57) Abstract: Provided are a composition capable of forming a coating film with good adhesion to a substrate even after a pressure cooker test, a coating film (6) obtained from the composition, and a back panel (4) of a solar cell module and a solar cell module having the coating film. The composition contains a fluoropolymer containing a curable functional group and a pentamethylene diisocyanate-based curing agent.

(57) 摘要: 提供能够形成即使在高压蒸煮测试后也与基材具有良好密合性的涂膜的组合物、由该组合物得到的涂膜(6)、以及具有该涂膜的太阳能电池组件背板(4)和太阳能电池组件。该组合物含有含固化性官能团的含氟聚合物以及五亚甲基二异氰酸酯系固化剂。



WO 2019/101065 A1

组合物、涂料、涂膜、太阳能电池组件背板以及太阳能电池组件

5 【技术领域】

本发明涉及组合物、涂料、涂膜、太阳能电池组件背板以及太阳能电池组件。更详细地说，本发明涉及适于太阳能电池组件背板的涂布的组合物、由该组合物得到的涂膜、以及具有该涂膜的太阳能电池组件背板和太阳能电池组件。

10 【背景技术】

太阳能电池组件通常由表面层、密封太阳能电池单元的密封材层以及背板构成。作为形成密封材层的密封材，通常使用乙烯与乙酸乙烯酯的共聚物(下文中也称为EVA。)。

例如，在专利文献 1 中记载了一种太阳能电池组件背板，其是在不透水性片材的至少一个面上形成含固化性官能团的含氟聚合物涂料的固化涂膜而成的。

【现有技术文献】

【专利文献】

专利文献 1：日本特开 2007-35694 号公报

20 【发明内容】

【发明所要解决的课题】

本发明的目的在于提供能够形成在高压蒸煮测试后也与基材具有良好密合性的涂膜的组合物、由该组合物得到的涂膜、以及具有该涂膜的太阳能电池组件背板和太阳能电池组件。

25 【解决课题的手段】

本发明涉及一种组合物，其特征在于，其含有含固化性官能团的含氟聚合物以及五亚甲基二异氰酸酯系固化剂。

此外，本发明还涉及一种涂膜，其特征在于，其是由上述组合物得到的。

本发明还涉及一种层积体，其特征在于，其包含基材以及由上述组合物得到的层。

此外，本发明还涉及一种太阳能电池组件背板，其特征在于，其具有不透水性片材以及形成在上述不透水性片材的至少一个面上的涂膜，该涂膜由上述组合物得到。

此外，本发明还涉及一种太阳能电池组件，其特征在于，其具有不透水性片材、形成在上述不透水性片材的至少一个面上的涂膜、以及形成在上述涂膜之上的密封材
5 层，该涂膜由上述组合物得到。

以下详细说明本发明。

本发明的组合物含有含固化性官能团的含氟聚合物。

作为上述含固化性官能团的含氟聚合物，可以举出在含氟聚合物中导入固化性官能团而成的聚合物。需要说明的是，含固化性官能团的含氟聚合物中包括具有明确熔
10 点的树脂性聚合物、显示出橡胶弹性的弹性体性聚合物、介于两者之间的热塑性弹性体性聚合物。

对含氟聚合物赋予固化性的官能团可结合聚合物的制造容易性或固化体系进行适当选择，可以举出例如羟基(其中不包括羧基所含有的羟基。以下同样)、羧基、
-COOCO-所表示的基团、氰基、氨基、环氧基、甲硅烷基等。其中，从固化反应性
15 良好的方面考虑，优选为选自由羟基、羧基、-COOCO-所表示的基团、氨基、氰基以及甲硅烷基组成的组中的至少一种基团，更优选为选自由羟基、羧基、氨基以及甲硅烷基组成的组中的至少一种基团，进一步优选为选自由羟基、羧基和氨基组成的组中的至少一种基团，特别优选为选自由羟基以及羧基组成的组中的至少一种基团。这些固化性官能团通常通过含有固化性官能团的单体的共聚而被导入到含氟聚合物中。

20 作为上述含固化性官能团单体，可以举出例如含羟基单体、含羧基单体、含氨基单体以及硅酮系乙烯基单体，可以使用它们中的1种或2种以上。

上述含固化性官能团的含氟聚合物优选含有基于含氟单体的聚合单元以及基于含固化性官能团单体的聚合单元，该含固化性官能团单体为选自由含羟基单体、含羧基单体、含氨基单体以及硅酮系乙烯基单体组成的组中的至少一种。此外，上述含固
25 化性官能团的含氟聚合物更优选含有基于含氟单体的聚合单元、以及基于选自由含羟基单体和含羧基单体组成的组中的至少一种含固化性官能团单体的聚合单元。

作为上述含氟单体，可以举出例如四氟乙烯、三氟氯乙烯、偏二氟乙烯、氟乙烯以及氟乙烯基醚，可以使用它们中的1种或2种以上。

其中优选为选自由四氟乙烯、三氟氯乙烯以及偏二氟乙烯组成的组中的至少一

种,更优选为选自由四氟乙烯和三氟氯乙烯组成的组中的至少一种。

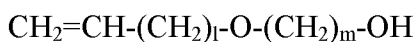
上述基于含氟单体的聚合单元相对于上述含固化性官能团的含氟聚合物的全部聚合单元优选为 15 摩尔%~50 摩尔%。更优选的下限为 20 摩尔%、进一步优选的下限为 30 摩尔%、特别优选的下限为 40 摩尔%。更优选的上限为 49 摩尔%、进一步优选的上限为 47 摩尔%。

上述基于含固化性官能团单体的聚合单元相对于含固化性官能团的含氟聚合物的全部聚合单元优选为 8 摩尔%~30 摩尔%。更优选的下限为 10 摩尔%、更优选的上限为 20 摩尔%。

作为上述含固化性官能团单体,例如可示例出下述单体,但并不仅限于这些。需要说明的是,可以使用它们中的 1 种或 2 种以上。

(1-1)含羟基单体:

作为含羟基单体,可以举出例如 2-羟基乙基乙烯基醚、3-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基丙基乙烯基醚、2-羟基-2-甲基丙基乙烯基醚、4-羟基丁基乙烯基醚、4-羟基-2-甲基丁基乙烯基醚、5-羟基戊基乙烯基醚、6-羟基己基乙烯基醚等含羟基的乙烯基醚类; 2-羟基乙基烯丙基醚、4-羟基丁基烯丙基醚、甘油单烯丙基醚等含羟基的烯丙基醚类等。它们之中,从聚合反应性、官能团的固化性优异的方面考虑,优选含羟基乙烯基醚类,更优选由式(1):

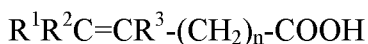


(式中, l 为 0 或 1、 m 为 2 以上的整数)表示的含羟基单体,进一步优选选自由 4-羟基丁基乙烯基醚、2-羟基乙基乙烯基醚、2-羟基乙基烯丙基醚和 4-羟基丁基烯丙基醚组成的组中的至少一种单体。

作为其他含羟基单体,还可以举出例如丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯等(甲基)丙烯酸的羟基烷基酯等。

(1-2)含羧基单体:

作为含羧基单体,例如优选为选自由式(2):



(式中, R^1 、 R^2 和 R^3 相同或不同,为氢原子、烷基、羧基、酰氧基或烷氧羰基。 n 为 0 以上的整数)所表示的含羧基单体、它们的酯和酸酐以及式(3):



(式中, R^4 和 R^5 相同或不同, 均为饱和或不饱和的直链、支化或环状的亚烷基。n 为 0 或 1, m 为 0 或 1) 所表示的含羧基乙烯基醚单体组成的组中的至少一种单体。

作为上述含羧基单体的具体例, 可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、乙烯基乙酸、丁烯酸、戊烯酸、己烯酸、庚烯酸、辛烯酸、壬烯酸、癸烯酸、十一碳烯酸、十二碳烯酸、十三碳烯酸、十四碳烯酸、十五碳烯酸、十六碳烯酸、十七碳烯酸、十八碳烯酸、十九碳烯酸、二十碳烯酸、22-二十三碳烯酸、肉桂酸、衣康酸、衣康酸单酯、马来酸、马来酸单酯、马来酸酐、富马酸、富马酸单酯、邻苯二甲酸乙烯酯、苯均四酸乙烯酯、3-烯丙氧基丙酸、3-(2-烯丙氧基乙氧基羰基)丙酸、3-(2-烯丙氧基丁氧基羰基)丙酸、3-(2-乙氧基乙氧基羰基)丙酸、3-(2-乙氧基丁氧基羰基)丙酸等。它们之中, 出于均聚性低、难以得到均聚物的理由, 优选为选自丙烯酸、丁烯酸、十一碳烯酸、衣康酸、马来酸、马来酸单酯、富马酸、富马酸单酯、3-烯丙氧基丙酸以及 3-(2-烯丙氧基乙氧基羰基)丙酸组成的组中的至少一种酸。

