

(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2013-537494

(P2013-537494A)

(43) 公表日 平成25年10月3日(2013.10.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 27/32 (2006.01)	B 3 2 B 27/32 C	4 F 1 0 0
H 0 1 L 31/042 (2006.01)	H 0 1 L 31/04 R	5 F 1 5 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2013-523224 (P2013-523224) (86) (22) 出願日 平成23年7月29日 (2011.7.29) (85) 翻訳文提出日 平成25年1月30日 (2013.1.30) (86) 国際出願番号 PCT/US2011/045859 (87) 国際公開番号 W02012/016123 (87) 国際公開日 平成24年2月2日 (2012.2.2) (31) 優先権主張番号 61/369,628 (32) 優先日 平成22年7月30日 (2010.7.30) (33) 優先権主張国 米国 (US)	(71) 出願人 390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 100 7 (74) 代理人 100092093 弁理士 辻居 幸一 (74) 代理人 100082005 弁理士 熊倉 禎男 (74) 代理人 100084663 弁理士 箱田 篤
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素化コポリマー樹脂層および封止層を備える多層フィルム

(57) 【要約】

多層フィルムは、フッ素化コポリマー樹脂フィルムから本質的に構成される層と、2種のエチレンコポリマーのブレンドから本質的に構成される層とを備える。第1のエチレンコポリマーは、エチレンと、任意選択的に式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ を有する第1のオレフィンと、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ を有する第2のオレフィンとの共重合された単位を含む。第2のエチレンコポリマーは、エチレンと、任意選択的に式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ を有する第1のオレフィンと、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^4)\text{D}$ を有する第3のオレフィンとの共重合された単位から本質的に構成される。 R^1 、 R^3 および R^4 は水素またはアルキル基を表し； R^2 はアルキル基を表し；ならびに、D はエポキシ基を含有する部分を表す。多層フィルムは、光起電力モジュール用の一体型表面シートまたは裏面シートとして有用である。多層フィルムおよび光起電力モジュールを製造する方法もまた包含される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A．フッ素化コポリマー樹脂組成物を含む第 1 のフィルム層であって、i) 前記フッ素化コポリマーが、テトラフルオロエチレンの共重合された単位と、エチレン、過フッ素化モノマーおよびこれらの組み合わせからなる群から選択されるモノマーの共重合された単位とを含み、ならびに、ii) 少なくとも 1 つの表面が表面処理により改質されている前記第 1 のフィルム層と、

B．ブレンド組成物から本質的に構成される第 2 のフィルム層であって、前記ブレンド組成物はエチレンコポリマー 1 およびエチレンコポリマー 2 から本質的に構成され；前記エチレンコポリマー 1 が、エチレンの共重合された単位と、任意選択的に、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ を有する第 1 のオレフィンの共重合された単位と、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ を有する第 2 のオレフィンの共重合された単位とから本質的に構成されていると共に、

前記エチレンコポリマー 2 が、エチレンの共重合された単位と、任意選択的に、前記第 1 のオレフィンの共重合された単位と、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{D}$ を有する第 3 のオレフィンの共重合された単位から本質的に構成されている第 2 のフィルム層と

(式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表し； R^2 はアルキル基を表し； R^3 は水素またはアルキル基を表し；ならびに、D は、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{O} - \text{R}^4$ および $-\text{R}^4$ からなる群から選択される部分を表し、ここで、 R^4 はエポキシ基を含む部分を表すと共に R^5 はアルキレン基を表す)

を備える透明多層フィルムであって、

前記第 2 のフィルム層の表面は前記第 1 のフィルム層の前記改質された表面に接着されており、ならびに、前記多層フィルム積層体は、i) 前記多層フィルム積層体を 85 および 85 % 相対湿度の条件に 1000 時間露出させた後の計測で、前記第 1 のフィルム層と前記第 2 のフィルム層との間で 5 lbf/in 超の平均剥離強度を有していることにより特徴付けられる透明多層フィルム。

【請求項 2】

前記ブレンド組成物の架橋生成物を含む、請求項 1 に記載の透明多層フィルム。

【請求項 3】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ がブチルアクリレートであると共に、D が $-\text{CO}_2\text{H}$ である、請求項 1 に記載の透明多層フィルム。

【請求項 4】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ がブチルアクリレートであると共に、D が、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{O} - \text{R}^4$ および $-\text{R}^4$ からなる群から選択される、請求項 1 に記載の透明多層フィルム。

【請求項 5】

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{D}$ がグリシジルメタクリレートである、請求項 1 に記載の透明多層フィルム。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の透明多層フィルムの製造方法であって：

A．前記第 1 のフィルム層を提供するステップ；

B．前記第 2 のフィルム層を提供するステップ；

C．前記第 2 のフィルム層の表面を前記第 1 のフィルム層の改質された表面と接触させるステップ；ならびに

D．加熱および任意選択的に加圧または減圧により第 1 のフィルム層を第 2 のフィルム層に接着するステップ

を含む方法。

【請求項 7】

前記第 1 のフィルム層の前記少なくとも 1 つの表面がアミノシランで改質されている、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

光起電力モジュールを製造する方法であって、

A．太陽電池層を提供するステップと、

B．前記太陽電池層よりも面積の大きい請求項 1 に記載の多層フィルム積層体を提供するステップと、

C．

1．前記多層フィルム積層体の前記第 2 の層の表面が前記太陽電池層に接触し；

2．前記多層フィルム積層体の前記第 2 の層の一部が前記太陽電池層の周縁を超えて延在し；および

3．前記太陽電池層の周縁を超えて延在する前記多層フィルム積層体の前記第 2 の層の前記一部分が封止層である他の層に接触する

ように前記太陽電池層を前記多層フィルム積層体と重畳するステップと、

D．加熱および任意選択的に加圧または減圧により前記多層フィルム積層体の前記第 2 の層を前記封止層に接着して光起電力モジュールを提供するステップとを含む方法。

【請求項 9】

前記封止層が、エチレン酸コポリマー、エチレン酸コポリマーのアイオノマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリ（ビニルアセタール）、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリオレフィンブロックコポリマーエラストマー、
- オレフィンと、
- エチレン性不飽和カルボン酸エステルとのコポリマー、シリコンエラストマー、エポキシ樹脂およびこれらの 2 種以上の組み合わせからなる群から選択される高分子材料を含む、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 2 の層の表面の一部分に接触する表面とは反対の前記封止層の表面に追加の層が接着される、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 11】

前記光起電力モジュールが、前記光起電力モジュールを 85 および 85 % 相対湿度の条件に 1000 時間露出させた後の計測で、前記第 1 のフィルム層と前記第 2 のフィルム層との間で、10 lbf / in 超の平均剥離強度を有していることにより特徴付けられる、請求項 8 に記載の方法。

【請求項 12】

前記第 2 のフィルム層と接触している前記第 1 のフィルム層の表面がアミノシランで改質されている、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 に記載の透明多層フィルムを備える光起電力モジュール。

【請求項 14】

前記ブレンド組成物が少なくとも部分的に架橋されている、請求項 13 に記載の光起電力モジュール。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

関連出願の相互参照

本出願は、本明細書において参照によりその全体が援用される、2010 年 7 月 30 日に出願の米国仮特許出願第 61 / 369,628 号明細書に対する米国特許法第 119 条に基づく優先権を主張する。

【0002】

本発明は、フッ素化コポリマー樹脂を含む層およびエチレンコポリマーの層を備える多層フィルム構造、ならびに、この構造の製造方法に関する。本発明は、多層フィルムを備える光起電力モジュールの製造方法にさらに関する。

【背景技術】

【 0 0 0 3 】

本記載においては、本発明が属する技術分野における状況をより完全に説明するために、数々の特許および文献が言及されている。これらの特許および文献の各々の開示のすべては、本明細書において参照により援用されている。

【 0 0 0 4 】

光起電力（P V）モジュール（ソーラーモジュールとしても知られている）は太陽光から電気エネルギーをもたらすために用いられており、従来の発電方法に対するより環境調和型の代替法を提示している。このようなモジュールは、光を吸収すると共に光を電気エネルギーに変換することが可能である多様な半導体セルシステムに基づいている。これらのシステムは、典型的には、用いられる光吸収材料、すなわち、バルクまたはウェハ型モジュールおよび薄膜モジュールに応じて2つのタイプに分類される。典型的には、独立したセルがアレイ中で電氣的に接続されてモジュールを形成しており、単一の装置においてモジュールのアレイが一緒に接続されて所望の電気出力がもたらされることが可能である。

10

【 0 0 0 5 】

各セル中の光吸収半導体材料、および、セルによって生成された電気エネルギーの伝達に用いられる電気部品が環境から適切に保護されていれば、光起電力モジュールは、性能の顕著な劣化を伴わずに25、30およびさらには40年以上の使用に耐えることが可能である。典型的な光起電力モジュール構造においては、太陽電池層が2つの封止層の間に位置され、これらの層がさらに表面シート層と裏面シート層との間に位置されており、これにより、耐候性、UV耐性、防湿特性、低い誘電率および高い破壊電圧が達成されている。

20

【 0 0 0 6 】

フッ素化ポリマーフィルムは、優れた強度、耐候性、UV耐性、防湿特性、低い誘電率および高い破壊電圧のために光起電力モジュールにおける重要な部品として認識されており、ウェハ型モジュールおよび薄膜モジュールの両方において有用であることが可能である。より一般的なガラス層の代わりに、例えば、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー（E T F E）フィルムなどのフッ素化ポリマーフィルムが、光起電力モジュール用の表面シートとして用いられてもよい。フッ素化ポリマーフィルムの表面シートとしての使用に係る課題は、バリア特性と透明度との所望の組み合わせの提供、ならびに、隣接する封止層への良好な接着の提供を含む。例えば、透明度がより高ければ太陽光を電気に変換する際のソーラーモジュールの効率が向上されるが、より高い透明度を達成するためには、典型的には、より薄いフッ素化ポリマーフィルムを使用する必要がある、これは強度、耐候性、UV耐性および防湿特性を低減させてしまう。しかも、より薄いフィルムによる低いバリア特性は封止層のより急速な劣化をもたらしてしまう可能性があり、モジュールの全体的な性能がさらに損なわれてしまう。E T F Eフィルムは、エチレン酢酸ビニルコポリマー（E V A）に対するE T F Eの優れた接着性により、光起電力（P V）モジュール表面シートの製造に最も広範に用いられるフッ素化ポリマー材料となっている。

30

【 0 0 0 7 】

E V Aコポリマーは、その低い価格、高い清澄性、低い弾性率、低い初期粘度、平衡含水レベルおよび良好な耐熱性により、封止層に最も一般的に用いられている材料である。加えて、E V Aコポリマーは、太陽電池部品の周囲に容易に流れてシールを実現する低い溶融温度により特徴付けられていることによって好ましい封止材料とされている。しかしながら、E V Aコポリマーの低溶融温度特性のために、一般に、得られる光電池が好適な熱安定性を有するようその後にポリマーの架橋が必要とされる。

40

【 0 0 0 8 】

しかも、封止材としての架橋性E V Aの使用に問題がないわけでもない。例えば、E V Aからの酢酸の遊離によってE V A封止材が腐食および黄化してしまう可能性がある。また、E V A封止材には度々、架橋反応の一部として過酸化物が取り込まれているため、E V A封止材の保管寿命が短くなり、また、過酸化物の分解によって酸素が発生して泡が形

50

成される原因となり得る。最後に、EVAシートは、早発的に架橋されること、すなわち、太陽電池モジュールを形成するための積層前に架橋されることを防止するために、きわめて低い押出し成形温度で形成される必要がある。

