

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133748 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 31/042 (2006.01) *B32B 27/40* (2006.01)
B32B 27/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058538
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 30 日(30.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-081285 2011 年 3 月 31 日(31.03.2011) JP
特願 2011-202693 2011 年 9 月 16 日(16.09.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 大日本印刷株式会社 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田中 正義 (TANAKA, Masayoshi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 石川 千絵 (ISHIKAWA, Chie) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 中原 敦 (NAKAHARA, Atsushi) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1

号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 三宅 惇哉 (MIYAKE, Junya) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP). 道家 弘毅 (DOUKE, Hiroki) [JP/JP]; 〒1628001 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内 Tokyo (JP).

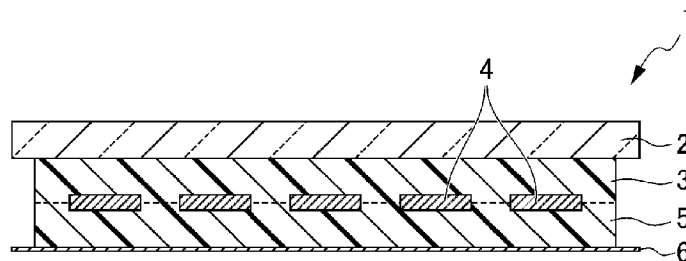
- (74) 代理人: 正林 真之, 外 (SHOBAYASHI, Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内 1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

[続葉有]

(54) Title: HIGHLY ADHESIVE BACK PROTECTIVE SHEET AND A SOLAR CELL MODULE USING SAME

(54) 発明の名称: 易接着性裏面保護シート及びそれを用いた太陽電池モジュール

[図1]



(57) Abstract: Provided is a highly adhesive back protective sheet which has excellent adhesion to a back sealing material in a solar cell module, has excellent weather resistance and adhesion to a sealing material, and further has excellent blocking resistance. This highly adhesive back protective sheet comprises a highly adhesive layer which is formed on one surface of a solar cell module back protective sheet comprising one or multiple layers. The highly adhesive layer contains a) a crosslinkable base resin, b) a cross-linked resin cross-linked by a polyisocyanate compound, and c) an organic metal coordination compound. Said highly adhesive layer has excellent adhesiveness to EVA and sealing materials containing a polyethylene resin.

(57) 要約: 太陽電池モジュールにおける裏面封止材との接着性に優れ、封止材との接着性と耐候性に優れ、更に耐ブロッキング性にも優れる易接着性裏面保護シートを提供する。この易接着性裏面保護シートは、一又は複数の層からなる太陽電池モジュール用裏面保護シートの片面に易接着層が形成されており、前記易接着層は、a) 架橋性主剤樹脂が、b) ポリイソシアネート化合物、により架橋されている架橋樹脂と、c) 有機金属配位化合物と、を含有する。この易接着層は、EVA及び、ポリエチレン系樹脂を含む封止材との接着性に優れる。



WO 2012/133748 A1



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, 添付公開書類:

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

易接着性裏面保護シート及びそれを用いた太陽電池モジュール

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池モジュールにおいて封止材として用いられているエチレンー酢酸ビニル共重合体（EVA）及びポリエチレン系の樹脂との接着性及び耐ブロッキング性に優れる易接着性裏面保護シート、及び当該裏面保護シートを備えた太陽電池モジュールに関する。

背景技術

[0002] 近年、環境問題に対する意識の高まりから、クリーンなエネルギー源としての太陽電池が注目されている。一般に、太陽電池を構成する太陽電池モジュールは、受光面側から、透明前面基板、表面側封止材、太陽電池素子、裏面側封止材、及び裏面保護シートの各部材が順に積層された構造であり、太陽光が上記太陽電池素子に入射することにより発電する機能を有している。

[0003] 裏面保護シートには、水分（水蒸気）の裏面側封止材への侵入を防止するという役割があり、そのために、積層された裏面保護シートと裏面側封止材との間に高い接着性があること、及びその接着部に高い耐久性があることが求められる。

[0004] 太陽電池モジュールに使用される封止材としては、その加工性、施工性、製造コスト、その他等の観点から、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂（EVA）が最も一般的なものとして使用されている。又、EVA樹脂の代わりに、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）等のポリエチレン系樹脂を使用した太陽電池モジュール用封止材が使われることも増えている。

[0005] 太陽電池モジュールの製造過程における裏面保護シートを含む各部材の一体化の方法として、真空熱ラミネート加工により一体化する方法が挙げられる。このような方法による一体化に際して、裏面保護シートと封止材との接着性を高めるために、一方の面にフッ素ポリマー、なかでもテトラフルオロ

エチレン系の硬化性官能基を含有するフッ素ポリマー（４フッ素樹脂）による塗膜（プライマー層）を形成することにより接着性を高めた裏面保護シート（特許文献１を参照）や、アクリル系等の樹脂とシランカップリング剤とポリイソシアネート硬化剤との混合物からなる塗膜を形成することにより接着性を高めた裏面保護シート（特許文献２参照）が開示されているが、これらは、全ていずれも封止材としてＥＶＡの使用を前提としており、ＬＬＤＰＥ等のポリエチレン系樹脂からなる封止材に対して十分な接着性を有するものではなかった。

[0006] 一方、裏面保護シートにおけるプライマー層は太陽電池モジュールとして積層前の製品として最外面に露出する。このため、通常の接着剤層では要求されない耐ブロッキング性が要求されるが、この点については、封止材としてポリエチレン系樹脂を使用する場合はもとより、ＥＶＡを使用する場合についても、高い接着性と好ましい耐ブロッキング性を兼ね備えたバックシートは未だ存在しないのが現状であった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献１：特開２０１０－４５３７６号公報

特許文献２：特開２００６－３３２０９１号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、以上のような状況に鑑みてなされたものであり、封止材との間に高い接着性を有し、ＥＶＡ及びポリエチレン系の樹脂からなる太陽電池モジュール用裏面側封止材との間で、極めて高い接着性を有することにより、長期にわたる過酷な環境での使用に耐えうることができ、更に耐ブロッキング性にも優れる太陽電池モジュール用易接着性裏面保護シートを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、裏面保護シートの一方向の面に、架橋性主剤樹脂がポリイソシアネート化合物により架橋されている架橋樹脂と、有機金属配位化合物と、を含有する易接着層（プライマー層）を設けることにより、裏面保護シートと封止材との間の接着性を高めることができ、EVA及びポリエチレン系の樹脂からなる封止材との間の接着性を顕著に高めることができるとともに、更に耐ブロッキング性にも優れた裏面保護シートとすることができることを見出し本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0010] (1) 一又は複数の層からなる太陽電池モジュール用裏面保護シートの片面に易接着層が形成されており、前記易接着層は、a) 架橋性主剤樹脂が、b) ポリイソシアネート化合物、により架橋されている架橋樹脂と、c) 有機金属配位化合物と、を含有することを特徴とする易接着性裏面保護シート。

[0011] (2) 前記a) 架橋性主剤樹脂と、前記b) ポリイソシアネート化合物との合計量に対して、前記c) 有機金属配位化合物を0.1質量%以上7質量%以下含有する、(1)に記載の易接着性裏面保護シート。

[0012] (3) 前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が0.3以上10.0以下である(1)又は(2)に記載の易接着性裏面保護シート。

[0013] (4) 前記易接着層には、着色顔料が含まれておらず、前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が0.3以上5.0以下である(3)に記載の易接着性裏面保護シート。

[0014] (5) 前記易接着層には、着色顔料が含まれていて、前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が0.5以上10.0以下である(3)に記載の易接着性裏面保護シート。

[0015] (6) 前記易接着層には、着色顔料が含まれておらず、前記着色顔料以

外の無機フィラーを含有することを特徴とする（１）から（４）のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。

[0016] （７） 前記無機フィラーを架橋性主剤樹脂とポリイソシアネート化合物との合計量に対して１．０質量％以上３５．０質量％以下含有する、（６）に記載の易接着性裏面保護シート。

[0017] （８） 前記無機フィラーが、疎水性シリカである（６）又は（７）に記載の易接着性裏面保護シート。

[0018] （９） 前記易接着層は、更に、ｄ）シランカップリング剤を含有することを特徴とする（１）から（８）のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。

[0019] （１０） 前記ａ）架橋性主剤樹脂と、前記ｂ）ポリイソシアネート化合物との合計量に対して、前記ｄ）シランカップリング剤を０．１質量％以上１０質量％以下含有する、（９）に記載の易接着性裏面保護シート。

[0020] （１１） 前記架橋樹脂がウレタン樹脂であり、前記易接着層は裏面保護シートのポリプロピレン樹脂基材上に形成されている（９）又は（１０）のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。

[0021] （１２） 前記ａ）架橋性主剤樹脂が架橋性置換基含有アクリル樹脂であり、そのガラス転移点が２５℃以上７０℃以下である（９）又は（１０）のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。

[0022] （１３） 更に、ｄ）シランカップリング剤を含有する前記易接着層が、耐加水分解ポリエチレンテフタレート樹脂基材上に形成されていて、前記ｂ）ポリイソシアネート化合物のＮＣＯ価と前記ａ）架橋性主剤樹脂のＯＨ価の比であるＮＣＯ／ＯＨ比が１．２．以上２．５以下である（８）に記載の易接着性裏面保護シート。

[0023] （１４） （１）から（１３）のいずれかに記載の易接着性裏面保護シートと、封止材と、太陽電池素子とが少なくとも一体化されている太陽電池モジュールにおいて、前記易接着層を介して、前記易接着性裏面保護シートと、エチレンー酢酸ビニル共重合体樹脂（ＥＶＡ）を含む前記封止材と、がー