(1-3)含氨基单体:

作为含氨基单体, 可以举出例如 $CH_2=CH-O-(CH_2)_x-NH_2$ ($x=0\sim 10$) 所表示的氨基乙烯基醚类; $CH_2=CH-O-CO(CH_2)_x-NH_2$ ($x=1\sim 10$) 所表示的烯丙基胺类; 以及氨基甲基苯乙烯、乙烯基胺、丙烯酰胺、乙烯基乙酰胺、乙烯基甲酰胺等。

(1-4)含甲硅烷基单体:

作为含甲硅烷基单体, 可以举出例如硅酮系乙烯基单体。作为硅酮系乙烯基单体, 可示例出例如: $CH_2=CHCO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHCO_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_2=CHCO_2(CH_2)_3SiCH_3(OC_2H_5)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3SiC_2H_5(OCH_3)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(CH_3)_2(OC_2H_5)$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(CH_3)_2OH$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3SiC_2H_5(OCOCH_3)_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3SiCH_3(N(CH_3)COCH_3)_2$ 、 $CH_2=CHCO_2(CH_2)_3SiCH_3[ON(CH_3)C_2H_5]_2$ 、 $CH_2=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3SiC_6H_5[ON(CH_3)C_2H_5]_2$ 等 (甲基)丙烯酸酯类; $CH_2=CHSi[ON=C(CH_3)(C_2H_5)]_3$ 、 $CH_2=CHSi(OCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_2=CHSiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_2=CHSi(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_2=CHSi(CH_3)_2(OC_2H_5)$ 、 $CH_2=CHSi(CH_3)_2SiCH_3(OCH_3)_2$ 、 $CH_2=CHSiC_2H_5(OCOCH_3)_2$ 、

$\text{CH}_2=\text{CHSiCH}_3[\text{ON}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_2$ 、乙烯基三氯硅烷或它们的部分水解物等乙烯基硅烷类；三甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基丁基乙烯基醚、甲基二甲氧基甲硅烷基乙基乙烯基醚、三甲氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚、三乙氧基甲硅烷基丙基乙烯基醚等乙烯基醚类；等等。

- 5 上述含固化性官能团的含氟聚合物优选含有基于选自羧酸乙烯基酯、烷基乙烯基醚和非氟化烯烃组成的组中的至少一种非含氟乙烯基单体的聚合单元。

上述羧酸乙烯基酯具有改善相容性的作用。作为羧酸乙烯基酯，可以举出乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、异丁酸乙酯、新戊酸乙酯、己酸乙酯、叔碳酸乙酯、月桂酸乙酯、硬脂酸乙酯、环己基甲酸乙酯、苯甲酸乙酯、对叔

- 10 丁基苯甲酸乙酯等。

作为上述烷基乙烯基醚，可以举出甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等。

作为上述非氟化烯烃，可以举出乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等。

- 上述基于非含氟乙烯基单体的聚合单元优选构成除基于含固化性官能团单体的
15 聚合单元以及基于含氟单体的聚合单元以外的全部聚合单元。

作为上述含固化性官能团的含氟聚合物，可以举出例如：(1)以全氟烯烃单元为主体的全氟烯烃系聚合物、(2)以三氟氯乙烯(CTFE)单元为主体的CTFE系聚合物、(3)以偏二氟乙烯(VdF)单元为主体的VdF系聚合物、(4)以氟代烷基单元为主体的含氟代烷基的聚合物、(5)以乙酸乙烯酯单元为主体的乙酸乙烯酯系聚合物等。

- 20 作为上述含固化性官能团的含氟聚合物，上述(1)~(5)中，从耐候性和防湿性的方面出发，优选(1)、(2)和(5)的聚合物。

(1)以全氟烯烃单元为主体的全氟烯烃系聚合物

- 以全氟烯烃单元为主体的全氟烯烃系聚合物优选含有全氟烯烃单元。上述全氟烯烃单元相对于全氟烯烃系聚合物的全部聚合单元优选为20摩尔%~49摩尔%。更优选的下限为30摩尔%、进一步优选的下限为40摩尔%。更优选的上限为47摩尔%。
25

作为上述全氟烯烃，可以举出四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、全氟(烷基乙烯基醚)(PAVE)等，其中，从颜料分散性、耐候性、共聚性和耐化学药品性优异的方面考虑，优选TFE。

上述全氟烯烃系聚合物优选含有能够与全氟烯烃共聚的其他单体的单元。

作为上述能够共聚的其他单体，可以举出例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、异丁酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、己酸乙烯酯、叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、环己基甲酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、对叔丁基苯甲酸乙烯酯等羧酸乙烯基酯类；甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚、丁基乙烯基醚、环己基乙烯基醚等烷基乙烯基醚类；乙烯、丙烯、正丁烯、异丁烯等非氟系烯烃类；偏二氟乙烯(VdF)、三氟氯

5 氯乙烯(CTFE)、氟乙烯(VF)、氟乙烯基醚等氟系单体等，但并不仅限于这些物质。

作为以全氟烯烃单元为主体的全氟烯烃系聚合物，可以举出例如 TFE/异丁烯/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物、TFE/叔碳酸乙烯酯/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物、TFE/叔碳酸乙烯酯/羟基乙基乙烯基醚/其他单体的共聚物、TFE/VdF/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物等，特别优选为选自自由 TFE/异丁烯/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物以及 TFE/叔碳酸乙烯酯/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物组成的组中的至少一种共聚物。作为这样的固化性聚合物的涂料，可示例出例如大金工业株式会社制造的 Zeffle(注册商标)GK 系列等。

10

(2)以三氟氯乙烯(CTFE)单元为主体的 CTFE 系聚合物

作为以 CTFE 单元为主体的 CTFE 系聚合物，可以举出例如 CTFE/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物等。作为 CTFE 系聚合物的固化性聚合物涂料，可示例出例如旭硝子株式会社制造的 LUMIFLON(注册商标)、大日本油墨制造株式会社制造的 FLUONATE(注册商标)、Central Glass 株式会社制造的 Cefral Coat(注册商标)、东亚合成株式会社制造的 Zaffron(注册商标)等。

15

(3)以偏二氟乙烯(VdF)单元为主体的 VdF 系聚合物

作为以 VdF 单元为主体的 VdF 系聚合物，可以举出例如 VdF/TFE/羟基丁基乙烯基醚/其他单体的共聚物等。

20

(4)以氟代烷基单元为主体的含氟代烷基的聚合物

作为以氟代烷基单元为主体的含氟代烷基的聚合物，可以举出例如 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ ($n=3$ 与 4 的混合物)/甲基丙烯酸-2-羟乙酯/丙烯酸硬脂基酯共聚物等。作为含氟代烷基的聚合物，可示例出例如大金工业株式会社制造的 UNIDYNE(注册商标)或 FTONE(注册商标)、杜邦公司制造的 Zonyl(注册商标)等。

25

(5)以乙酸乙烯酯单元为主体的乙酸乙烯酯系聚合物

作为上述以乙酸乙烯酯单元为主体的乙酸乙烯酯系聚合物，可以举出含氟单体/乙酸乙烯酯/式(1)所表示的含羟基单体/式(2)所表示的含羧基单体的共聚物。上述共聚物中，含氟单体/乙酸乙烯酯/式(1)所表示的含羟基单体/式(2)所表示的含羧基单体的摩尔比优选为 15~50/20~75/5~22/0.1~5、更优选为 15~50/23~75/5~22/0.1~5。

5 关于在上述共聚物中的含氟单体单元与乙酸乙烯酯单元的比例，从耐候性、耐溶剂性、耐污染性和涂膜硬度的方面出发，相对于含氟单体单元和乙酸乙烯酯单元的合计摩尔数，含氟单体单元的比例还优选为 0.16~0.51。上述比例优选为 0.22 以上、优选为 0.50 以下。上述比例可以根据由元素分析测定的含氟量(质量%)和基于 ^1H NMR 光谱的组成分析而计算出。具有上述比例的共聚物是本发明人所发现的新型共聚物。

10 作为式(1)所表示的含羟基单体，优选为选自自由羟基乙基乙烯基醚(HEVE)、羟基丁基乙烯基醚(HBVE)、2-羟基乙基烯丙基醚和 4-羟基丁基烯丙基醚组成的组中的至少一种单体。

