

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013 年 2 月 7 日(07.02.2013)



(10) 国際公開番号

WO 2013/018459 A1

(51) 国際特許分類:

B32B 27/30 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
B29C 47/06 (2006.01) C08L 51/04 (2006.01)
B29C 47/14 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)
B32B 27/36 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) B29K 33/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01) B29K 69/00 (2006.01)
C08L 33/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/065989

(22) 国際出願日: 2012 年 6 月 22 日(22.06.2012)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2011-168626 2011 年 8 月 1 日(01.08.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社クレハ(KUREHA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 日高知之 (HIDAKA Tomoyuki) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 鈴木和元(SUZUKI Kazuyuki) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 石川勝之 (ISHIKAWA Masayuki) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 會田光徳(AITA Mitsunori) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 村山利美

(MURAYAMA Toshimi) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP). 坂部宏(SAKABE Hiroshi) [JP/JP]; 〒1038552 東京都中央区日本橋浜町三丁目 3 番 2 号 株式会社クレハ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 野村康秀, 外(NOMURA Yasuhide et al.); 〒1160014 東京都荒川区東日暮里三丁目 4 3 番 9 号ビジュアル・シティー 4 O 1 号 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): 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, DO, 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, QA, RO, RS, RU, RW, 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 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: RESIN LAMINATE FILM, METHOD FOR PRODUCING RESIN LAMINATE FILM, AND SHEET FOR SOLAR CELL MODULES

(54) 発明の名称: 樹脂積層体フィルム、樹脂積層体フィルムの製造方法、及び太陽電池モジュール用シート

(57) Abstract: A resin laminate film, which comprises a first layer (I) that is formed of a resin composition containing (A) a methacrylate resin, (B) an aromatic polycarbonate resin and (C) an acrylic rubber-containing methacrylate resin and a second layer (II) that is formed of a resin composition containing a thermoplastic resin, and wherein the resin composition of the first layer (I) contains 0.1-90% by mass of the component (A), 2-90% by mass of the component (B) and 1-30% by mass of the component (C) (with the total of the components (A)-(C) being 100% by mass); the resin laminate film wherein the first layer (I) contains, if desired, 1-40% by mass of (D) a coloring agent (with the total of the components (A)-(D) being 100% by mass); a sheet for solar cell modules, particularly a back sheet for solar cell modules, which is provided with the resin laminate film; and a method for producing the resin laminate film.

(57) 要約: (A)メタクリレート樹脂、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂及び(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物からなる第1層(I)、及び、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなる第2層(II)を備える樹脂積層体フィルムであって、第1層(I)の樹脂組成物が、(A)0.1~90質量%、(B)2~90質量%及び(C)1~30質量% ((A)~(C)の合計 100 質量%) である該樹脂積層体フィルム; 所望により、第1層(I)が、更に(D)着色剤 1~40 質量% ((A)~(D)の合計 100 質量%) を含有する該樹脂積層体フィルム; 該樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用シート、特に、太陽電池モジュール用バックシート; 並びに、該樹脂積層体フィルムの製造方法。

WO 2013/018459 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂積層体フィルム、樹脂積層体フィルムの製造方法、及び太陽電池モジュール用シート

技術分野

[0001] 本発明は、メタクリレート樹脂及び芳香族ポリカーボネート樹脂を含有する樹脂組成物からなる第1層（I）と、熱可塑性樹脂を含有する第2層（II）とを備える樹脂積層体フィルム、及び、該樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用シート、特にバックシートに関する。

背景技術

[0002] ポリメタクリル酸メチル（以下、「ポリメチルメタクリレート」または「PMMA」ということがある。）樹脂等のメタクリレート樹脂は、透明性に加えて、耐候性や成形品の表面硬度に優れた特性を有しているが、用途により機械的特性、特に耐衝撃性や伸度特性が十分ではなく、耐熱性が低い、吸水率が高い等の問題点もあり、改善が求められていた。

[0003] 上記の問題点を解決するために、メタクリル酸メチル（以下、「メチルメタクリレート」または「MMA」ということがある。）等のメタクリル酸アルキルエステルを他の単量体と共重合したり、他の重合体をブレンドしたりすることによりメタクリレート樹脂を改良することが行われている。

[0004] 例えば、MMAにシクロヘキシルメタクリレートまたはフェニルメタクリレート等を共重合すると、得られるメタクリル酸アルキルエステルの共重合体は、吸水率が低下するものの、PMMA樹脂よりも脆くなり、衝撃強度が低下するといった問題がある。また別の方法としては、ガラス転移温度を低下させる他の単量体をMMAと共重合することにより耐衝撃性を改良する方法もあるが、この方法では耐熱性が低下するという問題がある。

[0005] PMMA樹脂等のメタクリレート樹脂の耐衝撃性を改善する方法として、エマルジョン重合により合成されるゴム層とメタクリレート樹脂層とからな

るコアシェル型粒子をメタクリレート樹脂にブレンドする方法がある。しかし、この方法は十分な衝撃強度を得るために多量の上記コアシェル型粒子をブレンドすることを必要とし、このためブレンド物の耐熱性、表面硬度、耐候性などが、メタクリレート樹脂より低下したり、吸水性が十分改善されないなどの問題点があった。

[0006] 他の重合体をブレンドする方法として、例えばスチレン・アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン等をブレンドしても、ある程度改善効果を有するが、PMMA樹脂等のメタクリレート樹脂の耐衝撃性、伸度特性、耐熱性、吸水率をバランスよく改良することは難しかった。

[0007] 他の重合体として、光学特性や機械的特性に優れていることが知られている芳香族ポリカーボネート樹脂、特にビスフェノールAから製造されるポリカーボネート樹脂をブレンドすることにより、機械的特性、耐熱性及び低吸湿性をバランスよく改良できることが見いだされている。しかし、メタクリレート樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂は、相溶性が良好でないために、ブレンド物からフィルムやシートを製造する場合、成形加工における溶融混練が十分行われにくいことから、良好な分散状態が得られず、そのため、例えば、機械的特性、特に伸度特性が十分ではなく、しかも、両樹脂本来の屈折率の差が大きいことの影響もあって、フィルムやシートは不透明であるという問題点を有することが分かった。

[0008] 例えば、特許文献1には、ポリカーボネート樹脂100重量部及びPMMA樹脂5～90重量部を混練してなる真珠光沢組成物が開示され、圧縮成型、押出成型または射出成型等により真珠光沢を有する成型品とすること、及び、具体例として、優れた真珠光沢を現出する射出成型品が記載されているが、真珠光沢を有するために応用分野が限定され、耐衝撃性や強度も不十分であった。

[0009] 特許文献2には、芳香族ポリカーボネート樹脂20～70重量部とPMMA樹脂80～30重量部とからなる樹脂組成物100重量部に、ゴム状ポリ

マーをコアとし、ガラス状ポリマーのシェルからなるアクリル系コアシェルポリマー 1 ～ 10 重量部を配合してなる熱可塑性樹脂組成物が記載されている。該組成物を用いて得た射出成形試験片が、耐熱性、耐衝撃性及び表面硬度に優れることが記載されているが、アクリル系コアシェルポリマーが、極性官能基を有しないシェルを備える場合は、真珠光沢を解消することができなかったことが記載されている。

[0010] 特許文献 3 には、ポリカーボネート 97 ～ 60 重量%と PMMA 3 ～ 40 重量%からなる樹脂を、微量型高せん断成形加工機を用いてブレンドする溶融混練方法により、微視的分散構造を有するフィルムやシート等の高分子ブレンド押出し物を得ることが開示されているが、温度設定、スクリー回転数及び混練時間を最適数値とする特定条件を組み合わせることで初めて良好な結果が得られるので微妙な制御が必要とされる。

[0011] 特許文献 4 には、(A) メタクリル酸メチル共重合体 2 ～ 90 重量%、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂 2 ～ 90 重量%及び (C) ゴム状弾性体 5 ～ 70 重量%からなる耐衝撃性樹脂組成物が記載されている。具体的には、メタクリル酸のハロゲン置換芳香族エステルを共重合したメタクリル酸メチル共重合体を含有するものであり、また、(A) ～ (C) からなる樹脂組成物を 250℃でプレス成型しており、十分な伸度特性を有するフィルムまたはシートは得られていない。

[0012] すなわち、メタクリレート樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂とをブレンドして、優れた耐衝撃性、伸度特性、耐熱性、吸水性などの特性をバランスよく改良するためには、両者の相溶性が良好でないため、十分に溶融混練を行うことが必要であるが、溶融混練を行うことで熱履歴を多く受けたり、溶融混練条件を高度に制御しなければならないなどの問題があった。特に、メタクリレート樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂とをブレンドしてフィルムやシートを成形する場合は、生産性の観点から、十分な溶融混練を行うことが事実上困難であるため両者の均一な分散状態が得られず、所望の機械的特性を実現することができないので用途展開に難点があり、強く改善が求めら

れていた。

[0013] また、メタクリレート樹脂を含有するフィルムまたはシートは、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂またはポリエステル樹脂などの熱可塑性樹脂から形成されたフィルムまたはシートと積層して、樹脂積層体フィルムまたはシートとして、広範な用途に適用されており、例えば、壁紙やエレベーター、車両等の内装材、壁材、ガレージの屋根、サンルーム等の外装材、農業用資材、看板、標識、ラベル、窓ガラスなどの保護用フィルム（特許文献 5 及び 6 を参照）や太陽電池モジュール用のシート（特許文献 7 及び 8 を参照）として使用されている。しかし、これらの樹脂積層体のフィルムまたはシートは、耐衝撃性や伸度特性が十分ではなく、更なる改善が求められている。

[0014] 特に、太陽電池モジュールは、一般に屋外に設置され、その後、長期間にわたって稼動状態が維持されるので、太陽電池モジュールが屋外で長期間にわたって満足に稼動するには、苛酷な環境下で優れた耐久性を有する必要がある。このため、太陽電池モジュールの表面保護材、封止材、及び裏面保護材（バックシート）には、該太陽電池モジュールを取り巻く苛酷な自然環境下で長期間にわたって太陽電池セルを保護する機能を有することが求められている。

[0015] 太陽電池モジュールの表面保護材は、太陽電池セルを保護するとともに、太陽光を透過させるものであるもので、機械的強度や耐光性、耐候性が求められるのはいうまでもない。封止材も、同様に、機械的強度や耐光性、耐候性が求められる。

[0016] また、太陽電池モジュールの裏面保護材（バックシート）は、太陽電池セルと反対側の表面（最外面）が屋外に直接暴露され、屋根材と近接して配置される一方、太陽電池セル側の表面（封止材との隣接面）が各太陽電池セルの間隙や各太陽電池モジュールの間隙で太陽光に曝される。このため、太陽電池モジュール用バックシートには、耐光性、耐候性、耐熱性、耐湿性、水蒸気バリア性、気体バリア性、電気絶縁性、耐電圧性、機械的特性、耐薬品

