

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5729828号
(P5729828)

(45) 発行日 平成27年6月3日(2015.6.3)

(24) 登録日 平成27年4月17日(2015.4.17)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 L 31/042 (2014.01)

H O 1 L 31/04 R

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 Z

B 3 2 B 27/36 (2006.01)

B 3 2 B 27/36

請求項の数 9 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2011-238530 (P2011-238530)
 (22) 出願日 平成23年10月31日(2011.10.31)
 (62) 分割の表示 特願2008-504958 (P2008-504958)
 の分割
 原出願日 平成18年3月14日(2006.3.14)
 (65) 公開番号 特開2012-33967 (P2012-33967A)
 (43) 公開日 平成24年2月16日(2012.2.16)
 審査請求日 平成23年11月29日(2011.11.29)
 審判番号 不服2013-21805 (P2013-21805/J1)
 審判請求日 平成25年11月7日(2013.11.7)

(73) 特許権者 000003159
 東レ株式会社
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 (72) 発明者 藤井 秀樹
 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
 式会社滋賀事業場内
 (72) 発明者 川口 雅博
 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
 東レ株式会社 東京事業場内

 合議体
 審判長 神 悦彦
 審判官 土屋 知久
 審判官 伊藤 昌哉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 太陽電池用ポリエステル樹脂シート、それを用いてなる積層品、太陽電池裏面保護シート、およびモジュール

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

数平均分子量が18500～40000である1つまたは複数の層を用いてなるポリエステル樹脂層を有し、該ポリエステル樹脂層に5～40重量%二酸化チタンを有する層を少なくとも1層以上有するポリエステル樹脂シートであって、
 波長300～350nmの光線透過率が0.005～10%、
 相対反射率が80%以上105%以下、
 みかけ密度が1.37～1.65g/cm³、
 光学濃度が0.55～3.50であり、
 光学濃度ばらつきが中心値に対して2.8%以内であり、
 前記5～40重量%二酸化チタンを有する層の厚みがポリエステル樹脂シート全体の厚みの15～20%であり、
 前記5～40重量%二酸化チタンを有する層が少なくとも一方の最外層に位置し、
 前記二酸化チタンを有する層が、長さ2.40～4.60mm、幅3.20～4.80mm、高さ1.70～2.30mmの円柱状の二酸化チタン含有チップを用いて得られる太陽電池用ポリエステル樹脂シート。

【請求項2】

熱可塑性樹脂シートの全光線透過率が、0.005～25%である請求項1に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート。

【請求項3】

温度 85、湿度 85%RH の環境下において 3000 時間エージング前後の伸度保持率が 40 ~ 100% である請求項 1 に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート。

【請求項 4】

温度 140 の環境下において 15 時間エージング前後の伸度保持率が 40 ~ 100% である請求項 1 に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート。

【請求項 5】

ガスおよび水蒸気バリア層を有する請求項 1 に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート。

【請求項 6】

少なくとも、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂シートと、ガスおよび水蒸気バリア層とを積層した太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品。

10

【請求項 7】

JIS - K - 7129 に準じた水蒸気透過率測定において、温度 40、湿度 90%RH において、100 μm 換算の水蒸気透過率が 0.5 $\text{g} / (\text{m}^2 \cdot 24 \text{hr})$ 以下である請求項 6 に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シートまたは太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品であって、太陽電池の裏面封止材に使用される太陽電池裏面保護シート。

【請求項 9】

20

請求項 8 に記載の太陽電池裏面保護シートを用いた太陽電池モジュール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、安価で耐環境性（耐加水分解、耐候性など）に優れ、かつ太陽光入射光裏面側の反射率、が要求される分野に最適な太陽電池用バックシートおよびそれを用いた太陽電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、次世代のエネルギー源としてクリーンエネルギーである太陽電池が注目を浴びており、建築分野を始め電気電子部品まで開発が進められている。太陽電池ユニットの構成は、高光線透過材、太陽電池モジュール、充填樹脂層及び裏面封止シートを基本構成とするものであり、ハウスの屋根に組み込まれるものや電気、電子部品などに利用されるものである。太陽電池の構成部品の一部に用いられる裏面封止シートとして用いられる熱可塑性樹脂シートが用いられるが、この（太陽電池用）熱可塑性樹脂シートについても自然環境に対する耐久性（耐加水分解、耐候性）が強く要求される。さらに太陽電池の太陽光の電換効率の向上も要求されるため、太陽電池の裏面封止フィルムの反射光も利用して電気に変換されるようになっている。また軽量性、強度および電池の加工性も要望されつつある。特許文献 1 では数平均分子量が高いベースポリマーを使用して低比重の太陽電池用バックシートとして、使用されていることが開示されている。しかし、耐 UV 性、隠蔽性が劣っており更に改善が求められている。

30

40

【0003】

屋外で用いる太陽電池モジュールの場合、機械的強度や環境雰囲気下で劣化し難い耐環境性能を高めて信頼性を確保するため、太陽電池を強化ガラス板や金属基板上に合成樹脂を用いて封入する構造が一般的に用いられている。より具体的にラミネート方法によるモジュール構造を説明すると、強化ガラス板上にエチレン - ビニルアセテート共重合体（以下「EVA」という）シート / 太陽電池 / EVA シート / アルミニウム箔をフッ化ビニルシートで挟んで構成したシート（以下「アルミ - フッ素複合シート」という）をこの順に積層して加熱圧着した構造のものが用いられている。

【0004】

50

また、太陽電池がアモルファスシリコンのような薄膜太陽電池の場合には、強化ガラス板上に直接太陽電池を形成し、EVAシート、アルミ-フッ素複合シートを積層して加熱圧着したものが用いられている。太陽電池裏面封止フィルムとしては、ポリエチレン系の樹脂やポリエステル系樹脂を用いたり、フッ素系フィルムを用いたりすることが知られている。(特許文献2~3参照)

また、気泡を有するポリエステルフィルム(特許文献4参照)は知られているが、これらのフィルムは太陽電池用のバックシート用としては、利用されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

10

【特許文献1】特開2002-26354号公報(第2頁1欄第32~39行目)

【特許文献2】特開平11-261085号公報(第2頁1欄第36~2欄4行目)

【特許文献3】特開平11-186575号公報(第2頁1欄第36~第3頁1欄22行目)

【特許文献4】特公平7-37098号公報(第1頁1欄第1~第3頁2欄23行目)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

前述の従来シートは下記の問題点を有していた。従来、この分野に用いられていた2軸延伸ポリエステルシートは、耐環境性でもっとも要求される耐加水分解性に乏しいために、この分野の使用が制限されていた。また、白色に着色された2軸延伸ポリエステルシートは、反射率は向上するが、上記の耐加水分解性に乏しいために、この分野の使用が制限されていた。

20

【0007】

また、フッ素系のシートは、耐加水分解性や耐候性には優れるが、ガスバリア性に乏しく、シートの腰が弱いという欠点があった。そのために、かかるシートは、バリア性の改良と裏面の封止材の強度を持たすために、アルミニウム等の金属箔などを積層して使用されていた。これらの問題を解決すべく発明された、特許文献1のフィルムを使用しても、積層界面からの剥離が問題となり、太陽電池製造の際や、屋根などに施工する際に問題となった。

30

【0008】

また、ポリエステルシートを用いたものは、比較的安価であるが高温(100~120)にさらされた時の耐熱性に難があった。

【0009】

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、安価で優れた耐加水分解性、界面剥離防止性を改善し、更に、隠蔽性を向上することによって太陽電池の電換効率を向上させる太陽電池用ポリエステル樹脂シートおよびそれを用いた太陽電池を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

40

本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、耐加水分解性、耐熱性、を改善し、更に、隠蔽性を向上することによって太陽電池の電換効率を向上させることについて、鋭意検討し、特定なUV透過率、相対反射率、みかけ密度、光学濃度、光学濃度のばらつきおよび数平均分子量を満足する太陽電池用ポリエステル樹脂シートを開発し適用してみたところ、かかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0011】

本発明は、かかる課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。
すなわち、

(1) 数平均分子量が18500~40000である1つまたは複数の層を用いてなるポリエステル樹脂層を有し、該ポリエステル樹脂層に5~40重量%二酸化チタンを有する

50

層を少なくとも1層以上有するポリエステル樹脂シートであって、波長300～350nmの光線透過率が0.005～10%、相対反射率が80%以上105%以下、みかけ密度が1.37～1.65g/cm³、光学濃度が0.55～3.50であり、光学濃度ばらつきが中心値に対して20%以内である太陽電池用ポリエステル樹脂シート、

(2) 前記光学濃度ばらつきが中心値に対して15%以内である(1)に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート、

(3) 熱可塑性樹脂シートの全光線透過率が、0.005～25%である(1)に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート、

(4) 前記5～40重量%二酸化チタンを有する層の厚みがポリエステル樹脂層全体の厚みの7～100%である請求項1に記載の太陽電池用熱可塑性樹脂シート、

(5) 温度85℃、湿度85%RHの環境下において3000時間エージング前後の伸度保持率が40～100%である(1)～(4)のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート、

(6) 温度140℃の環境下において15時間エージング前後の伸度保持率が40～100%である(1)～(5)のいずれかに記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート、

(7) ガスおよび水蒸気バリア層を有する(1)～(6)に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート、

