

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2013-511410

(P2013-511410A)

(43) 公表日 平成25年4月4日(2013.4.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B32B 7/02 (2006.01)	B 32 B 7/02	1 O 3 2 H 04 8
H01L 31/042 (2006.01)	H 01 L 31/04	R 2 H 14 8
G02B 5/26 (2006.01)	G 02 B 5/26	4 F 1 O O
G02B 5/28 (2006.01)	G 02 B 5/28	4 J 00 4
C09J 123/22 (2006.01)	C 09 J 123/22	4 J 04 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 53 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-539985 (P2012-539985)	(71) 出願人	505005049 スリーエム イノベイティブ プロパティ ズ カンパニー
(86) (22) 出願日	平成22年11月17日 (2010.11.17)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133 -3427, セントポール, ポストオ フィス ボックス 33427, スリーエ ム センター
(85) 翻訳文提出日	平成24年5月18日 (2012.5.18)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(86) 國際出願番号	PCT/US2010/056933	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敏
(87) 國際公開番号	W02011/062932	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開日	平成23年5月26日 (2011.5.26)	(74) 代理人	100173107 弁理士 胡田 尚則
(31) 優先権主張番号	61/262,406		
(32) 優先日	平成21年11月18日 (2009.11.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		
(31) 優先権主張番号	61/262,417		
(32) 優先日	平成21年11月18日 (2009.11.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】可撓性組立品並びにその製造及び使用方法

(57) 【要約】

バリア組立品上に配置された少なくとも0.25mmの厚さの感圧性接着剤層を備える組立品を提供し、ここで、バリア組立品は高分子フィルム基材とバリアフィルムとを備える。組立品は可撓性であり、可視光及び赤外線に対して透過性である。少なくとも0.25mmの厚さのフィルムの形状である感圧性接着剤も提供され、感圧性接着剤は、モル当たり300,000グラム未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレンと、水素添加炭化水素粘着付剤と、を含む。組立品及び感圧性接着剤の製造方法並びに使用方法も含まれる。

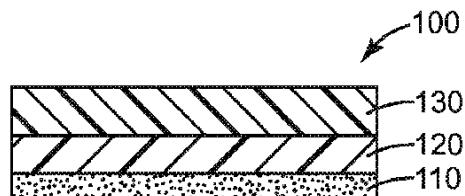


Fig. 1

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

組立品であって、

バリア組立品上に配置された少なくとも 0.25 mm の厚さの感圧性接着剤層を備え、前記バリア組立品が高分子フィルム基材とバリアフィルムとを備え、前記組立品が可撓性であり、可視光及び赤外線に対して透過性である、組立品。

【請求項 2】

前記高分子フィルム基材が主表面を有し、前記バリアフィルムが互いに対向する第 1 主表面及び第 2 主表面を有し、前記感圧性接着剤層が互いに対向する第 3 主表面及び第 4 主表面を有し、前記バリアフィルムの前記第 1 主表面が前記高分子フィルム基材の前記主表面上に配置され、前記感圧性接着剤の前記第 3 主表面が前記バリアフィルムの前記第 2 主表面上に配置される、請求項 1 に記載の組立品。

10

【請求項 3】

前記感圧性接着剤がポリイソブチレンを含む、請求項 1 又は 2 に記載の組立品。

【請求項 4】

前記感圧性接着剤が添加溶媒を含まない、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の組立品。

20

【請求項 5】

前記感圧性接着剤が、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤又は酸化防止剤のうちの少なくとも 1 つを更に含む、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の組立品。

20

【請求項 6】

前記高分子フィルム基材がフルオロポリマーを含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の組立品。

【請求項 7】

前記高分子フィルム基材が多層光学フィルムである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の組立品。

【請求項 8】

前記高分子フィルム基材が紫外線反射性多層光学フィルムを備え、前記紫外線反射性多層光学フィルムが、第 1 主表面及び第 2 主表面を有し、並びに、紫外線反射性光学層積層体を備え、前記紫外線反射性光学層積層体が、第 1 光学層と第 2 光学層とを備え、前記第 1 光学層の少なくとも一部分と前記第 2 光学層の少なくとも一部分が密接に接触しており、異なる反射率を有し、前記多層光学フィルムが、前記第 1 光学層、前記第 2 光学層、又は前記第 1 主表面若しくは前記第 2 主表面のうちの少なくとも 1 つの上に配置された第 3 層のうちの少なくとも 1 つの中に紫外線吸収剤を更に含む、請求項 7 に記載の組立品。

30

【請求項 9】

前記バリアフィルムが、無機バリア層により分離された少なくとも第 1 ポリマー層と第 2 ポリマー層を備える、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の組立品。

【請求項 10】

前記組立品がロール形状である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の組立品。

40

【請求項 11】

前記組立品が光電池上、光電池上方又は光電池周囲に配置される、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組立品。

【請求項 12】

前記光電池が CIGS 電池である、請求項 11 に記載の組立品。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組立品の製造方法であって、

前記高分子フィルム基材及び前記バリアフィルムを備える前記バリア組立品を供給すること、

無溶媒押出成形により前記感圧性接着剤を押出成形することと、

前記感圧性接着剤を前記バリア組立品に適用することと、を含む、方法。

50

【請求項 14】

光起電モジュールの製造方法であって、

光電池の前側表面に請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の組立品を適用することを含む、方法。

【請求項 15】

前記光電池が可撓性フィルム基材を備える、請求項 14 に記載の方法。

【請求項 16】

モル当たり 300,000 グラム未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレンと、水素添加炭化水素粘着付与剤と、を含む感圧性接着剤であって、

前記感圧性接着剤が、少なくとも 0.25 mm の厚さのフィルムの形状である、感圧性接着剤。 10

【請求項 17】

感圧性接着剤の製造方法であって、

モル当たり少なくとも 500,000 グラムの重量平均分子量を有するポリイソブチレンと水素添加炭化水素粘着付与剤とを含む押出成形可能な組成物をホットメルト押出成形することを含み、前記ホットメルト押出成形することが、前記ポリイソブチレン樹脂の重量平均分子量をモル当たり 300,000 グラム未満に低下させるのに十分な温度にて行われることにより、水素添加炭化水素粘着付与剤とモル当たり 300,000 未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレン樹脂とを含む感圧性接着剤が生じる、方法。

【発明の詳細な説明】 20

【技術分野】

【0001】

(関連出願の相互参照)

本開示は、米国特許仮出願第 61/262,406 号 (2009 年 11 月 18 日申請) 及び同第 61/262,417 号 (2009 年 11 月 18 日申請) の利益を主張するものであり、これらの開示内容はこれらの全体が参考により本明細書に組み込まれるものとする。

【背景技術】

【0002】

有機光起電デバイス (OPV) 及び Cu (In, Ga) Se 2 (CIGS) のような薄膜太陽電池などの新興成長ソーラー技術は、水蒸気からの保護を必要とし、屋外環境において耐久性 (例えば、紫外線 (UV) に対して) である必要がある。典型的には、ガラスが封入材料としてこのようなソーラーデバイスに対して使用されてきたが、それは、ガラスが、水蒸気に対して非常に良好なバリアであり、光学的に透明であり、紫外線に対して安定であるからである。しかしながら、ガラスは重く、脆く、可撓性にするのが困難であり、取り扱いが困難である。ガラスの欠点は有さないがガラスのようなバリア特性及び紫外線安定性を有する、ガラスに代わる透明な可撓性封入材料を開発することに関心が存在する。封入材技術の進歩にもかかわらず、ソーラー用途でのバリア及び耐久性要件は、困難な課題であり続けており、ソーラー市場に対費用効果に優れた可撓性封入解決手段をもたらすために、更なる研究が必要とされている。 30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本開示は、例えば、ソーラーデバイスを封入するのに有用な組立品を提供する。組立品は、概して、可撓性であり、可視光及び赤外線に対して透過性であり、添加溶媒を含まず、優れたバリア特性を有する。また、便利なことに、一部の実施形態では、本明細書に開示されている組立品は、ロール上で形成することができ、並びに、例えば、室温でのロールツーロール加工を用いて薄膜太陽電池に適用することができる。

【課題を解決するための手段】

【0004】

10

20

30

40

50

一態様では、本開示は、バリア組立品上に配置された少なくとも0.25mmの厚さの感圧性接着剤層を備える組立品を提供し、ここで、バリア組立品は高分子フィルム基材とバリアフィルムとを備え、組立品は可撓性であり、可視光及び赤外線に対して透過性である。一部の実施形態では、組立品は、主表面を有する高分子フィルム基材と、互いに反対側にある第1及び第2主表面を有するバリアフィルムであって、バリアフィルムの第1主表面が高分子フィルム基材の主表面上に配置されている（一部の実施形態では密接に接触している）、バリアフィルムと、第3主表面及び第4主表面を互いの反対側に有する少なくとも0.25mmの厚さの感圧性接着剤層であって、感圧性接着剤の第3主表面はバリアフィルムの第2主表面上に配置されている（一部の実施形態では密接に接触している）、感圧性接着剤層と、を備え、組立品は可撓性であり、可視光及び赤外線に対して透過性である。

10

【0005】

別の態様では、本開示は、本明細書に開示されている組立品の製造方法を提供し、この方法は、高分子フィルム基材及びバリアフィルムを備えるバリア組立品を供給することと、無溶媒押出成形を用いて感圧性接着剤を押出成形することと、感圧性接着剤をバリア組立品に適用することと、を含む。

20

【0006】

別の態様では、本開示は、モル当たり300,000グラム未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレンと、水素添加炭化水素粘着付与剤と、を含む感圧性接着剤を提供し、感圧性接着剤は、少なくとも0.25mmの厚さのフィルムの形状である。

20

【0007】

別の態様では、本開示は、感圧性接着剤の製造方法を提供し、この方法は、モル当たり少なくとも500,000グラムの重量平均分子量を有するポリイソブチレンと水素添加炭化水素粘着付与剤とを含む押出成形可能な組成物をホットメルト押出成形することを含み、ここで、ホットメルト押出成形は、ポリイソブチレン樹脂の重量平均分子量をモル当たり300,000グラム未満に低下させるのに十分な温度にて行われ、その結果、モル当たり300,000未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレン樹脂と水素添加炭化水素粘着付与剤とを含む感圧性接着剤が生じる。

【0008】

例えば、デバイス（例えば、有機エレクトロルミネセンスデバイス又は光電池）にバリアフィルムを取り付けるために、バリア組立品に使用される接着剤は、従来は可能な限り薄く製造されてきた。例えば、バリア組立品内の一部の接着剤は、少なくとも0.005ミリメートル（mm）～最大約0.2mmの厚さを有すると報告され、0.025～0.1mmの厚さが典型的であると考えられる。概して、このような厚さは、封入されたデバイスを水分が接着剤端部を通して浸潤する機会を最小化すると考えられている。また、一部のデバイス（例えば、有機エレクトロルミネセンスデバイス）については、概して、封入されたデバイスの厚さを最小化することが望ましいと考えられている。例えば、米国特許第6,835,950号（Brown et al.）は、薄い接着剤（例えば、最大0.125mmの厚さ）は、接着剤層の互いに反対の側にある層の間の曲率半径における差異を最小化するので、構造を曲げたときに起こるストレスを最小化することを示している。また、バリア組立品で使用される多くの接着剤は、溶媒からキャスト成形されてきた。したがって、接着剤の厚さを最小化することは、典型的には、乾燥工程中に必須の溶媒除去に有利とされてきた。

30

40

【0009】

薄膜光起電電池（例えば、CIGS）は、例えば、有機エレクトロルミネセンスデバイスよりも高い水準を有する。薄膜CIGS電池は、典型的には、例えば、電池の表面よりも0.15mm超高く立ち得る、バス及びタブリボンを有する。典型的には、これまでに、ガラス封入されたCIGSモジュールは、少なくとも10分かかるバッチバキュームラミネーションプロセスにおいて、高温（例えば、150）にて過酸化物反応開始剤で架橋されたエチレン・ビニルアセテート（EVA）を用いて構成されてきた。このタイプの

50

接着剤及びプロセスは、重質ガラスの機械的支持要件に起因して、ガラスモジュールに必要である。

【0010】

対照的に、本開示は、例えば、高分子フィルム基材上のバリアフィルムを薄膜光電池上に取り付けるのに有用な感圧性接着剤（P S A）層を提供する。本明細書に開示されるP S A及び組立品は、典型的には、連続的プロセスで適用することができ、高温硬化を必要とせず、並びに、溶媒除去を必要としない。一部の実施形態では少なくとも0.25mmの厚さを有する、本開示による組立品は、市販の熱硬化済み封入材で形成した比較組立品と同様である水分耐性を有するように、本明細書では示されている。本明細書に開示されている組立品における接着剤の厚さを増加させることは、薄膜光起電デバイス（例えば、C I G S）全体にわたる均一なトポグラフィーをもたらすのに有用である。更には、本明細書に開示される組立品は、市販の熱硬化済み封入材で形成した比較組立品よりも、湿潤曝露（約200時間にわたっての85%及び85%相対湿度（R H））後のソーラーパックシートフィルムに対する接着力が驚くほど良好である。

10

【0011】

本明細書では、「a」、「an」、及び「the」などの用語は、1つの実体のみを指すことを意図するものではなく、具体例を例示のために用いることができる一般分類を含む。用語「a」、「an」、及び「the」は、用語「少なくとも1つ」と同じ意味で使用される。品目リストがその後に続く用語「～のうちの少なくとも1つ」及び「～のうちの少なくとも1つを含む」は、リスト内の品目のいずれか1つ及び2つ以上の品目の任意の組み合わせを含むことを指す。全ての数値範囲は、特に明記しない限り、その端点と、端点間の非整数値を含む。

20

【図面の簡単な説明】

【0012】

本開示の様々な実施形態についての以下の詳細説明を添付の図面と共に検討することで、本開示はより完全に理解され得る。

20

【図1】概略的側面図を用いた、本開示の一部の実施形態による組立品。

【図2】バリアフィルムが複数の層を有する、本開示による組立品の一実施形態の概略的側面図。

30

【図3A】組立品が剥離ライナーを備える、本開示による組立品の別の実施形態の概略的側面図。

30

【図3B】バリアフィルムが複数の層を有し、組立品が剥離ライナーを備える、本開示による組立品の一実施形態の概略的側面図。

30

【図4A】組立品が光起電モジュールを備える、本開示による組立品の別の実施形態の概略的側面図。

30

【図4B】バリアフィルムが複数の層を有し、組立品が光起電モジュールを備える、本開示による組立品の一実施形態の概略的側面図。

30

【図5】本開示の実施例による組立品のロールツーロール加工のための装置の概略図。

30

【図6】感圧性接着剤を本開示の別の実施形態によるバリアフィルム及び基材に適用するための装置の概略図。

40

【発明を実施するための形態】

【0013】

本開示による組立品は、可撓性であり、可視光及び赤外線に対しても透過性である。本明細書で使用するとき、用語「可撓性」は、ロールに成形することができることを指す。一部の実施形態では、用語「可撓性」は、最大7.6センチメートル（cm）（3インチ）、一部の実施形態では最大6.4cm（2.5インチ）、5cm（2インチ）、3.8cm（1.5インチ）又は2.5cm（1インチ）の曲率半径を有するロールコアの周りに屈曲することができることを指す。一部の実施形態では、可撓性組立品は、少なくとも0.635cm（1/4インチ）、1.3cm（1/2インチ）又は1.9cm（3/4インチ）の曲率半径の周りに屈曲することができる。本明細書で使用するとき、用語「可

50

視光及び赤外線に対して透過性」は、垂直軸に沿って測定した際にスペクトルの可視光及び赤外線部分の範囲の平均透過率が少なくとも75%（一部の実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）であることを意味することができる。一部の実施形態では、可視光及び赤外線透過性組立品は、400nm～1400nmの範囲の平均透過率が少なくとも約75%（一部の実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）である。可視光及び赤外線透過性組立品は、例えば、光電池による、可視光及び赤外線の吸収に関して干渉しないものである。一部の実施形態では、可視光及び赤外線透過性組立品は、光電池に有用である光の波長の範囲の平均透過率が少なくとも約75%（一部の実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）である。本開示による可撓性である可視光及び赤外線透過性組立品は、図1～4に示されている。

10

【0014】

図1は、本開示の一部の実施形態による組立品を表す。組立品100は、高分子フィルム基材130を備える。基材130は、バリアフィルム120の第1主表面に密接に接触している主表面を有する。バリアフィルム120の第2主表面は、感圧性接着剤層110と密接に接触している。

【0015】

図2は、本開示の一部の実施形態による別の組立品200を示し、バリアフィルムは、複数の層228、226及び224を有する。図示された実施形態では、第1ポリマー層228と第2ポリマー層224は、可視光透過性無機バリア層226により分離されており、可視光透過性無機バリア層226は、第1ポリマー層228及び第2ポリマー層224に密接に接触している。図示された実施形態では、第1ポリマー層228は高分子フィルム基材230の主表面と接触しており、並びに、第2ポリマー層224は感圧性接着剤210と密接に接触している。

20

【0016】

図3Aは、組立品300は、組立品100と同様であり、高分子フィルム基材330と、バリアフィルム320と、バリアフィルム320の第2主表面と密接に接触している感圧性接着剤310と、を備える。図3Bでは、バリアフィルムは、組立品200と同様に、複数の層328、326及び324を有する。剥離ライナー340は感圧性接着剤を、バリアフィルム320又は第2ポリマー層324とは反対側の表面で、保護する。剥離ライナー340は、典型的には、封入する必要がある表面（例えば、光電池）に組立品300が適用される前に、取り外される。

30

【0017】

図4Aは、組立品400は、組立品100と同様であり、高分子フィルム基材430と、バリアフィルム420と、バリアフィルム420の第2主表面と密接に接触している感圧性接着剤410と、を備える。図4Bでは、バリアフィルムは、組立品200と同様に、複数の層428、426及び424を有する。図示された実施形態では、組立品400又は400Bは、光電池450（例えば、薄膜CIGS電池）に適用される。

【0018】

図1～4では、PSA110、210、310及び410と高分子フィルム基材130、230、330及び430とは、バリアフィルムの反対側に示される。バリアフィルムと高分子フィルム基材の位置が逆になることも想定される。

40

【0019】

高分子フィルム基材130、230、330、430、バリアフィルム120、320、420、感圧性接着剤110、210、310、410、剥離ライナー340、並びに、本開示を実践するのに有用な封入する必要がある基材450は、下記で更に詳細に説明される。本明細書に開示される組立品の一部の実施形態では、本明細書に開示される感圧性接着剤は、バリア組立品上に配置される。これらの実施形態では、バリア組立品は、組立品の部品であり、下記の高分子フィルム基材及びバリアフィルムを備える。したがって、下記の説明は、本開示による組立品、本開示を実践するのに有用なバリア組立品、又は

50

これらの両方に存在し得る高分子フィルム基材及びバリアフィルムに関する。

【0020】

高分子フィルム基材

本開示による組立品は、高分子フィルム基材130、230、330、430を備える。この文脈において、用語「高分子」は、例えば、共押出成形、又はエステル交換を含む反応によって、混和性混合物で形成され得るポリマー又はコポリマーと同様に、有機ホモポリマー及びコポリマーを含むと理解される。用語「ポリマー」及び「コポリマー」は、ランダム及びブロックコポリマーの両方を含む。高分子フィルム基材は、概して、可撓性であり、並びに、可視光及び赤外線に対して透過性であり、並びに、有機膜形成ポリマーを含む。高分子フィルム基材を形成できる有用な材料としては、ポリエチレン、ポリカーボネート、ポリエーテル、ポリイミド、ポリオレフィン、フルオロポリマー及びこれらの組み合わせが挙げられる。

10

【0021】

例えば、ソーラーデバイスを封入するために本開示による組立品が使用される実施形態では、典型的には、高分子フィルム基材が紫外線(UV)による分解に耐性であり、耐候性であることが望ましい。(例えば、280~400nmの範囲の)紫外線により引き起こされる光酸化分解は、高分子フィルムの変色並びに光学的及び機械的特性の劣化を生じ得る。様々な安定剤が高分子フィルム基材に添加されて、紫外線に対する高分子フィルム基材の耐性を高め得る。このような安定剤の例としては、紫外線吸収剤(UVA)(例えば、赤色シフトUV吸収剤)、ヒンダードアミン光吸収剤(HALS)又は酸化防止剤が挙げられる。これらの添加剤は、下記に更に詳細に説明される。