体化されている太陽電池モジュール。

[0024] (15) (9) から (13) のいずれかに記載の易接着性裏面保護シートと、封止材と、太陽電池素子とが少なくとも一体化されている太陽電池モジュールにおいて、前記易接着層を介して、前記易接着性裏面保護シートと、ポリエチレン系樹脂を含む前記封止材と、が一体化されている太陽電池モジュール。

[0025] (16) 前記封止材が、少なくとも密度が 0.900 g/cm^3 以下の低密度ポリエチレン、及び又は直鎖低密度ポリエチレンとエチレン性不飽和シラン化合物とをモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含んでなるポリエチレン系樹脂を含む封止材である (15) に記載の太陽電池モジュール。

発明の効果

[0026] 本発明によれば、特に EVA 又はポリエチレン系の樹脂からなる太陽電池モジュール用裏面側封止材との間で、極めて高い接着性を発揮し、更に耐ブロッキング性にも優れる太陽電池モジュール用裏面保護シート、及びそのような裏面保護シートを用いた太陽電池モジュール等が提供される。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]本発明の太陽電池モジュールの層構成の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0028] 本発明の具体的な実施形態について説明する。本実施形態は、易接着層を有する易接着性裏面保護シート及び該易接着性裏面保護シートが使用された太陽電池モジュールである。本発明の特徴は、易接着性裏面保護シートが該易接着層を介することにより、特に太陽電池モジュールを構成する EVA 又はポリエチレン系の樹脂からなる封止材との間に極めて高い接着性を有し、更に耐ブロッキング性にも優れることにある。

[0029] <易接着性裏面保護シート>

本実施形態である易接着性裏面保護シートについて説明する。本実施形態の易接着性裏面保護シートは、裏面保護シート基材層と、該裏面保護シート

基材層の片面側の表面に形成される易接着層とからなる。

[0030] [易接着層の構成]

易接着層はいわゆるプライマー層であり、裏面保護シートの少なくとも一方の最表面にポリイソシアネート化合物による架橋樹脂として形成されている。この易接着層は、a) 架橋性主剤樹脂（以下単に「主剤樹脂」とも言う）と、b) ポリイソシアネート化合物と、c) 有機金属配位化合物とを含む混合物からなるコーティング液を、基材の表面に塗布し、塗布されたコーティング液から被膜を形成させる。

[0031] コーティング液は、主剤樹脂と、ポリイソシアネート化合物を含む硬化剤と、有機金属配位化合物とを含み、必要に応じて溶剤やその他の各種の添加剤を含む。本発明の易接着性裏面保護シートをより好ましいものとするために任意に添加することのできるその他の添加剤として、無機フィラー、d) シランカップリング剤を挙げることができる。ここで、主剤樹脂は、ポリイソシアネート化合物と反応することで架橋され高分子量化する。主剤と硬化剤については、使用の直前にこれらを混合する2液タイプであることが好ましい。尚、ポリイソシアネート化合物とは、1分子中に複数のイソシアネート基を含む化合物である。

[0032] [a) 架橋性主剤樹脂]

架橋性主剤樹脂として用いることができるものとして、例えば、架橋性置換基含有アクリル樹脂、或いはポリオール系化合物、架橋性置換基含有ウレタン樹脂、架橋性置換基含有フッ素樹脂、架橋性置換基含有ビニル樹脂、架橋性置換基含有オレフィン樹脂等が挙げられる。架橋樹脂が架橋アクリル樹脂の場合、例えば、主剤樹脂が架橋性置換基含有アクリル樹脂であり、これとポリイソシアネート化合物との反応によって架橋アクリル樹脂が得られる。又、架橋樹脂が架橋ウレタン樹脂の場合、例えば、主剤樹脂がポリオールであり、これとポリイソシアネート化合物（概念としてイソシアネート基末端のウレタンプレポリマーを含む）との反応によって架橋ウレタン樹脂が得られる。本明細書の以下の説明では、ポリイソシアネート化合物で架橋されて

硬化する前の樹脂化合物のことを「架橋性主剤樹脂（又は単に主剤樹脂）」と呼び、易接着層に含まれる樹脂、すなわち硬化して易接着層を形成した樹脂と区別する。以下、各構成材料について説明する。

[0033] [架橋性置換基含有アクリル樹脂]

主剤樹脂の一例となる架橋性置換基含有アクリル樹脂（以下単に、「アクリル樹脂」とも言う。）について説明する。主剤樹脂として用いられるアクリル樹脂は、ポリイソシアネート化合物と反応するための架橋性置換基を複数有し、ポリイソシアネート化合物と反応して架橋されることにより、硬化して強固な被膜を形成する。ここで、架橋性置換基としては、水酸基、アミノ基、カルボキシル基等が挙げられる。主剤樹脂は、溶剤可溶性の樹脂又は溶剤に分散可能な樹脂から選択される。入手性及び架橋反応性の観点から、架橋性置換基は水酸基であることが好ましい。好ましい水酸基価の範囲は5から100である。

[0034] アクリル樹脂としては、一種又は二種以上のアクリル酸化合物と架橋性置換基を有するモノマーとを共重合させたものや、一種又は二種以上のアクリル酸化合物と架橋性置換基を有するモノマーと、一種又は二種以上のエチレン性モノマーとを共重合させたものが使用される。ここで、アクリル酸樹脂を得るために使用するモノマーとして、上記のモノマーに加えて、アクリル酸樹脂に耐光性を付与するための置換基を有するモノマーを使用してもよい。

[0035] このようなアクリル樹脂としては、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル、エチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基を有する（メタ）アクリル化合物と、（メタ）アクリル酸若しくはアルキル基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等を有するアルキル（メタ）アクリレート系モノマーと

、を共重合させたものが挙げられる。又、共重合のために使用されるモノマーとして、更に、（メタ）アクリルアミド、N-アルキル（メタ）アクリルアミド、N，N-ジアルキル（メタ）アクリルアミド（アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、シクロヘキシル基等が挙げられる）、N-アルコキシ（メタ）アクリルアミド、N，N-ジアルコキシ（メタ）アクリルアミド（アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基等が挙げられる）、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-フェニル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有モノマー、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル等のグリシジル基含有モノマー、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、マレイン酸、アルキルマレイン酸モノエステル、フマル酸、アルキルフマル酸モノエステル、イタコン酸、アルキルイタコン酸モノエステル、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、ブタジエン等のエチレン性不飽和結合を有する各種の化合物を使用してもよい。これらの中でも（メタ）アクリル酸メチルとアクリル酸2-エチルヘキシルとの共重合体、少なくとも（メタ）アクリル酸メチルとアクリル酸2-エチルヘキシルと水酸基含有（メタ）アクリレートからなる共重合体が好適に使用される。又、このような樹脂の好ましい質量平均分子量としては、1000～30000が挙げられる。

[0036] 従来、アクリル樹脂によるプライマー用途においては、耐ブロッキング性の観点から、アクリル樹脂のガラス転移点（T_g）は50℃以上であることが好ましく、T_gが50℃未満であると接着性はあっても耐ブロッキング性が低下するので好ましくなかった。しかしながら、易接着層の形成に、シランカップリング剤と有機金属配位化合物とを併用した場合においては、易接着層の形成に、従来よりも低T_g、例えば、T_gが50℃未満のアクリル樹脂を主剤樹脂として用いた場合であっても、十分な耐ブロッキング性を備え

る好ましい裏面保護シートを製造することができる。本発明においては、アクリル樹脂の T_g は、 25°C 以上 70°C 以下が好ましく、より好ましくは、 30°C 以上 70°C 以下である。 T_g が 25°C 未満であると、シランカップリング剤と有機金属配位化合物とを併用したとしても、耐ブロッキング性が低下するので好ましくない。一方、 T_g が 70°C を超えると接着性が低下するので好ましくない。

[0037] [架橋ウレタン樹脂]

架橋樹脂が架橋ウレタン樹脂である場合の主剤樹脂について説明する。この場合の主剤樹脂は、ポリイソシアネート化合物と反応するための水酸基を複数有し、ポリイソシアネート化合物と反応して架橋されることにより、硬化して強固な被膜を形成する。主剤樹脂は、溶剤可溶性の樹脂又は溶剤に分散可能な樹脂から選択される。主剤樹脂としては従来のポリオール系化合物を使用することができる。例えば、ポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリカーボネート系ポリオール等が挙げられ、単独若しくは複数種使用される。これらの中でもポリカーボネート系ポリオールが好ましく用いられ、特に常温で液体のポリカーボネート系ポリオールが好ましい。ウレタン結合中に反応性基として活性水素基を有するため、他の樹脂と比較すると低い水酸基価で架橋することができる。好ましい水酸基価の範囲は0から50である。

[0038] 更に、ポリアミン、ポリアミンのアルキレンオキシド付加物、アミド基含有ポリオール、ポリカルボン酸等が、本願発明の趣旨に反しない範囲で含有されていてもよい。上記ポリアミンとしては、エチレンジアミン、トアミノメチル)シクロヘキサン、4, 4' -、2, 4' -又は2, 2' -ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジアミン等の脂環族ポリアミン、*m*-又は*p*-キシリレンジアミン、1, 3-又は1, 4-テトラメチルキシリレンジアミン等の芳香脂肪族ポリアミン、2, 4-又は2, 6-トリレンジアミン、4, 4' -、2, 4' -又は2, 2' -ジアミノジフェニルメタン等の芳香族ポリアミンが例示できる。又、前記アミド

基含有ポリオールとしては、ヒドロキシアルキルアミド等が例示できる。前記ポリカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、パラフェニレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族ポリカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ポリカルボン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等の脂肪族ポリカルボン酸が例示できる。