作为式(2)所表示的含羧基单体，从提高聚合反应性、并且提高与固化剂等添加剂的相容性的方面考虑，优选 n 值大。作为 n ，优选为 2 以上、更优选为 4 以上、进一步优选为 8 以上。上限例如为 20。作为式(2)所表示的含羧基单体，优选为选自自由戊烯酸、己烯酸、庚烯酸、辛烯酸、壬烯酸、癸烯酸、十一碳烯酸、十二碳烯酸、十三碳烯酸、十四碳烯酸、十五碳烯酸、十六碳烯酸、十七碳烯酸、十八碳烯酸、十九碳烯酸、二十碳烯酸和 22-二十三碳烯酸组成的组中的至少一种，更优选为十一碳烯酸。

20 上述共聚物也可以含有其他单体单元。其他单体单元相对于构成上述共聚物的全部结构单元优选为 0 摩尔%以上 40 摩尔%以下、更优选为 25 摩尔%以下。作为其他单体，可以举出乙酸乙烯酯以外的非芳香族系乙烯基酯等。作为非芳香族系乙烯基酯，可以举出叔碳酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、环己基甲酸乙烯酯等。

上述乙酸乙烯酯系聚合物优选数均分子量为 3000~100000。上述数均分子量更
25 优选为 5000 以上、进一步优选为 8000 以上，更优选为 50000 以下、进一步优选为 35000 以下。上述数均分子量可以通过使用四氢呋喃作为洗脱液的凝胶渗透色谱法(GPC)来测定。

上述乙酸乙烯酯系聚合物利用差示扫描量热计(DSC)求出的玻璃化转变温度(第2次循环(second run))优选为 10℃~70℃、更优选为 15℃~60℃。

上述乙酸乙烯酯系聚合物的酸值优选为 0.6mgKOH/g~28.8mgKOH/g、更优选为 2mgKOH/g~12mgKOH/g。上述酸值根据 JIS K 5601 进行测定。

上述乙酸乙烯酯系聚合物的羟值优选为 29mgKOH/g~120mgKOH/g、更优选为 100mgKOH/g 以下。上述羟值可以根据聚合时的羟基单体的实际投料量和固体成分浓度计算出。

上述含固化性官能团的含氟聚合物可通过例如日本特开 2004-204205 号公报、日本特开 2013-177536 号公报中公开的方法来制造。

另外，含氟单体单元与乙酸乙烯酯单元的比例为 0.16~0.51 的新型共聚物可利用溶液聚合法、乳液聚合法、悬浮聚合法或本体聚合法来制造，其中优选利用溶液聚合法得到。

在上述溶液聚合中，可以使用单体、有机溶剂和聚合引发剂。聚合温度通常为 0℃~150℃、优选为 5℃~95℃。聚合压力通常为 0.1MPaG~10MPaG(1kgf/cm²G~100kgf/cm²G)。

作为有机溶剂，可以举出：乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸正丁酯、乙酸叔丁酯等酯类；丙酮、甲基乙基酮、环己酮等酮类；己烷、环己烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、矿物精油等脂肪族烃类；苯、甲苯、二甲苯、萘、溶剂石脑油等芳香族烃类；甲醇、乙醇、叔丁醇、异丙醇、乙二醇单烷基醚等醇类；四氢呋喃、四氢吡喃、二氧六环等环状醚类；二甲基亚砩等；或它们的混合物等。

作为聚合引发剂，可以使用例如：过硫酸铵、过硫酸钾等过硫酸盐类(还可以进一步根据需要合用亚硫酸氢钠、焦亚硫酸钠、环烷酸钴、二甲基苯胺等还原剂)；由氧化剂(例如过氧化铵、过氧化钾等)与还原剂(例如亚硫酸钠等)和过渡金属盐(例如硫酸铁等)形成的氧化还原引发剂类；过氧化乙酰、过氧化苯甲酰等过氧化二酰类；异丙氧基羰基过氧化物、叔丁氧基羰基过氧化物等二烷氧羰基过氧化物类；过氧化甲基乙基酮、过氧化环己酮等过氧化酮类；过氧化氢、叔丁基过氧化氢、氢过氧化枯烯等氢过氧化物类；二叔丁基过氧化物、二枯基过氧化物等二烷基过氧化物类；叔丁基过氧化乙酸酯、叔丁基过氧化新戊酸酯等烷基过氧化酯类；2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-甲基戊腈)、2,2'-偶氮二(2-环丙基丙腈)、2,2'-偶氮二异丁酸二甲酯、2,2'-偶氮二[2-(羟基甲基)丙腈]、4,4'-偶氮二(4-氰基戊烯酸)等偶氮系化合物等。

本发明的组合物含有五亚甲基二异氰酸酯系固化剂。

作为上述五亚甲基二异氰酸酯系固化剂,优选为选自由基于五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的封端异氰酸酯化合物(ブロックイソシアネート化合物)以及衍生自五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的多异氰酸酯化合物组成的组中的至少一种。

- 5 通过使用基于五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的封端异氰酸酯(以下也简称为封端异氰酸酯)作为上述多异氰酸酯化合物,可使上述水性分散体具有充分的贮存期(可使用时间)。

作为上述封端异氰酸酯,优选为使衍生自五亚甲基二异氰酸酯的多异氰酸酯化合物(以下也称为多异氰酸酯化合物(II))利用封端化剂反应而得到的物质。

- 10 作为上述多异氰酸酯化合物(II),可以举出例如:五亚甲基二异氰酸酯与3元以上的脂肪族多元醇经加成聚合而得到的加成物、由五亚甲基二异氰酸酯形成的异氰脲酸酯结构体(三聚氰酸酯结构体(nurate structures))以及由五亚甲基二异氰酸酯形成的缩二脲(ビウレット)。

作为上述加成物,例如优选具有如下通式(6)所表示的结构:

- 15 **【化1】**

$$R^4 - \left(OCONH - (CH_2)_5 - NCO \right)_k \quad (6)$$

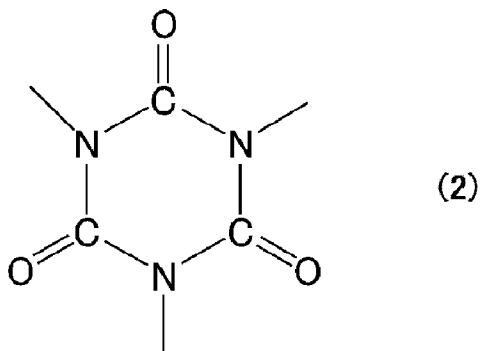
(式中, R^4 表示碳原子数为3~20的脂肪族烃基。 k 为3~20的整数)。

上述通式(6)中的 R^4 为基于上述3元以上的脂肪族多元醇的烃基,更优选碳原子数为3~10的脂肪族烃基,进一步优选碳原子数为3~6的脂肪族烃基。

- 20 上述 k 为与3元以上的脂肪族多元醇的元数对应的数。作为上述 k ,更优选为3~10的整数、进一步优选为3~6的整数。

上述异氰脲酸酯结构体在分子中具有1个或2个以上如下通式(2)所表示的异氰脲酸酯环。

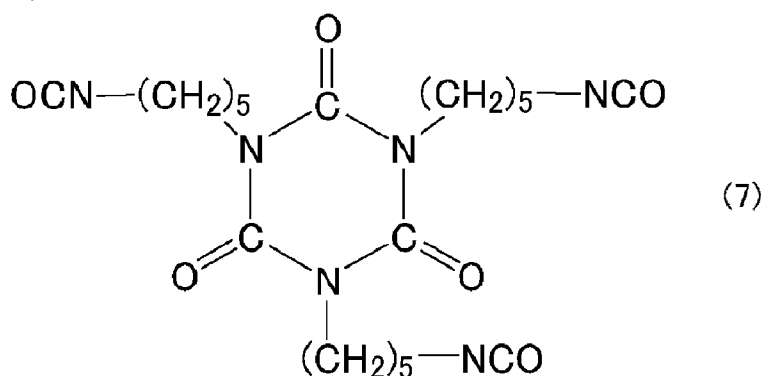
【化2】



作为上述异氰脲酸酯结构体，可以举出：通过上述异氰酸酯的三聚化反应而得到的三聚体、通过五聚化反应而得到的五聚体、通过七聚化反应而得到的七聚体等。

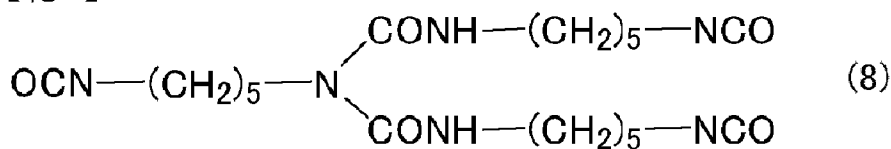
其中，优选如下通式(7)所表示的三聚体。

5 **【化 3】**



上述缩二脲为具有如下通式(8)所表示的结构的化合物：

【化 4】



10 该化合物可以通过在与得到上述异氰脲酸酯结构体的情况不同的条件下将五亚甲基二异氰酸酯三聚化来得到。

作为上述封端化剂，优选使用具有活性氢的化合物。作为上述具有活性氢的化合物，优选使用例如选自由醇类、肟类、内酰胺类、活性亚甲基化合物以及吡唑化合物组成的组中的至少一种。

