



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103547647 B

(45) 授权公告日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201280018396. 1

(22) 申请日 2012. 02. 13

(30) 优先权数据

2011-030369 2011. 02. 16 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 10. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/000941 2012. 02. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/111304 JA 2012. 08. 23

(73) 专利权人 东洋油墨 SC 控股株式会社

地址 日本东京中央区京桥三丁目 7 番 1 号

(72) 发明人 斋藤瑛 前田谕志 吉川猛

梅泽三雄

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 臧建明

(51) Int. Cl.

C09J 175/14(2006. 01)

C08G 18/62(2006. 01)

H01L 31/049(2014. 01)

(56) 对比文件

CN 103003380 A, 2013. 03. 27, 说明书第
[0036]–[0060]、[0087]、[0116] 段。

CN 102971389 A, 2013. 03. 13, 说明书第
[0035]–[0061]、[0104]、[0134] 段。

CN 87105636 A, 1988. 03. 02, 说明书第 2 页
第 18 行–第 3 页第 4 行, 第 15 页第 8–13 行, 第 18
页第 20–22 行。

US 2004101757 A1, 2004. 05. 27, 全文。

审查员 范潇

权利要求书1页 说明书15页

(54) 发明名称

积层片用接着剂组合物及太阳电池用背面保
护片

(57) 摘要

本发明提供一种积层片用接着剂组合物及太
阳电池用背面保护片, 该接着剂组合物, 其于各种
片状部件间、特别是于包含塑料膜表面处理层的
层间显示出高的接着力, 即使暴露于高温高湿度
环境下亦可维持高的接着力, 适于制造太阳电池
用背面保护片。本发明的积层片用接着剂组合
物包括丙烯酸多元醇 (A) 与聚异氰酸酯 (B), 丙
烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量为 10, 000 ~
100, 000, 且羟值为 1mgKOH / g ~ 100mgKOH / g,
另外玻璃转移温度 (Tg) 超过 10℃ 且为 50℃ 以下,
另外, 源自丙烯酸多元醇 (A) 的羟基与源自聚异
氰酸酯 (B) 的异氰酸酯基的当量比 NCO / OH 为
0. 1 ~ 10。

1. 一种积层片用接着剂组合物,包括丙烯酸多元醇(A)、聚异氰酸酯(B)与硅烷偶合剂,所述丙烯酸多元醇(A)的数量平均分子量为10,000~100,000,且羟值为1mgKOH/g~40mgKOH/g,另外玻璃转移温度(Tg)超过10℃且为50℃以下,源自所述丙烯酸多元醇(A)的羟基与源自所述聚异氰酸酯(B)的异氰酸酯基的当量比NCO/OH为0.1~10,所述硅烷偶合剂的添加量相对于丙烯酸多元醇(A)100重量份而言是0.1重量份~5重量份。

2. 根据权利要求1所述的积层片用接着剂组合物,其中,所述聚异氰酸酯(B)包含由脂环族二异氰酸酯或脂肪族二异氰酸酯衍生的聚异氰酸酯。

3. 根据权利要求1或2所述的积层片用接着剂组合物,其中,其于包含2层以上片状部件的太阳电池用背面保护片的制造中使用,用于如下的用途中:形成用以将所述片状部件彼此接合的接着剂层的至少一部分。

4. 一种太阳电池用背面保护片,其包含:由如权利要求1-3中任一项所述的积层片用接着剂组合物所形成的接着剂层;介隔所述接着剂层而积层的至少2层以上的片状部件。

积层片用接着剂组合物及太阳能电池用背面保护片

技术领域

[0001] 本发明涉及一种积层片用接着剂组合物及太阳能电池用背面保护片。

背景技术

[0002] 近年来,以面向室外产业用途的例如屏障材料、屋顶材料、太阳能电池面板材料、窗户材料、室外地板材料、照明保护材料、汽车部件、招牌、标签等中所使用的多层(复合)膜等为首的多层(复合)积层体得到实用化。多层积层体可藉由对金属系原材料或塑胶系原材料等进行积层(层压)而获得。金属系原材料可列举铝或铜、钢板等金属箔、金属板、金属蒸镀膜等。塑胶系原材料可列举聚丙烯、聚氯乙烯、聚酯、氟树脂、丙烯酸系树脂等的塑料膜、塑胶片、塑胶板,于表面形成有二氧化硅蒸镀膜等无机氧化物层的塑料膜等。金属系原材料或塑胶系原材料的接合中所使用的接着剂于从前已知有聚环氧系接着剂、及聚氨基甲酸酯系接着剂。

[0003] 于专利文献 1 中记载了一种太阳能电池背面密封用片材,其包含以聚氨基甲酸酯系接着剂将至少 2 层以上基材贴合而成的积层体。更详细而言,记载了满足如下条件、且含有具有耐水解性的接着剂的聚氨基甲酸酯系接着剂:条件 1:在作为利用加压蒸汽的促进评价装置的高加速温度湿度未饱和蒸汽应力测试(HAST)室中,于 105℃、1.05atm 下保存 168 小时后的层压强度至少为 1N / 15mm 以上;条件 2:在作为利用加压蒸汽的促进评价装置的 HAST 室中,于 105℃、1.05atm 下保持 168 小时后,并不产生伴随着脱层(delamination)的基材间的隆起。具体而言,提出了分别相对于多元醇 A~多元醇 F 这 6 种类型的多元醇而组合有交联剂的多种聚氨基甲酸酯系接着剂(参照专利文献 1 的申请专利范围第 2 项~第 11 项)。

[0004] 于专利文献 2 中记载了一种太阳能电池模组用后片,其包含以丙烯酸系接着剂将至少 2 个基材贴合而成的积层体。更详细而言,提出了一种丙烯酸系接着剂作为具有耐水解性、耐绝缘性、及水分阻障性的丙烯酸系接着剂,所述丙烯酸系接着剂含有使含有通式(I)所表示的单体的单体成分聚合而成的丙烯酸系聚合物(参照专利文献 2 的申请专利范围第 2 项)。

[0005] $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^1)-\text{CO}-\text{OZ}$ (I)

[0006] 于式中, R^1 表示氢原子或甲基, Z 表示碳数为 4~25 的烃基。

[0007] 另外,至于成为优先权的基础的先前申请后所公开的专利文献,于专利文献 3、专利文献 4 中记载了一种适合如下用途的接着剂组合物:于对塑料膜的未经处理的面与其他基材进行接着的片材中使用。

[0008] [现有技术文献]

[0009] [专利文献]

[0010] [专利文献 1] 国际公开 2007-148754 号

[0011] [专利文献 2] 日本专利特开 2009-246360 号公报

[0012] [专利文献 3] 日本专利特开 2011-105819 号公报

[0013] [专利文献 4] 日本专利特开 2011-111519 号公报

发明内容

[0014] 为了在室外的严酷条件下经过长时间地稳定地维持接着力,重要的是接着强度即使随时间经过亦稳定。于最近,盛行开发如专利文献 3 或专利文献 4 所示那样可将未进行表面处理的聚酯膜等的塑胶的未经处理的面与其他基材良好地接着的接着剂。由于未进行表面处理而可实现制造步骤的缩短化,因此可降低成本。然而,于其另一方面而言,亦运用了自从前所运用的表面处理技术,对于使接着剂组合物本来的性能进一步提高、且协同地具有更优异的接着特性的接着剂组合物的需求亦变高。