【0009】

従って、架橋を伴わずにより高い熱寸法安定性を示す代替的な材料が、封止層における使用のために関心を集めている。

【0010】

過去において、封止材料は、アミノシランを含むシランカップリング剤と化合されてフッ素化ポリマー層に対する接着性が向上されている。(例えば米国特許第6,963,120号明細書および同6,762,508号明細書；米国特許出願第2009/0183773号明細書、同2009/0120489号明細書、同2009/0255571号明細書、同2008/0169023号明細書、同2008/0023063号明細書、同2008/0023064号明細書および同2007/0267059号明細書；米国仮特許出願第61/230,238号明細書；欧州特許出願第1065731号明細書；仏国特許第2539419号明細書および特願2000/186114号公報、特願2001/144313号公報、特願2004/031445号公報、特願2004/058583号公報、特願2006/032308号公報および特願2006/1690867号公報を参照のこと。)米国特許第6,753,087号明細書には、基材に結合されたフッ素化ポリマーを含む多層構造が記載されている。この構造は、アミノ置換オルガノシランを含む結合組成物を加熱して結合を形成することにより製造される。米国特許出願公開第2008/0023063号明細書、同2008/0023064号明細書、同2008/0264471号明細書および同2008/0264481号明細書には、太陽電池積層体層のいずれかの表面の一方または両方がアミン官能基を取り込むシランで処理されてもよい太陽電池が記載されている。2010年6月7日に出願の米国特許出願第12/795,052号明細書、「Method for Preparing Transparent Multilayer Film Structures Having a Perfluorinated Copolymer Resin Layer」、および、2010年6月7日に出願の米国特許出願第12/795,076、「Method for Preparing Multilayer Structures Containing a Perfluorinated Copolymer Resin Layer」には、PVモジュール部品として有用なフッ素化ポリマーフィルムに接着されるエチレンコポリマーフィルム用の表面処理剤または添加剤としてのアミノシランの使用が記載されている。

【0011】

米国特許第7,638,186号明細書および欧州特許出願公開第577985号明細書には、通例FEPと称される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の、光起電力モジュールにおける裏面シート層としての使用が記載されている。国際公開第2004/019421号パンフレットには、光起電力モジュールにおける表面シート層としてのFEPの使用が記載されている。

【0012】

フッ素化ポリマーフィルムが組み込まれる光起電力モジュールにおいて用いられる代替的な封止材料の必要性が存在している。このような材料は、望ましくは、特に悪条件下でのフッ素化ポリマー層に対する良好な接着と高い光透過率との組み合わせを示し、これにより、向上した光起電力モジュールの開発が可能となるであろう。

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明は：

A. フッ素化コポリマー樹脂組成物を含む第1のフィルム層であって、i) フッ素化コポリマーが、テトラフルオロエチレンの共重合された単位と、エチレン、過フッ素化コモ

10

20

30

40

50

ノマーおよびこれらの組み合わせからなる群から選択されるコモノマーの共重合された単位とを含み、ならびに、 i) 少なくとも1つの表面が表面処理により改質されている第1のフィルム層と、

B. ブレンド組成物から本質的に構成される第2のフィルム層であって、前記ブレンド組成物はエチレンコポリマー1およびエチレンコポリマー2から本質的に構成され；前記エチレンコポリマー1が、エチレンの共重合された単位と、任意選択的に、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ を有する第1のオレフィンの共重合された単位と、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ を有する第2のオレフィンの共重合された単位とから本質的に構成されていると共に、

前記エチレンコポリマー2が、エチレンの共重合された単位と、任意選択的に、第1のオレフィンの共重合された単位と、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{D}$ を有する第3のオレフィンの共重合された単位とから本質的に構成されている第2のフィルム層と

(式中、 R^1 は水素またはアルキル基を表し； R^2 はアルキル基を表し； R^3 は水素またはアルキル基を表し；ならびに、 D は、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{O} - \text{R}^4$ および $-\text{R}^4$ からなる群から選択される部分(moiety)を表し、ここで、 R^4 はエポキシ基を含む部分を表すと共に R^5 はアルキレン基を表す)を備える透明多層フィルムであって、

第2のフィルム層の表面は第1のフィルム層の改質された表面に接着されており、ならびに、多層フィルム積層体は、 i) 多層フィルム積層体を85 および85%相対湿度の条件に1000時間露出させた後の計測で、第1のフィルム層と第2のフィルム層との間で51bf/in超の平均剥離強度を有していることにより特徴付けられる透明多層フィルムを備える透明多層フィルム積層体を提供する。

【0014】

透明多層フィルムは、光起電力モジュールにおいて一体型表面シートまたは裏面シートとして用いられ得る。従って、本明細書においては、多層フィルムを備えているか多層フィルムから製造される光起電力モジュール、ならびに、多層フィルムおよび光起電力モジュールを製造する方法もさらに提供されている。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本明細書においては、以下の定義が本開示をさらに定義し、説明するために用いられている。これらの定義は、特定の事例において限定されていない限りにおいては、本明細書全体を通して用いられている用語に適用される。

【0016】

そうでないと定義されていない限りにおいて、本明細書において用いられているすべての技術用語および科学用語は、本発明が属する技術分野における当業者によって通例理解されるものと同一の意味を有する。抵触する場合には、定義を含む本明細書が優先されることとなる。

【0017】

本明細書において用いられるところ、「を含む(comprises)」、「を含んでいる(comprising)」、「を含む(includes)」、「を含んでいる(including)」、「を含有している(containing)」、「~により特徴付けられる」、「を有する(has)」、「を有している(having)」といった用語、または、これらの他の変形のいずれかは、非排他的な包含をカバーしよう意図されている。例えば、要素の列挙を含むプロセス、方法、物品または装置は必ずしもこれらの要素にのみ限定されず、明確に列挙されていないか、このようなプロセス、方法、物品または装置に固有である他の要素を包含してもよい。

【0018】

「~から構成される」という移行句は、特許請求の範囲において特定されていない要素、ステップまたは処方成分を排除し、通常付随する不純物を除いて、言及されているもの以外の物質の特許請求の範囲への包含を排除する。「~から構成される」という句が、前

10

20

30

40

50

文の直後ではなく請求項の本文の一文節中にある場合、これは、その文節中に規定されている要素のみを限定し、全体として、他の要素が特許請求の範囲から除外されることはない。

【 0 0 1 9 】

「～から本質的に構成される」という移行句は、特許請求の範囲の範囲を、特定されている材料またはステップおよび特許請求されている発明の基本的かつ新規な特徴に大きく影響しないものに限定する。「～から本質的に構成される」と記載される特許請求の範囲は、「～から構成される」の形式で記載されたクロズドクレームな特許請求の範囲と、「を含んでいる (c o m p r i s i n g) 」の形式で起草された完全なオープンクレームとの中間とされる。本明細書において定義されている任意の添加剤であって、適切なレベルでの添加剤と、微量の不純物とは、「～から本質的に構成される」という用語によっては組成物から排除されない。

10

【 0 0 2 0 】

組成物、プロセス、構造、または、組成物、プロセスあるいは構造の一部が、「を含んでいる (c o m p r i s i n g) 」などのオープンエンド形式の用語を用いて本明細書に記載されている場合、別段の定めがある場合を除き、この記載は、組成物、プロセス、構造、または、組成物、プロセスあるいは構造の一部の要素「から本質的に構成される」または「から構成される」実施形態をも包含する。

【 0 0 2 1 】

「実質的に含まない」という用語は、組成物および成分に関して本明細書において用いられるところ、外因的な量以下の成分を含む組成物を指す。換言すると、組成物には、成分は加えられておらず、組成物が生成される原料中に通常存在する量でのみ含まれている。いくつかの市販されている物質において、外因的な成分のレベルは、市販されている物質の重量を基準として、2 . 5 % 未満、1 . 0 %、0 . 5 % 未満または0 . 1 重量 % 未満である。

20

【 0 0 2 2 】

「a」および「an」という冠詞は、本明細書に記載の組成物、プロセスまたは構造の種々の要素および成分に関連して採用され得る。これは、単に簡便性のためであり、かつ、組成物、プロセスまたは構造の一般的な意味を与えるためである。このような記載は、「1つまたは少なくとも1つ」の要素または成分を含む。しかも、本明細書において用いられるところ、単数形の冠詞は、特定の文脈から複数形が排除されることが明らかでない限りにおいては、複数の要素または成分の記載をも含む。

30

【 0 0 2 3 】

さらに、明らかに別段の定めがある場合を除き、「または」は、包括的なまたはを指し、排他的なまたはを指さない。例えば、条件AまたはBは、以下のいずれか一つにより満たされる：Aが真であり（または存在し）およびBが偽である（または不在である）、Aが偽であり（または不在であり）およびBが真である（または存在する）、ならびに、AおよびBの両方が真である（または存在する）。排他的な「または」は、本明細書においては、例えば「AまたはBのいずれか」および「AまたはBの一方」などの用語によって示される。

40

【 0 0 2 4 】

「約」という用語は、量、サイズ、配合物、パラメータならびに他の量および特徴が正確ではなく、また、正確である必要性がなく、許容範囲、換算因数、端数処理、計測誤差等、および、当業者に公知である他の要因を反映して所望されるとおり、概略であるか、および/または、より大きいもしくはより小さくても良いことを意味する。普通、量、サイズ、配合物、パラメータまたは他の量もしくは特徴は、明記されているかどうかに関わらず、「約」または「概略」である。

【 0 0 2 5 】

加えて、本明細書において規定されている範囲は、明確に別段の定めがある場合を除き、端点を含む。さらに、量、濃度または他の値もしくはパラメータが、範囲、1つ以上の

50

好ましい範囲、または、好ましい上方値および好ましい下方値の列挙として示されている場合、これは、範囲上限または好ましい上方値のいずれかと、範囲下限または好ましい下方値のいずれかとの任意の対により形成されるすべての範囲を、このような対が個別に開示されているかどうかに関わらず、特定の範囲を開示すると理解されるべきである。本発明の範囲が範囲を定義する際に言及される特定の値に限定されることはない。

【0026】

物質、方法または装置が、「当業者に公知である」、「従来の」、または、同義の語句もしくは句といった用語を伴って本明細書に記載されている場合、これらの用語は、本出願の出願時において従来のものである物質、方法および装置がこの記載によって包含されることを示す。また、現時点においては従来のものではないが、同様の目的について好適

10

【0027】

別段の定めがある場合を除き、すべての割合、部、比率、および、同様の量は重量基準で定義されている。

【0028】

本明細書において用いられるところ、「コポリマー」という用語は、2種以上のモノマーの共重合によりもたらされる共重合された単位を含むポリマーを指す。この点において、コポリマーは、例えば「エチレンおよび18重量%のアクリル酸を含むコポリマー」または同様の記載といった、その構成モノマーもしくはその構成モノマーの量に関連して本明細書に記載され得る。このような記載は、共重合された単位としてモノマーを参照していない点で；例えばInternational Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 命名法といったコポリマーに関する従来の命名法を含んでいない点で；プロダクトバイプロセス用語法を用いていない点で；または、他の理由により略式的であるとみなされ得る。本明細書において用いられるところ、しかしながら、その構成モノマーまたはその構成モノマーの量に関連したコポリマーの記載とは、コポリマーが、特定のモノマーの共重合された単位（特定されている場合には特定の量で）を含有していることを意味する。当然の結果として、限定的な場合において明記されていない限りにおいて、コポリマーは所与のモノマーを所与の量で含有する反応混合物による生成物ではないこととなる。「コポリマー」という用語は、2種の異なるモノマーの共重合された単位から本質的に構成されるポリマー（ジポリマー）、または、3種以上の異なるモノマーから本質的に構成されるポリマー（3種の異なるモノマーから本質的に構成されるターポリマー、4種の異なるモノマーから本質的に構成されるテトラポリマー等）を指し得る。