15 这样，上述封端异氰酸酯为使衍生自五亚甲基二异氰酸酯的多异氰酸酯化合物利用封端化剂反应而得到的物质，上述封端化剂优选为选自由醇类、肟类、内酰胺类、活性亚甲基化合物以及吡唑化合物组成的组中的至少一种。

用于得到上述封端异氰酸酯的多异氰酸酯化合物(II)为五亚甲基二异氰酸酯与 3

元以上的脂肪族多元醇的加成物的情况下，作为该 3 元以上的脂肪族多元醇，具体地说，可以举出甘油、三羟甲基丙烷(TMP)、1,2,6-己三醇、三羟甲基乙烷、2,4-二羟基-3-羟基甲基戊烷、1,1,1-三(双羟基甲基)丙烷、2,2-双(羟基甲基)丁醇-3 等 3 元醇；季戊四醇、双甘油等 4 元醇；阿拉伯糖醇、核糖醇、木糖醇等 5 元醇(戊五醇)；山梨糖醇、甘露醇、半乳糖醇、阿洛醇(アロズルシット)等 6 元醇(己糖醇)等。其中特别优选三羟甲基丙烷、季戊四醇。

通过五亚甲基二异氰酸酯与上述 3 元以上的脂肪族多元醇的加成聚合，得到上述加成物。

作为与上述多异氰酸酯化合物(II)反应的具有活性氢的化合物，具体地说，可以举出：甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、甲氧基丙醇等醇类；丙酮肟、2-丁酮肟、环己酮肟等肟类； ϵ -己内酰胺等内酰胺类；乙酰乙酸甲酯、丙二酸乙酯等活性亚甲基化合物；3-甲基吡唑、3,5-二甲基吡唑、3,5-二乙基吡唑等吡唑化合物等，可以使用它们的 1 种或 2 种以上。

其中优选活性亚甲基化合物、肟类，更优选活性亚甲基化合物。

作为上述多异氰酸酯化合物，也可以使用衍生自五亚甲基二异氰酸酯(PDI)的多异氰酸酯化合物(以下也称为多异氰酸酯化合物(III))。作为多异氰酸酯化合物(III)，可以举出作为多异氰酸酯化合物(II)的上述物质。

作为多异氰酸酯化合物(III)的具体例，可以举出三井化学株式会社制造的 D370N、D376N、D3725N 等。

需要说明的是，对于本发明的组合物，只要含有上述含固化性官能团的含氟聚合物以及上述五亚甲基二异氰酸酯系固化剂，也可以进一步含有其他成分。该其他成分可以使用 1 种或 2 种以上。

本发明的组合物中，相对于组合物中的不挥发成分的总量 100 质量%，上述含固化性官能团的含氟聚合物的含量优选为 20 质量%~95 质量%。

相对于上述含固化性官能团的含氟聚合物中的固化性官能团 1 当量，上述五亚甲基二异氰酸酯系固化剂的含量为 0.1 当量~5 当量、优选为 0.5 当量~1.5 当量。

更详细地说，上述五亚甲基二异氰酸酯系固化剂与上述含固化性官能团的含氟聚合物的比例为下述比例：相对于上述含固化性官能团的含氟聚合物中的官能团数，上述五亚甲基二异氰酸酯系固化剂中的官能团数为 0.1 当量~5 当量、优选为 0.5 当量~

1.5 当量、进一步优选为 0.7 当量~1.2 当量。

上述含固化性官能团的含氟聚合物中的固化性官能团的含量可根据单体的种类将 NMR、FT-IR、元素分析、荧光 X 射线分析、中和滴定适当组合来计算出。

需要说明的是，在本说明书中，上述含固化性官能团的含氟聚合物和五亚甲基二异氰酸酯系固化剂的含量各自是以除去溶剂等后的不挥发成分的质量为基准的。

本发明的组合物由于含有上述含固化性官能团的含氟聚合物和五亚甲基二异氰酸酯系固化剂，因而能够形成即使在高压蒸煮测试后也具有与基材良好密合性的涂膜。另外，上述涂膜与 EVA 之类的密封材层也具有良好密合性。

从与基材的良好密合性的方面出发，本发明的组合物优选进一步含有多元醇化合物。

上述多元醇化合物优选羟值为 10~300。通过使上述羟值处于上述范围内，所得到的涂膜与不透水性片材和由 EVA 形成的密封材层牢固地密合。

上述多元醇化合物优选数均分子量为 300~4000。上述数均分子量通过凝胶渗透色谱测定。

从与基材或 EVA 之类的密封材层的密合性良好的方面出发，上述多元醇化合物优选为选自由含环己烷的多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇组成的组中的至少一种。更优选为选自由含环己烷的多元醇、聚酯多元醇、聚醚多元醇和聚丁二烯多元醇组成的组中的至少一种。

在上述组合物中，上述多元醇化合物相对于上述含氟聚合物为 0.1 质量%以上且小于 100 质量%。上述多元醇化合物相对于上述含氟聚合物优选为 1 质量%以上、更优选为 5 质量%以上、特别优选为 20 质量%以上，优选为 50 质量%以下、更优选为 40 质量%以下。上述多元醇化合物的含量若过多，则涂膜的耐候性可能变差；含量若过少，则涂膜与不透水性片材和由 EVA 形成的密封材层的密合性可能变差。

作为上述多元醇化合物也可以使用市售品。作为市售品，可以举出例如楠本化成公司制造的 Flexorez(フレクソレゾ)148、Flexorez 188、Flexorez A308、宇部兴产公司制造的 ETERNACOLL UH-50、ETERNACOLL UM-90、ADEKA 公司制造的 ADEKA Polyether P-400、ADEKA Polyol BPX-21、日本曹达公司制造的 NISSO-PB GI-1000、GI-2000、GI-3000、BASF 公司制造的 Sovermol 908、江苏华大公司制造的 CMA3190、Croda 公司制造的 Priplast 3190、宇部兴产株式会社制造的 PH50 等。

从与基材、EVA 之类的密封材层的密合性良好的方面出发，本发明的组合物优选进一步含有三聚氰胺树脂。

作为三聚氰胺树脂，可以优选举出如下得到的化合物和它们的混合物：使作为低级醇的甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇等与将三聚氰胺和甲醛缩合得到的羟甲基三聚氰胺衍生物反应，进行醚化，得到该化合物。

作为羟甲基三聚氰胺衍生物，可以举出例如单羟甲基三聚氰胺、二羟甲基三聚氰胺、三羟甲基三聚氰胺、四羟甲基三聚氰胺、五羟甲基三聚氰胺、六羟甲基三聚氰胺等。

作为三聚氰胺树脂的分类，根据烷氧基化的比例可分成完全烷基型、羟甲基型、亚氨基型、羟甲基/亚氨基型，它们均可在本发明中使用。

作为上述三聚氰胺树脂，更优选含苯环的三聚氰胺树脂。

作为上述三聚氰胺树脂的市售品，可以举出美螺丝公司制造的 M-85、M-25 等。

在本发明的组合物中，上述三聚氰胺树脂相对于上述含氟聚合物优选为 0.1 质量%~10 质量%。更优选为 0.1 质量%~5 质量%、进一步优选为 0.1 质量%~3 质量%。上述三聚氰胺树脂的含量若过多，耐候性可能变差；含量若过少，涂膜的密合性可能变差。

在本发明的组合物中可以进一步根据要求特性混配各种添加剂。作为添加剂，可以举出固化促进剂、颜料、颜料分散剂、消泡剂、流平剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增稠剂、密合改良剂、消光剂等。

作为固化促进剂，可以举出例如有机锡化合物、酸性磷酸酯、酸性磷酸酯与胺的反应物、饱和或不饱和的多元羧酸或其酸酐、有机钛酸酯化合物、胺系化合物、辛酸铅等。

作为固化促进剂可以使用通常的酸催化剂。可以举出例如用二甲基噁唑烷、2-氨基-2-甲基-1-丙醇等胺封闭的酸催化剂、未封闭的十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、二壬基萘磺酸等。