性、耐塩性、防汚性、封止材との接着性などの諸特性に優れることが求められており、それらの特性に対する要求が一層高度化している。

[0017] 加えて、太陽電池モジュール用バックシートには、上記諸特性に優れることに加えて、その太陽電池セル側の表面の外観が美麗であること、更には、太陽電池セルの間隙を透過した入射光をバックシートにより効率的に反射することにより、反射光により太陽電池セルの電力変換効率を向上させる機能が求められる。このため、着色剤を配合することにより隠蔽性を有する太陽電池モジュール用バックシートが知られており、太陽光の反射率を高めるために、熱可塑性樹脂に無機白色顔料を配合した白色樹脂フィルムが知られている（特許文献9を参照）。他方、太陽電池を、家屋の屋根等に配置する場合には、外観性の観点から、黒色等の暗色系の色に着色されることが好まれており、そのために、暗色系の色に着色された太陽電池モジュール用バックシートも知られている（特許文献10等を参照）。しかし、着色剤を配合し隠蔽性を有する太陽電池モジュール用バックシートは、伸度特性が十分ではないため、苛酷な自然環境下で長期間にわたって太陽電池セルを保護する機能を有することが困難であった。そこで、十分な機械的特性、特に伸度特性を有する樹脂フィルムを得ることができる隠蔽性樹脂組成物が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0018] 特許文献1：特公昭43-13384号公報
特許文献2：特開平3-124764号公報
特許文献3：特開2009-196196号公報
特許文献4：特開平5-311027号公報
特許文献5：特開平6-80794号公報
特許文献6：特開昭61-8350号公報
特許文献7：特開平10-190023号公報
特許文献8：特開2007-266382号公報

特許文献9：特開2006-270025号公報

特許文献10：特開2007-128943号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 本発明の課題は、樹脂積層体フィルムに適用する樹脂組成物を構成するメタクリレート樹脂と芳香族ポリカーボネート樹脂との相溶性を改善して分散状態を良好なものとするることにより、十分な機械的特性、特に伸度特性を有し、更に所望により改善された光学特性を有する樹脂積層体フィルムまたはシートを提供することにある。

[0020] また、本発明の課題は、該樹脂積層体フィルムからなる太陽電池モジュール用シート、特に、太陽電池モジュール用バックシートを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者らは、上記の課題を解決することについて、鋭意研究した結果、メタクリレート樹脂、芳香族ポリカーボネート樹脂、及び、アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を所定割合で含有する樹脂組成物からなる層と、熱可塑性樹脂からなる層とを備える樹脂積層体フィルムとすることによって、課題を解決できることを見だし、本発明を完成した。

[0022] すなわち、本発明によれば、

(A) メタクリレート樹脂、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂、及び、(C) アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第1層(I)、及び、

熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第2層(II)を備える樹脂積層体フィルムであって、

前記第1層(I)を形成する樹脂組成物が、(A)、(B)及び(C)の合計を100質量%としたときに、(A) 0.1～90質量%、(B) 2～90質量%、及び(C) 1～30質量%を含有することを特徴とする

樹脂積層体フィルムが提供される。

[0023] また、本発明によれば、実施の態様として、以下（１）～（８）の樹脂積層体フィルムが提供される。

[0024] （１）第１層（１）を形成する樹脂組成物が、更に（Ｄ）着色剤を含有する前記の樹脂積層体フィルムであって、
前記第１層（１）を形成する樹脂組成物が、（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の合計を１００質量%としたときに、（Ｄ）１～４０質量%を含有する樹脂積層体フィルム。

[0025] （２）（Ｄ）着色剤が、酸化チタンまたはカーボンブラックの一方または両方である前記の樹脂積層体フィルム。

[0026] （３）第１層（１）における（Ａ）メタクリレート樹脂が、ポリメチルメタクリレート樹脂である前記の樹脂積層体フィルム。

[0027] （４）第２層（１１）を形成する樹脂組成物が、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂及びポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂を含有する前記の樹脂積層体フィルム。

[0028] （５）第２層（１１）を形成する樹脂組成物が、更に前記（Ａ）メタクリレート樹脂を含有する前記の樹脂積層体フィルム。

[0029] （６）第２層（１１）／第１層（１）／第２層（１１）の３層、または、第１層（１）／第２層（１１）／第１層（１）の３層をこの順に備える前記の樹脂積層体フィルム。

[0030] （７）金属または無機酸化物の蒸着層、金属箔、金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層、着色剤を含有する樹脂フィルム層、及びバリア性樹脂フィルム層からなる群より選ばれる少なくとも１種のバリア層、または基材層を、更に備える前記の樹脂積層体フィルム。

[0031] （８）伸度が２０%以上である前記の樹脂積層体フィルム。

[0032] さらに、本発明によれば、
i) 第１層（１）を形成する樹脂組成物から得られたシート状物と、第２層（１１）を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物とを接着剤で接着する方法；

ii) 第１層（１）を形成する樹脂組成物、または、第２層（１１）を形成

する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物の上に、第2層（11）を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、または、第1層（1）を形成する樹脂組成物を溶融押出して積層する方法；または
i i i）第1層（1）を形成する樹脂組成物と第2層（11）を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物とを共押出する方法；
のいずれかの方法によって積層を行う前記樹脂積層体フィルムの製造方法が提供される。

[0033] さらにまた、本発明によれば、前記の樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用シート、特に、太陽電池モジュール用バックシートが提供される。

[0034] 本発明において、「フィルム」とは、厚みが小さいフィルム及び厚みが相対的に大きいシートの双方を意味するものとして使用する。フィルム、すなわち、フィルムまたはシートの厚みの上限は5 mm程度であり、通例3 mm以下、多くの場合は2 mm以下の厚みである。また、本発明において、「伸度」とは、J I S K 7 1 1 3に定める引張破壊伸びの測定方法によって測定されるフィルムまたはシートの特性を意味する。

発明の効果

[0035] 本発明によれば、（A）メタクリレート樹脂、（B）芳香族ポリカーボネート樹脂、及び、（C）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物からなる第1層（1）、及び、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物からなる第2層（11）を備える樹脂積層体フィルムであって、前記第1層（1）を形成する樹脂組成物が、（A）、（B）及び（C）の合計を100質量%としたときに、（A）0.1～90質量%、（B）2～90質量%、及び（C）1～30質量%を含有することを特徴とする樹脂積層体フィルムであることによって、または、所望により、第1層（1）を形成する樹脂組成物が、更に（D）着色剤を含有する樹脂組成物であって、（A）、（B）、（C）及び（D）の合計を100質量%としたときに、（D）1～40質量%である前記の樹脂積層体フィルムであることによって、十分な機械的特

性、特に伸度特性を有し、更に所望により改善された光学特性を有する樹脂積層体フィルム、及び、該樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用シート、特に、太陽電池モジュール用バックシートを提供するという効果を奏する。さらに、本発明によれば、i) 第1層(I)を形成する樹脂組成物から得られたシート状物と、第2層(II)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物とを接着剤で接着する方法；ii) 第1層(I)を形成する樹脂組成物、または、第2層(II)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物の上に、第2層(II)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、または、第1層(I)を形成する樹脂組成物を溶融押出して積層する方法；または、iii) 第1層(I)を形成する樹脂組成物と第2層(II)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物とを共押出する方法；のいずれかの方法によって積層を行うことにより、前記の樹脂積層体フィルムを容易に製造することができるという効果を奏する。

発明を実施するための形態

[0036] 1. 第1層(I)

本発明の樹脂積層体フィルムにおける第1層(I)は、(A)メタクリレート樹脂、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂、及び(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物から形成され、該樹脂組成物が、(A)、(B)及び(C)の合計を100質量%としたときに、(A)0.1～90質量%、(B)2～90質量%、及び(C)1～30質量%を含有することを特徴とする。

[0037] 1. メタクリレート樹脂

本発明における第1層(I)を形成する樹脂組成物の(A)成分であるメタクリレート樹脂は、MMA等のメタクリル酸アルキルエステルの単独重合体、MMA等のメタクリル酸アルキルエステル単量体を構成単位として50モル%以上含有する共重合体、及び、これらの2種以上の混合物である。メタクリル酸アルキルエステルとして、好ましいのはMMAである。したがっ

て、メタクリレート樹脂としては、MMAの単独重合体、MMA 50モル%以上と、アクリル酸アルキルエステルまたはMMA以外のメタクリル酸アルキルエステル50モル%以下とを含有する共重合体、及び、これら重合体の2種以上の混合物などが、好ましく例示できる。ここで、アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル（以下、「BA」ということがある。）等が、MMA以外のメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル等が例示できる。

[0038] さらに、前記共重合体は、メタクリル酸アルキルエステル単量体と共重合可能なビニル系単量体を共重合成分として含有したものでもよい。該ビニル系単量体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、エチルスチレン等のスチレン系化合物；アクリロニトリルまたはメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル系化合物；無水マレイン酸等の酸無水物；酢酸ビニル等のビニル化合物；などが挙げられる。上記の共重合体としては、ランダム共重合体やグラフト共重合体なども用いることができる。

[0039] 本発明におけるメタクリレート樹脂としては、透明性、耐候性及び機械的特性の点から、PMMA樹脂が最も好ましく用いられる。

[0040] メタクリレート樹脂は、ラジカル重合、例えば、塊状重合、懸濁重合、溶液重合または乳化重合など公知の製法により得ることができる。メタクリレート樹脂の重合は、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス（ γ -ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物；またはベンゾイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド等のパーオキシ化合物をラジカル重合開始剤として使用し、また、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン、イソプロピルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-ドデシルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用して分子量を制御することができる。

[0041] 本発明におけるメタクリレート樹脂は、その分子量に特に制限はないが、

機械的特性及び溶融性の点から、好ましくは10,000～5,000,000、より好ましくは30,000～1,000,000、特に好ましくは50,000～500,000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することができる。また、本発明におけるメタクリレート樹脂のガラス転移温度（ T_g ）は、耐衝撃性、耐候性などの点から、50℃以上であることが好ましく、より好ましくは60℃以上、特に好ましくは65℃以上である。

[0042] 2. 芳香族ポリカーボネート樹脂

本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物の（B）成分である芳香族ポリカーボネート樹脂は、公知の方法によって製造されるものであり、重合反応に不活性な有機溶媒、アルカリ水溶液の存在下、二価フェノール系化合物及びホスゲンを反応させた後、第三級アミンまたは第四級アンモニウム塩などの重合触媒を添加して重合させる界面重合法や、二価フェノール系化合物をピリジンまたはピリジンと不活性溶媒との混合溶液に溶解し、ホスゲンを導入し直接ポリカーボネート樹脂を製造するピリジン法等、従来のポリカーボネート樹脂の製造方法により得られるものが使用される。上記の反応に際し、必要に応じて、分子量調節剤、分岐化剤などが使用される。