20

30

【0029】

「エポキシ基」、「エチレンオキシド基」および「オキシラン環」という用語は同義であって、本明細書においては、酸素原子が両方の炭素に結合していると共にこれらの炭素が相互に結合している式 - C R O C R₂ を有する置換または非置換の基を称するために区別なく用いられている。R基が水素原子である場合、エチレンオキシド基は無置換である。エチレンオキシド基は、水素および他の原子または基から独立して選択される基の1つ以上で置換されていてもよい。換言すると、1個、2個または3個のR基が水素原子以外であってもよい。

40

【0030】

本明細書において用いられるところ、「アルキル基」という用語は、単独で、または、例えば「アルコキシ基」などの複合形態で、1個の置換基を有する1～8個の炭素原子を有すると共に、分岐または未分岐であり得る飽和炭化水素基を指す。「アルキレン」という用語は、メチレン、エチレンまたはプロピレンなどの2個の置換基を有する飽和炭化水素を指す。

【0031】

本出願において、「シート」、「層」および「フィルム」という用語は、広義において

50

同義的に用いられている。「表面シート」は、光源に対向する光起電力モジュール側の最も外側の層として位置するシート、層またはフィルムである。それは入射層とも記載され得る。その位置のために、表面シートは、所望される頻度の入射光に対して高い透明度を有していることが一般に所望される。表面シートはまた、光起電力モジュールの部品を劣化させ、および／または、電氣的効率を低減させる可能性がある起電力モジュールへの水分の進入を防止するために高い防湿特性を有していることが所望される。「裏面シート」は、光起電力モジュールの光源の反対側に対向する側のシート、層またはフィルムであって、度々、不透明である。いくつかの事例においては、デバイスの両側から受光することが望ましい場合があり（例えば、両面デバイス）、この場合、モジュールはデバイスの両側に透明な層を有していればよい。

10

【0032】

「封止」層は、脆弱な電圧を発生させる太陽電池層を内包して太陽電池層を損傷から保護すると共に光起電力モジュール中に配置させるために用いられる。通常、太陽電池層と入射層、または太陽電池層とバックング層との間に位置される。これらの封止層のために好適なポリマー材料は、典型的には、高い透明度、高い耐衝撃性、高い耐圧入性、高い耐水性、良好な紫外光（UV）耐性、良好な長期にわたる熱安定性、表面シート、裏面シート、他の剛性高分子シートおよびセル表面に対する適切な接着強度、ならびに、良好な長期にわたる耐候性などの特徴を組み合わせる。

【0033】

「複合表面シート」は、入射層および封止層が組み合わされたシート、層またはフィルムである。「複合裏面シート」は、バックング層および封止層が組み合わされたシート、層またはフィルムである。

20

【0034】

「積層体」は、任意選択的に加熱、減圧または加圧を行うことによって、2つ以上の材料層を一体にユニット化することにより構造化されることが可能である構造である。

【0035】

本明細書において用いられるところ、「透明度」および「透明」という用語は、空気中を透過する光に比した、材料を通過もしくは透過することが可能である光の量を指す。本明細書において用いられるところ、「透光レベル」は、空気中を透過した光に比した材料を透過した光の割合である。

30

【0036】

最後に、「太陽電池」という用語は、本明細書において用いられるところ、光を電気エネルギーに変換することが可能であるすべての物品を含む。本発明において有用な太陽電池としては、これらに限定されないが、ウェハ型太陽電池（例えば、c-Siまたはmc-Si系太陽電池）、薄膜型太陽電池（例えば、a-Si、 μ c-Si、CdTeまたはCIGS系太陽電池）および有機系太陽電池が挙げられる。

【0037】

表面シート構造の高い光透過性が、太陽電池層に達する太陽光線入射量を高めるために所望される。これは、太陽電池による電気エネルギーへの転換に、さらなる太陽エネルギーを利用可能とすることにより、光起電力モジュールの効率の向上を可能とする。

40

【0038】

多層表面シートの層間が良好に接着されていることにより、最適な光透過の保証が補助される。過去においては、オルガノシランカップリング剤が、封止材料として用いられる組成物と、光起電力モジュールの入射層において用いられる種々の材料との間の接着を向上させるために用いられている。例えば、光起電力モジュール封止層において用いられるエチレン/酢酸ビニル（EVA）コポリマー組成物は、一般に、他の材料への結合を促進させるために、 γ -メタクリルオキシプロピルトリメトキシシランなどのオルガノシランカップリング剤を含んでいる。「Adhesion Strength Study of EVA Encapsulants on Glass Substrates」F. J. Pern and S. H. Glick, NCPVおよびSolar Progra

50

m Review Meeting 2003 NREL / CD - 520 - 33586 ,
Page 942を参照のこと。

【0039】

ここで、本明細書に記載の一定のエチレンコポリマーブレンドは、他の高分子材料を含む同様の組成物と比して顕著に高い接着性をフッ素化コポリマー樹脂フィルムに対して示す組成物をもたらすことが見出された。高い接着性は、ブレンドをシランカップリング剤による変性を必要とせず実現される。顕著に高い接着性は、以下の試験法に記載されているとおり高湿高温（85 / 85 % 相対湿度）に1000時間以上露出した後に観察される。

【0040】

加えて、エチレンコポリマーブレンドは、これまで光起電力モジュールにおいて用いられていたEVA組成物よりも融点が高いという利点を有する。

【0041】

さらに、本明細書に記載のエチレンコポリマーブレンドは、著しく良好な接着特性を有する透明な積層体の製造に用いられることが可能であることが見出されている。この積層体は、エチレンコポリマーブレンドから本質的に構成される第2のフィルム層に直接的に接着されたフッ素化コポリマー樹脂から本質的に構成されるフィルム層を備えている。フッ素化コポリマー樹脂フィルムと接着されたエチレンコポリマーブレンドフィルムとの積層体は、エチレンコポリマーブレンドフィルム層を含まない同様の積層体と比して実質的に高い層間接着特性を有する。本明細書に記載の組成物は、高い接着性と優れた透明度との固有の組み合わせを有する耐候性の多層フィルム積層体を提供し、これは、光起電力モジュールにおける使用に特に好適である。本明細書において用いられるところ、「耐候性の多層フィルム」という用語は、以下に記載の試験法に記載されているとおり、高湿高温（85 / 85 % 相対湿度）に1000時間露出した後に層間の剥離強度が5 lbf / in 超であるよう個々の層が相互に良好に接着しているフィルムを指す。

【0042】

本発明の多層フィルム積層体の第1の層は、フッ素化コポリマー樹脂を含む。第1の層の好適なフッ素化コポリマー樹脂成分はテトラフルオロエチレン（TFE）コポリマーである。すなわち、ポリマー成分は、テトラフルオロエチレンの共重合された単位および追加の共重合されたモノマーを含有するであろう。これらのフッ素化ポリマーは、優れた防湿特性および透明度を有する透明フィルムの形成に用いられる。

【0043】

多層積層体の基本的で新規な特徴としては、本明細書により以下に完全に記載されている、透明度および層間接着性が挙げられる。加えて、非フッ素化モノマーが共重合された単位として存在している場合、このようなモノマーの量は、コポリマーが所望のフッ素化ポリマー特性、すなわち、耐候性、耐溶剤性およびバリア特性を保持するよう制限されているべきである。特定の実施形態において、フッ素化コポリマー樹脂は、フルオロオレフィンとフッ素化ビニルエーテルとのコポリマーである。フッ素および炭素以外の原子が、コポリマー末端基、すなわち、ポリマー鎖の末端封止基に存在していてもよい。

【0044】

本明細書において用いられる過フッ素化ポリマーを含むフッ素化ポリマーは、溶融成形可能であるもの、すなわち、押出し成形などの溶融加工により成形されて、有用であるために十分な強度を有する製品をもたらすことが可能である程度に溶融状態において十分に流動性であるものである。フッ素化ポリマーのメルトフローレート（MFR）は、樹脂について標準的な温度および負荷でのASTM D 1238に準拠した計測で、好ましくは少なくとも約5 g / 10分間、より好ましくは少なくとも約10 g / 10分間、さらにより好ましくは少なくとも約15 g / 10分間、さらにより好ましくは少なくとも約20 g / 10分間、および、最も好ましくは少なくとも約26 g / 10分間である（例えばASTM D 2116 - 91aおよびASTM D 3307 - 93を参照のこと）。

【0045】

注目すべきフッ素化ポリマーは、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー（E T F E）を含む。市販されているE T F Eコポリマーは、典型的には、少量の追加のターモノマーの組み込みにより変性されたエチレン・テトラフルオロエチレンコポリマーである。変性E T F Eは、約35～約65モルパーセントのエチレンと、約35～約65モルパーセントのテトラフルオロエチレンと、テロゲン活性を有せず、コポリマーに少なくとも2個の炭素原子を含有する側鎖（ここで側鎖は元素間に単結合のみを有しているか、または、芳香族環を含んでいる）を組み込む少量の共重合性ビニルモノマーとを含む。この文脈において、「少量」という用語は、E T F Eコポリマーにおける共重合された残渣のモル総数を基準として、約5モルパーセント以下を指す。好ましくは、コポリマー中のエチレン対T F Eの比は、約40：60～60：40または約50：50である。少量のターモノマーが組み込まれることにより、未変性コポリマーを超える顕著に向上した引張強度、剛性、曲げ寿命、衝撃強度、耐摩耗性および切断抵抗がもたらされる。

10

【0046】

このような変性E T F Eコポリマーは米国特許第3,624,250号明細書において教示されており、コポリマーおよび生成されるコポリマーの試験法に係る仕様はA S T M法D 3 1 5 9に見出される。

【0047】

注目すべきは、パーフルオロブチルエチレン（3,3,4,4,5,5,6,6,6-ノナフルオロヘキサ-1-エンまたはP F B E）がターモノマーとして組み込まれているE T F Eコポリマーであって、70～85重量%のT F E、15～20重量%のエチレンおよび2～5重量%のP F B Eを含有するコポリマーを含むE T F Eコポリマーである。このようなコポリマーの例は、76.5～80.1重量%のT F E、17.8～19.6重量%のエチレンおよび2.1～3.9重量%のP F B Eを含有するものである。

20

【0048】

好適なE T F Eコポリマーは、K i r k - O t h m e r E n c y c l o p e d i a o f C h e m i c a l T e c h n o l o g y (5 t h e d i t i o n) , 2 0 0 6 , v o l u m e 1 8 , p a g e s 3 1 6 - 3 2 9にも記載されている。

【0049】

より高い透明度および/またはより良好なバリア特性を示すE T F Eフィルムに対する代替が、剛性ガラスの使用が不適である可撓性太陽電池モジュールにおける使用に対して特に望ましい。このような代替の一つは、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（F E P）などの過フッ素化コポリマー樹脂製のフィルムである。しかしながら、F E Pなどの過フッ素化コポリマーの一般的な封止材料に対する接着性は、E T F Eのこのような材料に対する接着性よりも顕著に劣っている可能性がある。それにもかかわらず、本明細書に記載のエチレンエステルターポリマーは、オルガノシランにより変性されていなくてもF E Pに対して優れた接着性をもたらす。

30

【0050】

積層体および本明細書に記載の方法において用いられるフッ素化ポリマーとしては、過フッ素化ポリマーが挙げられる。「過」という接頭辞により、過フッ素化ポリマーにおけるポリマー鎖を形成する炭素原子に結合する一価の原子はすべてフッ素原子であることが示されている。

40

【0051】

非フッ素化モノマーがコモノマーとして用いられる場合、共重合される量は、コポリマーが過フッ素化ポリマーの所望の特性、すなわち、耐候性、耐溶剤性、バリア特性等を保持するよう制限されるべきである。一実施形態において、フッ素化コモノマーとしては、フルオロオレフィンおよびフッ素化ビニルエーテルが挙げられる。他の原子が、ポリマー末端基、すなわち、ポリマー鎖の末端封止基に存在していてもよい。