[0039] ここで、特に裏面保護シートの基材としてポリプロピレン樹脂を用いる場合、易接着層を形成する架橋樹脂が架橋アクリル樹脂であると、十分な接着性を得ることができないが、そのような場合であっても架橋ウレタン樹脂を用いることにより、高い接着性を得ることができる。これにより、ポリプロピレン樹脂を基材とする裏面保護シートと裏面側封止材層との間の接着性を易接着層に付与することができる。

[0040] [b) ポリイソシアネート化合物]

次に、ポリイソシアネート化合物について説明する。ポリイソシアネート化合物は、1分子中にイソシアネート基を2個以上有する化合物である。上記のように、ポリイソシアネート化合物は、主剤樹脂を架橋して硬化（高分子量化）させ、易接着層に含まれる樹脂を形成させる。このとき、ポリイソシアネート化合物は、主剤樹脂とともに易接着層に含まれる樹脂の一部となる。ポリイソシアネート化合物としては、例えば、脂肪族系、脂環式系、芳香族系、芳香族-脂肪族系等が挙げられるが、易接着層が長期間に亘って外部環境に曝されることに伴う着色を抑制するという観点からは、脂肪族系、脂環式系のポリイソシアネート化合物が好ましく使用される。

[0041] ポリイソシアネート化合物の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート（HDI）、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアネート、リジンジイソシアネート等といった炭素数3～12の脂肪族イソシアネート；1,4-シクロヘキサンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート（IPDI）等といった炭素数5～18の脂環式ジイソシアネート；これらの

ジイソシアネートの変性物（ビューレット、イソシアヌレート変性物等）等が挙げられる。これらは、単独で、又は2種以上を併用して使用することができる。又、架橋樹脂が架橋ウレタン樹脂の場合には末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーであってもよい。

[0042] [c) 有機金属配位化合物]

次に、有機金属配位化合物について説明する。有機金属配位化合物はキレート化剤とも呼ばれ架橋剤として硬化に寄与すると推定される。又、併せて、易接着層の耐ブロッキング性を良好なものとすることもできる。又、更にシランカップリング剤と併用することで接着強度が著しく向上する。

[0043] 有機金属配位化合物としては、例えば、チタンアセチルアセトネート、チタンオクチルグリコレート、チタントリエタノールアミネート、テトラ-*n*-ブチルチタネート、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネート、アルミニウムイソプロピレートモノセカンダリーブチレート、アルミニウムアルキルアセトアセテートジイソプロピレート、アルミニウムトリスアセチルアセトネート、ジルコニウムアセチルアセトネート及びアセチルアセトンジルコニウムブチレート等が挙げられる。これらの中でも、アルミニウムトリスアセチルアセトネートを、耐ブロッキング性と封止材との密着性の点から好ましく用いることができる。

[0044] ここで、易接着層は、太陽電池モジュールにおいて、裏面保護シート基材層の裏面側封止材層と接する側の最外層の表面に位置する。又、易接着性裏面保護シートは、太陽電池モジュールとして一体化される前に、独立して流通する製品でもある。よって、流通、保存を円滑に行う上で、架橋後の易接着性裏面保護シートとしての完成時に、易接着層が耐ブロッキング性を持つことが好ましい。このようにプライマーとなる易接着層に特有の必須要件である耐ブロッキング性の向上に、有機金属配位化合物の添加が効果的であることは従来知られておらず、これが本発明における特徴でもある。

[0045] [無機フィラー]

本発明においては、必要に応じて無機フィラーを添加できる。本発明において、無機フィラーは、特に限定されるものではなく、例えば、シリカ、アルミナ、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化コバルト、酸化クロム、タルク等の金属酸化物、アルミニウム、金、銀、ニッケル、鉄等の金属微粒子等が挙げられる。平均粒径は0.1～10 μ m程度であることが好ましい。これらは単独又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。低膨張であること、高純度のものが得やすいこと、比較的安価なものであること等の条件を考慮すると、上記の中でも、シリカを好ましく用いることができる。このような無機フィラーは、主に易接着層の耐ブロッキング性の向上に寄与する。

[0046] 又、上記の無機フィラーの中でも、疎水表面を持つフィラーが良く、特に有機ケイ素化合物で処理した無機フィラーが好ましい。特に疎水性シリカを選択することにより、耐ブロッキング性の改善と同時に、その他の無機フィラーを用いる場合よりも易接着層の接着性をも更に向上させることができる。疎水性シリカとは、一般に親水性であるシリカに処理剤を結合させることによって疎水性としたもので吸湿性が低く分散性に優れる。本明細書における「疎水性シリカ」とは、疎水表面を持つシリカであって、処理剤として有機ケイ素化合物を含有するシリカのことを言う。

[0047] 特に裏面保護シートの基材として耐加水分解ポリエチレンテフタレート（H R - P E T）を用いる場合、従来は、耐候性が高まる一方で、裏面保護シートに十分な接着性を付与することが困難であったが、そのような場合であっても易接着層を形成するコーティング液に適量の疎水性シリカを含有させることにより、E V A又はポリエチレン系樹脂等からなる封止材シートに対する高い接着性を付与することができる。よって、H R - P E Tを裏面保護シートの基材とし、そのような裏面保護シートを最外層に配置したものとして、耐候性、耐久性に極めて優れた太陽電池モジュールとすることができる。

[0048] ここで、本明細書における「耐加水分解ポリエチレンテフタレート（H R

ーPET)」とは、低分子不純物（オリゴマー）の含有量を大幅に減少させることによって、耐熱性と耐加水分解性を向上させた二軸延伸ポリエステルフィルムであり、カルボキシ末端基量が15当量／トン以下、オリゴマー量が、0.4質量%以下、であるポリエチレンテフタレート（PET）のことを言う。

[0049] [d) シランカップリング剤]

次に、シランカップリング剤について説明する。易接着層には、裏面側封止材との高い接着性が求められるが、上記の主剤樹脂、硬化剤、有機金属配位化合物に加えて、更に、シランカップリング剤を併用、添加することにより、易接着性裏面保護シートと封止材との接着性を更に高めることができ、特にポリエチレン系樹脂からなる封止材との接着性を顕著に高めることができる。又、併せて、易接着層の耐ブロッキング性を良好なものとすることもできる。

[0050] シランカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノ系シランカップリング剤；ウレイドプロピルトリエトキシシラン等のウレイド系シランカップリング剤；ビニルエトキシシラン、ビニルメトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン等のビニル系シランカップリング剤；3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン等のメタクリレート系シランカップリング剤；3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、等のエポキシ系シランカップリング剤；3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のイソシアネート系シランカップリング剤；3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、6-メルカプトヘキサトリメトキシシラン等のメルカプト系シランカップリング剤；メチル基及びフェニル基含有メトキシシランオリゴマー、等のメチル／フェニル系シランカップリング剤；ポリエトキシジメチルシロキサン、ポリエトキシジメチルシロキサン等のポリマー型シラン

カップリング剤；N－（N－ベンジル－ β －アミノエチル）－3－アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩等のカチオン型シランカップリング剤等が挙げられる。又、シランカップリング剤をオリゴマー化したアルコキシオリゴマーを用いることもできる。これらの中でも、イソシアネート系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤、及びメチル／フェニル系シランカップリング剤を好ましく用いることができる。

[0051] [その他の添加剤]

その他の添加剤は、易接着層に対して、耐候性、耐光性、耐熱性、耐湿性、難燃性等を付与するために必要に応じて添加される。又、添加剤は、コーティング液の安定性、塗工性、乾燥性、耐ブロッキング性等を向上させるためにも必要に応じて添加される。

[0052] 又、主に太陽電池モジュールの意匠性を高める観点から、各種の着色顔料を添加する場合も多い。特に白色顔料である酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムや、黒色顔料であるカーボンブラックの他、チタンブラックやCu－Mn系複合酸化物、Cu－Cr－Mn系複合酸化物等が通常配合される。

[0053] [裏面保護シート基材層]

次に、易接着性裏面保護シートを構成する裏面保護シート基材層について説明する。裏面保護シート基材層は、その表面に上述の易接着層が形成されることにより、易接着性裏面保護シートとなる。

[0054] 裏面保護シート基材層としては、樹脂をシート状に成型した樹脂シートが使用される。このような樹脂シートとしては、例えば、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルスチレン共重合体、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリ塩化ビニル系樹脂、フッ素系樹脂、ポリ（メタ）アクリル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、各種のナイロ

ン等のポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂、ポリアリールフタレート系樹脂、シリコン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、アセタール系樹脂、セルロース系樹脂等、各種の樹脂シートを使用することができる。これらの樹脂シートの中でも、特に、ポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンナフタレートが好ましく使用される。中でも、例えば、二軸延伸ポリエチレンテレフタレート又は二軸延伸ポリプロピレン系樹脂のフィルム又はシートが特に好ましい。

[0055] 又、本発明の易接着性裏面保護シートにおいては、上述した通り、耐熱性と耐加水分解性に極めて優れる耐加水分解ポリエチレンテレフタレート（H R P E T）についても、裏面保護シート基材層として使用することができる。この場合は、上述の通り、コーティング液に疎水性シリカを添加することが好ましい。

[0056] 尚、本明細書では、これらの樹脂をシート状に加工したものの名称として樹脂シートという用語を使用するが、この用語は、樹脂フィルムも含む概念として使用される。これらは単独層であってもよく、従来公知の接着剤等で積層された複数層からなる積層体であってもよい。

[0057] 裏面保護シート基材層の表面のうち、太陽電池モジュールにおいて最外又は全体として外側に配置される層として遮光層を設けることができる。この遮光層を設けることにより、コストの観点から、幾分耐光性の低い樹脂シートを基材として使用することも可能となる。このようなシートとしては、例えばアルミ箔、アルミ蒸着フィルム、黒色や白色に着色されたポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂等が例示される。