[0043] 前記の二価フェノール系化合物としては、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン（ビスフェノールA）、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）オクタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）フェニルメタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、1,1-ビス（4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル）プロパン等のビス（ヒドロキシアリール）アルカン類；1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロペンタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン（ビスフ

エノールZ)等のビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類; 4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルエーテル等のジヒドロキシジアリールエーテル類; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルフィド等のジヒドロキシジアリールスルフィド類; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシド等のジヒドロキシジアリールスルホキシド類; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホン等のジヒドロキシジアリールスルホン類; などを単独または2種以上混合して使用できる。

[0044] 本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂としては、二価フェノール系化合物がビスフェノールAであるものが最も好ましく用いられる。本発明における芳香族ポリカーボネート樹脂は、その分子量に特に制限はないが、機械的特性及び溶融性の点から、好ましくは10,000~500,000、より好ましくは20,000~200,000、特に好ましくは30,000~100,000の範囲の数平均分子量を有するものを使用することができる。

[0045] 3. アクリルゴム含有メタクリレート樹脂

本発明における第1層(I)を形成する樹脂組成物の(C)成分であるアクリルゴム含有メタクリレート樹脂は、メタクリレート系樹脂からなる硬質成分相の中に、ゴム成分相であるアクリルゴムを含有する構造の樹脂である。好ましい構造の樹脂は、アクリルゴムがコア層で、このコア層の周囲を硬質成分相で被覆してシェル層としたコア-シェル構造を有するものである。

[0046] ゴム成分相であるアクリルゴムは、 T_g が -30°C 以下、好ましくは -35°C 以下であればよく、アクリル酸n-ブチル(BA)、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの単量体を、必要により、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル; MMA、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のメタクリル酸アルキルエステル; ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレ

ングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等の架橋性単量体；を用いて重合したものである。アクリルゴムとしては、ポリオルガノシロキサンゴム成分と、上記のようなアクリルゴム成分とにより構成されるシリコーン・アクリル複合ゴムも使用できる。アクリルゴムとして最も好ましくは、BAを重合したアクリルゴムである。なお、ブタジエンなど共役ジエン系単量体を併用すると、耐薬品性や耐久性が劣ったり、成形時に変色を生じたりすることがあるので好ましくないが、機能上問題がない微量の使用は許容される。

[0047] 硬質成分相であるメタクリレート系樹脂は、 T_g が 60°C 以上、好ましくは 65°C 以上であって、MMAを単独または主成分とし、その他の単量体として、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のMMA以外のメタクリル酸アルキルエステル；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸アルキルエステル；スチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル系単量体；酢酸ビニル等のビニル単量体；を併用して、重合することにより得ることができる。

[0048] このような樹脂は、乳化重合や懸濁重合により得ることができ、好適には、アクリルゴムを重合し、該アクリルゴムの存在下で、硬質成分相であるメタクリレート系樹脂を形成する単量体を重合することにより得ることができる。アクリルゴムが前記のシリコーン・アクリル複合ゴムである場合は、あらかじめ形成したポリオルガノシロキサンゴムのラテックスにアクリルゴム成分形成用の単量体を加えて重合することにより得ることができる。コア層及びシェル層の重合は、1段階で重合を行ってもよいが、多段階で重合を行ってもよい。硬質成分相であるメタクリレート系樹脂を、MMAを主成分として、上記のその他の単量体との併用により形成する場合は、シェル層を2段階以上の多段階で重合を行い、最外層はMMAから形成された樹脂層とすることが好ましい。

[0049] ゴム成分相／硬質成分相の割合は、 $30\sim 92$ 質量％／ $70\sim 8$ 質量％、好ましくは $35\sim 90$ 質量％／ $65\sim 10$ 質量％、より好ましくは $40\sim 8$

5質量％／60～15質量％である。

[0050] アクリルゴム含有メタクリレート樹脂がコアシェル構造を有するものである場合は、コア層であるゴム成分相の平均粒径は、レーザー回折法で測定して、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.05\sim0.8\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1\sim0.6\mu\text{m}$ の範囲内である。平均粒径が $1\mu\text{m}$ を超えると、得られるアクリルゴム含有メタクリレート樹脂の機械的特性が不十分となることがある。

[0051] 本発明におけるアクリルゴム含有メタクリレート樹脂としては、塩化ビニル樹脂の耐衝撃強度改良剤として市販されている、株式会社カネカ製のカネエース（登録商標）FMシリーズ、三菱レイヨン株式会社製のメタブレン（登録商標）WシリーズまたはSシリーズ、ローム・アンド・ハース社製のパラロイド（登録商標）EXLシリーズなどの中から選択することもできる。

[0052] 4. その他の樹脂

本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物には、本発明の目的を阻害しない範囲内において、更に他の熱可塑性樹脂またはエラストマーを配合することができる。

[0053] 例えば、本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物には、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド、ポリフェニレンエーテル、ポリフェニレンスルフィド、フッ化ビニリデン樹脂やフッ化ビニル樹脂等のフッ素樹脂、ポリエーテルケトン、ポリエーテルエーテルケトンなどの熱可塑性樹脂を配合することができる。これらの中でも、フッ化ビニリデン樹脂が好ましく用いられる。

[0054] また、より高度の耐衝撃性が要求される場合は、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン・ジエン・メチレン共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体、ポリイソプレン、水添イソプレン、アクリル系エラストマー、ポリエステル・ポリエーテルコエラストマー、ポリアミド系エラストマー、エチレン・ブテンー1共重合体、スチレン・ブタジエンブロック共重合体

、水素化スチレン・ブタジエンブロック共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・プロピレン・エチリデンノルボルネン共重合体、熱可塑性ポリエステルエラストマー、水添スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、エチレン・ α -オレフィンコポリマー、プロピレン・ α -オレフィンコポリマー、エチレン・メタクリル酸系エラストマー、コアーシェルタイプのエラストマー、メチルメタクリレート・ブタジエン・スチレン共重合体などのエラストマーを使用することができる。

[0055] これらの含有量は、本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物の（A）、（B）及び（C）の合計100質量部に対して、30質量部以下であることが好ましく、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下である。

[0056] 5. その他の添加剤

本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物には、必要に応じて、無機充填剤、有機充填剤、可塑剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、酸素吸収剤などの通常配合される各種添加剤を含有させることができる。また、本発明の樹脂組成物には、マレイン酸、フマル酸、リンゴ酸、イタコン酸など公知の相溶化剤を含有させることができる。

[0057] これらの含有量は、該樹脂組成物の（A）、（B）及び（C）の合計100質量部に対して、40質量部以下含有させることができるが、好ましくは30質量部以下、より好ましくは20質量部以下、更に好ましくは10質量部以下であり、特に好ましくは5質量部以下、最も好ましくは2質量部以下である。

[0058] 6. 着色剤

本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物は、更に顔料または染料等の着色剤を含有することができる。

[0059] 本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物の（D）成分である着色剤としては、所望の光学特性や色調に応じ顔料や染料等を使用することが

できるが、用途によって求められる遮光性または隠蔽性を付与するために、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ベンガラ等の無機顔料を使用することもできる。これら着色剤は、2種類以上を使用してもよい。

[0060] 本発明における第1層(1)を形成する樹脂組成物の改善された相溶性を活かして、鮮明な白色を呈することができる点で、白色顔料である酸化チタンまたは酸化亜鉛が好ましく使用される。

[0061] 該酸化チタンとしては、市販の酸化チタンが使用できるが、本発明における第1層(1)を形成する樹脂組成物の耐候性や高温での樹脂への分散性などの点から、ルチル型の結晶構造を有するものが好ましく、顔料用グレードのものをを用いることができる。透過型電子顕微鏡撮影画像の画像解析による酸化チタンの平均粒子径(平均一次粒子径)は、通常150~1000nm、好ましくは200~700nm、より好ましくは200~400nmの範囲内である。酸化チタンの平均粒子径が小さすぎると、隠蔽力が低下する。酸化チタンは、その平均粒子径が前記範囲内にあることによって、屈折率が大きく光散乱性が強いため、白色顔料としての隠蔽力が高くなる。酸化チタンは、一般に、一次粒子が凝集した二次粒子の形態で存在している。酸化チタンのBET法による比表面積は、通常1~15m²/g、多くの場合5~15m²/gの範囲内である。酸化チタンは、表面処理剤で表面処理することにより、分散性、隠蔽性、耐候性などの特性を向上させることができる。表面処理剤としては、アルミニウム、ケイ素、ジルコニウム、錫、セリウム、ビスマスなどの金属酸化物；酸化亜鉛などの水和金属酸化物；有機アルミニウム化合物、有機チタニウム化合物、有機ジルコニウム化合物などの有機金属化合物；シランカップリング剤やポリシロキサンなどの有機ケイ素化合物；リン酸アルミニウム、有機リン酸エステルなどのリン化合物；アミン化合物；などが挙げられる。酸化チタンを表面処理剤で被覆することにより、酸化チタン表面と樹脂組成物中の他の成分との反応を制御することができる。表面処理した酸化チタンは、樹脂への分散性に優れている。表面処理した酸化

チタンは、高濃度で樹脂中に分散させることができる。

[0062] また、例えば、太陽電池モジュール用バックシートにおいて、外観の観点から、黒色等の暗色系の色に着色されることが求められる場合は、本発明における第1層（I）を形成する樹脂組成物の（D）成分としてカーボンブラックが好ましく使用される。その際、カーボンブラックとともに、酸化チタンを併せて使用することもできる。

[0063] 該カーボンブラックとしては、通常、太陽電池モジュール用バックシート等に使用されるカーボンブラックであれば、特に限定されず、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックなどを使用することができ、カルボキシル基等によって表面が変性されたカーボンブラックも使用することもできる。透過型電子顕微鏡撮影画像の画像解析によるカーボンブラックの平均粒子径（平均一次粒子径）は、通常10～150nm、好ましくは13～100nm、より好ましくは15～40nmの範囲内である。カーボンブラックの平均粒子径が小さすぎると、凝集しやすく取扱いが困難となることがある。平均粒子径が大きすぎると、分散不良や外観不良を招くおそれがある。カーボンブラックのBET法による比表面積は、通常20～250m²/g、好ましくは50～200m²/g、より好ましくは80～200m²/gの範囲内である。

[0064] 7. 樹脂組成物

本発明の樹脂積層体フィルムにおける第1層（I）を形成する樹脂組成物は、（A）メタクリレート樹脂、（B）芳香族ポリカーボネート樹脂、及び、（C）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物であって、（A）、（B）及び（C）の合計を100質量%としたときに、（A）0.1～90質量%、（B）2～90質量%、及び（C）1～30質量%を含有する。

[0065] 本発明の第1層（I）を形成する樹脂組成物において、（A）、（B）及び（C）の合計を100質量%としたときに、（A）メタクリレート樹脂の含有量は、好ましくは0.2～80質量%、より好ましくは0.5～72質