【0052】

好適な過フッ素化ポリマーの例としては、テトラフルオロエチレン（T F E）と、ヘキサフルオロプロピレン（H F P）などの3～8個の炭素原子を有するパーフルオロオレフ

50

イン、または、直鎖または分岐鎖アルキル基が1～5個の炭素原子を含有するパーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）を含む1種以上の過フッ素化重合性モノマーとのコポリマーが挙げられる。好ましいPAVEモノマーは、それぞれ、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）（PMVE）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）（PEVE）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）（PPVE）およびパーフルオロ（ブチルビニルエーテル）（PBVE）として公知である、アルキル基が1、2、3または4個の炭素原子を含有するものである。コポリマーは、製造業者により時にMFAと称される、TFE/パーフルオロ（メチルビニルエーテル）/パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）コポリマーなどの数々のPAVEモノマーを用いて形成されることが可能である。TFE/PAVEコポリマーは、最も一般的にはPFAと称される。PAVEがPPVEまたはPEVEである場合、PFAコポリマーは、典型的には、過フッ素化ポリマーの総重量を基準として少なくとも約1重量%のPAVEを含み、典型的には、約1～15重量%のPAVEを含有するであろう。PAVEがPMVEを含む場合、PFAコポリマーは、典型的には、約0.5～13重量%のパーフルオロ（メチルビニルエーテル）および約0.5～3重量%のPPVEを含有し、合計を100重量%とする残量はTFEである。

10

【0053】

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が好ましい過フッ素化ポリマーである。これらのコポリマーは、通例、フッ素化エチレンプロピレン（FEP）ポリマーと称される。「FEPコポリマー」という用語は、任意選択的に、任意の数の他の共重合されたモノマー単位を伴う、テトラフルオロエチレン（TFE）およびヘキサフルオロプロピレン（HFP）の共重合されたモノマーを指す。それ故、FEPコポリマーは、ジポリマー、ターポリマー、テトラポリマーおよびより高次のコポリマーであり得る。

20

【0054】

これらのコポリマーにおいて、HFP含有量は、典型的には約6～17重量%、好ましくは9～17重量%である。HFP I（HFP指数）を含む実験式は、米国法定発明登録第H130号明細書に記載されているとあり、特定の赤外線（IR）波長でのIR吸光度の比から算出される。好ましくは、TFE/HFPコポリマーは、一定の物理特性を高めるために少量の追加のコモノマーを含んでいる。FEPコポリマーは、TFE/HFP/パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（PAVE）（ここで、PEVEまたはPPVEなど、アルキル基は1～4個の炭素原子を含有する）であることが可能である。好ましいTFE/HFPコポリマーは、TFE/HFP/PAVE（PEVEまたはPPVEなど）であり、ここで、HFP含有量は約6～17重量%、好ましくは9～17重量%であり、および、好ましくはPEVEであるPAVE含有量は約0.2～3重量%であり、残りはTFEであり、これにより、合計重量パーセントがコポリマーの100重量%とされる。

30

【0055】

有用なFEP組成物の例は、米国特許第4,029,868号明細書；同5,677,404号明細書；および、同6,541,588号明細書；米国特許出願公開第2007/292685号明細書および米国法定発明登録第H130号明細書に記載されているものである。FEPは、部分的に結晶性であってもよい。すなわち、エラストマーではない。「部分的に結晶性」のポリマーは、いくらかの結晶性を有し、ASTM D3418に準拠した計測で検出可能な融点により特徴付けられ、および、少なくとも約3 J/gの融解吸熱を有することを意味する。

40

【0056】

注目すべきは、HFP（約6～10重量%）および2重量%未満のパーフルオロエチルビニルエーテルPEVE（約1.5～2重量%）の共重合された単位（共重合された単位の残量はTFE単位である）を含有するターポリマーである。例えば、このようなコポリマーは、7.2～8.1重量%のHFP、1.5～1.8重量%のPEVEおよび90.

50

1 ~ 9 1 . 3 重量 % の T F E を含有し得、A S T M D 2 1 1 6 に定義されている 6 ~ 8 g m / 1 0 分間の公称メルトフローレート (M F R) および 2 6 0 ~ 2 7 0 の融点を有する。

【 0 0 5 7 】

本発明の多層フィルム積層体の第 1 のフィルム層は、上記のフッ素化コポリマー樹脂を含む。第 1 のフィルム層はまた、コポリマー樹脂の透明度および接着性に悪影響を与えない他の成分を含んでいてもよい。例えば、加工助剤、流動性改良剤、潤滑剤、顔料、染料、難燃剤、耐衝撃性改良剤、成核剤、シリカなどのブロッキング防止剤、熱安定剤、UV 吸収剤、紫外線安定剤、ヒンダードアミン光安定剤 (H A L S)、分散剤、界面活性剤、キレート化剤、カップリング剤、強化材 (例えば、ガラスファイバー) および充填材などの添加剤が第 1 の層中に存在していてもよい。一般に、このような添加剤は、第 1 の層の組成物の総重量を基準として第 1 のフィルム層組成物の 2 0 重量パーセント以下の量で存在する。多くの実施形態においては、1 0 重量パーセント以下の添加剤が存在する。他の実施形態においては、2 重量パーセント未満の添加剤が存在する。

10

【 0 0 5 8 】

本発明のフィルム積層体における使用に好適である透明フッ素化コポリマーフィルムは、当業者に公知である好適な技術のいずれかによって形成され得る。例えば、フィルムは、押出し成形キャストされ、任意選択的に延伸および加熱安定化され得る。望ましくは、本発明において用いられる過フッ素化コポリマー樹脂フィルムは、配向されて向上した靱性および引張強度などの向上した特性がもたらされる。

20

【 0 0 5 9 】

透明フッ素化コポリマー樹脂フィルムは、約 2 5 ~ 2 0 0 ミクロンまたは約 5 0 ~ 1 5 0 ミクロンまたは約 5 0 ~ 1 2 5 ミクロンの範囲内の厚さを有し得る。透明フッ素化コポリマー樹脂フィルムは、3 8 0 ~ 7 8 0 n m の波長を有する電磁スペクトルの可視領域内の光について、約 9 0 % 超または約 9 4 % 超または約 9 7 % 超の透過率を有し得る。同様に、3 5 0 ~ 3 8 0 n m または 7 8 0 ~ 8 0 0 n m 以上の波長を有する光などの電磁スペクトルの他の領域内の光についても高い透過率が観察され得る。

【 0 0 6 0 】

第 1 のフィルム層の透明フッ素化コポリマー樹脂フィルムは、第 2 のフィルム層への積層の前に表面処理に供される。表面処理は、フッ素化ポリマーフィルムの一面または両面に適用され得る。この表面処理は、フィルムの表面を改質すると共に、技術分野において公知であるいずれかの形態であり得、火炎処理 (例えば、米国特許第 2 , 6 3 2 , 9 2 1 号明細書 ; 同 2 , 6 4 8 , 0 9 7 号明細書 ; 同 2 , 6 8 3 , 8 9 4 号明細書 ; および、同 2 , 7 0 4 , 3 8 2 号明細書を参照のこと)、プラズマ処理 (例えば、米国特許第 4 , 7 3 2 , 8 1 4 号明細書を参照のこと)、電子ビーム処理、酸化処理、化学処理、クロム酸処理、ホットエア処理、オゾン処理、紫外光処理、サンドブラスト処理、溶剤処理およびこれらの処理の 2 種以上の組み合わせが挙げられる。注目すべき表面処理はコロナ処理である (例えば、米国特許第 3 , 0 3 0 , 2 9 0 号明細書 ; 同 3 , 6 7 6 , 1 8 1 号明細書 ; 同 6 , 7 2 6 , 9 7 9 号明細書および同 6 , 9 7 2 , 0 6 8 号明細書を参照のこと)。コロナ処理は、例えばアセトンといったケトン、アルコール、p - クロロスチレン、アクリロニトリル、プロピレンジアミン、無水アンモニア、スチレンスルホン酸、四塩化炭素、テトラエチレンペンタミン、シクロヘキシルアミン、テトライソプロピルチタネート、デシルアミン、テトラヒドロフラン、ジエチレントリアミン、第 3 級 - ブチルアミン、エチレンジアミン、トルエン - 2 , 4 - ジイソシアネート、グリシジルメタクリレート、トリエチレンテトラアミン、ヘキサン、トリエチルアミン、メチルアルコール、酢酸ビニル、メチルイソプロピルアミン、ビニルブチルエーテル、メチルメタクリレート、2 - ビニルピロリドン、メチルビニルケトン、キシレンまたはこれらの炭化水素の 2 種以上の混合物などの反応性炭化水素蒸気の使用を含み得る。

30

40

【 0 0 6 1 】

フッ素化コポリマー樹脂フィルムが表面処理されている場合、フッ素化コポリマー樹脂

50

またはフィルム表面で得られる化学的または物理的改質により改質された第1のフィルム層表面がもたらされる。改質されたフッ素化コポリマー表面により、他の材料に対する向上した接着性などのさらなる処理をフッ素化コポリマー表面がより受けやすくなる。如何なる特定のメカニズムまたは理論にも束縛されないが、表面処理は、極性官能基化および/または表面における高い表面エネルギーをもたらし得る。

【0062】

上記のとおり表面処理されたFEPフィルムは、本発明における使用に好適である。一例として、PV3151で指定されるグレードのTeflon(登録商標)FEPが、E. I. du Pont de Nemours and Company(「DuPont」)から市販されている。

10

【0063】

特に、コロナ処理に供されたフッ素化コポリマー樹脂フィルムは、第2の層の表面との接触に先だってオルガノシランカップリング剤で表面処理されていてもよい。オルガノシランカップリング剤は、例えば処理された側といったフッ素化コポリマー樹脂フィルムの片側の表面に適用されても、または、フッ素化コポリマー樹脂フィルムの両面に適用されてもよい。

【0064】

オルガノシランカップリング剤は、少なくとも1つの炭素-ケイ素結合を含有するシランカップリング剤である。ケイ素原子は、メトキシ、エトキシ、クロロ、またはアセトキシ基などの1個、2個または3個の加水分解性基に結合していてもよい。加えて、オルガノシラン化合物は、オルガノ反応性基を含んでいることが好ましい。如何なる理論にも束縛されないが、シランはフッ素化コポリマーの表面上の反応性部分に加水分解性基を介して結合し得、次いで、ポリマーまたは他の有機材料とオルガノ反応性基を介して反応するか、物理的に絡み得る。

20

【0065】

オルガノシランカップリング剤は広く多様なオルガノ反応性基を含有することが可能である。異なるタイプのオルガノ反応性基のいくつかの例としては、アミノ、ベンジルアミノ、メタクリレート、ビニルベンジルアミノ、エポキシ、クロロプロピル、メラミン、ビニル、ウレイド、メルカプト、ジスルフィドおよびテトラスルフィド基を挙げることが可能である。オルガノシランカップリング剤は、単一のタイプのオルガノ反応性基、同一タイプの2種以上の基の混合物、2種以上の異なるタイプの基の混合物、または、これらの組み合わせを含んでいることが可能である。好適なシランカップリング剤の一例は、[3-(メタクリロイルオキシ)プロピル]トリメトキシシラン(MAOP-TMSまたは3-(トリメトキシシリル)プロピルメタクリレート)である。