(8) 少なくとも、(1)～(7)に記載のポリエステル樹脂シートと、ガスおよび水蒸気バリア層とを積層した太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品、

(9) JIS-K-7129に準じた水蒸気透過率測定において、温度40℃、湿度90%RHにおいて、100μm換算の水蒸気透過率が0.5g/(m²・24hr)以下である(1)～(7)に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品、

(10) (1)～(9)に記載の太陽電池用ポリエステル樹脂シートまたは太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品であって、太陽電池の裏面封止材に使用される太陽電池裏面保護シート、

(11) (10)に記載の太陽電池裏面保護シートを用いた太陽電池モジュール、である。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、安価で優れた耐加水分解性、耐熱性、を改善し、更に、隠蔽性を向上することによって太陽電池の電換効率を向上させる太陽電池用熱可塑性樹脂シート及び積層体を提供することが出来る。このシート及び積層体は、屋根材として用いられる太陽電池はもちろんのこと、フレキシブル性を有する太陽電池や電子部品等にも好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートを用いてなる太陽電池の断面図を示すものである。

【図2】フィルムの片面にガスバリア層を有する太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品の構造の一例を示す断面図である。

【図3】2層のフィルムの間にガスバリア層を有する太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品の構造を示す他の一例の断面図である。

【図4】フィルムの片面にガスバリア層(基材シート+金属または無機酸化物層)を有する太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品の構造の一例を示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、数平均分子量が18500～40000である1つまたは複数の層を用いてなるポリエステル樹脂層を有し、該ポリエステル樹脂層に5～40重量%二酸化チタンを有する層を少なくとも1層以上有するポリエステル樹脂シートであって、波長300～350nmの光線の透過率が0.005～10%、相対反射率が80%以上105%以下、

10

20

30

40

50

みかけ密度が $1.37 \sim 1.65 \text{ g/cm}^3$ 、光学濃度が $0.55 \sim 3.50$ 、光学濃度ばらつきが中心値に対して 20% 以内、である太陽電池用ポリエステル樹脂シートである。

【0015】

本発明という太陽電池とは、太陽光を電気に変換する（以下、電換という。）システムをいい、好ましくは高光線透過材、太陽電池モジュール、充填樹脂層及び裏面封止シートを基本構成とするものであり、例えば図1に示す構造で、ハウスの屋根に組み込まれるものや電気、電子部品などに利用されるものである。

【0016】

ここで、高光線透過材とは太陽光を効率よく入射させ、内部の太陽電池モジュールを保護するもので、好ましくはガラスや高光線透過プラスチックやフィルムなどが用いられる。また、太陽電池モジュールは、太陽光を電気に変換するもので、太陽電池の心臓部分である。該モジュールは、シリコン、カドミウム-テルル、ゲルマニウム-ヒ素などの半導体が用いられる。現在多用されているものに、単結晶シリコン、多結晶シリコン、アモルファスシリコンなどがある。

10

【0017】

また、前記充填樹脂層とは、太陽電池内の太陽電池モジュールの固定及び保護、電気絶縁の目的に用いられ、中でもエチレンビニルアセテート樹脂（EVA）が性能と価格面で好ましく使用される。

【0018】

20

本発明は、太陽電池モジュールの裏面封止シートとして好適に用いられる。このシートは、太陽電池モジュールの嫌う水蒸気をバリアする機能や、太陽電池内部の隠蔽性をあげ、反射率を高めることによって太陽電池の電換効率を上げることに寄与する。また、裏面から入射するUV領域波長 $300 \sim 350 \text{ nm}$ を遮蔽することによって耐久性に優れた太陽電池となる。

【0019】

本発明におけるポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸誘導体とジオール誘導体との重重合体であり、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキサジメタノール共重合ポリエチレンテレフタレートなどを用いることができる。特にポリエチレンテレフタレートは、安価であるため、非常に多岐にわたる用途に用いることができる。また、これらの樹脂はホモ樹脂であってもよく、共重合体またはブレンド体であってもよい。好ましく使用されるポリエステルの融点は、 250 以上のものが耐熱性の上で好ましく、 300 以下のものが生産性上好ましい。この範囲内であれば、他の成分が共重合しても、ブレンドしていてもよい。また、機械特性と生産性の上から問題ない範囲内であれば、滑り剤、着色剤、帯電防止剤、低密度化剤などの添加剤が、たとえば 60 重量%以下の範囲で添加されていてもよい。

30

【0020】

本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートとは、上記のポリマーを溶融成形して得られた未延伸、無配向シートを、2軸に延伸して、熱処理してなるシートをいう。該シートの厚さは、太陽電池用裏面封止シートとしての適正な腰の強さ、加工性、太陽電池の軽量性の点から、 $20 \sim 350$ ミクロンの範囲が好ましい。

40

【0021】

太陽電池用ポリエステル樹脂シートの厚みは、部分放電電圧の耐圧を向上させるために重要であり、共押出しによる積層や貼合せなどの方法で、目的の耐圧まで厚みを上げる方法が好ましく使用される。

【0022】

本発明におけるポリエステル樹脂層とは、数平均分子量が $18500 \sim 40000$ であるポリエステル樹脂で構成された層のことであり単層でも複数の層からなるものでもよい

50

。本発明のポリエステル樹脂シートは、上記ポリエステル樹脂層を有し、必要に応じて他のポリエステル層を有して構成された、多層または、単層のことを指す。

【 0 0 2 3 】

本発明ではポリエステル樹脂シートの波長 3 0 0 n m ~ 3 5 0 n m の光線透過率が 0 . 0 0 5 ~ 1 0 % である必要がある。本発明でいう波長 3 0 0 n m ~ 3 5 0 n m の光線透過率とは、該シートに入射された該波長の入射光と反対面透過光の割合のことを指す。UV劣化を低減するためには、太陽電池用熱可塑性樹脂シートのUV領域の波長 (3 0 0 ~ 3 5 0 n m) の透過率 (以下、UV透過率とも言う) を 0 . 0 0 5 ~ 1 0 % の範囲、好ましくは 0 . 0 1 ~ 7 % 、更に好ましくは 0 . 0 5 ~ 5 % の範囲に入れる必要がある。入射された光の波長の中には、該太陽電池用ポリエステル樹脂シートを劣化させるUV領域の光線も含まれており、表層近くでシャットアウトできる場合には、内層へのUV領域の波長の浸透が少なく、内層部のUV劣化が少なく、耐候性に優れることになる。UV透過率が 1 0 % を超える場合、経時でUV波長のエネルギーにより分子鎖が分断されて、機械特性が低下するため好ましくない。また、色調も黄色に変化し外観上からも劣化していることが分かる。

10

【 0 0 2 4 】

上記、波長 3 0 0 n m ~ 3 5 0 n m の光線透過率 (UV透過率) をコントロールする方法としては、下記二酸化チタンの混率を制御することによってコントロールすることが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

20

二酸化チタンの混率を上げていくと隠蔽性が増すと同時に波長 3 0 0 ~ 3 5 0 n m の透過率が顕著に下がっていく。熱可塑性樹脂シートのUV透過率は 0 . 0 0 5 ~ 1 0 % がよく、この効果が発現するのは、二酸化チタンの混率 (二酸化チタンを含有する層に対しての二酸化チタンの含有量) が 5 重量 % を越えた領域からである。好ましくは、 7 重量 % 以上、更に好ましくは 1 0 % 以上である。上限については、生産性、シート強度の観点から二酸化チタンの濃度は、 4 0 重量 % 以下が望ましい。上記二酸化チタンの含有量を有する層をポリエステル樹脂層中に有することで本発明の波長 3 0 0 ~ 3 5 0 n m の光線透過率の範囲を得ることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明においては、熱可塑性樹脂シートの相対反射率が 8 0 % ~ 1 0 5 % である必要があり、より好ましくは 8 3 % ~ 1 0 5 % であり、更に好ましくは、 8 5 ~ 1 0 5 % である。 8 0 % 未満では、光損失が大きく電換効率にほとんど寄与しないため、好ましくない。

30

【 0 0 2 7 】

ここで、本発明でいう相対反射率とは、標準白色板として酸化アルミナを用いて波長 5 6 0 n m において反射率を測定したときの反射率 (ベース値) を 1 0 0 % とし、サンプルでの測定値を、そのベース値に対しての数値として換算したものである。相対反射率が本発明の範囲にあると、太陽電池モジュールの隙間から漏れ出す光を入射光に対して拡散反射させ、太陽電池セルに再度届けることが出来る。照度を向上させることができるため、太陽電池の電換効率が向上する。

【 0 0 2 8 】

40

本発明においては、ポリエステル樹脂シートのみかけ密度が 1 . 3 7 ~ 1 . 6 5 g / c m ³ であることが必要である。

【 0 0 2 9 】

ここで、みかけ密度とは、多層または単層で積層されたシート全体を厚み、面積、重量から計算した数値をいう。比重の高い無機粒子を添加することにより、界面で屈折率差が大きくなり、反射性能に寄与する。反射率に寄与するみかけ密度の下限は、 1 . 3 7 g / c m ³ からであり、上限としては、太陽電池の軽量性も考慮すると 1 . 6 5 g / c m ³ までである。

みかけ密度を 1 . 3 7 ~ 1 . 6 5 g / c m ³ にコントロールする方法としては、ポリエステル樹脂の種類、無機粒子の種類、無機粒子の混率をコントロールすることで達成できる。無機粒子としては、タルク、酸化マグネシウム、二酸化チタン、二酸