[0015] 本发明是鉴于上述背景而成的,其目的在于提供一种积层片用接着剂组合物以及太阳电池用背面保护片,所述积层片用接着剂组合物于各种片状部件间、特别是于包含塑料膜表面处理层的层间显示出高的接着力,即使暴露于高温高湿度环境下亦可维持高的接着力,适于制造太阳电池用背面保护片。

[0016] 本发明者等人为了解决上述课题而进行了努力研究,结果发现可藉由以下所示的积层片用接着剂组合物而解决上述课题,从而完成本发明。

[0017] 亦即,本发明的积层片用接着剂组合物包括丙烯酸多元醇 (A) 与聚异氰酸酯 (B),所述丙烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量为 10,000 ~ 100,000,羟值为 1mgKOH / g ~ 100mgKOH / g,且玻璃转移温度 (Tg) 超过 10℃ 且为 50℃ 以下,另外,源自所述丙烯酸多元醇 (A) 的羟基与源自所述聚异氰酸酯 (B) 的异氰酸酯基的当量比 NCO / OH 为 0.1 ~ 10。

[0018] 所述聚异氰酸酯 (B) 的较佳例可列举包含由脂环族二异氰酸酯或脂肪族二异氰酸酯所衍生的聚异氰酸酯的例子。

[0019] 上述态样的积层片用接着剂组合物于包含 2 层以上片状部件的太阳电池用背面保护片的制造中使用,适用于如下的用途中:形成用以将所述片状部件彼此接合的接着剂层的至少一部分。

[0020] 而且,本发明的太阳电池用背面保护片包含:由上述态样的积层片用接着剂组合物而形成的接着剂层;介隔所述接着剂层而积层的 2 个以上的片状部件。

[0021] [发明的效果]

[0022] 根据本发明可获得如下的优异效果:可提供一种积层片用接着剂组合物以及太阳电池用背面保护片,所述积层片用接着剂组合物于各种片状部件间、特别是于包含塑料膜表面处理层的层间显示出高的接着力,即使暴露于高温高湿度环境下亦可维持高的接着力,适于制造太阳电池用背面保护片。

具体实施方式

[0023] 以下对本发明的实施形态加以详细说明。另外,只要符合本发明的宗旨,其他实施形态亦可属于本发明的范畴。而且,于本说明书中,“任意的数 A ~ 任意的数 B”的记载是表示数 A 及大于数 A 的范围,且为数 B 及小于数 B 的范围。而且,于本说明书及申请专利范围中所记载的“(甲基)丙烯酰”的记载包含换称为“丙烯酰”的化合物及换称为“甲基丙烯酰”的化合物的任意者。而且,于“(甲基)丙烯基”及“(甲基)丙烯酸酯”中亦同样地定义。

[0024] < 丙烯酸多元醇 (A) >

[0025] 丙烯酸多元醇 (A) 可较佳地使用含有羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体与不含羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体的共聚物。含有羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体是于 1 分子中含有 1 个 (甲基) 丙烯酰基与 1 个以上羟基的单体。较佳例可列举藉由 2 元醇与 (甲基) 丙烯酸酯的反应而所得的单 (甲基) 丙烯酸酯单体、 ϵ -己内酯改质 (甲基) 丙烯酸系单体等。

[0026] 若丙烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量为同种程度, 则自提高接着力的方面考虑, 与单 (甲基) 丙烯酸酯单体的共聚无关的部分、亦即经由酯键而与 (甲基) 丙烯酸部分键结的部分 (烷基或烯基等部分。以下称为“侧链部分”) 的碳数较佳的是 1 ~ 17, 更佳的是 1 ~ 9, 进一步更佳的是 1 ~ 3。所述侧链部分于共聚后形成丙烯酸多元醇 (A) 的侧链。单 (甲基) 丙烯酸酯单体的所述侧链部分的碳数一般情况下是 1 ~ 30 左右, 但如果丙烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量为同等程度, 则所述侧链部分越短, 丙烯酸多元醇 (A) 的主链越相对性变长。其结果, 硬化后的接着层的机械性质 (具体而言为伸长率) 提高, 接着力提高。

[0027] 由 2 元醇所得的单 (甲基) 丙烯酸酯单体例如可列举 (甲基) 丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丙酯、1,4-丁二醇单 (甲基) 丙烯酸酯、(聚) 乙二醇单 (甲基) 丙烯酸酯等。

[0028] 另外, 如 (甲基) 丙烯酸-2,3-二羟基丙酯等这样的由 3 元以上的醇而所得的单 (甲基) 丙烯酸酯单体亦可用作含有羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体。

[0029] 不含羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体可适宜选择自从前以来所公知的自由基聚合性单体而使用。适宜的例子例如可列举以 (甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸异丁酯、(甲基) 丙烯酸第三丁酯、(甲基) 丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基) 丙烯酸正辛酯、(甲基) 丙烯酸月桂基酯、(甲基) 丙烯酸十三烷基酯、(甲基) 丙烯酸硬脂基酯等 (甲基) 丙烯酸烷基酯单体为代表的长链 (甲基) 丙烯酸系单体、及丙烯腈等。

[0030] 另外, 除了上述含有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯单体与不含羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体之外, 还可以共聚其他单体, 例如: (甲基) 丙烯酸、马来酸、马来酸酐等含有羧基的单体或其酸酐, 或者苯乙烯等乙烯系单体等。另外, 含有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯单体、不含羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体可分别独立地使用 1 种化合物, 亦可将 2 种以上化合物组合使用。关于使用其他单体的情形亦同样。

[0031] 于本发明中, 丙烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量必须为 10,000 ~ 100,000。进一步而言, 较佳的是 10,000 ~ 70,000, 更佳的是 25,000 ~ 50,000。

[0032] 使用本发明的积层片用接着剂组合物 (以下亦称为“接着剂组合物”) 将 2 个以上片状部件积层而成的积层片、例如太阳能电池用背面保护片例如可经过如下的步骤而获得。于其中一个片状部件的接合面涂布接着剂组合物而使其干燥。其次, 将其他片状部件重迭于接着剂层上, 藉由于 40°C ~ 60°C 的环境下保存 2 日 ~ 1 星期左右的被称为“老化”的步骤, 进行接着剂层的硬化而获得积层片。

[0033] 于丙烯酸多元醇的数量平均分子量不足 10,000 的情形时, 存在老化步骤前的接着剂层的凝聚力不足的倾向, 且存在老化步骤前的接着力变小之虞。在工业性生产的情形时, 卷绕为辊状的状态的积层体在通常情况下使卷芯为上下垂直方向而进行老化。若老化