20

【0022】

一部の実施形態では、本明細書に開示される高分子フィルム基材は、フルオロポリマーを含む。フルオロポリマーは、典型的には、UVA、HALS及び酸化防止剤などの安定剤がない場合でも、UV分解に対して耐性である。有用なフルオロポリマーとしては、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー(ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(FEP)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデンコポリマー(THV)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、これらの配合物、並びに、これらと他のフルオロポリマーの配合物が挙げられる。フルオロポリマーを含む基材はまた、非フッ素化材料を含むことができる。例えば、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートの配合物を使用することができる。有用な可撓性である可視光及び赤外線透過性基材はまた、多層フィルム基材を含む。多層フィルム基材は、異なる層に異なるフルオロポリマーを有することができ、あるいは、少なくとも1層のフルオロポリマーと少なくとも1層の非フッ素化ポリマーを含むことができる。多層フィルムは、数層(例えば、少なくとも2又は3層)を備えることができ、あるいは、少なくとも100層(例えば、合計で100~2000層の範囲又はそれ以上)を備えることができる。異なる多層フィルム基材内の異なるポリマーは、例えば、米国特許第5,540,978号(Schrenk)に記載のように、例えば、300~400nm波長範囲の紫外線の有意な部分(例えば、少なくとも30、40又は50%)を反射するように、選択することができる。

30

【0023】

フルオロポリマーを含む有用な基材は、例えば、E.I.duPont de Nemours and Co.(Wilmington, DE)から商品名「TEFZEL ETFE」及び「TEDLAR」で、Dyneon LLC(Oakdale, MN)から商品名「DYNEON ETFE」、「DYNEON THV」、「DYNEON FEP」及び「DYNEON PVDF」で、St.Gobain Performance Plastics(Wayne, NJ)から商品名「NORTON ETFE」で、旭硝子から商品名「CYTOPS」で、並びに電気化学工業株式会社(日本、東京)から商品名「DENKA DX FILM」で商業的に入手することができる。

40

【0024】

50

メートル波長範囲にわたる入射光の少なくとも 50 (一部の実施形態では、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、95、96、97、又は更には少なくとも 98) パーセントを反射し、第 3 光学層は、少なくとも 300 ナノメートル～430 ナノメートルの波長範囲の少なくとも 30 (一部の実施形態では、少なくとも 35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、又は更には少なくとも 130) ナノメートル波長範囲にわたる入射光の少なくとも 50 (一部の実施形態では、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、又は更には少なくとも 95) パーセントを吸収し、並びに、第 4 光学層はポリエチレンナフタレートを含み、ここで、第 1 光学層、第 2 光学層又は第 3 光学層のうちの少なくとも 1 つは、少なくとも 300 ナノメートル～430 ナノメートルの波長範囲の少なくとも 30 (一部の実施形態では、少なくとも 35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95、100、110、120、又は更には少なくとも 130) ナノメートル波長範囲にわたる入射光の少なくとも 50 パーセントを吸収する。場合により、第 1 層及び / 又は第 2 層は、UV 吸収剤を含む。一部の実施形態では、複数の第 4 光学層は、400 ナノメートル～2500 ナノメートルの波長範囲の少なくとも 30、35、40、45、50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000、又は更には 2100 ナノメートル波長範囲にわたる入射光の少なくとも 50 (一部の実施形態では、少なくとも 55、60、65、70、75、80、85、90、又は更には少なくとも 95) パーセントを集合的に吸収する。
10 20

【0025】

本明細書に記載の多層光学フィルムについては、多層光学フィルムの第 1 層及び第 2 層 (一部の実施形態では、第 1 光学層と第 2 光学層を入れ替える) は、典型的には、少なくとも 0.04 (一部の実施形態では、少なくとも 0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.125、0.15、0.175、0.2、0.225、0.25、0.275 又は更には少なくとも 0.3) の屈折率の差を有する。一部の実施形態では、第 1 光学層は、複屈折であり、複屈折ポリマーを含む。特定の波長範囲にわたる入射紫外線の少なくとも 50 パーセントを反射する本明細書に記載の多層光学フィルムの層膜厚プロファイル (層膜厚値) は、第 1 (最も薄い) 光学層が 300 nm 光に対してほぼ 1/4 波長光学膜厚 (物理膜厚と屈折率の積) を有するように調整され、420 nm 光に対してほぼ 1/4 波長光学膜厚であるように調整される最も厚い層に進むように調整された直線プロファイルで概ねあるように調整することができる。隣接した光学層間の境界面で反射されない光は、典型的には、連続層を通過し、その後の境界面で反射されるか、紫外線反射性光学層積層体を全て通過する。
30

【0026】

特定の層ペアの通常の反射率は、主に、個々の層の光学膜厚に依存し、光学膜厚は、層の実際の膜厚とその屈折率の積として定義される。光学層積層体から反射された光の強度は、層ペアの数とそれぞれの層ペア内の光学層の屈折率の差の関数である。比 $n_1 d_1 / (n_1 d_1 + n_2 d_2)$ (一般に「f 比」と呼ばれる) は、特定波長における所定の層ペアの反射率と関連する。f 比において、 n_1 と n_2 は、層ペア内の第 1 及び第 2 の光学層の特定波長でのそれぞれの屈折率であり、 d_1 と d_2 は、層ペア内の第 1 及び第 2 の光学層のそれぞれの厚さである。屈折率、光学層膜厚、及び f 比を適切に選択することによって、一次反射の強度をある程度制御することができる。
40

【0027】

式 $f = n_1 d_1 + n_2 d_2$ を使用して、波長 λ の光を垂直入射角で反射させるように光学層を最適化することができる。他の角度では、層ペアの光学膜厚は、構成光学層内を伝わる距離 (層の厚さより大きい) と、光学層の 3 つの光学軸のうちの少なくとも 2 つの光学軸の屈折率とに依存する。光学層はそれぞれ 4 分の 1 波長膜厚でもよく、又は光学膜厚の和が波長の半分 (若しくはその倍数) である限り、光学層は異なる光学膜厚を有し
50

てもよい。3つ以上の層ペアを有する光学積層体は、ある波長範囲にわたって反射能を提供するために異なる光学膜厚を有する光学層を備えることができる。例えば、光学積層体は、特定の波長を有する通常の入射光を最適に反射させるように個別に調整される層ペアを備えてもよく、又はより大きい帯域幅にわたって光を反射させるために層ペア厚の勾配を含んでもよい。典型的な手法は、全て又はほとんど4分の1波長のフィルム積層を使用することである。この場合、スペクトルの制御には、フィルム積層の層厚プロファイルを制御する必要がある。

【0028】

制御されたスペクトルを有する多層光学フィルムを提供するために望ましい技術としては、例えば、その開示が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第6,783,349号(Neavin et al.)に記載されているような、共押出ポリマー層の層膜厚値の軸棒ヒーターの使用；原子間力顕微鏡(AFM)、透過型電子顕微鏡又は走査型電子顕微鏡などの層膜厚測定機器からの製造中の適時的層膜厚プロファイルのフィードバック；所望の層膜厚プロファイルを生じさせるための光学モデリング；並びに、測定される層プロファイルと所望の層プロファイルとの間の差異に基づく軸棒調整の繰り返しが挙げられる。

【0029】

層厚プロファイルを制御する基本処理は、ターゲット層厚プロファイルと測定した層のプロファイルの差に基づく軸棒ゾーン出力設定の調整を含む。所定のフィードブロック領域における層膜厚値の調整に必要とされる軸棒出力の増加は、最初に、そのヒーター領域において生成される層の得られる厚さ変化のナノメートル当たりの入熱のワットについて、検量されてよい。例えば、スペクトルの細かい制御は、275層に対して24個の軸棒ゾーンを使用して可能である。較正後に、所定のターゲットプロファイルと測定プロファイルの必要な電力調整を一度に計算することができる。この手順は、2つのプロファイルが収束するまで繰り返される。

【0030】

反射する光学層(例えば、第1及び第2光学層)を製造するための代表的材料としては、ポリマー及びポリマー配合物(例えば、ポリエステル、コポリエステル、変性コポリエステル及びポリカーボネート)が挙げられる。ポリエステルは、例えば、ラクトンの開環付加重合から、又は、ジオールでのジカルボン酸(二塩基酸ハロゲン化物又はジエステルなどのこれらの誘導体)の縮合により、製造することができる。ジカルボン酸又はジカルボン酸誘導体分子は全て同一であってもよく、あるいは、二種以上の異なるタイプの分子が存在してもよい。ジオールモノマー分子についても同様である。ポリカーボネートは、例えば、ジオールとカルボン酸のエステルとの反応から製造することができる。

【0031】

ポリエステル形成における使用に好適なジカルボン酸分子の例としては、2,6-ナフタレンジカルボン酸及びその異性体；テレフタル酸；イソフタル酸；フタル酸；アゼライン酸；アジピン酸；セバシン酸；ノルボルネンジカルボン酸；ビシクロオクタンジカルボン酸；1,6-シクロヘキサンジカルボン酸及びその異性体；t-ブチルイソフタル酸、トリメリット酸、イソフタル酸スルホン酸ナトリウム；4,4'-ビフェニルジカルボン酸及びその異性体が挙げられる。酸ハロゲン化物及び、メチルエステル又はエチルエステルなどのこれらの酸の低級アルキルエステルもまた、機能的等価物として使用され得る。用語「低級アルキル」は、本文中ではC1～C10の直鎖又は分枝鎖アルキル基を指す。ポリエステルの形成に好適なジオールとしては、エチレングリコール；プロピレングリコール；1,4-ブタンジオール及びその異性体；1,6-ヘキサンジオール；ネオペンチルグリコール；ポリエチレングリコール；ジエチレングリコール；トリシクロデカンジオール；1,4-シクロヘキサンジメタノール及びその異性体；ノルボルナンジオール；ビシクロオクタンジオール；トリメチロールプロパン；ペンタエリスリトール；1,4-ベンゼンジメタノール及びその異性体；ビスフェノールA；1,8-ジヒドロキシビフェニル及びその異性体；並びに1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼンが挙げられ

10

20

30

40

50

る。

【0032】

反射層に有用な代表的複屈折ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート(PET)が挙げられる。偏光平面が伸縮方向と平行に約1.57～約1.69もの高さとなる時、550nm波長の偏光入射光線におけるその屈折率は増加する。分子配向の増加によって、PETの複屈折が増加する。分子配向は、材料をより高い伸縮率まで伸縮し、他の伸縮条件を保持することで増加する可能性がある。参照により本明細書に組み込まれる米国特許第6,744,561号(Condo et al.)及び同第6,449,093号(Hebrink et al.)に記載のものなどのPETのコポリマー(CoPET)は、これらが比較的低温(典型的には250℃未満)でも加工できることによりこれらを、熱的により不安定な第2ポリマーとも共押出適合性にするのに、特に有用である。複屈折ポリマーとして好適な他の半結晶性ポリエステルとしては、例えば、参照により本明細書に開示が組み込まれる米国特許第6,449,093(B2)号(Hebrink et al.)又は米国特許出願公開第20060084780号(Hebrink et al.)に記載されているものなどの、ポリブチレン2,6-テレフタレート(PBT)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、及びそれらのコポリマーが挙げられる。他の有用な複屈折ポリマーとしては、シンジオタクチックポリスチレン(sPS)；ポリエチレン2,6-ナフタレート(PEN)；ナフタレンジカルボン酸、追加のジカルボン酸及びジオールから誘導されるコポリエステル(coPENs)(例えば、90当量のジメチルナフタレンジカルボキシレートと10当量のジメチルテレフタレートと100当量のエチレングリコールの共重合を通して誘導され、0.48dL/gの固有粘度(IV)及びおよそ1.63の屈折率を有するポリエステル)；ポリエーテルイミド；並びにポリエステル/非ポリエステルの組み合わせ；ポリブチレン2,6-ナフタレート(PBN)；例えば、Mitsui Chemicals America, Inc.(Rye Brook, NY)からADMER(例えば、ADMER SE810)熱可塑性エラストマーとして入手可能な変性ポリオレフィンエラストマー；並びに熱可塑性ポリウレタン(TPU)(例えば、BASF Corp.(Florham Park, NJ)からELASTOLLAN TPUとして、Lubrizol Corp.(Wickliffe, OH)からTECOFLEX又はSTATRITE TPU(例えば、STATRITE X5091又はSTATRITE M809)として、入手可能なものの)が挙げられる。

【0033】

更に、例えば、多層光学フィルムの第2ポリマー(層)は、第1層のガラス転移温度と適合性であるガラス転移温度を有すると共に複屈折ポリマーの等方角性屈折率に類似する屈折率を有する、多様なポリマーから形成することができる。光学フィルムにおいて、特に、第2ポリマーにおいて使用するのに好適な他のポリマーの例としては、ビニルナフタレン、スチレン、無水マレイン酸、アクリレート、及びメタクリレートなどのモノマーから形成される、ビニルポリマー及びコポリマーが挙げられる。このようなポリマーの例としては、ポリアクリレート、ポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)のようなポリメタクリレート、及びアイソタクチック又はシンジオタクチックポリスチレンが挙げられる。他のポリマーとしては、ポリスルファン、ポリアミド、ポリウレタン、ポリアミック酸、及びポリイミドなどの縮合ポリマーが挙げられる。加えて、第2ポリマーは、ポリエステル、ポリカーボネート、フルオロポリマー、及びポリジメチルシロキサンのホモポリマー及びコポリマー、並びにそれらの混合物から形成することができる。

【0034】

光学層向けの、特に第2層に使用するための、多くの代表的なポリマーは市販されており、Ineos Acrylics, Inc.(Wilmington, DE)から商品名「CP71」及び「CP80」として入手可能なもののよう、ポリメチルメタクリレート(PMMA)のホモポリマー、又はPMMAよりも低いガラス転移温度を有するポリエチルメタクリレート(PEMA)が挙げられる。追加の第2ポリマーとしては、75重

量%のメチルメタクリレート(MMA)モノマー及び25重量%のエチルアクリレート(EA)モノマーから作られているCoPMMA(INEOS Acrylics, Inc.から商品名「PERSPLEX CP63」で、又は、Arkema(Philadelphia, PA)から商品名「ATOGLAS 510」で、入手可能)、MMAコモノマー単位とn-ブチルメタクリレート(nBMA)コモノマー単位で形成されているCoPMMA、又は、PMMAとポリ(フッ化ビニリデン)(PVDF)の配合物などのPMMA(CoPMMA)のコポリマーが挙げられる。特に第2光学層での使用に好適な更なるポリマーとしては、ポリオレフィンコポリマー、例えばDow Elastomers(Midland, MI)から商品名「ENGAGE 8200」で入手可能なポリ(エチレン-co-オクテン)(PE-PO)、Atofina Petrochemicals, Inc.(Houston, TX)から商品名「Z9470」で入手可能なポリ(プロピレン-co-エチレン)(PPPE)、並びにアタクチックポリプロピレン(APP)とアイソタクチックポリプロピレン(iPP)のコポリマーが挙げられる。多層光学フィルムとしては、例えば、第2層において、E.I.duPont de Nemours & Co., Inc.(Wilmington, DE)から商品名「BYNEL 4105」で入手可能なものなどの直鎖低密度ポリエチレン-g-無水マレイン酸(LLDPE-g-MA)といった官能化ポリオレフィンも挙げができる。
10

【0035】

第3光学層は、存在する場合には、ポリマーとUV吸収剤を含み、UV保護層として働くことができる。典型的には、ポリマーは、熱可塑性ポリマーである。好適なポリマーの例としては、ポリエステル(例えば、ポリエチレンテレフタレート)、フルオロポリマー、アクリル樹脂(例えば、ポリメチルメタクリレート)、シリコーンポリマー(例えば、熱可塑性シリコーンポリマー)、スチレンポリマー、ポリオレフィン、オレフィンコポリマー(例えば、Topas Advanced Polymers(Florence, KY)から「TOPAS COC」として入手可能なエチレンとノルボルネンのコポリマー)、シリコーンコポリマー、フルオロポリマー及びこれらの組み合わせ(例えば、ポリメチルメタクリレートとポリフッ化ビニリデンの配合物)が挙げられる。
20

【0036】

少なくとも一種の複屈折ポリマーを有する交互層において、第3層及び/又は第2層について代表的なポリマー組成物としては、PMMA、CoPMMA、ポリジメチルシリコンオキサミド系セグメント化コポリマー(SPOX)、PVDFなどのホモポリマー及びテトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、及びビニリデンフルオリド(THV)に由来するものなどのコポリマーといったフルオロポリマー、PVDF/PMMAの配合物、アクリレートコポリマー、スチレン、スチレンコポリマー、シリコーンコポリマー、ポリカーボネート、ポリカーボネートコポリマー、ポリカーボネート配合物、ポリカーボネートとスチレン無水マレイン酸の配合物、並びに環状オレフィンコポリマーが挙げられる。
30

【0037】

多層光学フィルムを作製するのに使用されるポリマーの組み合わせの選択は、例えば、所望の反射帯域幅に依存する。複屈折ポリマーと第2ポリマーとの間の反射率が高いほど、より高い屈折力を形成し、したがって、反射帯域幅を増加させることができる。代替として、追加の層を用いて、より高い屈折力を提供してよい。複屈折層と第2ポリマー層の好ましい組み合わせとしては、例えば、以下のものを挙げてもよい: PET/THV、PET/SPOX、PEN/THV、PEN/SPOX、PEN/PMMA、PET/CoPMMA、PEN/CoPMMA、CoPEN/PMMA、CoPEN/SPOX、sPS/SPOX、sPS/THV、CoPEN/THV、PET/フルオロエラストマー、sPS/フルオロエラストマー、及びCoPEN/フルオロエラストマー。
40

【0038】

一部の実施形態では、紫外線を反射する光学層(例えば、第1及び第2光学層)を製造するための材料組み合わせとしては、PMMAとTHV、並びに、PETとCoPMMA
50

が挙げられる。紫外線を吸収する光学層を製造するための代表的な材料としては、P E T、C o P M M A、又は、P M M AとP V D Fの配合物が挙げられる。

【0039】

紫外線吸収層（例えば、紫外線保護層）は、紫外線反射性光学層積層体を通過し得る紫外線（好ましくはあらゆる紫外線）を吸収することにより、紫外線が引き起こす経時的な損傷／分解から可視光／I R反射性光学層積層体を保護する助けとなる。一般に、紫外線吸収層は、紫外線に長期間耐えることができる高分子組成物（すなわち、添加剤を加えたポリマー）を含んでもよい。様々な任意添加剤が、紫外線吸収性にするために光学層の中に組み込まれ得る。このような添加剤の例は、紫外線吸収剤（U V A）、H A L S又は酸化防止剤のうちの少なくとも1つを含む。典型的な紫外線吸収層は、13マイクロメートル～380マイクロメートル（0.5ミル～15ミル）の範囲の厚さを有し、2～10重量%のU V A荷重値を有する。

10

【0040】

U V Aは、典型的には、400nm超の波長においては実質的透過を維持しながら、400nm未満の波長の電磁放射線を吸収又はブロックすることができる。このような化合物は、光誘導性の劣化の物理的及び化学的プロセスに介入することができる。U V Aは、典型的には、少なくとも70%（一部の実施形態では、180nm～400nmの波長域の紫外線の少なくとも80%又は90%超）を吸収するのに十分な量で紫外線吸収層に含まれる。典型的には、U V Aがポリマーにおいて高溶解性であり、高吸収性であり、光持続であって、保護層を形成するための押出過程の200～300の温度範囲において熱安定性であると望ましい。U V Aはまた、それらが、紫外線硬化、線硬化、電子ビーム硬化、又は熱硬化過程によって、保護コーティング層を形成するように、モノマー共重合可能であると、極めて好適であり得る。