[0058] 又、裏面保護シートの最外層には、フッ素フィルム等からなる耐候層を設けてもよい。具体例としては、白色フッ素フィルム、或いは、白色ポリエステルフィルム等を基材層の易接着層を設けた面と反対側の面に、ウレタン系

接着剤を用いてドライラミネートすることによって耐候層を設けることができる。

[0059] 裏面保護シート基材層の厚さは、易接着性裏面保護シートに要求される厚さを考慮して適宜決定すればよい。一例として、裏面保護シート基材層の厚さとしては、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ が挙げられるが、特に限定されない。

[0060] [コーティング液の調整]

[0061] コーティング液における主剤樹脂の含有量は、 $10 \sim 60$ 質量%であることが好ましい。コーティング液における樹脂の含有量が 10 質量%以上であることにより、コーティング液に含まれる着色顔料を良好に分散させることができる。又、コーティング液における樹脂の含有量が 60 質量%以下であることにより、コーティング液の塗布性が良好になる。

[0062] ポリイソシアネート化合物の使用量は、主剤樹脂 100 質量部に対して、 $0.5 \sim 7.5$ 質量部であることが好ましい。ポリイソシアネート化合物の使用量が、主剤樹脂 100 質量部に対して 0.5 質量部以上であることにより、コーティング液から形成された塗膜に良好な硬化性を付与することができる。主剤樹脂 100 質量部に対して 7.5 質量部以下であることにより、塗膜に柔軟性を付与することができる。

[0063] 特に無着色の系で着色顔料を入れない場合には、イソシアネート化合物の使用量が、主剤樹脂 100 質量部に対して $1 \sim 30$ 質量部であることがより好ましい。一方、着色顔料を添加した場合は、着色顔料表面の反応性基や吸着水分との反応により主剤樹脂以外との反応で消費するイソシアネート基を考慮に入れ使用量を多くすることが好ましく、その場合のイソシアネート化合物の使用量は、主剤樹脂 100 質量部に対して $1 \sim 7.5$ 質量部であることが好ましい。

[0064] 又、ポリイソシアネート化合物の使用量は、 NCO/OH 比（硬化剤の NCO 価/主剤樹脂の OH 価の比）が 0.3 以上 10 以下となる量とすることが好ましい。 NCO/OH 比を上記範囲とすることにより、コーティング液から形成された塗膜に良好な硬化性と柔軟性をバランスよく付与することが

でき、接着性、耐熱性及び耐久性、更に、耐ブロッキング性において優れた易接着性裏面保護シートを得ることができる。

[0065] 特に無着色の系で着色顔料を入れない場合には、 NCO/OH 比が0.3以上5.0以下となる量とすることが好ましく、0.5以上2.5以下となることが更に好ましい。特に、裏面保護シートの基材として耐加水分解性には極めて優れるが、他部材との接着性が不十分となりやすいHR-PE Tを用いる場合、 NCO/OH 比を、1.2以上2.5以下の範囲とすることで、易接着性裏面保護シートの接着性を十分に高めることができる。よって、このような易接着性裏面保護シートを用いて、極めて好ましい太陽電池モジュールを形成することができる。

[0066] 一方、コーティング液に着色顔料を添加した場合は、 NCO/OH 比が0.5以上10.0以下となる量とすることが好ましい。

[0067] ポリイソシアネート化合物を含む溶液を硬化剤として、2液タイプのコーティング液とする場合、硬化剤には、公知の有機溶剤が適宜選択されて使用される。このような溶剤については、後述する。

[0068] 有機金属配位化合物の含有量は、主剤樹脂とポリイソシアネート化合物の合計量に対して、0.1質量%以上7質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5質量%以上5質量%以下である。有機金属配位化合物の含有量が0.1質量%未満であると太陽電池モジュール用の裏面保護シートとして好ましい耐ブロッキング性を得ることができない。又、有機金属配位化合物の含有量が7質量%を超えても、それ以上の耐ブロッキング性の向上や接着性の向上はないため、好ましくない。

[0069] 無機フィラーを添加する場合、その含有量は、フィラーの種類や、目的とする用途により適宜設定する必要があるが、無機フィラーが着色顔料以外のフィラーである場合には、主剤樹脂とポリイソシアネート化合物の合計量に対して、1.0以上35.0質量%以下が好ましく、より好ましくは3.0以上15.0質量%以下である。例えば耐ブロッキング性の向上を目的として、疎水性シリカを添加する場合には、上記含有量が3.0以上15.0質

量%以下となるように添加することが好ましい。但し、添加する無機フィラーが、着色顔料である場合には、上記範囲の限りではなく、上記範囲を超えた量の着色顔料を添加したコーティング液であっても好ましく用いることができる。

[0070] 具体的には、例えば、酸化チタン等の着色顔料を、ブロッキング性の向上と併せて、着色効果を得ることをも目的として添加する場合には、そのような着色顔料の含有量は、0.1以上450.0質量%以下の範囲であることが好ましく、それらの着色顔料を、そのような範囲内で適宜、添加量を調整しながら好ましく用いることができる。

[0071] シランカップリング剤を添加する場合、その含有量は、主剤樹脂とポリイソシアネート化合物の合計量に対して、0.1以上10質量%以下が好ましく、より好ましくは0.5以上8質量%以下、更に好ましくは1.0以上8質量%以下である。特に着色顔料を添加した場合は着色顔料表面との反応により主剤樹脂以外との反応で消費するアルコキシ基を考慮に入れ使用量を多くすることもある。シランカップリング剤の含有量が0.1質量%未満であると太陽電池モジュール用の裏面保護シートとして必要な接着性が発現しない。又、シランカップリング剤の含有量が10質量%を超えても、それ以上の接着性の向上はなく、塗膜がもろくなるため好ましくない。尚、有機金属配位化合物とシランカップリング剤の含有量の比は、25:75~75:25であることが好ましい。

[0072] 次に、コーティング液に使用される溶剤について説明する。溶剤は、裏面保護シート基材層に対する塗布性をコーティング液に付与するために添加される。コーティング液が裏面保護シート基材層に塗布された後、塗布されたコーティング液に含まれる溶剤が揮発し、次いで生じる硬化反応により、裏面保護シート基材層の表面に易接着層が形成される。

[0073] 溶剤としては、主剤樹脂、ポリイソシアネート化合物等の成分を溶解又は分散させることができ、コーティング液に含まれるポリイソシアネート化合物と反応するものでなければ、特に制限されない。このような溶剤としては

、トルエン、キシレン、酢酸ブチル、酢酸エチル、等のような非水溶性の溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のような水溶性の溶剤等が例示される。溶剤は、コーティング液に使用される樹脂成分に合わせて適宜選択され、単独で又は２種以上を組合せて使用される。又、塗工の際に乾燥速度を調整するため、トリプロピレングリコールジメチルエーテルのような高沸点溶剤を添加してもよい。

[0074] コーティング液は、主剤樹脂、溶剤、及び必要な添加剤を混合し調整される。尚、コーティング液に含まれる成分のうち、シランカップリング剤、有機金属配位化合物、ポリイソシアネート化合物については、既に述べたように、保存時に主剤樹脂成分と反応することを避けるために、主剤とは別の溶液である添加剤、硬化剤としておくことが好ましい。この場合、主剤と添加剤と硬化剤とは、使用の直前に混合されてコーティング液となる。

[0075] コーティング液の粘度は、コーティング液の塗布方法に応じて適宜設定すればよい。コーティング液の粘度の一例として、好ましくは１０～１００ｃＰｓ、より好ましくは５０～８０ｃＰｓが挙げられる。コーティング液の粘度は、コーティング液に添加する溶剤の量を加減することにより調整すればよい。

[0076] [易接着層の形成]

次に、裏面保護シート基材層の表面に、上記コーティング液を塗布して、易接着層を形成させる方法を説明する。易接着層は、裏面保護シート基材層の表面に上記コーティング液を塗布してコーティング塗膜を形成させ、このコーティング塗膜に含まれる溶剤を蒸発後、コーティング塗膜に含まれる主剤樹脂とポリイソシアネート化合物とを架橋反応させて硬化させることによって形成される。

[0077] 裏面保護シート基材の表面に上記コーティング液を塗布する方法としては、従来公知の方法を特に制限なく使用することができる。このような塗布方法としては、印刷法、グラビアコーターによるコーティング法、ロールコーティング法、スプレーコーティング法、ディップコーティング法、ベタコーテ

ィング法、はけ塗り法等が例示される。

[0078] コーティング塗膜に含まれる有機系の溶剤を蒸発させる方法としては、従来公知の方法を特に制限なく使用することができる。このような蒸発方法としては、加熱法、減圧乾燥法、熱風乾燥法、自然乾燥法等が例示されるが、特に限定されない。コーティング塗膜に含まれる溶剤を蒸発させる条件は、使用される溶剤に合わせて適宜設定すればよいが、加熱時間及び加熱温度については、ギヤオープンを使用する場合には15秒～5分間、60～200℃の範囲であることが好ましく、30秒～2分間、70～120℃であることが更に好ましい。このように加熱することにより、好ましい耐ブロッキング性及び接着性が発現する。

[0079] 更に、この加熱温度については、120℃程度の高温で乾燥処理を行うことが一般的であるが、使用する架橋性主剤樹脂のT_gを適切に選択することによって、例えば90℃程度の低温で乾燥処理を行ってもよい。このような低温での乾燥処理を行う場合には、より具体的には、T_g50℃程度の架橋性主剤樹脂を好ましく用いることができる。T_g50℃程度の主剤樹脂を選択することによって、低温乾燥での乾燥処理を行う場合であっても、耐ブロッキング性と密着性のバランスを最適化することができる。このようにすることにより、高温での加熱作業に伴う樹脂シートの収縮、変形を減らして裏面保護シートの品質、生産性の向上に寄与することができる。溶剤を蒸発させたコーティング塗膜は、架橋反応を十分に行わせるための養生に付される。養生の条件は、使用される主剤樹脂及びポリイソシアネート化合物の種類に応じて適宜設定すればよいが、例えば、40～60℃で3～7日間放置することが挙げられる。