量%、特に好ましくは0.8～65質量%である。(A)メタクリレート樹脂の含有量が少なすぎると耐候性や表面硬度などが不足することがあり、含有量が多すぎると耐熱性や耐衝撃性などが不足することがある。

[0066] 本発明の第1層(1)を形成する樹脂組成物において、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量は、好ましくは3～80質量%、より好ましくは4～73質量%、特に好ましくは5～65質量%である。(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の含有量が少なすぎると耐衝撃性、耐吸水性や伸度などが不足することがあり、含有量が多すぎると耐候性や表面硬度などが不足することがある。

[0067] 本発明の第1層(1)を形成する樹脂組成物において、(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂の含有量は、好ましくは3～27質量%、より好ましくは5～25質量%、特に好ましくは10～22質量%である。(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂の含有量が少なすぎると、目的とする耐衝撃性などが得られにくい。また、(A)メタクリレート樹脂と(B)芳香族ポリカーボネート樹脂との相溶性が欠けるものとなり、十分な分散が得られないので、伸度や光学特性などの所望の改善が得られないおそれがある。他方、その含有量が多すぎると、十分な耐熱性が得られないことがある。

[0068] 本発明の第1層(1)を形成する樹脂組成物は、必ずしも(D)着色剤を含有する必要はないが、(D)着色剤を含有する場合は、該着色剤の含有量は、樹脂組成物において、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100質量%としたときに、1～40質量%、好ましくは5～37質量%、より好ましくは8～35質量%、特に好ましくは12～32質量%である。

[0069] 11. 第2層(11)

本発明の樹脂積層体フィルムにおける第2層(11)は、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から形成されたものである。

[0070] 第2層(11)を形成する樹脂組成物に含有される熱可塑性樹脂としては、特に限定されず、例えば、内装材または外装材の保護フィルムの基材フィルムとして使用されているポリ塩化ビニル樹脂、PMMA樹脂、フッ素樹脂

、ポリエステル樹脂などを使用することができるが、フッ素樹脂やポリエステル樹脂が好ましく、特に、フッ化ビニリデン樹脂（以下、「P V D F樹脂」ということがある。）、フッ化ビニル樹脂（以下、「P V F樹脂」ということがある。）及びポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも１種の樹脂であることが好ましい。

[0071] １．フッ化ビニリデン樹脂

本発明における第２層（１１）を形成する樹脂組成物に好ましく含有されるP V D F樹脂としては、フッ化ビニリデン単独重合体、フッ化ビニリデンを構成単位として７０モル％以上、好ましくは８５モル％以上を含有する共重合体、更にはこれら重合体の混合物であってもよい。フッ化ビニリデンと共重合される単量体としては、四フッ化エチレン、六フッ化プロピレン、三フッ化エチレン、三フッ化塩化エチレン、フッ化ビニルなどが挙げられ、これらの１種または２種以上を用いることができ、フッ化ビニリデン単位との共重合比率が３０モル％以下、好ましくは１５モル％以下である。これらのP V D F樹脂は、その融点が通常１４６℃から１７８℃の範囲にある。第２層（１１）に好ましく含有されるP V D F樹脂は、フィルム状態で第１層（１）に熱ロールなどの手段でラミネートされる場合に、ラミネートロールへの粘着など製品外観を損なう現象を避けるため、融点が１６５℃以上、好ましくは１７０℃以上、更に好ましくは１７５℃以上のものを用いることが望ましい。

[0072] ２．フッ化ビニル樹脂

本発明における第２層（１１）を形成する樹脂組成物に好ましく含有されるP V F樹脂としては、フッ化ビニル単独重合体のほかに、フッ化ビニルと共重合可能な単量体との共重合体であってもよい。該単量体としては、フッ化ビニリデン、ヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、トリフルオロエチレンなどが挙げられ、フッ化ビニル単位との共重合比率が１５モル％以下である共重合体が好ましい。

[0073] ３．ポリエステル樹脂

本発明における第2層（11）を形成する樹脂組成物に好ましく含有されるポリエステル樹脂としては、芳香族ポリエステル樹脂が好ましく、特に、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」ということがある。）、ポリブチレンテレフタレート（以下、「PBT」ということがある。）、ポリプロピレンテレフタレート、及びこれらにイソフタル酸、セバシン酸、ダイマー酸を共重合したポリエステルを単体、または2種以上ブレンドしたものが好適に用いられる。これらのポリエステル樹脂の中でも、第1層（1）との接着性の観点からは、共重合ポリエステルが好ましく、また、耐熱性及び経時安定性、ガスバリア性の観点からは、PETとPBTとのブレンド物であることが好ましい。特に、PETとPBTとの質量比を、 $PET/PBT = 95/5 \sim 5/95$ とすると、得られる第2層（11）である樹脂フィルムの延伸、または、所望により行う樹脂積層体フィルムの延伸を70℃以下の温度で行うことが可能となる点で好ましい。PETとPBTとの質量比は、 $PET/PBT = 80/20 \sim 10/90$ であることがより好ましく、 $60/40 \sim 20/80$ であることが更に好ましく、 $35/65 \sim 45/55$ であることが特に好ましい。

[0074] 4. その他の樹脂

本発明における熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第2層（11）には、本発明の目的を阻害しない範囲内において、好ましく使用されるPVDF樹脂、PVF樹脂及びポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂に加えて、先に「1. 第1層（1）」の「4. その他の樹脂」に詳述した他の熱可塑性樹脂またはエラストマーを配合することができる。

[0075] 中でも、他の熱可塑性樹脂として、本発明における第1層（1）を形成する樹脂組成物に含有される（A）メタクリレート樹脂は、これを配合することにより、第1層（1）と第2層（11）との接着性を改善することができるので好ましい。該（A）メタクリレート樹脂としては、PMMA樹脂が特に好ましい。また、該（A）メタクリレート樹脂には、第1層（1）を形成

する樹脂組成物に含有される（Ｃ）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を、更に含有させてもよい。

[0076] これら他の熱可塑性樹脂の含有量は、第２層（１１）を形成する樹脂組成物において、３０質量％以下であることが好ましく、より好ましくは２５質量％以下、更に好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１６質量％以下である。

[0077] ５．その他の添加剤

本発明における熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第２層（１１）には、必要に応じて、無機充填剤、樹脂粒子やゴム粒子等の有機充填剤、可塑剤、着色剤、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、帯電防止剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、酸素吸収剤など通常配合される各種添加剤を含有させることができる。好ましい着色剤としては、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウム、カーボンブラック、ベンガラ等の無機顔料が挙げられる。これら各種添加剤は、２種類以上を使用してもよい。例えば、着色剤として、酸化チタンとカーボンブラックとを併用することができる。

[0078] これら添加剤の含有量は、本発明における第２層（１１）を形成する樹脂組成物において、通常４０質量％以下であり、好ましくは３５質量％以下、より好ましくは３０質量％以下であるが、添加剤の種類によっては、５質量％以下、好ましくは３質量％以下、より好ましくは１質量％以下で十分なものもある。

[0079] さらに、先の（Ａ）メタクリレート樹脂等の他の熱可塑性樹脂と着色剤等各種添加剤とを組み合わせてもよい。例えば、（Ａ）メタクリレート樹脂、（Ｃ）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂及び酸化チタンなどを併用することができる。

[0080] １１１．樹脂積層体フィルム

本発明の樹脂積層体フィルムは、上記した第１層（１）と第２層（１１）とを備えるものである。具体的には、第１層（１）／第２層（１１）の２層

からなる樹脂積層体フィルムのほか、第2層(11)／第1層(1)／第2層(11)の3層を、この順に備える樹脂積層体フィルムや、第1層(1)／第2層(11)／第1層(1)の3層を、この順に備える樹脂積層体フィルムなどの層構成とすることによって、樹脂積層体フィルムの柔軟性、耐候性、バリア性、全光線透過率等の光学特性、伸度等の機械的特性などの諸特性をバランスよく調整することができる。更に第1層(1)と第2層(11)とを、4層以上組み合わせた層構成の樹脂積層体フィルムも、本発明の範囲に含まれる。樹脂積層体フィルムの厚みは、通例 $2\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 、好ましくは $3\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ 、より好ましくは $5\mu\text{m}\sim 2\text{mm}$ 、特に好ましくは $10\sim 500\mu\text{m}$ 、最も好ましくは $15\sim 200\mu\text{m}$ である。第1層(1)と第2層(11)との厚みの比は、特に限定されないが、通例 $99/1\sim 1/99$ であり、好ましくは $98/2\sim 10/90$ 、より好ましくは $97/3\sim 50/50$ 、特に好ましくは $96/4\sim 70/30$ 、最も好ましくは $95/5\sim 80/20$ である。なお、第1層(1)または第2層(11)の一方または両方の層を複数備える樹脂積層体フィルムにおいては、第1層(1)または第2層(11)の厚みは、各々の複数の層の合計厚みを意味する。その際、該複数存在する第1層(1)または第2層(11)は、同一組成でも、異なる組成からなるものでもよいし、また、厚みは、同一でも、異なってもよい。

[0081] 1. 伸度及び全光線透過度

本発明の樹脂積層体フィルムは、十分な機械的特性、特に伸度特性を有する樹脂積層体フィルムである。

[0082] 本発明の樹脂積層体フィルムの伸度は、JIS K7113に準拠して測定された引張破壊伸びを意味するものであり、長手方向(MD。以下、「縦方向」ということもある。)及び幅方向(TD。以下、「横方向」ということもある。)のいずれの方向についても、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上、特に好ましくは20%以上であり、更に、少なくとも一方向については、好ましくは40%以上、より好ましくは45%以上、特に

好ましくは50%以上である。本発明の樹脂積層体フィルムの伸度の上限は特にないが、通常150%以下、好ましくは140%以下、より好ましくは135%以下であると、長手方向及び幅方向の諸特性の異方性が少ない樹脂積層体フィルムが得られやすい。

[0083] 本発明の樹脂積層体フィルムにおける長手方向（MD）の伸度と幅方向（TD）の伸度との差に特段の制限はないが、好ましくは0～60%、より好ましくは1～58%、更に好ましくは2～56%の範囲である。伸度の調整は、後述するフィルムの押出条件及び／または所望により実施する延伸条件を変更することによって行うことができる。

[0084] 本発明の樹脂積層体フィルムは、第1層（I）における（A）メタクリレート樹脂と（B）芳香族ポリカーボネート樹脂（以下、単に「ポリカーボネート樹脂」ということがある。）との相溶性が改善される結果、全光線透過率が高まることがある。すなわち、樹脂積層体フィルムの第1層（I）が、（D）着色剤を含有しない樹脂組成物から形成された樹脂層である場合、樹脂積層体フィルムの全光線透過率は、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、特に好ましくは90%以上とすることができる。なお、本発明の樹脂積層体フィルムの第1層（I）が、（D）着色剤を含有し、特に、樹脂積層体フィルムを遮光性とするために無機顔料を含有する樹脂組成物から形成された樹脂層である場合は、全光線透過率が上記の範囲である必要はない。中でも、カーボンブラックを含有する樹脂組成物から形成された樹脂層を備える樹脂積層体フィルムの全光線透過率は、実質的に0%である。

