

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02011/040407

発行日 平成25年2月28日 (2013. 2. 28)

(43) 国際公開日 平成23年4月7日 (2011. 4. 7)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
CO8F 290/06	(2006.01)	CO8F 290/06		4J011
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44	C	4J127

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 31 頁)

出願番号	特願2011-534250 (P2011-534250)	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都中央区日本橋室町二丁目1番1号 日本橋三井タワー
(21) 国際出願番号	PCT/JP2010/066839	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(22) 国際出願日	平成22年9月28日 (2010. 9. 28)	(72) 発明者	比舎 佑基 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社 電子材料総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2009-225646 (P2009-225646)	(72) 発明者	渡辺 淳 群馬県渋川市中村1135番地 電気化学 工業株式会社 電子材料総合研究所内
(32) 優先日	平成21年9月29日 (2009. 9. 29)	Fターム(参考)	4J011 PA76 PA88 PC02 QA03 QA32
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性樹脂組成物

(57) 【要約】

本発明によれば、下記(A)~(C)成分を含有する高い接着強度を示す硬化性樹脂組成物が提供される。(A)(a-1)分子の末端又は側鎖に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格を有する重合体、(a-2)エラストマー、及び(a-3)共重合ポリエステルからなる群から選ばれる1種以上、(B)フッ素を有する(メタ)アクリレート、(C)重合開始剤。硬化性樹脂組成物は更に、(D)(A)成分と(B)成分以外の(メタ)アクリレート、及び(E)シランカップリング剤を含有してもよい。(B)は、炭素数2~8個のフルオロアルキル基をエステル残基に持つ(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記 (A) ~ (C) 成分を含有する硬化性樹脂組成物。

(A) 成分は、(a - 1) 分子の末端又は側鎖に 1 個以上の (メタ) アクリロイル基を有し、かつ、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格を有する重合体、(a - 2) エラストマー、及び (a - 3) 共重合ポリエステルからなる群から選ばれる 1 種以上、

(B) 成分は、フッ素を有する (メタ) アクリレート、

(C) 成分は、重合開始剤。

【請求項 2】

更に、(D) 成分として、(A) 成分と (B) 成分以外の (メタ) アクリレートを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性樹脂組成物。 10

【請求項 3】

更に、(E) 成分として、シランカップリング剤を含有することを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

(A) 成分として (a - 1) が選ばれ、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格が、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリブタジエンの水素添加物、及びポリイソプレンの水素添加物からなる群から選ばれる 1 種以上の骨格である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) 成分として (a - 1) が選ばれ、該重合体の数平均分子量が 500 ~ 50000 である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。 20

【請求項 6】

(A) 成分として (a - 2) が選ばれ、該エラストマーがジエン系共重合体である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

(A) 成分として (a - 3) が選ばれ、該共重合ポリエステルが -20 ~ 90 のガラス転移温度を有する請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

(B) 成分が、炭素数 2 ~ 8 個のフルオロアルキル基をエステル残基に持つ (メタ) アクリル酸エステルであることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。 30

【請求項 9】

(D) 成分が、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ヘキサヒドロフタルイミドエチル (メタ) アクリレート、及びエチル (メタ) アクリレートからなる群から選ばれる 1 種以上であることを特徴とする請求項 2 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

(E) 成分が、エポキシ基及び / 又は (メタ) アクリル基を有するシランカップリング剤であることを特徴とする請求項 3 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。 40

【請求項 11】

(C) 成分が光重合開始剤である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

(C) 成分が過酸化物である請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 13】

更に、(F) 成分として還元剤を含有してなる請求項 12 に記載の硬化性樹脂組成物。 50

【請求項 14】

第一剤が少なくとも(C)過酸化物を含有してなり、第二剤が少なくとも(F)還元剤を含有してなる二剤型硬化性樹脂組成物である請求項13に記載の硬化性樹脂組成物。

【請求項 15】

請求項1～14のいずれか1項に記載の硬化性樹脂組成物からなる接着剤組成物。

【請求項 16】

請求項15に記載の接着剤組成物の硬化体。

【請求項 17】

請求項16に記載の硬化体により被着体が被覆又は接合された複合体。

【請求項 18】

請求項17に記載の複合体の被着体がフッ素系ポリマー、汎用プラスチック樹脂、ガラス、及び金属からなる群から選ばれる1種以上である複合体。

【請求項 19】

請求項15に記載の接着剤組成物で各フィルム層が貼り合わされた太陽電池用のバックシート。

【請求項 20】

請求項15に記載の接着剤組成物で各フィルム層が貼り合わされた太陽電池用のフロントシート。

【請求項 21】

請求項19に記載のバックシートを用いた太陽電池モジュール。

【請求項 22】

請求項20に記載のフロント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、硬化性樹脂組成物に関する。例えば、光硬化性或いは常温硬化性の、フッ素ポリマーに対して高い接着力を示し、耐熱性や耐光性の高い硬化性樹脂組成物とそれを用いた接着剤組成物、及びそれにより被覆乃至接合された複合体、更に当該接着剤組成物で各フィルム層が貼り合わされた太陽電池用のバックシート及びフロントシートに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体P-N接合ダイオード等の光起電力効果を利用して、太陽光のエネルギーを電気エネルギーに変換する太陽電池は、深刻化する地球環境問題等を背景として、クリーンなエネルギー源として注目されている。

【0003】

従来の太陽電池モジュールの裏面保護シート(バックシート)としては、耐久性(屋外使用での劣化耐性)やバリア性(水蒸気やガスバリア)を付与するために、(a)フッ素系のフィルムを表面に用いる、(b)アルミニウム箔を中間層に用いる、という構成のものが多い。一方価格や環境に配慮した構成としてポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた構成のバックシートもある。

【0004】

これらの材料を用いてバックシートを製造する際に各種フィルムを貼り合わせるのに、特許文献1に開示されているように、ウレタン系接着剤が用いられる。ウレタン系接着剤を用いて作られたバックシートは接着耐久性(耐加水分解性、耐熱性、耐光性)に問題があり、長時間の使用に適さないものがある。ウレタン系接着剤は、溶剤を使用するものが多く、人体に有害である上、溶剤の揮発に時間がかかり、作業性・生産性に問題が多い。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2007-266382号公報

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

バックシートで用いられる各種フィルム材料は前述のようにフッ素系ポリマーやポリエチレンテレフタレート等、難接着性材料が多く用いられるため、ウレタン系接着剤の前述の問題を回避するべく他の接着剤でこれを代替しようとしても、十分な接着強さが発現しない等の問題が生じてしまい、代替接着剤を見出すことはこれまで困難であった。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

本発明は、太陽電池モジュールのバックシートに用いられる接着剤に関する以上のような問題に鑑みてなされたものである。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

本発明者は、前記の課題を解決するべく鋭意研究を重ねた結果、本発明に至ったものである。

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は一側面において、下記 (A) ~ (C) 成分を含有する硬化性樹脂組成物である。

(A) 成分は、(a - 1) 分子の末端又は側鎖に 1 個以上の (メタ) アクリロイル基を有し、かつ、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格を有する重合体、(a - 2) エラストマー、及び (a - 3) 共重合ポリエステルからなる群から選ばれる 1 種以上、

(B) 成分は、フッ素を有する (メタ) アクリレート、

(C) 成分は、重合開始剤。

【 0 0 1 0 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、更に、(D) 成分として、(A) 成分と (B) 成分以外の (メタ) アクリレートを含有する。

【 0 0 1 1 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、更に、(E) 成分として、シランカップリング剤を含有する。

【 0 0 1 2 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、(A) 成分として (a - 1) が選ばれ、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格が、ポリブタジエン、ポリイソブレン、ポリブタジエンの水素添加物、及びポリイソブレンの水素添加物からなる群から選ばれる 1 種以上の骨格である。

【 0 0 1 3 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、(A) 成分として (a - 1) が選ばれ、該重合体の数平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 0 0 である。

【 0 0 1 4 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、(A) 成分として (a - 2) が選ばれ、該エラストマーがジエン系共重合体である。