作为酸催化剂，优选为选自由十二烷基苯磺酸、用胺封闭的十二烷基苯磺酸、对甲苯磺酸、酸性磷酸苯酯、用胺封闭的二壬基萘磺酸和酸性磷酸苯酯组成的组中的至少一种。

在本发明的组合物中，上述固化促进剂相对于上述含氟聚合物优选为 0.01 质

量%~10 质量%。更优选为 0.01 质量%~5 质量%、进一步优选为 0.1 质量%~3 质量%。上述固化促进剂的含量若过多，则可使用时间可能变差；含量若过少，则涂膜与不透水性片材的密合性可能变差。

固化促进剂可以使用 1 种，也可以合用 2 种以上。

- 5 本发明的组合物优选进一步含有颜料。由此，所得到的固化涂膜的 UV 屏蔽性优异。另外，从使太阳能电池组件的外观美丽的方面考虑，也强烈希望添加颜料。

作为颜料，具体地说，可以举出：作为白色颜料的二氧化钛、碳酸钙、作为黑色颜料的炭黑、Cu-Cr-Mn 合金等复合金属类等无机颜料；酞菁系、喹吖啶酮系或偶氮系等有机颜料等，但并不仅限于这些。

- 10 相对于含固化性官能团的含氟聚合物 100 质量份，颜料的添加量优选为 0.1 质量份~200 质量份、更优选为 0.1 质量份~160 质量份。

本发明的组合物优选进一步含有紫外线吸收剂。由于太阳能电池可在紫外线强的室外长期使用，因而要求有防范背板因紫外线而劣化的对策。若在本发明的组合物中添加紫外线吸收剂，则可对固化涂膜层赋予紫外线吸收功能。

- 15 作为紫外线吸收剂，有机系、无机系的任意紫外线吸收剂均可使用。在有机化合物系中，可以举出例如水杨酸酯系、苯并三唑系、二苯甲酮系、氰基丙烯酸酯系等紫外线吸收剂等；在无机系中，优选氧化锌、氧化铈等填料型无机系紫外线吸收剂等。

紫外线吸收剂可以单独使用 1 种，也可以组合使用 2 种以上。相对于涂料中的含固化性官能团的含氟聚合物的总量 100 质量%，紫外线吸收剂的量优选为 0.1 质量%~
20 15 质量%。在紫外线吸收剂的量过少的情况下，无法充分得到耐光性的改良效果；并且即使过多，效果也呈饱和。

本发明的组合物为涂料是优选方式之一。

- 25 本发明的组合物可以按照常规方法以溶剂型涂料、水性型涂料、粉体型涂料等形态进行制备。其中，从成膜的容易性、固化性、干燥性的优良性等方面考虑，优选溶剂型涂料的形态。

作为溶剂型涂料中的溶剂，优选有机溶剂，可以举出：乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丙酯、乙酸异丁酯、乙酸溶纤剂、丙二醇甲基醚乙酸酯等酯类；丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类；四氢呋喃、二氧六环等环状醚类；N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等酰胺类；二甲苯、甲苯、溶剂石脑油等芳香族烃类；丙二

醇甲醚、乙基溶纤剂等二醇醚类；卡必醇乙酸酯等二甘醇酯类；正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、正十一烷、正十二烷、矿物精油等脂肪族烃类；它们的混合溶剂等。

其中更优选酯类，进一步优选乙酸丁酯。

- 5 将本发明的组合物制成溶剂型涂料的情况下，相对于涂料的总量 100 质量%，含固化性官能团的含氟聚合物的浓度优选为 5 质量%~95 质量%、更优选为 10 质量%~70 质量%。

本发明还涉及由上述组合物得到的涂膜。该涂膜可以根据用途将本发明的组合物涂布在适当的基材上并进行固化来形成。固化涂膜在基材上的形成可通过将本发明的
10 组合物根据其涂料形态涂布在基材上来进行。

在涂布形态下的通常条件的温度范围内进行涂布即可，关于固化和干燥，在溶剂型涂料的情况下，在 10℃~300℃、通常在 100℃~200℃下进行 30 秒至 3 天。因而，本发明的组合物用于太阳能电池组件背板的涂布的情况下，作为不透水性片材，即使是 Si 蒸镀 PET 片材之类的要回避高温下处理的材料也可没有问题地使用。在固化和
15 干燥后可进行养护，养护通常在 20℃~300℃下利用 1 分钟~3 天完成。

在基材上的涂布可以通过将本发明的组合物直接涂布在基材上来进行。

从隐蔽性、耐候性、耐化学药品性、耐湿性良好的方面考虑，优选固化涂膜的膜厚为 1μm 以上。更优选为 3μm 以上、进一步优选为 5μm 以上。出于若过厚则得不到轻量化效果的理由，上限优选为 100μm 左右、更优选为 100μm 左右。作为膜厚，特
20 别优选为 3μm~40μm。

由本发明的组合物得到的涂膜在高压蒸煮测试后也与基材具有良好密合性，与作为太阳能电池组件的密封材的通常的 EVA 的密合性优异，不仅如此，而且在卷缠时的耐粘连性也优异，因而能够特别适合于通常经卷缠工序制造的太阳能电池组件背板的涂布。

- 25 在用于太阳能电池组件背板的涂布的情况下，上述涂膜在不透水性片材等基材的单面或双面形成。

在由本发明的组合物得到的涂膜在基材的单面形成、且该基材的另一面为非涂布面的情况下，该涂膜在卷缠工序中与基材的非涂布面接触。另外，在上述涂膜在基材的单面形成、且在该基材的另一面设置由其它涂料得到的涂膜(后述的不具有固化性

官能团的含氟聚合物涂料的固化涂膜、聚酯涂料的涂膜、底涂层等)或其它片材的情况下,由本发明的组合物得到的涂膜在卷缠工序中与基材上的由其它涂料得到的涂膜或其它片材接触。此外,在由本发明的组合物得到的涂膜在基材的双面形成的情况下,该涂膜在卷缠工序中与在基材的另一面形成的相同种类的涂膜接触。

5 对于由本发明的组合物得到的涂膜,它们在任一情况下均能够发挥出相对于接触面的优异耐粘连性。

本发明还涉及太阳能电池组件的背板,其具有不透水性片材以及在该不透水性片材的至少一个面上形成的涂膜,该涂膜由上述组合物得到。

上述不透水性片材为按照使水分不会透过到密封材或太阳能电池单元的方式进行设置的层,只要为实质上不会透过水的材料就能够使用,可以举出例如聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 树脂)、聚苯乙烯、聚烯烃树脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚卤化乙烯树脂(聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯等)、聚酯树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等)、聚酰胺树脂(尼龙 6、尼龙 66、MXD 尼龙(间苯二甲胺-己二酸共聚物)等)、具有取代基的烯烃的聚合物(聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇等)、EVA(乙烯-乙烯醇共聚物)、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氨酯树脂(热塑性聚氨酯等)等,也可以将这些材料 2 种以上合用。从重量、价格、挠性等方面考虑,多使用 PET 片材、Si 蒸镀 PET 片材、铝或不锈钢等金属薄片材等。其中常使用 PET 片材。厚度通常为 50 μ m~250 μ m 左右。其中在特别需要防湿性的情况下,常使用 Si 蒸镀 PET 片材。厚度通常为 10 μ m~20 μ m 左右。

此外,为了提高与上述涂膜的粘接性,可以对不透水性片材进行现有公知的表面处理。作为表面处理,可示例出例如电晕放电处理、等离子体放电处理、化学处理、金属片材的情况下的喷砂处理等。

在上述不透水性片材上形成上述涂膜的方法如上文所述。

25 上述涂膜可以仅在上述不透水性片材的单面形成,也可以在双面形成。

由于上述这样的背板与密封材的密合性优异,因而在具备该背板的太阳能电池组件中,在密封材与背板的界面处不易产生空隙,能够更可靠地保护太阳能电池单元。

本发明还涉及一种太阳能电池组件,其具有不透水性片材、形成在该不透水性片材的至少一个面上的涂膜、以及形成在该涂膜之上的密封材层,该涂膜由上述组合物

得到。

作为上述太阳能电池组件的优选结构，例如可举出图 1~3 所示的结构。

在图 1 所示的第 1 结构中，太阳能电池单元 1 被密封剂层 2 密封，该密封材层 2 被表面层 3 与背板 4 夹在中间。背板 4 进一步由不透水性片材 5 与固化涂膜 6 构成，
5 该固化涂膜 6 由本发明的组合物得到。在该第 1 结构中，固化涂膜 6 仅设置在密封材层 2 侧。