30

【0066】

好ましくは、フッ素化コポリマー樹脂フィルムの処理に用いられるオルガノシランは、アミノシランカップリング剤である。有用なアミノシランの例としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン(AP-TMS)、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(AP-TES)、N,N'-ビス[(3-トリメトキシシリル)-プロピル]エチレンジアミン(dipodal AP)、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピル-トリメトキシシラン(AEAP-TMS)およびN-2-(ビニルベンジルアミノ)-エチル-アミノプロピルトリメトキシシラン(SMAEAP-TMS)が挙げられ、特にAP-TMS、AP-TESおよびAEAP-TMSが挙げられる。

40

【0067】

オルガノシランカップリング剤は、液相(例えば、ディップコーティング、噴霧コーティング等)および気相(例えば、蒸着)技術を含むいずれかの好適な技術を用いて、フッ素化コポリマー樹脂フィルム層の処理されたまたは未処理の表面に適用され得る。好ましくは、アミノシランカップリング剤は、液体溶液であって、一般にアミノシランの濃度が0.05~1重量%である溶液として適用される。アミノシランは、極性有機溶剤を含む溶液中に溶解され、ディップコーティング技術を用いてフィルムに適用され、続いて、乾

50

燥されて溶剤が除去され得る。乾燥ステップは、液体溶剤の蒸散に十分な高温で行われ得る。極性有機溶剤は、8個以下、好ましくは4個以下の炭素原子を有するものなどの低分子量アルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、またはイソプロパノール）であり得る。溶液は、極性有機溶剤および水の混合物を含み得る。例えば、95%水性エタノール中の0.1重量%のアミノシラン溶液が処理されたフッ素化ポリマーフィルムに適用され、これが、次いで、100の温度で乾燥され得る。一連の溶液組成および乾燥温度を用い得る。特定の乾燥条件は、アミノシランのアイデンティティおよびその溶剤に基づいて当業者により選択されることが可能である。特定の溶液組成は、アミノシランのアイデンティティおよびその溶剤に基づいて、ならびに、フッ素化コポリマー樹脂フィルム層の表面特徴およびこれが接着されることとなる第2のエチレンターポリマーフィルム層の表面特徴に基づいて、当業者により選択されることが可能である。

10

【0068】

フッ素化コポリマー樹脂フィルム層のシラン表面処理は、フッ素化コポリマー樹脂の第2のフィルム層に対する接着性を高めるために用いられ得る。特に、しかしながら、第2のフィルム層において用いられる本明細書に記載のエチレンコポリマーブレンドは、フッ素化コポリマー樹脂フィルム層のシラン表面処理を伴わずに、フッ素化コポリマー樹脂フィルム層に対する良好な接着性を有している。

【0069】

第2のフィルム層はエチレンコポリマーブレンドから本質的に構成され、および、エチレンコポリマー以外のポリマーをブレンド中に実質的に含まない。透明多層フィルム積層体は光起電力モジュール用の一体型表面シートとしての使用に好適であるため、第2のフィルム層は、封止層として機能することが可能であることが好ましい。あるいは、第2のフィルム層は、接着層として用いられて、両方のフッ素化コポリマー樹脂および光起電力モジュールにおいて封止材料として用いられることが可能である他の材料に対して優れた接着をもたらし得る。

20

【0070】

エチレンコポリマーブレンドは、エチレンコポリマー1およびエチレンコポリマー2を含有するか、または、第2のオレフィンのいくつかの酸基が第3のオレフィンのいくつかのエポキシ基と反応している、架橋性エチレンコポリマー1および2の生成物を含有する。エチレンコポリマー1および2、ならびに、これらの間の架橋反応は、George W. Prejeanによる米国特許出願公開第2011/0023943号明細書（以下「Prejean」とする）に詳細に記載されている。

30

【0071】

しかしながら、簡潔には、エチレンコポリマー1は、エチレンの共重合された単位と、任意選択的に、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ を有する第1のオレフィンの共重合された単位と、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{COOH}$ を有する第2のオレフィンの共重合された単位とから本質的に構成される。エチレンコポリマー2は、エチレンの共重合された単位と、任意選択的に、第1のオレフィンの共重合された単位と、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^3)\text{D}$ を有する第3のオレフィンの共重合された単位とから本質的に構成される。これらの式において、 R^1 は水素またはアルキル基を表し； R^2 はアルキル基を表し； R^3 は水素またはアルキル基を表し；ならびに、 D は、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{R}^5 - \text{R}^4$ 、 $-\text{O} - \text{R}^4$ および $-\text{R}^4$ からなる群から選択される部分を表し、ここで、 R^4 はエポキシ基を含む部分を表すと共に R^5 はアルキレン基を表す。

40

【0072】

好適な第1のオレフィンモノマーである、 $-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ エチレン性不飽和カルボン酸エステルの例がPrejeanに記載されている。好ましくは、不飽和カルボン酸のエステルは、アルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートである。より好ましくは、エチレンコポリマー1は、アルキルアクリレートの共重合された単位を含む。アルキルアクリレートのアルキル部分は、1~8個または1~4個の炭素原子を含有し得る。好適なアルキル（メタ）アクリレートの例としては、これらに限定されないが、メチル（メタ）アクリ

50

レート、エチル（メタ）アクリレート、イソ－ブチル（メタ）アクリレートおよび n－ブチル（メタ）アクリレートが挙げられる。これらのターポリマーは、ターポリマーの総重量を基準として、40重量％以下、または、10～40重量％、または、好ましくは20～35重量％のアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートを含有し得る。注目すべきターポリマーは、n－ブチルアクリレートの共重合された単位、例えば20～30重量％のn－ブチルアクリレートを含む。

【0073】

第2のオレフィンとして用いられる好適な、－エチレン性不飽和カルボン酸モノマーとしては、これらに限定されないが、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの組み合わせが挙げられる。好ましくは、－エチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、ならびに、2種以上のアクリル酸およびメタクリル酸の組み合わせからなる群から選択される。エチレンコポリマー1は、コポリマーの総重量を基準として、30重量％以下または約2～約30重量％または約5～約20重量％または約5～約15重量％の、－不飽和カルボン酸の共重合された残渣を含有していてもよい。

【0074】

エチレンコポリマー1の残量はエチレンの共重合された残渣を含む。加えて、しかしながら、エチレンコポリマー1は、任意選択的に、2～10個もしくは好ましくは3～8個の炭素を有する不飽和カルボン酸、または、その誘導体などの他の好適な追加のコモノマーをさらに含んでもよい。好適な酸誘導体としては、酸無水物、アミドおよびエステルが挙げられる。エステルが好ましい。不飽和カルボン酸の好ましいエステルの特定の例がPrejeanに記載されている。好ましいコモノマーの例としては、これらに限定されないが、メチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニルおよびこれらの2種以上の組み合わせが挙げられる。

【0075】

しかしながら、第1のオレフィン、第2のオレフィン、他の好適な追加のコモノマーのいずれも、ジカルボン酸、または、ジカルボン酸のジエステル、モノエステルあるいは無水物ではない。ジカルボン酸としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸等が挙げられる。加えて、エチレンコポリマー1には、他のコモノマーは顕著な量では取り込まれていないことが好ましい。換言すると、エチレンコポリマー1がエチレンおよび第2のオレフィンの共重合された残渣から本質的に構成されていること、または、エチレンコポリマー1がエチレン、任意選択的な第1のオレフィンおよび第2のオレフィンの共重合された残渣から本質的に構成されていることが好ましい。

【0076】

エチレン、第1のオレフィンおよび第2のオレフィンの共重合は、エチレンエステル酸ターポリマーをもたらす。エチレンエステル酸ターポリマーの調製方法は公知である。例えば、ターポリマーは、米国特許第5,028,674号明細書に記載の「共溶剤技術」を用いることにより連続重合装置において調製され得る。

【0077】

エチレンエステル酸ターポリマーはアイオノマーではない；すなわち、そのカルボキシレート基は脱プロトン化されていないか、または、顕著な程度には脱プロトン化されていないことが重要である。特定の例において、これはエチレン／n－ブチルアクリレート／アクリル酸のコポリマーである。好ましくは、第1のオレフィンコモノマー、すなわち、式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ のモノマーはブチルアクリレートである。

【0078】

エチレンコポリマー1は、190 および2,16kgの重量下でのASTM D1238に準拠した測定で、約5g/10分間以上、約10g/10分間以上、または、約30～約1000g/10分間、または、約60g/10分間以上、または、約100～約500g/10分間のメルトフローレートまたはメルトインデックス(MFRまたはMI)を有し得る。

【0079】

10

20

30

40

50

エチレンエステル酸ターポリマーは、DuPontから商品名Nucrel（登録商標）で市販されている。

【0080】

エチレンコポリマー2は、エチレン、任意選択的に式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ の第1のオレフィン、および、式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^4)\text{D}$ の第3のオレフィン（式中、 R^4 は水素またはアルキル基であり；Dは、 $-\text{CO}_2\text{R}^5$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^6-\text{R}^5$ 、 $-\text{R}^6-\text{R}^5$ 、 $-\text{O}-\text{R}^5$ 、 $-\text{R}^5$ から選択され；および、式中、 R^6 はアルキレン基であると共に R^5 はグリシジル基、1,2-シクロヘキセニルオキシド基または1,2-エポキシ基などのエポキシ基を含む部分である）の共重合された単位を含むコポリマーである。第1および第2のオレフィンならびに任意選択的な追加のコモノマーと同様に、第3のオレフィンもまたジカルボン酸、または、ジカルボン酸のジエステル、モノ-エステルあるいは無水物ではない。

10

【0081】

加えて、エチレンコポリマー2は、任意選択的に、エチレンコポリマー1に関して上記に記載されているとおり、他の好適な追加のコモノマーをさらに含んでも良い。好ましくは、しかしながら、エチレンコポリマー2は、他のコモノマーを顕著な量で含有していないことが好ましい。換言すると、エチレンコポリマー2は、エチレンおよび第3のオレフィンの共重合された残渣から本質的に構成されていること、または、エチレンコポリマー2は、エチレン、任意選択的な第1のオレフィンおよび第3のオレフィンの共重合された残渣から本質的に構成されていることが好ましい。

【0082】

20

第1のオレフィンがエチレンコポリマー2中に存在しているかどうかは第1のオレフィンがエチレンコポリマー1中に存在しているかどうかとは独立しており、逆の場合も同様である。しかも、第1のオレフィンがエチレンコポリマー1および2の両方中に存在している場合、オレフィン自体は、コポリマーの各々において同一であっても異なっても良い。例えば、エチレンコポリマー1はエチレン/n-ブチルアクリレート/アクリル酸のコポリマーであり得、および、エチレンコポリマー2はエチレン/n-ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレートのコポリマーであり得る。あるいは、エチレンコポリマー1はエチレン/メチルアクリレート/アクリル酸のコポリマーであり得、および、エチレンコポリマー2はエチレン/エチルアクリレート/グリシジルメタクリレートのコポリマーであり得る。

30

【0083】

エチレンコポリマー2は、コポリマーの総重量を基準として、約3～約15重量%または約3～約10重量%または約4～約7重量%の第3のオレフィンの共重合された残渣を含有し得る。エチレンコポリマー2はまた、存在する場合には、40重量%以下、または、15～40重量%、好ましくは20～35重量%の第1のオレフィンの共重合された単位を含有し、残りは、エチレンの共重合された単位であると共に、存在する場合には、5重量%の任意選択的な追加のコモノマーの共重合された単位である。

【0084】

好ましくは、エチレンコポリマー2において、第1のオレフィンコモノマー $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)\text{CO}_2\text{R}^2$ はブチルアクリレートであり、および、式 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^3)\text{D}$ 中のDは、 $-\text{CO}_2\text{R}^4$ 、 $-\text{CO}_2\text{R}^5-\text{R}^4$ 、 $-\text{R}^5-\text{R}^4$ 、 $-\text{O}-\text{R}^4$ または $-\text{R}^4$ である。特定の一例において、エチレンコポリマー2は、コポリマーエチレン/n-ブチルアクリレート/グリシジルメタクリレートである。このようなターポリマーは、DuPontから商品名Elvaloy（登録商標）で市販されている。