[0085] 本発明の樹脂積層体フィルムは、必要に応じて、更に他の層を備えてもよい。例えば、第1層（I）と第2層（II）との結合を強固とするために、層間に接着剤層を備えるものとしてもよい。接着剤層の樹脂としては、ウレタン系接着剤、アクリル系接着剤等の通常使用される接着剤のほか、アクリル樹脂やポリエチレン類等を挙げることができる。

[0086] 2. バリア層

本発明の樹脂積層体フィルムは、該樹脂積層体フィルムを太陽電池モジュ

ール用バックシートとして用いる場合のように、水蒸気に対するバリア性、酸素に対するバリア性、炭酸ガスに対するバリア性などが求められるときは、必要に応じて、前記第1層(1)と前記第2層(11)との間、前記第1層(1)の前記第2層(11)の反対側、または、前記第2層(11)の前記第1層(1)の反対側の少なくとも1つの位置に、バリア層を備えることができる。バリア層としては、特に制限はないが、好ましくは、金属または無機酸化物の蒸着層、金属箔、金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層、着色剤を含有する樹脂フィルム層、及びバリア性樹脂フィルム層からなる群より選ばれる少なくとも1種のバリア層が挙げられる。なお、金属または無機酸化物の蒸着層、或いは金属箔が、樹脂積層体フィルムの最表面、すなわち、最外面または最内面に位置することがないように配置することが好ましい。

[0087] (1) 蒸着層

金属または無機酸化物からなる蒸着層に用いられる金属または無機酸化物は、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化窒化珪素、酸化セリウム、酸化カルシウム、ダイヤモンド状炭素膜、またはそれらの混合物などを挙げることができ、アルミニウム、酸化アルミニウム、酸化珪素が、ガスバリア性、生産性の観点より好ましく用いることができる。アルミニウムを用いた蒸着層は、経済性、ガスバリア性能に優れていることから好ましく、酸化アルミニウムまたは酸化珪素を用いた蒸着層が、透明性に優れ、かつ、経済性の点からも好ましい。

[0088] 金属または無機酸化物の蒸着層の形成方法としては、第1層(1)または第2層(11)の片面または両面に、真空プロセスによって、蒸着層を形成する。あらかじめ第1層(1)及び第2層(11)との積層体を形成し、少なくとも1つの表面に、真空プロセスによって、金属または無機酸化物の蒸着層を形成してもよい。

[0089] 真空プロセスは、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、化学気相蒸着法などが適宜用いられ、いずれも限定されない。例えば、

無機酸化物の蒸着層を設けるには反応性蒸着法が生産性、コストの点でより好ましく用いることができる。

[0090] 真空プロセスでは、蒸着層を設ける樹脂層の表面をプラズマ処理やコロナ処理することが、ガスバリア性の一層の向上のために好ましい。コロナ処理を施す際の処理強度は $5 \sim 50 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは $10 \sim 45 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ である。また、金属または無機酸化物からなる蒸着層を設ける前に、プラズマ放電下において核付金属蒸着層を設けることは、蒸着層の密着性向上の観点から好ましい。この場合、プラズマ放電を酸素及び／または窒素ガス雰囲気で行う際には、核付金属として銅を用いることが最も好ましい。

[0091] 反応性蒸着法によって酸化アルミニウムを蒸着させるには、アルミニウム金属やアルミナを抵抗加熱のボート方式やルツボの高周波誘導加熱、電子ビーム加熱方式で蒸発させ、酸化雰囲気下でフィルム上に酸化アルミニウムを堆積させる方式が採用される。酸化雰囲気を形成するための反応性ガスとしては酸素が用いられるが、酸素を主体に水蒸気や希ガスを加えたガスでもよい。さらに、オゾンを加えてもよいし、イオンアシストなどの反応を促進する手法を併用してよい。酸化珪素の蒸着層を反応性蒸着法によって形成させるには、Si金属、SiOやSiO₂を電子ビーム加熱方式で蒸発させ、酸化雰囲気下で、フィルム上に酸化珪素を堆積させる方式が採用される。

[0092] 蒸着層の厚みは特に限定されないが、生産性、ハンドリング性、外観から $10 \sim 500 \text{ nm}$ が好ましく、より好ましくは $15 \sim 200 \text{ nm}$ 、更に好ましくは $20 \sim 100 \text{ nm}$ である。蒸着層の厚みが 10 nm 未満となると、蒸着層欠陥が発生しやすくガスバリア性が悪化する。蒸着層の厚みが 500 nm より厚くなると、蒸着時のコストが高くなったり、蒸着層の着色が顕著になり外観的に劣ったりするため好ましくない。

[0093] 蒸着層を設ける樹脂層の表面上に、あらかじめアンカーコート剤をインラインまたは、オフラインで塗布してアンカーコート層を形成しておくこと、該アンカーコート層上に形成する蒸着層が密着性の高い層となるので、特に、

太陽電池モジュール用バックシートのガスバリア性向上に有効である。なお、この場合、第2層（11）は、少なくとも、樹脂層／アンカーコート層／蒸着層をこの順に有する。アンカーコート剤としては、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール共重合体、アクリル樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリエステル、ポリウレタン、及びポリエステル－ポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂が好ましく用いられ、中でもエチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリアクリロニトリル、及びポリウレタン系樹脂から選ばれる少なくとも1種の樹脂を含む塗剤は、樹脂層が低分子化してオリゴマーを生成することを抑止でき、また、ガスバリア性を補完できる点で好ましい。

[0094] （2）金属箔

金属箔としては、アルミニウム箔、銅箔等を用いることができるが、好ましくはアルミニウム箔を用いる。アルミニウム箔の材質としては、アルミニウムまたはアルミニウム合金が挙げられ、アルミニウム－鉄系合金（軟質材）が好ましい。アルミニウム－鉄系合金における鉄含有量としては、0.3%以上9.0%以下が好ましく、0.7%以上2.0%以下が特に好ましい。この鉄含有量が上記下限未満の場合は、ピンホールの発生防止の効果が不十分になるおそれがあり、逆に、鉄含有量が上記上限を超える場合は、柔軟性が阻害され、加工性が低下するおそれがある。また、アルミニウム箔の材料としては、しわやピンホールを防止する観点から焼きなまし処理を行った柔軟性アルミニウムが好ましい。金属箔は、バリア層を設ける樹脂層の片面または両面のいずれに設けてもよい。

[0095] アルミニウム箔等の金属箔の厚み（平均厚み）の下限としては、1 μm が好ましく、2 μm が特に好ましい。一方、アルミニウム箔等の金属箔の厚みの上限としては、10 μm が好ましく、8 μm が特に好ましい。アルミニウム箔等の金属箔の厚みが上記下限より小さいと、加工の際にアルミニウム箔等の金属箔の破断が起きやすくなり、またピンホール等に起因してガスバリア性が低下するおそれがある。一方、アルミニウム箔等の金属箔の厚みが上

記上限を超えると、加工の際にクラックや樹脂層との剥離等が発生するおそれがある。また、本発明の樹脂積層体フィルムを太陽電池モジュール用バックシートに用いる場合は、厚みや重量が増大して薄型軽量化の社会的要請に反することとなる。アルミニウム箔等の金属箔の表面には、溶解、腐食を防止する観点から例えばクロメート処理、リン酸塩処理、潤滑性樹脂被覆処理等の表面処理が施されてもよく、接着性を促進する観点からカップリング処理等が施されてもよい。

[0096] (3) 金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層

本発明の樹脂積層体フィルムは、バリア層として、金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層を用いることができる。金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層は、ナイロン等のポリアミド樹脂やポリエチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂などから形成された樹脂フィルムの片面または両面に、前記(1)で述べた金属または無機酸化物の蒸着層を形成したものである。蒸着層の形成方法は、先に(1)で述べた方法によることができる。該バリア層における樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートが好ましく、したがって、金属または無機酸化物の蒸着層を形成した蒸着ポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましく用いられる。樹脂フィルムの厚みは、好ましくは3～50 μm 、より好ましくは5～40 μm 、更に好ましくは8～30 μm である。

[0097] (4) 着色剤を含有する樹脂フィルム層

本発明の樹脂積層体フィルムは、バリア層として、酸化チタンやカーボンブラック等の着色剤を含有する樹脂フィルム層を用いることもできる。樹脂フィルムとしては、(3)で述べたと同様の樹脂のフィルムを使用することができ、ポリエチレンテレフタレートが好ましく、着色剤として酸化チタンを含有する白色ポリエチレンテレフタレートフィルムが特に好ましく用いられる。着色剤の含有量に特に限定はないが、成形加工性、隠蔽性及びバリア性を満たす観点から、3～50質量%、好ましくは5～45質量%、特に好ましくは10～40質量%であり、第1層(I)が(D)着色剤を含有する

かどうかに応じて含有量を調整することができる。樹脂フィルムの厚みは、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

[0098] (5) バリア性樹脂フィルム層

本発明の樹脂積層体フィルムは、バリア層として、バリア性樹脂から形成されたフィルム層であるバリア性樹脂フィルム層を用いることもできる。バリア性樹脂としては、エチレン・ビニルアルコール共重合体またはエチレン・酢酸ビニル共重合体の部分ケン化物、ポリグリコール酸、メタキシリレンジアミンとアジピン酸から形成される芳香族ポリアミド(MXD6)、及び塩化ビニリデン系共重合体などが挙げられる。バリア性樹脂フィルム層の厚みは、好ましくは $3 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

[0099] バリア層である(2)の金属箔または(3)～(5)における樹脂フィルム層と、前記第1層(1)または前記第2層(11)との積層方法は特に限定されず、金属箔または樹脂フィルム層の上に、第1層(1)を形成する樹脂組成物または第2層(11)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物を、溶融状態で積層した後、冷却して樹脂層を形成する、いわゆる押出ラミネーション法や、第1層(1)及び第2層(11)を備える積層シート状物を接着剤により接着する方法などを採用することができる。

[0100] 3. 基材層

本発明の樹脂積層体フィルムは、特に、強度が求められる分野に使用される場合には、第1層(1)及び第2層(11)に加えて、更に基材層を積層してもよい。基材層の材料は、特に限定されないが、強度とともに、形状追随性や柔軟性を有するものとするために、強度とともに、形状追随性や柔軟性を有する材料を使用することが好ましい。例えば、PET、PBT、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル樹脂からなる、厚みが $20 \mu\text{m} \sim 5 \text{mm}$ 程度の熱可塑性樹脂フィルムや、アルミニウム薄板等の金属箔または金属薄板などを使用することができる。中でも、厚みが、好ましくは $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $40 \sim 250 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $50 \sim 120 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $60 \sim 100 \mu\text{m}$ である