上述密封材层 2 由乙烯/乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、有机硅树脂、环氧树脂、丙烯酸类树脂等构成。

在上述表面层 3 通常使用玻璃板，但也可使用树脂片材等柔性材料。

10 图 2 所示的第 2 结构为在不透水性片材 5 的双面形成固化涂膜 6 而成的 3 层结构。

该第 2 结构中，虽然背板的膜厚增加，但其兼具由密封材层 2 侧的固化涂膜 6 带来的密合性以及由与密封材层 2 相反侧的固化涂膜 6 带来的耐候性这两方面的优点。

作为 3 层结构的背板，还可以为如下形成的 3 层结构的背板：在不透水性片材的一个面上形成由本发明的组合物得到的固化涂膜，在另一个面上形成不具有固化性官能团的含氟聚合物涂料的固化涂膜、含氟聚合物片材、聚酯片材或聚酯涂料的涂膜(其它片材或涂膜)。
15

图 3 所示的第 3 结构为在不透水性片材 5 的密封材层 2 侧形成由本发明的组合物得到的固化涂膜 6、在与密封材层 2 相反侧形成有其它涂膜 7 的结构。

20 构成涂膜 7 的材料可以为不具有固化性官能团的含氟聚合物涂料的固化涂膜，可以为含氟聚合物片材，可以为聚酯片材，也可以为聚酯涂料的涂膜。

此外，为了提高上述涂膜与密封材层的粘接性，可以对上述涂膜进行现有公知的表面处理。作为表面处理，可示例出例如电晕放电处理、等离子体放电处理、化学处理、喷砂处理等。

25 作为上述不具有固化性官能团的含氟聚合物涂料的固化涂膜，可以举出例如日本特开 2004-214342 号公报中记载的在 PVdF 中混配四烷氧基硅烷或其部分水解物而成的涂料的固化涂膜、VdF/TFE/CTFE 共聚物与含有烷氧基硅烷单元的丙烯酸类树脂的混合涂料的固化涂膜、VdF/TFE/HFP 共聚物与含羟基的丙烯酸类树脂的混合涂料的固化涂膜、在 VdF/HFP 共聚物中混配氨基硅烷偶联剂而成的涂料的固化涂膜等。从

隐蔽性、耐候性、耐化学药品性、耐湿性良好的方面考虑，膜厚通常优选为 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。更优选为 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。在这种情况下，也可以插入底涂层等。

需要说明的是，底涂层的形成使用现有公知的底层涂料用涂料通过常规方法进行。作为底层涂料用的涂料，可以举出例如环氧树脂、氨基甲酸酯树脂、丙烯酸类树脂、有机硅树脂、聚酯树脂等作为代表例。

作为上述含氟聚合物片材，可以举出 PVdF 片材或 PVF 片材、PCTFE 片材、TFE/HFP/乙烯共聚物片材、TFE/HFP 共聚物(FEP)片材、TFE/PAVE 共聚物(PFA)片材、乙烯/TFE 共聚物(ETFE)片材、乙烯/CTFE 共聚物(ECTFE)片材等用于目前背板的含氟聚合物片材。从耐候性良好的方面考虑，通常优选膜厚为 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。更优选为 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

作为上述聚酯片材，可以直接使用在现有背板中使用的片材，其在不透水性片材上的粘接可以利用丙烯酸系接合剂、氨基甲酸酯系接合剂、环氧系接合剂、聚酯系接合剂等进行。从耐候性、成本、透明性良好的方面考虑，通常优选膜厚为 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。更优选为 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。

作为上述聚酯涂料，可以举出：使用了采用多元羧酸与多元醇等而成的饱和聚酯树脂的涂料；使用了采用马来酸酐、富马酸等与二醇类而成的不饱和聚酯树脂的涂料等，可通过辊涂、幕涂、喷涂、模涂等涂布方法形成涂膜。从隐蔽性、耐候性、耐化学药品性、耐湿性良好的方面考虑，优选膜厚为 $5\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ 。更优选为 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 、进一步优选为 $10\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。这种情况下，也可以插入底涂层等。

需要说明的是，在本发明的组合物中，除了上述太阳能电池组件用途以外，还可作为建材、内装材等室内用或建材、外装材、汽车、航空器、船舶、电车等室外用的涂料直接涂布至金属、混凝土、塑料等，或者重叠涂布在蚀洗用涂料、防锈涂料、环氧涂料、丙烯酸类树脂涂料、聚酯树脂涂料等底层涂料上。特别是可适合地用于与 EVA 层密合的涂膜层、或经卷缠工序制造的各种膜或片材材料等。

本发明还涉及一种层积体，其特征在于，其包含基材以及由上述组成物得到的层。由上述组成物得到的层可以通过在基材上涂布上述组成物来形成，也可以通过将上述组成物成型为膜后将上述膜层积在基材上来形成，还可以为将上述组合物固化而成的固化膜。由上述组成物得到的层可以仅在上述基材的单面形成、也可以在双面形成。

上述基材的形状、厚度等根据层积体的用途适宜地调整即可。基材优选由金属、混凝土或塑料构成。

上述基材和由上述组成物得到的层可以直接粘接，也可以隔着底涂层等其他层进行粘接，由于由上述组成物得到的层与上述基材的密合性优异，因而可以直接粘接。

- 5 上述基材与由上述组成物得到的层进行直接粘接时，能够实现层积体的轻量化。

从隐蔽性、耐候性、耐化学药品性、耐湿性良好的方面考虑，优选由上述组成物得到的层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上。更优选为 $3\mu\text{m}$ 以上、进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以上。出于若过厚则得不到轻量化效果的理由，上限优选为 $100\mu\text{m}$ 左右、更优选为 $100\mu\text{m}$ 左右。作为由上述组成物得到的层的厚度，特别优选为 $3\sim 40\mu\text{m}$ 。

- 10 作为由上述塑料构成的基材的塑料材料，可以举出聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、甲基丙烯酸类树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS 树脂)、聚苯乙烯、聚烯烃树脂(聚乙烯、聚丙烯等)、聚卤化乙烯树脂(聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯等)、聚酯树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等)、聚酰胺树脂(尼龙 6、尼龙 66、MXD 尼龙(间苯二甲胺-己二酸共聚物)等)、具有取代基的烯
- 15 烃的聚合物(聚乙酸乙烯酯、聚乙烯醇等)、EVA(乙烯-乙烯醇共聚物)、乙烯-四氟乙烯共聚物、聚氨酯树脂(热塑性聚氨酯等)等共聚物。其中优选聚碳酸酯树脂、丙烯酸类树脂、聚氯乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚氨酯树脂。也可以将这些材料 2 种以上合用。

- 另外，为了提高与由上述组成物得到的层的粘接性，可以对基材进行现有公知的
- 20 表面处理。作为表面处理，可示例出例如电晕放电处理、等离子体放电处理、化学处理、金属片材的情况下的喷砂处理等。

上述层积体可用于建材、内装材、外装材、汽车、航空器、船舶(甲板、舱面、船底等)、电车、储罐、桥梁等。特别是作为车辆内外装部件是有用的。

【发明的效果】

- 25 本发明的组合物由于含有上述构成，因而能够形成即使在高压蒸煮测试后还具有与基材良好密合性的涂膜。这样的涂膜作为太阳能电池组件背板的涂膜是极为有用的。

【附图说明】

图 1 为太阳能电池组件的第 1 结构的示意性截面图。

图 2 为太阳能电池组件的第 2 结构的示意性截面图。

图 3 为太阳能电池组件的第 3 结构的示意性截面图。

5 【具体实施方式】

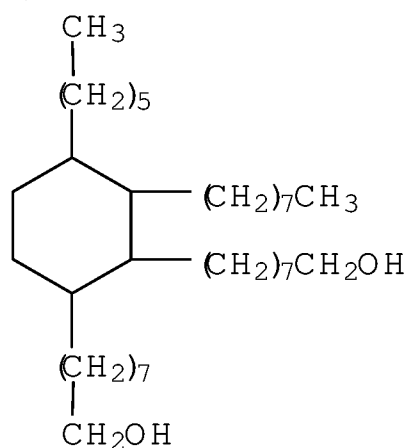
通过实施例对本发明进行更详细的说明，但本发明并不受该实施例的限定。

表中记载的成分如下。

氟树脂：固化性 TFE 系共聚物溶液、商品名 Zeffle GK570、大金工业株式会社制造

10 二醇：含环己烷的二醇、商品名 Sovermol 908(具有下述结构的化合物)、BASF 公司制造

【化 5】



二醇：聚酯二醇、CMA-3190、江苏华大公司制造

15 消光剂：CP4-8991、Grace Corporation 公司制造

含苯环的三聚氰胺树脂：M-85、美螺丝公司制造

固化促进剂(酸催化剂)：CYCAT600、购自 Cytec, Inc.的十二烷基苯磺酸的 70 质量%异丙醇溶液)