40

【0085】

加えて、エチレンコポリマー2は、190 および2,16kgの重量下でのASTM D1238に準拠した測定で、約5～約300または約5～約100g/10分間のメルトフローレートを有する。

【0086】

ブレンド組成物中のエチレンコポリマー1とエチレンコポリマー2との比は、約90：

50

10 ~ 約 10 : 90 または 約 80 : 20 ~ 約 20 : 80 または 約 70 : 30 ~ 約 30 : 70 または 約 60 : 40 ~ 約 40 : 60 または 約 45 : 55 ~ 55 : 45 の範囲であるか、または、この比は、ブレンド組成物中のエチレンコポリマー 1 およびエチレンコポリマー 2 の総重量を基準とした重量で、約 50 : 50 である。

【0087】

エチレンコポリマー 1 中のカルボン酸およびカルボキシレート基対エチレンコポリマー 2 中のエポキシ基のモル比は、約 10 : 1 ~ 1 : 10、約 5 : 1 ~ 1 : 5、約 3 : 1 ~ 1 : 3 または 約 2 ~ 1 であることが好ましい。

【0088】

エチレンコポリマー 1 およびエチレンコポリマー 2 のブレンド組成物は、熔融ブレンド、混練およびペレット化ブレンドへの押出し成形などのいずれかの好適なプロセスによって調製されることが可能である。水、有機溶剤および芳香族溶剤などの他の溶剤、ならびに、可塑剤は、ブレンドプロセスの最中にエチレンコポリマー 1 およびエチレンコポリマー 2 に添加されないことが好ましい。換言すると、好ましいプロセスにおいては、純粋なエチレンコポリマー 1 と純粋なエチレンコポリマー 2 とが熔融プロセスにおいて組み合わせられて純粋なブレンド組成物が形成される。好ましいプロセスの最中のどの時点においても、エチレンコポリマー 1 および 2 は、外因性の量を超えて水、他の溶剤または可塑剤を含まない。

【0089】

ブレンドおよび押出しプロセスの最中において、ブレンドの温度は約 135 以下に維持されて早発的な架橋が防止されることが好ましい。より好ましくは、ブレンドの温度は、約 130 以下、125 または 120 に維持される。約 120 以上の温度で、エチレンコポリマー 1 中のカルボキシレート基がエチレンコポリマー 2 中のエポキシ基と反応して架橋されたブレンド組成物が形成される。理論に束縛されることは望まないが、アクリル酸残渣を含むアイオノマーとグリシジルメタクリレートの残渣を含むコポリマーとの架橋反応は、アイオノマーのカルボン酸基が反応してエポキシド環を開環してヒドロキシアルキル (hydroxyalkyl) エステル結合を形成するメカニズムにより進行すると考えられている。

【0090】

当業者は、架橋反応は、135 未満または 120 未満の温度で良好に進行し得ることを認識している。しかしながら、反応速度論は、ブレンド組成物のさらなる処理が困難となる程度にまで架橋を伴うことなく、ブレンド組成物を 135 以下で顕著な時間 (約 15 分間以下) 保持し得るようなものである。

【0091】

加えて、当業者は、架橋された封止層において所望される物理特性に基づいて適切な架橋レベルを判定することが可能である。当業者はまた、所望の架橋レベルを達成するために必要とされる時間は、カルボン酸基およびエポキシ基の濃度に直接的に依存することを認識している。同様に、所望の架橋のレベルを達成するために必要とされる時間は、架橋反応が行われる温度に逆依存し、また、ポリマーブレンドのメルトインデックスにも逆依存しているか、もしくは、他の負の対数関係にある。最後に、上記の考察は架橋反応では熱が必要とされることを示しているが、この反応は、触媒を用いて、または、熱および触媒の組み合わせを用いることによっても行われ得る。好適な触媒および技術の考察が *Prejean* に記載されている。加えて、1 種の好ましい触媒は 2 - エチルイミダゾールである。2 - エチルイミダゾールの好ましい量は、エチレンコポリマーブレンドの総量を基準として 200 ~ 1500 ppm である。

【0092】

第 2 のフィルム層に用いられる組成物は、可塑剤、加工助剤、流動化剤、潤滑剤、顔料、染料、難燃剤、耐衝撃性改良剤、成核剤、シリカなどのブロッキング防止剤、熱安定剤、UV 吸収剤、紫外線安定剤、ヒンダードアミン光安定剤 (HALS)、分散剤、界面活性剤、キレート化剤、カップリング剤、補強材 (例えば、ガラスファイバー) および充填

10

20

30

40

50

材などの１種以上の非高分子添加剤をさらに含有していてもよい。

【００９３】

多層積層体の第２の層は、フッ素化コポリマー樹脂第１のフィルムの改質された表面に、コーティング（押出し成形コーティングまたは他の適切な適用法により）、フィルムあるいはメンブランとして、または、積層体の層として接着され得る。

【００９４】

押出し成形コーティングは、ブレンド組成物を押出し機中で溶融させるステップ、および、これをスリットダイに通過させて、第１の層フッ素化ポリマー組成物を含む移動するフィルム基材上に垂れる溶融ポリマーカーテンを形成するステップを含む。ブレンドコーティングは、基材上に押圧され、急冷ドラムにより急冷されることにより接着される。

10

【００９５】

あるいは、第１および第２のフィルム層は、積層プロセスにおいて接着され得る。例えば、上記のとおり表面改質された第１のフッ素化コポリマー樹脂層の表面が、第２のフィルム層ブレンド組成物のフィルムの表面に接触される。接触は、フッ素化コポリマー樹脂層と第２のフィルム層とが重畳されるように配置される様式で達成される。得られる多層重畳物または「プリ積層体アセンブリ」中の２つの層が加熱および任意選択的に加圧または減圧されることにより接着されて、本明細書に記載の透明多層フィルム積層体が提供され得る。

【００９６】

多層重畳物は、第２のフィルム層の軟化温度を超える温度に達して、第２のフィルム層が軟化し、第１のフッ素化コポリマー樹脂層に接着するよう十分に加熱される。加えて、１つ以上の他の層が、第１および／または第２のフィルム層の少なくとも一方と接触していてもよい。しかしながら、第１の層と第２の層との間に層は介在していない。用いられる器具、積層条件、存在する他の層の数等に応じて、接着および所望の場合には架橋を達成するためには、１～１０分間の間または１～３０分間の間、温度を第２のフィルム層の軟化温度よりも１０～３０℃高く維持することが必要であり得る。任意選択的な加圧または減圧は、層間の良好な接触を確実にするために加熱の最中に多層フィルム構造に適用されることが可能である。このプロセスは、優れた接着特性を示す多層フィルム積層体をもたらす。好ましくは、積層体は、エチレンコポリマー１および２を架橋するに十分に高い温度で形成される。また、積層体は、エチレンコポリマー１および２を架橋するに十分な時間の間、その温度で維持されることが好ましい。好適な時間は、オートクレーブ中で３０分間以下、または、ラミネータ中で２０分間以下と推定される。

20

30

【００９７】

いくつかの実施形態においては、第２のフィルム層を第１のフッ素化コポリマー樹脂フィルム層に接触させて多層フィルム重畳物を形成し、加熱し、および、多層フィルム構造をニップに通すことにより接着を行うことが望ましい場合がある。ニップロールプロセスのための好適条件がPrejeanに記載されている。本明細書に記載の多層フィルム積層体はまた、非オートクレーブプロセスを介して製造されてもよい。このような非オートクレーブプロセスは、例えば、米国特許第３,２３４,０６２号明細書；同３,８５２,１３６号明細書；同４,３４１,５７６号明細書；同４,３８５,９５１号明細書；同４,３９８,９７９号明細書；同５,５３６,３４７号明細書；同５,８５３,５１６号明細書；同６,３４２,１１６号明細書および同５,４１５,９０９号明細書；米国特許出願公開第２００４０１８２４９３号明細書；欧州特許第１２３５６８３Ｂ１号明細書；ならびに、国際公開第９１０１８８０号パンフレットおよび国際公開第０３０５７４７８号パンフレットに記載されている。一般に、非オートクレーブプロセスは、プリ積層アセンブリを加熱するステップ、および、減圧、加圧または両方を適用するステップを含む。例えば、アセンブリは、続いて加熱オープンおよびニップロールに通され得る。

40

【００９８】

あるいは、真空ラミネータが用いられてフッ素化コポリマー樹脂第１のフィルム層が第２のフィルム層に接着されて、多層フィルム積層体が提供され得る。好適な真空ラミネー

50

タおよび真空ラミネータを利用するプロセスの例が、Sam L. Samuel sによる、2010年10月6日に出願の米国特許出願第12/795,076号明細書(本明細書中以降「Samuel s」とする)に記載されている。

【0099】

適切な変更を伴うことで、積層法を用いて、以下に記載のとおり、封止層、太陽電池層および/またはバッキング層を備える光起電力モジュールを製造することも可能である。他の積層方法論もまた好適であり得る。例えば、より高性能のラミネータは、接触および加熱が達成される所望の時間まで多層積層体構造を熱源上に保持する伸縮自在なピンを備える。これにより、ほとんどの場合において耐熱層が不要となる。

【0100】

耐候性の多層フィルム積層体は、光起電力モジュール用の一体型表面シートとして用いられ得る。一体型表面シートは、個別に設けられた光起電力モジュールの電気部品および封止層の保護に必要とされるすべての特性を提供すると共に、モジュールの太陽電池層に直接取り付けられることが可能である。本明細書に記載の透明多層フィルム積層体において、フッ素化コポリマー樹脂フィルム層は、入射層として機能すると共に、第2のフィルム層は封止層として機能する。

【0101】

本明細書においては、透明多層フィルム積層体を製造する上記の方法を含むと共に、太陽電池層を本発明のプロセスにより製造された透明多層フィルム積層体と重畳するステップをさらに含む光起電力モジュールを製造する方法がさらに提供されている。これらの方法において用いられる光起電力モジュール、太陽電池層、封止層および追加の層は、以下により詳細に記載されている。

【0102】

一プロセスにおいて、第1のフッ素化コポリマー樹脂フィルム層に接触するものとは反対の第2のフィルム層の表面が太陽電池層に接触することとなるように、太陽電池層は透明多層フィルム積層体と接触している。この構成において、多層フィルム積層体の面積は太陽電池層の面積よりも大きい。さらに、太陽電池層の周縁を超えて延在する透明多層フィルム積層体の部分は、第2のフィルム層と同一であっても異なってもよい封止層に接触するよう位置されている。次いで、透明多層フィルム積層体は加熱および任意選択的な加圧または減圧により封止層に接着されて光起電力モジュールが形成される。

【0103】

太陽電池層は、凸凹が存在するいくらか平坦ではない表面を有しながら、他の層よりも顕著に厚くてもよく、太陽電池と太陽電池層の他の部品との間およびその周囲の空隙または凹部を含めて形状が不規則であり得る。従って、透明多層フィルム積層体の第2のフィルム層の部分が太陽電池層の周縁の外側の封止層に接触することとなり、加熱された場合に接着されることが可能である。太陽電池層の「周縁」は、太陽電池層に含まれる領域の外側境界の輪郭である。多くの事例において、第2のフィルム層または封止層は空隙中に流れ、太陽電池および他の部品を密接に内包して光起電力モジュールを物理的に固めることが望ましい。従って、積層プロセスの最中に、第2のフィルム層または他の封止材シート組成物がある程度溶融または軟化して、および、典型的には、凸部の周囲を流れて太陽電池アセンブリの凹部を埋めることとなる。