50

化亜鉛、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、石こう、などが好ましく使用される。中でも二酸化チタンを使用するとUV領域の波長を拡散反射するため、耐UV性に顕著に効果がある。

【0030】

加えて、白色度を高めるために4,4'-ビス(2-ベンゾオキサゾリル)スチルベンなどの蛍光増白剤を用いると効果的である。

【0031】

本発明においてはマクベス光学濃度計で測定したときの光学濃度が、0.55以上である必要があり、より好ましくは0.60以上である。上限については、理論上は高いほど良いが、生産性およびシート強度の観点から3.5以下、好ましくは3.0以下、更に好ましくは、2.5以下であるのがよい。ここで、本発明にいう光学濃度とは、隠蔽性の指標として、定量化し数値が高いほど隠蔽性が高いことを示すものであり、本発明においては光学濃度計(マクベス製:TR-524)で後記の条件で測定した値を言う。該太陽電池用熱可塑性樹脂シートに隠蔽性が必要なのは、該太陽電池上部の隙間から漏れてくる太陽光を反射させ、該反射光も電気変換し、電換効率を向上させる機能を付与するためである。特に、太陽電池モジュール下部に配置される該太陽電池用熱可塑性樹脂シートは、隙間から漏れてくる入射光を太陽電池外部に漏れ出すのを防ぐ必要がある。光学濃度が0.55未満では、入射された光を太陽電池外部に出してしまう。この場合、太陽電池セルで電気変換に再び使用することが出来ないため、電換効率の向上が望めないため好ましくない。二酸化チタンなどの無機粒子の混率を上げていくと隠蔽性が増すと同時に透過率が顕著に下がっていく。隠蔽性の指標である光学濃度は上記の通り0.55~3.5がよく、この効果が発現するのは、二酸化チタンの混率が5重量%を越えた領域からである。二酸化チタン濃度は好ましくは、7重量%以上、更に好ましくは10重量%以上である。上限については、生産性、シート強度の観点から二酸化チタンの濃度は、40重量%以下が望ましい。二酸化チタンを含有する層に対して上記二酸化チタンの含有量を有する層をポリエステル樹脂層中に有することで本発明の光学濃度の範囲を得ることができる。

【0032】

本発明においては、マクベス光学濃度計で測定したときの光学濃度ばらつきが中心値に対して、20%以内である必要がある。光学濃度のばらつきは、(最大値-最小値)/中心値で表す。例えば、光学濃度の中心値が1.0の場合、光学濃度のばらつきは、0.2の範囲となり、光学濃度としては、0.9~1.1の範囲に入ることが必要となる。光学濃度ばらつきは、好ましくは中心値に対して15%以内であることが望まれ、更に好ましくは、中心値に対して10%以内である。光学濃度ばらつきは、太陽電池モジュールの面で均一であることが求められるため、現在汎用のサイズである、長さ1.5m×幅1mの範囲で満たすことが必要である。光学濃度ばらつきは、製品ロール中央から長手方向に100m毎に長手方向1.5m×幅方向1mのサイズにサンプリングし、さらに、1.5m×1.0mのカットサンプルの4角を10cm×10cmにサンプリングし、その10cm×10cmのサンプルを用いて光学濃度を3回測定し、光学濃度とした。製品ロール1本につき、5回測定したときの光学濃度の最大値、最小値、中心値(データ数は、20)から光学濃度ばらつきを算出し光学濃度ばらつきとした。光学濃度ばらつきが20%の範囲から外れると、UV透過率のばらつきや全光線透過率のばらつき、相対反射率のばらつきに波及し、性能及び品位の面で好ましくない。光学濃度ばらつきを20%以内に抑えるためには、原料チップの分級を低減する必要がある。例えば比重の異なる原料チップを使用する場合は、チップのサイズを変更することにより達成することが出来る。二酸化チタンの比重は、3.9~4.2g/cm³であり、ポリエステルの比重は、1.2~1.4g/cm³である。二酸化チタンを50重量%含有するマスターチップの比重は、2.5~2.8g/cm³である。従来までマスターチップの形状は、長さ:5.95~8.05mm、幅:3.20~4.80mm、高さ:1.70~2.30mmの円柱状であった。上記チップ形状では、二酸化チタン濃度を5~40重量%に希釈する際、押出機上部のホッパー内で二酸化チタンのマスターチップとポリエステルチップが分級し、比重が高

10

20

30

40

50

いマスターチップが先に吐出してしまうという問題があった。そのため、先に吐出したシートは二酸化チタンが多く含まれるため光学濃度が高く、後に吐出したシートでは二酸化チタン濃度が低くなり、光学濃度が低く、光学濃度ばらつきが大きくなる。そこで、二酸化チタンマスターチップの形状を下記長さ：2.40～4.60mm、幅：3.20～4.80mm、高さ：1.70～2.30mmの円柱状に変更することによって、本願発明の光学濃度ばらつきの範囲とすることが可能となる。

【0033】

本発明においては、耐加水分解性を満たすために、該ポリエステル樹脂シートが数平均分子量18500以上であるポリエステル樹脂層を有することが必要である。上限については、高いほどよいが該数平均分子量が40000を越える場合は、実質上押出しが出来ず、熔融成形性、2軸延伸性から考えて、35000以下の分子量であるものがより好ましい。つまり数平均分子量18500～40000であり、より好ましくは19000～35000であり、さらに好ましくは、20000～30000である。ここで、本発明でいう数平均分子量とは、後述するゾル浸透クロマトグラフ法（GPC）で測定したもので、数平均分子量は、重合度の指標である。数平均分子量が本発明の範囲にあるとポリエステル樹脂の加水分解反応が進行しても、反応スタート地点の重合度が高いために、18500よりも低数平均分子量に比べて経時での劣化を優位に低減することができる。

【0034】

本発明の範囲に数平均分子量を調整するためには、熱可塑性樹脂の重合において、高重合化する温度を例えば、190～230、重合時間を10～23時間変化させ、異なる数平均分子量のポリマーを得ることが出来る。

【0035】

本発明では、ポリエステル樹脂シートの全光線透過率が、0.005～25%であることが好ましい。ここで、全光線透過率とは、スガ試験器製ヘイズメーターHGM-2DPを使用して、JIS-K-7105に準じて測定した値を言う。全光線透過率は隠蔽性の指標となるものであり、特に可視光領域の波長の全光線透過率を低減することで、発電に寄与する波長が入射した太陽光が透過してしまい太陽電池外部へと逃げてしまうのを防ぐことができる。隠蔽性を上げる効果が顕著にあるのは、上記、二酸化チタンを5～40重量%添加した場合である。5重量%未満では、上記隠蔽性が低下し、目標とする全光線透過率を低減することができない。40重量%より上では、製膜フィルター詰まりの原因やシート自体が破れ易くなり、生産性悪化の原因となり好ましくない。二酸化チタン濃度は好ましくは、7重量%以上、更に好ましくは10%以上である。二酸化チタンを含有する層に対して上記二酸化チタンの含有量である層をポリエステル樹脂層中に有することで本発明の全光線透過率の範囲を得ることができる。二酸化チタン濃度が上記範囲をみたしていれば、複数層を有していても高濃度の層を有しても良い。

【0036】

本発明は数平均分子量が18500以上であるポリエステル樹脂層の厚みがポリエステル樹脂シート全体の厚みの7～100%であることが好ましい。好ましくは、10%以上である。更に好ましくは、15%以上である。つまり、シート全体が数平均分子量18500～40000である必要はなく、フィルムの厚さ方向の7%以上の厚みが数平均分子量18500～40000の高分子量ポリエステル樹脂が構成されていればよい。全層の厚みの7%以上、より好ましくは10%以上の厚さの層として有し、かつ、数平均分子量18500～40000の範囲であるポリエステル樹脂層で太陽電池用ポリエステル樹脂シートとしての外側の最も表層を構成することが、耐加水分解性を付与する為に好ましい。層厚さ方向の7%未満の厚みが数平均分子量18500～40000の高分子量ポリエステル樹脂層であっても、耐加水分解性に劣り強度保持率が低下し劣化が早く好ましくない。7%以上の厚みで積層されていれば積層界面からの層間剥離にも優位である。

【0037】

また、本発明では、数平均分子量が18500以上であるポリエステル樹脂層が複数の層からなり、二酸化チタンを5～40重量%含有する層がポリエステル樹脂層全体の厚み

10

20

30

40

50

の7～100%であることが好ましい。好ましくは、ポリエステル樹脂層全体の厚みの10%以上である。更に好ましくは、ポリエステル樹脂層全体の厚みの15%以上である。二酸化チタンの含有量はより好ましくは7～30重量%、更に好ましくは10～20重量%の範囲がよい。このポリエステル樹脂層中で、二酸化チタンを高濃度に有する層とその他の層とを分けることで、製膜性と、光学特性の両者とを優れたものとすることができる。

【0038】

また、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートの加水分解劣化防止を効果的に発現させるには、両面に18500～40000の該平均分子量のポリエステル樹脂層が積層されている方がより好ましい。