[0080] コーティング塗膜から溶剤が蒸発除去されると、主剤樹脂、ポリイソシアネート化合物及びコーティング液に添加した添加剤が基材の表面に残って膜を形成する。この膜が硬化して易接着層となる。易接着層の厚さは、特に限定されず、易接着性裏面保護シートが適用される条件に合わせて適宜決定すればよい。易接着層の厚さとしては、0.1～30μmが好ましく、0.5

～5 μm がより好ましい。易接着層の厚さが0.1 μm 以上であれば、十分な接着性を付与することができる。易接着層の厚さが30 μm 以下であれば、耐ブロッキング性が良好な加工性を付与することができ、コストも抑えることができる。

[0081] <太陽電池モジュール>

次に、本発明の太陽電池モジュールの一例について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明の太陽電池モジュールについて、その層構成の一例を示す断面図である。本発明の太陽電池モジュール1は、入射光の受光面側から、透明前面基板2、前面側封止材層3、太陽電池素子4、裏面側封止材層5、及び裏面保護シート6が順に積層されている。本発明の太陽電池モジュール1は、裏面側封止材層5に上記の易接着性裏面保護シートを使用する。

[0082] 太陽電池モジュール1は、例えば、上記の透明前面基板2、前面側封止材層3、太陽電池素子4、裏面側封止材層5、及び裏面保護シート6からなる部材を順次積層してから真空吸引等により一体化し、その後、ラミネーション法等の成形法により、上記の部材を一体成形体として加熱圧着成形して製造することができる。

[0083] 又、太陽電池モジュール1は、通常の熱可塑性樹脂において通常用いられる成形法、例えば、Tダイ押出成形等により、太陽電池素子4の表面側及び裏面側のそれぞれに、前面側封止材層3及び裏面側封止材層5を溶融積層して、太陽電池素子4を前面側封止材層3及び裏面側封止材層5でサンドし、次いで、透明前面基板2及び裏面保護シート6を順次積層し、次いで、これらを真空吸引等により一体化して加熱圧着する方法で製造してもよい。

[0084] 本発明においては、上記の裏面保護シート6における、裏面側封止材層5との接合面側に易接着層が形成される、これにより、裏面側封止材との間の接着性が向上し、特にEVA又はポリエチレン系樹脂からなる封止材との間の接着性が顕著に向上する。又、この易接着性裏面保護シートは、耐ブロッキング性に優れるために、モジュール化前の裏面保護シートとしてのハンド

リング性にも優れる。

[0085] 本発明の太陽電池モジュールにおいては、封止材として、EVA樹脂を含む封止材を好ましく用いることができる。このような封止材を用いることにより、透明前面基板や太陽電池素子等といった部材と封止材との密着性が得られる。

[0086] 又、本発明の太陽電池モジュールにおいては、封止材として、ポリエチレン系樹脂を含む封止材を用いることができる。ポリエチレン系樹脂とは、ポリエチレンを主体としていればよく特に限定されないが、好ましくは低密度ポリエチレン(LDPE)、より好ましくは直鎖低密度ポリエチレン(LLDPE)、特に好ましくはメタロセン系直鎖低密度ポリエチレンである。直鎖低密度ポリエチレンはエチレンと α -オレフィンとの共重合体である。本発明において用いるポリエチレン系樹脂の密度は 0.900 g/cm^3 以下であることが好ましく、 $0.870\sim 0.890\text{ g/cm}^3$ の範囲であることがより好ましい。この範囲であれば、シート加工性を維持しつつ良好な透明性と耐熱性を付与することができる。又、ポリエチレン系樹脂のメルトマスフローレート(MFR)は、 190°C において 1.0 g/10分 以上 40 g/10分 以下である必要があり、 2 g/10分 以上 40 g/10分 以下であることが好ましい。MFRが上記の範囲であることにより、製膜時の加工適性に優れる。

[0087] 本発明におけるポリエチレン系樹脂には、エチレンを重合して得られる通常のポリエチレンのみならず、 α -オレフィン等のようなエチレン性の不飽和結合を有する化合物を重合して得られた樹脂、エチレン性不飽和結合を有する複数の異なる化合物を共重合させた樹脂、及びこれらの樹脂に別の化学種をグラフトして得られる変性樹脂等が含まれる。なかでも、少なくとも α -オレフィンとエチレン性不飽和シラン化合物とをモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含むポリエチレン系樹脂を好ましく使用することができる。このような樹脂を使用することにより、透明前面基板や太陽電池素子等といった部材と封止材との接着性が得られる。シラン共重合体は、例

えば、特開 2003-46105 号公報に記載されているものが例示できる。

[0088] 尚、ポリエチレン系樹脂組成物中には t -ブチルパーオキシ 2-エチルヘキシルカーボネート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t -ブチルパーオキシ)ヘキサン等の重合開始剤を少量含有していてもよく、具体的に 0.02 以上 0.5 質量%未満である。これにより、成形中にゲルが発生する等して製膜性が低下し、透明性が低下することなく、耐熱性を付与できる。

実施例

[0089] 以下、実施例、比較例、参考例を示して、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例等に何ら限定されるものではない。

[0090] <裏面保護シートの製造>

以下のプライマー材料及び溶剤を用いて、各実施例、比較例、参考例の易接着性裏面保護シートに易接着層を形成するコーティング液を調整した。

(架橋性主剤樹脂)

架橋性主剤樹脂 1 (架橋性置換基含有アクリル樹脂：下記表中において「アクリル 1」と表記)：T_g 41℃、酸価 5.9、水酸基価 19、重量平均分子量 25000。

架橋性主剤樹脂 2 (架橋性置換基含有アクリル樹脂：下記表中において「アクリル 2」と表記)：T_g 50℃、酸価 3.5、水酸基価 19、重量平均分子量 28000。

架橋性主剤樹脂 3 (架橋性置換基含有ポリカーボネート骨格ウレタン樹脂：下記表中において「ウレタン」と表記)：T_g 約 30℃、水酸基価 20、数平均分子量 15000。

(ポリイソシアネート化合物)

ポリイソシアネート化合物 1 (下記表中において「架橋剤 1」と表記)：(製品名「コロネート HX」、日本ポリウレタン工業株式会社製)

ポリイソシアネート化合物 2 (下記表中において「架橋剤 2」と表記)：(製品名「デュラネート TSE100」旭化成ケミカルズ株式会社製)

ポリイソシアネート化合物 1～2 については、いずれも主剤樹脂 100 質量部に対する質量割合が、下記表中において質量％で表記した割合であり、且つ NCO/OH 比については、下記表中において表記した値となるように配合した。

(有機金属配位化合物)

有機金属配位化合物 1 (アルミニウムトリスアセチルアセトネート：下記表中において「キレート剤 1」と表記)：(製品名「アルミキレート A (W)」)、川研ファインケミカル社製)

有機金属配位化合物 2 (アルミニウムアルキルアセトアセテート・ジイソプロピレート：下記表中において「キレート剤 2」と表記)：(製品名：「アルミキレート M：川研ファインケミカル社製」)

有機金属配位化合物 1～2 については、いずれも架橋性主剤樹脂とポリイソシアネート化合物との合計量に対する質量割合が、下記表中において質量％で表記した割合となるように配合した。

(シランカップリング剤)

シランカップリング剤 1 (3-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン：下記表中において「イソシア」と表記)：(製品名「KBE-9007」、信越シリコーン株式会社製)。

シランカップリング剤 2 (メルカプト基含有メトキシ／エトキシシランオリゴマー：下記表中において「メルカプト」と表記)：(「製品名 X-41-1805」、信越シリコーン株式会社製)。

シランカップリング剤 3 (エポキシ基含有メトキシ／エトキシシランオリゴマー：下記表中において「エポキシ」と表記)：(「製品名 X-41-1053」、信越シリコーン株式会社製)。

シランカップリング剤 4 (メチル及びフェニル基含有メトキシシランオリゴマー：下記表中において「メチル／フェニル」と表記)：(製品名「X-40-9227」、信越シリコーン株式会社製)

シランカップリング剤 5：上記シランカップリング剤 2 とシランカップリ

ング剤 3 を 1 : 1 の割合で混合したもの下記表中において「混合」と表記。

シランカップリング剤 1 ～ 5 については、いずれも架橋性主剤樹脂とポリイソシアネート化合物との合計量に対する質量割合が、下記表中において質量％で表記した割合となるように配合した。尚、表 1 及び 2 に示した実施例 1 ～ 6 と比較例 1 ～ 3 については、シランカップリング剤は添加しなかった。

(着色顔料)

顔料 1 (カーボンブラック：下記表中において「C B」と表記)：(製品名「スペシャルブラック 4」、エボニックデグサジャパン株式会社製)

顔料 2 (酸化チタン：下記表中において「T i O₂」と表記)：(製品名「タイピュア R - 1 0 5」、デュポン株式会社製)

顔料 1 ～ 2 については、架橋性主剤樹脂とポリイソシアネート化合物との合計量に対する質量割合が下記表中において質量％で表記した割合となるように配合した。

(無機フィラー)

無機フィラー 1 (3 μ シリカ：下記表中において「3 μ S i」と表記)：(製品名「サイリシア 3 2 0」、富士シリシア株式会社製)

無機フィラー 2 (疎水性シリカ：下記表中において「疎水 S i」と表記)：(製品名「サイロホービック 1 0 0」、富士シリシア株式会社製)