【0104】

それ故、このような流れを可能とするために十分な時間をかけて加熱することが必要であり得、これは、規則的な形状のより薄い層を接着するための時間よりも長い場合がある。例えば、透明多層フィルム積層体が、その第2のフィルム層の軟化点を超えて、または、より高い追加の封止層の軟化点を超えて、5~30分間かけて維持され、光起電力モジュールが効果的に固められるように加熱され得る。

【0105】

従って、第2のフィルム層または追加の封止層の厚さが本明細書において言及されている場合、限定された状況において他に規定されていない限りにおいて、これは、積層前の

10

20

30

40

50

層の厚さである。普通、しかしながら、最終モジュール中の第2のフィルム層および/または封止層は、約1～約120mil(約0.025～約3mm)または約10～約90mil(約0.25～約2.3mm)または約15～約60mil(約0.38～約1.5mm)または約15～約45mil(約0.38～約1.14mm)または約15～約35mil(約0.38～約0.89mm)の平均総厚に保たれる。

【0106】

上記に言及されているステップは、第1の過フッ素化コポリマー樹脂フィルム層と第2のフィルム層とを備える透明多層フィルム構造と共に、封止層および太陽電池層が多層積層体構造中に含まれる変更を伴って、上記のとおり、ニップロールプロセス、非オートクレーブプロセスを用いて、または、真空ラミネータを用いて達成され得る。

10

【0107】

他の好適なプロセスは、第2のフィルム層の表面をフッ素化コポリマー樹脂フィルムと接触させてフィルム重畳物構造を形成するステップ、および、太陽電池層をフィルム重畳物構造と重畳させるステップを含む。このアセンブリにおいて、第2のフィルム層は、第2のフィルム層の部分が太陽電池層の周縁を超えて延在すると共に封止層に接触するよう位置される。アセンブリが加熱および任意選択的に加圧または減圧されて種々の層が相互に同時に接着される。

【0108】

上記の方法において、追加の層は、第2のフィルム層の表面の一部分と接触している表面と反対の封止層の表面に接着されてもよい。追加の層は、第2のフィルム層が上記の封止層に接触および接着される前、これと同時にもしくはその後に封止層に接着され得る。

20

【0109】

例えば、封止層は、第2のフィルム層への接触および接着の前に封止層が追加の層に接着されている複合裏面シートの一部であってもよい。あるいは、封止層は、一方の表面で透明多層フィルム構造の第2のフィルム層に接触されると共に反対の表面で裏面シートなどの他の層に接触され、両方の層が同時に接着されてもよく、または、封止層は、透明多層フィルム構造の第2のフィルム層に接着されて、次いで、裏面シートなどの他の層に接着されてもよい。

【0110】

いくつかの場合において、封止層は、アミノシランなどのオルガノシランカップリング剤で表面処理されて、第2のフィルム層および/または追加の層に対する接着が向上されている。

30

【0111】

これらの事例のいずれかにおいて、透明多層フィルム積層体の第2のフィルム層は、第1のフッ素化コポリマー樹脂フィルム層と組み合わせられて一体型表面シートの一部であり得るか、または、第1のフッ素化コポリマー樹脂フィルム層および第2のエチレンターポリマーフィルム層は、透明多層フィルム積層体の第2のエチレンターポリマーフィルム層が封止層に接着されるのと同時に接着され得る。

【0112】

上記の方法は、第1のフィルム層と第2のフィルム層との間の51bf/in超または101bf/in超の平均剥離強度により特徴付けられる多層フィルムおよび光起電力モジュールを提供する。あるいは、いずれの層もシラン定着剤で処理されていない場合、第1のフィルム層と第2のフィルム層との間の平均剥離強度は、71bf/in超であり得、および、一方または両方の層がシラン定着剤で処理された場合、第1のフィルム層と第2のフィルム層との間の平均剥離強度は151bf/in超であり得る。剥離強度は、フィルムまたは光起電力モジュールを85%および85%相対湿度(高湿高温)の条件に1000時間露出させた後に、以下の実施例に記載の方法に従って計測される。

40

【0113】

典型的な光起電力モジュール構造において、太陽電池層は2つの封止層の間に位置され、これらがさらに、表面シート(または入射層)と裏面シート層との間に位置される。本

50

明細書に記載の方法において、透明多層フィルム積層体のフッ素化コポリマー樹脂フィルム組成物を含む層は光起電力モジュールの表面シートとされ、および、透明多層フィルム積層体の第2のフィルム層は封止層とされる。この組み合わせは、一体型表面シートとして公知である本明細書に記載の透明多層フィルム積層体の形態で提供され得る。既述のとおり、第2のフィルム層および追加の封止層が太陽電池層を挟んでおり、他の層（裏面シート層）が追加の封止層に接着されているもよい。

【0114】

本明細書に記載の光起電力モジュールはいずれのタイプの太陽電池を備えていてもよい。太陽電池は、第2のフィルム層との接触状態で、処理条件下および使用条件下で安定であることが好ましい。ウェハ型および薄膜型太陽電池がPrejeanに記載されている。有機系太陽電池が、Hoppeらによって、“Organic Solar Cells: An Overview”、J. Mater. Res., 2004, 19(7), 1924に記載されている。太陽電池層において、太陽電池は、電氣的に相互に接続されているか、または、平坦な面に配置されていればよい。加えて、太陽電池層は、クロスリボン(cross ribbon)および母線などの電気配線をさらに備えていてもよい。

10

【0115】

透明多層フィルム積層体および光起電力モジュールに存在し得るいずれかの任意選択的な追加の封止層において用いられる高分子材料は、第2のフィルム層において用いられている高分子材料と同一であっても異なっているもよい。加えて、本明細書に記載の透明多層フィルムおよび光起電力モジュールの製造において用いられるいずれかの任意選択的な追加の封止層は、オレフィン不飽和カルボン酸コポリマー、オレフィン不飽和カルボン酸コポリマーのアイオノマー、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリ(ビニルアセタール)(音響グレードのポリ(ビニルアセタール)を含む)、ポリウレタン、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン(例えば、直鎖低密度ポリエチレン)、ポリオレフィンブロックコポリマーエラストマー、 - オレフィンとエチレン性不飽和カルボン酸エステル(例えばエチレンメチルアクリレートコポリマーおよびエチレンブチルアクリレートコポリマー)とのコポリマー、シリコンエラストマー、エポキシ樹脂およびこれらの2種以上の組み合わせからなる群から独立して選択される高分子材料を含み得る。

20

【0116】

任意選択的な封止層は、オレフィン , - 不飽和カルボン酸コポリマー、オレフィン , - 不飽和カルボン酸コポリマーのアイオノマー、および、これらの組み合わせからなる群から選択される熱可塑性ポリマーを含んでいることが好ましい。好適な組み合わせとしては、例えば、2種以上のオレフィン , - 不飽和カルボン酸コポリマー；オレフィン , - 不飽和カルボン酸コポリマーの2種以上のアイオノマー；ならびに、少なくとも1種の , - 不飽和カルボン酸コポリマーおよび , - 不飽和カルボン酸コポリマーの1種以上のアイオノマーが挙げられる。追加の封止層としての使用に好適なオレフィン , - 不飽和カルボン酸コポリマーおよびアイオノマーが、Samuelsに詳細に記載されている。いくつかの好適な材料が、DuPontから、商品名Nucrel(登録商標)およびSurllyn(登録商標)で市販もされている。

30

【0117】

また、エチレンの共重合された単位；マレイン酸のモノおよびジエステルなどのブテン二酸の $C_1 \sim C_4$ アルキルエステルからなる群から選択される第1の極性モノマーの共重合された単位；ならびに、酢酸ビニル、 $C_1 \sim C_4$ アルキルアクリレートおよび $C_1 \sim C_4$ アルキルメタクリレートからなる群から選択される第2の極性モノマーの共重合された単位を含むターポリマーが、任意選択的な封止層における使用に好適である。

40

【0118】

封止層の組成物は、エチレンおよび酢酸ビニルの共重合された単位を含むエチレン/酢酸ビニルコポリマーを含み得る。これらのコポリマーは、25～35重量%、好ましくは28～33重量%の酢酸ビニルを含み得る。エチレン/酢酸ビニルコポリマーは、190および2.16 kgでのASTM D1238に準拠した測定で、約0.1～約100

50

0 g / 10 分間または約 0 . 3 ~ 約 3 0 g / 10 分間の M F R を有し得る。本明細書において有用な好適なエチレン / 酢酸ビニルコポリマーとしては、D u P o n t から商品名 E l v a x (登録商標) で入手可能であるものが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

あるいは、追加の封止層は、 - オレフィンおよびアルキルアクリレートまたはアルキルメタクリレートの共重合された単位を含むオレフィン / アルキルアクリレートコポリマーを含み得る。好適なオレフィン / アルキルアクリレートコポリマーは、「第 2 のフィルム層」に関して、S a m u e l s により詳細に記載されている。本明細書において有用なエチレン / アルキルアクリレートコポリマーとしては、D u P o n t から商品名 E l v a l o y (登録商標) A C で入手可能であるものが挙げられる。

10

【 0 1 2 0 】

封止層において用いられる組成物は、第 2 のフィルム層に関して上記されているとおり 1 種以上の添加剤をさらに含有していてもよい。エチレン酢酸ビニルコポリマー組成物はまた、有機過酸化物などの架橋剤を頻繁に含有する。これらの添加剤はいずれも、一般に、封止材組成物の 20 重量 % 以下、時に 10 重量 % 以下および時に 2 重量 % 以下の量で存在する。

【 0 1 2 1 】

好適な裏面シート層はポリマーを含み得、このポリマーとしては、これらに限定されないが、ポリエステル (例えば、ポリ (エチレンテレフタレート) およびポリ (エチレンナフタレート)) 、ポリカーボネート、ポリオレフィン (例えば、ポリプロピレン、ポリエチレンおよび環式ポリオレフィン) 、ノルボルネンポリマー、ポリスチレン (例えば、シンジオタクチックポリスチレン) 、スチレン - アクリレートコポリマー、アクリロニトリル - スチレンコポリマー、ポリスルホン (例えば、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン等) 、ナイロン、ポリ (ウレタン) 、ポリアクリレート、酢酸セルロース (例えば、酢酸セルロース、三酢酸セルロース等) 、セロハン、シリコン、ポリ (塩化ビニル) (例えば、ポリ (塩化ビニリデン)) 、フッ素化ポリマー (例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、F E P およびエチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー) およびこれらの 2 種以上の組み合わせが挙げられる。高分子フィルムは、非延伸または単軸延伸または二軸延伸であり得る。ポリフッ化ビニル (P V F) の 2 つの層の間にポリエステル (P E T) が挟まれた多層フィルムが、好適な裏面シートの特定の例である。

20

30

【 0 1 2 2 】

本明細書に記載のとおり製造されるエチレンターポリマーの第 2 のフィルム層に接着されたフッ素化コポリマー樹脂の第 1 のフィルム層を含む多層フィルムが複合表面シートとして上記に記載されているが、これは、あるいは複合裏面シートとしても使用され得る。複合裏面シートとして使用される場合、このような透明多層フィルム積層体は、複合表面シートとして用いられる、または、異なる組成物の表面シートおよび / または封止層を伴う、同様もしくは同等の透明多層フィルム積層体と組み合わせられて用いられ得る。

【 0 1 2 3 】

いくつかの形態において、両面モジュールは、表と裏の両方に透明層が組み込まれているデバイスの両側で入射光を受ける。例えば、本明細書に記載の透明多層フィルム積層体が両面デバイスの第 1 の表面シートとして用いられ得、一方で、ガラス層が透明な裏面シートとして用いられる。あるいは、可撓性両面モジュールに関して、本明細書に記載の透明多層フィルム積層体はデバイスの両側で用いられ得、ここで、各シートの組成は同一であっても異なってもよい。例えば、F E P 透明層は、デバイスの片側の表面シートとして用いられ得、E T F E 透明層はデバイスの反対側で用いられ得、または、F E P 層はデバイスの両側で用いられ得る。