【 0 0 1 5 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、(A) 成分として (a - 3) が選ばれ、該 (a - 3) 共重合ポリエステルが - 2 0 ~ 9 0 のガラス転移温度を有する。

【 0 0 1 6 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、(B) 成分が、炭素数 2 ~ 8 個のフルオロアルキル基をエステル残基に持つ (メタ) アクリル酸エステルである。

【 0 0 1 7 】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、(D) 成分が、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコ

10

20

30

40

50

ール（メタ）アクリレート、ヘキサヒドロフタルイミドエチル（メタ）アクリレート、及びエチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる１種以上である。

【００１８】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、（Ｅ）成分が、エポキシ基及び／又は（メタ）アクリル基を有するシランカップリング剤である。

【００１９】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、（Ｃ）成分が光重合開始剤である。

【００２０】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、（Ｃ）成分が過酸化物である。

10

【００２１】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、更に（Ｆ）成分として還元剤を含有してなる。

【００２２】

本発明に係る硬化性樹脂組成物は一実施形態において、二剤型硬化性樹脂組成物であり、第一剤が少なくとも（Ｃ）過酸化物を含有してなり、第二剤が少なくとも（Ｆ）還元剤を含有してなる。

【００２３】

本発明は別の一側面において、本発明に係る硬化性樹脂組成物からなる接着剤組成物である。

20

【００２４】

本発明は別の一側面において、本発明に係る接着剤組成物の硬化体である。

【００２５】

本発明は別の一側面において、本発明に係る硬化体により被着体が被覆又は接合された複合体である。

【００２６】

本発明に係る複合体は一実施形態において、該複合体の被着体がフッ素系ポリマー、汎用プラスチック樹脂、ガラス、及び金属からなる群から選ばれる１種以上である。

【００２７】

本発明は一側面において、本発明に係る接着剤組成物で各フィルム層が貼り合わされた太陽電池用のバックシートである。

30

【００２８】

本発明は一側面において、本発明に係る接着剤組成物で各フィルム層が貼り合わされた太陽電池用のフロントシートである。

【００２９】

本発明は一側面において、本発明に係るバックシートを用いた太陽電池モジュールである。

【００３０】

本発明は一側面において、本発明に係るフロントシートを用いた太陽電池モジュールである。

40

【発明の効果】

【００３１】

本発明の硬化性樹脂組成物は、高い接着強度を示す。

【図面の簡単な説明】

【００３２】

【図１】本発明のバックシートの層構成の一実施例を示す、断面説明図である。

【図２】本発明のバックシートを用いて作製した太陽電池モジュールの一実施例を示す、断面説明図である。

【発明を実施するための形態】

【００３３】

50

本発明の(A)成分は、(a-1)分子の末端又は側鎖に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格を有する重合体、(a-2)エラストマー、及び(a-3)共重合ポリエステルからなる群から選ばれる1種以上である。

【0034】

本発明の(a-1)成分の重合体の主鎖骨格は、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格である。ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格としては、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリブタジエンの水素添加物、及びポリイソプレンの水素添加物からなる群から選ばれる1種以上の骨格が挙げられる。これらの中では、ポリブタジエン及びポリブタジエンの水素添加物からなる群から選ばれる1種以上が好ましく、ポリブタジエンがより好ましい。

10

【0035】

(a-1)成分の重合体は、上記主鎖骨格の末端又は側鎖に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有する。中でも主鎖骨格の両末端に(メタ)アクリロイル基を有するものが好ましい。

【0036】

(a-1)成分の重合体は数平均分子量が500~50000が好ましく、8000~45000がより好ましい。数平均分子量が500以上だと、本発明の硬化性樹脂組成物にエネルギー線を照射して得られる硬化体の硬度が高いので接着剤層を形成しやすくなる。数平均分子量が50000以下だと、得られる硬化性樹脂組成物の粘度が小さいので、製造過程での混合等における作業性や実用用途において当該硬化性樹脂組成物を用いる際の作業性が良好である。

20

【0037】

(a-1)成分としては、クラレ社製「UC-203」(イソプレン重合物の無水マレイン酸付加物と2-ヒドロキシエチルメタクリレートとのエステル化物オリゴマー)、日本曹達社製「TEAI-1000」(水素添加1,2-ポリブタジエン末端ウレタンメタクリレート)、日本曹達社製「TE-2000」(1,2-ポリブタジエン末端ウレタンメタクリレート)等が挙げられる。

【0038】

本発明の(a-2)成分のエラストマーとは、常温でゴム状弾性を有する高分子物質をいい、(メタ)アクリレートに溶解又は分散できるものが好ましい。エラストマーの使用により、硬化樹脂に強靱さを付与することが可能となり、剥離接着強さ、衝撃接着強さの更なる向上が可能となるほか、特に低温時に発生する接着剤の脆性破壊を防止することができる。(a-2)成分は、(a-1)成分以外の成分や(a-3)成分以外の成分をいう。

30

【0039】

(a-2)成分のエラストマーとしては、アクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、クロロプレンゴム及びブタジエンゴム等の各種合成ゴム、天然ゴム、スチレン-ブタジエン-スチレン系ブロック共重合体といったスチレン系熱可塑性エラストマー、カプロラクトン型、アジペート型及びPTMG型といったウレタン系熱可塑性エラストマー、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マルチブロックポリマーといったポリエステル系熱可塑性エラストマー、並びにポリアミド系熱可塑性エラストマー、1,2-ポリブタジエン系熱可塑性エラストマー、塩ビ系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、又、(メタ)アクリル酸エステル系のブロック共重合体からなるエラストマー等が挙げられる。これらのエラストマー成分は相溶性が良ければ、1種又は2種以上を使用してもよい。

40

【0040】

これらの中では、(メタ)アクリレートに対する溶解性が良好であり、剥離接着強さ、衝撃接着強さを向上させる効果が大きい点で、ジエン系共重合体が好ましく、アクリロニトリル-ブタジエンゴムがより好ましい。

50

【0041】

本発明の(a-3)成分の共重合ポリエステルは、結晶性でも非晶性でも制限はないが、非晶性の共重合ポリエステルが好ましい。

【0042】

本発明の(a-3)成分の共重合ポリエステルのガラス転移温度(T_g)は、被着体に対する良好な接着強度を発現する点で、-20~90が好ましく、0~60がより好ましく、10~40が最も好ましい。

【0043】

ガラス転移とは、高温では液体であるガラス等の物質が温度降下により、ある温度範囲で急激にその粘度を増し、ほとんど流動性を失って非晶質固体になるという変化を指す。ガラス転移温度の測定方法としては特に限定はないが、一般に熱重量測定、示差走査熱量測定、示差熱測定、示差熱分析、動的粘弾性測定より算出されたガラス転移温度等が挙げられる。実施例では、示差熱分析によりガラス転移温度を測定した。

10

【0044】

本発明の(a-3)成分の共重合ポリエステルの数平均分子量は、2000以上が好ましく、4000以上がより好ましい。又、本発明の(a-3)成分の共重合ポリエステルの数平均分子量は、40000以下が好ましく、30,000以下がより好ましい。数平均分子量が2000以上だと凝集力が大きくなり、接着強度が大きくなる傾向がある。数平均分子量が40,000以下だと硬化性樹脂組成物の粘度が低くなり、基材への塗布が容易になる傾向がある。

20

【0045】

本発明の(B)成分は、フッ素を有する(メタ)アクリレートである。(メタ)アクリレートの分子構造のいずれかの箇所(fluoro)にフッ素原子が存在していれば、フッ素の導入位置について制約はない。例えば、フルオロアルキル基をエステル残基に持つ(メタ)アクリル酸エステル等で構わない。フッ素を有する(メタ)アクリレートとしては、(メタ)アクリロイル基を1個有する単官能(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイル基を2個有する多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。なお(メタ)アクリロイル基を2個以上有する多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば特開2007-246696公報に記載される(メタ)アクリロイル基を2個以上有する重合型フッ素系界面活性剤などが挙げられ、具体的にはパーフルオロアルキル基・親油性基含有オリゴマー(DIC社製「RS-75」)等を用いることができる。