10

【0039】

本発明は、温度85℃、湿度85%の環境下において3000時間エージング後の伸度保持率が40～100%であることが好ましい。温度85℃、湿度85%の環境下において3000時間エージングは、太陽電池用熱可塑性樹脂シートとして、屋外暴露状態で25年間相当の加水分解性を検査する試験の一つであり、上記伸度保持率を満たすためには、数平均分子量18500～40000の範囲であるポリエステル樹脂層を有し、この層を最外層に配置し、層厚みをシート全体の厚みの7%以上構成することが好ましい。該フィルム層が7%未満では、最外層から劣化が進み伸度保持率は40%未満となってしまうことがある。

【0040】

20

本発明では、温度140℃の環境下において15時間エージング後の伸度保持率が40～100%であることが好ましい。太陽電池は屋外で使用され、例えば砂漠や熱帯など高温にさらされる可能性がある。また、密閉された領域では、雰囲気温度以上に上昇する。更に、太陽電池モジュール自体も発電する際に発熱するため、バックシート使用環境下における耐熱性も重要項目である。耐熱性の加速試験は上記評価で代替することができる。温度140℃の環境下において15時間エージング後の伸度保持率を40～100%とするためには、数平均分子量18500～40000の範囲であるポリエステル樹脂層を有し、この層を最外層に配置し、層厚みをシート全体の厚みの7%以上構成することが好ましい。ポリエステル樹脂層が7%未満では、最外層から劣化が進み伸度保持率は40%未満となってしまうことがある。

30

【0041】

本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品は、ポリエステル樹脂シートと、ガスおよび水蒸気バリア層とを積層されてなる。ここで、本発明でいうガスバリア層とは、水蒸気のバリア性を有する、例えば金属、金属の酸化物を該シートの表層や2層のシートの間に層として設けられた層をいうものである。本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートは、太陽電池モジュールが最も嫌う、外部からの水蒸気の進入を遮断するために、図2、3に示すように、水蒸気バリア層（水蒸気遮断層）が設けられているものが好ましく使用される。最外層にガスおよび水蒸気バリア層を有しない積層体では、水蒸気バリア性に劣り、太陽電池モジュール内の回路にまで入り込み回路がショートするなどの不具合が生じることがある。

40

【0042】

本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品は、JIS-K-7129に準じた水蒸気透過率測定において、温度40℃、湿度90%RHにおいて、100μm換算の水蒸気透過率が0.5g/(m²・24hr)以下であることが好ましい。JIS-K7129の規格に準じて測定した水蒸気透過値が、0.5g/(m²・24hr)（厚さ100μm換算）以下、好ましくは、0.25g/(m²・24hr)（厚さ100μm換算）以下、さらに好ましくは、0.10g/(m²・24hr)（厚さ100μm換算）以下とするためには金属もしくは金属酸化物層を好ましく使用する。かかる金属としては、アルミニウムが好ましく使用され、また金属の酸化物としては、珪素またはアルミニウムの酸化物が好ましく使用される。0.5g/(m²・24hr)（厚さ100μm換算）

50

よりも多くの水蒸気を通してしまうと該太陽電池用ポリエステル樹脂シートの加水分解を促進し、強度、伸度ともに劣化し脆くなってしまう他、上記太陽電池モジュールのトラブルとなる。

【 0 0 4 3 】

本発明の太陽電池裏面保護シートは、太陽電池用ポリエステル樹脂シートまたは太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品であって、太陽電池の裏面封止材に使用される太陽電池裏面保護シートである。本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートは、裏面保護シートとしての役目があり、汚れや水蒸気などから太陽電池モジュールを保護することが出来るため、太陽電池裏面封止材として好適に使用することが出来る。

【 0 0 4 4 】

本発明の太陽電池モジュールは、上記太陽電池裏面保護シートを用いた太陽電池モジュールである。上記特性を満たす太陽電池用ポリエステル樹脂シートを裏面保護シートとして使用した太陽電池モジュールは、太陽電池として好適に使用することが出来る。次に、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートの製造方法について、その一例を説明する。

【 0 0 4 5 】

例えば、テレフタル酸またはその誘導体とエチレングリコールとを周知の方法でエステル交換反応させる。反応触媒としてはアルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、亜鉛化合物、鉛化合物、マンガン化合物、コバルト化合物、アルミニウム化合物、アンチモン化合物、チタン化合物など、着色剤としては、リン化合物などを挙げることが出来る。重合触媒としては、アンチモン化合物またはゲルマニウム化合物、チタン化合物を添加することが好ましい。このような方法としては例えば、ゲルマニウム化合物を例に挙げると、ゲルマニウム化合物粉体をそのまま添加することが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明のポリエステル樹脂の数平均分子量を 1 8 5 0 0 ~ 4 0 0 0 0 にコントロールする方法は、上記の方法で、数平均分子量が 1 8 0 0 0 レベルの通常のポリエステル樹脂を重合した後、1 9 0 ~ ポリエステル樹脂の融点未満の温度で、減圧または窒素ガスのような不活性気体の流通下で加熱する、いわゆる固相重合する方法が好ましい。該方法はポリエステル樹脂の末端カルボキシル基量を増加させることなく数平均分子量を高めることができる。

【 0 0 4 7 】

次に、該ポリマーから太陽電池用ポリエステル樹脂シートにするには、該ポリマーを必要に応じて乾燥し、2 台以上の押出機を用いて異なる流路から送り出されたポリエステル樹脂を、マルチマニホールドダイやフィールドブロックやスタティックミキサー、ピノール等を用いて多層に積層する方法等を使用することもできる。また、これらを任意に組み合わせても良い。

【 0 0 4 8 】

ダイから吐出された多層に積層されたシートは、キャストイングドラム等の冷却体上に押し出され、冷却固化され、キャストイングシートが得られる。この際、ワイヤー状、テープ状、針状あるいはナイフ状等の電極を用いて、静電気力によりキャストイングドラム等の冷却体に密着させ、急冷固化させるのが好ましい。

【 0 0 4 9 】

このようにして得られたキャストイングシートは、必要に応じて 2 軸延伸しても構わない。2 軸延伸とは、縦方向および横方向に延伸することをいう。延伸は、逐次 2 軸延伸しても良いし、同時に 2 方向に延伸してもよい。また、さらに縦および/または横方向に再延伸を行ってもよい。

【 0 0 5 0 】

ここで、縦方向への延伸とは、フィルムに長手方向の分子配向を与えるための延伸を言い、通常は、ロールの周速差により施される。この延伸は 1 段階で行ってもよく、また、複数本のロール対を使用して多段階に延伸したものでよい。かかる延伸の倍率としては樹脂の種類により異なるが、通常、面積倍率は、2 ~ 1 5 倍が好ましく、例えばポリエチ

10

20

30

40

50

レンテレフタレートを用いた場合には、縦方向延伸倍率としては、2 ~ 4 倍が特に好ましく用いられる。

【0051】

この後、横方向に延伸を施すため端部を保持したクリップを2 ~ 4 倍の条件にセットしたレール上をクリップで保持した状態でフィルムを通し横方向（マシン幅方向）に横延伸する。雰囲気温度は、フィルムの延伸温度が85 ~ 110 になるように雰囲気温度をセットし横方向に延伸する。その後の工程で寸法安定性を得るため180 ~ 240 熱処理を施し、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートを得る。

【0052】

ここで、反射率を向上する方法は、ポリエステル樹脂シート中においてポリエステルに数平均粒径0.1 ~ 1 μm の微粒子を大量に添加し、シート状に均一に分散させる方法である。この微粒子によって拡散反射することによって、相対反射率が向上する。微粒子の添加方法は、コンパウンドによる方法が好ましい。本発明では、微粒子として二酸化チタンを用いる。具体的には、ポリエステルに二酸化チタン粒子を50重量%添加しマスターチップとして準備しておき、希釈して目的の濃度にする方法が好ましい。また、分散助剤としては、たとえばポリアレキレングリコールまたはその共重合体などを使用することが出来、具体的にはポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール、ポリブチレンテレフタレート - ポリテトラメチレングリコール共重合体などが好ましく使用される。

【0053】

次に、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートを構成するシートにガスおよび水蒸気バリア性を付与させるために、ガスおよび水蒸気バリア層を積層する手法としては、図2のように、真空蒸着やスパッタリングなどの周知の方法で本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート表面に直接設ける方法がある。その厚みは通常100 ~ 700 オングストロームの範囲であるのが好ましい。なお、バリア層は1層である必要はなく、バリア性の必要に応じて、図3のように本シートの両側に設けても良い。

【0054】

一方、該シートに直接バリア層を設けるのではなく、図4のように別の基材シートに金属または無機酸化物層を設けたガスバリアシートを、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート表面に接着剤層等を用いて積層品とする方法もある。また、金属箔（たとえばアルミ箔）をフィルム表面に積層する方法も用いることができる。この場合の金属箔の厚さは10 ~ 50 μm の範囲が、加工性とガスバリア性から好ましい。また、該ガスバリア層は必ずしも該シート表面に配置させる必要がなく、たとえば2層のフィルムの間に挟まれていてもよい。

【0055】

また、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートを使用した太陽電池裏面保護シートの構成は、上記ガスおよび水蒸気バリアシートとの積層に限定されない。本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートと積層するものとして、前記バリアシートの他に、例えば、別途さらに優れた光線反射率を持つ反射シート、電気絶縁性を高めるために100 μm 以上の厚手のプラスチックシート、放熱性を高めるための黒色着色または熱伝導性の高い放熱シート、さらに耐候性を高めるためのフッ素樹脂シートなどから選ばれた1つ以上のシートと積層しても良い。また、その積層順についても特に限定は無いが、光反射の機能を持つシートはなるべく太陽電池セルに近い側に、耐候性を持つシートは最外側に配置するのが好ましい。本発明では、接着剤等を介して積層されたものを積層品とし、接着剤等を介さずに積層されたものをシートとする。