20

【0041】

赤色シフトU V A（R U V A）は、典型的には、長波紫外線領域におけるスペクトル範囲を強化し、ポリエステルを黄変させ得る高波長紫外線をブロックするのを可能にする。最も有効なR U V Aのうちの1つは、ベンゾトリニアゾール化合物、5-トリフルオロメチル-2-(2-ヒドロキシ-3--クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリニアゾール（Ciba Specialty Chemicals Corporation（Tarryton, NY）から商品名「C G L - 0 1 3 9」で販売）である。他の代表的なベンゾトリニアゾールとしては、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ--クミルフェニル)-2H-ベンゾトリニアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾチアゾール、5-クロロ-2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル)-2H-ベンゾトリニアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル)-2H-ベンゾトリニアゾール、2-(2-ヒドロキシ-3--クミル-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリニアゾール、2-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-5-クロロ-2H-ベンゾトリニアゾールが挙げられる。更なる代表的なR U V Aとしては、2(-4,6-ジフェニル-1-3,5-トリアジン-2-イル)-5-ヘキルオキシ-フェノールが挙げられる。他の代表的な紫外線吸収剤としては、Ciba Specialty Chemicals Corporationから商品名「T I N U V I N 1 5 7 7」、「T I N U V I N 9 0 0」及び「T I N U V I N 7 7 7」で入手可能なものが挙げられる。別の代表的な紫外線吸収剤としては、Sukano Polymers Corporation（Dunkin SC）からの商品名「T A 0 7 - 0 7 M B」のポリエステルマスター バッチで入手可能である。別の代表的な紫外線吸収剤としては、Sukano Polymers Corporationからの商品名「T A 2 8 - 0 9 M B」のポリカーボネートマスター バッチで入手可能である。加えて、紫外線吸収剤は、ヒンダードアミン光安定剤（H A L S）及び酸化防止剤と組み合わせて使用することができる。代表的なH A L Sとしては、Ciba Specialty Chemicals Corporationから商品名「C H I M A S S

30

7 7 7」で入手可能なものが挙げられる。別の代表的な紫外線吸収剤としては、Sukano Polymers Corporation（Dunkin SC）からの商品名「T A 0 7 - 0 7 M B」のポリエステルマスター バッチで入手可能である。別の代表的な紫外線吸収剤としては、Sukano Polymers Corporationからの商品名「T A 2 8 - 0 9 M B」のポリカーボネートマスター バッチで入手可能である。加えて、紫外線吸収剤は、ヒンダードアミン光安定剤（H A L S）及び酸化防止剤と組み合わせて使用することができる。代表的なH A L Sとしては、Ciba Specialty Chemicals Corporationから商品名「C H I M A S S

40

50

ORB 944」及び「TINUVIN 123」で入手可能なものが挙げられる。代表的な酸化防止剤としては、Ciba Specialty Chemicals Corporationからも入手可能な商品名「IRGAFOS 126」、「IRGANOX 1010」及び「ULTRANOX 626」で入手されるものが挙げられる。

【0042】

紫外線保護層の所望の厚さは、典型的には、ベールの法則によって計算されるような特定波長における光学密度目標に依存する。一部の実施形態では、紫外線保護層は、380 nmにおいて3.5、3.8、又は4を超える、390 nmにおいて1.7を超える、及び400 nmにおいて0.5を超える光学密度を有する。当業者であれば、通常、意図される保護機能を提供するために、フィルムの長い耐用期間にわたって、光学密度を比較的一定に維持すべきであることを認識するであろう。

10

【0043】

紫外線保護層、及びいずれかの任意の添加剤は、紫外線保護などの所望の保護機能を達成するように選択され得る。当業者であれば、紫外線保護層の上記の目的を達成するための手段が複数存在することを認識する。例えば、あるポリマーにおいて可溶性の高い添加剤が、組成物に添加されてよい。特に重要なことは、ポリマー中の添加剤の永続性である。添加剤は、劣化するか、又はポリマーの外に移行してはならない。加えて、所望の保護結果を達成するように、層の厚みは異なってよい。例えば、より厚い紫外線保護層は、より低濃度の紫外線吸収剤でも同じ紫外線吸光度を可能にし、紫外線吸収剤移染のための駆動力がより小さくてもより多くの紫外線吸収剤性能をもたらす。

20

【0044】

高分子フィルム基材（例えば、紫外線反射鏡）として有用であり得る多層光学フィルムの更なる詳細については、例えば、本明細書に参照により組み込まれている、国際特許出願公開第2010/078105号（Hebrink et al.）及び米国特許出願第61/262,417号公報（2009年11月18日申請）を参照されたい。

【0045】

上記の高分子フィルム基材の実施形態のいずれかについて、本明細書に開示されているバリアフィルムと接合される高分子フィルム基材の主表面は、バリアフィルムに対する接着力を向上させるために処理することができる。有用な表面処理としては、好適な反応性又は非反応性雰囲気の存在下での放電（例えば、プラズマ、グロー放電、コロナ放電、誘電体バリア放電又は大気圧放電）、化学的前処理又はフレーム前処理が挙げられる。別個の接着促進層もまた、高分子フィルム基材の主表面とバリアフィルムとの間に形成され得る。接着促進層は、例えば別個のポリマー層、又は金属、金属酸化物、金属窒化物若しくは金属オキシナイトライドの層などの金属含有層であってもよい。接着促進層は、数ナノメートル（nm）（例えば、1又は2 nm）～約50 nm以上の厚さを有してもよい。表面処理される一部の有用な高分子フィルム基材は、例えば、St. Gobain Performance Plasticsから商品名「NORTON ETFE」で市販されている。

30

【0046】

一部の実施形態では、高分子フィルム基材は、約0.01 mm～約1 mm、一部の実施形態では約0.05 mm～約0.25 mmの厚さを有する。これらの範囲外の厚さもまた、用途に依存して、有用であり得る。

40

【0047】

本明細書に記載の高分子フィルム基材は、例えば、光起電デバイスのための耐性、耐候性トップコートを提供することができる。基材は、通常、摩耗及び衝撃耐性であり、例えば、屋外要素に曝露した際の光起電デバイスの劣化を防止することができる。高分子フィルム基材の耐候性は、例えば、加速耐候試験を用いて、評価することができる。加速耐候試験は、概して、ASTM G-155「Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory

50

「light sources」に記載されるものと同様の技法を使用して、フィルム上で行なわれる。上記のASTM技法は、屋外耐性の妥当な予測因子として、すなわち、材料性能を正しくランク付けすると考えられる。物理的特性の変化を検出するための機構は、ASTM G 155において説明される耐候サイクル及び反射モードで操作されるD 65光源の使用である。上記試験下で、紫外線保護層が物品に適用される場合、物品は、著しい亀裂、剥離、層間剥離又はかすみの発生前、CIE L * a * b *空間を使用して得られるb値が、5以下、4以下、3以下、又は2以下で増加する前に、340nmにおいて少なくとも18,700kJ/m²の曝露に耐えなければならない。

【0048】

本開示を実践するのに有用な高分子フィルム基材は優れた屋外安定性を有する一方で、建材一体型光発電(BIPV)などの長期屋外用途での使用を可能にする水蒸気透過低減のために、バリアフィルムが高分子フィルム基材の少なくとも一方で必要とされる。

【0049】

バリアフィルム

本開示を実践するのに有用なバリアフィルム120、320、420は、様々な構造体から選択することができる。バリアフィルムは、典型的には、用途により要求される特定のレベルの酸素及び水透過度を有するよう選択される。一部の実施形態では、バリアフィルムは、38及び100%相対湿度にて約0.005g/m²/日未満、一部の実施形態では38及び100%相対湿度にて約0.0005g/m²/日未満、一部の実施形態では38及び100%相対湿度にて0.00005g/m²/日未満の水蒸気透過率(WVTR)を有する。一部の実施形態では、可撓性バリアフィルムは、50及び100%相対湿度で約0.05、0.005、0.0005又は0.00005g/m²/日未満、又は更に85及び100%相対湿度でも約0.005、0.0005、0.00005g/m²/日未満のWVTRを有する。一部の実施形態では、バリアフィルムは、23及び90%相対湿度にて約0.005g/m²/日未満、一部の実施形態では23及び90%相対湿度にて約0.0005g/m²/日未満、一部の実施形態では23及び90%相対湿度にて0.00005g/m²/日未満の酸素透過率を有する。

【0050】

代表的な、有用な可撓性バリアフィルムとしては、例えば原子層堆積、熱蒸着、スパッタリング、化学蒸着により調製された無機フィルムが挙げられる。有用なバリアフィルムは、典型的には、可撓性及び透明である。

【0051】

一部の実施形態では、有用なバリアフィルムは、無機/有機多層(例えば、228、226、224)を備える。無機/有機多層を備える可撓性超バリアフィルムは、例えば米国特許第7,018,713号(Padiyath et al.)に記載されている。このような可撓性超バリアフィルムは、高分子フィルム基材230上に配置された第1ポリマー層228を有してもよく、第1ポリマー層228は、少なくとも1層の第2ポリマー層224により分離された2層以上の無機バリア層226でオーバーコートされる。一部の実施形態では、バリアフィルムは、高分子フィルム基材230上に配置された第1ポリマー層228と第2ポリマー層224との間に挟まれた1層の無機バリア層226を備える。

【0052】

第1ポリマー層228及び第2ポリマー層224は、独立して、モノマー又はオリゴマーの層を適用し、層を架橋してその場でポリマーを形成することにより、例えば、放射線架橋可能なモノマーをフラッシュ蒸着及び蒸着し、続いて電子ビーム装置、紫外線源、放電装置又は他の好適なデバイスを使用して架橋することにより、形成することができる。第1ポリマー層228は、高分子フィルム基材230に適用され、第2ポリマー層は典型的には無機バリア層に適用される。第1及び第2ポリマー層を形成するのに有用な材料及び方法は独立して選択され得、同一であっても異なっていてもよい。その場での架橋が後続するフラッシュ蒸着及び蒸着に有用な技術は、例えば、米国特許第4,696,719

10

20

30

40

50

号 (Bischoff)、同第4,722,515号 (Ham)、同第4,842,893号 (Yializis et al.)、同第4,954,371号 (Yializis)、同第5,018,048号 (Shaw et al.)、同第5,032,461号 (Shaw et al.)、同第5,097,800号 (Shaw et al.)、同第5,125,138号 (Shaw et al.)、同第5,440,446号 (Shaw et al.)、同第5,547,908号 (Furuzawa et al.)、同第6,045,864号 (Lyons et al.)、同第6,231,939号 (Shaw et al.) 及び同第6,214,422号 (Yializis)；国際公開第00/26973号 (Delta V Technologies, Inc.)；D. G. Shaw and M. G. Langlois, 「A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs」, 6th International Vacuum Coating Conference (1992)；D. G. Shaw and M. G. Langlois, 「A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films: An Update」, Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings (1993)；D. G. Shaw and M. G. Langlois, 「Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Films」, Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings (1994)；D. G. Shaw, M. Roehrig, M. G. Langlois and C. Sheehan, 「Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates」, RadTech (1996)；J. Affinito, P. Martin, M. Gross, C. Coronado and E. Greenwell, 「Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application」, Thin Solid Films 270, 43~48 (1995)；並びに、J. D. Affinito, M. E. Gross, C. A. Coronado, G. L. Graff, E. N. Greenwell and P. M. Martin, 「Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers」, Society of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings (1996)に見出すことができる。一部の実施形態では、ポリマー層及び無機バリア層は、コーティングプロセスに対する中断を全く入れずに、単一パスの真空コーティング操作で連続的に堆積される。

【0053】

第1ポリマー層228のコーティング効率は、例えば、高分子フィルム基材230を冷却することにより、改善することができる。第2ポリマー層224のコーティング効率を改善するためにも、同様の技術を使用することができる。第1及び/又は第2ポリマー層を形成するのに有用なモノマー及びオリゴマーは、ロールコーティング（例えば、グラビアロールコーティング）又はスプレーコーティング（例えば、静電スプレーコーティング）などの従来コーティング方法を用いて、適用することもできる。第1及び/又は第2ポリマー層は、溶媒中にオリゴマー又はポリマーを含有する層を適用し、その後、従来技術（少なくとも加熱又は真空のうちの1つ）を用いて溶媒を除去することにより、形成することもできる。プラズマ重合も採用され得る。

【0054】

揮発性アクリレート及びメタクリレートモノマーは、第1及び第2ポリマー層を形成す

10

20

30

40

50

るのに有用である。一部の実施形態では、揮発性アクリレートが使用される。揮発性アクリレート及びメタクリレートモノマーは、モル当たり約150～約600グラム、又は、一部の実施形態ではモル当たり約200～約400グラムの範囲の分子量を有し得る。一部の実施形態では、揮発性アクリレート及びメタクリレートモノマーは、分子量と分子当たりの(メタ)アクリレート官能基の数の比率の値が、約150～約600g/mol/(メタ)アクリレート基、一部の実施形態では約200～約400g/mol/(メタ)アクリレート基である。フッ素化アクリレート及びメタクリレートは、より高い分子量又は比率、例えば、約400～約3000の分子量、又は約400～約3000g/mol/(メタ)アクリレート基の比率で使用することができる。代表的な有用な揮発性アクリレート及びメタクリレートとしては、ヘキサンジオールジアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、シアノエチル(モノ)アクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、オクタデシルアクリレート、イソデシルアクリレート、ラウリルアクリレート、-カルボキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ジニトリルアクリレート、ペンタフルオロフェニルアクリレート、ニトロフェニルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-フェノキシエチルメタクリレート、2,2,2-トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、プロポキシル化ネオペンチルグリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAエポキシジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシル化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロピル化トリメチロールプロパントリアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、ナフチルオキシ(naphthoxy)エチルアクリレート、環状ジアクリレート(例えば、Cytotec Industries Inc.からのEB-130、及びSartomer Co.からSR833Sとして入手可能なトリシクロデカンジメタノールジアクリレート)、Cytotec Industries Inc.からのエポキシアクリレートRDX80095、並びにこれらの混合物が挙げられる。

【0055】

第1及び第2ポリマー層を形成するのに有用なモノマーは、様々な商業源から入手可能であり、例えば、ウレタンアクリレート(例えば、Sartomer Co. (Exton, PA)から商品名「CN-968」及び「CN-983」から入手可能)、アクリル酸イソボルニル(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-506」で入手可能)、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-399」で入手可能)、スチレンと配合したエポキシアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「CN-120S80」で入手可能)、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-355」で入手可能)、ジエチレングリコールジアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-230」で入手可能)、1,3-ブチレングリコールジアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-212」で入手可能)、ペンタアクリレートエステル(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-9041」で入手可能)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-295」で入手可能)、ペンタエリスリトールトリアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-444」で入手可能)、エトキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-454」で入手可能)、エトキシル化(3)トリメチロールプロパントリアクリレート(例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-454HP」で入手可能)、アルコキシル化三官能アクリレートエ

10

20

30

40

50

ステル（例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-9008」で入手可能）、ジプロピレングリコールジアクリレート（例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-508」で入手可能）、ネオペンチルグリコールジアクリレート（例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-247」で入手可能）、エトキシル化（4）ビスフェノールAジメタクリレート（例えば、Sartomer Co. から商品名「CD-450」で入手可能）、シクロヘキサンジメタノールジアクリレートエステル（例えば、Sartomer Co. から商品名「CD-406」で入手可能）、イソボルニルメタクリレート（例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-423」で入手可能）、環状ジアクリレート（例えば、UCB Chemical (Smyrna, GA) から商品名「IRR-214」で入手可能）、並びに、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（例えば、Sartomer Co. から商品名「SR-368」で入手可能）、上記メタクリレートのアクリレート並びに上記アクリレートのメタクリレートが挙げられる。
10

【0056】

第1及び/又は第2ポリマー層を形成するのに有用である他のモノマーとしては、ビニルエーテル、ビニルナフチレン、アクリロニトリル及びこれらの混合物が挙げられる。

【0057】

第1ポリマー層228の所望の化学組成及び厚さは、高分子フィルム基材230の性質及び表面トポグラフィーに部分的に依存する。第1及び/又は第2ポリマー層の厚さは、典型的には、無機バリア層226を引き続き適用できる、滑らかな無欠陥表面を提供するのに十分である。例えば、第1のポリマー層は、数nm（例えば、2又は3nm）～約5マイクロメートル以上の厚さを有してもよい。第2ポリマー層の厚さもこの範囲であってもよく、一部の実施形態では、第1ポリマー層よりも薄くてもよい。
20

【0058】

無機バリア層226は、様々な材料から形成することができる。有用な材料としては、金属、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物、金属酸窒化物、金属酸ホウ化物及びこれらの組み合わせが挙げられる。代表的な金属酸化物としては、シリカなどの酸化ケイ素、アルミナなどの酸化アルミニウム、チタニアなどの酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化タンタル、酸化ジルコニウム、酸化ニオビウム、及びこれらの組み合わせが挙げられる。他の代表的な材料としては、炭化ホウ素、炭化タンゲステン、炭化ケイ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化ホウ素、酸化窒化アルミニウム、酸化窒化ケイ素、酸化窒化ホウ素、酸化ホウ化ジルコニウム、酸化ホウ化チタン、及びこれらの組み合わせが挙げられる。一部の実施形態では、無機バリア層は、ITO、酸化ケイ素又は酸化アルミニウムの少なくとも1つを含む。一部の実施形態では、各元素成分の相対比率の適切な選択により、ITOは、導電性であることができる。無機バリア層は、例えば、スパッタリング（例えば、カソード若しくは平板マグネットロンスパッタリング、二重AC平板マグネットロンスパッタリング又は二重AC回転マグネットロンスパッタリング）、蒸発（例えば、抵抗又は電子ビーム蒸発、及びイオンビーム及びプラズマ支援蒸着などの、抵抗又は電子ビーム蒸発のエネルギー増強類似物）、化学蒸着、プラズマ増強化学蒸着、並びにめっきなどの、フィルム金属化技術で使用されている技術を使用して形成することができる。一部の実施形態では、無機バリア層は、例えば反応性スパッタリングといったスパッタリングを使用して形成される。従来の蒸着プロセスなどの低エネルギー技術と比較して、スパッタリングなどの高エネルギー蒸着技術によって無機層が形成される場合、バリア特性の向上が観察され得る。理論に束縛されるものではないが、特性の向上は、基材に到達する種をより大きな運動エネルギーで凝縮することによるものであり、圧縮の結果としてより低い空隙率につながると考えられる。
30

【0059】

各無機バリア層の所望の化学組成及び厚さは、下に横たわる層の性質及び表面トポグラフィーと、バリアフィルムの所望の光学特性とに部分的に依存する。無機バリア層は、典型的には、連続性であるのに十分に厚く、本明細書に開示されているバリアフィルムと組
40

立体が、所望の程度の可視光透過度及び可撓性を有するようにするのに十分薄い。各無機バリア層の物理膜厚（光学膜厚と対比して）は、例えば、約3 nm～約150 nmであり得る（一部の実施形態では、約4 nm～約75 nm）。無機バリア層は、典型的には、垂直軸に沿って測定すると、スペクトルの可視部分にわたって少なくとも約75%（一部の実施形態では、少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）の平均透過率を有する。一部の実施形態では、無機バリア層は、400 nm～1400 nmの範囲にわたって少なくとも約75%（一部の実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）の平均透過率を有する。有用な無機バリア層は、典型的には、例えば、光起電電池による、可視光又は赤外線の吸収に干渉されないものである。

【0060】

10

所望される場合には、追加の無機バリア層及びポリマー層が存在してもよい。1層を超える無機バリア層が存在する実施形態では、無機バリア層は、同一の厚さを有する必要はなく、あるいは同一の厚さを有する。1層を超える無機バリア層が存在する場合には、無機バリア層は、それぞれ、「第1無機バリア層」及び「第2無機バリア層」を示すことができる。追加の「ポリマー層」は、追加の無機バリア層の間に存在し得る。例えば、バリアフィルムは、複数の交互に存在する無機バリア層とポリマー層を有し得る。ポリマー層と組み合わせた無機バリア層の各単位は、ダイアドとして示され、バリア層は任意の数のダイアドを備えることができる。ダイアド間に、様々な種類の任意の層も備えることができる。

【0061】

20

例えば、滑らかさ又は接着を改善するために、表面処理及び連結層をポリマー層又は無機バリア層のいずれかの間に適用することができる。有用な表面処理としては、好適な反応性又は非反応性雰囲気の存在下での放電（例えば、プラズマ、グロー放電、コロナ放電、誘電体バリア放電又は大気圧放電）、化学的前処理又はフレーム前処理が挙げられる。別個の接着促進層もまた、高分子フィルム基材の主表面とバリアフィルムとの間に形成され得る。接着促進層は、例えば別個のポリマー層、又は金属、金属酸化物、金属窒化物若しくは金属オキシナイトライドの層などの金属含有層であってもよい。接着促進層は、数ナノメートル（nm）（例えば、1又は2 nm）～約50 nm以上の厚さを有してもよい。