步骤前的接着力小,则于正在进行老化时卷绕容易散开,并不适于工业性生产。而且,若不足 10,000,则存在老化步骤后的凝聚力不足的倾向,伴随于此而存在耐湿热性变低、产生脱层等之虞。

[0034] 而且,若丙烯酸多元醇的数量平均分子量超过 100,000,则存在接着剂的黏度变高,于涂布性方面产生问题,对片状部件的湿润性降低的倾向,其结果存在老化步骤前的接着力变小之虞。虽然初始接着力由于老化而与老化前相比而言变大,但存在由于其后的耐湿热性试验而缓缓降低,于经过 3000 小时后低于使用下限之虞。

[0035] 另外,本发明中的数量平均分子量是藉由凝胶渗透层析仪 (GPC) 而求出,进行聚苯乙烯换算的值。更具体而言,本发明中的数量平均分子量是表示藉由后述的实例中所记载的测定方法而求出的值。而且,关于玻璃转移温度、NCO / OH 当量比,亦同样地表示藉由后述的实例中所记载的方法而求出的值。

[0036] 丙烯酸多元醇 (A) 的羟值由含有羟基的单 (甲基) 丙烯酸酯单体的含量而决定,于本发明中羟值必须为 $1\text{mgKOH} / \text{g} \sim 100\text{mgKOH} / \text{g}$ 。进一步而言,更佳的是 $4\text{mgKOH} / \text{g} \sim 40\text{mgKOH} / \text{g}$ 。若不足 $1\text{mgKOH} / \text{g}$,则存在与异氰酸酯硬化剂的交联降低的倾向,且存在耐湿热性降低之虞。而且,若超过 $100\text{mgKOH} / \text{g}$,则存在虽然可表现出老化前的接着力,但于老化后交联密度变高的倾向,且存在无法表现出充分的接着力,于其后的耐湿热性试验中接着力进一步降低之虞。

[0037] 而且,于本发明中,丙烯酸多元醇 (A) 的玻璃转移点 (T_g) 由于后述的理由而必须超过 10°C 且为 50°C 以下。进一步而言,更佳的是超过 10°C 且为 30°C 以下。

[0038] < 聚异氰酸酯 (B) >

[0039] 聚异氰酸酯 (B) 例如为由周知的二异氰酸酯所衍生的化合物,可无限制地利用公知的化合物。例如可列举:由 2,4- 甲苯二异氰酸酯 (别名:2,4-TDI)、2,6- 甲苯二异氰酸酯 (别名:2,6-TDI)、二甲苯二异氰酸酯 (别名:XDI)、二苯基甲烷二异氰酸酯 (别名:MDI)、异佛尔酮二异氰酸酯、1,5- 萘二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯 (别名:HDI)、双 (4- 异氰酸酯环己基) 甲烷、或氢化二苯基甲烷二异氰酸酯等二异氰酸酯所衍生的化合物,亦即所述二异氰酸酯的异氰酸酯体、三羟甲基丙烷加合物体、缩二脲型、具有异氰酸酯残基的预聚物 (由二异氰酸酯与多元醇所得的低聚合物)、具有异氰酸酯残基的脲二酮体、脲基甲酸酯体、或该些化合物的复合物、及嵌段异氰酸酯。聚异氰酸酯 (B) 可单独使用单一的化合物或者将 2 种以上组合使用。

[0040] 自交联后的硬化涂膜的粘弹性的观点考虑,聚异氰酸酯 (B) 较佳的是使用由脂环族二异氰酸酯、或脂肪族二异氰酸酯而衍生的聚异氰酸酯。更详细而言,脂环族二异氰酸酯可列举异佛尔酮二异氰酸酯、甲基-2,6- 环己烷二异氰酸酯等。而且,脂肪族二异氰酸酯可列举六亚甲基二异氰酸酯、五亚甲基二异氰酸酯等。而且可列举:作为前述的脂环族二异氰酸酯及脂肪族二异氰酸酯化合物的衍生物的二异氰酸酯的异氰酸酯体、三羟甲基丙烷加合物体、缩二脲型、具有异氰酸酯残基的预聚物 (由二异氰酸酯与多元醇所得的低聚合物)、具有异氰酸酯残基的脲二酮体、脲基甲酸酯体、或该些的复合物等。

[0041] 而且,于重视硬化速度快慢的情形时,较佳的是使用如二甲苯二异氰酸酯 (别名:XDI) 这样的虽然具有芳香环,但于 NCO 与芳香环之间具有伸烷基的异氰酸酯。若硬化速度快,则于可缩短老化时间的方面而言较佳。

[0042] 而且,聚异氰酸酯(B)中的异氰酸酯基浓度较佳的是5wt%~30wt%。另外,聚异氰酸酯(B)中的异氰酸酯基浓度可藉由滴定法而求出。滴定藉由正丁基胺/盐酸滴定法而进行评价。具体而言,使试样溶解于干燥甲苯中后,添加过剩的二正丁基胺(dibutylamine)溶液而使其反应,藉由盐酸而反滴定剩余的二正丁基胺,将滴定曲线上的反曲点作为终点,根据直至终点的滴定量而算出异氰酸酯基含有率。

[0043] 聚异氰酸酯(B)的使用量可由源自丙烯酸多元醇(A)的羟基与源自聚异氰酸酯(B)的异氰酸酯基的NCO/OH当量比而决定,将NCO/OH当量比设为0.1~10。更佳的是NCO/OH当量比为0.5~6。若不足0.1,则存在于暴露在室内外后接着力降低的倾向。而且,若超过10,则存在初始的老化后的接着力降低的倾向。NCO/OH当量比可使用以下的数学式(1)而求出。

[0044]
$$\text{NCO / OH 比} = \text{聚异氰酸酯必需量(重量份)} \times (561 / \text{OH 值}) \times (\text{NCO \%} / (42 \times 100)) \times (100 / \text{多元醇量(固体成分重量)})$$
 数学式(1)

[0045] 本发明者等人查明:藉由满足以下的所有条件,可获得令人惊讶的优异特性的积层片用接着剂组合物。亦即,查明藉由满足如下的所有条件,可提供一种接着剂组合物(所述接着剂组合物于各种片状部件间、特别是于包含塑料膜的表面处理层的层间显示出高的接着力,即使暴露于高温高湿度环境下亦可维持高的接着力,可制造太阳能电池用背面保护片):使用上述的具有(i)特定范围的数量平均分子量、(ii)特定范围的羟值、(iii)特定范围的玻璃转移温度(Tg)的丙烯酸多元醇(A),进一步将(iv)源自丙烯酸多元醇(A)的羟基与源自聚异氰酸酯(B)的异氰酸酯基的当量比NCO/OH设定为前述的特定范围。以下,对其理由加以说明。

[0046] 与积层表面未经处理的塑料膜的情形相比而言,于积层以电晕放电等对表面进行处理的塑料膜的情形时,要求制造步骤增加部分的附加价值。于接着力中,要求与积层表面未经处理的塑料膜的情形相比而言更高的接着力。