30

【0046】

フッ素を有する単官能(メタ)アクリレートとしては、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H,3H-パーフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、1H,1H,5Hオクタフルオロペンチル(メタ)アクリレート、1H,1H,7Hドデカフルオロヘプチル(メタ)アクリレート、1H-1-(トリフルオロメチル)トリフルオロメチル(メタ)アクリレート、1H,1H,3H-ヘキサフルオロブチル(メタ)アクリレート、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、2,2,2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2,2,2,3,3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、1H,1H,5Hオクタフルオロペンチルアクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、及び2-(パーフルオロオクチル)エチルアクリレート等のような、炭素数2~8のフルオロアルキル基をエステル残基に有する(メタ)アクリル酸エステルが好まし

40

50

く、2, 2, 2 - トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3 - テトラフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2 - (パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、及び2, 2, 2, 3, 3 - ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート等のような、炭素数2~3のフルオロアルキル基をエステル残基に有する(メタ)アクリル酸エステルがより好ましく、2, 2, 2 - トリフルオロエチル(メタ)アクリレートが最も好ましい。

【0047】

(A)成分と(B)成分の割合は、(A)成分と(B)成分の合計100質量部中、(A)成分:(B)成分=3~99.99質量部:0.01~97質量部が好ましく、30~99質量部:1~70質量部が更に好ましく、40~95質量部:5~60質量部がより好ましく、45~90質量部:10~55質量部が最も好ましい。

10

【0048】

本発明の(C)成分は、重合開始剤である。重合開始剤としては、(B)成分のフッ素を有する(メタ)アクリレートの重合を開始させるものであれば特に制限はない。これらの中では、光重合開始剤及び/又は過酸化物が好ましい。

【0049】

光重合開始剤としては、紫外線重合開始剤や可視光重合開始剤等が挙げられる。紫外線重合開始剤としては、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系、アセトフェノン系等が挙げられる。可視光重合開始剤としては、アシルホスフィンオキサイド系、チオキサントン系、メタロセン系、キノン系、 α -アミノアルキルフェノン系等が挙げられる。

20

【0050】

光重合開始剤としては、ベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、1-(4-イソプロピルフェニル)2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、カンファ-キノン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル 2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチル-ベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オン、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド等が挙げられる。これらの中では、ベンジルジメチルケタールが好ましい。

30

【0051】

本発明の過酸化物としては、有機過酸化物が好ましい。有機過酸化物としては、クメンヒドロパーオキサイド、パラメンタンヒドロパーオキサイド、ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンジヒドロパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド及びターシャリーブチルパーオキシベンゾエート等が挙げられる。これらの中では、反応性の点で、クメンヒドロパーオキサイドが好ましい。

40

【0052】

(C)成分の使用量は、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて使用する(D)成分の合計100質量部に対して、0.05~10質量部が好ましく、0.5~7質量部がより好ましい。この使用量により、高い接着強さを有する。

【0053】

50

本発明において重合開始剤として過酸化物を用いる場合、後述するように、本発明の硬化性樹脂組成物は、二剤の内の一方に過酸化物を、他方に還元剤を含有させ、その他の成分は適宜二剤に配合することにより、二剤型の硬化性樹脂組成物として使用することができる。この場合、二剤型の一剤中の過酸化物の使用量は、上記質量部の倍量となる。

【0054】

本発明の硬化性樹脂組成物は、接着性を一層向上させることを目的に、(D)成分として、(A)成分と(B)成分以外の(メタ)アクリレートを含むことができる。(A)成分と(B)成分以外の(メタ)アクリレートとしては、単官能(メタ)アクリレート、二官能以上の多官能(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、単官能(メタ)アクリレートが好ましい。

10

【0055】

本発明の(D)成分として用いられる(メタ)アクリレートの中で、単官能モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、ヘプチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、イソオクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソデシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリデシル(メタ)アクリレート、テトラデシル(メタ)アクリレート、ペンタデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、ヘプタデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ノナデシル(メタ)アクリレート、エイコデシル(メタ)アクリレート等の炭素数が1~20の直鎖又は分岐のアルキル基を有する(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニル(メタ)アクリレート等のジシクロペンテニル基を有する(メタ)アクリレート、ヘキサヒドロフタルイミドエチル(メタ)アクリレート(例えば、製品名:M-140、東亜合成社製)、ヘキサヒドロフタルイミドプロピレン(メタ)アクリレート等のヘキサヒドロフタルイミドアクリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタルイミドエチル(メタ)アクリレート等のテトラヒドロフタルイミドアルキル(メタ)アクリレートのような環状イミド基を有する(メタ)アクリレートを初めとする(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、プトキシエチル(メタ)アクリレート、プトキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシルポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ノニルフェニルポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、エピクロロヒドリン(以下ECHと略記)変性ブチル(メタ)アクリレート、ECH変性フェノキシ(メタ)アクリレート、エチレンオキシサイド(以下EOと略記)変性フタル酸(メタ)アクリレート、EO変性コハク酸(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、モルホリノ(メタ)アクリレート、EO変性リン酸(メタ)アクリレート等が

20

30

40

50

挙げられる。

【0056】

本発明の(D)成分として用いられる(メタ)アクリレートとしては、(A)成分や(B)成分との混合特性が優れる点で、及び、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル系基材への密着性を一層向上させることができる点で、単官能(メタ)アクリレートが好ましく、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヘキサヒドロフタルイミドエチル(メタ)アクリレート、及びエチル(メタ)アクリレートからなる群のうちの1種又は2種以上がより好ましい。

10

【0057】

本発明の硬化性樹脂組成物において(D)成分を含有する場合、(D)成分の使用量は、(A)成分と(B)成分と(D)成分の合計100質量部中、(A)成分3~65質量部、(B)成分0.01~45質量部、(D)成分1~85質量部が好ましく、(A)成分5~60質量部、(B)成分5~40質量部、(D)成分3~80質量部がより好ましく、(A)成分10~55質量部、(B)成分10~35質量部、(D)成分7~75質量部が最も好ましい。

(D)成分の使用量をこの範囲にすることにより、高い接着強さを有する。

【0058】

この他に粘度や流動性を調整する目的で、高分子、微粉末シリカ、パラフィン類、重合禁止剤、酸化防止剤、可塑剤、充填剤、着色剤、防錆剤等も使用することができる。

20

【0059】

本発明では、更に、(E)成分としてシランカップリング剤を用いることができる。シランカップリング剤としては、(3,4-エポキシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシ基を有するシランカップリング剤、(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等の(メタ)アクリル基を有するシランカップリング剤、クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニル-トリス(メトキシエトキシ)シラン、メルカプトプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(アミノエチル)-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ユレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これらの中では、接着耐久性の向上効果の点で、エポキシ基及び/又は(メタ)アクリル基を有するシランカップリング剤が好ましい。

30

【0060】

本発明の硬化性樹脂組成物において(E)成分を含有する場合、(E)成分の使用量は、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて使用する(D)成分の合計100質量部に対して、0.1~15質量部が好ましく、0.3~5質量部がより好ましい。

【0061】

本発明の(C)成分の重合開始剤として過酸化物を用いる場合、(F)成分として還元剤を併用することが可能である。

40

【0062】

本発明の還元剤としては、トリメチルチオ尿素、エチレンチオ尿素等のチオアミド化合物、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸銅、バナジルアセチルアセトネート、オクテン酸コバルト、オクチル酸コバルト、銅アセチルアセトネート等の遷移金属塩が挙げられる。又、これらの1種又は2種以上を使用することも可能である。これらの中では、遷移金属塩が好ましく、オクチル酸コバルトがより好ましい。

【0063】

(F)成分の還元剤の使用量は、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて使用する(D)成分の合計100質量部に対して0.1~10質量部が好ましく、0.15~5質量

50

部がより好ましい。0.1質量部以上だと重合反応が十分に進行するため接着強さが大きくなり、10質量部以下だと副反応を誘起せず、接着強さが大きくなる。尚、上記使用量は、(A)成分、(B)成分及び(D)成分に対する使用量であり、二剤型の一剤の使用量とした場合には、上記質量部の倍量となる。