無機フィラー 1 ～ 2 については、架橋性主剤樹脂とポリイソシアネート化合物との合計量に対する質量割合が下記表中において質量％で表記した割合となるように配合した。

(溶剤)

トルエン：メチルエチルケトン = 1 : 1 の混合液

[0091] 上記プライマー材料を、各実施例、比較例、参考例毎に、下記表中に表記した通りの配合で調合し、更に、上記溶剤を加えて各実施例、比較例、参考例毎に、それぞれコーティング液を固形分濃度 6 0 質量％で調整した。

[0092] (基材)

P E T

厚さ 188 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート (P E T) からなるシート (下記表中において「P E T」と表記)、

C P P

又は、厚さ 188 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート (P E T) と、厚さ 60 μm の無延伸ポリプロピレン系樹脂 (C P P) とをウレタン系接着剤を用いてドライラミネートしたシート (下記表中において「C P P」と表記)、

H R - P E T

耐加水分解 P E T (製品名「D X 1 0 A」、四川東材科技集団股分有限公司製) (下記表中において「H R - P E T」と表記)

を、それぞれ、裏面保護シートの基材とし、これら 3 種の裏面保護シートの基材の表面 (裏面保護シート基材 (C P P) については C P P 側) に、上記のように調整した各コーティング液をバーコーターにて塗工し、塗工されたコーティング液を乾燥処理温度 120℃ で 2 分間乾燥させた後、40℃ で 7 日間養生して易接着層を形成し、実施例、比較例、及び参考例の裏面保護シートとした。各コーティング液の塗工量については下記表中に g/m^2 で表記した通りとした。但し、実施例 7 ~ 12 と 23 ~ 25、参考例 4 ~ 5 については、上記乾燥処理温度を 90℃、乾燥時間を 30 秒とした。

[0093] <接着性及び耐久接着性評価用試料の製造>

作製した実施例、比較例、及び参考例のそれぞれの裏面保護シートについて、上記コーティング液を塗工した面に、下記の封止材シート 1 ~ 5 を下記のラミネート条件で太陽電池モジュールの製造用の真空ラミネータを用いてラミネートし、接着性及び耐久接着性評価用試料とした。

(封止材シート)

封止材シート 1 (E V A (酢酸ビニル含量 28%、製品名「E V A F L E X / E V 2 5 0 グレード」、三井デュポンポリケミカル製)) 100 質量部に対して、架橋剤 (「L u p e r s o l 1 0 1」) 1.5 質量部、架橋助剤

(「TAIC」) 0.5質量部、酸化防止剤(「NAUGARD-P」) 0.2質量部、UV吸収剤(「Tinuvin 7709」) 0.1質量部と「Cyasorb UV-531」 0.3質量部を配合したもの)を、成膜温度90℃のTダイ法により厚さ400 μm に製膜したもの) : 下記表中において「EVA1」と表記。

封止材シート2 (EVA (酢酸ビニル含量33%、製品名「EVA FLEX/V523グレード」、三井デュポンポリケミカル製)) 100質量部に対して、架橋剤(「Lupersol 101」) 1.5質量部、架橋助剤(「TAIC」) 0.5質量部、酸化防止剤(「NAUGARD-P」) 0.2質量部、UV吸収剤(「Tinuvin 7709」 0.1質量部と「Cyasorb UV-531」 0.3質量部を配合したもの)を、成膜温度90℃のTダイ法により厚さ400 μm に製膜したもの) : 下記表中において「EVA2」と表記。

封止材シート3 (EVA高速架橋タイプ、厚さ500 μm (製品名「S-11」、ブリヂストン社製)) : 下記表中において「EVA3」と表記。

封止材シート4 (下記のシラン変性透明樹脂20質量部、耐候性マスターバッチ5質量部、添加用ポリエチレンとしての密度0.905 g/cm^3 のメタロセン直鎖状低密度ポリエチレン80質量部とを混合し、成膜温度230℃のTダイ法により厚さ400 μm に製膜したもの) : 下記表中において「LL1」と表記。

シラン変性透明樹脂 : 密度0.898 g/cm^3 であり、190℃でのメルトマスフローレートが2 $\text{g}/10$ 分であるメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン(M-LLDPE) 98質量部に対して、ビニルトリメトキシシラン2質量部と、ラジカル発生剤(反応触媒)としてのジクミルパーオキサイド0.1質量部とを混合し、200℃で溶融、混練して得たシラン変性透明樹脂。

耐候性マスターバッチ : 密度0.920 g/cm^3 のチーグラ―直鎖状低密度ポリエチレンを粉碎したパウダー100質量部に対して、ベンゾフェ

ノール系紫外線吸収剤 3.8 質量部とヒンダードアミン系光安定化剤 5 質量部と、リン系熱安定化剤 0.5 質量部とを混合して溶融、加工し、ペレット化したマスターバッチ。

封止材シート 5（下記のシラン変性透明樹脂 20 質量部、耐候性マスターバッチ 5 質量部、添加用ポリエチレンとしての密度 0.905 g/cm^3 のメタロセン直鎖状低密度ポリエチレン 80 質量部とを混合し、成膜温度 210°C のTダイ法により厚さ $400 \mu\text{m}$ に成膜したもので、弱架橋性を有するLLDPE樹脂）：下記表中において「LL2」と表記。

シラン変性透明樹脂：密度 0.881 g/cm^3 であり、 190°C でのMFRが 2 g/10分 であるメタロセン系直鎖状低密度ポリエチレン（M-LLDPE）98 質量部に対して、ビニルトリメトキシシラン 2 質量部と、ラジカル発生剤（反応触媒）としてのジクミルパーオキサイド 0.1 質量部とを混合し、 200°C で溶融、混練して得た、密度 0.884 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 1.8 g/10分 であるシラン変性透明樹脂。

耐候性マスターバッチ：密度 0.880 g/cm^3 のチーグラ直鎖状低密度ポリエチレンを粉砕したパウダー 100 質量部に対して、ベンゾフェノール系紫外線吸収剤 3.8 質量部とヒンダードアミン系光安定化剤 5 質量部と、リン系熱安定化剤 0.5 質量部とを混合して溶融、加工し、ペレット化したマスターバッチ。

重合開始剤コンパウンド樹脂：密度 0.880 g/cm^3 、 190°C でのMFRが 3.1 g/10分 のM-LLDPEペレット 100 質量部に対して、 t -アミルーパーオキシ-2-エチルヘキシルカーボネート 0.1 質量部を含浸させコンパウンドペレットした樹脂。

（ラミネート条件）

EVA 1～3：ファストキュア条件（下記表中において「FC」と表記）又は、スタンダードキュア条件（下記表中において「SC」と表記）でラミネートを行った。ファストキュア条件においては、真空ラミネーターにて圧力 100 kPa にて 150°C で 15 分間圧着。スタンダードキュア条件にお

いては、真空ラミネーターにて圧力100kPaにて150℃で15分間圧着した後、高温層にて150℃30分間静置。

LL1～2：真空ラミネーターにて圧力100kPaにて150℃で15分間圧着。

[0094] <試験例1>

(接着性、耐久接着性、及び耐ブロッキング性の評価)

実施例、比較例の試料を用いた接着性及び耐久接着性評価用試料について、接着性、耐久接着性及び耐ブロッキング性を評価した。評価は以下の方法で測定した数値に基づいて行った。

[接着性試験]

各評価用試料について、剥離強度(N)を15mm幅の180度ピールにて接着性について初期値及び各耐久試験実施後の値を測定した。測定には、剥離試験装置(「株式会社エー・アンド・デイ」社製、製品名「TENSILELON RTA-1150-H」)を用いて、180度ピールにて剥離条件50mm/minで23℃にて測定を行い、3回の測定の平均値を採用した。

[評価基準]

A：50N/15mm以上

B：26N/15mm以上、50N/15mm未満

C：16N/15mm以上、26N/15mm未満

D：16N/15mm未満

[ダンプヒート(D.H.)試験]

JIS C8917に準拠し、試験槽内温度85℃、湿度85%の条件下で各試料の耐久性試験を1000時間行った。試験後の各試料について上記の接着性試験を実施して接着耐久性を評価した。

[0095] [耐ブロッキング性の評価試験]

表に記載の各裏面保護シート基材の表面に、表に記載の組成からなる各コーティング液をバーコーターにて塗工し、塗工されたコーティング液を11

0℃で2分間乾燥させて基材表面に易接着層を形成した。そして乾燥直後の易接着層表面に、裏面保護シートの最外層として一般に広く用いられる下記のフィルム1及び2をそれぞれ重ね合わせたものを、耐ブロッキング性評価用サンプルとした。

フィルム1：厚さ25 μm の白色フッ素フィルム、：（製品名アフレックス25PW、旭硝子株式会社製）：凹凸面を易接着層に重ねあわせた。

フィルム2：厚さ50 μm の白色ポリエステルフィルム：（製品名VW、帝人デュポンフィルム株式会社製）

以上の耐ブロッキング性評価用試料を、ブロッキングテスター（荷重3 kg / cm^2 、40℃）にて72時間静置した。その後、テスターから外した評価用サンプルの重ね合わせた部分を剥がすことでブロッキング状態を評価する方法で耐ブロッキング性の試験を行い評価した。尚、重ね合わせたフィルムが、フィルム1である場合とフィルム2である場合とで評価結果に差異が認められた場合は、ブロッキング性に劣る低い方の評価結果を各試料の評価結果とした。

[評価基準]

- A：易接着層の転移なく、自然にシート同士が剥離する
- B：易接着層の転移なく、シート同士の密着はあるが手ごたえなし
- C：易接着層の転移なく、基材同士の剥離時の若干の密着手ごたえあり
- D：易接着層の転移あり、及び／又は、基材同士の剥離時に密着手ごたえあり

[0096]

[表1]