PETフィルムを使用するとよい。

[0101] 基材層は、前記第1層(1)の前記第2層(11)の反対側、または、前記第2層(11)の前記第1層(1)の反対側の少なくとも1つの位置に、配置することが好ましい。基材層と、前記第1層(1)または前記第2層(11)との積層方法は特に限定されず、先に述べた押出ラミネーション法や、接着剤により接着する方法などを採用することができる。

[0102] 1V. 樹脂積層体フィルムの製造方法

本発明の樹脂積層体フィルムを製造するためには、それ自体公知の積層フィルムの製造方法を採用することができる。また、本発明の樹脂積層体フィルムにおける第1層(1)及び第2層(11)は、それぞれ独立して、延伸(配向)されたフィルム層でもよいし、未延伸(未配向)のフィルム層でもよいが、第1層(1)は、未延伸(未配向)のフィルム層とすることが好ましい。本発明の樹脂積層体フィルムは、例えば、i)第1層(1)を形成する樹脂組成物から得られたシート状物と、第2層(11)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物とを接着剤で接着する方法；ii)第1層(1)を形成する樹脂組成物、または、第2層(11)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物の上に、第2層(11)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、または、第1層(1)を形成する樹脂組成物を溶融押出して積層する方法；または、iii)第1層(1)を形成する樹脂組成物と第2層(11)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物とを共押出する方法；のいずれかの方法によって積層を行う方法で製造することができる。

[0103] 具体的には、第1層(1)を形成する樹脂組成物と、第2層(11)を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物とを、それぞれ別々に押出機に投入し溶融混練した後、ダイから吐出させ、それぞれシート状に溶融押出した後、それぞれのシート状物を冷却することなく融着接合させて積層を行ってもよいし、それぞれのシート状物を冷却後、接着剤で接着してもよい。また、第1層(1)を形成する樹脂組成物、または、第2層(11)を形成する

熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物のいずれかをシート状に溶融押出した後、冷却して、または加熱軟化状態のまま、該シート状物の表面に、第2層（11）を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、または、第1層（1）を形成する樹脂組成物のいずれかを溶融押出して積層する、いわゆる押出ラミネーション法によってもよい。さらに、溶融混練状態にある第1層（1）を形成する樹脂組成物と第2層（11）を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物とを、ダイからの吐出前に合流させた後に、積層状態でTダイまたはサーキュラーダイから吐出させる共押出法によってもよい。なお、第1層（1）または第2層（11）が、延伸フィルムから形成されるときは、接着剤で接着する方法が好ましい。本発明の樹脂積層体フィルムが、バリア層や基材層等の他の層を備えるものであるときは、先に述べたように、押出ラミネーション法や接着剤で接着する方法などによることができる。

[0104] 第1層（1）を形成する樹脂組成物をシート状に溶融押出する方法は、例えば、スリット状のダイを備える押出成形機を使用し、樹脂組成物を200～300℃、好ましくは210～280℃、より好ましくは220～270℃で溶融混練して、シート状に押し出し、80～150℃、好ましくは110～135℃の表面温度に保持した冷却ドラムで急冷固化させて未延伸シートを形成する。第2層（11）を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物をシート状に溶融押出する方法も、第1層（1）の形成に準じて実施すればよい。

[0105] 通常は必要ないが、所望により、延伸された樹脂積層体フィルムを製造する場合は、それぞれ溶融押出して製膜した未延伸のシートを、所望によりそれぞれ一軸または二軸延伸し、所望により更に熱処理した後、接着剤または熱ラミネートで接着積層してもよいし、また、共押出法により積層状態でダイから吐出された未延伸の積層シートを、所望によりそれぞれ一軸または二軸延伸し、所望により更に熱処理してもよい。延伸温度、延伸倍率等の延伸条件は、樹脂の組成に応じて最適の範囲を選定すればよい。

[0106] また、厚みが7 μ m以下のPVD F樹脂またはPV F樹脂の延伸シートを

製造する場合は、ナイロン、ポリプロピレンまたはPBTなどの異種樹脂との未延伸積層シートを形成して、延伸加工を行った後、延伸されたPVDF樹脂またはPVF樹脂の薄膜を剥離する方法によってもよい。

[0107] V. 太陽電池モジュール用シート

本発明の樹脂積層体フィルムは、太陽電池モジュール用シート、特に、太陽電池モジュール用バックシートに好適に使用することができる。

[0108] 太陽電池は、太陽光を直接電気エネルギーに変換する発電装置である。太陽電池は、シリコン半導体を材料にするものと、化合物半導体を材料にするものとの大別され、シリコン半導体太陽電池には、単結晶シリコン太陽電池、多結晶シリコン太陽電池、及びアモルファスシリコン太陽電池がある。本発明の樹脂積層体フィルムは、いずれの太陽電池にも適用することができる。

[0109] 太陽電池モジュールとは、複数の太陽電池セルを配列して接続し、表面保護材、封止材、及び裏面保護材（バックシート）を用いてパッケージにしたものをいい、太陽電池モジュールの主要な構成要素は、表面保護材、封止材、太陽電池セル、及び裏面保護材（バックシート）であり、複数の太陽電池セルを配線により直列に接続し、太陽電池モジュールを構成する。

[0110] 表面保護材としては、従来、強化ガラス板、透明プラスチック板、透明プラスチックフィルムが用いられ、いずれも通例シート状のものである。

[0111] 封止材としては、エチレン・酢酸ビニル共重合体が汎用されており、注型成形や射出成形による封止成形で形成することもできるが、太陽電池セルの表面側及び裏面側にシート状の封止材を適用することもできる。

[0112] 裏面保護材（バックシート）としては、従来、単層または多層のプラスチックフィルム、プラスチック板、強化ガラス板、金属板（アルミニウム板、塗装鋼板など）が用いられており、いずれも通例シート状のものである。

[0113] 太陽電池モジュールの表面保護材は、太陽電池セルを保護するとともに、太陽光を透過させるものであるもので、機械的強度や耐光性、耐候性が求められる。封止材も、同様に、機械的強度や耐光性、耐候性が求められる。本発

明の樹脂積層体フィルムは、所望により改善された光学特性を有することができるので、太陽電池モジュールの表面保護材用のシートまたは封止材用のシートとして使用することができる。

[0114] 太陽電池モジュール用バックシートは、太陽電池セルと反対側の表面（最外面）が屋外に直接暴露され、屋根材と近接して配置される一方、太陽電池セル側の表面（封止材との隣接面）が各太陽電池セルの間隙や各太陽電池モジュールの間隙で太陽光に曝される。このため、太陽電池モジュール用バックシートには、耐光性、耐候性、耐熱性、耐湿性、水蒸気バリア性、気体バリア性、電気絶縁性、耐電圧性、機械的特性、耐薬品性、耐塩性、防汚性、封止材との接着性などの諸特性に優れることが求められており、それらの特性に対する要求が一層高度化している。本発明の樹脂積層体フィルムは、太陽電池モジュール用バックシートとして好適に使用することができる。

[0115] 特に、太陽電池モジュールにおいて、内部に水蒸気、酸素ガス等が侵入すると、充填剤層の剥離や変色、配線の腐食、太陽電池セルの機能低下等を招来するおそれがある。そのため、太陽電池モジュール用バックシートには、強度、耐候性、耐熱性等の基本性能に加えて、水蒸気、酸素ガス等に対するガスバリア性が要求される。ガスバリア性を確保するためにアルミニウム箔を使用する場合は、太陽電池モジュール製造時に、太陽電池セル電極部の突起物が貫通してバックシート中のアルミニウム箔に接触したりすると、太陽電池セルとアルミニウム箔が短絡して電池性能に悪影響を及ぼすという欠点があった。本発明の樹脂積層体フィルム、特に、第1層（I）と第2層（II）との間に、金属または無機酸化物の蒸着層、金属箔、金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層、及び着色剤を含有する樹脂フィルム層からなる群より選ばれる少なくとも1種のバリア層を備える本発明の樹脂積層体フィルムは、太陽電池モジュール用バックシートとして好適に使用することができる。

[0116] 加えて、太陽電池モジュール用バックシートには、上記諸特性に優れることに加えて、その太陽電池セル側の表面の外観が美麗であること、更には、

太陽電池セルの間隙を透過した入射光をバックシートにより効率的に反射することにより、反射光により太陽電池セルの電力変換効率を向上させる機能が求められる。このため、着色剤を配合することにより隠蔽性を有する太陽電池モジュール用バックシートが求められている。本発明の樹脂積層体フィルム、特に、酸化チタンまたはカーボンブラックの一方または両方などの着色剤を第1層（I）を形成する樹脂組成物に含有する本発明の樹脂積層体フィルムは、太陽電池モジュール用バックシートとして好適に使用することができる。

実施例

[0117] 以下に実施例を示して本発明を更に説明するが、本発明は実施例に限定されるものではない。なお、実施例及び比較例における「部」は質量部を意味する。

[0118] 実施例及び比較例における樹脂フィルムまたは樹脂積層体フィルムの特性の測定法は、以下のとおりである。

[0119] [伸度]

樹脂積層体フィルムの伸度は、株式会社島津製作所製のオートグラフAGS-Jを用いて、JIS K 7113に準拠して、引張破壊伸びを測定した。具体的な測定条件は、幅10mm及び長さ100mmの短冊形試験片（N=5）を用い、引張速度50mm/分、チャック間距離50mmとして、温度23±2℃、相対湿度50±5%で、長手方向（MD）及び幅方向（TD）について測定した。

[0120] [全光線透過率]

樹脂フィルムまたは樹脂積層体フィルムの全光線透過率は、日本電色工業株式会社製のヘイズメーターNDH2000を用いて、JIS K 7361-1に準拠して測定を行い、厚み20μmの樹脂積層体フィルムの測定値を基準値として求めた。N=5の算術平均値を用いた。

[0121] [樹脂フィルムの厚み]

樹脂フィルムまたは樹脂積層体フィルムの厚みは、株式会社小野測器製の

ダイヤルゲージ厚み計、DG-911を使用して測定した。

[0122] [実施例1]

(1) 第1層(I)及び第2層(II)からなる積層体の製造

(A) 第1層(I)を形成するための樹脂組成物として、PMMA樹脂〔旭化成ケミカルズ株式会社製のデルパウダー（登録商標）70HS〕50部〔樹脂成分である(A)、(B)及び(C)の合計を100質量%としたときに、50質量%。以下同様である。〕、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂（出光興産株式会社製のIRH2200）30部（同30質量%）、及び(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂〔ローム・アンド・ハース社製のパラロイド（登録商標）EXL2315。BA/MMA=84/16〕20部（同20質量%）、並びに、滑剤としてステアリン酸カルシウム（日東化成工業株式会社製）0.05部を、第一の押出機に供給し、シリンダー温度を245～250℃として熔融混練した。一方、第二の押出機に、第2層(II)を形成するための樹脂組成物として、PVDF樹脂〔株式会社クレハ製、KF#850〕を供給し、シリンダー温度230～240℃で熔融混練した。第一の押出機及び第二の押出機に接続したマルチマニホールドTダイから熔融樹脂を共押出して、表面を120℃に保った金属ドラム上に第1層(I)側を接触させて冷却し、厚み18μmの第1層(I)及び厚み2μmの第2層(II)からなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。なお、この樹脂積層体フィルムは、ヘイズ値が大きく透明性は高くなかった。