【0064】

本発明の実施態様として、常温硬化性の二剤型接着剤組成物として本発明の硬化性樹脂組成物を使用する場合、二剤型の硬化性樹脂組成物として使用することが好ましい。即ち、本発明の硬化性樹脂組成物の必須成分は、二剤の内的一方に過酸化物を、他方に還元剤を含有させ、その他の成分は、適宜二剤に配合することができる。そして、接着剤として使用直前に両剤を接触させ、硬化することにより、使用できる。

10

【0065】

本発明の硬化性樹脂組成物は、接着剤組成物として使用できる。接着剤組成物の硬化体は、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリオレフィン等の汎用プラスチック樹脂、フッ素系ポリマー、ガラス、及び金属といった被着体に対して、高い接着強さを示し、フッ素系ポリマーに対して、より高い接着強さを示す。

【0066】

本発明の被着体としてのフッ素系ポリマーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルフルオライド、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体等のようなフッ素を含有するポリマーが挙げられる。尚、これらのフッ素を含有するポリマーとフッ素を含有しないポリマーとのポリマーブレンドも本発明のフッ素系ポリマーの範疇に入る。例えば、ポリフッ化ビニリデンとポリメチルメタクリレートのポリマーブレンドも本発明のフッ素系ポリマーに該当する。

20

【0067】

又、本発明の被着体としてのポリエステルとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等が挙げられる。本発明の被着体としてのポリカーボネートとしては、ビスフェノールA-ポリカーボネート等が挙げられる。

30

【0068】

尚、本発明の被着体はそのまま用いても構わないし、必要に応じて、コロナ放電処理、プラズマ処理、各種薬品による湿式処理、サンドブラスト処理等の表面処理を施しても構わない。表面処理をした方が、接着性が良好になる場合が多い点で、好ましい。表面処理の方法としては、コロナ放電処理が好ましい。

【実施例】

【0069】

以下に、実験例をあげて、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、実験例に記載の硬化性樹脂組成物中の各成分としては、以下の化合物を選択した。

40

【0070】

(実験例1~15)

表1に示す種類の原材料を表1に示す組成で混合して硬化性樹脂組成物を調製した。得られた組成物について、各種物性の測定を実施した。それらの結果を表1に示す。

【0071】

(使用材料)

(A)成分の

分子の末端又は側鎖に1個以上の(メタ)アクリロイル基を有し、かつ、ジエン系又は水素添加されたジエン系の骨格を有する重合体として、

(A-1) 1, 2-ポリブタジエン末端ウレタンメタクリレート(日本曹達社製「TE-

50

2000」)(GPCによるポリスチレン換算の数平均分子量2000)

エラストマーとして、

(A-2) アクリロニトリルブタジエンゴム(NBR)(日本ゼオン社製「N-220SH」)(ムーニー粘度41)

及び共重合ポリエステルとして、

(A-3) ガラス転移温度15 の非晶性の共重合ポリエステル(東洋紡績製「バイロンGK-590」)(GPCによるポリスチレン換算の数平均分子量7000、ガラス転移温度は示差熱分析により測定)

(B) 成分の、フッ素を含有する(メタ)アクリレートとして、

(B-1) 2,2,2-トリフルオロエチルメタクリレート(大阪有機化学工業社製「V-3FM」)

(B-2) 2-(パーフルオロブチル)エチルアクリレート(ユニマテック株式会社「CHEMNOX F AAC-4」)

(B-3) パーフルオロアルキル基・親油性基含有オリゴマー(DIC社製「RS-75」)

(B-4) 2-(パーフルオロヘキシル)エチルメタクリレート(ダイキン化成品販売社製「M-1620」)

(C) 成分の光重合開始剤として、

(C-1) ベンジルジメチルケタール

(D) 成分の(メタ)アクリレートとして、

(D-1) フェノキシエチルメタクリレート(共栄社化学社製「PO」)

(D-2) フェノキシエチルアクリレート(共栄社化学社製「PO-A」)

(D-3) フェノキシポリエチレングリコールアクリレート(共栄社化学社製「P-200A」)

(D-4) ヘキサヒドロフタルイミドエチルアクリレート(東亜合成社製「M-140」)

(D-5) エチルメタクリレート(共栄社化学社製「ライトエステルE」)

(E) 成分のシランカップリング剤として、

(E-1) -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン

(E-2) -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

【0072】

各種物性は、次のように測定した。

【0073】

〔光硬化性〕温度23 で測定した。光硬化性に関しては、ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50 μ m、電気化学工業社製)(縦50mm \times 横10mm \times 厚さ0.05mm)の表面に硬化性樹脂組成物を厚さ0.03mmになるように塗布した。その後、無電極放電ランプを使用したフュージョン社製硬化装置を用い、波長365nmのUV光を積算光量2000mJ/cm²の条件にて15秒間照射し、硬化させた。

尚、光硬化性の評価は次の通り。これはFI-IR(SHIMAZU社製「FTIR8200PC」)を使用して、前記硬化フィルムを表面分析し、C=C二重結合の消失率から、反応率(硬化率)を算出した。

【0074】

〔フッ素系ポリマー接着性評価(フッ素系ポリマー試験片間の剥離接着強さ)〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50 μ m、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm \times 横10mm \times 厚さ0.05mm)同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30 μ mで接着面積を縦40mm \times 横10mmとして接着させた。光照射による硬化後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の180

10

20

30

40

50

。剥離接着強さを測定した。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。尚、剥離接着強さ（単位：N / c m）は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm / 分で測定した。

【0075】

〔ポリエチレンテレフタレート（PET）接着性評価（ポリエチレンテレフタレート試験片間の剥離接着強さ）〕2軸延伸PETフィルム（ルミラーT60、平均厚さ190μm、東レ社製）の試験片（縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm）同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させた。光照射による硬化後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の180°剥離接着強さを測定した。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。尚、剥離接着強さ（単位：N / c m）は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm / 分で測定した。

10

【0076】

〔ガラス接着性評価（耐熱ガラス試験片間の引張接着強さ）〕耐熱ガラス試験片（25mm×25mm×2.0mm）同士を、厚さ80μm×幅11.5mm×長さ25mmのテフロン（登録商標）テープをスペーサーとして用い、硬化性樹脂組成物で接着させた（接着面積3.125cm²）。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。上記条件にて接着剤を硬化させた後、更に、試験片の両面に電気化学工業社製接着剤「G-55」を使用し、亜鉛メッキ鋼板（縦100mm×横25mm×厚さ2.0mm、エンジニアリングテストサービス社製）を接着させた。硬化後、接着剤で接着した該試験片を用いて、亜鉛メッキ鋼板をチャックして、初期の引張剪断接着強さを測定した。尚、引っ張り剪断接着強さ（単位：MPa）は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm / 分で測定した。

20

【0077】

〔耐光性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8：2混合物（比は質量比）のフッ素系樹脂フィルム（デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製）の試験片（縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm）同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させ硬化させた。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。硬化後、接着剤で接着した該試験片を、紫外線劣化促進試験機（アイスーパーUVテスターSUV-W131、岩崎電気株式会社）で、UV照射量100mW / cm²で60×50%RH環境下で30日間照射した。照射後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ（単位：N / c m）は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm / 分で測定した。

30

【0078】

〔耐熱性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8：2混合物（比は質量比）のフッ素系樹脂フィルム（デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製）の試験片（縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm）同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させ硬化させた。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。硬化後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85、湿度5%RHの環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ（単位：N / c m）は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm / 分で測定した。

40

【0079】

50

〔耐湿熱性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8：2混合物（比は質量比）のフッ素系樹脂フィルム（デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製）の試験片（縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm）同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させ硬化させた。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。硬化後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85℃、相対湿度85%の環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所（箇所）のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ（単位：N/cm）は、引張試験器を用いて温度23℃、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

〔外観観察（黄変度）〕テンパックスガラス（25mm×25mm×2mm）同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤組成物として用いて、接着層の厚み100μmで接着面積を1.0mm²として接着させ硬化させた。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。硬化後、耐光性、耐熱性、又は耐湿熱性試験に暴露後の該試験片をカラー測定装置（SHIMADZU社製「UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER」にてb値を黄変度とした。