【0062】

30

一部の実施形態では、有用なバリアフィルムは、米国特許出願公開第2007-0020451号（Padiyath et al.）に開示されているものなどのプラズマ蒸着ポリマー層（例えば、ダイヤモンド様ガラス）を備える。例えば、バリアフィルムは、高分子フィルム基材上に第1ポリマー層をオーバーコートし、プラズマ蒸着ポリマー層を第1ポリマー層上にオーバーコートすることにより、作製することができる。第1ポリマー層は、第1ポリマー層の上記実施形態のいずれかで記載した通りのものであってもよい。プラズマ蒸着ポリマー層は、例えば、ダイヤモンド様炭素層又はダイヤモンド様ガラスであり得る。バリアフィルムの基材又は他の要素に対する層の位置を記載するための「オーバーコートされた」という用語は、層が基材又は他の要素の上部にあることを指すが、基材又は他の要素のいずれかと隣接する必要はない。「ダイヤモンド様ガラス」（DLG）という用語は、炭素及びケイ素を含み、任意に、水素、窒素、酸素、フッ素、硫黄、チタン及び銅を含む群から選択される追加の成分を1つ以上含む、実質的に又は完全に非晶質のガラスを指す。ある実施形態において、その他の元素が存在してもよい。非晶質ダイヤモンド様ガラスは、短距離秩序を付与するために原子のクラスタリングを含有してもよいが、180 nm～800 nmの波長を有する放射線を悪影響を及ぼすように散乱させる可能性のあるミクロ又はマクロ結晶性につながる中距離及び長距離秩序は、本質的に欠いている。用語「ダイヤモンド様炭素」（ DLC ）は、約50～90原子パーセントの炭素と、約10～50原子パーセントの水素とを含む非晶質フィルム又はコーティングを指し、1立方センチメートル当たり約0.20～約0.28グラム原子のグラム原子密度を有し、約50%～約90%の四面体結合から構成されている。

40

50

【0063】

一部の実施形態では、バリアフィルムは、高分子フィルム基材上にオーバーコートされた交互に存在するDLC又はDLC層とポリマー層（例えば、上記のような第1及び第2ポリマー層）から作製される複数の層を有することができる。ポリマー層とDLC又はDLC層の組み合わせを備える各単位は、ダイアドと示され、組立品は、任意の数のダイアドを備えることができる。ダイアド間に、様々な種類の任意の層も備えることができる。バリアフィルム内により多くの層を加えると、酸素、水分又は他の汚染物質に対するバリアフィルムの不浸透性が増し得、また、層内の欠陥を被覆又は封入する助けとなり得る。

【0064】

一部の実施形態では、ダイヤモンド様ガラスは、水素不含ベースで、少なくとも30%の炭素、相当量のケイ素（典型的には少なくとも25%）及び45%以下の酸素を含む。かなり大量のケイ素と、有意な量の酸素及び相当量の炭素との独自の組み合わせが、これらのフィルムの透明性及び可撓性を高くする。ダイヤモンド様ガラス薄フィルムは、様々な光透過特性を有することができる。組成物によるが、薄フィルムは、様々な周波数で透過性特性を向上できる可能性がある。しかしながら、一部の実施形態では、薄膜（厚さがあよそ1マイクロメートルである場合）は、約250nm～約800nm（例えば、400nm～約800nm）の実質的に全ての波長の放射線に対して、少なくとも70%の透過性を有する。厚さ1マイクロメートルのフィルムの透過率70%は、400nm～800nmの可視波長における0.02未満の消光係数（k）に相当する。

10

【0065】

ダイヤモンド様ガラスフィルムを製造する際、ダイヤモンド様ガラスフィルムが基材に付与する特性（例えば、バリア及び表面特性）を変化及び向上させるために、様々な追加成分を組み込むことができる。追加成分は、水素、窒素、フッ素、イオウ、チタン又は銅の1つ以上を含んでもよい。また、その他の追加成分も有益であり得る。水素の追加は、四面体結合の形成を促進する。フッ素の追加は、相溶性のないマトリックスに分散する能力を含み、ダイヤモンド様ガラスフィルムのバリア及び表面特性を高め得る。フッ素の供給源としては、4フッ化炭素（CF₄）、6フッ化硫黄（SF₆）、C₂F₆、C₃F₈、及びC₄F₁₀等の化合物が挙げられる。耐酸化性を強化し、導電率を向上させるために窒素が追加されてもよい。窒素の供給源としては窒素ガス（N₂）、アンモニア（NH₃）及びヒドラジン（N₂H₆）が挙げられる。硫黄を追加することによって、接着を強化することができる。チタンの追加は、接着及び拡散及びバリア特性を強化する傾向がある。

20

【0066】

DLCフィルムに様々な添加剤を使用することができる。ダイヤモンド様ガラスに関して上記理由で添加され得る窒素又はフッ素に加えて、酸素及びケイ素を添加してもよい。 DLCコーティングに対するケイ素及び酸素の添加は、コーティングの光学的透明度と、熱安定性とを改善する傾向がある。酸素の供給源としては、酸素ガス（O₂）、水蒸気、エタノール及び過酸化水素が挙げられる。ケイ素の供給源としては、好ましくはSiH₄、Si₂H₆及びヘキサメチルジシロキサンなどのシランが挙げられる。

30

【0067】

上記DLC又はDLCフィルムへの添加剤は、ダイヤモンド様マトリックス中に組み込むことができるか、又は、表面原子層に付着することができる。添加剤がダイヤモンド様マトリックス内に組み込まれる場合、添加剤は密度及び/又は構造の摂動を生じる場合があるが、得られる材料は、本質的にダイヤモンド様炭素の特徴（例えば、化学的不活性、硬さ及びバリア特性）を有する密に充填された網状組織である。添加剤濃度が過度に大きい（炭素濃度に対して50原子パーセントを超える）場合、密度が影響を受け、ダイヤモンド様炭素網状組織の有益な特性が損失されるであろう。添加剤が表面原子層に取り付けられる場合、添加剤は表面の構造及び特性のみを変更するであろう。ダイヤモンド様炭素網状のバルク特性は、保存されるであろう。

40

【0068】

50

ダイヤモンド様ガラス及びダイヤモンド様炭素などのプラズマ蒸着ポリマーは、低温にて気相中で前駆体モノマーを使用することによりプラズマから合成することができる。前駆体分子は、プラズマ内に存在するエネルギー電子によって破壊され、フリーラジカル種を形成する。これらのフリーラジカル種は、基材表面で反応し、ポリマー薄フィルムの成長をもたらす。気相及び基材の両方における反応プロセスの非特異性により、結果として生じるポリマーフィルムの性質は、典型的には、極めて架橋性かつ非晶質である。プラズマ蒸着ポリマーに関する更なる情報については、例えば、H. Yasuda, 「Plasma Polymerization」, Academic Press Inc., New York (1985); R. d'Agostino (Ed), 「Plasma Deposition, Treatment & Etching of Polymers」, Academic Press, New York (1990); 並びに H. Biederman and Y. Osada, 「Plasma Polymerization Processes」, Elsevier, New York (1992) を参照されたい。
10

【0069】

典型的には、本明細書に記載のプラズマ蒸着ポリマー層は、CH₃、CH₂、CH、Si-C、Si-CH₃、Al-C、Si-O-CH₃などといった炭化水素及び炭素質官能基の存在に起因して、有機性を有する。プラズマ蒸着ポリマー層は、実質的にこれらの無機成分において準化学量論的であり、並びに、実質的に炭素に富む。ケイ素を含有するフィルムでは、例えば、酸素対ケイ素の比率は、典型的には1.8未満(二酸化ケイ素の比率は2.0である)、DLGの場合、最も典型的には1.5未満であり、炭素含有量は、少なくとも約10%である。一部の実施形態では、酸素含有量は、少なくとも約20%又は25%である。
20

【0070】

例えば、米国特許出願公開第2008-0196664号(David et al.)に記載されているように、シリコーン油及び任意のシラン源を用いてプラズマを形成するイオン増強プラズマ化学蒸着(PECVD)により形成された非晶質ダイヤモンド様フィルムもバリアフィルムにおいて有用であり得る。用語「シリコーン」、「シリコーン油」又は「シロキサン」は、交換可能に使用され、構造ユニットR₂SiOを有するオリゴマー及び高分子量分子を指し、式中、Rは、水素、(C₁~C₈)アルキル、(C₅~C₁₈)アリール、(C₆~C₂₆)アリールアルキル、又は(C₆~C₂₆)アルキルアリールから独立して選択される。これらは、また、ポリオルガノシロキサンとも呼ばれることがあり、シリコン原子と酸素原子とが交互に並ぶ鎖(-O-Si-O-Si-O-)を包含しており、シリコン原子の遊離原子価が通常はR基に結合しているが、第2鎖の酸素原子及びシリコン原子にもまた結合(架橋)して、拡張した網状構造(高分子量)を形成していることもある。一部の実施形態では、蒸発したシリコーン油などのシロキサン源を、得られるプラズマ形成済みコーティングが可撓性であり高い光透過性を有するような量で導入する。プラズマを維持するのを助け、非晶質ダイヤモンド様フィルム層の特性を変化させるために、酸素、窒素及び/又はアンモニアなどの任意の有用なプロセスガスをシロキサン及び任意のシランとともに使用することができる。
30

【0071】

一部の実施形態では、2つ以上の異なるプラズマ蒸着ポリマーを使用することができる。例えば、異なるプラズマ蒸着ポリマー層は、ポリマー層に蒸着させるためのプラズマを形成するプロセスガスを変える又はパルス化することにより、形成される。別の例では、第1非晶質ダイヤモンド様フィルムの第1層を形成することができ、ここで、第1層の上に第2非晶質ダイヤモンド様フィルムの第2層を形成することができ、その際、第1層は、第2層とは異なる組成を有する。一部の実施形態では、第1非晶質ダイヤモンド様フィルム層は、シリコーン油プラズマから形成され、次いで、第2非晶質ダイヤモンド様フィルム層が、シリコーン油及びシランプラズマから形成される。他の実施形態では、交互に並ぶ組成の2つ以上の非晶質ダイヤモンド様フィルムの層が形成されて、非晶質ダイヤモ
40

ンド様フィルムを作り出す。

【0072】

ダイヤモンド様ガラス及びダイヤモンド様炭素などのプラズマ蒸着ポリマーは、任意の有用な厚さであることができる。一部の実施形態では、プラズマ蒸着ポリマーは、少なくとも500オングストローム又は少なくとも1,000オングストロームの厚さを有することができる、一部の実施形態ではプラズマ蒸着ポリマーは、1,000~50,000オングストローム、1,000~25,000オングストローム、又は、1,000~10,000オングストロームの範囲の厚さを有することができる。

【0073】

高炭素フィルム、ケイ素含有フィルム又はこれらの組み合わせなどの有用なバリアフィルム120を調製するための他のプラズマ蒸着プロセスは、例えば、米国特許第6,348,237号(Kohler et al.)に開示されている。高炭素フィルムは、少なくとも50原子パーセントの炭素、典型的には約70~95原子パーセントの炭素、0.1~20原子パーセントの窒素、0.1~15原子パーセントの酸素及び0.1~40原子パーセントの水素を含有する。このような高炭素フィルムは、これらの物理的及び化学的特性に依存して、「非晶質」「水素添加非晶質」、「グラファイト状」、「i-カーボン」又は「ダイヤモンド様」として分類することができる。ケイ素含有フィルムは、通常、高分子であり、ランダムな組成のケイ素、炭素、水素、酸素及び窒素を含有する。

【0074】

高炭素フィルム及びケイ素含有フィルムは、通常周囲温度及び圧力にて液体である、気化した有機材料とのプラズマ相互作用により形成することができる。気化した有機材料は、典型的には、約1トール(130Pa)未満の真空中で凝縮することができる。蒸気は、プラズマポリマー蒸着に関して上記に記載したように、(例えば、従来の真空槽において)真空中で負に帯電した電極にて高分子フィルム基材に向ける。プラズマ(例えば、米国特許第5,464,667号(Kohler et al.)に記載されているようなアルゴンプラズマ又は高炭素プラズマ)と、少なくとも1つの気化した有機材料とは、フィルム形成中、相互作用することができる。プラズマは、気化した有機材料を活性化できるものである。プラズマと気化した有機材料とは、基材の表面上で、又は基材の表面と接触する前に、のいずれかで、相互作用し得る。いずれにしても、気化した有機材料とプラズマとの相互作用は、有機材料の反応性形態(例えば、シリコーンからのメチル基の損失)を提供して、例えば重合及び/又は架橋の結果として、フィルムの形成にて材料を緻密化することができる。意義深いことに、このフィルムは、溶媒を必要とせずに調製される。

【0075】

形成されたフィルムは、均一な多成分フィルム(例えば、多数の出発物質から生成された1層のコーティング)、均一な一成分フィルム、及び/又は多層フィルム(例えば、高炭素材料とシリコーン材料との交互層)であってもよい。例えば、第1供給源からの1つの流れの中の高炭素プラズマと、第2供給源からの別の流れの中のジメチルシロキサン油などの気化した高分子量有機液体とを使用して、単一パス堆積手順により、フィルムの多層構造が生じる(すなわち、高炭素材料の層、少なくとも部分的に重合したジメチルシロキサンの層、及び炭素/ジメチルシロキサン複合体の中間又は界面層)。システム配置の変化により、所望により特性及び組成の漸進的な、又は突然の変化を伴う均一な多成分フィルム又は層状フィルムの制御された形成がもたらされる。アルゴンなどのキャリアガスプラズマ、及びジメチルシロキサン油などの気化した高分子量有機液体から、1つの材料の均一なコーティングも形成し得る。

【0076】

他の有用なバリアフィルム120は、米国特許第7,015,640号(Schaeckens et al.)に記載されているものなどの傾斜組成のバリアコーティングを有するフィルムを含む。傾斜組成のバリアコーティングを有するフィルムは、高分子フィルム基材130上に反応種の反応生成物又は再結合生成物を堆積させることにより作製することができる。相対的な供給度を変更し、又は反応種の固有性を変化させることにより

10

20

30

40

50

、その厚さを横切り傾斜組成を有するコーティングが生成される。好適なコーティング組成物は、有機、無機又はセラミック材料である。これらの材料は、典型的にはプラズマ種の反応生成物又は再結合生成物であり、基材表面上に堆積される。有機コーティング材料は、典型的には、反応物の種類に応じて、炭素、水素、酸素、及び硫黄、窒素、ケイ素などの他の微量元素を任意に含む。コーティング中の有機組成物を生じる好適な反応物は、最大15個の炭素原子を有する直鎖又は分岐鎖のアルカン、アルケン、アルキン、アルコール、アルデヒド、エーテル、酸化アルキレン、芳香族などである。無機及びセラミックコーティング材料は、典型的には、酸化物；窒化物；炭化物；ホウ化物；又はIIIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB及びIIB属の元素のそれらの組み合わせ；IIIB、IVB及びVB属の金属；並びに希土類金属を含む。例えば、シラン(SiH_4)と、メタン又はキシレンなどの有機材料とから生成されたプラズマの再結合により、炭化ケイ素を基材上に堆積させてもよい。シリコンオキシカーバイドはシラン、メタン及び酸素、又はシラン及び酸化プロピレンから生成されたプラズマから堆積されてもよい。シリコンオキシカーバイドはまた、テトラエトキシシラン(TEOS)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)、ヘキサメチルジシラザン(HMDSN)又はオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)などの有機シリコーン前駆体から生成されたプラズマから堆積されてもよい。窒化ケイ素は、シラン及びアンモニアから生成されたプラズマから堆積されてもよい。アルミニウムオキシカルボナイトライドは、酒石酸アルミニウムとアンモニアとの混合物から生成されたプラズマから堆積されてもよい。反応物の他の組み合わせを選択して、所望のコーティング組成物を得ることができる。特定の反応物の選択は、当業者の技能の範疇である。コーティングの傾斜組成は、反応生成物の堆積中に、反応器チャンバ内に供給される反応物の組成を変更してコーティングを形成し、又は例えばウェブプロセスにおいて重なり合う堆積ゾーンを使用することにより得ることができる。コーティングは、プラズマ増強化学蒸着(PECVD)、高周波プラズマ増強化学蒸着(RFPECVD)、膨張性熱プラズマ化学蒸着(ETPCVD)、反応性スパッタリングを含むスパッタリング、電子サイクロトロン共鳴プラズマ増強化学蒸着(ECRPECVD)、誘導結合プラズマ増強化学蒸着(ICPECVD)、又はそれらの組み合わせなど、多数の堆積技術のうちの1つにより形成されてもよい。コーティングの厚さは、典型的には約10nm～約10000nm、一部の実施形態では約10nm～約1000nm、一部の実施形態では約10nm～約200nmの範囲にある。バリアフィルムは、垂直軸に沿って測定すると、スペクトルの可視部分にわたって少なくとも約75%（一部の実施形態では、少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）の平均透過率を有することができる。一部の実施形態では、バリアフィルムは、400nm～1400nmの範囲にわたって少なくとも約75%（一部の実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）の平均透過率を有する。

【0077】

他の好適なバリアフィルムとしては、ポリマーフィルム上に積層された薄く可撓性であるガラス、並びに、高分子フィルム上に堆積したガラスが挙げられる。

【0078】

接着剤

PSAは、（1）浸襲性及び永久的な粘着力、（2）指圧以下の圧力による接着力、（3）被着体を保持する十分な能力、及び（4）被着体からきれいに取り外すのに十分な結合力を含む特性を有することが、当業者には周知である。PSAとして良好に機能することが分かっている材料は、必要な粘弾性特性を示し、粘着、剥離接着、及び剪断保持力の所望のバランスをもたらすように設計並びに処方されたポリマーである。

【0079】

本明細書に開示されるPSA層は、少なくとも0.25mm（一部の実施形態では、少なくとも0.28、0.30、0.33、0.35又は0.38mm）の厚さである。一部の実施形態では、PSA層は、最大で約0.5mm（一部の実施形態では、最大0.51、0.53、0.56、0.58、0.61又は0.64mm）の厚さを有する。例え

10

20

30

40

50

ば、P S A層の厚さは、0.25mm～0.64mm、0.30mm～0.60mm、又は0.33～0.5mmの範囲であり得る。一部の実施形態では、P S Aは、互いに反対側にある主表面（例えば、第3及び第4主表面）を有し、これらの主表面の一方は、高分子フィルム基材とは反対側上のバリアフィルムと密接に接觸している。

【0080】

本開示を実践するのに有用なP S Aは、典型的には流れず、接着剤固着ラインに沿った酸素及び水分のゆっくりとした又は最小限の浸潤をもたらすのに十分なバリア特性を有する。また、本明細書に開示されているP S Aは、通常、光電池による可視光の吸収に干渉しないように、可視光及び赤外線に対して透過性である。P S Aは、垂直軸に沿って測定すると、スペクトルの可視部分にわたって少なくとも約75%（一部の実施形態では、少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）の平均透過率を有する。一部の実施形態では、P S Aは、400nm～1400nmの範囲にわたって少なくとも約75%（一部の実施形態では少なくとも約80、85、90、92、95、97又は98%）の平均透過率を有する。代表的なP S Aとしては、アクリレート、シリコーン、ポリイソブチレン、尿素及びこれらの組み合わせが挙げられる。一部の有用な市販のP S Aとしては、Adhesive Research, Inc. (Glen Rock, PA) から商品名「ARCLEAR 90453」及び「ARCLEAR 90537」で入手可能なもののなどの紫外線硬化性P S A、並びに、3M Company (St. Paul, MN) から商品名「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8141」及び「OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8171」で入手可能な光学的に透明なP S Aが挙げられる。
10 20

【0081】

一部の実施形態では、本開示による及び/又は本開示を実践するのに有用なP S Aは、最高0のガラス転移温度を有する。ガラス転移温度は、例えば、当該技術分野において既知の示差走査熱量測定法(DSC)により、測定することができる。一部の実施形態では、ガラス転移温度は、0未満（一部の実施形態では、最高-5、-10、-15又は-20）である。例えば、P S Aのガラス転移温度は、DSCにより測定したとき、-65～0、-60～0、-60～-5、-60～-10、又は-40～-20の範囲であり得る。最高0のガラス転移温度は、例えば、熱サイクル（例えば、-40～80）中の、本開示による組立品の耐性を改善し得る。
30