[0047] 若丙烯酸多元醇的Tg过低,则老化前的接着剂层的硬化尚不充分,因此由接着剂组合物所形成的接着剂层柔软。而且,由于其柔软程度而可于片状部件间表现出某种程度的接着力。然而,于老化后,即使接着剂层充分硬化,亦由于作为原料的丙烯酸多元醇的Tg低而存在接着剂层的凝聚力不足变明显,变得难以确保大的接着力的倾向。另外,若将积层体长时间地置于高温高湿度下,则存在如下的倾向:由于接着剂层的凝聚力不足的原因而造成接着力缓缓降低。

[0048] 另一方面,若丙烯酸多元醇的Tg过高,则存在对基材的湿润性不足的倾向。虽然老化后的接着力与老化前相比而言多少有所变大,但交联后的硬化接着剂层过于变硬,因此存在老化步骤后的接着力恶化的倾向。

[0049] 于本发明中,进行研究而得知获得上述优异效果的理由是由于:将丙烯酸多元醇的Tg设为并不过低且不过高的温度范围(具体而言为超过10℃且为50℃以下),于其基础上进一步设为特定的羟值、特定的NCO/OH当量比、及特定的数量平均分子量的范围,藉此而协同地激发分子运动级别的丙烯酸多元醇的运动的活跃程度,从而使对接着对象的湿润性与锚固性提高。特别是进行研究而得知藉由将NCO/OH当量比控制为0.1~10的范围、特别是0.5~6的范围,可实现适度的交联度的平衡且于老化步骤后显示出高的接着力。而且,令人惊讶地发现即使于老化前亦表现出高的接着力。另外发现:于老化步骤后,

于置于高温高湿度下之后亦可维持高的接着力。

[0050] 于使用金属箔、金属板、或金属蒸镀膜等为基材的情形时，自使接着强度提高的观点考虑，较佳的是本发明的积层片用接着剂组合物含有硅烷偶合剂。

[0051] 硅烷偶合剂并非限定于以下者，例如可列举乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷、乙烯基乙氧基硅烷、及乙烯基三甲氧基硅烷等乙烯基硅烷类；γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、及γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基二甲氧基甲基硅烷等(甲基)丙烯酰氧基硅烷类；β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)甲基三甲氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)乙基三乙氧基硅烷、β-(3,4-环氧环己基)甲基三乙氧基硅烷、γ-缩水甘油氧基丙基三甲氧基硅烷、及γ-缩水甘油氧基丙基三乙氧基硅烷等环氧基硅烷类；N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、N-β-(氨基乙基)-γ-氨基丙基二甲氧基乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三乙氧基硅烷、γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、N-苯基-γ-氨基丙基三甲氧基硅烷、及N-苯基-γ-氨基丙基三乙氧基硅烷等氨基硅烷类；以及γ-巯基丙基三甲氧基硅烷、及γ-巯基丙基三乙氧基硅烷等含硫硅烷类等。该些化合物可分别单独使用或者将2种以上任意组合而使用。

[0052] 硅烷偶合剂的添加量相对于丙烯酸多元醇(A)100重量份而言较佳的是0.1重量份~5重量份，更佳的是1重量份~3重量份。若不足0.1重量份，则由于添加硅烷偶合剂而带来的对金属箔的接着强度提高的效果差；即使添加超过5重量份，亦存在未发现其以上的性能提高的情况。

[0053] 本发明的积层片用接着剂组合物可为于使用时将主剂与硬化剂加以混合的所谓2液混合型接着剂，亦可为预先将主剂与硬化剂加以混合的1液型接着剂。另外，本发明的丙烯酸多元醇(A)或聚异氰酸酯(B)亦可各自独立地使用多种。另外，本发明以外的其他主剂或硬化剂亦可各自独立地使用一种或多种。通常情况下，主剂包括丙烯酸多元醇(A)、硅烷偶合剂、有机溶剂、其他添加剂，硬化剂包括聚异氰酸酯(B)、有机溶剂、其他添加剂。

[0054] 作为其他添加剂，可于在不脱离本发明的主旨的范围内，于本发明的积层片用接着剂中调配增粘剂、反应促进剂、均化剂、磷系或酚系的抗氧化剂、紫外线稳定剂、金属减活剂、阻燃剂、塑化剂、有机颜料、无机颜料等各种添加剂。

[0055] 于使用金属层(金属箔、金属板等)作为片状部件的情形时，为了使本发明的积层片用接着剂组合物的金属密接性提高，可添加磷酸系化合物，例如磷酸、偏磷酸、焦磷酸、亚磷酸或该些酸的酯等。

[0056] 而且，本发明的积层片用接着剂组合物除了作为用以制造太阳能电池用背面保护片的接着剂而较佳地使用以外，亦可作为太阳能电池积层片用增粘涂层剂而使用。于此情形时，较佳的是放入防结块剂。

[0057] 另外，可于不脱离本发明的主旨的范围内无限制地调配作为接着剂用途而公知的添加剂。例如可使用反应促进剂。具体而言可列举二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二月桂酸二辛基锡、二马来酸二丁基锡等金属系触媒；1,8-二氮杂-双环[5.4.0]十一碳烯-7、1,5-二氮杂双环[4.3.0]壬烯-5、6-二丁基氨基-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳烯-7等三级胺；如三乙醇胺这样的反应性三级胺等。反应促进剂可使用1种或2种以上的反应促进剂。

[0058] 另外,为了使层压外观提高,亦可于主剂中调配公知的均化剂或消泡剂。

[0059] 均化剂例如可列举聚醚改质聚二甲基硅氧烷、聚酯改质聚二甲基硅氧烷、芳烷基改质聚甲基烷基硅氧烷、聚酯改质含羟基聚二甲基硅氧烷、聚醚酯改质含羟基聚二甲基硅氧烷、丙烯酸系共聚物、甲基丙烯酸酯系共聚物、聚醚改质聚甲基烷基硅氧烷、丙烯酸烷基酯共聚物、甲基丙烯酸烷基酯共聚物、卵磷脂、或该些的混合物等公知的均化剂。

[0060] 消泡剂可列举硅酮树脂、硅酮溶液、烷基乙烯基醚与丙烯酸烷基酯与甲基丙烯酸烷基酯的共聚物、或该些的混合物等公知的消泡剂。于添加均化剂、消泡剂的情形时,各自独立地可使用 1 种化合物亦可将 2 种以上化合物任意地组合而使用。

[0061] 而且,作为本发明中所使用的公知的添加剂,为了进一步抑制由于太阳等的紫外线所造成的接着剂随时间经过的黄化、由于太阳热等热所造成的接着剂随时间经过的黄化,可于主剂中调配公知的磷系或酚系的抗氧化剂、紫外线稳定剂、金属减活剂。该些添加剂可单独使用,亦可将 2 种以上任意组合而使用。本发明中所使用的磷系或酚系的抗氧化剂、紫外线稳定剂、金属减活剂相对于丙烯酸多元醇 (A) 的固体成分 100 重量份而言较佳的是 0.05 重量份~5 重量份的范围,更佳的是 0.1 重量份~1 重量份。若添加量不足 0.05 重量份,则存在无法获得充分的黄化抑制效果之虞;若多于 5 重量份,则存在使接着剂的接着力大程度地恶化之虞。