	プライマー							塗工量 (g/m ²)	基材
	主剤樹脂	架橋剤1		添加剤					
				キレート剤 (質量%)		顔料 (質量%)			
		(質量 %)	NCO／ OH比	1	2	CB	TiO ₂		
実施例1	アクリル1	30	4.5	5.0	0	25	0	3	PET
実施例2	アクリル1	30	4.5	0	2.5	25	0	3	PET
実施例3	アクリル1	30	4.5	0	5.0	25	0	3	PET
実施例4	アクリル1	30	4.5	5.0	0		150	3	PET
実施例5	アクリル1	30	4.5	5.0	0	0	0	3	PET
実施例6	ウレタン	30	4.5	5.0	0	0	0	3	PET
比較例1	アクリル1	30	4.5	0	0	25	0	3	PET
比較例2	アクリル1	30	4.5	0	0	0	0	3	PET
比較例3	ウレタン	30	4.5	0	0	0	0	3	PET

[0097] [表2]

	接着性及び接着耐久性						耐 ブロッ キング
	封止材(ラミネート条件)						
	EVA1 (FC)		EVA1 (SC)		LL1		
	初期	耐久	初期	耐久	初期	耐久	
実施例1	79	49※	60	54	48	60※	B
実施例2	60	43※	－	－	－	－	B
実施例3	52	58※	－	－	－	－	B
実施例4	63	35※	－	－	－	－	B
実施例5	51	40※	－	－	－	－	B
実施例6	160※	70※	－	－	39	40※	B
比較例1	10	20	54	60※	－	－	D
比較例2	0	0	－	－	0	0	D
比較例3	0	0	－	－	0	0	D
(表中の※は基材破断を示す。)							

[0098] 表1及び2より、架橋性置換基含有アクリル樹脂等からなる架橋性主剤樹脂が、ポリイソシアネート化合物、により架橋されている架橋樹脂と、有機金属配位化合物と、を含有する易接着性裏面保護シートは、EVA封止材及びLLDPE封止材に対して良好な接着性及び良好な耐ブロッキング性を有

すること、又、特に有機金属配位化合物を含有することにより、耐ブロッキング性が顕著に改善されていることが理解される。

[0099] <試験例 2>

(NCO／OH比の最適化と密着性等向上に関する評価)

実施例、比較例、及び参考例の試料について、NCO／OH比の最適化に係る接着性、耐久接着性及び耐ブロッキング性の向上効果を評価した。評価は上記の試験例 1 と同じ方法で測定した数値に基づいて、同じ評価基準に基づいて行った。

[0100] [表3]

	プライマー							基材	
	主剤樹脂	架橋剤2		添加剤			塗工量 (g/m ²)		
				キレート 剤1 (質量%)	シラン カップ リング剤 (混合) (質量%)	無機フィラー			
		(質量 %)	NCO／ OH比			(質量%)			3 μ Si
実施例7	アクリル2	9.8	1.5	3.6	0	0	0	1	PET
実施例8	アクリル2	9.8	1.5	3.6	5.5	0	0	1	PET
実施例9	アクリル2	9.8	1.5	3.6	5.5	7.3	0	1	PET
実施例10	アクリル2	3.3	0.5	3.9	5.8	0	7.7	1.0	PET
実施例11	アクリル2	9.8	1.5	3.6	5.5	0	7.3	1	PET
実施例12	アクリル2	19.5	3.0	3.3	5.1	7.3	0	1	PET
実施例13	アクリル2	19.5	3.0	3.3	5.1	0	7.3	1	PET

[0101]

[表4]

	耐 ブロッ キング	接着性及び接着耐久性			
		封止材(ラミネート条件)			
		EVA3 (FC)		LL2	
		初期	耐久	初期	耐久
実施例7	A	60	40※	－	－
実施例8	A	58	32※	127	52
実施例9	A	54	8※	85	37※
実施例10	B	44	45	－	－
実施例11	A	60	13※	103	25※
実施例12	B	106	13	66	108※
実施例13	B	158	0	107	83※
(表中の※は基材破断を示す。)					

[0102]

[表5]

	プライマー												基 材
	主剤樹 脂	架橋剤1		添加剤								塗工 量 (g/ m ²)	
				キレート 剤1 (質 量%)	シランカップリング剤 (質量%)					顔料 (質量%)			
		(質 量 %)	NCO／ OH比		イソ シア	エポ キシ	メル カ プト	メチル ／フェ ニル	混合	C B	Ti O ₂		
実施例14	アクリル 2	20	2.0	3.5	0	0	0	0	5.3	42	0	3	PE T
実施例15	アクリル 2	20	2.0	3.5	0	0	0	0	5.3	0	125	2	PE T
実施例16	アクリル 1	38	5.5	2.9	4.3	0	0	0	0	18	0	3	PE T
実施例17	アクリル 1	38	5.5	2.9	2.1	0	0	0	0	18	0	3	PE T
実施例18	アクリル 1	38	5.5	2.9	0	4.3	0	0	0	18	0	3	PE T
実施例19	アクリル 1	38	5.5	2.9	0	0	4.3	0	0	18	0	3	PE T
実施例20	アクリル 1	38	5.5	2.9	0	0	0	4.3	0	18	0	3	PE T
実施例21	アクリル 1	56	8.3	2.0	3	0	0	0	0	0	130	3	PE T
参考例1	アクリル 1	104	15.0	2.0	0	0	0	0	1.5	18	0	3	PE T
参考例2	アクリル 1	104	15.0	2.0	0	0	0	0	1.5	0	130	3	PE T

[0103]

[表6]

	耐 ブロッ キング	接着性及び接着耐久性			
		封止材(ラミネート条件)			
		EVA3 (FC)		LL2	
		初期	耐久	初期	耐久
実施例14	A	190※	80※	211※	75※
実施例15	A	180※	65※	183※	65※
実施例16	A	188※	144※	147	63※
実施例17	A	121※	154※	56	58※
実施例18	B	181※	60※	130※	191※
実施例19	A	200※	52※	265※	194※
実施例20	A	60	123※	51	0
実施例21	A	110※	33※	217	31※
参考例1	C	220※	0	—	—
参考例2	C	220※	0	—	—
(表中の※は基材破断を示す。)					

[0104] 表3～6より、架橋性置換基含有アクリル樹脂からなる主剤樹脂が、ポリイソシアネート化合物、により架橋されている架橋樹脂と、シランカップリング剤と、有機金属配位化合物と、を含有する易接着性裏面保護シートは、EVA封止材及びLLDPE封止材に対して良好な接着性を有し、又、良好な耐ブロッキング性を有することが理解される。尚、シランカップリング剤については、密着性向上剤として従来より広く用いられてきたイソシアネート系シランカップリング剤、エポキシ系シランカップリング剤、メルカプト系シランカップリング剤に加え、メチル／フェニル系シランカップリング剤も十分に好ましく用いることができ、メチル／フェニル系シランカップリング剤については、EVA封止材に対して特に好ましく用いることができることが理解される。

[0105] 表1～4より、ポリイソシアネート化合物の使用量について、無着色の系で顔料を添加しない場合には、NCO／OH比（硬化剤のNCO価／主剤樹脂のOH価の比）が0.3以上5.0以下となる量が好ましく、0.5以上2.5以下となる量であることが更に好ましく、NCO／OH比が上記の範

囲であれば、良好な接着性、耐熱性及び耐久性及び耐ブロッキング性を兼ね備えた易接着性裏面保護シートを得ることができることが分かる。

[0106] 又、表 1～2 及び 5～6 より、ポリイソシアネート化合物の使用量について、特に着色顔料を添加した場合には、 NCO/OH 比が 0.5 以上 10.0 以下となる量が好ましく、 NCO/OH 比が上記の範囲であれば、良好な接着性、耐熱性及び耐久性及び耐ブロッキング性を兼ね備えた易接着性裏面保護シートを得ることができることが分かる。

[0107] <試験例 3>

(架橋性樹脂と裏面保護シート基材のその他の組み合わせ)

易接着層が裏面保護シートのポリプロピレン樹脂基材上に形成されている実施例 22～23、参考例 3 の試料について、接着性、耐久接着性及び耐ブロッキング性の向上効果を評価した。評価は上記の試験例 1 と同じ方法で測定した数値に基づいて、同じ評価基準に基づいて行った。

[0108] 又、易接着層が裏面保護シートの耐加水分解 PET (HR-PET) 樹脂基材上に形成されている実施例 25～27、参考例 4～5 の試料について、接着性、耐久接着性及び耐ブロッキング性の向上効果を評価した。評価は上記の試験例 1 と同じ方法で測定した数値に基づいて、同じ評価基準に基づいて行った。尚、表 9、10 の参考例 4、参考例 5 は、プライマーの組成については、それぞれ、表 3、4 の実施例 9、10 と同一であり、基材樹脂を HR-PET とした点のみが異なるものである。

[0109] [表7]

	プライマー							基材
	主剤樹脂	架橋剤1		添加剤			塗工量 (g/m ²)	
				キレート 剤1 (質量%)	シラン カップリング剤 (イソシア) (質量%)	顔料 (CB) (質量%)		
		(質量 %)	NCO／ OH比					
実施例22	ウレタン	30	4.5	5.0	－	－	3	CPP
実施例23	ウレタン	38	5.2	2.9	4.3	18	3	CPP
参考例3	アクリル1	38	5.5	2.9	4.3	18	3	CPP

[0110] [表8]

	耐 ブロッ キング	接着性及び接着耐久性					
		封止材(ラミネート条件)					
		EVA1 (FC)		EVA2 (FC)		LL2	
		初期	耐久	初期	耐久	初期	耐久
実施例22	B	100※	40※	-	-	-	-
実施例23	B	-	-	52	38	132	41
参考例3	A	-	-	0	0	0	0
(表中の※は基材破断を示す。)							