【0082】

一部の実施形態では、本開示による及び/又は本開示を実践するのに有用なP S Aは、溶媒を含まない（例えば、添加溶媒を含まない）。典型的には、溶媒不含は、P S Aが無溶媒プロセスにより形成される（すなわち、P S A製造プロセス中に溶媒は全く添加されない）ことを意味する。

【0083】

一部の実施形態では、本開示による及び/又は本開示を実践するのに有用なP S Aは、ポリイソブチレンを含む。ポリイソブチレンは、主鎖又は側鎖にポリイソブチレン骨格を有し得る。有用なポリイソブチレンは、例えば、ルイス酸触媒（例えば、塩化アルミニウム又は三フッ化ホウ素）の存在下にて、イソブチレン単独を、又はn-ブテン、イソブレン又はブタジエンと組み合わせて重合することにより、調製することができる。
40

【0084】

有用なポリイソブチレン材料は、複数の製造業者より市販されている。ホモポリマーは、例えば、BASF Corp. (Florham Park, NJ) から商品名「OPPANOL」（例えば、「OPPANOL B15」、「B30」、「B50」、「B100」、「B150」、及び「B200」）で市販されている。これらのポリマーは、多くの場合、約40,000～4,000,000グラム/モルの範囲の重量平均分子量を有する。更に別の代表的なホモポリマーは、St. Petersburg, Russia のUnited Chemical Products (UCP) から様々な分子量範囲で市販されている。例えば、UCPから商品名「SDG」で市販されているホモポリマー
50

は、約35,000～65,000グラム／モルの範囲の粘度平均分子量を有する。UCPから商品名「EFFROLEN」で市販されているホモポリマーは、約480,000～約4,000,000グラム／モルの範囲の粘度平均分子量を有する。UCPから商品名「JHY」で市販されているホモポリマーは、約3000～約55,000グラム／モルの範囲の粘度平均分子量を有する。これらのホモポリマーは、典型的には反応性二重結合を有しない。

【0085】

他の好適なポリイソブチレンホモポリマーは、BASF Corp. から商品名「GLISSOPAL」(例えば、「GLISSOPAL 1000」、「1300」及び「2300」)で市販されている。これらのポリイソブチレン材料は、末端二重結合を通常有し、反応性ポリイソブチレン材料であると考えられている。これらのポリマーは、多くの場合、約500～約2,300グラム／モルの範囲の数平均分子量を有する。重量平均分子量の数平均分子量に対する比は、典型的には約1.6～2.0の範囲である。

10

【0086】

ポリイソブチレンコポリマーは、多くの場合、少量の他のモノマー、例えばスチレン、イソブレン、ブテン、又はブタジエンなどの存在下で、イソブチレンを重合することにより調製される。これらのコポリマーは、典型的には、モノマー混合物中のモノマー重量に基づき少なくとも70重量パーセント、少なくとも75重量パーセント、少なくとも80重量パーセント、少なくとも85重量パーセント、少なくとも90重量パーセント、又は少なくとも95重量パーセントのイソブチレンを含むモノマー混合物から調製される。好適なイソブチレン／イソブレンコポリマーは、Exxon Mobil Corp. から商品名「EXXON BUTYL」(例えば、「EXXON BUTYL 065」、「068」、及び「268」)で市販されている。これらの材料は、約1.05～約2.30モルパーセントの範囲の不飽和度を有する。他の代表的なイソブチレン／イソブレンコポリマーは、United Chemical Products から市販されており、例えば、約1.7モルパーセントの不飽和度を有するBK-1675Nが挙げられる。更に他の代表的なイソブチレン／イソブレンコポリマーは、「LANXESS」(Sarnia, Ontario, Canada) から市販されており、例えば、不飽和度約1.85モルパーセントを有する「LANXESS BUTYL 301」、不飽和度約1.75モルパーセントを有する「LANXESS BUTYL 101-3」、及び、不飽和度約2.25重量パーセントを有する「LANXESS BUTYL 402」が挙げられる。好適なイソブチレン／スチレンブロックコポリマーは、株式会社カネカ(日本、大阪)から商品名「SIBSTAR」で市販されている。これらの材料は、コポリマーの重量に基づき約15～30重量パーセントの様々なスチレン含量の二元ブロック及び三元ブロックの両方として入手できる。他の好適なポリイソブチレン樹脂は、例えば、Exxon Chemical Co. から商品名「VISTANEX」で、Goodrich Corp. (Charlotte, NC) から商品名「HYCAR」で、日本ブチル株式会社(日本、関東)から商品名「JSR BUTYL」で市販されている。

20

30

【0087】

本開示を実践するのに有用なポリイソブチレンは、広範囲の分子量及び広範囲の粘度を有し得る。一部の実施形態では、ポリイソブチレンは、モル当たり少なくとも約300,000グラム以上(一部の実施形態では、モル当たり少なくとも約400,000グラム、500,000グラム)の重量平均分子量(ポリスチレン標準を使用してゲル透過クロマトグラフィーにより測定したとき)を有する。一部の実施形態では、ポリイソブチレンは、モル当たり300,000グラム未満(一部の実施形態では、モル当たり最大約280,000、275,000、270,000、260,000、250,000、240,000、230,000、220,000、210,000又は200,000)の重量平均分子量を有する。一部の実施形態では、ジイソブチレン中20で固有粘度によって測定した粘度によって定義する場合、ポリイソブチレンは、モル当たり約100,000～10,000,000グラム、又は、モル当たり約500,000～5,000,

40

50

000グラムの粘度平均分子量を有する。多くの異なる分子量及び粘度のポリイソブチレンが市販されている。一部の実施形態では、ポリイソブチレンの分子量は、下記のようにP S A製造プロセス中に、変化する。

【0088】

ポリイソブチレンを含む一部の実施形態では、P S Aは、水素添加炭化水素粘着付与剤（一部の実施形態では、ポリ（環状オレフィン））を更に含む。これらの実施形態の一部では、P S A組成物の総重量に基づいて、約5～90重量パーセントの水素添加炭化水素粘着付与剤（一部の実施形態では、ポリ（環式オレフィン））が約10～95重量パーセントのポリイソブチレンと配合される。これらの実施形態の他の一部では、P S Aは、P S A組成物の総重量に基づいて、約5～70重量パーセントの水素添加炭化水素粘着付与剤（一部の実施形態では、ポリ（環式オレフィン））及び約30～95重量パーセントのポリイソブチレンを含む。これらの実施形態の更に他の一部では、水素添加炭化水素粘着付与剤（一部の実施形態では、ポリ（環式オレフィン））が、P S A組成物の総重量に基づいて、20又は15重量パーセント未満の量で存在する。例えば、水素添加炭化水素粘着付与剤（一部の実施形態では、ポリ（環式オレフィン））は、P S A組成物の総重量に基づいて、5～19.95重量パーセント、5～19重量パーセント、5～17重量パーセント、5～15重量パーセント、5～13重量パーセント、又は5～10重量パーセントの範囲で存在し得る。一部の実施形態では、P S Aは、アクリルモノマー及びポリアクリレートを含まない。有用なポリイソブチレンP S Aは、国際公開第2007/087281号（F u j i t a e t a l . ）に開示されているもののように、水素添加ポリ（環状オレフィン）及びポリイソブチレン樹脂接着剤組成物を含む。

【0089】

「水素添加」炭化水素粘着付与剤成分は、部分水素添加樹脂（例えば、任意の水素添加比率を有する）、完全水素添加樹脂、又はこれらの組み合わせを含んでもよい。一部の実施形態では、水素添加炭化水素粘着付与剤は完全に水素添加されており、これは、P S Aの水分透過性を低下させ、ポリイソブチレン樹脂との適合性を高め得る。水素添加炭化水素粘着付与剤は、多くの場合、水素添加脂環式樹脂、水素添加芳香族樹脂、又はこれらの組み合わせである。例えば、いくつかの粘着付与樹脂は、石油ナフサの熱分解で生成されるC9留分のコポリマー化により得られる水素添加C9系石油樹脂、石油ナフサの熱分解で生成されるC5留分のコポリマー化により得られる水素添加C5系石油樹脂、又は、石油ナフサの熱分解で生成されるC5留分及びC9留分の組み合わせの重合により得られる水素添加C5/C9系石油樹脂である。C9留分として、例えば、インデン、ビニル-トルエン、-メチルスチレン、-メチルスチレン、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。その他代表的な粘着付与樹脂。C5留分として、例えば、ペンタン、イソブレン、ピペリン、1,3-ペンタジエン、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0090】

一部の好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、荒川化学工業株式会社（日本、大阪）から商品名「ARKON」（例えば、「ARKON P」又は「ARKON M」）で市販されている。これらの材料は、無色透明の水素添加炭化水素樹脂であると、営業用文献に記載されている。「ARKON P」水素添加炭化水素（例えば、P-70、P-90、P-100、P-115、及びP-140）は、完全に水素添加されており、一方「ARKON M」水素添加炭化水素（例えば、M-90、M-100、M-115、及びM-135）は、部分的に水素添加されている。水素添加炭化水素「ARKON P-100」は、約850グラム/モルの数平均分子量、約100の軟化点、及び約45のガラス転移温度を有する。水素添加炭化水素「ARKON P-140」は、約1250グラム/モルの数平均分子量、約140の軟化点、及び約90のガラス転移温度を有する。水素添加炭化水素「ARKON M-90」は、約730グラム/モルの数平均分子量、約90の軟化点、及び約36のガラス転移温度を有する。水素添加炭化水素「ARKON M-100」は、約810グラム/モルの数平均分子量、約100の軟化点、

10

20

30

40

50

及び約45のガラス転移温度を有する。

【0091】

他の好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、Exxon Chemicalから商品名「SCOREZ」で市販されている。「SCOREZ 5300」(例えば、等級5300、5320、5340、及び5380)シリーズの樹脂は、無色透明の脂環式炭化水素樹脂であると、営業用文献に記載されている。これらの材料は、約370グラム/モル～約460グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約85～約140の範囲の軟化点、及び約35～約85の範囲のガラス転移温度を有する。「SCOREZ 5400」(例えば、等級5400及び5415)シリーズの樹脂は、非常に明色の脂環式炭化水素樹脂であると、営業用文献に記載されている。これらの材料は、約400グラム/モル～約430グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約103～約118の範囲の軟化点、及び約50～約65の範囲のガラス転移温度を有する。「SCOREZ 5600」(例えば、等級5600、5615、5637、及び5690)シリーズの樹脂は、非常に明色の芳香族修飾された脂環式樹脂であると、営業用文献に記載されている。芳香族水素原子の割合は、樹脂中の全水素原子重量に基づき約6～12重量パーセントの範囲である。これらの材料は、約480グラム/モル～約520グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約87～約133の範囲の軟化点、及び約40～約78の範囲のガラス転移温度を有する。「SCOREZ 1300」(例えば、等級1315、1310LC、及び1304)シリーズ樹脂は、高軟化点を有する脂肪族樹脂であると、営業用文献に記載されている。樹脂「SCOREZ 1315」は、約2200グラム/モルの重量平均分子量、112～118の範囲の軟化点、及び約60のガラス転移温度を有する。樹脂「SCOREZ 1310LC」は、明色、約1350グラム/モルの重量平均分子量、95の軟化点、及び約45のガラス転移温度を有する。樹脂「SCOREZ 1304」は、約1650グラム/モルの重量平均分子量、97～103の範囲の軟化点、及び約50のガラス転移温度を有する。

【0092】

更に別の好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、Eastman (Kingsport, TN)から商品名「REGALEZ」(例えば、等級1085、1094、1126、1139、3102、及び6108)で市販されている。これらの樹脂は、水素添加芳香族の純粋モノマー炭化水素樹脂であると、営業用文献に記載されている。これらは、約850グラム/モル～約3100グラム/モルの範囲の重量平均分子量、約87～約141の範囲の軟化温度、及び約34～約84の範囲のガラス転移温度を有する。樹脂「REGALEZ 1018」は、熱を発生しない用途において使用することができる。この粘着付与樹脂は、約350グラム/モルの重量平均分子量、19の軟化点、及び22のガラス転移温度を有する。

【0093】

更に別の好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、Cray Valley (Exton, PA)から商品名「WINGTACK」(例えば、「WINGTACK 95」及び「WINGTACK RWT-7850」)樹脂で市販されている。営業用文献では、これらの粘着付与樹脂は、脂肪族C5モノマーのカチオン重合により得られる合成樹脂として記載されている。樹脂「WINGTACK 95」は、1700グラム/モルの重量平均分子量、98の軟化点、及び55のガラス転移温度を有する淡黄色の固体である。樹脂「WINGTACK RWT-7850」は、1700グラム/モルの重量平均分子量、102の軟化点、及び52のガラス転移温度を有する淡黄色の固体である。

【0094】

更なる好適な水素添加炭化水素粘着付与剤は、Eastman (Kingsport, TN)から商品名「PICCOTACK」(例えば、等級6095-E、8090-E、8095、8595、9095及び9105)で市販されている。営業用文献では、これらの樹脂は、芳香族修飾された脂肪族炭化水素樹脂、又は芳香族修飾されたC5樹脂として記載されている。樹脂「PICCOTACK 6095-E」は、1700グラム/モル

の重量平均分子量、及び98の軟化点を有する。樹脂「PICCOTACK 8090-E」は、1900グラム/モルの重量平均分子量、及び92の軟化点を有する。樹脂「PICCOTACK 8095」は、2200グラム/モルの重量平均分子量、及び95の軟化点を有する。樹脂「PICCOTACK 8595」は、1700グラム/モルの重量平均分子量、及び95の軟化点を有する。樹脂「PICCOTACK 9095」は、1900グラム/モルの重量平均分子量、及び94の軟化点を有する。樹脂「PICCOTACK 9105」は、3200グラム/モルの重量平均分子量、及び105の軟化点を有する。

【0095】

一部の実施形態では、水素添加炭化水素粘着付与剤は、水素添加ポリ(環状オレフィン)ポリマーである。ポリ(環状オレフィン)ポリマーは、通常、低い水分透過性を有し、例えば、粘着付与剤としての機能化により、ポリイソブチレン樹脂の接着特性に影響を与える。代表的な水素添加ポリ(環状オレフィン)ポリマーとしては、水素添加石油樹脂；水素添加テルペン系樹脂(例えば、ヤスハルケミカル株式会社(日本、広島)から商品名「CLEARON」で市販されている等級P、M及びKの樹脂)；例えば、Hercules Inc. (Wilmington, DE)から商品名「FORAL AX」及び「FORAL 105」で、荒川化学工業株式会社(日本、大阪)から商品名「PENCIL A」、「ESTERGUM H」及び「SUPER ESTER A」で、市販されている水素添加樹脂又は水素添加エステル系樹脂；不均化樹脂又は不均化エステル系樹脂(例えば、荒川化学工業株式会社から商品名「PINECRYSTAL」で市販されている樹脂)；水素添加ジシクロペントジエン系樹脂(例えば、ペンテン、イソブレン又はピペリンなどのC5留分を、石油ナフサの熱分解を通して製造される1,3-ペントジエンと共に重合することにより得られる水素添加C5タイプ石油樹脂、例えば、Exxon Chemical Co. (Irving, TX)から商品名「SCOREZ 5300」又は「SCOREZ 5400」で、並びに、Eastman Chemical Co. (Kingsport, TN)から商品名「EASTOTAC H」で市販されている)；Exxon Chemical Co. から商品名「SCOREZ 5600」で市販されている部分水素添加芳香族修飾ジシクロペントジエン系樹脂；例えば、荒川化学工業株式会社から商品名「ARCON P」又は「ARCON M」で入手可能な、インデン、ビニルトルエンなどのC9留分と、石油ナフサの熱分解により製造される-又は-メチルスチレンとを共重合することにより得られるC9型石油樹脂の水素添加から生じる樹脂；並びに、例えば、出光興産株式会社(日本、東京)から商品名「IMARV」で入手可能な、上記C5留分及びC9留分の共重合された石油樹脂の水素添加から生じる樹脂が挙げられる。一部の実施形態では、水素添加ポリ(環状オレフィン)は、水素添加ポリ(ジシクロペントジエン)であり、これは、PSAに利点(例えば、低水分透過性及び透明性)をもたらし得る。

【0096】

水素添加炭化水素粘着付与剤は、通常、ポリイソブチレンと同様の、化合物の極性を特徴付ける指標である溶解度パラメータ(SP値)を有し、透明フィルムを形成可能であるようなポリイソブチレンとの良好な適合性(すなわち、混和性)を示す。粘着付与樹脂は、典型的には非晶質であり、5000グラム/モル以下の重量平均分子量を有する。重量平均分子量が約5000グラム/モルを超える場合、ポリイソブチレン材料との相溶性が低下する、粘着度が低下する、又はその両方の場合がある。分子量は、多くの場合、4000グラム/モル以下、約2500グラム/モル以下、2000グラム/モル以下、1500グラム/モル以下、1000グラム/モル以下、又は500グラム/モル以下である。一部の実施形態では、分子量は200~5000グラム/モルの範囲、200~4000グラム/モルの範囲、200~2000グラム/モルの範囲、又は200~1000グラム/モルの範囲である。

【0097】

本開示による及び/又は本開示を実践するのに有用なPSA層は、例えば、PSAの成

10

20

30

40

50

分を含む押出成形可能な組成物の無溶媒押出成形により、調製され得る。有利なことに、P S A層は、溶媒がない、すなわち、揮発性有機化合物をプロセス中に添加する必要が全くない、このプロセスにより製造することができる。一部の実施形態では、押出成形可能な組成物は、剥離ライナー上に押出成形される。一部の実施形態では、押出成形可能な組成物は、2つの剥離ライナーの間に押出成形される。一部の実施形態では、押出成形可能な組成物は、真空下で少なくとも部分的に押出成形される。押出成形可能な組成物は、例えば、ポリイソブチレン及び水素添加炭化水素粘着付与剤（一部の実施形態では、ポリ（環状オレフィン））を含み得る。一部の実施形態では、本明細書に開示されるP S A層は、押出成形可能な組成物がモル当たり少なくとも500,000（一部の実施形態では、少なくとも600,000、700,000、800,000、900,000又は1,000,000）グラムの重量平均分子量を有するポリイソブチレンと、水素添加ポリ（環状オレフィン）とを含む、無溶媒押出成形プロセスでの押出成形により製造される。一部の実施形態では、無溶媒押出成形は、モル当たり300,000グラム未満（一部の実施形態では、最大280,000、275,000、270,000、260,000、250,000、240,000、230,000、220,000、210,000又は200,000グラム）の重量平均分子量を有するポリイソブチレンと水素添加炭化水素粘着付与剤とを含む感圧性接着剤が形成されるように、ポリイソブチレン樹脂の重量平均分子量をモル当たり300,000グラム未満（一部の実施形態では、最大280,000、275,000、270,000、260,000、250,000、240,000、230,000、220,000、210,000又は200,000グラム）に低減するのに十分な温度にて実行される。一部の実施形態では、押出成形温度は、200～300、220～280、又は240～275の範囲である。
10

【0098】

本開示によるP S A及び/又はP S Aの製造方法の一部の実施形態では、P S Aフィルムは、ロールに成形される。当業者に既知の技術を使用して、少なくとも0.25mmの厚さであるP S Aを回収し、ロール形態で保存することができる。巻織張力、材料が周囲に巻かれているコアの直径、使用されているライナーの数（シングル又はダブル）及びライナー材料選択などのプロセスパラメータ、特にライナー弾性率及び厚さは、ロール形成を向上させるために変えることができる。
20

【0099】

場合により、本開示による及び/又は本開示を実践するのに有用なP S A及び本明細書に開示されている押出成形可能な組成物は、紫外線吸収剤（U V A）、ヒンダードアミン光安定剤又は酸化防止剤のうちの少なくとも1つを含む。有用なU V Aの例としては、多層フィルム基材と共に上記に記載したものが挙げられる（例えば、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o nから商品名「T I N U V I N 3 2 8」、「T I N U V I N 3 2 6」、「T I N U V I N 7 8 3」、「T I N U V I N 7 7 0」、「T I N U V I N 4 7 9」、「T I N U V I N 9 2 8」及び「T I N U V I N 1 5 7 7」で入手可能なもの）。U V Aは、使用される場合には、感圧性接着剤組成物の総重量に基づいて約0.01～3重量パーセントの量で存在することができる。有用な酸化防止剤の例としては、ヒンダードフェノール系化合物及びリン酸エステル系化合物、並びに多層フィルム基材と共に上記に記載したものが挙げられる（例えば、C i b a S p e c i a l t y C h e m i c a l s C o r p o r a t i o nから商品名「I R G A N O X 1 0 1 0」、「I R G A N O X 1 0 7 6」及び「I R G A F O S 1 2 6」で入手可能なもの、並びに、ブチル化ヒドロキシトルエン（B H T））。酸化防止剤は、使用される場合には、感圧性接着剤組成物の総重量に基づいて約0.01～2重量パーセントの量で存在することができる。有用な安定剤の例としては、フェノール系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤（例えば、多層フィルム基材と共に上記に記載したもの、並びに、B A S Fから「C H I M A S S O R B 2 0 2 0」などの商品名「C H I M A S S O R B」で入手可能なものが挙げられる）、イミダゾール系安定剤、ジチオカルバメート系安定剤、リン系安定剤及びイオウエステル系安定剤が挙げられる。このような化合物
30
40
50