[0062] 作为硬化剂,除了上述聚异氰酸酯 (B) 以外,可以在不阻碍本发明的效果的范围内任意地包含周知的恶唑啉化合物(例如 2,5-二甲基-2-恶唑啉、或 2,2-(1,4-伸丁基)-双(2-恶唑啉))或酰肼化合物(例如间苯二甲酸二酰肼、癸二酸二酰肼、或己二酸二酰肼)等。

[0063] 本发明中所使用的溶剂,例如可列举乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸赛路苏等酯类;丙酮、丁酮、异丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;四氢呋喃、二恶烷等醚类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类;二氯甲烷、1,2-二氯乙烷等卤代烃类;二甲基亚砷、二甲基磺酰胺等。该些溶剂可单独使用,亦可将 2 种以上任意组合而使用。

[0064] 本发明的接着剂的不挥发成份(固体成分)较佳的是 10wt%~50wt%的范围。本接着剂可使用如上述所例示的溶剂而进行固体成分的调整。

[0065] 其次,对制造使用本发明的积层片用接着剂组合物而成的太阳能电池用背面保护片的方法、及太阳能电池用背面保护片的一例加以说明。太阳能电池用背面保护片的制造方法或构成并不限于以下之例,可根据目的或需要而采用各种各样的制造方法或构成。

[0066] 作为太阳能电池模组,单纯的太阳能电池模组具有在作为太阳能电池元件的太阳能电池单元的两个面顺次积层有填充剂、玻璃板的构成形态。玻璃板的透明性、耐候性、耐擦伤性优异,因此现在亦一般用作太阳能电池模组的受光面侧的密封片。然而,于无需透明性的非受光面侧,自成本或安全性、加工性的方面考虑,由各公司开发玻璃板以外的太阳能电池用背面保护片,该些太阳能电池用背面保护片正在取代玻璃板。

[0067] 太阳能电池用背面保护片存在有积层有如下者的太阳能电池用背面保护片:聚酯膜等塑料膜、于聚酯膜等上设有金属氧化物或非金属氧化物的蒸镀层的附有金属层的塑料膜、铝箔等金属箔、附有氮化硅层的塑料膜等。所积层的各片状部件间可使用本发明的积层片用接着剂组合物而进行接合。多层构成的太阳能电池用背面保护片可藉由该多层结构而赋予各种性能。例如可藉由使用聚酯膜而赋予绝缘性,藉由使用氟系膜而赋予耐候性,使用铝箔

而赋予水蒸气阻障性。至于使用何种太阳电池用背面保护片,可根据使用太阳电池模组的产品、用途而适宜选择。

[0068] 塑料膜例如可列举聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸苯二酯等的聚酯系树脂膜,聚乙烯系树脂膜,聚丙烯系树脂膜,聚氯乙烯系树脂膜,聚碳酸酯系树脂膜,聚砜系树脂膜,聚(甲基)丙烯酸系树脂膜,聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯全氟烷基乙烯醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物等的氟系树脂膜等。

[0069] 可使用将该些塑料膜作为支撑体并涂布丙烯酸系、氟系涂料而成的膜,或者藉由共挤出而积层聚偏二氟乙烯或丙烯酸系树脂等而成的多层膜等。另外,亦可使用介隔氨基甲酸酯系接着剂层等积层多个上述塑料膜而成的片状部件。

[0070] 上述塑料膜可适宜使用藉由对表面进行如下处理而制成易接着面的塑料膜:电晕放电、电浆处理、火焰处理等物理性处理,以酸或碱等对膜表面进行改质的化学性处理,于膜表面附以微细的凹凸,使其成为所谓的褶皱状态的褪光加工等。当然,亦可将本发明的积层片用接着剂组合物适用于表面未经处理的原材料中。

[0071] 金属箔可列举铝箔或铜箔。作为所蒸镀的金属氧化物或非金属无机氧化物例如可使用硅、铝、镁、钙、钾、锡、钠、硼、钛、铅、锆、钇等的氧化物。

[0072] 该些中较佳的是为了满足作为太阳电池模组而使用时的耐候性、水蒸气透过性、电气绝缘性、机械特性、封装作业性等性能,积层有对温度具有耐受性的聚对苯二甲酸乙二酯、聚对苯二甲酸苯二酯等聚酯系树脂膜、聚碳酸酯系树脂膜而成的太阳电池用背面保护片;为了防止太阳电池单元由于水的影响而造成的输出降低,较佳的是积层有具有水蒸气阻障性的蒸镀有金属氧化物或非金属无机氧化物的塑料膜或铝箔等金属箔而成的太阳电池用背面保护片;为了防止由于光劣化所产生的外观不良;较佳的是积层有耐候性良好的氟系树脂膜而成的太阳电池用背面保护片。

[0073] 而且,太阳电池用背面保护片为了保护太阳电池模组免受由于电压施加所造成的破损,根据太阳电池单元的发电容量,多采用藉由要求部分放电电压为 700V 或 1000V 的耐受性的电气绝缘性或者包含发泡层而使部分放电电压提高的构成。作为使部分放电电压提高的方法的电气绝缘性,依存于膜或发泡层的厚度,因此存在膜或发泡层成为压膜的倾向。于最近,多采用使用 $100\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 左右者的构成。

[0074] 接着剂层的形成例如是在其中一个塑料膜等的片状部件的单面上涂布接着剂组合物,使溶剂挥发后,与另一个层压基材贴合,于常温或加温下使其硬化而获得。或者可藉由如下方式而制造:于任意一个片状部件上涂布接着剂组合物而进行加热硬化,形成接着剂层后,涂布其他的片状部件形成用涂液,藉由热或活性能量线而形成其他片状部件。作为将接着剂组合物涂布于片状部件上的装置,可列举缺角轮涂布机 (comma coater)、干式贴合机、刀辊涂布机、模涂机、辊涂机、棒式涂布机、凹版辊式涂布机、反向辊涂机、刮刀涂布机 (blade coater)、凹板印刷涂布机、微型凹板涂布机等。于层压基材表面所涂布的接着剂量以干燥换算计而言,较佳的是 $0.1\text{g} / \text{m}^2 \sim 50\text{g} / \text{m}^2$ 左右。更佳的是 $1\text{g} / \text{m}^2 \sim 50\text{g} / \text{m}^2$ 左右。作为层压基材,可根据用途而以任意数选择任意基材,于设为 3 层以上的多层构成时,可于各层的贴合的全部或一部分中使用本发明的接着剂组合物。