【0080】

【表 1 - 1】

	実験例1	実験例2	実験例3	実験例4	実験例5	実験例6	実験例7	実験例8	実験例9	実験例10	
組成	A-1	97.0	97.0	97.0	97.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	
	A-2									15.0	
	A-3										
	B-1	3.0	3.0			45.0	30.0	30.0	30.0	15.0	
	B-2										
	B-3			3.0							
	B-4				3.0						
	C-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	
	D-1					5.0	20.0			70.0	
	D-2							20.0			
	D-3								20.0		
	D-4										
	D-5										
	E-1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
	E-2										
	硬化特性	光硬化性	100	100	100	100	100	100	100	100	100
		フッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	3.4	3.5	3.5	3.5	2.5	2.2	2.5	2.4	2.3
	初期特性	ポリエチレンテレフタレート 試験片間の剥離接着強さ	4.0	4.0	4.0	4.0	3.5	3.6	3.6	3.4	3.2
耐熱ガラス 試験片間の引張接着強さ		10.0	9.8	9.8	9.8	15.0	15.0	17.0	16.0	20.0	
耐光性	紫外線暴露後の剥離接着強さ	3.4	3.3	3.3	3.3	2.8	2.2	2.3	2.5	2.4	
	黄変度 外観観察	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	
耐熱性	高温暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	3.0	3.2	3.2	3.2	3.0	2.1	2.4	2.4	2.4	
	黄変度 外観観察	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
耐湿熱性	高温 高温暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	3.2	3.2	3.2	3.2	3.2	2.2	2.2	2.3	2.5	
	黄変度 外観観察 備考	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	

10

20

30

40

【表 1 - 2】

	実験例11	実験例12	実験例13	実験例14	実験例15	
組成	A-1	50.0	50.0	50.0		
	A-2					
	A-3	20.0				
	B-1	30.0			100.0	
	B-2		50.0			
	B-3					
	B-4					
	C-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
	D-1	50.0				
	D-2					
D-3						
D-4						
D-5			50.0	50.0		
E-1	0.5			0.5	0.5	
E-2						
硬化特性	光硬化性	100	100	70	70	
	硬化率(%)					
初期特性	フッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	2.5	3.5	0.1	0.1	
	ポリエチレンテレフタレート 試験片間の剥離接着強さ	4.5	4.0	0.1	0.1	
	耐熱ガラス 試験片間の引張接着強さ	18.0	9.8	5.0	9.0	
耐光性	紫外線暴露後の剥離接着強さ	2.5	3.3	0	0	
	黄変度	0.1	0.1	20	20	
	外観観察	黄変無し	黄変無し	黄変	黄変無し	
耐熱性	高温暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	2.5	3.2	0	0	
	黄変度	0.0	0.0	40	30	
	外観観察	黄変無し	黄変無し	黄変	黄変無し	
耐湿熱性	高温高湿暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	2.5	2.3	0	0	
	黄変度	0.0	0.0	40	30	
	外観観察	黄変無し	黄変無し	黄変	黄変無し	
備考						

10

20

30

【0081】

(実験例16)

表2に示す種類の原材料を表2に示す組成で混合して二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物を調製した。尚、クメンヒドロパーオキサイドを配合した剤をA剤、オクチル酸コバルトを配合した剤をB剤とした。A剤とB剤を質量で等量を採用して混合し、混合後直ちに各種試験片に塗布して、各種物性の測定を実施した。それらの結果を表2に示す。尚、各種物性は、次のように測定した。

40

【0082】

(使用材料)

(C)成分の過酸化剤として、

(C-2)クメンヒドロパーオキサイド(製品名:PH-80、日本油脂製)

(F)成分の還元剤として、

50

(F - 1) オクチル酸コバルト (製品名 : Oct . Co、神東塗料社製)

【 0 0 8 3 】

〔 フッ素系ポリマー接着性評価 (フッ素系ポリマー試験片間の剥離接着強さ) 〕 ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の 8 : 2 混合物 (比は質量比) のフッ素系樹脂フィルム (デンカ D X フィルム、平均厚さ 5 0 μ m、電気化学工業社製) の試験片 (縦 5 0 m m \times 横 1 0 m m \times 厚さ 0 . 0 5 m m) 同士を、二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ 3 0 μ m で接着面積を縦 4 0 m m \times 横 1 0 m m として貼り合わせた。接着剤は A 剤と B 剤を等質量採取して混合した剤を用い、温度 2 3 で貼り合わせた試験片を 2 4 時間放置することで硬化させた。その後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない 2 箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の 1 8 0 ° 剥離接着強さを測定した。尚、剥離接着強さ (単位 : N / c m) は、引張試験器を用いて温度 2 3、湿度 5 0 % の環境下で引張速度 1 0 m m / 分で測定した。

10

【 0 0 8 4 】

〔 ポリエチレンテレフタレート (P E T) 接着性評価 (ポリエチレンテレフタレート試験片間の剥離接着強さ) 〕 2 軸延伸 P E T フィルム (ルミラー T 6 0、平均厚さ 1 9 0 μ m、東レ社製) の試験片 (縦 5 0 m m \times 横 1 0 m m \times 厚さ 0 . 0 5 m m) 同士を、二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ 3 0 μ m で接着面積を縦 4 0 m m \times 横 1 0 m m として貼り合わせた。接着剤は A 剤と B 剤を等質量、採取して混合した剤を用い、温度 2 3 で貼り合わせた試験片を 2 4 時間放置することで硬化させた。その後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない 2 箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の 1 8 0 ° 剥離接着強さを測定した。尚、剥離接着強さ (単位 : N / c m) は、引張試験器を用いて温度 2 3、湿度 5 0 % の環境下で引張速度 1 0 m m / 分で測定した。

20

【 0 0 8 5 】

〔 ガラス接着性評価 (耐熱ガラス試験片間の引張接着強さ) 〕 耐熱ガラス試験片 (縦 2 5 m m \times 横 2 5 m m \times 厚さ 2 . 0 m m) 同士を、厚さ 8 0 μ m \times 幅 1 1 . 5 m m \times 長さ 2 5 m m のテフロン (登録商標) テープをスパーサーとして用い、二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物で接着させた (接着面積 3 . 1 2 5 c m ²) 。接着剤は A 剤と B 剤を等質量採取して混合した剤を用い、温度 2 3 で貼り合わせた試験片を 2 4 時間放置することで硬化させた。その後、更に、試験片の両面に電気化学工業社製接着剤「 G - 5 5 」を使用し、亜鉛メッキ鋼板 (縦 1 0 0 m m \times 横 2 5 m m \times 厚さ 2 . 0 m m、エンジニアリングテスサービス社製) を接着させた。硬化後、接着剤で接着した該試験片を用いて、亜鉛メッキ鋼板をチャックして、初期の引張剪断接着強さを測定した。尚、引っ張り剪断接着強さ (単位 : M P a) は、引張試験器を用いて温度 2 3、湿度 5 0 % の環境下で引張速度 1 0 m m / 分で測定した。

30

【 0 0 8 6 】

〔 耐光性評価 〕 ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の 8 : 2 混合物 (比は質量比) のフッ素系樹脂フィルム (デンカ D X フィルム、平均厚さ 5 0 μ m、電気化学工業社製) の試験片 (縦 5 0 m m \times 横 1 0 m m \times 厚さ 0 . 0 5 m m) 同士を、二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ 3 0 μ m で接着面積を縦 4 0 m m \times 横 1 0 m m として接着させ硬化させた。接着剤は A 剤と B 剤を等質量採取して混合した剤を用い、温度 2 3 で貼り合わせた試験片を 2 4 時間放置することで硬化させた。その後、接着剤で接着した該試験片を、紫外線劣化促進試験機 (アイスーパー U V テスター S U V - W 1 3 1、岩崎電気株式会社) で、U V 照射量 1 0 0 m W / c m ² で 6 0 \times 5 0 % R H 環境下で 3 0 日間照射した。照射後の試験片を用いて、密着されていない 2 箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、1 8 0 ° 剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ (単位 : N / c m) は、引張試験器を用いて温度 2 3、湿度 5 0 % の環境下で引張速度 1 0 m m / 分で測定した。