は、使用される場合には、感圧性接着剤組成物の総重量に基づいて約0.01~3重量パーセントの量で存在することができる。

【0100】

他の任意の特徴

場合により、本開示による組立品は、乾燥剤を含有することができる。一部の実施形態では、本開示による組立品は、乾燥剤を本質的に含まない。「乾燥剤を本質的に含まない」は、乾燥剤が存在し得るもの、光起電モジュールを効果的に乾燥させるには不十分な量であり得ることを意味する。乾燥剤を本質的に含まない組立品としては、乾燥剤が組立品に全く組み込まれていないものが挙げられる。

【0101】

一部の実施形態では、本開示による組立品は、バリアフィルムとは反対側のPSAの主表面（すなわち、第4主表面）と密接に接触する剥離ライナーを備える。剥離ライナーは、例えば、封入されることになるデバイス（例えば、薄膜ソーラーデバイス）に組立品を固着する前にPSAを保護するのに、有用である。一部の実施形態では、剥離ライナーは、本明細書に開示されている組立体がロールの中に巻かれるのに十分なほど可撓性である。当該技術分野において既知である有用な剥離ライナーの例としては、例えば、シリコーンでコーティングされたクラフト紙；ポリプロピレンフィルム；E.I.duPont de Nemours and Co. (Wilmington, DE) から商品名「TEFLON」（登録商標）で入手可能なもののなどのフルオロポリマー/フィルム；並びに、例えば、シリコーン又はフルオロカーボンでコーティングされたポリエステル及び他のポリマー/フィルムが挙げられる。一部の実施形態では、剥離ライナーは、米国特許出願公開第2007-021235号（Sherman et al.）及び同第2003-129343号（Galkiewicz et al.）並びに国際公開第09/058466号（Sherman et al.）に記載のものなどのミクロ構造化剥離ライナーである。ミクロ構造剥離ライナーは、例えば、気泡が感圧性接着剤層に捕捉されることを防止するのに、有用であり得る。

10

20

30

30

【0102】

物理的又は化学的特性を変える又は改善するために、様々な機能層又はコーティングを場合により組立品に加えることができる。代表的な有用層又はコーティングとしては、可視光及び赤外線透過性導電性層又は電極（例えば、酸化インジウムスズの）；静電気防止コーティング又はフィルム；難燃剤；磨耗耐性又はハードコート材料；光学コーティング；防曇材料；反射防止コーティング；汚れ防止コーティング；偏光コーティング；抗汚（anti-fouling）材料；プリズムフィルム；追加の粘着剤（例えば、感圧性接着剤又はホットメルト接着剤）；隣接した層に対する接着を促進する下塗剤；並びにバリアアセンブリが接着剤ロール形態で使用される際の使用のための低接着後面サイズ材料が挙げられる。これらの要素を、例えば、バリアフィルムの中に組み込むことができ、あるいは、高分子フィルム基材の表面に適用することができる。

40

【0103】

本明細書に開示される組立品に組み込むことができる他の任意の特徴としては、画像及びスペーサ構造が挙げられる。例えば、本明細書に開示される組立品は、製品識別、配向又は配置情報、宣伝若しくはブランド情報、装飾、又は他の情報の表示に使用されるもののような、インク、又は他の印刷された指標で処理されてもよい。インク又は印刷された指標は、当該技術分野で既知の技術（例えば、スクリーン印刷、インクジェット印刷、熱転写印刷、凸版印刷、オフセット印刷、フレキソ印刷、スティックル印刷及びレーザー印刷）を使用して、提供することができる。例えば接着剤中にスペーサ構造を含んで、特定の結合ラインの厚さを維持してもよい。

【0104】

本開示は、本明細書に開示されている組立品の製造方法を提供する。一部の実施形態では、本方法は、主表面がバリアフィルムの第1主表面と密接に接触している高分子フィルム基材を供給することと、無溶媒押出成形を用いて感圧性接着剤を押出成形することと、

50

感圧性接着剤（感圧性接着剤の第3主表面）をバリアフィルムの第2表面に適用することと、を含む。一部の実施形態では、P S Aは、2つの剥離ライナーの間に押出成形され、剥離ライナーの一方は、バリアフィルムにP S Aを適用する前に取り外される。P S A（例えば、P S Aの第3主表面）は、バリアフィルムの第2主表面に適用することができ、これは例えば、真空下及び／又は室温にて、実行され得る。

【0105】

主表面をバリアフィルムの第1主表面と密接に接触している高分子フィルム基材は、例えば、バリアフィルムを製造するための上記方法を用いて、製造することができる。一部の実施形態では、本明細書に開示されている組立品の製造方法は、高分子フィルム基材の主表面上に第1ポリマー層を形成することと、第1ポリマー層上に無機バリア層を形成することと、無機バリア層上に第2ポリマー層を形成することと、を含む。

10

【0106】

図6は、バリアフィルムに感圧性接着剤を適用するための装置の概略図である。図6を参考すると、高分子フィルム基材とバリアフィルムの構造体675がロール676から供給される。P S A層635は、ロール636から供給される。図示した実施形態では、P S A層635は、典型的には、剥離ライナーを備える。高分子フィルム基材及びバリアフィルムの構造体675とP S A層635（例えば、剥離ライナーを備える）とは、ローラー680a及び680bにより形成される間隙に送り込まれて、連続ウェブ600の形状の、例えば、図1、2、3A及び3Bのいずれかに示されているような本開示による組立品をもたらす。一部の実施形態では、ローラーは、加熱され得る。連続ウェブは、当該技術分野において既知の技術を用いて、ロール（図示せず）に成形され得る。ロール形成の様々なパラメータ（巻織張力、材料が周囲に巻かれているコアの直径、使用されているライナーの数（シングル又はダブル）及びライナー材料選択、特にライナー弾性率及び厚さ）は、当業者により理解されているように、最低限の座屈で安定なロールを形成するように調整され得る。図6は、本明細書に開示されている組立品を連続プロセスで製造する方法を示しているが、バッチプロセスも使用することができる。

20

【0107】

本開示による組立品は、例えば、ソーラーデバイスを封入するのに、有用である。一部の実施形態では、組立品は、光電池上、その上方又は周囲に配置される。したがって、本開示は、本明細書に開示されている組立品を光電池の前側表面に適用することを含む方法を提供する。好適な太陽電池としては、多様な材料で開発され、太陽エネルギーを電気に変換する、それぞれ固有の吸収スペクトルを有するものが挙げられる。それぞれの種類の半導体材料は、特徴的な帯ギャップエネルギーを有し、ある光の波長において、最も効率的に光を吸収するか、又はより正確には、電磁放射線を太陽光スペクトルの一部分にわたって吸収する。太陽電池の製造に使用される材料及びこれらの太陽光吸収帯端波長の例としては、結晶性シリコン単接合（約400nm～約1150nm）、非晶質シリコン単接合（約300nm～約720nm）、リボンシリコン（約350nm～約1150nm）、C I S（銅インジウムセレン化物）（約400nm～約1300nm）、C I G S（銅インジウムガリウムニセレン化物）（約350nm～約1100nm）、C d T e（約400nm～約895nm）、G a A sマルチ接合（約350nm～約1750nm）が挙げられる。これらの半導体材料の短い波長の左吸収帯端は、通常、300nm～400nmの間である。当業者であれば、独自の固有の長波長吸収帯端を有する、より効率的な太陽電池のための新しい材料が開発されていること、及び多層反射フィルムは、対応する反射帯域幅を有することを理解する。一部の実施形態では、本明細書に開示されている組立品は、C I G S電池上、その上方又は周囲に配置される。

30

【0108】

本開示による組立品及び方法の一部の実施形態では、組立品が適用されるソーラーデバイス（例えば、光電池）は、可撓性フィルム基材を備える。有利なことに、これらの実施形態の一部では、組立品は、ロールツーロール加工を使用して、デバイスに適用することができる。これらの実施形態の一部では、剥離ライナーを備える上記連続ウェブ600の

40

50

形状の本開示による組立品は、剥離ライナーを取り外した後で、ローラー対により形成された間隙の中に送り込むことができる。同時に、可撓性フィルムソーラーデバイス（例えば、CIGS）を間隙に送り込んで、封入されたデバイスにローラーから出てきた時点で供給することができる。

【0109】

本開示によるロールツーロール加工を遂行するための別の代表的な方法及び装置は、図5に示される。今度は図5を参照すると、高分子フィルム基材とバリアフィルムの構造体575がロール576から供給される。この実施形態では剥離ライナー540を備えるPSA層535は、ロール536から供給する。高分子フィルム基材とバリアフィルムの構造体575、及び、剥離ライナー540を備えるPSA層535は、ローラー580a及び580bにより形成される間隙の中に送り込まれる。図示された実施形態では、ローラー580aと580bから出て来た後、剥離ライナー540は取り外される。連続ウェブ500の形状で、高分子フィルム基材とバリアフィルムとPSAとを備える、得られた組立品は、次に、ロール551からの可撓性フィルムソーラーデバイス（例えば、CIGS）550と共に送り込まれ、ローラー590a及び590bを通って、上面封入層と封入されたデバイスとを備える連続ウェブ510を形成する。可撓性フィルムソーラーデバイス550は、バックシートと共に又は他の底面封入層と共に、供給され得る。あるいは、バックシート又は他の底面封入層は、後続工程にて供給され得る。PSA層535はまた、例えば、バックシート又は他の底面封入層にデバイスを取り付けるのに、有用である。構造体575及び可撓性フィルム550の位置は、所望される場合には、逆転することができる。

10

20

30

40

50

【0110】

本開示の選択された実施形態

第1実施形態では、本開示は、

バリア組立品上に配置された少なくとも0.25mmの厚さの感圧性接着剤層を備え、前記バリア組立品が高分子フィルム基材とバリアフィルムとを備え、前記組立品が可撓性であり、可視光及び赤外線に対して透過性である、組立品。

【0111】

第2実施形態では、本開示は、第1実施形態による組立品を提供し、ここで、高分子フィルム基材は主表面を有し、バリアフィルムは互いに反対側にある第1主表面及び第2主表面を有し、感圧性接着剤層は互いに反対側にある第3主表面及び第4主表面を有し、バリアフィルムの第1主表面は高分子フィルム基材の主表面上に配置され、感圧性接着剤の第3主表面はバリアフィルムの第2主表面上に配置される。

【0112】

第3実施形態では、本開示は、第1又は第2実施形態による組立品を提供し、ここで、感圧性接着剤はポリイソブチレンを含む。

【0113】

第4実施形態では、本開示は、第3実施形態による組立品を提供し、ここで、ポリイソブチレンはモル当たり300,000グラム未満の重量平均分子量を有し、感圧性接着剤は水素添加炭化水素粘着付与剤を更に含む。

【0114】

第5実施形態では、本開示は、第1～第4実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、感圧性接着剤は最高0のガラス転移温度を有する。

【0115】

第6実施形態では、本開示は、第1～第5実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、感圧性接着剤は、添加溶媒を含まない。

【0116】

第7実施形態では、本開示は、第1～第6実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、感圧性接着剤は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤又は酸化防止剤のうちの少なくとも1つを更に含む。

【0117】

第8実施形態では、本開示は、第1～第7実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、高分子フィルム基材はフルオロポリマーを含む。

【0118】

第9実施形態では、本開示は、第8実施形態による組立品を提供し、ここで、フルオロポリマーは、エチレンテトラフルオロ-エチレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデンコポリマー、ポリフッ化ビニリデン、又は、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートの配合物、のうちの少なくとも1つを含む。

【0119】

第10実施形態では、本開示は、第1～第9実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、高分子フィルム基材は多層光学フィルムである。

【0120】

第11実施形態では、本開示は、第10実施形態による組立品を提供し、ここで、高分子フィルム基材は紫外線反射性多層光学フィルムを備え、紫外線反射性多層光学フィルムは、第1主表面及び第2主表面を有し、並びに、紫外線反射性光学層積層体を備え、ここで、紫外線反射性光学層積層体は、第1光学層と第2光学層とを備え、少なくとも一部の第1光学層と少なくとも一部の第2光学層は密接に接触しており、異なる反射率を有し、多層光学フィルムは、第1光学層、第2光学層、又は、第1主表面若しくは第2主表面のうちの少なくとも1つの上に配置された第3層のうちの少なくとも1つの中に紫外線吸収剤を更に含む。

10

20

【0121】

第12実施形態では、本開示は、第11実施形態による組立品を提供し、ここで、多層光学フィルムは、少なくとも300ナノメートル～400ナノメートルの波長範囲の少なくとも30ナノメートル範囲にわたる入射紫外線の少なくとも50パーセントを反射する。

【0122】

第13実施形態では、本開示は、第1～第12実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、バリアフィルムは、無機バリア層により分離された少なくとも第1ポリマー層と第2ポリマー層を備える。

30

【0123】

第14実施形態では、本開示は、第1～第13実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、バリア層は、23及び90%相対湿度にて約0.005cc/m²/日未満の酸素透過率、又は、50及び100%相対湿度にて0.05cc/m²/日未満の水蒸気透過率を有する。

【0124】

第15実施形態では、本開示は、感圧性接着剤の第4主表面と密接に接触する剥離ライナーを更に備える、第1～第14実施形態のいずれかによる組立品を提供する。

【0125】

第16実施形態では、本開示は、第1～第15実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、組立品はロール形状である。

40

【0126】

第17実施形態では、本開示は、第1～第14実施形態のいずれかによる組立品を提供し、ここで、組立品は、光電池上、その上方又は周囲に配置される。

【0127】

第18実施形態では、本開示は、第17実施形態による組立品を提供し、ここで、光電池はCIGS電池である。

【0128】

第19実施形態では、本開示は、第1～第16実施形態のいずれかによる組立品の製造方法を提供し、この方法は、

50

前記高分子フィルム基材及び前記バリアフィルムを備える前記バリア組立品を供給することと、

無溶媒押出成形を用いて感圧性接着剤を押出成形することと、

前記感圧性接着剤を前記バリア組立品に適用することと、を含む、方法。

【0129】

第20実施形態では、本開示は、第19実施形態による方法を提供し、ここで、感圧性接着剤は2つの剥離ライナーの間に押出成形され、剥離ライナーの一方は、バリアフィルムに感圧性接着剤を適用する前に取り外される。

【0130】

第21実施形態では、本開示は、第19又は20実施形態による方法を提供し、ここで、組立品はロールに成形される。

【0131】

第22実施形態では、本開示は、第19～第21実施形態のいずれかによる方法を提供し、この方法は、

高分子フィルム基材の主表面上に第1ポリマー層を形成することと、

第1ポリマー層上に無機バリア層を形成することと、

無機バリア層上に第2ポリマー層を形成することと、を含む。

【0132】

第23実施形態では、本開示は、光起電モジュールの製造方法を提供し、この方法は、光電池の前側表面に第1～第14実施形態のいずれかによる組立品を適用することを含む。

【0133】

第24実施形態では、本開示は、第23実施形態による方法を提供し、ここで、光電池は可撓性フィルム基材を備える。

【0134】

第25実施形態では、本開示は、第23又は24実施形態による方法を提供し、ここで、組立品は、光電池の前側表面に組立品を適用した後に加熱されない。

【0135】

第26実施形態では、本開示は、

モル当たり300,000グラム未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレンと、水素添加炭化水素粘着付与剤と、を含む感圧性接着剤であって、

前記感圧性接着剤が、少なくとも0.25mmの厚さのフィルムの形状である、感圧性接着剤。

【0136】

第27実施形態では、本開示は、第26実施形態による感圧性接着剤を提供し、ここで、感圧性接着剤フィルムは最高0のガラス転移温度を有する。

【0137】

第28実施形態では、本開示は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤又は酸化防止剤のうちの少なくとも1つを更に含む、第26又は第27実施形態による感圧性接着剤を提供する。

【0138】

第29実施形態では、本開示は、第26～第28実施形態のいずれかによる感圧性接着剤を提供し、ここで、水素添加炭化水素粘着付与剤は、感圧性接着剤の総重量に基づいて20重量パーセント未満の量で存在する。

【0139】

第30実施形態では、感圧性接着剤の製造方法を提供し、この方法は、

モル当たり少なくとも500,000グラムの重量平均分子量を有するポリイソブチレンと水素添加炭化水素粘着付与剤とを含む押出成形可能な組成物を無溶媒押出成形により押出成形することを含み、ここで、押出成形は、ポリイソブチレン樹脂の重量平均分子量をモル当たり300,000グラム未満に低下させるのに十分な温度にて行われ、その結

10

20

30

40

50

果、水素添加炭化水素粘着付与剤とモル当たり 300,000 未満の重量平均分子量を有するポリイソブチレン樹脂とを含む感圧性接着剤が生じる。

【0140】

第31実施形態では、本開示は、第30実施形態による方法を提供し、ここで、感圧性接着剤は最高 0 のガラス転移温度を有する。

【0141】

第32実施形態では、本開示は、第30又は第31実施形態による方法を提供し、ここで、押出成形可能な組成物は、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン光安定剤又は酸化防止剤のうちの1つを更に含む。

【0142】

第33実施形態では、本開示は、第30～第32実施形態のいずれかによる方法を提供し、ここで、水素添加炭化水素粘着付与剤は、感圧性接着剤の総重量に基づいて 20 重量パーセント未満の量で存在する。

【0143】

第34実施形態では、本開示は、第30～第33実施形態のいずれかによる方法を提供し、ここで、押出成形可能な組成物は、2枚の剥離ライナーの間に押出成形される。

【0144】

第35実施形態では、本開示は、第30～第34実施形態のいずれかによる方法を提供し、ここで、押出成形可能な組成物は、真空中で押出成形される。

【0145】

第36実施形態では、本開示は、第30～第35実施形態のいずれかによる方法を提供し、ここで、押出成形可能な組成物は、添加溶媒を含まない。

【0146】

本開示をより十分に理解できるように、以下の実施例を記載する。これらの実施例は、単に例示目的であり、いかなる方法でも本開示を制限するものとして構成されているものではないということを理解されたい。

【実施例】

【0147】

前面バリアフィルム

エチレン - テトラフルオロエチレン (ETFE) 支持フィルムを窒素プラズマで処理し、次に、アクリレート、ケイ素アルミニウム酸化物 (SiAlO_x)、ケイ素亜酸化物 (SiO_x) 及び第2アクリレートのバリア層でそれぞれ被覆した。バリア組立品の実施例は、米国特許第 5,440,446 号 (Shawら) 及び同第 7,018,713 号 (Padiyathら) に記載されている塗布機と類似した真空塗布機上で作製された。個々の層は以下のように形成された。

【0148】

0.127 mm × 305 mm 幅の表面処理された (C 処理) ETFE フィルム (St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ) から商品名「Norton ETFE」で市販) の 300 メートル長ロールを、C 処理面を上に向け、非 C 処理面をコーティングドラムと接触させて、ロールツーロール真空加工チャンバに装填した。チャンバを 2×10^{-5} トール (2.7×10^{-3} Pa) の圧力にポンプダウンした。フィルムの背面と、-10 に冷却されたコーティングドラムとの接触を維持しながら、ウェブ速度を 1.5 メートル / 分に維持した。ETFE フィルムの背面をドラムと接触させながら、前面のフィルム表面を、0.1 kW の電力の存在下で 100 標準立方センチメートル毎分 (sccm) の窒素を磁気強化カソード上を流すことにより生じた窒素プラズマ (ENI Products (Rochester, NY) から商品名「ENI DCG-100」で入手) で処理した。窒素プラズマ処理直後に、フィルムをトリシクロデカンジメタノールジアクリレート (Sartomer Company, Inc. (Exton, PA) から商品名 SR-833S で市販) でコーティングした。ジアクリレートをコーティング前に 20 m トール (2.7 Pa) の圧力で脱気し、周波数 60