[0075] 作为片状部件形成用涂液,可列举可于塑料膜的形成中使用的聚酯系树脂溶液、

聚乙烯系树脂溶液、聚丙烯系树脂溶液、聚氯乙烯系树脂溶液、聚碳酸酯系树脂溶液、聚砜系树脂溶液、聚（甲基）丙烯酸系树脂溶液、氟系树脂溶液等作为较佳例。

[0076] 可考虑作为太阳电池用背面保护片而要求的性能、价格、生产性等，选择各种制造方法或者进一步将该些方法加以组合。

[0077] 《实例》

[0078] 以下，藉由实例对本发明加以更详细的说明，但以下的实例并不对本发明的权利范围作任何限制。另外，实例中的各评价依照下述方法而进行。另外，于实例中，份表示重量份，%表示wt%，羟值表示mgKOH / g。数量平均分子量、玻璃转移温度、羟值可藉由如下方式而求出。

[0079] <数量平均分子量>

[0080] 数量平均分子量的测定使用东曹公司制造的GPC（凝胶渗透层析仪）“HPC-8020”，溶剂使用四氢呋喃。数量平均分子量可藉由标准聚苯乙烯换算而求出。

[0081] <玻璃转移温度（Tg）>

[0082] 玻璃转移温度（Tg）的测定可使用精工电子股份有限公司制造的DSC“RDC220”而进行。于铝锅中量取约10mg的藉由下述手法而合成的丙烯酸多元醇A-1～丙烯酸多元醇A-18溶液干燥而成的试样，装置于DSC装置中而以液氮冷却至-100℃后，根据以10℃ / min进行升温而所得的DSC图而求出玻璃转移温度。

[0083] <羟值>

[0084] 羟值可藉由如下方式而求出：将约2g的试样溶解于约10ml的吡啶中之后，加入预先制备的乙酸酐 / 吡啶的体积比为15 / 85的混合溶液5ml，放置20小时。其后，加入水1ml与乙醇10ml，藉由0.1N的氢氧化钾（乙醇溶液）进行滴定而求出。指示剂使用酚酞。

[0085] <丙烯酸多元醇（A）的制造>

[0086] （合成例A-1）于具有冷凝器、氮气导入管、滴液漏斗、及温度计的4口烧瓶中装入乙酸乙酯100重量份，升温至80℃后藉由滴液漏斗以2小时滴加将丙烯酸丁酯42.7重量份、甲基丙烯酸乙酯55.5重量份、丙烯酸-2-羟基乙酯1.8重量份、及偶氮双异丁基腈2.0重量份预先混合而成的单体液体。其后使其反应1小时，其次加入偶氮双异丁基腈0.2重量份使其反应1小时，进行如上的步骤直至单体的转化率成为98%以上，然后加以冷却。继而，加入乙酸乙酯而获得固体成分为50%的溶液。

[0087] （合成例A-2～合成例A-18）藉由聚合起始剂偶氮双异丁基腈的添加量而调节分子量，除此以外与合成例1同样地进行而获得表1中所示的合成例A-2～合成例A-18的丙烯酸多元醇。

[0088] 另外，关于合成例A-15，是于专利文献2中作为合成例A-1而表示的组成的丙烯酸多元醇。另外，表1中的简称如下所述。

[0089] BA：丙烯酸丁酯、EMA：甲基丙烯酸乙酯、EA：丙烯酸乙酯、St：苯乙烯、CHMA：甲基丙烯酸环己酯、2EHA：丙烯酸-2-乙基己酯、HEA：丙烯酸-2-羟基乙酯、4HBA：丙烯酸-4-羟基丁酯

[0090] [表1]

[0091]

	单体组成								数量平均 分子量	Tg (°C)	羟值 (mgKO H/g)
	BA	EMA	EA	St	CHMA	2EHA	HEA	4HBA			
A-1	42.7	55.5					1.8		10000	15	8.6
A-2	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-3	42.7	55.5					1.8		60000	15	8.6
A-4	31.2	67.0					1.8		35000	30	8.6
A-5	20.2	78.0					1.8		35000	45	8.6
A-6	43.0	56.1					0.9		35000	15	4.3
A-7	41.4	55.0					3.6		35000	15	17.2
A-8	39.5	53.3					7.2		35000	15	34.4
A-9	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-10	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-11	42.7	55.5					1.8		35000	15	8.6
A-12	42.3	45.5		10.0				2.2	35000	15	8.6
A-13		48.0	50.2				1.8		35000	15	8.6
A-14	68.0	20.0		10.0			2.0		50000	-20	9.6
A-15		70.0			10.0	10.0	10.0		25000	55	8.6
A-16	42.7	55.5					1.8		6000	15	8.6
A-17	42.7	55.5					1.8		120000	15	8.6
A-18	19.5	63.5					23.0		35000	15	110.0

[0092] < 接着剂组合物的调配例 >

[0093] (实例 1 ~ 实例 13、比较例 1 ~ 比较例 6) 相对于以固体成分换算计而言为 100 重量份的作为主剂的丙烯酸多元醇 (A), 以表 2 中所示的调配比而调配作为硬化剂的聚异氰酸酯 (B), 且调配作为添加剂的含有缩水甘油基的硅烷偶合剂 (“KBM-403”信越化学公司制造) 3.0 重量份、及二月桂酸二辛基锡 (“NEOSTANN U-810”、日东化成公司制造) 0.01 重量份, 进一步以乙酸乙酯将固体成分调整为 30%。

[0094] [表 2]

[0095]

	丙烯酸多元醇 (A)				聚异氰酸酯 (B)		
		数量平均 分子量	Tg (°C)	羟值 (mgKOH/g)	种类	NCO/OH 比	调配比
实例 1	A-1	10000	15	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
实例 2	A-2	35000	15	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
实例 3	A-3	60000	15	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
实例 4	A-4	35000	30	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
实例 5	A-5	35000	45	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
实例 6	A-6	35000	15	4.3	硬化剂 B	2.0	3.4
实例 7	A-7	35000	15	17.2	硬化剂 B	2.0	13.4
实例 8	A-8	35000	15	34.4	硬化剂 B	2.0	26.8
实例 9	A-9	35000	15	8.6	硬化剂 B	1.2	4.0
实例 10	A-10	35000	15	8.6	硬化剂 B	4.0	13.4
实例 11	A-11	35000	15	8.6	硬化剂 C	2.0	10.7
实例 12	A-12	35000	15	8.6	硬化剂 C	2.0	10.7
实例 13	A-13	35000	15	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
比较例 1	A-14	50000	-20	9.6	硬化剂 D	4.5	15.0
比较例 2	A-15	25000	55	48.3	硬化剂 E	0.5	8.0
比较例 3	A-16	6000	15	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
比较例 4	A-17	120000	15	8.6	硬化剂 A	2.0	10.2
比较例 5	A-18	35000	15	110.0	硬化剂 A	0.5	32.7
比较例 6	A-2	35000	15	8.6	硬化剂 A	12.0	61.3

[0096] * 1 调配比 = 主剂 : 硬化剂 (固体成分比)