40

50

【 0 0 8 7 】

〔耐熱性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8：2混合物（比は質量比）のフッ素系樹脂フィルム（デンカDXフィルム、平均厚さ50 μ m、電気化学工業社製）の試験片（縦50mm \times 横10mm \times 厚さ0.05mm）同士を、二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30 μ mで接着面積を縦40mm \times 横10mmとして接着させ硬化させた。接着剤はA剤とB剤を等質量採取して混合した剤を用い、温度23 $^{\circ}$ Cで貼り合わせた試験片を24時間放置することで硬化させた。その後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85 $^{\circ}$ C、湿度5%RHの環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180 $^{\circ}$ C剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ（単位：N/cm）は、引張試験器を用いて温度23 $^{\circ}$ C、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

10

【 0 0 8 8 】

〔耐湿熱性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8：2混合物（比は質量比）のフッ素系樹脂フィルム（デンカDXフィルム、平均厚さ50 μ m、電気化学工業社製）の試験片（縦50mm \times 横10mm \times 厚さ0.05mm）同士を、二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30 μ mで接着面積を縦40mm \times 横10mmとして接着させ硬化させた。接着剤はA剤とB剤を等質量採取して混合した剤を用い、温度23 $^{\circ}$ Cで貼り合わせた試験片を24時間放置することで硬化させた。その後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85 $^{\circ}$ C、相対湿度85%の環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180 $^{\circ}$ C剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ（単位：N/cm）は、引張試験器を用いて温度23 $^{\circ}$ C、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

20

〔外観観察（黄変度）〕テンパックスガラス（25 \times 25 \times 2mm）同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤組成物として用いて、接着層の厚み100 μ mで接着面積を1.0mm²として接着させ硬化させた。硬化条件並びに使用方法は実験例16の〔ガラス接着性評価（耐熱ガラス試験片間の引張接着強さ）〕に記載の方法に従った。硬化後、耐光性、耐熱性、又は耐湿熱性試験後の該試験片をカラー測定装置（SHIMADZU社製「UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER」にてb値を黄変度とした。

30

【 0 0 8 9 】

【表 2】

		実験例16	
		A液	B液
組成	A-1	質量部	97.0
	B-1		97.0
	C-2		3.0
	D-1		3.0
	E-1		20.0
	F-1		20.0
初期特性	フッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	3.4
	ポリエチレンテレフタレート 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	4.0
	耐熱ガラス 試験片間の引張接着強さ	MPa	18.0
耐光性	紫外線暴露後の剥離接着強さ	N/cm	3.4
	黄変度	%	0.2
	外観観察		黄変無し
耐熱性	高温暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	3.5
	黄変度	%	0.2
	外観観察		黄変無し
耐湿熱性	高温高湿暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	3.6
	黄変度	%	0.2
	外観観察		黄変無し
備考			実施例

【0090】

(実験例17)

ウレタン樹脂系接着剤（三井武田ケミカル株式会社製 主剤タケラックA511 / 硬化剤A50 = 10 / 1）を塗布量 $5 \text{ g} / \text{m}^2$ になるように各種基材フィルムに塗布し接着することで、物性評価用試験片を作成し、各種物性の測定を実施した。それらの結果を表3に示す。尚、各種試験片の作成及び各種物性測定の方法は、次のように実施した。

【0091】

〔フッ素系ポリマー接着性評価（フッ素系ポリマー試験片間の剥離接着強さ）〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8 : 2混合物（比は質量比）のフッ素系樹脂フィルム（デンカDXフィルム、平均厚さ $50 \mu\text{m}$ 、電気化学工業社製）の試験片（縦 50 mm × 横 10 mm × 厚さ 0.05 mm ）同士を、ウレタン樹脂系接着剤を用いて、接着層の厚さ $30 \mu\text{m}$ で接着面積を縦 40 mm × 横 10 mm として貼り合わせた。接着剤は主剤と硬化剤を10 / 1（質量比）で混合した液を用いた。その後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の 180° 剥離接着強さを測定した。尚、剥離接着強さ（単位：N / cm）は、引張試験器を用いて温度 23° 、湿度 50% の環境下で引張速度 $10 \text{ mm} / \text{分}$ で測定した。

【0092】

〔ポリエチレンテレフタレート（PET）接着性評価（ポリエチレンテレフタレート試験片間の剥離接着強さ）〕2軸延伸PETフィルム（ルミラーT60、平均厚さ $190 \mu\text{m}$

、東レ社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、ウレタン樹脂系接着剤を用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして貼り合わせた。接着剤は主剤と硬化剤を10/1(質量比)で混合した液を用いた。その後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の180°剥離接着強さを測定した。照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

【0093】

〔ガラス接着性評価(耐熱ガラス試験片間の引張接着強さ)〕耐熱ガラス試験片(25×25×2.0mm)同士を、厚さ80μm×幅11.5mm×長さ25mmのテフロン(登録商標)テープをスペーサーとして用い、ウレタン樹脂系接着剤で接着させた(接着面積3.125cm²)。接着剤は主剤と硬化剤を10/1(質量比)で混合した液を用いた。その後、更に、試験片の両面に電気化学工業社製接着剤「G-55」を使用し、亜鉛メッキ鋼板(縦100mm×横25mm×厚さ2.0mm、エンジニアリングテストサービス社製)を接着させた。硬化後、接着剤で接着した該試験片を用いて、亜鉛メッキ鋼板をチャックして、初期の引張剪断接着強さを測定した。尚、引っ張り剪断接着強さ(単位:MPa)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

10

【0094】

〔耐光性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、ウレタン樹脂系接着剤を用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させ硬化させた。接着剤は主剤と硬化剤を10/1(質量比)で混合した液を用いた。その後、接着剤で接着した該試験片を、紫外線劣化促進試験機(アイスーパーUVテスターSUV-W131、岩崎電気株式会社)で、UV照射量100mW/cm²で60×50%RH環境下で30日間照射した。照射後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

20

30

【0095】

〔耐熱性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、ウレタン樹脂系接着剤を用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させ硬化させた。接着剤は主剤と硬化剤を10/1(質量比)で混合した液を用いた。その後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85、湿度5%RHの環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

40

【0096】

〔耐湿熱性評価〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、ウレタン樹脂系接着剤を用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして接着させ硬化させた。接着剤は主剤と硬化剤を10/1(質量比)で混合した液

50

を用いた。その後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度 85、相対湿度 85% の環境下に 1000 時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない 2 箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180° 剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ(単位: N/cm) は、引張試験器を用いて温度 23、湿度 50% の環境下で引張速度 10 mm/分 で測定した。

【0097】

【表3】

			実験例17
初期特性	フッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	1.0
	ポリエチレンテレフタレート 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	1.5
	耐熱ガラス 試験片間の引張接着強さ	MPa	3.0
耐光性	紫外線暴露後の剥離接着強さ	N/cm	0
	黄変度	%	10
	外観観察		黄変
耐熱性	高温暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	0.2
	黄変度	%	10.0
	外観観察		黄変
耐湿熱性	高温高湿暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	N/cm	0.2
	黄変度	%	10.0
	外観観察		黄変
備考			比較例

【0098】

(実験例18)

厚さ 38 μm のフッ素樹脂フィルム(デュボン株式会社製、テドラー)に実験例2で使用した硬化性樹脂組成物を接着剤として接着厚さ 20 μm になるように塗布し、続いて厚さ 20 μm のアルミニウム箔と貼り合わせ、同様にアルミニウム箔に当該硬化性樹脂組成物を接着剤として塗布して、フッ素樹脂フィルムと貼り合わせた。図1のように、〔外面〕フッ素樹脂フィルム 11 (38 μm) / 接着剤層 12 (20 μm) / アルミニウム箔 13 (20 μm) / 接着剤層 14 (20 μm) / フッ素樹脂フィルム 15 (38 μm)