【0056】

本発明の太陽電池モジュールは、たとえば図1に示す構成をとる。すなわち、高光線透過率を有する基材（ガラス、フィルムなど）を表面に置き、シリコン系等の太陽電池モジュールを、電気を取り出せるリード線を付与して、EVA樹脂などの充填樹脂で固定し、その後裏側に、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートを裏面封止用に太陽電池裏面保護シートで固定して得られる。

10

20

30

40

50

以下に、本発明で使用される物性およびその評価方法、評価基準について説明する。

< 物性および評価方法、評価基準 >

(1) 数平均分子量 (M_n)

室温 (23) で 244 型ゲル浸透クロマトグラフ GCP - 244 (WATERS 社製) を使用し、カラムに Shodex K 80M (昭和電工 (株) 製) を 2 本、TSK - GEL - G2000Hx1 (東ソー (株) 製) を 1 本を使用し、該太陽電池用ポリエステル樹脂シートの測定を実施する前に分子量校正をポリスチレン (PS) (標準品) を用いて実施した。溶出容積 (V) 及び分子量 (M) を用いて 3 次の近似式 (i) の係数 (A_1) を計算して作図する。

$$\log (M) = A_0 + A_1 V + A_2 V^2 + A_3 V^3 \cdots (i)$$

10

校正・作図を終了した後、溶媒にオルトクロロフェノール / クロロホルム (1 / 4 容積比) に該太陽電池用ポリエステル樹脂シートのサンプルを 0.2 % ($w t / v o l$) となるように溶解させた。クロマトグラフへのインジェクション量は 0.400 ml であり、流速は 0.8 ml / min で実施した。検出器は、R - 401 型示差屈折率器 (WATERS) を用い、下記式により数平均分子量を算出した。

$$\text{数平均分子量} (M_n) = \sum N_i M_i / \sum N_i$$

モル分率 ; N_i 、各保持容量 (V_i) に相当する分子量 (M_i)

複合または単体のフィルムをサンプリングして測定した。なお、複合フィルムは、顕微鏡観察しながら該当フィルムを研磨してサンプリングした。

【 0057 】

20

(2) 二酸化チタンの含有量

シートをサンプルとし、蛍光 X 線元素分析装置 (堀場製作所製、MESA - 500W 型) により二酸化チタン特有の元素であるチタンの元素量を求めた。そのチタン元素量から二酸化チタン含有量を換算した。

【 0058 】

(3) 光学濃度

光学濃度計 (マクベス製 : TR - 524) で透過光束を測定し、下記式で算出した。

光源 : 可視光線

分光組成 : 色温度 3006 ° K のタングステン電球

測定環境 : 温度 23 ± 3 、湿度 $65 \pm 10\% RH$

30

$$\text{計算式 : 光学濃度} = \log_{10} (F_0 / F)$$

F : 試料の透過光束、 F_0 : 試料無しの透過光束。

【 0059 】

(4) 光学濃度ばらつき (%)

光学濃度のばらつきは、 $[(F_{max} - F_{min}) / F_{ave}] \times 100$ で表した。

F_{max} : 20 データの最大値、 F_{min} : 20 データの最小値、 F_{ave} : 20 データの平均値

光学濃度測定方法は、上記 (3) と同様の方法で測定した。

光学濃度ばらつきは、製品ロールから中央部を長手方向に 100 m 毎に長手方向 1.5 m × 幅方向 1 m のサイズに 5 箇所サンプリングし、1.5 m × 1.0 m の 4 角を 10 cm × 10 cm に切り取り、そのサンプルを用いて光学濃度を 3 回測定し、3 回の平均値を光学濃度とした。製品ロール 1 本につき、5 回測定したときの光学濃度の最大値、最小値、中心値 (データ数は、5 箇所 × 4 サンプルで 20 個) から光学濃度ばらつきを算出し光学濃度ばらつきとした。

40

【 0060 】

(5) みかけ密度

電磁式はかり (研精工業 (株) 製 SD - 120 L) で測定した。

【 0061 】

$N = 3$ 回測定し平均値を採用した。

【 0062 】

50

(6) 耐加水分解

85、85%RHの雰囲気フィルムをエージングし、ASTM-D61Tによりシートの破断伸度を測定し、エージングなしの破断伸度を100%にしたときの比(保持率)で比較し下記の基準で判定した。

エージング時間: 0hr(100%)、3000hr

: 保持率が50~60%以上

: 保持率が50~60%未満

: 保持率が40~50%未満

x: 保持率が40%未満。

【0063】

10

(7) 耐候性

促進試験器アイスーパーUWテスターを用い、下記サイクルを5サイクル行い、上記と同様に伸度保持率を求めて上記と同様の基準で評価した。

1サイクル: 温度60、湿度50%RHの雰囲気中で8時間紫外線照射した後、結露状態(温度35、湿度100RH)に4時間エージング

紫外線照射強度: 100mW/cm²

: b値上昇率(5以下)

: b値上昇率(5~25)

x: b値上昇率(25以上)。

【0064】

20

(8) 全光線透過率

スガ試験器製ヘイズメーターHGM-2DPを使用して、JIS-K-7105(1981年)に準じて測定した。

【0065】

(9) 相対反射率

日立製分光光度計U-3310を用い、標準白色板用開口部と試験片開口部ともに標準白色板として酸化アルミナを用いて560nmで試験片開口部の傾斜角度を10°付けて拡散反射率を測定し(T₀)とし、そのときの反射率を100%とした。その後、試験片開口部を試験片に取り替え560nmで拡散反射率を測定した。その後、下記式により、相対反射率(R)に換算した。

30

【0066】

$$R(\%) = T_1 / T_0 \times 100$$

T₀: 標準白色板の反射率

T₁: 試験片の反射率。

【0067】

(10) UV(300~350nm)の光線透過率

日立分光光度計U-3310を用い、標準白色板用開口部と試験片開口部ともに標準白色板として酸化アルミナを用いて300~350nmで試験片開口部の傾斜角度を10°付けて試料のない状態の透過率を測定し(A₀)とし、そのときの透過率を100%とした。その後、入射光前面に、該サンプルを配置し、300~350nmの透過率(A₁)を波長5nmおきに測定値を取り、測定値の平均値をUV透過率T(%)とした。

40

【0068】

$$T(\%) = A_1 / A_0 \times 100$$

A₀: 試料なしでの透過率

A₁: 試験片の透過率。

【0069】

(11) 水蒸気透過率

JIS-K7129(1992年)に準じて水蒸気透過率を測定した。測定条件は24時間、温度40、湿度90%RHとし、m²換算した。(厚みは、100μm換算)。

【0070】

50

(1 2) 耐熱性

1 4 0 の雰囲気フィルムを 1 5 時間エージングし、A S T M - D 6 1 T によりフィルムの破断伸度を測定し、エージングなしの破断伸度を 1 0 0 % とし、エージング後の伸度との比 (保持率) を計算した。そして、下記の基準で判定した。

【 0 0 7 1 】

： 保持率が 4 0 % 以上

： 保持率が 3 0 ~ 4 0 % 未満

× : 保持率が 3 0 % 未満。

【 0 0 7 2 】

(1 3) 加工性

1 m 角の太陽電池裏面封止フィルムを作製し、太陽電池システムへの組み込み性を考慮した腰の強さを下記基準で判定した。

【 0 0 7 3 】

： 腰の強さが適正で、簡単に組み込み加工が出来るレベル。

【 0 0 7 4 】

： 腰が弱い、強すぎて組み込み加工に少し難点があるレベル。

【 0 0 7 5 】

× : 腰が弱すぎる、または強すぎて明らかに加工性に難点があるレベル。

【 0 0 7 6 】

(1 4) 誘電率

J I S C 2 1 5 1 (1 9 9 0 年) に準じて誘電率を測定した。

【 0 0 7 7 】

(1 5) 各層の厚み

全体の厚みを J I S C 2 1 5 1 (1 9 9 0 年) に準じて測定し、積層断面をミクロトームで厚み方向に断面を切る前処理をしたのち、日立製作所製電界放射型走査電子顕微鏡 (F E - S E M) S - 8 0 0 を用い、厚み断面を全体像が写る倍率 (× 1 0 0 0) で撮像し、その断面写真の厚みを採寸した。二酸化チタン含有層は、白い層として撮像できる。

【 0 0 7 8 】

(1 6) 複合比

(1 5) の方法で各層厚みを断面写真から採寸した結果から複合比率を算出した。A 層 / B 層 / C 層構成の場合、ベースポリエステルが数平均分子量が 1 8 5 0 0 ~ 4 0 0 0 0 で二酸化チタンの含有量 5 ~ 4 0 重量 % が A 層のみの場合は

【 0 0 7 9 】

【 数 1 】

【 数 1 】

$$\text{複合比 (\%) : } \frac{\text{A 層の厚み}}{\text{A 層の厚み} + \text{B 層の厚み} + \text{C 層の厚み}} \times 100$$