[0097] * 2 相对于 (A) 100 重量份 (不挥发成份) 而言, 调配 KBM-403 (硅烷偶合剂) 3.0 重量份。

[0098] * 3 相对于 (A) 100 重量份 (不挥发成份) 而言, 调配 U-810 0.01 重量份作为反应促进剂。

[0099] * 4 硬化剂 A : Takenate D-160N (三井化学公司制造、六亚甲基二异氰酸酯的 TMP 加合物改质物)

[0100] 硬化剂 B : Takenate D-178N (三井化学公司制造、六亚甲基二异氰酸酯的脲基甲酸酯改质物)

[0101] 硬化剂 C : 异佛尔酮二异氰酸酯的异氰尿酸酯改质物

[0102] 硬化剂 D : Sumidur N3300 (住化拜耳聚氨脂 (Sumika Bayer Urethane) 公司制造、六亚甲基二异氰酸酯的异氰尿酸酯改质物)

[0103] 硬化剂 E : Sumidur N3200 (Sumika Bayer Urethane 公司制造、六亚甲基二异氰酸酯的缩二脲改质物)

[0104] < 积层膜 1 的制作例 >

[0105] 使用实例 1 ~ 实例 13、及比较例 1 ~ 比较例 6 的各接着剂组合物, 以干燥涂布量成为 $4\text{g} / \text{m}^2 \sim 5\text{g} / \text{m}^2$ 的量而藉由干式贴合机将接着剂组合物涂布于聚酯膜 [东丽公司制造、Lumirror X-10S、厚度为 $50\text{ }\mu\text{m}$] 的电晕处理面。继而, 使溶剂挥发后, 层压于另 1 枚聚

酯膜 [东丽公司制造、Lumirror X-10S、厚度为 50 μm] 的电晕处理面上。其后,于 40℃ 下进行 3 天的硬化处理 (老化), 由此使接着剂硬化而制作积层膜 1。

[0106] < 积层膜 2 的制作例 >

[0107] 使用实例 1 ~ 实例 4、及比较例 2、比较例 3 的接着剂组合物,依照前述积层膜 1 的制作方法,制作成为 [电晕处理聚酯膜 / 接着剂层 / 铝箔] 的构成的积层膜 2。

[0108] < 积层膜 3 的制作例 >

[0109] 使用实例 1 ~ 实例 4、及比较例 2、比较例 3 的接着剂组合物,依照前述积层膜 1 的制作方法,制作以二氧化硅蒸镀聚酯膜的蒸镀层与接着剂层相接的方式而成为 [电晕处理聚酯膜 / 接着剂层 / 二氧化硅蒸镀聚酯膜] 的构成的积层膜 3。

[0110] 于表 2、表 3 中表示实例 1 ~ 实例 13、比较例 1 ~ 比较例 6 中的主剂与硬化剂的组合,以及积层膜 1 的初始接着力与于 85℃、湿度 85% 的环境下暴露 1000 小时、2000 小时、及 3000 小时后的接着力。

[0111] 而且,于表 4、表 5 中表示使用实例 1 ~ 实例 4、比较例 2、比较例 3 的积层膜 2、积层膜 3 的初始接着力与于 85℃、湿度 85% 的环境下暴露 1000 小时、2000 小时、及 3000 小时后的接着力。以下对具体的评价方法加以说明。

[0112] < 老化前、老化后的接着力试验 >

[0113] 将老化前及老化后的所述积层膜 1、积层膜 2、积层膜 3 分别切断为 200mm×15mm 的大小,于 25℃、湿度 65% 的环境下静置 6 小时后,依据 ASTM-D1876-61 的试验法而使用拉伸试验机,于 25℃、湿度 65% 的环境下,以负载速度为 300mm / min 而进行 T 型剥离试验。以 5 个试片的平均值表示 PET 膜 / PET 膜间、PET 膜 / 铝箔间、PET 膜 / 二氧化硅蒸镀聚酯膜间的剥离强度 (N / 15mm 宽)。

[0114] < 耐湿热性试验后的接着力试验 >

[0115] 将老化后的所述积层体分别切断为 200mm×15mm 的大小,于 85℃、湿度 85% 的环境下静置 1000 小时、2000 小时、3000 小时。其后,于 25℃、湿度 65% 的环境下静置 6 小时后,依据 ASTM-D1876-61 的试验法而使用拉伸试验机,于 25℃、湿度 65% 的环境下,以负载速度为 300mm / min 而进行 T 型剥离试验。以 5 个试片的平均值表示 PET 膜 / PET 膜间、PET 膜 / 铝箔间、PET 膜 / 二氧化硅蒸镀聚酯膜间的剥离强度 (N / 15mm 宽)。

[0116] < 评价基准 >

[0117] [老化前的接着力试验]

[0118] ◎ 于实用上优异 : 3N / 15mm 以上

[0119] ○ 实用区域 : 2N / 15mm ~ 3N / 15mm

[0120] △ 实用下限 : 1N / 15mm ~ 2N / 15mm

[0121] × 不能实用 : 不足 1N / 15mm

[0122] [老化后的试验、耐湿热性试验后的接着力试验]

[0123] ◎ 于实用上优异 : 5N / 15mm 以上

[0124] ○ 实用区域 : 4N / 15mm ~ 5N / 15mm

[0125] △ 实用下限 : 2N / 15mm ~ 4N / 15mm

[0126] × 不能实用 : 不足 2N / 15mm

[0127] [表 3]

[0128]

	接着力				耐湿热性试验					
	老化前后的接着强度 (N/15 mm)				85°C、85%RH 的随时间经过后的接着强度 (N/15 mm)					
	老化前		于 40°C 下老化 3 天后		1000 小时后		2000 小时后		3000 小时后	
实例 1	2.4	○	4.6	○	4.7	○	4.4	○	4.0	△
实例 2	3.3	◎	6.2	◎	6.3	◎	6.1	◎	6.0	◎
实例 3	2.2	○	5.6	◎	5.4	◎	5.5	◎	5.3	◎
实例 4	2.8	○	6.1	◎	6.3	◎	6.2	◎	6.0	◎
实例 5	1.8	△	4.7	○	4.9	○	4.9	○	4.6	○
实例 6	3.1	◎	5.2	◎	5.4	◎	4.6	○	4.2	○

[0129]

实例 7	3.4	◎	5.5	◎	5.1	◎	4.5	○	4.1	○
实例 8	3.2	◎	4.7	○	4.7	○	4.2	○	3.7	△
实例 9	3.5	◎	4.5	○	4.6	○	4.2	○	3.8	△
实例 10	3.3	◎	5.9	◎	6.0	◎	4.9	○	4.7	○
实例 11	3.1	◎	4.2	○	4.3	○	4.1	○	3.4	△
实例 12	3.1	◎	4.6	○	4.6	○	4.3	○	3.2	△
实例 13	2.8	◎	6.3	◎	6.3	◎	6.0	◎	5.9	◎
比较例 1	3.2	◎	3.9	△	3.4	△	3.1	△	2.9	△
比较例 2	0.1	×	1.2	×	0.9	×	0.7	×	0.3	×
比较例 3	0.3	×	3.1	△	2.8	△	2.2	×	1.4	×
比较例 4	0.5	×	3.7	△	3.8	△	3.2	△	3.1	△
比较例 5	4.5	◎	1.9	×	1.5	×	0.5	×	0.1	×
比较例 6	于调制接着剂时产生凝胶物，因此未实施涂布									