[0123] [比較例1]

第1層(I)を形成するための樹脂組成物を、(A)PMMA樹脂70部及び(B)芳香族ポリカーボネート樹脂30部に変更し、(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を配合しないことを除いて、実施例1と同様にし、厚み18μmの第1層(I)及び厚み2μmの第2層(II)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

[0124] 〔実施例 2〕

第 1 層 (I) を形成するための樹脂組成物を、(A) PMMA 樹脂を 60 部に、及び (B) 芳香族ポリカーボネート樹脂を 20 部に、それぞれ変更したことを除いて、実施例 1 と同様に、厚み 18 μm の第 1 層 (I) 及び厚み 2 μm の第 2 層 (II) である PVD F フィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0125] 〔実施例 3〕

第 1 層 (I) を形成するための樹脂組成物を、(A) PMMA 樹脂を 70 部に、及び (B) 芳香族ポリカーボネート樹脂を 10 部に、それぞれ変更したことを除いて、実施例 1 と同様に、厚み 18 μm の第 1 層 (I) 及び厚み 2 μm の第 2 層 (II) である PVD F フィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0126] 〔実施例 4〕

第 1 層 (I) を形成するための樹脂組成物を、前記の (A) PMMA 樹脂を 25 部に、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂を 55 部に、それぞれ変更したことを除いて、実施例 1 と同様に、マルチマニホルド T ダイから溶融樹脂を共押出して、第 1 層 (I) 及び第 2 層 (II) からなる押出物を得た。該押出物を冷却することなく溶融状態のまま、温度 120℃ に温度調整したキャストロールに、PVD F フィルム側を接触させて走行させ、一方、樹脂フィルム側の面を、バリア層であるシリカ蒸着 PET フィルム〔三菱樹脂株式会社製のテックバリア（登録商標）。厚み 12 μm 〕のシリカ蒸着面に対向させ、該バリア層の PET フィルム側を、温度 150℃ に温度調整したポリッシングロールに接触させて、前記の両ロール間で圧着させた。その後、室温まで冷却することによって、バリア層／第 1 層 (I) ／第 2 層 (II) の層構成を有する樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表 1 に示す。

[0127] 〔実施例 5〕

バリア層であるシリカ蒸着PETフィルム(厚み $12\mu\text{m}$)に代えて、基材層としてPETフィルム〔東レ株式会社製のルミラー(登録商標)X10S。厚み $75\mu\text{m}$ 〕を使用したことを除いて、実施例4と同様にして、基材層／第1層(I)／第2層(II)の層構成を有する樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表1に示す。

[0128]

[表1]

実施例No.	第1層(I)			第2層(II)		その他の層		樹脂積層体フィルム		
	組成(質量%)			厚み (μm)	厚み (μm)	厚み (μm)		伸度(%)		全光線透 過率(%)
	(A)	(B)	(C)					MD	TD	
実施例1	50	30	20	18	2	—		58	113	88
比較例1	70	30	0	18	2	—		33	39	79
実施例2	60	20	20	18	2	—		47	52	90
実施例3	70	10	20	18	2	—		54	21	91
実施例4	25	55	20	18	2	バリア層	12	62	105	85
実施例5	25	55	20	18	2	基材層	75	65	110	82

[0129] 表1の結果から、(A) PMMA樹脂、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂及び(C) アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第1層(I)を備える実施例1～5の樹脂積層体フィルムは、

伸度が大きいことが分かった。これに対し、(C) アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有しない樹脂組成物から形成された第1層(I)を備える比較例1の樹脂積層体フィルムは、樹脂成分((A)、(B)及び(C))における(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合が30質量%で、実施例1の樹脂組成物と同じであるにもかかわらず、形成された樹脂積層体フィルムの伸度が、実施例1より低かった。また、実施例1～5の樹脂積層体フィルムにおいては、形成された樹脂積層体フィルムの全光線透過率も改善されていることが分かった。詳細な理由は不明であるが、実施例1～5の樹脂積層体フィルムにおいては、第1層(I)を形成する樹脂組成物に(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂が配合されていることにより、(A)PMMA樹脂と(B)芳香族ポリカーボネート樹脂とが十分な相溶状態となって、分散性が向上した結果、全光線透過率が高くなったものと推察される。

[0130] [実施例6]

第1層(I)を形成するための樹脂組成物を、(A)PMMA樹脂1部〔(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100質量%としたときに、1質量%。以下同様である。〕、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂49部(同49質量%)、(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂20部(同20質量%)、及び(D)酸化チタン〔デュポン社製のタイピュア(登録商標)R-101〕30部(同30質量%)、並びに、滑剤としてステアリン酸カルシウム0.05部からなる組成物に変更した〔(D)酸化チタン及び滑剤を除いた樹脂成分((A)、(B)及び(C))に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は70質量%である。〕ことを除いて、実施例1と同様にして、厚み18 μ mの第1層(I)及び厚み2 μ mの第2層(II)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表2に示す。

[0131] [実施例7]

第1層(Ⅰ)を形成するための樹脂組成物を、(A)PMMA樹脂を29部に、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂を21部に、それぞれ変更した〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は30質量%である。〕ことを除いて、実施例6と同様にして、厚み18 μ mの第1層(Ⅰ)及び厚み2 μ mの第2層(Ⅱ)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0132] 〔比較例2〕

第1層(Ⅰ)を形成するための樹脂組成物を、(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を配合せず、(A)PMMA樹脂を49部に変更した〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は30質量%である。〕ことを除いて、実施例7と同様にして、厚み18 μ mの第1層(Ⅰ)及び厚み2 μ mの第2層(Ⅱ)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0133] 〔実施例8〕

第1層(Ⅰ)を形成するための樹脂組成物を、(A)PMMA樹脂を36部に、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂を14部に、それぞれ変更した〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は20質量%である。〕ことを除いて、実施例6と同様にして、厚み18 μ mの第1層(Ⅰ)及び厚み2 μ mの第2層(Ⅱ)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0134] 〔実施例9〕

第1層(Ⅰ)を形成するための樹脂組成物を、(A)PMMA樹脂を43部に、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂を7部に、それぞれ変更した〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は10質量%である。〕ことを除いて、実施例6と同様にして、厚み18 μ mの

第1層(Ⅰ)及び厚み2 μ mの第2層(Ⅱ)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0135] [比較例3]

第1層(Ⅰ)を形成するための樹脂組成物を、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂を配合せず、(A)PMMA樹脂を50部に変更した〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は0質量%である。〕ことを除いて、実施例6と同様にして、厚み18 μ mの第1層(Ⅰ)及び厚み2 μ mの第2層(Ⅱ)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0136] [実施例10]

第1層(Ⅰ)を形成するための樹脂組成物を、(A)PMMA樹脂を25部に、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂を30部に、(D)酸化チタンを25部に、それぞれ変更した〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は40質量%である。〕ことを除いて、実施例6と同様にして、厚み18 μ mの第1層(Ⅰ)及び厚み2 μ mの第2層(Ⅱ)であるPVDFフィルムからなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0137] [実施例11]

(1) 第1層(Ⅰ)の製造

(A)PMMA樹脂36部、(B)芳香族ポリカーボネート樹脂24部、(C)アクリルゴム含有メタクリレート樹脂20部、及び(D)酸化チタン20部、並びに、滑剤としてステアリン酸カルシウム0.05部を混合し〔前記した樹脂成分に占める(B)芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は30質量%である。〕、スクリー径40mmの押出機を用いて、シリンダー温度を245～250℃として熔融混練した。熔融物を温度230℃に設定したTダイから押し出し、表面を120℃に保った金属ドラム上にキャス

トすることにより冷却して、厚み $18\ \mu\text{m}$ の樹脂フィルムを作製した。

[0138] (2) 第2層 (11) の製造

PVDF樹脂を、一方の押出機に供給し、シリンダー温度 $230\sim 240\ ^\circ\text{C}$ で熔融混練し、別の押出機にPBTを供給してシリンダー温度 $255\sim 265\ ^\circ\text{C}$ で熔融混練し、マルチマニホールドTダイを用いて共押出し、次いで、面倍率5.3倍に二軸延伸した後、PBTのフィルムから剥離して、厚み $2\ \mu\text{m}$ のPVDFフィルムを得た。

[0139] 上記の厚み $18\ \mu\text{m}$ の樹脂フィルムである第1層 (1) と厚み $2\ \mu\text{m}$ のPVDFフィルムである第2層 (11) を、ウレタン系接着剤で接着して、樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0140] [実施例12]

第1層 (1) を形成するための樹脂組成物を、(A) PMMA樹脂31部、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂34部、(C) シリコーン・アクリル複合ゴム含有メタクリレート樹脂〔三菱レイヨン株式会社製のメタブレン（登録商標）S2006〕20部、及び、(D) 酸化チタン15部からなる組成物に変更した〔前記した樹脂成分に占める(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合は40質量%である。〕ことを除いて、実施例11と同様に、厚み $18\ \mu\text{m}$ の第1層 (1) の樹脂フィルムを作製し、第2層 (11) である厚み $2\ \mu\text{m}$ のPVDFフィルムとの樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムについて、伸度及び全光線透過率を測定した。

[0141] [実施例13]

第二の押出機に供給するPVDF樹脂の量を2倍にするとともに、該押出機中で流路を2分割して、第一及び第二の押出機に接続したマルチマニホールドTダイから、第2層 (11) / 第1層 (1) / 第2層 (11) となるように熔融樹脂を共押出したことを除いて、実施例6と同様に、厚み $2\ \mu\text{m}$ の第2層 (11)、厚み $18\ \mu\text{m}$ の第1層 (1) 及び厚み $2\ \mu\text{m}$ の第2層 (11) からなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムにつ

いて、伸度及び全光線透過率を測定した。結果を表2に示す。

[0142] [表2]

実施例No.	第1層(Ⅰ)					第2層(Ⅱ)	樹脂積層体フィルム			
	組成(質量%)				厚み (μm)		伸度(%)		全光線透 過率(%)	
	(A)	(B)	(C)	(D)			MD	TD		
実施例6	1	49	20	30	18	2	81	117	17	
実施例7	29	21	20	30	18	2	60	64	18	
比較例2	49	21	0	30	18	2	20	2	19	
実施例8	36	14	20	30	18	2	58	68	19	
実施例9	43	7	20	30	18	2	48	17	18	
比較例3	50	0	20	30	18	2	16	3	18	
実施例10	25	30	20	25	18	2	63	69	24	
実施例11	36	24	20	20	18	2	71	80	27	
実施例12	31	34	20	15	18	2	49	42	30	
実施例13	1	49	20	30	18	4	92	130	17	