[0111] [表9]

	プライマー								基材
	主剤 樹脂	架橋剤2		添加剤				塗工量 (g/m ²)	
				キレー ト剤 1 (質 量%)	シラン カップ リング 剤 (混合) (質 量%)	無機フィラー (質量%)			
		(質 量 %)	NCO ／OH 比			3 μ Si	疎水 Si		
実施例24	アクリル 2	9.8	1.5	3.6	－	0	7.3	1.0	PET
実施例25	アクリル 2	9.8	1.5	3.6	5.5	0	7.3	1.0	HR-PET
実施例26	アクリル 2	13.1	2.0	3.5	5.3	0	7.1	1.0	HR-PET
実施例27	アクリル 2	14.8	2.3	5.2	1.7	0	6.9	1.0	HR-PET
参考例4	アクリル 2	9.8	1.5	3.6	5.5	7.3	0	1.0	HR-PET
参考例5	アクリル 2	3.3	0.5	3.9	5.8	0	7.7	1.0	HR-PET

[0112] [表10]

	接着性及び接着耐久性		耐 ブロッ キング
	封止材(ラミネート条件)		
	EVA3 (FC)		
	初期	耐久	
実施例24	45	42	B
実施例25	92※	76※	B
実施例26	91※	51※	B
実施例27	157※	113※	B
参考例4	20	12	B
参考例5	0	0	B
(表中の※は基材破断を示す。)			

[0113] 表7～8より、架橋樹脂が、ウレタン架橋樹脂であり、更に、有機金属配位化合物と、を含有する易接着層が裏面保護シートのポリプロピレン樹脂基材上に形成されている本発明の易接着性裏面保護シートは、EVA封止材及びLLDPE封止材に対して良好な接着性を有し、又、良好な耐ブロッキング性を有することが理解される。

[0114] 表9～10より、易接着層が裏面保護シートの耐加水分解PET(HR-PET)樹脂基材上に形成されている易接着性裏面保護シートである場合には、フィラーとして疎水シリカを添加することによって、EVA封止材及びLLDPE封止材に対して良好な接着性を有し、又、良好な耐ブロッキング性を付与できることが理解される。又、その場合におけるポリイソシアネート化合物の使用量について、NCO/OH比が1.2以上2.5以下となる量が好ましいことが理解される。

[0115] 尚、主剤樹脂のガラス転移点(T_g)については、従来、一般的な下限温度とされてきた50℃以下のT_gの低い樹脂であっても、好ましく用いることができることが理解される。

符号の説明

[0116] 1 太陽電池モジュール

- 2 透明前面基板
- 3 前面側封止材層
- 4 太陽電池素子
- 5 裏面側封止材層
- 6 裏面保護シート

請求の範囲

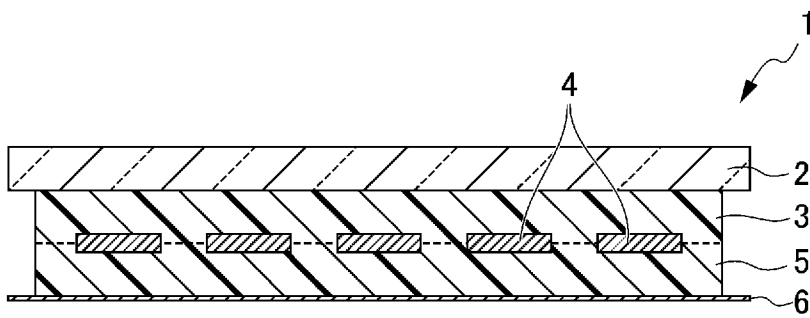
- [請求項1] 一又は複数の層からなる太陽電池モジュール用裏面保護シートの片面に易接着層が形成されており、
- 前記易接着層は、a) 架橋性主剤樹脂が、b) ポリイソシアネート化合物、により架橋されている架橋樹脂と、c) 有機金属配位化合物と、を含有することを特徴とする易接着性裏面保護シート。
- [請求項2] 前記a) 架橋性主剤樹脂と、前記b) ポリイソシアネート化合物との合計量に対して、
- 前記c) 有機金属配位化合物を0.1以上7質量%以下含有する、請求項1に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項3] 前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が0.3以上10.0以下である請求項1又は2に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項4] 前記易接着層には、着色顔料が含まれておらず、
- 前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が0.3以上5.0以下である請求項3に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項5] 前記易接着層には、着色顔料が含まれていて、
- 前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が0.5以上10.0以下である請求項3に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項6] 前記易接着層には、着色顔料が含まれておらず、前記着色顔料以外の無機フィラーを含有することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項7] 前記無機フィラーを1.0以上35.0質量%以下含有する、請求項6に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項8] 前記無機フィラーが、疎水性シリカである請求項6又は7に記載の易接着性裏面保護シート。

- [請求項9] 前記易接着層は、更に、d) 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から8のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項10] 前記a) 架橋性主剤樹脂と、前記b) ポリイソシアネート化合物との合計量に対して、
前記d) シランカップリング剤を0.1以上10質量%以下含有する、請求項9に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項11] 前記架橋樹脂がウレタン樹脂であり、前記易接着層は裏面保護シートのポリプロピレン樹脂基材上に形成されている請求項9又は10に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項12] 前記a) 架橋性主剤樹脂が架橋性置換基含有アクリル樹脂であり、そのガラス転移点が25℃以上70℃以下である請求項9又は10のいずれかに記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項13] 更に前記d) シランカップリング剤を含有する前記易接着層が、耐加水分解ポリエチレンテフタレート樹脂基材上に形成されていて、
前記b) ポリイソシアネート化合物のNCO価と前記a) 架橋性主剤樹脂のOH価の比であるNCO/OH比が1.2以上2.5以下である請求項8に記載の易接着性裏面保護シート。
- [請求項14] 請求項1から13のいずれかに記載の易接着性裏面保護シートと、封止材と、太陽電池素子とが少なくとも一体化されている太陽電池モジュールにおいて、
前記易接着層を介して、前記易接着性裏面保護シートと、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂を含む前記封止材と、が一体化されている太陽電池モジュール。
- [請求項15] 請求項9から13のいずれかに記載の易接着性裏面保護シートと、封止材と、太陽電池素子とが少なくとも一体化されている太陽電池モジュールにおいて、
前記易接着層を介して、前記易接着性裏面保護シートと、ポリエチ

レン系樹脂を含む前記封止材と、が一体化されている太陽電池モジュール。

[請求項16] 前記封止材が、少なくとも密度が 0.900 g/cm^3 以下の低密度ポリエチレン、及び又は直鎖低密度ポリエチレンとエチレン性不飽和シラン化合物とをモノマーとして共重合してなるシラン共重合体を含んでなるポリエチレン系樹脂を含む封止材である請求項15に記載の太陽電池モジュール。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058538

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L31/042(2006.01)i, B32B27/26(2006.01)i, B32B27/40(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)

H01L31/042, B32B27/26, B32B27/40

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2008-266554 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0003], [0011] to [0019], [0044] to [0072] (Family: none)	1-16
Y	JP 2010-287662 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 24 December 2010 (24.12.2010), paragraphs [0082] to [0096] (Family: none)	1-16
Y	JP 2003-188403 A (Canon Inc.), 04 July 2003 (04.07.2003), paragraphs [0018], [0036] (Family: none)	3-5, 13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31 May, 2012 (31.05.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058538

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-8757 Y2 (MODERN PLASTICS KOGYO), 17 February 1983 (17.02.1983), entire text (Family: none)	9-13, 15, 16
Y	JP 2010-232588 A (Lintec Corp.), 14 October 2010 (14.10.2010), paragraph [0057] & WO 2010/116627 A1 & KR 10-2011-0123276 A	11
Y	WO 2009/041581 A1 (Toppan Printing Co., Ltd.), 02 April 2009 (02.04.2009), paragraph [0082] & JP 2009-81394 A	12
Y	JP 2011-49227 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 11 March 2011 (11.03.2011), paragraphs [0047] to [0049] (Family: none)	14-16
A	JP 64-185 A (Sumitomo 3M Ltd.), 05 January 1989 (05.01.1989), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2002-309192 A (Nitto Denko Corp.), 23 October 2002 (23.10.2002), entire text (Family: none)	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01L31/042 (2006.01)i, B32B27/26 (2006.01)i, B32B27/40 (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 (I P C))

Int.Cl. H01L31/042, B32B27/26, B32B27/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2008-266554 A (大日本印刷株式会社) 2008. 11. 06, 【0003】、【0011】-【0019】、【0044】-【0072】 (ファミリーなし)	1 - 1 6
Y	JP 2010-287662 A (大日本印刷株式会社) 2010. 12. 24, 【0082】-【0096】 (ファミリーなし)	1 - 1 6

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

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

森江 健蔵

2 K

4 4 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-188403 A (キヤノン株式会社) 2003. 07. 04, 【0018】、【0036】 (ファミリーなし)	3-5、13
Y	JP 58-8757 Y2 (モダン・プラスチック工業株式会社) 1983. 02. 17, 全文 (ファミリーなし)	9-13、 15、16
Y	JP 2010-232588 A (リンテック株式会社) 2010. 10. 14, 【0057】 & WO 2010/116627 A1 & KR 10-2011-0123276 A	11
Y	WO 2009/041581 A1 (凸版印刷株式会社) 2009. 04. 02, 【0082】 & JP 2009-81394 A	12
Y	JP 2011-49227 A (大日本印刷株式会社) 2011. 03. 11, 【0047】-【0049】 (ファミリーなし)	14-16
A	JP 64-185 A (住友スリーエム株式会社) 1989. 01. 05, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2002-309192 A (日東電工株式会社) 2002. 10. 23, 全文 (ファミリーなし)	1-16