[0130] [表 4]

[0131]

	铝箔/经处理的聚酯膜									
	接着力				耐湿热性试验					
	老化前后的接着强度 (N/15 mm)				85°C、85%RH 的随时间经过后的接着强度 (N/15 mm)					
	老化前		于 40°C 下老化 3 天后		1000 小时后		2000 小时后		3000 小时后	
实例 1	2.1	○	4.4	○	4.8	○	3.9	△	3.7	△
实例 2	3.2	◎	5.7	◎	5.4	◎	5.1	◎	4.6	○
实例 3	2.3	○	4.7	○	4.3	○	4.2	○	4.1	○
实例 4	2.5	○	4.5	○	5.1	◎	4.7	○	4.2	○
比较例 2	0.6	×	2.5	△	2.7	△	2.3	×	1.4	×
比较例 3	0.8	×	2.8	△	2.9	△	2.3	△	1.5	×

[0132] [表 5]

[0133]

	硅蒸镀聚酯膜/经处理的聚酯膜									
	接着力				耐湿热性试验					
	老化前后的接着强度 (N/15 mm)				85℃、85%RH 的随时间经过后的接着强度 (N/15 mm)					
	老化前	于 40℃ 下老化 3 天后			1000 小时后		2000 小时后		3000 小时后	
实例 1	2.6	○	4.8	○	4.8	○	3.5	△	3.1	△
实例 2	3.8	○	5.2	◎	4.9	○	4.7	○	3.9	△
实例 3	2.4	○	5.5	◎	4.8	○	4.3	○	3.6	△
实例 4	2.7	○	5.2	◎	4.5	○	4.3	○	4.1	○
比较例 2	0.6	×	3.1	△	2.5	△	1.9	×	0.9	×
比较	0.3	×	2.5	△	2.3	△	2.1	△	1.9	×

[0134]

例 3										
-----	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

[0135] 如表 3 所示可知获得如下的结果：实例的接着剂组合物于老化前、老化后这两者中接着力均优异。而且，可知于耐湿热性试验后亦获得优异的接着力。可经长时间而维持接着强度，因此实例的接着剂组合物于面向室外用途的长期耐湿热性方面而言特别适宜。

[0136] 于 JIS C 8917（结晶系太阳能电池模组的环境试验方法及耐久试验方法）中，将于 85℃、湿度 85% 下耐久 1000 小时规定为耐湿性试验 B-2，已知为特别严酷的试验方法。于本实例中，表现出于超过 1000 小时，经过 3000 小时的长时间后亦可维持接着强度的特性，可以说本发明的接着剂组合物具有充分的长期耐湿热性。

[0137] 太阳能电池用背面保护片于此种长期耐湿热试验中保持充分的层间接着强度（层压强度），于片材层间并不产生脱层，因此可有助于太阳能电池元件的保护、发电效率的维持，进一步可有助于太阳能电池的寿命延长。太阳能电池的寿命延长与太阳能电池系统的普及相关，自确保化石燃料以外的能量的观点考虑，亦有助于环境保护。

[0138] 本发明的接着剂组合物可作为面向建筑物等室外产业用途的多层积层材料（屏障材料、外墙材料、屏障剂、屋顶材料、太阳能电池面板材料（太阳能电池用背面保护片、太阳能电池表面保护片）、窗户材料、室外地板材料、照明保护材料、汽车部件等）用接着剂而提供强的接着强度。而且，可抑制于室外暴露时由于水解等所造成的接着强度随时间经过而降低，可经长时间地维持强的接着强度。

[0139] 比较例 1 是丙烯酸多元醇 (A) 的玻璃转移温度为 -20℃，低于 10℃ 的例子。评价的结果是获得即使于表面处理聚酯膜的情形时，亦仅仅表现出 3(N / 15mm) 左右的接着力的结果。

[0140] 比较例 2 是丙烯酸多元醇 (A) 的玻璃转移温度为 55℃，高于 50℃ 的例子。评价的结果是获得基本上没有对基材的湿润性，因此初始的接着力极其小，且于耐湿热性试验中进一步降低的结果。

[0141] 比较例 3 是丙烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量为 6,000，不足 10,000 的例子。可知评价的结果是老化步骤前的接着剂的凝聚力不足，老化步骤前的接着力极小。于工业

性生产的情形时,卷绕为辊状的状态的积层体使卷芯为上下垂直方向而进行老化。若老化步骤前的接着力极小,则于老化时卷绕容易散开,并不适于工业性生产。

[0142] 比较例 4 是丙烯酸多元醇 (A) 的数量平均分子量为 120,000,大于 100,000 的例子。可知评价的结果是对 PET 膜的湿润性不足,无法于老化前获得充分的接着力。与比较例 3 同样的是在老化时卷绕容易散开,并不适于工业性生产。而且,于耐湿热性试验后,并未发现耐湿热性试验的接着力降低,但由于接着力本来就低,因此可知比实例差。

[0143] 比较例 5 是丙烯酸多元醇 (A) 的 OH 值为 110.0,大于 100 的例子。可知评价的结果是交联变得过剩从而成为非常硬的硬化涂膜,接着性差。

[0144] 比较例 6 是聚异氰酸酯 (B) 的调配量为 NCO / OH=12 的例子。可知评价的结果是于涂布之前进行与丙烯酸多元醇 (A) 的反应,产生凝胶物,因此无法进行涂布。

[0145] 本申请案主张于 2011 年 2 月 16 号向日本专利厅提出申请的日本专利申请案第 2011-030369 号的优先权,该专利申请案所揭示的内容系完整结合于本说明书中。

[0146] [产业上的可利用性]

[0147] 本发明的积层片用接着剂组合物是用以接合同一或不同原材料的被粘着体者,例如可于塑胶系原材料与金属系原材料的多层积层体的接合中适宜地使用。当然,亦适于塑胶系原材料彼此、金属系原材料彼此的接合。本发明的积层片用接着剂组合物即使暴露于高温高湿度环境下亦可维持高的接着力。因此,作为面向建筑物等室外产业用途的多层积层材料(屏障材料、外墙材料、屋顶材料、太阳能电池面板材料(太阳能电池用背面保护片、太阳能电池表面保护片)、窗户材料、室外地板材料、照明保护材料、汽车部件等)用接着剂而言适宜。可经长时间地随时间经过地维持接着强度,因此特别适于强烈要求环境耐受性的用途、例如太阳能电池用背面保护片的形成。而且,亦适于太阳能电池用表面保护片的形成。而且,本发明的积层片用接着剂组合物于特别是于包含塑料膜的表面处理层的层间显示出高的接着力,亦可适宜地适用于表面未经处理的原材料(亦包含表面未经处理的塑料膜)中。