10

20

30

40

50

k Hz で操作した超音波噴霧器 (Sono-Tek Corporation) を介して、260 に維持した加熱気化チャンバ内に流速 0.35 mL / 分で揚送した。得られたモノマー蒸気流をフィルム基材上に凝縮し、9.0 kV 及び 3.1 mA にて操作した多フィラメント電子銃を用いて電子ビーム曝露した後に重合したところ、780 nm のアクリレート層を生じた。

【0149】

アクリレート堆積の直後、フィルムが依然としてドラムと接触した状態で、長さ 60 メートルのプラズマ処理及びアクリレート - コーティングされた ETFE フィルム表面上に SiAlO_x 層をスパッタ堆積した。2 つの交流 (AC) 電源 (Advanced Energy (Fort Collins, CO) から商品名「PE-II」で入手) を用いて、2 対のカソードを制御し、各カソードは 2 つのターゲットを収容していた。各カソード対は、2 つの 90% Si / 10% Al ターゲット (Academy Precision Materials (Albuquerque, NM 87109) から市販されているターゲット) を収容していた。スパッタ堆積中、各電源からの電圧信号を比例 - 積分 - 差動制御ループに関する入力として使用して、各カソード対に対する所定の酸素の流れの禁止を維持した。AC 電源は、3800 ワットの電力を使用して、90% Si / 10% Al ターゲットをスパッタ圧 2.45 ミリトル (0.33 Pa) でスパッタし、総気体混合物は 600 sccm のアルゴンと 37 sccm の酸素とを含有していた。これにより、アクリレートコーティング上に堆積した 40 nm の厚さの SiAlO_x 層が得られた。

10

20

30

【0150】

SiAlO_x 堆積の直後、フィルムが依然としてドラムと接触した状態で、ケイ素の亜酸化物 (SiO_x、式中 x < 2) 連結層を、99.999% Si ターゲット (Academy Precision Materials (Albuquerque, NM 87109) から市販されている) を使用して、同一の長さ 60 メートルの SiAlO_x 及びアクリレートコーティングされた ETFE フィルム表面上にスパッタ堆積した。2 ミリトル (0.27 Pa) のスパッタ圧にて 10 sccm の酸素を含有する気体混合物を用いて、90 kHz の周波数、4.4 マイクロ秒の逆方向時間、及び DC 電圧の 10 % に設定した逆電圧にて 1000 ワットのパルス DC 電力 (Advanced Energy から入手) を用いて、SiO_x をスパッタしたところ、SiAlO_x 層上に 5 nm の厚さの SiO_x 層を生じた。

30

【0151】

SiO_x 層の堆積直後、フィルムを依然としてドラムに接触させた状態で、以下の例外を除いて第 1 アクリレート層の場合と同じ条件を用いて、第 2 アクリレートを同じ 60 メートルウェブ長でコーティング及び架橋した：9 kV 及び 0.41 mA で操作した多フィラメント硬化銃を用いて電子ビーム架橋を行った。これにより、780 nm のアクリレート層を得た。

【0152】

得られた積層体は、0° 入射角で測定して、平均スペクトル透過率 $T_{vis} = 91.2\%$ (400 nm ~ 1400 nm でパーセント透過率 T を平均することにより決定) を呈した。水蒸気透過率は、MOCON, Inc. (Minneapolis, MN) から商品名「MOCON PERMATRAN-W」モデル 700 で得られた WVT 試験機を用い、50% 及び 100% 相対湿度にて ASTM F-1249 に従って測定した。結果は、0.009 g / m² / 日であった。

40

【0153】

バリアコーティングなしの ETFE フィルム

表面処理された (C 処理) エチレンテトラフルオロエチレン (ETFE) 支持フィルム (St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ) から商品名「NORTON ETFE」で市販) の試料は、0° 入射角にて平均透過率 $T_{vis} = 91.2\%$ (400 nm ~ 1400 nm の分光透過率 T を平均することにより

50

決定)を呈した。水蒸気透過率は、MOCON, Inc. から商品名「MOCON PERMATEX-W」モデル700で得られたWVT試験機を用い、50及び100%相対湿度にてASTM F-1249に従って測定した。結果は、6.6 g/m²/日であった。

【0154】

感圧性接着剤

ポリイソブチレンシート(BASF Corporation(Florham Park, New Jersey)から商品名「OPPANOL B100」で市販)を2"(5cm)×1.5"(3.8cm)×12"(30cm)切片に切断することにより感圧性接着剤封入材を調製した。これらの切片を、パッキングロールに軸の中に材料を入れるのを助けさせながら、2インチ(5cm)直径単軸押出成形機(Bonnot Co. (Green, Ohio)から市販)に送り込んだ。押出成形機を500°F(260)にて操作して10セクション40mm ZE二軸押出成形機(TSE)(Berstoff(Florence, KY)から市販)の第2バレルセクションの中に、B100を押出成形した。TSEは、バレルセクション3、5及び7に混合セクションを有した。粘着付与剤(Arakawa Chemical USA, Inc. (Chicago, IL)から商品名「ALCON P100」で入手)並びに、酸化防止剤、紫外線吸収剤及びヒンダードアミン光安定剤(BASF Corporation(Florham Park, NJ)からそれぞれ商品名「IRGANOX 1010」、「TINUVIN 328」及び「CHIMASSORB 2020」で入手)をTSEのセクション4に「OPPANOL B100」/「ALCON P100」/「IRGANOX 1010」/「TINUVIN 328」/「CHIMASSORB 2020」重量比85/15/1/0.5/0.5で添加した。29.14インチの水銀の真空レベル(9.9×10⁴Pa)をTSEのセクション8上のベントドームで引張した。TSEの第1セクションは、室温であった。続くセクション2及び3は280で操作され、TSEの残りセクションは220で操作した。TSEのスクリュー速度は150 rpmであり、290の出口溶融温度が生じた。この押出品を10.3ccギアポンプ(Normag(現在はDyniscoの一部門)(Franklin, MA)から市販)を介し、40マイクロメートルのキャンドルフィルターを通して、14インチ(36cm)コートハンガーマニホールドダイの中に圧送した。次に、得られたフィルムを、2ft/分(61センチメートル/分)の速度にて2つのロール間隙を介してクエンチした。第1ロールを14インチ(36cm)幅の紙ライナーにより被覆した。2つのロール間隙の第2ロールを第1ロール上に直に配置し、14インチ(36cm)幅のポリエステルライナーにより被覆した。試料を5フィート(1.5メートル)長部分に切断した。感圧性接着剤(PSA)は0.46mmの厚さであると測定された。

【0155】

この工程の反復のために、ゲル透過クロマトグラフィー(GPC)を用いて直鎖ポリスチレンポリマー標準と比較することにより、感圧性接着剤の分子量を測定した。30センチメートル(cm)カラム(Jordi Labs(Bellingham, MA)から商品名「JORDI FLP」で入手)を用いて、Waters Alliance 2695システム(Waters Corporation(Milford, MA)から入手)上でGPC測定を実行した。株式会社島津製作所からの屈折率検出器(モデルRID-10A)を35にて使用した。PSAの25ミリグラム(mg)試料を10ミリリットル(mL)のテトラヒドロフランで希釈し、0.25マイクロメートル注射器フィルターで濾過した。体積100マイクロリットルの試料をカラムに注入したが、カラム温度は35であった。流速1mL/分を使用し、移動相はテトラヒドロフランであった。分子量の較正は、7.5×10⁶グラム/モル~580グラム/モルの範囲のピーク平均分子量を持つ狭分散性ポリスチレン標準を使用して実施した。Polymer Laboratories(Shropshire, UK)からのCIRRUS GPCソフトウェアを使用して、較正及び分子量分布計算を行った。ポリイソブチレンの重量平均分子量は

、 1.98×10^5 であると決定され、数平均分子量は、 9.21×10^4 であると決定され、多分散性は 2.15 であった。同じ方法を用いて、出発材料のポリイソブチレン（「OPPANOL B100」）の重量平均分子量は、 1.43×10^6 であると決定され、数平均分子量は、 2.51×10^5 であると決定され、多分散性は 5.69 であった。

【0156】

比較例 1 A : E T F E フィルム及び熱硬化した封入材についての湿度指標センサー
以下の層を備える 152 mm × 152 mm 積層体を以下の順序で積層した：

（層 1）152 mm × 152 mm のソーラーバックシートフィルム（Madicco（Woburn, MA）から商品名「TAPE」で市販）を、100 マイクロメートルエチレンビニルアセテート（EVA）層を上向きにして、配向した。
10

【0157】

（層 2）0.66 mm の厚さの 152 mm × 152 mm 封入シート（Adco Product, Inc. (Michigan Center, MI) から商品名「HELIOBOND PVA 100」で市販）を層 1 上に直に配置した。

【0158】

（層 3）114 mm × 114 mm 湿度指標カード（Sud-Chemie Performance Packaging (Colton, CA) から商品名「HUMITEC TOR Maximum Humidity Indicator P/N MXC-56789」で入手）を層 2 上に直に中心部に配置した。
20

【0159】

（層 4）別の 0.66 mm の厚さの 152 mm × 152 mm 封入シート（Adco Product, Inc. (Michigan Center, MI) から商品名「HELIOBOND PVA 100」で市販）を層 3 上に直に配置した。

【0160】

（層 5）表面処理した（C 処理）エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）支持フィルム（St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ) から市販）の 152 mm × 152 mm 試料を、C 処理した面を層 4 に向けて配向して、層 4 上に直に配置した。これらの層を次に、Spire 350 Vacuum Laminator（Spire Corporation (Bedford, MA) から市販）の中に配置した。この積層体を次に、1 atm (1×10^5 Pa) の圧力下 150 にて 12 分にわたって硬化させた。得られた積層体を次に、85 及び 85% 相対湿度（RH）にて 168 時間にわたって環境チャンバ内に配置した。168 時間にわたっての 85 及び 85% RH 曝露の際に、湿度指標カードは視覚的に調査され、80% 指標が結晶を溶解していた。これは、湿度指標センサーが 24 時間にわたって少なくとも 80% RH に曝露されたことを指す。このデータは表 1 に報告する（CE1A）。

【0161】

比較例 1 B : 剥離試験のための湿度指標なし試料

以下の順序で積層した以下の層を備える T 剥離試験のための 178 mm 幅 × 178 mm 長の積層体（試験機のグリップで把持するための 25 mm の未接合端部を有する）を製造した：
40

（層 1）178 mm × 178 mm のソーラーバックシートフィルム（Madicco（Woburn, MA）から商品名「TAPE」で市販）を、100 マイクロメートルエチレンビニルアセテート（EVA）層を上向きにして、配向した。

【0162】

（層 2）178 mm 幅 × 152 mm 長の EVA フィルム（Adco Product, Inc. (Michigan Center, MI) から商品名「HELIOBOND PVA 100」で市販）を、露出される 25 mm タブを残して、層 1 上に配置した。

【0163】

（層 3）表面処理した（C 処理）エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）支持フ

10

20

30

40

50

イルム (St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ) から市販) の 178 mm × 178 mm 試料を、C 処理した面を層 2 に向けて配向して、層 1 の上に直に揃い、層 2 を完全に被覆するように、配置した。これらの層を次に、Spire 350 Vacuum Laminator (Spire Corporation (Bedford, MA) から市販) の中に配置した。この積層体を次に、150 及び 1 atm (1×10^5 Pa) の圧力にて 12 分にわたって硬化させた。得られた積層体を、次に、一方の端部が試験機の把持グリップに配置されることになる 25 mm 未接合フィルムを含有するように、25 mm 幅 × 152 mm 長の切片に切断した。ASTM D1876-08 「Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)」に従って、フィルムの 2 つの未接合端部を引張試験機に配置した。12.7 mm のグリップ距離を使用した。次に、T 剥離試験を ASTM D1876-08 に従って完了した。46.1 N/cm の初期 T 剥離平均値を測定し、これを表 1 に報告する (CE1B)。残りの 25 mm 切片を、85 及び 85 % 相対湿度 (RH) にて 212 時間にわたって環境チャンバ内に配置した。212 時間にわたっての 85 及び 85 % RH 曝露の際に、12.7 mm のグリップ距離を再び用いて、ASTM D1876-08 に従って T 剥離試験を完了した。5.6 N/cm の T 剥離平均値を測定し、これを表 1 に報告する (CE1B)。

【0164】

比較例 2A：前面バリアフィルム及び熱硬化した封入材についての湿度指標センサー異なる層 5 が使用されたことを除き、比較実施例 1A にるように、152 mm × 152 mm 積層体を調製した。

【0165】

(層 5) 「前面バリアフィルム」に記載した通りのバリアフィルムの 152 mm × 152 mm 試料をバリアコーティングを層 4 に向けて配向して、層 4 上に直に配置した。これらの層を次に、Spire 350 Vacuum Laminator (Spire Corporation (Bedford, MA) から市販) の中に配置した。この積層体を次に、1 atm (1×10^5 Pa) の圧力下 150 にて 12 分にわたって硬化させた。得られた積層体を次に、85 及び 85 % 相対湿度 (RH) にて 500 時間にわたって環境チャンバ内に配置した。500 時間にわたっての 85 及び 85 % RH 曝露の際に、湿度指標カード (Sud-Chemie Performance Packaging (Colton, CA) から商品名「HUMITECTOR Maximum Humidity Indicator P/N MXC-56789」で入手) は視覚的に調査され、50 % 指標が結晶を溶解していた。これは、湿度指標センサーが 24 時間にわたって少なくとも 50 % RH に曝露されたことを指す。このデータは表 1 に報告する (CE2A)。

【0166】

比較例 2B (剥離試験のための湿度指標なし試料)

以下の順序で積層した以下の層を備える T 剥離試験のための 178 mm 幅 × 178 mm 長の積層体 (試験機のグリップで把持するための 25 mm の未接合端部を有する) を製造した：

(層 1) 178 mm × 178 mm のソーラーバックシートフィルム (Madicco (Woburn, MA) から商品名「TAPE」で市販) を、100 マイクロメートルエチレンビニルアセテート (EVA) 層を上向きにして、配向した。

【0167】

(層 2) 178 mm 幅 × 152 mm 長の EVA フィルム (Adco Product, Inc. (Michigan Center, MI) から商品名「HELIOBOND PVA 100」で市販) を、露出される 25 mm タブを残して、層 1 上に配置した。

【0168】

(層 3) 「前面バリアフィルム」に記載した通りのバリアフィルムの 178 mm × 17

10

20

30

40

50

8 mm 試料をバリアコーティングを層 2 に向けて配向して、層 1 の上に直に揃い、層 2 を完全に被覆するように、配置した。これらの層を次に、Spire 350 Vacuum Laminator (Spire Corporation (Bedford, MA) から市販) の中に配置した。この積層体を次に、150 及び 1 atm (1×10^5 Pa) の圧力にて 12 分にわたって硬化させた。得られた積層体を、次に、一方の端部が試験機の把持グリップに配置されることになる 25 mm 未接合フィルムを含有するように、25 mm 幅 × 152 mm 長の切片に切断した。ASTM D1876-08 「Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives (T-Peel Test)」に従って、フィルムの 2 つの未接合端部を引張試験機に配置し、12.7 mm のグリップ距離を使用した。次に、T 剥離試験を ASTM D1876-08 に従って完了した。5.6 N/cm の初期 T 剥離平均値を測定し、これを表 1 に報告する (CE2B)。残りの 25 mm 切片を、85 及び 85 % 相対湿度 (RH) にて 212 時間にわたって環境チャンバ内に配置した。212 時間にわたっての 85 及び 85 % RH 曝露の際に、12.7 mm のグリップ距離を再び用いて、ASTM D1876-08 に従って T 剥離試験を完了した。0.1 N/cm の T 剥離平均値を測定し、これを表 1 に報告する (CE2B)。

【0169】

比較例 3 A : ETFE フィルム及び PSA 封入材についての湿度指標センサー

以下の手順を介して、以下の層を備える 152 mm × 152 mm 積層体を室温周囲条件下にて手の圧力及びフェルトスキージを用いて組み立てた：

(層 1) 152 mm × 152 mm のソーラーバックシートフィルム (Medicool (Woburn, MA) から商品名「TAPE」で市販) を、100 マイクロメートルエチレンビニルアセテート (EVA) 層を上向きにして、配向した。

【0170】

(工程 2) 「感圧性接着剤」で上記に記載した通りの PSA の 152 mm × 152 mm 試料を室温周囲条件下にて、まず紙剥離ライナーを取り外し、残ったポリエステル剥離ライナー及び接着剤に対して手の圧力及びフェルトスキージを用いることにより、層 1 の上に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及びバックシートと PSA との間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。

【0171】

(工程 3) 「感圧性接着剤」で上記に記載した通りの PSA の 152 mm × 152 mm 試料を室温周囲条件下にて、紙剥離ライナーを取り外し、残ったポリエステル剥離ライナー及び接着剤に対して手の圧力及びフェルトスキージを用いることにより、表面処理された (C 処理) エチレンテトラフルオロエチレン (ETFE) 支持フィルム (St. Gobain Performance Plastics (Wayne, NJ) から市販) の上に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及び ETFE と PSA との間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。

【0172】

(工程 4) ポリエステル剥離ライナーを工程 2 で確認した PSA 及びバックシートから取り外した。114 mm × 114 mm 湿度指標カード (Sud-Chemie Performance Packaging (Colton, CA) から商品名「HUMITECTOR Maximum Humidity Indicator P/N MXC-56789」で入手) を PSA 上に直に中心部に配置した。

【0173】

(工程 5) ポリエステル剥離ライナーを工程 3 で確認した PSA 及び ETFE から取り外した。手の圧力及びフェルトスキージを使用して、PSA 及び ETFE を工程 4 からの湿度指標及び PSA 表面に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及び層間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。得られた積層体を次に、85 及び 85 % 相対湿度 (RH) にて 168 時間にわたって環境チャンバ内に配置した。168 時間にわたっての 85 及び 85 % RH 曝露の際に、湿度指

10

20

30

40

50

標カードは視覚的に調査され、80%指標が結晶を溶解していた。これは、湿度指標センサーが24時間にわたって少なくとも80%RHに曝露されたことを指す。このデータは表1に報告する(CE3A)。

【0174】

比較例3B：剥離試験のための湿度指標なし試料

以下の順序で積層した以下の層を備えるT剥離試験のための178mm幅×178mm長の積層体(試験機のグリップで把持するための1"(2.5cm)の未接合端部を有する)を製造した：

(層1) 178mm×178mmのソーラーバックシートフィルム(Madicow(burn, MA)から商品名「TAPE」で市販)を、100マイクロメートルエチレンビニルアセテート(EVA)層を上向きにして、配向した。

10

【0175】

(層2)「感圧性接着剤」で上記に記載した通りのPSAの178mm幅×152mm長の試料を室温周囲条件下にて、まず紙剥離ライナーを取り外し、残ったポリエステル剥離ライナー及び接着剤に対して手の圧力及びフェルトスキージを用いることにより、層1の上に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及びバックシートとPSAとの間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。

【0176】

(層3)ポリエステル剥離ライナーを工程2で確認したPSA及びバックシートから取り外した。表面処理した(C処理)エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)支持フィルム(St. Gobain Performance Plastics(Wayne, NJ)から市販)の178mm×178mm試料を、C処理した面を層2に向けて配向して、これを層1の上に直に揃い、層2を完全に被覆するように、配置した。手の圧力及びフェルトスキージを用いて、PSA及びETFEを層2に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及び層間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。得られた積層体を、次に、一方の端部が試験機の把持グリップに配置されることになる25mm未接合フィルムを含有するように、25mm幅×152mm長の切片に切断した。ASTM D1876-08「Standard Test Method for Peel Resistance of Adhesives(T-Peel Test)」に従って、フィルムの2つの未接合端部を引張試験機に配置し、12.7mmのグリップ距離を使用した。次に、T剥離試験をASTM D1876-08に従って完了した。13.1N/cmの初期T剥離平均値を測定し、これを表1に報告する(CE3B)。残りの25mm切片を、85%及び85%相対湿度(RH)にて212時間にわたって環境チャンバ内に配置した。212時間にわたっての85%及び85%RH曝露の際に、12.7mmのグリップ距離を再び用いて、ASTM D1876-08に従ってT剥離試験を完了した。12.3N/cmのT剥離平均値を測定し、これを表1に報告する(CE3B)。