[0143] 表2の結果から、(A) PMMA樹脂、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂、(C) アクリルゴム含有メタクリレート樹脂、及び(D) 酸化チタンを含有する樹脂組成物から形成した第1層(I)を備える実施例6～13の樹

脂積層体フィルムは、着色剤である（Ｄ）酸化チタンを１５～３０質量％配合しているにもかかわらず、伸度が大きいことが分かった。なお、実施例６～１３の樹脂積層体フィルムは、第１層（Ｉ）を形成する樹脂組成物が、隠蔽性を有する着色剤である（Ｄ）酸化チタンを１５～３０質量％配合しているために、全光線透過率は３０％以下である。これに対し、（Ｃ）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有しない樹脂組成物から形成された第１層（Ｉ）を備える比較例２の樹脂積層体フィルムは、第１層（Ｉ）を形成する樹脂成分（（Ａ）及び（Ｂ））における（Ｂ）芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合が３０質量％であり、実施例７の樹脂積層体フィルムの第１層（Ｉ）と樹脂成分（（Ａ）、（Ｂ）及び（Ｃ））における（Ｂ）芳香族ポリカーボネート樹脂の配合割合と同じであるにもかかわらず、形成された樹脂積層体フィルムの伸度が実施例７より低いことが分かった。詳細な理由は不明であるが、比較例２の樹脂積層体フィルムにおいては、第１層（Ｉ）を形成する樹脂組成物に、（Ｃ）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂が配合されていないため、（Ａ）ＰＭＭＡ樹脂と（Ｂ）芳香族ポリカーボネート樹脂とが、十分な相溶状態とはならず、更に、着色剤である（Ｄ）酸化チタンを配合したことの影響もあって、相互の分散性に欠けるものとなり、第２層（ＩＩ）と積層した樹脂積層体フィルムの伸度が不足したものと推察される。

[0144] また、第１層（Ｉ）において（Ｂ）芳香族ポリカーボネート樹脂を配合しなかった比較例３の樹脂積層体フィルムは、（Ｃ）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を２０質量％配合しても、形成された樹脂積層体フィルムの伸度が極めて低いことが分かった。

[0145] [実施例１４]

第２層（ＩＩ）を形成するための樹脂組成物として、ＰＶＤＦ樹脂５５部、ＰＭＭＡ樹脂〔旭化成ケミカルズ株式会社製のデルパウダー（登録商標）７０ＨＳ〕１３．５部、アクリルゴム含有メタクリレート樹脂〔ローム・アンド・ハース社製のパラロイド（登録商標）ＥＸＬ２３１５〕１．５部、酸化チタン〔デュポン社製のタイピュア（登録商標）Ｒ－１０１〕３０部、及

び滑剤としてステアリン酸カルシウム（日東化成工業株式会社製）0.5部の割合で含有する組成物を使用したことを除いて、実施例6と同様にして、厚み18 μ mの第1層（I）及び厚み2 μ mの第2層（II）からなる樹脂積層体フィルムを得た。この樹脂積層体フィルムの伸度及び全光線透過率を測定したところ、伸度は、MDが70%、TDが105%であり、全光線透過率は、14%だった。

産業上の利用可能性

[0146] 本発明は、（A）メタクリレート樹脂、（B）芳香族ポリカーボネート樹脂、及び、（C）アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第1層（I）、及び、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第2層（II）を備える樹脂積層体フィルムであって、前記第1層（I）を形成する樹脂組成物が、（A）、（B）及び（C）の合計を100質量%としたときに、（A）0.1～90質量%、（B）2～90質量%、及び（C）1～30質量%を含有することを特徴とする樹脂積層体フィルムであることによって、または、所望により、第1層（I）が、更に（D）着色剤を含有する樹脂組成物であって、（A）、（B）、（C）及び（D）の合計を100質量%としたときに、（D）1～40質量%である前記の樹脂積層体フィルムであることによって、十分な機械的特性、特に伸度特性を有する樹脂積層体フィルムを得ることができるので、その光学特性や機械的特性を活かした多くの分野に利用することができるため、産業上の利用可能性が高い。

[0147] また、本発明は、第1層（I）を形成する樹脂組成物を溶融押出して得たシート状物に、接着剤で接着する方法、または、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物を溶融押出する方法によって、第2層（II）を形成することにより、前記の樹脂積層体フィルムを容易に製造することができるので、産業上の利用可能性が高い。さらに、本発明は、前記の樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用シート、中でも太陽電池モジュール用バックシートとして好適に使用することができるので、産業上の利用可能性が高い。

請求の範囲

- [請求項1] (A) メタクリレート樹脂、(B) 芳香族ポリカーボネート樹脂、及び、(C) アクリルゴム含有メタクリレート樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第1層(I)、及び、熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から形成された第2層(II)を備える樹脂積層体フィルムであって、前記第1層(I)を形成する樹脂組成物が、(A)、(B)及び(C)の合計を100質量%としたときに、(A) 0.1～90質量%、(B) 2～90質量%、及び(C) 1～30質量%を含有することを特徴とする樹脂積層体フィルム。
- [請求項2] 前記第1層(I)を形成する樹脂組成物が、更に(D) 着色剤を含有する請求項1に記載の樹脂積層体フィルムであって、前記第1層(I)を形成する樹脂組成物が、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100質量%としたときに、(D) 1～40質量%を含有する樹脂積層体フィルム。
- [請求項3] 前記(D) 着色剤が、酸化チタンまたはカーボンブラックの一方または両方である請求項2に記載の樹脂積層体フィルム。
- [請求項4] 前記(A) メタクリレート樹脂が、ポリメチルメタクリレート樹脂である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の樹脂積層体フィルム。
- [請求項5] 前記第2層(II)を形成する樹脂組成物が、フッ化ビニリデン樹脂、フッ化ビニル樹脂及びポリエステル樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の樹脂を含有する請求項1乃至4のいずれか1項に記載の樹脂積層体フィルム。
- [請求項6] 前記第2層(II)を形成する樹脂組成物が、前記(A) メタクリレート樹脂を含有する請求項5に記載の樹脂積層体フィルム。
- [請求項7] 第2層(II)／第1層(I)／第2層(II)の3層、または、第1層(I)／第2層(II)／第1層(I)の3層を、この順に備

える請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の樹脂積層体フィルム。

[請求項8] 金属または無機酸化物の蒸着層、金属箔、金属または無機酸化物の蒸着層を備える樹脂フィルム層、着色剤を含有する樹脂フィルム層、及びバリア性樹脂フィルム層からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のバリア層、または基材層を、更に備える請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の樹脂積層体フィルム。

[請求項9] 伸度が 20% 以上である請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の樹脂積層体フィルム。

[請求項10] 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂積層体フィルムの製造方法であって、以下の i) ~ iii) :

i) 第 1 層 (I) を形成する樹脂組成物から得られたシート状物と、第 2 層 (II) を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物とを接着剤で接着する方法 ;

ii) 第 1 層 (I) を形成する樹脂組成物、または、第 2 層 (II) を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物から得られたシート状物の上に、第 2 層 (II) を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物、または、第 1 層 (I) を形成する樹脂組成物を溶融押出して積層する方法 ; または

iii) 第 1 層 (I) を形成する樹脂組成物と第 2 層 (II) を形成する熱可塑性樹脂を含有する樹脂組成物とを共押出する方法 ;

のいずれかの方法によって積層を行う前記樹脂積層体フィルムの製造方法。

[請求項11] 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用シート。

[請求項12] 請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の樹脂積層体フィルムを備える太陽電池モジュール用バックシート。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065989

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet.

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)

B32B27/30, B29C47/06, B29C47/14, B32B27/36, C08J5/18, C08K3/22, C08L33/10, C08L33/12, C08L51/04, C08L69/00, H01L31/042, B29K33/00, B29K69/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-46956 A (Bayer MaterialScience AG.), 10 March 2011 (10.03.2011), paragraphs [0088], [0093]; example 1 & US 2004/0176505 A1 paragraphs [0120], [0125]; example 1 & JP 2006-517603 A & JP 4781260 B & WO 2004/069914 A1	1-12
Y	JP 3-124764 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Takeda Chemical Industries, Ltd.), 28 May 1991 (28.05.1991), claims; page 4, upper right column, line 3; examples 1 to 9 (Family: none)	1-12

☒ 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
03 September, 2012 (03.09.12)Date of mailing of the international search report
11 September, 2012 (11.09.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065989

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-311027 A (Kuraray Co., Ltd.), 22 November 1993 (22.11.1993), claims; examples 2 to 7 (Family: none)	1-12
Y	JP 2009-246360 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims 7, 9 & WO 2009/113318 A1	1-12
Y A	JP 2008-211034 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 11 September 2008 (11.09.2008), claims (Family: none)	6 1-5, 7-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/065989

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

B32B27/30(2006.01)i, B29C47/06(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i,
B32B27/36(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i,
C08L33/10(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i, C08L51/04(2006.01)i,
C08L69/00(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, B29K33/00(2006.01)n,
B29K69/00(2006.01)n

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

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. 特別ページ参照

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B27/30, B29C47/06, B29C47/14, B32B27/36, C08J5/18, C08K3/22, C08L33/10, C08L33/12, C08L51/04, C08L69/00, H01L31/042, B29K33/00, B29K69/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-46956 A（バイエル・マテリアルサイエンス・アクチェンゲゼルシャフト）2011.03.10, 【0088】, 【0093】, 実施例 1 & US 2004/0176505 A1, 【0120】, 【0125】, example 1 & JP 2006-517603 A & JP 4781260 B & WO 2004/069914 A1	1-12
Y	JP 3-124764 A（三菱瓦斯化学株式会社, 武田薬品工業株式会社） 1991.05.28, 特許請求の範囲, 第 4 頁右上欄第 3 行, 実施例 1-9 (ファミリーなし)	1-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 3 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 9 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

横田 晃一

4 S

4 5 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 5-311027 A (株式会社クラレ) 1993. 11. 22, 特許請求の範囲, 実施例 2-7 (ファミリーなし)	1-12
Y	JP 2009-246360 A (株式会社日本触媒) 2009. 10. 22, 請求項 7, 9 & WO 2009/113318 A1	1-12
Y A	JP 2008-211034 A (東洋アルミニウム株式会社) 2008. 09. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	6 1-5, 7-12

発明の属する分野の分類

B32B27/30(2006.01)i, B29C47/06(2006.01)i, B29C47/14(2006.01)i, B32B27/36(2006.01)i,
C08J5/18(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L33/10(2006.01)i, C08L33/12(2006.01)i,
C08L51/04(2006.01)i, C08L69/00(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i, B29K33/00(2006.01)n,
B29K69/00(2006.01)n