〔太陽電池素子側〕の層構成からなる実施例となる実験例18のバックシート10を作製した。尚、光硬化は、無電極放電ランプを使用したフュージョン社製硬化装置を用い、波長 365 nm の UV 光を積算光量 2000 mJ/cm² の条件にてフッ素樹脂フィルム側から UV 光を 15 秒間照射した。作製したバックシートを 85 × 85% RH 環境下で 3000 時間保存した後、外観を観察したところ、シートの各層の剥離は発生せず、黄変も無かった。

同様に、この実験例18のバックシート10を用い、図2の如く、ガラス板 40、EVA 20、太陽電池素子 30、EVA 20、バックシート10を重ね合わせ、150 - 1

0分 - 1気圧の真空加熱によりラミネートして実験例18の太陽電池モジュール1を作製することができた。

作製した太陽電池モジュールについて、85 - 90%RH環境下で500時間保存後の電池の出力試験を測定・評価したところ、出力の低下は5%以内であり、良好であった。

【0099】

(実験例19)

2軸延伸PETフィルム(ルミラーT60、平均厚さ190 μ m、東レ社製)を用い、これに実験例3の硬化性樹脂組成物を接着剤として接着厚さ20 μ mになるように塗布し、実験例18で用いた厚さ38 μ mのフッ素樹脂フィルム(デュボン株式会社製、テドラー)と貼り合わせ、実験例19のフロントシート(表面保護シート)とした。尚、光硬化は、無電極放電ランプを使用したフュージョン社製硬化装置を用い、波長365nmのUV光を積算光量2000mJ/cm²の条件にてPETフィルム側からUV光を15秒間照射した。

作製したフロントシートを85 x 85%RH環境下で3000時間保存した後、外観を観察したところ、シートの各層の剥離は発生せず、黄変も無かった。

この表面保護シートと実験例18のバックシートを用いて、図2のようにフロントシート40、EVA20、太陽電池素子30、EVA20、バックシート10を重ね合わせ、150 - 10分 - 1気圧の真空加熱によりラミネートして実験例19の太陽電池モジュール1を作製することができた。

作製した太陽電池モジュールについて、85 - 90%RH環境下で500時間保存後の電池の出力試験を測定・評価したところ、出力の低下は5%以内であり、良好であった。

【0100】

(実験例20~30)

表4に示す種類の原材料を表4に示す組成で混合して硬化性樹脂組成物を調製した。得られた組成物について、各種物性の測定を実施した。それらの結果を表4に示す。尚、各種物性は、次のように測定した。

【0101】

〔フッ素系ポリマー接着性評価(フッ素系ポリマー試験片間の剥離接着強さ)〕ポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50 μ m、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm x 横10mm x 厚さ0.05mm)を、KASUGA社製コロナ放電器CG-102Aを用いて、電流設定3.8A、処理速度:10m/minで運転して、コロナ放電処理した。このコロナ放電処理済みの試験片同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30 μ mで接着面積を縦40mm x 横10mmとして貼り合わせた。次に、前述の〔光硬化性〕に記載の方法に従って光照射することにより接着部位を硬化させた後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の180°剥離接着強さを測定した。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

【0102】

〔ポリエチレンテレフタレート(PET)接着性評価(ポリエチレンテレフタレート試験片間の剥離接着強さ)〕2軸延伸PETフィルム(ルミラーT60、平均厚さ190 μ m、東レ社製)の試験片(縦50mm x 横10mm x 厚さ0.05mm)を、KASUGA社製コロナ放電器CG-102Aを用いて、電流設定3.8A、処理速度:10m/minで運転して、コロナ放電処理した。このコロナ放電処理済みの試験片同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30 μ mで接着面積を縦40mm x 横10mmとして貼り合わせた。次に、前述の〔光硬化性〕に記載の方法に従って光照射することにより接着部位を硬化させた後、接着剤で接着した該試験片の、密着されていない2箇

所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、初期の180°剥離接着強さを測定した。光照射条件は〔光硬化性〕に記載の方法に従った。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

【0103】

〔耐光性評価〕上述と同じ方法でコロナ放電処理したポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして貼り合わせた。次に、前述の〔光硬化性〕に記載の方法に従って光照射することにより接着部位を硬化させた後、接着剤で接着した該試験片を、紫外線劣化促進試験機(アイスーパーUVテスター SUV-W131、岩崎電気株式会社)で、UV照射量100mW/cm²で60×50%RH環境下で30日間照射した。照射後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

10

【0104】

〔耐熱性評価〕上述と同じ方法でコロナ放電処理したポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして貼り合わせた。次に、前述の〔光硬化性〕に記載の方法に従って光照射することにより接着部位を硬化させた後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85、湿度5%RHの環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

20

30

【0105】

〔耐湿熱性評価〕上述と同じ方法でコロナ放電処理したポリフッ化ビニリデン樹脂とポリメチルメタクリレート樹脂の8:2混合物(比は質量比)のフッ素系樹脂フィルム(デンカDXフィルム、平均厚さ50μm、電気化学工業社製)の試験片(縦50mm×横10mm×厚さ0.05mm)同士を、硬化性樹脂組成物を接着剤として用いて、接着層の厚さ30μmで接着面積を縦40mm×横10mmとして貼り合わせた。次に、前述の〔光硬化性〕に記載の方法に従って光照射することにより接着部位を硬化させた後、接着剤で接着した該試験片を、恒温恒湿槽を用いて、温度85、相対湿度85%の環境下に1000時間暴露した。暴露後の試験片を用いて、密着されていない2箇所のフィルム端部を引っ張ることで、フィルム同士が密着された部分を剥離させて、180°剥離接着強さを測定した。又、接着部位の外観を目視で観察し、黄変しているか否かを調べた。尚、剥離接着強さ(単位:N/cm)は、引張試験器を用いて温度23、湿度50%の環境下で引張速度10mm/分で測定した。

40

【0106】

【 表 4 】

組成	質量部	実験例20	実験例21	実験例22	実験例23	実験例24	実験例25	実験例26	実験例27	実験例28	実験例29	実験例30
		50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
初期特性	A-1								15.0			
	A-2									20.0		
	A-3										20.0	
	B-1	50.0	50.0	45.0	30.0	30.0	30.0	30.0	15.0	30.0		
	C-1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
耐光性	D-1			5.0	20.0				70.0	50.0		
	D-2					20.0						
	D-3						20.0					
	D-4							20.0				
	D-5										50.0	50.0
耐熱性	E-1		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5
	E-2											
	フッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ	4.0	4.1	3.0	2.5	2.7	3.1	2.9	2.8	2.9	0.1	0.1
	ポリエチレンテレフタレート 試験片間の剥離接着強さ	4.6	4.5	4.1	4.2	4.2	4.1	4.1	4.0	3.8	5.1	0.1
	紫外線暴露後の剥離接着強さ 黄変度 外観観察	3.9 0.1 黄変無し	3.9 0.1 黄変無し	3.3 0.2 黄変無し	2.7 0.1 黄変無し	2.7 0.1 黄変無し	2.8 0.1 黄変無し	2.9 0.1 黄変無し	2.9 0.1 黄変無し	2.9 0.1 黄変無し	3.0 0.1 黄変無し	0 10 黄変
高温高湿暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ 黄変度 外観観察	3.6 0.0 黄変無し	3.7 0.0 黄変無し	3.5 0.0 黄変無し	3.0 0.0 黄変無し	2.7 0.0 黄変無し	2.7 0.0 黄変無し	2.9 0.0 黄変無し	2.9 0.0 黄変無し	2.8 0.0 黄変無し	2.9 0.0 黄変無し	0 12 黄変	0 10 黄変
高温高湿暴露後のフッ素系ポリマー 試験片間の剥離接着強さ 黄変度 外観観察	1.1 0.0 黄変無し	3.8 0.0 黄変無し	3.8 0.0 黄変無し	3.1 0.0 黄変無し	2.8 0.0 黄変無し	2.8 0.0 黄変無し	2.7 0.0 黄変無し	2.8 0.0 黄変無し	3.0 0.0 黄変無し	3.0 0.0 黄変無し	0 14 黄変	0 13 黄変
備考												