20

30

【0177】

実施例1A：前面ウルトラバリアフィルム及びPSA封入材についての湿度指標センサー

40

以下の手順を介して、以下の層を備える152mm×152mm積層体を室温周囲条件下にて手の圧力及びフェルトスキージを用いて組み立てた：

(層1) 152mm×152mmのソーラーバックシートフィルム(Madicow(burn, MA)から商品名「TAPE」で市販)を、100マイクロメートルエチレンビニルアセテート(EVA)層を上向きにして、配向した。

【0178】

(工程2)「感圧性接着剤」で上記に記載した通りのPSAの152mm×152mm試料を室温周囲条件下にて、まず紙剥離ライナーを取り外し、残ったポリエステル剥離ライナー及び接着剤に対して手の圧力及びフェルトスキージを用いることにより、層1の上に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及

50

びバックシートと P S A との間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。

【 0 1 7 9 】

(工程3) 「感圧性接着剤」で上記に記載した通りの P S A の 1 5 2 m m × 1 5 2 m m 試料を室温周囲条件下にて、紙剥離ライナーを取り外し、残ったポリエステル剥離ライナー及び接着剤に対して手の圧力及びフェルトスキージを用いることにより、上記「前面バリアフィルム」のバリア表面に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及びバリア表面と P S A との間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。

【 0 1 8 0 】

(工程4) ポリエステル剥離ライナーを工程2で確認した P S A 及びバックシートから取り外した。1 1 4 m m × 1 1 4 m m 湿度指標カード (Sud - C h e m i e P e r f o r m a n c e P a c k a g i n g (C o l t o n , C A) から商品名「H U M I T E C T O R M a x i m u m H u m i d i t y I n d i c a t o r P / N M X C - 5 6 7 8 9 」で入手) を P S A 上に直に中心部に配置した。

10

【 0 1 8 1 】

(工程5) ポリエステル剥離ライナーを P S A 及び工程3で確認した「前面バリアフィルム」から取り外した。手の圧力及びフェルトスキージを使用して、P S A 及び前面バリアフィルムを工程4からの湿度指標及びP S A 表面に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及び層間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。得られた積層体を次に、8 5 及び 8 5 % 相対湿度 (R H) にて 5 0 0 時間にわたって環境チャンバ内に配置した。5 0 0 時間にわたっての 8 5 及び 8 5 % R H 曝露の際に、H u m i t e c t o r (商標) M a x i m u m H u m i d i t y I n d i c a t o r は視覚的に調査され、5 0 % 指標が結晶を溶解していた。これは、湿度指標センサーが 2 4 時間にわたって少なくとも 5 0 % R H に曝露されたことを指す。データは表1に要約される。

20

【 0 1 8 2 】

実施例 1 B : 剥離試験のための湿度指標なし試料

以下の順序で積層した以下の層を備える T 剥離試験のための 1 7 8 m m 幅 × 1 7 8 m m 長の積層体 (試験機のグリップで把持するための 2 5 m m の未接合端部を有する) を製造した :

30

(層1) 1 7 8 m m × 1 7 8 m m のソーラーバックシートフィルム (M a d i c o (W o b u r n , M A) から商品名「T A P E 」で市販) を、1 0 0 マイクロメートルエチレンビニルアセテート (E V A) 層を上向きにして、配向した。

【 0 1 8 3 】

(層2) 「ホットメルト感圧性接着剤」で上記に記載した通りの P S A の 1 7 8 m m 幅 × 1 5 2 m m 長の試料を室温周囲条件下にて、まず紙剥離ライナーを取り外し、残ったポリエステル剥離ライナー及び接着剤に対して手の圧力及びフェルトスキージを用いることにより、層1の上に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及びバックシートと P S A との間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。

40

【 0 1 8 4 】

(層3) ポリエステル剥離ライナーを工程2で確認した P S A 及びバックシートから取り外した。「前面バリアフィルム」の 1 7 8 m m × 1 7 8 m m 試料を、バリア表面を P S A に向けて、層1の上に直に揃い、層2を完全に被覆するように、配置した。手の圧力及びフェルトスキージを使用して、P S A 及び「前面バリアフィルム」を層2に積層した。この手順は、ロールツーロールタイプのプロセスをシミュレートすること及び層間の空気捕捉を除去するための最大努力を意味する。得られた積層体を、次に、一方の端部が試験機の把持グリップに配置されることになる 2 5 m m 未接合フィルムを含有するように、2 5 m m 幅 × 1 5 2 m m 長の切片に切断した。A S T M D 1 8 7 6 - 0 8 「S t a n d a r d T e s t M e t h o d f o r P e e l R e s i s t a n c e o f A d

50

hesives (T-Peel Test)」に従って、フィルムの2つの未接合端部を引張試験機に配置し、12.7mmのグリップ距離を使用した。次に、T剥離試験をASTM D1876-08に従って完了した。15.4N/cmの初期T剥離平均値を測定し、これを表1に報告する(Ex1B)。残りの25mm切片を、85及び85%相対湿度(RH)にて212時間にわたって環境チャンバ内に配置した。212時間にわたっての85及び85%RH曝露の際に、12.7mmのグリップ距離を再び用いて、ASTM D1876-08に従ってT剥離試験を完了した。13.0N/cmのT剥離平均値を測定し、これを表1に報告する(Ex1B)。

【0185】

【表1】

10

表1

	湿度指標%(168時間)	湿度指標%(500時間)	初期T剥離N/cm(1bf/in)	T剥離N/cm(1bf/in)(212時間)
CE1A及びCE1B	80	NA	46.1N/cm(26.31bf/in)	5.6(3.2)
CE2A及びCE2B	50	50	5.6(3.2)	0.1(0.03)
CE3A及びCE3B	80	NA	13.1(7.5)	12.3(7.0)
EX1A及びEX1B	50	50	15.4(8.8)	13.0(7.4)

NA=該当なし

20

【0186】

予想される実施例

上記ETFEフィルムの代わりに、紫外線反射性多層光学フィルムを基材として使用することができる。窒素プラズマ表面処理を上記のように使用することができる。Ex1A及びEx1Bについての上記接着及びバリア特性は、紫外線反射性多層光学フィルムが使用される際にも、同様であると予測される。多層光学フィルムは、ポリエチレンテレフタレート(PET)(Eastman Chemical(Kingsport, TN)から商品名「EASTAPAK 7452」で入手)の第1光学層と、75重量パーセントのメチルメタクリレートと25重量パーセントのエチルアクリレートのコポリマー(copolyPMMA)(Ineos Acrylics, Inc.(Memphis, TN)から商品名「PERSPEX CP63」で入手)の第2光学層とで、製造することができる。PETとcopolyPMMAを多層ポリマー溶融マニホールドを通して共押出成形して、224光学層の積層体を形成することができる。この紫外線反射子の層厚プロファイル(層厚値)は、第1(最も薄い)光学層が、300nmの光に対してほぼ1/4波長光学膜厚(物理膜厚と屈折率の積)を有するように調整され、400nmの光に対してほぼ1/4波長光学膜厚であるように調整され得る最も厚い層に進むように調整された直線プロファイルで概ねあるように調整することができる。このようなフィルムの層膜厚プロファイルは、原子間力顕微鏡技術により入手可能な層プロファイル情報と組み合わせて、その開示が参照により本明細書に組み込まれている米国特許第6,783,349号(Neavine et al.)に開示されている軸棒装置を用いて、スペクトル特性の改善をもたらすように調整することができる。20重量%の紫外線吸収剤マスター バッチ(例えば、「Sukano TA07-07 MB」)を第1光学層(PET)及び第2光学層(copolyPMMA)の両方の中に押出調合することができる。

30

【0187】

これらの光学層に加えて、PET1の複数の非光学保護表面薄層(それぞれ260マイクロメートルの厚さ)を光学積層体のいずれかの面上に共押出することができる。20重量%の紫外線吸収剤マスター バッチ(例えば、「Sukano TA07-07 MB」)をこれらのPET保護表面薄層の中に調合することができる。この多層共押出溶融流は

40

50

、分当たり 5 . 4 メートルで冷却ロール上に流し込み、多層成形ウェブを約 500 マイクロメートル (20 ミル) の厚さに形成することができる。多層成形ウェブは、次に約 10 秒にわたって 95 °C にて予め加熱し、3.5 × 3.7 の延伸比で二軸配向することができる。配向された多層フィルムは、更に 225 °C にて 10 秒にわたって加熱し、P E T 層の結晶化度を増加させることができる。

【0188】

本明細書で参照されている全ての特許及び刊行物は、参照として全体が本明細書に組み込まれている。本開示の範囲及び原理から逸脱することなく、本開示の様々な修正及び変更を当業者が行うことができ、本開示は上記で説明した例示的な実施形態に過度に限定して理解すべきではない。

【図 1】

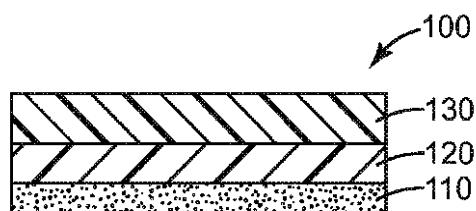


Fig. 1

【図 2】

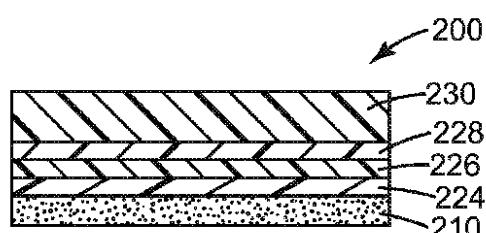


Fig. 2

【図 3 A】

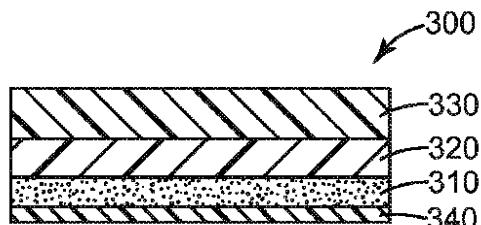


Fig. 3A

【図 3 B】

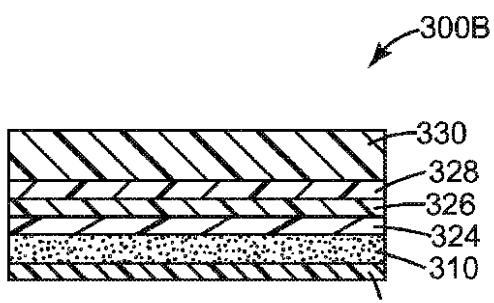
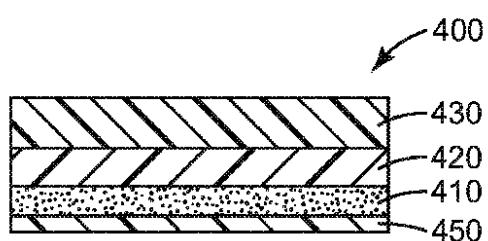
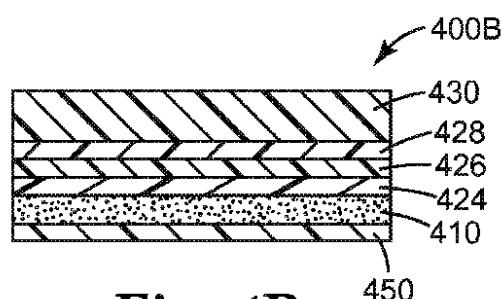


Fig. 3B

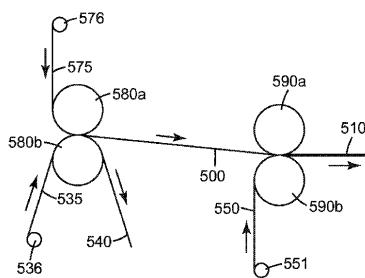
【図 4 A】

*Fig. 4A*

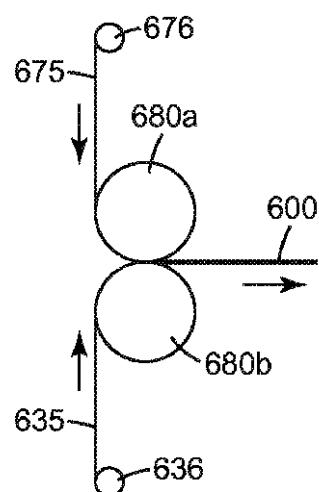
【図 4 B】

*Fig. 4B*

【図 5】

*Fig. 5*

【図 6】

*Fig. 6*

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/056933
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl. H01L 31/04 (2006.01) H01L 31/048 (2006.01) C09J 7/00 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)		
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) 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) EPPODOC, WPI: (H01L 31/- or 51/- and adhes+, glue+, stick+, adher+, barrier+, block+, enclose+, encapsult+, polymer+, sola+, sun+); (C09J 7/00 and polyisobutylene, tack+, hydrog+)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/0095345 A1 (MURAKAMI ET AL) 16 April 2009 See paragraphs [0028], [0036]-[0043], [0009], [0024]-[0027]	1-7, 9-15
Y	US 2005/0181212 A1 (SCHAEPKENS ET AL) 18 August 2005 See abstract, fig 1, [paragraphs [0006], [0007], [0026]-[0027], [0029]	1-7, 9-15
P, Y	EP 2200105 A2 (TESA SE) 23 June 2010 See abstract, paragraphs [0104], [0048]-[0051], figs 1-3 and corresponding text, claims, examples	1-7, 9-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C		<input checked="" type="checkbox"/> 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		
Date of the actual completion of the international search 20 January 2011		Date of mailing of the international search report 25 JAN 2011
Name and mailing address of the ISA/AU AUSTRALIAN PATENT OFFICE PO BOX 200, WODEN ACT 2606, AUSTRALIA E-mail address: pct@ipaustralia.gov.au Facsimile No. +61 2 6283 7999		Authorized officer GREGORY DIVEN AUSTRALIAN PATENT OFFICE (ISO 9001 Quality Certified Service) Telephone No : +61 2 6283 2992

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/US2010/056933

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a)

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Supplemental Box

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/056933
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 2010/063579 A1 (TESA SE ET AL) 10 June 2010 Abstract	1-15
A	JP 2009-259867 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 5 November 2009 JAPIO Abstract	1-15
A	JP 2009-200398 A (TORAY IND INC) 3 September 2009 JAPIO Abstract	1-15
A	US 2009/0120489 A1 (NISHIJIMA ET AL) 14 May 2009 Abstract	1-15
A	JP 07-142748 A (KANEKA FUCHI CHEM IND CO LTD) 2 June 1995 JAPIO Abstract	1-15
A	US 2009/0199894 A1 (HOLLARS ET AL) 13 August 2009 Abstract	1-15
A	US 2008/0286571 A1 (ICHIMURA ET AL) 20 November 2008 Abstract	16-17
A	US 6274235 B1 (ICHIMURA ET AL) 14 August 2001 Abstract	16-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US2010/056933
Supplemental Box <small>(To be used when the space in any of Boxes I to IV is not sufficient)</small>		
Continuation of Box No: III		
<p>This International Application does not comply with the requirements of unity of invention because it does not relate to one invention or to a group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.</p> <p>In assessing whether there is more than one invention claimed, I have given consideration to those features which can be considered to potentially distinguish the claimed combination of features from the prior art. Where different claims have different distinguishing features they define different inventions.</p> <p>This International Searching Authority has found that there are different inventions as follows:</p> <ul style="list-style-type: none"> Claims 1-16 are directed to an assembly comprising: a pressure sensitive adhesive layer at least 0.25 mm in thickness disposed on a barrier assembly, wherein the barrier assembly comprises a polymeric film substrate and a barrier film, and wherein the assembly is flexible and transmissive to visible and infrared light and to a pressure sensitive adhesive comprising: a polyisobutylene having a weight average molecular weight less than 300,000 grams per mole; and a hydrogenated hydrocarbon tackifier, wherein the pressure sensitive adhesive is in the form of a film at least 0.25 mm thick. It is considered that a pressure sensitive adhesive at least 0.25 mm thick comprises a first distinguishing feature. Claim 17 is directed to a method of making a pressure sensitive adhesive, the method comprising: hot melt extruding an extrudable composition comprising a polyisobutylene having a weight average molecular weight of at least 500,000 grams per mole and a hydrogenated hydrocarbon tackifier, wherein the hot melt extruding is carried out at a temperature sufficient to decrease the weight average molecular weight of the polyisobutylene resin to 15 less than 300,000 grams per mole such that pressure sensitive adhesive comprising a hydrogenated hydrocarbon tackifier and a polyisobutylene resin having a weight average molecular weight less than 300,000 grams per mole is formed. It is considered that the method of making the pressure sensitive adhesive comprises a second distinguishing feature. <p>PCT Rule 13.2, first sentence, states that unity of invention is only fulfilled when there is a technical relationship among the claimed inventions involving one or more of the same or corresponding special technical features. PCT Rule 13.2, second sentence, defines a special technical feature as a feature which makes a contribution over the prior art.</p> <p>The only feature common to all of the claims is a pressure sensitive adhesive. However this concept is not novel in the light of:</p> <p>US 2005/0181212 A1 (SCHAEPKENS ET AL) 18 August 2005</p> <p>This means that the common feature can not constitute a special technical feature within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence, since it makes no contribution over the prior art.</p> <p>Because the common feature does not satisfy the requirement for being a special technical feature it follows that it cannot provide the necessary technical relationship between the identified inventions. Therefore the claims do not satisfy the requirement of unity of invention <i>a posteriori</i>.</p>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/US2010/056933

This Annex lists the known "A" publication level patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The Australian Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent Document Cited in Search Report				Patent Family Member				
US	2009095345	JP	2009096042					
US	2005181212	AU	2003258093	CA	2489478	CA	2497786	
		CA	2587922	CN	1695257	CN	101142696	
		EP	1540750	EP	1564825	EP	1859496	
		JP	2005235743	KR	20050047539	KR	20050082147	
		KR	20080016779	SG	114677	SG	160322	
		US	2004046497	US	7015640	US	2005253509	
		US	7154220	US	2006181669	US	7397183	
		US	2006003189	US	7449246	US	2006132032	
		US	7486020	US	2004229051	US	2005260395	
		US	2006001040	US	2006208634	US	2006216410	
		US	2008105370	US	2008299384	US	2009021150	
		US	2009022907	US	2009110892	US	2009128019	
		US	2009202743	US	2009297813	WO	2004025749	
		WO	2005029601	WO	2007089218	WO	2007109482	
EP	2200105	CA	2688618	CN	101752276	DE	102008062130	
		JP	2010144169	KR	20100069624	US	2010148127	
WO	2010063579	DE	102008060113					
JP	2009259867	NONE						
JP	2009200398	NONE						
US	2009120489	CN	101138095	EP	1863098	WO	2006095762	
JP	7142748	NONE						
US	2009286571	CN	101588649					
US	6274235	EP	0955346	EP	1323801	JP	11152452	
		JP	11131031	WO	9923186			

Due to data integration issues this family listing may not include 10 digit Australian applications filed since May 2001.
END OF ANNEX

フロントページの続き

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 J 11/00 (2006.01)	C 0 9 J 11/00	5 F 1 5 1
C 0 9 J 7/00 (2006.01)	C 0 9 J 7/00	

(81) 指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(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,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,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

(74) 代理人 100111903
弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100128495
弁理士 出野 知
 (72) 発明者 ビベック バーティ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 ティモシー ジェイ. ヘブリング
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 アンドリュー ジェイ. ヘンダーソン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 ジェイ エム. ジェネン
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 アラン ケー. ナッチガル
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 グレッグ エー. パトノード
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 カール ビー. リヒター
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 マーク エー. ロエイリグ
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター
 (72) 発明者 マーク ディー. ウェイジェル
アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 33427, スリーエム センター

F ターム(参考) 2H048 FA04 FA07 FA13 FA16 FA18 FA24 GA05 GA18 GA60
2H148 FA04 FA07 FA13 FA16 FA18 FA24 GA05 GA18 GA60
4F100 AA01B AK01A AK17A AT00A AT00B BA03 CA05C CA06C CA07C CB03C
CB05C EH17C JA07C JK08 JN08 YY00C
4J004 AA02 AA07 AB01 BA02 CA01 CB03 CC03 DB02 EA01 FA04

FA05 FA08 GA01
4J040 DA141 JA06 JB09 KA26 KA29 MA10 MB03 NA19 PA23
5F151 BA18 JA03