【 0 0 8 0 】

として、上記、計算をし算出した。各層の数平均分子量は、各層から採取したサンプルを用いて上記の測定方法により測定した。

【 0 0 8 1 】

(1 7) 二酸化チタン含有層粒子濃度

二酸化チタン濃度は、シート全体量を上記 (2) の方法で測定し、複合比率から二酸化チタン含有層の二酸化チタン粒子濃度を算出し二酸化チタン含有層の粒子濃度とした。

【 0 0 8 2 】

(1 8) 二酸化チタン含有層比率 (ポリエステル樹脂シート全体に対して)

(1 5) の方法で各層厚みを断面写真から採寸した結果から、二酸化チタン含有層比率を算出した。

A 層 / B 層 / C 層構成の場合、二酸化チタンの含有量 5 ~ 4 0 重量 % が A 層のみの場合は

10

20

30

40

50

、
【 0 0 8 3 】

【 数 2 】

【 数 2 】

二酸化チタン含有層比率 (%) : $\frac{A層の厚み}{A層の厚み+B層の厚み+C層の厚み} \times 100$

【 0 0 8 4 】

上記、計算をし算出した。各層の数平均分子量は、各層から採取したサンプルを用いて上記の測定方法により測定した。

10

【 実施例 】

【 0 0 8 5 】

以下、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

【 0 0 8 6 】

実施例 1 ~ 4

ジメチルテレフタレート 100 部（重量部：以下単に部という）にエチレングリコール 64 部を混合し、さらに触媒として酢酸亜鉛を 0.1 部および三酸化アンチモン 0.03 部を添加し、エチレングリコールの環流温度でエステル交換を実施した。

【 0 0 8 7 】

これにトリメチルホスフェート 0.08 部を添加して徐々に昇温、減圧にして 271 の温度で 5 時間重合を行った。得られたポリエチレンテレフタレートの固有粘度は 0.55 であった。該ポリマーを長さ 4 mm のチップ状に切断した、PET（ポリエチレンテレフタレート）のチップ形状は、円柱形であり、長さ：5.95 ~ 8.05 mm、幅：3.20 ~ 4.80 mm、高さ：1.70 ~ 2.30 mm であり、比重は 1.3 g / cm³ であった。この PET を高重合化温度 190 ~ 230、真空度 0.5 mmHg の条件の回転式の真空装置（ロータリーバキュームドライヤー）に入れ、10 ~ 23 時間攪拌しながら加熱し PET ポリマーを得た。

20

【 0 0 8 8 】

コンパウンド及びベースに用いる PET の重合において、高重合化する温度を 190 ~ 230、高重合化する時間を 10 ~ 23 時間変化させ、PET ポリマーの固有粘度が、0.60（実施例 1）、0.66（実施例 2）、0.73（実施例 3）、0.81（実施例 4）の 4 種の PET ポリマーを得た。この 4 種類の PET ポリマーと二酸化チタン微粒子をコンパウンドして二酸化チタンが 50 重量%のマスターチップとした。このマスターチップは比重 2.5 g / cm³ であったことから、マスターチップのチップ形状を長さ：2.40 ~ 4.60 mm、幅：3.20 ~ 4.80 mm、高さ：1.70 ~ 2.30 mm の円柱形として分級が起こりにくいチップ形状とした。二酸化チタンのマスターチップを 28 重量%添加してベースポリエステルに対して二酸化チタン濃度を 14 重量%とした。これらポリマーを B 層 / A 層 / B 層となるように積層装置を通して積層し、T ダイよりシート状に成形した。積層構成は、複合 3 層構成ではあるが、A 層に B 層と同じポリマーを使用し、実質単層（B 層 / A 層 / B 層 = B 層 / B 層 / B 層）とした。そのため、各層（A 層、B 層）の重合度は同じである。T ダイより吐出したシート状成形物を表面温度 25 の冷却ドラムで冷却固化した未延伸シートを 85 ~ 98 に加熱したロール群に導き、長手方向に 3.3 倍縦延伸し、21 ~ 25 のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き 130 に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に 3.6 倍横延伸した。その後テンター内で 220 の熱固定を行い、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取り厚み 50 μm のシートを得た。

30

40

【 0 0 8 9 】

上記、A、B 層に通す上記の PET ポリマーの固有粘度が 0.60 のものをシート - 2、0.66 のものをシート - 3、0.73 のものをシート - 4 とし、0.81 のものをシート - 5 とした。一方、12 μm の 2 軸延伸ポリエステル樹脂シート（東レ（株）製ル

50

ミラー（登録商標）P 1 1）に酸化珪素（ SiO_2 ）をスパッタリングし400オングストロームの厚さの酸化珪素膜形成フィルムを得た。該スパッタリングフィルムを下記の接着剤を介してシート2～5に積層したものを積層品-2～5とする。

【0090】

接着剤：ウレタン系の接着剤（アドコート（登録商標）76P1：東洋モートン社製）

上記、接着剤は主剤10重量部に対し硬化剤1重量部の割合で配合し、酢酸エチルで30重量％に調整し、スパッタリングフィルムの非スパッタリング面にグラビアロール法で溶剤乾燥後の塗布厚みが5 μm 厚みになるように塗布した。乾燥温度は、100とした。また、積層の条件はロールラミネーターで60の温度で1 kg/cm^2 の圧力で行い、硬化条件は60で3日間とした。

10

【0091】

比較例1

数平均粒径が0.2 μm の二酸化チタン微粒子を50重量％のマスターチップ（マスターチップ形状は円柱形 長さ：5.95～8.05mm、幅：3.20～4.80mm、高さ：1.70～2.30mm）とした以外は実施例1と同様の方法で得られた上記、PETポリマー固有粘度0.55（比較例1）のシート-1を実施例1と同様の方法で積層したものを積層品-1とする。

【0092】

また、A、B層に通すPETの数平均分子量を41000、ポリマー固有粘度が0.90としたものは押し出す事が出来なかった。

20

【0093】

【表1】

【表1】(重合度)

| | 比較例1 | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 実施例4 | － |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|-------------------|
| A層PETのMn | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 | 41000 (押し出し不可) |
| B層PETのMn | 18300 | 18500 | 19800 | 27000 | 35000 | |
| 複合比(%) [B層/(A層+B層)] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | － |
| 粒子種 | 酸化チタン | 酸化チタン | 酸化チタン | 酸化チタン | 酸化チタン | － |
| 二酸化チタン濃度(wt%) | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | － |
| みかけ密度 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | － |
| 耐加水分解性 | × | △ | △ | ○ | ○ | － |
| 耐熱性(伸度保持率)(%) | 11.6 | 45.8 | 47.1 | 53 | 63.1 | － |
| 光学濃度 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | － |
| 光学濃度ばらつき(%) | 25.2 | 11.3 | 12.8 | 11.3 | 12.8 | － |
| 耐候性(耐UV性) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | － |
| UV透過率(%) | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | 3.5 | － |
| 全光線透過率(%) | 11.8 | 11.8 | 11.5 | 11.7 | 11.5 | － |
| 水蒸気透過率(ガスバリア性) (g/m^2 [24hr・厚さ0.1mm換算]) | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | － |
| 誘電率 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | 3.3 | － |
| 相対反射率 | 83% | 85% | 84% | 83% | 84% | － |
| 加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | － |
| 固有粘度(B層PET) | 0.55 | 0.6 | 0.66 | 0.73 | 0.81 | 0.90 |
| サンプルNo | 積層品-1 | 積層品-2 | 積層品-3 | 積層品-4 | 積層品-5 | － |

30

40

【0094】

50

実施例 1 ~ 4 の本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品は、比較例 1 と比較すると耐加水分解性に優れることが分かり、更に重合度が高いポリマーを使用するほど、耐加水分解性・耐熱性が向上していることが分かる。光学濃度ばらつきは、チップ形状の違いにより形状が小さいタイプの方がばらつきを低減できることが分かる。

【 0 0 9 5 】

実施例 5 ~ 7

実施例 1 ~ 4 の方法と同様に、A 層へ B 層と同様の P E T ポリマー（数平均分子量 2 1 0 0 0、固有粘度 0 . 7 1、二酸化チタン粒子濃度 1 4 重量 %）を押し出し、実質的に単層構造（B 層 / A 層 / B 層 = B 層 / B 層 / B 層）とした。単層の P E T 中の酸化チタンの添加量が 5 重量 % のものをシート 7（実施例 5）、1 4 重量 % のものをシート 8（実施例 6）、4 0 重量 % のものをシート 9（実施例 7）として、3 種類の複合フィルムを作製し、各シートの片面に実施例 1 ~ 4 と同様にして酸化珪素スパッタリングフィルムを積層し、その積層品を積層品 7 ~ 9 とした。その他の部分については、実施例 1 ~ 4 と同様とした。

10

【 0 0 9 6 】

比較例 2、3

実施例 5 と粒子濃度、マスターチップ形状を変更する以外は同様にポリエステル樹脂シートを作製した。数平均粒径が 0 . 2 μ m の二酸化チタン微粒子を 5 0 重量 % のマスターチップ（チップ形状は、円柱形 長さ：5 . 9 5 ~ 8 . 0 5 mm、幅：3 . 2 0 ~ 4 . 8 0 mm、高さ：1 . 7 0 ~ 2 . 3 0 mm）を用いた。比較例 2 では、二酸化チタン濃度を 4 重量 % とし、出来たシートをシート - 6 とした。そしてガスバリア層との積層後のシートを積層品 - 6 とした。比較例 3 では、二酸化チタン濃度を 4 5 重量 % とし、出来たシートをシート - 1 0 とした。そしてガスバリア層との積層後のシートを積層品 - 1 0 としたが、すぐに製膜のフィルター部が詰まり、ろ圧が上昇しフィルター交換が必要となったため、生産性に劣る結果となった。