PDI 系固化剂：D3725N、三井化学株式会社制造

20 XDI 系固化剂：Takenate D120N、三井化学株式会社制造

HDI 系固化剂：Sumidur N3300、Sumika Bayer Urethane 公司制造

制备例 1

在搅拌下将固化性 TFE 系共聚物溶液(大金工业株式会社制造的 Zeffle GK570、

固体成分 65 质量%、羟值 60mgKOH/g、溶剂：乙酸丁酯)202 质量份、作为白色颜料的二氧化钛(杜邦公司制造的 R960)263.0 质量份、乙酸丁酯 167.0 质量份预混合，之后装入直径 1.2mm 的玻璃珠 632 质量份，使用颜料分散机以 1500rpm 分散 1 小时。其后利用 #80 目的筛滤出玻璃珠，在该溶液中加入固化性 TFE 系共聚物溶液(Zeffle GK570) 283.0 质量份、乙酸丁酯 85.0 质量份，制备白色涂料。

在该白色涂料 1000 质量份中混配二醇(Sovermol 908、BASF 公司制造)118.3 质量份、消光剂(CP4-8991、Grace Corporation 公司制造)47.3 质量份、含苯环的三聚氰胺树脂(M-85、美螺丝公司制造)4.7 质量份、酸催化剂(CYCAT600、购自 Cytec, Inc.的十二烷基苯磺酸的 70 质量%异丙醇溶液)4.7 质量份、固化剂(D3725N、三井化学株式会社制造、NCO 含量 22.8%) 66.2 质量份(相对于固化性 TFE 系共聚物中的固化性官能团 1 当量，相当于 1.0 当量)，制备涂料 1。

实施例 1

作为不透水性片材使用 PET 膜(东材制造的 DS10、厚度 250 μ m。片材 A)，对该片材 A 的单面以 2000W 进行电晕处理，并利用涂布机按照干燥膜厚为 10 μ m 涂布制备例 1 中制备的涂料 1，在 150 $^{\circ}$ C 干燥 2 分钟，制作 2 层结构的背板 A1。

接着在该背板 A1 的涂膜面上以 2000W 进行电晕处理，在 50 $^{\circ}$ C 进行 48 小时养护，之后在该涂膜面上载置 EVA 树脂片材(福斯特制造的 F806P。厚度 500 μ m)，进一步在 EVA 树脂片材上载置强化玻璃(无锡海达制造、3.2mm 厚)，在 142 $^{\circ}$ C 进行压接，制作 3 层结构的样品 A1(图 1 所示的方式)。对于该玻璃/EVA/背板粘接样品 A1 考察密合性(EVA 与背板之间)。将结果列于表 1。

试验方法和测定方法如下。

(剥离强度)

对于实施例 1 中得到的玻璃/EVA/背板粘接样品 A1，在初期状态和 PCT(高压蒸煮测试、121 $^{\circ}$ C、湿度 100%RH、2 气压)48 小时后利用剥离试验测定 EVA/背板层间的密合性。将测定样品的 EVA/背板部分划出宽 1cm $\times$ 15cm，使用 Tensilon(ORIENTEC 制)进行 180 度剥离试验，以 N/cm 为单位，测定 EVA/背板间的粘接强度。

(涂膜破断)

与剥离强度同样地对初期状态和 PCT 48 小时后的涂膜通过目视进行评价。

(涂膜/PET 剥离)

与剥离强度同样地对初期状态和 PCT 48 小时后的涂膜通过目视进行评价。

(膜厚)

根据 JIS C-2151, 利用千分尺(Mitutoyo 公司制造)进行测定。

实施例 2、比较例 1~12

- 5 除了按表 1 或表 2 所记载变更涂料的成分以外, 与制备例 1 同样地制备涂料, 与实施例 1 同样地制作 2 层结构的背板、玻璃/EVA/背板的粘接样品。

将结果列于表 1 或表 2。

【表 1】

结构名	型号	实施例 1	实施例 2	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5
氟树脂 (固化性 TFE 系共聚物溶液)	GK570	485.0	485.0	603.3	603.3	603.3	603.3	603.3
二氧化钛	R960	263.0	263.0	327.2	327.2	327.2	327.2	327.2
乙酸丁酯		252.0	252.0	313.4	313.4	313.4	313.4	313.4
二醇	Sovermol 908	118.3						
二醇	CMA 3190		118.3					
消光剂	CP4-899I	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3
含苯环的三聚氰胺树脂	M-85	4.7	4.7			4.7	4.7	4.7
酸催化剂	CYCAT600	4.7	4.7					4.7
PDI 系固化剂	D3725N	66.2	66.2					
XDI 系固化剂	D120N			121.8		121.8		121.8
HDI 系固化剂	N3300				64.3		64.3	
密合性(初期)	剥离强度	65-75	50-60	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下
	涂膜破坏	无	无	有	有	有	有	有
	涂膜/PET 剥离	无	无	有	有	有	有	有
密合性(PCT 48 小时后)	剥离强度	50-60	45-50	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下
	涂膜破坏	无	无	有	有	有	有	有
	涂膜/PET 剥离	无	无	有	有	有	有	有

【表 2】

结构名	型号	比较例 6	比较例 7	比较例 8	比较例 9	比较例 10	比较例 11	比较例 12
氟树脂 (固化性 TFE 系共聚物溶液)	GK570	603.3	485.0	485.0	485.0	485.0	485.0	485.0
	二氧化钛	327.2	263.0	263.0	263.0	263.0	263.0	263.0
乙酸丁酯		313.4	252.0	252.0	252.0	252.0	252.0	252.0
二醇	Sovermol 908		118.3	118.3	118.3	118.3	118.3	118.3
二醇	CMA 3190							
消光剂	CP4-8991	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3	47.3
含苯环的三聚氰胺树脂	M-85	4.7			4.7	4.7	4.7	4.7
酸催化剂	CYCAT600	4.7					4.7	4.7
PDI 系固化剂	D3725N							
XDI 系固化剂	D120N			132.2		132.2		132.2
HDI 系固化剂	N3300	64.3	69.7		69.7		69.7	
密合性(初期)	剥离强度	5 以下	60-65	65-70	60-65	65-70	60-65	65-70
	涂膜破断	有	无	无	无	无	无	无
	涂膜/PET 剥离	有	无	无	无	无	无	无
	剥离强度	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下	5 以下
密合性(PCT48 小时后)	涂膜破断	有	有	有	有	有	有	有
	涂膜/PET 剥离	有	有	有	有	有	有	有

【符号的说明】

- 1: 太阳能电池单元
- 2: 密封材层
- 3: 表面层
- 5 4: 背板
- 5: 不透水性片材
- 6: 固化涂膜
- 7: 其他涂膜

权 利 要 求 书

1. 一种组合物，其特征在于，其含有：
含固化性官能团的含氟聚合物，以及
5 五亚甲基二异氰酸酯系固化剂。
2. 如权利要求 1 所述的组合物，其中，含固化性官能团的含氟聚合物含有基于含氟单体的聚合单元和基于含固化性官能团单体的聚合单元，该含固化性官能团单体为选自由含羟基单体、含羧基单体、含氨基单体以及硅酮系乙烯基单体组成的组中的至少一种。
- 10 3. 如权利要求 2 所述的组合物，其中，含氟单体为选自由四氟乙烯、三氟氯乙烯以及偏二氟乙烯组成的组中的至少一种。
4. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其中，该组合物进一步含有多元醇化合物。
5. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其中，该组合物进一步含有三聚氰胺树脂。
15 脂。
6. 如权利要求 1、2 或 3 所述的组合物，其中，该组合物进一步含有多元醇化合物和三聚氰胺树脂。
7. 如权利要求 1、2、3、4、5 或 6 所述的组合物，其中，该组合物进一步含有酸催化剂。
- 20 8. 如权利要求 1、2、3、4、5、6 或 7 所述的组合物，其中，该组合物进一步含有颜料。
9. 如权利要求 1、2、3、4、5、6、7 或 8 所述的组合物，其中，该组合物进一步含有紫外线吸收剂。
10. 如权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8 或 9 所述的组合物，其中，该组合物
25 为涂料。
11. 一种涂膜，其特征在于，其是由权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 所述的组合物得到的。
12. 一种层积体，其特征在于，其包含：
基材，以及