10

20

30

40

【 0 1 0 7 】

表 1 より以下のことが認められる。本発明の硬化性樹脂組成物は、フッ素系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ガラスに対して高い接着性を示し、又、高温高湿暴露、高

50

温暴露、紫外線暴露後についても高い接着耐久性を示す（実験例 1 ~ 12）。（E）成分のシランカップリング剤を使用すると、より高い接着性を示す（実験例 1 と実験例 2 と実験例 3 の比較）。

【0108】

表 2 より、本発明の二剤型の常温硬化性の硬化性樹脂組成物も、フッ素系ポリマー、ポリエチレンテレフタレート、ガラスに対して高い接着性を示し、高温高湿暴露、高温暴露、紫外線暴露後についても高い接着耐久性を示すことが分かる。

【0109】

又、表 1 と表 2 及び表 3 の比較から、本発明の硬化性樹脂組成物は、ウレタン樹脂系接着剤よりも、各種被着体に対して高い接着性を示すとともに、高温高湿暴露、高温暴露、紫外線暴露後についても一層高い接着耐久性を示すことが分かる。

10

【0110】

更に、実験例 18 及び実験例 19 から、本発明の硬化性樹脂組成物を用いると、耐久性の高い太陽電池用バックシート及びフロントシートが得られ、当該バックシート及びフロントシートを用いて太陽電池モジュールが作製できることが分かる。

【0111】

又、実験例 20 ~ 30 から、コロナ放電処理した各種被着体に対しても、本発明の硬化性樹脂組成物は高い接着性・接着耐久性を示す事が分かる。更に、実験例 20 ~ 30 と実験例 1 ~ 15 の比較から、コロナ放電処理した被着体を用いたほうが未処理の被着体よりも高い接着性・接着耐久性を示す事が分かる。

20

【産業上の利用可能性】

【0112】

本発明の硬化性樹脂組成物は、フッ素系ポリマーやポリエチレンテレフタレート等の難接着性材料やガラス、特にフッ素系ポリマーに対して十分な接着強度が発現し、かつ高い接着耐久性（耐加水分解性、耐熱性、耐光性）を有する。フッ素系ポリマーやポリエチレンテレフタレート等の各種フィルムを積層接合された多層フィルムは太陽電池モジュールのバックシートやフロントシート（フロントフィルム）に応用されており、本発明の硬化性樹脂組成物はフッ素系ポリマーやポリエチレンテレフタレート等の各種フィルムを積層接合するときの接着剤として使用できることから、産業上非常に有効である。

【符号の説明】

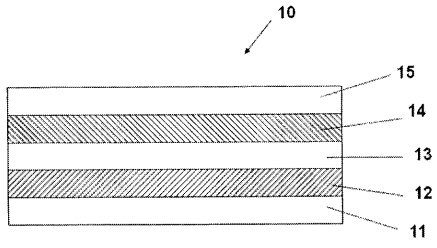
30

【0113】

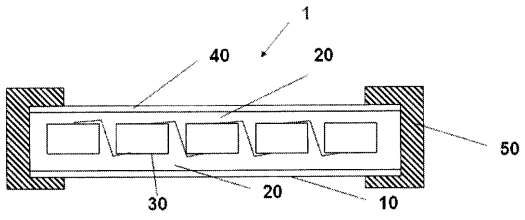
- 1 太陽電池モジュール
- 10 バックシート
- 11、15 フッ素樹脂フィルム
- 12、14 接着剤層
- 13 アルミニウム箔
- 20 EVA
- 30 太陽電池素子
- 40 ガラス板又はフロントシート
- 50 スペース

40

【 図 1 】



【 図 2 】



【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066839

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08F290/06(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J109/00(2006.01)i, C09J167/00(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i 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) C08F290/06, C08F2/44, C09J4/00, C09J4/02, C09J5/00, C09J11/06, C09J11/08, C09J109/00, C09J167/00, H01L31/042		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-164360 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 June 2002 (07.06.2002), claims; paragraph [0002]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8, 12, 15-18
X	JP 2002-184793 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 28 June 2002 (28.06.2002), claims; paragraphs [0002], [0011], [0012]; examples & US 2003/0146521 A1 & EP 1274808 A & WO 2001/077243 A1 & DE 60102457 T & CN 1422315 A	1, 3-5, 8, 12, 15-18
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X"
"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)	"Y"
"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	document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 11 November, 2010 (11.11.10)		Date of mailing of the international search report 30 November, 2010 (30.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/066839

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 62-146278 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 30 June 1987 (30.06.1987), claims; page 4, upper left column, line 11 to upper right column, line 20; examples (Family: none)	1, 2, 4, 5, 8, 11
X	JP 61-89264 A (Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), 07 May 1986 (07.05.1986), claims; page 3, lower left column, line 12 to page 4, upper right column, line 10; page 4, lower right column, line 19 to page 5, upper left column, line 8; examples (Family: none)	1, 2, 8, 9, 12
X	JP 2008-195789 A (Bridgestone Corp.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims; examples 10, 11 & US 2010/0076107 A & EP 2110394 A1 & WO 2008/096844 A1 & CN 101605830 A	1, 2, 6, 8, 11, 15-18
A	WO 2009/063945 A1 (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 May 2009 (22.05.2009), claims; examples & EP 2211214 A	1-22
P, A	JP 2009-235205 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 15 October 2009 (15.10.2009), claims; paragraph [0002] (Family: none)	1-22

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 6 6 8 3 9	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/06(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C09J4/00(2006.01)i, C09J4/02(2006.01)i, C09J5/00(2006.01)i, C09J11/06(2006.01)i, C09J11/08(2006.01)i, C09J109/00(2006.01)i, C09J167/00(2006.01)i, H01L31/042(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08F290/06, C08F2/44, C09J4/00, C09J4/02, C09J5/00, C09J11/06, C09J11/08, C09J109/00, C09J167/00, H01L31/042			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X	JP 2002-164360 A (住友ベークライト株式会社) 2002.06.07, 特許請求の範囲、【0002】、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8, 12, 15-18	
X	JP 2002-184793 A (住友ベークライト株式会社) 2002.06.28, 特許請求の範囲、【0002】、【0011】、【0012】、実施例 & US 2003/0146521 A1 & EP 1274808 A & WO 2001/077243 A1 & DE 60102457 T & CN 1422315 A	1, 3-5, 8, 12, 15-18	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー		の日の後に公表された文献	
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの		「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの		「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)		「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		「&」同一パテントファミリー文献	
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願			
国際調査を完了した日 11. 11. 2010		国際調査報告の発送日 30. 11. 2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 宮本 純	4 J 3 0 4 1
		電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 0 / 0 6 6 8 3 9
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 62-146278 A (住友ベークライト株式会社) 1987.06.30, 特許請求の範囲、第4頁左上欄第11行から右上欄第20行、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 8, 11
X	JP 61-89264 A (大日本塗料株式会社) 1986.05.07, 特許請求の範囲、第3頁左下欄第12行から第4頁右上欄第10行、第4頁右下欄第19行から第5頁左上欄第8行、実施例 (ファミリーなし)	1, 2, 8, 9, 12
X	JP 2008-195789 A (株式会社ブリヂストン) 2008.08.28, 特許請求の範囲、実施例10、11 & US 2010/0076107 A & EP 2110394 A1 & WO 2008/096844 A1 & CN 101605830 A	1, 2, 6, 8, 11, 15-18
A	WO 2009/063945 A1 (日立化成工業株式会社) 2009.05.22, 請求の範囲、実施例 & EP 2211214 A	1-22
PA	JP 2009-235205 A (株式会社巴川製紙所) 2009.10.15, 特許請求の範囲、【0002】 (ファミリーなし)	1-22

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, 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

Fターム(参考) 4J127 AA03 AA04 BB031 BB111 BB221 BC021 BC151 BD431 BD461 BE16X
BE161 BG27Y BG271 CB151 CB152 CB153 CC032 CC051 CC061 CC112
CC132 CC292 CC393 FA08 FA14

(注)この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。