20

【 0 0 9 7 】

【表 2】

【表2】(粒子濃度)

| | 比較例2 | 実施例5 | 実施例6 | 実施例7 | 比較例3 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| A層PETのMn | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 |
| B層PETのMn | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 |
| 複合比(%) [B層/(A層+B層)] | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 粒子種 | 酸化チタン | 酸化チタン | 酸化チタン | 酸化チタン | 酸化チタン |
| 二酸化チタン濃度(wt%) | 4 | 5 | 14 | 40 | 45 |
| みかけ密度 | 1.36 | 1.37 | 1.42 | 1.65 | 1.75 |
| 耐加水分解性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐熱性(伸度保持率)(%) | 47 | 47 | 57 | 47 | 39 |
| 光学濃度 | 0.54 | 0.55 | 1.15 | 1.45 | 2.6 |
| 光学濃度ばらつき(%) | 35.4 | 19.2 | 7.8 | 4.1 | 1.2 |
| 耐候性(耐UV性) | × | △ | ○ | ○ | ○ |
| UV透過率(%) | 11 | 10 | 3.5 | 0.005 | 0.004 |
| 全光線透過率(%) | 26.8 | 24.2 | 11.8 | 1.3 | 0.95 |
| 水蒸気透過率(ガスバリア性) (g/m ² [24hr・厚さ0.1mm換算]) | 0.25 | 0.3 | 0.33 | 0.35 | 0.45 |
| 誘電率 | 3.1 | 3.1 | 3.3 | 3.3 | 3.3 |
| 相対反射率 | 79 | 81 | 85 | 87 | 89 |
| 加工性 | ○ | ○ | ○ | △ | × |
| 固有粘度(B層PET) | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 |
| サンプルNo | 積層品-6 | 積層品-7 | 積層品-8 | 積層品-9 | 積層品-10 |

【0098】

実施例5～7の本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート積層品は、比較例2と比較すると光学濃度、光学濃度ばらつき、全光線透過率、反射率、耐UV性に優れることが分かり、更に粒子濃度を高くするにつれて、同様に光学濃度、光学濃度ばらつき、全光線透過率、反射率、耐UV性が向上していることが分かる。しかし、粒子濃度を上げすぎるとガスバリア性が悪化し、加工性、生産性が悪くなる傾向があることがわかる。

【0099】

実施例8～10

B層のPETの数平均分子量を21000、固有粘度を0.71とし、A層のPETの数平均分子量を18300、固有粘度を0.55とした(両方のPETとも二酸化チタン粒子濃度は14重量%)。これらポリマーをB層/A層/B層となるように積層装置を通して積層し、Tダイよりシート状に成形した。積層構成は、複合3層構成である。Tダイより吐出したシート状成形物を表面温度25℃の冷却ドラムで冷却固化した未延伸シートを85～98℃に加熱したロール群に導き、長手方向に3.3倍縦延伸し、21～25℃のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き130℃に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に3.6倍横延伸した。その後テンター内で220℃の熱固定を行い、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取り厚み250μmのシートを得た。

【0100】

B層/A層/B層の複合比[B層/(A層+B層)]が7.2%のものをシート-12(実施例8)、1.5%のものをシート-13(実施例9)、2.0%のものをシート-14(実施例10)とした。延伸方法は、上記該フィルムの片面にアルミニウムを600オン

グストロームの厚さに真空蒸着した。該蒸着は太陽電池使用時のガスバリア性を目的としたものである。

【0101】

また、 $12\text{ }\mu\text{m}$ の2軸延伸ポリエステル樹脂フィルム（東レ（株）製ルミラー（登録商標）P11）に酸化珪素（ SiO_2 ）をスパッタリングし400オングストロームの厚さの酸化珪素膜形成フィルムを得た。ドライラミネート機で、上記スパッタリングフィルムの蒸着薄膜層面に接着剤として、固形分30重量%の武田薬品工業（株）製ポリウレタン系接着剤（主剤タケラックA515 / 硬化剤タケネートA50 = 10 / 1 溶液）を塗布量 5 g/m^2 （乾燥状態）塗布、乾燥し、シート12 ~ 14と積層した。この様に両側ガスバリア層を設けた積層体をそれぞれ積層体 12 ~ 14とした。

10

【0102】

実施例11

A層、B層のPETの数平均分子量を21000、固有粘度を0.71とした（両方のPETとも二酸化チタン粒子濃度は14重量%）。これらのポリマーをB層/A層/B層となるように積層装置を通して積層し、Tダイよりシート状に成形した。積層構成は、複合3層構成である。Tダイより吐出したシート状成形物を表面温度25の冷却ドラムで冷却固化した未延伸シートを85 ~ 98に加熱したロール群に導き、長手方向に3.3倍縦延伸し、21 ~ 25のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き130に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に3.6倍横延伸した。その後テンター内で220の熱固定を行い、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取り厚み250 μm のシートを得た。

20

B層/A層/B層の複合比[B層/(A層+B層)]が100%であり、シート15（実施例11）は、ガスバリア層を設けなくて、同様に諸物性を測定した。

【0103】

比較例4、5

B層のPETの数平均分子量を21000、固有粘度を0.71とし、A層のPETの数平均分子量が18300、固有粘度0.55（両方のPETとも二酸化チタン粒子濃度は14重量%）のものを用いて、これらポリマーをB層/A層/B層となるように積層装置を通して積層し、Tダイよりシート状に成形した。積層構成は、複合3層構成である。B層/A層/B層の複合比[B層/(A層+B層)]が6%（比較例4）のシートを得た。比較例5ではB層のPETにもA層のPET同様の数平均分子量18300、固有粘度0.55のPETを使用した。このシートを逐次2軸延伸法で、温度90でシート長手方向に3.0倍延伸し、引き続き後続するテンターに該フィルムを供給し、温度95で幅方向に3.0倍延伸した。さらにその後220で熱処理し2種類の厚さの250 μm のシートを得た。さらに、実施例8と同様の方法により積層品を得た。

30

【0104】

積層品は上記の複合比が6%のものを用いて実施例8の方法でガスバリア層を積層したものをシート-11、同じくB層のPETにもA層のPET同様の数平均分子量18300を用いたものをシート-16とした。

【0105】

比較例6

デュポン社製フッ素系フィルム“テドラー”TWH20BS3（50 μm ）を用い、このシートをシート17とした。このシート17を他の実施例などと同様の項目を測定した。

40

【0106】

【表 3】

| 【表3】(積層比率) | 比較例4 | 実施例8 | 実施例9 | 実施例10 | 実施例11 | 比較例5 | 比較例6 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| A層PETのMn | 18300 | 18300 | 18300 | 18300 | B層PET同 | 18300 | — |
| B層PETのMn | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | A層PET同 | — |
| 複合比(%) [B層/(A層+B層)] | 6 | 7.2 | 15 | 20 | 100 | — | — |
| 粒子種 | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 二酸化チタン | 二酸化チタン | — |
| 二酸化チタン濃度(wt%) | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | 14 | — |
| みかけ密度 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 1.42 | 2.1 |
| 耐加水分解性 | × | △ | ○ | ○ | ○ | × | ◎ |
| 耐熱性(伸度保持率)(%) | 7.5 | 45.8 | 57.1 | 63 | 75 | 2.5 | 95 |
| 光学濃度 | 1.47 | 1.45 | 1.45 | 1.5 | 1.45 | 1.51 | 0.75 |
| 光学濃度ばらつき(%) | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | 2.8 | — |
| 耐候性(耐UV性) | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| UV透過率(%) | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 2.1 |
| 全光線透過率(%) | 1.4 | 1.5 | 1.3 | 1.6 | 1.3 | 1.9 | 2.9 |
| 水蒸気透過率(ガスバリア性) (g/m ² [24hr・厚さ0.1mm換算]) | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 6.4 | 0.15 | 5以上 |
| 相対反射率(%) | 79.8 | 82 | 83 | 85 | 95 | 83 | 75 |
| 加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | × |
| 固有粘度(A層PET) | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.71 | 0.55 | — |
| 固有粘度(B層PET) | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.55 | — |
| サンプルNo | 積層品ー11 | 積層品ー12 | 積層品ー13 | 積層品ー14 | シートー15 | 積層品ー16 | シートー17 |

【0107】

実施例8～10の太陽電池用ポリエステル樹脂シートは、耐加水分解性が比較例4のものに比べて格段に優れており、さらにガスバリア性、全光線透過率、反射性等の諸特性も満足している。一方、実施例8～10のものは、耐加水分解性は数平均分子量の高い高分子量層が増加していくほど向上し、該積層比が7%以上(好ましくは15%以上)必要であることが好ましいことがわかり、最も優れているのは高分子量の層を全部に使用した場合である。比較例6の太陽電池用ポリエステル樹脂シートは、フッ素系シートでこの分野に使用されているポリビニルフルオライドシートを使用したもので、耐候性、耐加水分解性、光の反射性等は優れるが、ガスバリア性やシートの腰が弱く太陽電池の加工性に劣る。この分野に適用させるには、シートを厚くしたり、ガスバリア層として比較的厚い金属層を設ける必要がある。また該シートは見かけ密度が高く、このことを併せて考えると最近要求されている軽量化には逆行する。