由权利要求 1、2、3、4、5、6、7、8、9 或 10 所述的组成物得到的层。

13. 如权利要求 12 所述的层积体，其中，基材由金属、混凝土或塑料构成。

14. 一种太阳能电池组件背板，其特征在于，它具有：

不透水性片材；以及

5 形成在上述不透水性片材的至少一个面上的涂膜，该涂膜是由权利要求 1、2、3、
4、5、6、7、8、9 或 10 所述的组合物得到的。

15. 一种太阳能电池组件，其特征在于，它具有：

不透水性片材；

形成在上述不透水性片材的至少一个面上的涂膜，该涂膜是由权利要求 1、2、3、

10 4、5、6、7、8、9 或 10 所述的组合物得到的；以及

形成在上述涂膜之上的密封材层。

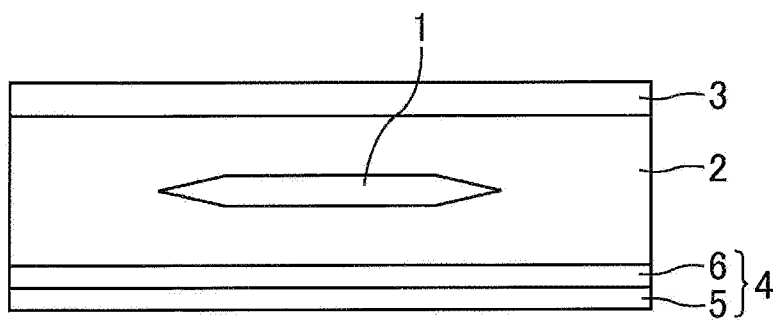


图1

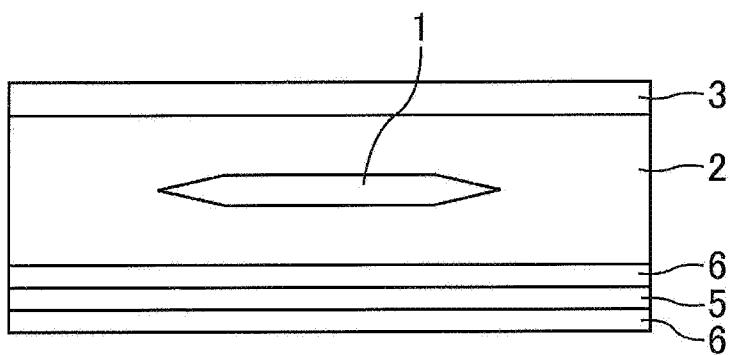


图2

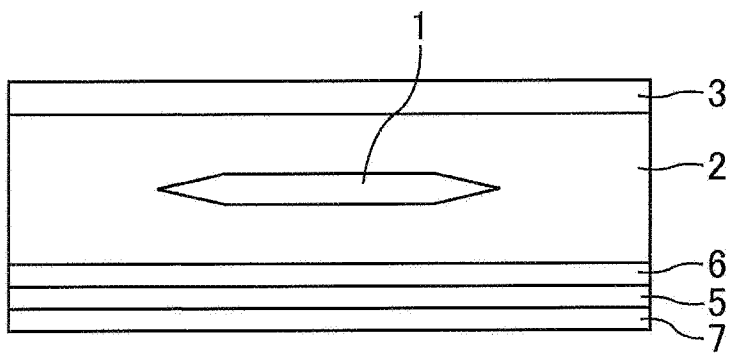


图3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/116412

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D 127/12(2006.01)i; C09D 127/14(2006.01)i; C09D 127/16(2006.01)i; C09D 127/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI: 氟, 五亚甲基二异氰酸酯, 氟乙烯, 氟氯乙烯, "PMDI", "PDI", Pentamethylene, isocyanate, "Pentamethylene Diisocyanate"

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107250306 A (LINTEC CORPORATION) 13 October 2017 (2017-10-13) description, paragraphs [0005]-[0084]	1-15
X	US 2008008838 A1 (LEIBNIZ INST NEUE MATERIALIEN) 10 January 2008 (2008-01-10) description, paragraphs [0006]-[0089]	1-15
X	CN 1637087 A (DAIKIN INDUSTRIES. LTD.) 13 July 2005 (2005-07-13) description, page 2, line 17 to page 16, line 27	1-15
A	CN 102834421 A (DIC CO., LTD.) 19 December 2012 (2012-12-19) entire document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2019

Date of mailing of the international search report

30 January 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

**National Intellectual Property Administration, PRC (ISA/
CN)**
**No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088**
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/116412

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107250306	A	13 October 2017	US	2018079187	A1	22 March 2018
				WO	2016152631	A1	29 September 2016
US	2008008838	A1	10 January 2008	JP	2007526366	A	13 September 2007
				KR	101317010	B1	11 October 2013
				KR	20070021157	A	22 February 2007
				JP	5191128	B2	24 April 2013
				WO	2005080465	A1	01 September 2005
				BR	PI0507950	A	24 July 2007
				DE	102004008772	A1	08 September 2005
				US	9371411	B2	21 June 2016
				EP	1718690	A1	08 November 2006
CN	1637087	A	13 July 2005	CN	1283735	C	08 November 2006
				TW	I264441	B	21 October 2006
				TW	200528477	A	01 September 2005
CN	102834421	A	19 December 2012	US	8716361	B2	06 May 2014
				WO	2011122391	A1	06 October 2011
				EP	2554554	A1	06 February 2013
				KR	20130018638	A	25 February 2013
				CN	102834421	B	24 September 2014
				TW	I589612	B	01 July 2017
				EP	2554554	A4	09 July 2014
				US	2013012647	A1	10 January 2013
				TW	201141891	A	01 December 2011
				JP	WO2011122391	A1	08 July 2013
				EP	2554554	B1	29 April 2015
				JP	4873107	B2	08 February 2012
				KR	101732391	B1	04 May 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/116412

A. 主题的分类

C09D 127/12(2006.01)i; C09D 127/14(2006.01)i; C09D 127/16(2006.01)i; C09D 127/18(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C09D

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI: 氟, 五亚甲基二异氰酸酯, 氟乙烯, 氟氯乙烯, "PMDI", "PDI", Pentamethylene, isocyanate, "Pentamethylene Diisocyanate"

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 107250306 A (琳得科株式会社) 2017年 10月 13日 (2017 - 10 - 13) 说明书[0005]-[0084]段	1-15
X	US 2008008838 A1 (LEIBNIZ INST NEUE MATERIALIEN) 2008年 1月 10日 (2008 - 01 - 10) 说明书[0006]-[0089]段	1-15
X	CN 1637087 A (大金工业株式会社) 2005年 7月 13日 (2005 - 07 - 13) 说明书, 第2页17行至第16页27行	1-15
A	CN 102834421 A (DIC株式会社) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-15

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 1月 15日

国际检索报告邮寄日期

2019年 1月 30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

马振鹏

电话号码 86-(010)-62084940

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/116412

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107250306	A	2017年 10月 13日	US	2018079187	A1	2018年 3月 22日
				WO	2016152631	A1	2016年 9月 29日
US	2008008838	A1	2008年 1月 10日	JP	2007526366	A	2007年 9月 13日
				KR	101317010	B1	2013年 10月 11日
				KR	20070021157	A	2007年 2月 22日
				JP	5191128	B2	2013年 4月 24日
				WO	2005080465	A1	2005年 9月 1日
				BR	PI0507950	A	2007年 7月 24日
				DE	102004008772	A1	2005年 9月 8日
				US	9371411	B2	2016年 6月 21日
				EP	1718690	A1	2006年 11月 8日
CN	1637087	A	2005年 7月 13日	CN	1283735	C	2006年 11月 8日
				TW	I264441	B	2006年 10月 21日
				TW	200528477	A	2005年 9月 1日
CN	102834421	A	2012年 12月 19日	US	8716361	B2	2014年 5月 6日
				WO	2011122391	A1	2011年 10月 6日
				EP	2554554	A1	2013年 2月 6日
				KR	20130018638	A	2013年 2月 25日
				CN	102834421	B	2014年 9月 24日
				TW	I589612	B	2017年 7月 1日
				EP	2554554	A4	2014年 7月 9日
				US	2013012647	A1	2013年 1月 10日
				TW	201141891	A	2011年 12月 1日
				JP	W02011122391	A1	2013年 7月 8日
				EP	2554554	B1	2015年 4月 29日
				JP	4873107	B2	2012年 2月 8日
				KR	101732391	B1	2017年 5月 4日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)