40

【 0 1 2 4 】

光起電力モジュールは、モジュールに埋設された他の機能性フィルムまたはシート層 (例えば、誘電層またはバリア層) をさらに備えていてもよい。米国特許第 6 , 5 2 1 , 8

50

25号明細書および同6, 818, 819号明細書、ならびに、欧州特許第1182710号明細書に記載のものなどの金属酸化物コーティングでコーティングされたポリ(エチレンテレフタレート)フィルムは、例えば、透明多層フィルム積層体または光起電力モジュールにおける防酸素および防湿層として機能し得る。所望の場合には、繊維(スクリム)層が太陽電池層と封止層との間に備えられていてもよい。スクリム層は、例えば、米国特許第5, 583, 057号明細書; 同6, 075, 202明細書; 同6, 204, 443明細書; 同6, 320, 115明細書; および、同6, 323, 416明細書、ならびに、欧州特許第0769818号明細書に記載されている。

【0125】

最後に、光起電力モジュールの前述の例はいずれも、本明細書に記載の方法を用いて製造され得る。

10

【0126】

以下の実施例は、本発明をさらに詳細に説明するために提供されている。これらの実施例には、特定の実施形態および本発明を実施するために現在想達される好ましい形態が記載されており、本発明を例示することが意図されており、限定は意図されていない。

【実施例】

【0127】

以下の実施例においては、以下の材料を用いた。

ACR-2: 28重量%のn-ブチルアクリレートの共重合された単位と、6.2重量%のアクリル酸の共重合された単位と、残りのエチレンの共重合された単位とを含有し、210g/10分間のMIを有するターポリマー。

20

【0128】

ACR-3: 28重量%のn-ブチルアクリレートの共重合された単位と、6.2重量%のアクリル酸の共重合された単位と、残りのエチレンの共重合された単位とを含有し、60g/10分間のMIを有するターポリマー。

【0129】

EBAGMA-1: 28重量%のn-ブチルアクリレートの共重合された単位と、5.25重量%のグリシジルメタクリレートの共重合された単位と、残りのエチレンの共重合された単位とを含有し、12g/10分間のMIを有するターポリマー。

【0130】

30

対照EVA: Stevens Urethanes, East Hampton, MA. から入手可能なウレタンEVA。

【0131】

Z6040 Silane: Dow Chemical, Midland, MI. から入手可能であるグリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

【0132】

FEP-1: 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(7.2~8.1重量%のHFEPの共重合された単位と、1.5~1.8重量%のPEVEの共重合された単位と、90.1~91.3重量%のTFEの共重合された単位)を含み、ASTM D 2116で定義される6~8gm/10分間の公称メルトフローレートを有すると共に260~270で溶融する、DuPontから入手可能であるPV3151で指定される、片面をコロナで処理したフィルム。

40

【0133】

ETFE-1: エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー(76.5~80.1重量%のTFEの共重合された単位と、17.8~19.6重量%のエチレンの共重合された単位と、2.1~3.9重量%のPFBEの共重合された単位)を含み、DuPontから入手可能であるPV3251で指定される、片面をコロナで処理したフィルム。

【0134】

FEP-2: アミノプロピルトリメトキシシランでも処理されたFEP-1。

【0135】

50

高湿高温への露出

典型的なプロセスにおいて、積層サンプルを、支持体上に載置されたガラス基材と共に暗いチャンバ中に入れた。このサンプルは、およそ45度～水平の角度で載置することが好ましかった。次いで、チャンバを85の温度および85%の相対湿度とした。これらの条件を1000時間の間維持し、その後、サンプルを取り出しテストした。

【0136】

剥離強度テスト

積層サンプル（ガラス／封止材／可撓性裏面シート、4インチ×6インチ）を製造した。封止材および可撓性裏面シートを3つの1インチ×6インチのストリップに分割した。1インチ×4インチテフロン（登録商標）ストリップを積層前の封止材とガラスとの間に配置して、1インチ×1インチの未結合の封止材および裏面シートを形成した（分割後）。裏面シートのこの未結合の部分を、1インチ×6インチ片のテープに留めた。このテープをInstru-Met載置フレーム（Instru-Met Corporation of Union, NJから入手可能なModel 1122）の一方の把持部にセットした。積層サンプルを他方のInstru-Met把持部にセットした。可撓性裏面シートの未結合の部分を180°の角度で、すなわち、ほとんど自身に接触するまで積層体に向かって折り曲げた。切片の自由な部分が切片の積層された部分に重畳されるよう位置合わせに注意をした。この幾何学的形状は、感圧接着剤に用いられる標準テストであるASTM D903に基づくものである。このサンプルを10in/分間の速度で引っ張り、可撓性シートの封止材に対する接着性を重量ボンドの単位で計測した。

【0137】

実施例1～3

実施例1においては、60：40の重量比のACR-2およびEBAGMA-1を、Brabenderミキサ中で120で5分間ブレンドした。ACR-2中の酸基とEBAGMA-1中のグリシジル基とのモル比は3.5～1である。これら2種のエチレンコポリマーのブレンドのMIは70g/10分間であった。実施例2および実施例3を同様に用意した。組成は表1にまとめられており、この中で、組成物における各成分は「部」で列挙されている。比較例C1では対照EVAを用いた。

【0138】

【表1】

表1

成分	C1	1	2	3
対照 EVA	100			
ACR-2		60		
ACR-3			60	60
EBAGMA-1		40	40	40
Z6040 Silane				0.5

【0139】

30milの厚さを有するブランクを、各ブレンドの一部を120で5分間圧縮成形することにより形成した。これらの条件下では架橋は生じなかった。

【0140】

シランまたは他のプライマーを含まない未架橋のブランクを、減圧バッグ積層法を用いてテストフッ素化ポリマーシートに積層させた。これらのサンプルを、真空源への取り付け具を備えるプラスチックバッグの内部に置いた。サンプルサイズは4インチ×6インチであった。サンプルを、下から：第1のガラスプレート、サンプル第2の層、フッ素化コポリマー樹脂フィルム、Teflon（登録商標）剥離シートおよび第2のガラスプレ

トの順番でバッグ内に配置した。重畳物の一端で、フッ素化コポリマー樹脂フィルムとサンプル第2の層との間にTeflon（登録商標）フィルム剥離シートの小片を置いて、未積層（未接着）領域を形成し、その後の剥離テストのための開始点とした。このバッグを密閉し、オープン中に置き、排気した。排気したバッグを周囲温度から、15分間の時間をかけて、140（オープン設定温度）に加熱し、5分間保持した。次いで、オープンの温度を170とし、10分間保持した。この時点でオープンの電源を切り、オープンの扉を開放することによりサンプルを周囲温度に冷却した。加熱ステップでは、第2の層がフッ素化コポリマーフィルムおよび隣接するガラスプレートに積層されただけではなく、第2の層が架橋された。

【0141】

第2の層とフッ素化ポリマーフィルムとの間の接着性を、上記に指定された時間で、最初は積層後および高湿高温処理後に上記の180度剥離テストによりテストした。接着性の結果は表2、3、4および5にまとめられている。表3および4において、「剥離不可」は、フッ素化ポリマー層の破損を伴わずに層を剥離させることが不可能であったことを示す。

【0142】

【表2】

表2. 初期接着性

	ETFE-1	FEP-1	FEP-2
Ex.	平均	平均	平均
C1	24.28	14.34	14.7
1	24.39	11.08	19.47
2	22.59	14.04	17.82
3	26.80	11.48	14.16

【0143】

【表3】

表3. 高湿高温処理の264時間後の接着

Ex.	ETFE-1	FEP-1	FEP-2
C1	剥離不可	接着せず	剥離不可
1	剥離不可	剥離不可	剥離不可
2	剥離不可	剥離不可	剥離不可
3	剥離不可	剥離不可	剥離不可

【0144】

【表 4】

表 4. 高湿高温処理の 600 時間後の接着

Ex.	ETFE-1	FEP-1	FEP-2
C1	剥離不可	接着せず	剥離不可
1	剥離不可	剥離不可	剥離不可
2	剥離不可	剥離不可	剥離不可
3	剥離不可	剥離不可	剥離不可

10

【 0 1 4 5 】

【表 5】

表 5. 高湿高温処理の 1024 時間後の接着

(lb/in での値、180 度、10/in/分)

Ex.	ETFE-1	FEP-1	FEP-2
C1	8.2	~1 ⁽¹⁾	~4 ⁽²⁾
1	7.8	7.0	10.6
2	11.0	8.0	9.0
3	21.9	15.2	17.4

20

⁽¹⁾ 実質的に接着せず⁽²⁾ 弱い接着

【 0 1 4 6 】

明瞭性のために個別の実施形態の文脈中にある本明細書に記載の本発明の一定の特質はまた、単一の実施形態中に組み合わせで提供されてもよい。反対に、簡潔さのために単一の実施形態の文脈中に記載されている本発明の種々の特質はまた、個別に、または、任意の下位の組み合わせで提供されてもよい。

30

【 0 1 4 7 】

上記に特定の例示した本発明の一定の好ましい実施形態を記載したが、本発明がこのような実施形態に限定されることは意図されていない。以下の特許請求の範囲に記載されている本発明の範囲および趣旨から逸脱することなく、種々の変更を行うことが可能である。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2011/045859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B32B27/32 B32B27/36 C08L33/06 H01L31/048
ADD.

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)

B32B C08L H01L

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 practical, search terms used)

EPO-Internal, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008 126614 A (BRIDGESTONE FLOWTEC) 5 June 2008 (2008-06-05) paragraph [0001] - paragraph [0049]; figures 1,2 -----	1-14
A	US 5 723 543 A (MODIC MICHAEL JOHN [US]) 3 March 1998 (1998-03-03) column 3, lines 3-25 -----	1-14
A	US 2010/129665 A1 (CHOU RICHARD T [US]) 27 May 2010 (2010-05-27) the whole document -----	1-14

☐ 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 document 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

16 November 2011

Date of mailing of the international search report

02/12/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Norga, Gerd

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2011/045859

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2008126614	A	05-06-2008	NONE	

US 5723543	A	03-03-1998	CN 1178810 A	15-04-1998
			DE 69704597 D1	23-05-2001
			DE 69704597 T2	18-10-2001
			EP 0832930 A1	01-04-1998
			ES 2158444 T3	01-09-2001
			JP 10130453 A	19-05-1998
			TR 9701044 A2	21-04-1998
			TW 457271 B	01-10-2001
			US 5723543 A	03-03-1998

US 2010129665	A1	27-05-2010	AU 2009316372 A1	27-05-2010
			CN 102224008 A	19-10-2011
			EP 2358526 A1	24-08-2011
			US 2010129665 A1	27-05-2010
			WO 2010060027 A1	27-05-2010

フロントページの続き

(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, RS, 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, 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, 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 100093300

弁理士 浅井 賢治

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100137626

弁理士 田代 玄

(72)発明者 プレジーン ジョージ ワイアット

アメリカ合衆国 テキサス州 77630 オレンジ リオ グランド プレイス 2209

(72)発明者 サミュエルズ サム ルイス

アメリカ合衆国 ペンシルバニア州 19350 ランデンバーグ ペラム ドライヴ 34

Fターム(参考) 4F100 AK04A AK04B AK17A AK18A AK25B AK80 AL01A AL01B BA02 BA07

BA10A BA10B EJ173 EJ243 EJ423 EJ551 EJ641 EJ671 JA06 JN01

5F151 JA03 JA04 JA06