【0108】

実施例12～19

B層のPETの数平均分子量を21000、固有粘度を0.71(B層の二酸化チタン粒子濃度は20重量%)とし、A層のPETを表4記載の数平均分子量、二酸化チタン含

10

20

30

40

50

有量とし、C層のPETの数平均分子量を17450、固有粘度を0.50（C層の二酸化チタン粒子濃度は0重量%）とした。これらポリマーをB層/A層/B層/C層となるように積層装置を通して積層し、Tダイよりシート状に成形した。積層構成は、複合4層構成である。Tダイより吐出したシート状成形物を表面温度25の冷却ドラムで冷却固化した未延伸シートを85～98に加熱したロール群に導き、長手方向に3.3倍縦延伸し、21～25のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き130に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に3.6倍横延伸した。その後テンター内で220の熱固定を行い、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取り実施例毎にそれぞれの厚みシートを得た。B層/A層/B層/C層の複合比に合わせて、実施例毎に厚みを変化させてC層を吐出し、二酸化チタン含有層の比率を変えた。ポリエステル樹脂シートの総厚みを325 μm とし、[B層/(A層+B層+C層)]の二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して5.5%、B層/A層/B層の厚みが250 μm 、[B層/(A層+B層)]の複合比が7.2%のものをシート-19（実施例12）とした。ポリエステル樹脂シートの総厚みを313 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して9%、B層/A層/B層の厚みが188 μm 、[B層/(A層+B層)]複合比が15%のものをシート-20（実施例13）、ポリエステル樹脂シートの総厚みを238 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して16%、B層/A層/B層の厚みが188 μm 、[B層/(A層+B層)]複合比が20%のものをシート-21（実施例14）とした。ポリエステル樹脂シートの総厚みを175 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して17%、B層/A層/B層の厚みが100 μm 、[B層/(A層+B層)]の複合比が30%のものをシート22（実施例15）、ポリエステル樹脂シートの総厚みを263 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して21%、B層/A層/B層の厚みが188 μm 、[B層/(A層+B層)]複合比が30%のものをシート23（実施例16）とした。ポリエステル樹脂シートの総厚みを300 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して17%、B層/A層/B層の厚みが50 μm [B層/(A層+B層)]の複合比が100%ものものをシート24（実施例17）、ポリエステル樹脂シートの総厚みを238 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して21%、B層/A層/B層の厚みが50 μm 、[B層/(A層+B層)]複合比が100%のものをシート25（実施例18）とした。ポリエステル樹脂シートの総厚みを125 μm とし、二酸化チタン含有層比率がシート全体に対して40%、B層/A層/B層の厚みが50 μm 、[B層/(A層+B層)]複合比が100%のものをシート26（実施例19）とした。続いて、実施例12～19全てについて、シート片面にB層側からアルミニウムを600オングストロームの厚さに真空蒸着した。なお、各光学特性はB層側から測定した。

【0109】

比較例7

B層のPETの数平均分子量を21000、固有粘度を0.71とし、A層のPETの数平均分子量を18300、固有粘度を0.55、C層のPETの数平均分子量を17450、固有粘度を0.50、B層の二酸化チタン粒子濃度は20重量%とした。これらポリマーをB層/A層/B層/C層となるように積層装置を通して積層し、Tダイよりシート状に成形した。積層構成は、複合3層構成である。Tダイより吐出したシート状成形物を表面温度25の冷却ドラムで冷却固化した未延伸シートを85～98に加熱したロール群に導き、長手方向に3.3倍縦延伸し、21～25のロール群で冷却した。続いて、縦延伸したフィルムの両端をクリップで把持しながらテンターに導き130に加熱された雰囲気中で長手に垂直な方向に3.6倍横延伸した。その後テンター内で220の熱固定を行い、均一に徐冷後、室温まで冷やして巻き取り厚み313 μm のシートを得た。B層/A層/B層の厚みは188 μm 、[B層/(A層+B層)]の複合比率は6%であり、[B層/(A層+B層+C層)]の二酸化チタン含有層の比率を4.8%とした。続いて、実施例12～19同様に、シート片面にB層側からアルミニウムを600オングストロームの厚さに真空蒸着した。なお、各光学特性はB層側から測定した。

【 0 1 1 0 】

【 表 4 】

【表4】(積層組み合わせ)

| | 比較例7 | 実施例12 | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 | 実施例18 | 実施例19 |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|--------|--------|--------|
| A層PETのMn | 18300 (チタン無し) | 18300 (チタン無し) | 18300 (チタン無し) | 18300 (チタン無し) | B層PET同 (チタン無し) | B層PET同 (チタン無し) | B層PET同 | B層PET同 | B層PET同 |
| B層PETのMn | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 | 21000 |
| 複合比(%) | 6 | 7.2 | 15 | 20 | 30 | 30 | 100 | 100 | 100 |
| [B層/(A層+B層)] | | | | | | | | | |
| 粒子種 | | | | | | | | | |
| 二酸化チタン濃度(wt%) (B層) | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| 二酸化チタン含有層比率 (ポリエステル樹脂シート全体に対し て) | 4.8 | 5.5 | 9 | 16 | 17 | 21 | 17 | 21 | 40 |
| みかけ密度 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.41 | 1.41 | 1.41 | 1.42 | 1.42 | 1.43 |
| 耐加水分解性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐熱性(伸度保持率)(%) | 36 | 42 | 45 | 57 | 63 | 65 | 73 | 73 | 73 |
| 光学濃度 | 0.5 | 0.65 | 0.8 | 0.85 | 0.85 | 1.05 | 0.88 | 0.82 | 0.75 |
| 光学濃度ばらつき(%) | 21 | 19.2 | 11.5 | 10.2 | 9.5 | 7.8 | 8.8 | 11.8 | 12.8 |
| 耐候性(耐UV性) | × | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| UV透過率(%) | 1.3 | 0.25 | 0.14 | 0.14 | 0.09 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.11 |
| 全光線透過率(%) | 26 | 20.5 | 20.2 | 18.5 | 17.1 | 10.1 | 13.2 | 13.5 | 14.6 |
| 水蒸気透過率(ガスバリア性) (g/m ² [24hr・厚さ0.1mm換算]) | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 | 0.35 |
| 相対反射率(%) | 79 | 81 | 85 | 87 | 90 | 90 | 89 | 89 | 89 |
| 加工性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 固有粘度(A層PET) | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.55 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 |
| 固有粘度(B層PET) | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 | 0.71 |
| サンプルNo | シート-18 | シート-19 | シート-20 | シート-21 | シート-22 | シート-23 | シート-24 | シート-25 | シート-26 |

【 0 1 1 1 】

フィルム厚みは、部分放電開始電圧の耐圧をあげるために重要である。本願発明のポリエステル樹脂層とその他ポリエステル層との共押出しは、厚みを上げるために実施している。表4からも分かるとおり、共押出しをした太陽電池用ポリエステル樹脂シートでも、ポリエステル樹脂層が複数の層からなり、二酸化チタンを5～40重量%含有する層がポリエステル樹脂シート(B層/A層/B層)の厚みの7%以上であるポリエステル樹脂シ

10

20

30

40

50

ートの時に好適な特性を得られることがわかる。比較例 7 で、二酸化チタン含有層がシート全体に対して 7 % 未満では、耐候性及び光学特性を満たしていない。二酸化チタン含有層比率は、高くなるほど光学特性は向上することから太陽電池用ポリエステル樹脂シート中で上記範囲を満たす様に比率を上げることが望ましい。しかし、コスト低減のために、本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シート以外で貼合せにより厚みを上げる方法も検討することが出来る。

【産業上の利用可能性】

【0 1 1 2】

本発明の太陽電池用ポリエステル樹脂シートは、屋根材として用いられる太陽電池はもちろんのこと、フレキシブル性を有する太陽電池や電子部品等にも好適に使用することができる。

10

【符号の説明】

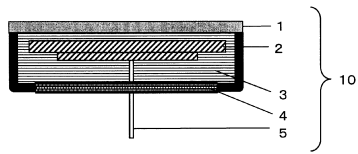
【0 1 1 3】

- 1 全光線透過材料
- 2 太陽電池セル
- 3 充填樹脂
- 4 太陽電池裏面保護シート
- 5 リード線
- 6 水蒸気およびガスバリア層
- 7 ポリエステル樹脂層 (A 層)
- 8 ポリエステル樹脂層 (B 層)
- 9 接着剤層
- 1 0 太陽電池モジュール
- 2 0 太陽電池用熱可塑性樹脂シート積層品
- 2 1 基材シート
- 2 2 金属または無機酸化物層
- 3 0 太陽電池用熱可塑性樹脂シート

20

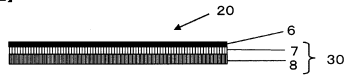
【図1】

【図1】



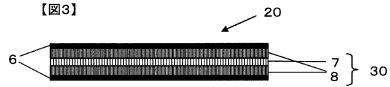
【図2】

【図2】



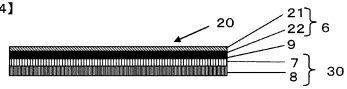
【図3】

【図3】



【図4】

【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 2 0 0 2 - 2 6 3 5 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01L31/04-31/078