(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101518972 B
(45)授权公告日 2013.04.17

(21)申请号 200910128532.2
(22)申请日 2007.01.25
(30)优先权数据
0600695 2006.01.25 FR
(62)分案原申请数据
200780010818.X 2007.01.25
(73)专利权人 阿克马法国公司
地址 法国科隆布
(72)发明人 安东尼·邦尼特 桑德赖恩·杜克
西里尔·马蒂厄 约翰·拉法古
(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所 11105
代理人 宋莉
(51)Int.Cl.
B32B 27/20(2006.01)
B32B 27/30(2006.01)
B32B 7/12(2006.01)
C08L 27/16(2006.01)
H01L 31/02(2006.01)
H01L 31/04(2006.01)

(56)对比文件
CN 1475525 A,2004.02.18,
JP 10190023 A,1998.07.21,
CN 1301402 A,2001.06.27,
CN 1667038 A,2005.09.14,
CN 1492086 A,2004.04.28,

审查员 熊燕兵

权利要求书 1 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54)发明名称

基于氟化聚合物的柔性膜

(57)摘要

本发明涉及PVDF膜和/或包含PET或者PEN片材的多层结构在光伏模块中的应用，其中，所述多层结构包括：粘附于PET或者PEN片材上的基于PVDF的膜F1或者粘附到其自身粘附到基于PVDF的膜F2上的PET或者PEN片材上的基于PVDF的膜F1。

CN 101518972 B

1. 基于 PVDF 的膜在保护光伏模块中的应用，

所述基于 PVDF 的膜以从该光伏模块开始的顺序包括：

●组合物 A 的层，该组合物 A 由 50 ～ 70 份的至少一种 PVDF、10 ～ 40 份的至少一种 PMMA 和 10 ～ 25 份的 TiO_2 矿物填料组成，总共 100 份；和

●任选的组合物 C 的层，该组合物 C 由 PVDF 均聚物组成，

并且使得粘合剂层置于所述光伏模块和所述基于 PVDF 的膜之间，该粘合剂层为热固型的聚氨酯粘合剂。

2. 权利要求 1 中所述的应用，特征在于所述组合物 A 的 PVDF 每包含 80 ～ 95 重量％的 VDF，则包含 5 ～ 20 重量％的氟化共聚单体。

3. 权利要求 2 中所述的应用，特征在于所述组合物 A 的 PVDF 每包含 87 ～ 93 重量％的 VDF，则包含 7 ～ 13 重量％的氟化共聚单体。

4. 权利要求 2 中所述的应用，特征在于所述氟化共聚单体选自：氟乙烯；三氟乙烯；氯代三氟乙烯；1,2- 二氟乙烯；四氟乙烯；六氟丙烯；全氟（烷基乙烯基）醚；全氟 (1,3- 二氧杂环戊烯）；和全氟 (2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯）。

5. 权利要求 4 中所述的应用，特征在于所述全氟（烷基乙烯基）醚为全氟（甲基乙烯基）醚、全氟（乙基乙烯基）醚和全氟（丙基乙烯基）醚。

6. 权利要求 3 中所述的应用，特征在于所述氟化共聚单体选自：氟乙烯；三氟乙烯；氯代三氟乙烯；1,2- 二氟乙烯；四氟乙烯；六氟丙烯；全氟（烷基乙烯基）醚；全氟 (1,3- 二氧杂环戊烯）；和全氟 (2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯）。

7. 权利要求 6 中所述的应用，特征在于所述全氟（烷基乙烯基）醚为全氟（甲基乙烯基）醚、全氟（乙基乙烯基）醚和全氟（丙基乙烯基）醚。

8. 权利要求 1-7 中任一项所述的应用，特征在于所述 PMMA 含有 0 ～ 20 重量％的（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯。

9. 权利要求 8 中所述的应用，特征在于所述 PMMA 含有 5 ～ 15 重量％的（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯。

10. 权利要求 8 中所述的应用，特征在于所述（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯为丙烯酸甲酯和 / 或丙烯酸乙酯。

基于氟化聚合物的柔性膜

[0001] 本分案申请是申请日为2007年1月25日、申请号为200780010818.X、发明名称为“基于氟化聚合物的柔性膜”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于保护基材的基于PVDF的膜和覆盖有该膜的基材。本发明还涉及PET或者PEN片材与该基于PVDF的膜相结合的多层结构。最后，本发明涉及该基于PVDF的膜的应用或者该多层膜的应用，特别是用于保护光伏模块。

背景技术

[0003] 由于PVDF（聚偏氟乙烯）的非常好的耐候性以及耐辐射性和耐化学药品性，其为可用于保护物体和材料的聚合物。其还由于其有光泽的外观和其耐涂鸦性(graffiti resistance)而受到重视。因此，用PVDF膜去覆盖各种类型的物体是通常做法。然而，膜必须对于所要保护的基材具有好的粘附性并且呈现出在暴露于恶劣气候条件下或者暴露于高温下进行的转化过程的外部应用中所需的非常好的耐热性。膜还必须呈现好的柔性和高强度，以经受住膜置于物体之上时所产生的机械应力或者一旦在物体形成时已例如通过拉伸将膜置于物体之上所产生的机械应力。所用的一个应用测试在于将已经受炉内老化的膜撕裂和查看撕裂是否容易传播。

[0004] 申请人已开发出呈现出良好的柔性、具有高强度并可用于特定应用的基于PVDF的膜。还通过将所述基于PVDF的膜与PET或者PEN片材结合而开发出了多层结构。

[0005] 欧洲专利申请1382640描述了由基于PVDF均聚物或者共聚物的两个层或三个层所构成的膜。该PVDF共聚物含有0～50％的共聚单体。实施例描述了PVDF均聚物的应用。

[0006] 欧洲专利申请1566408描述了由基于PVDF均聚物或者共聚物的两个层或三个层所构成的膜。该PVDF共聚物含有0～50％、有利地0～25％和优选地0～15％的共聚单体。该膜不含填料。

[0007] 欧洲专利申请172864描述了用PVDF/PET膜保护的光伏电池。在PVDF和PET之间没有粘合剂层。

[0008] 国际申请WO2005/081859描述了基于含氟聚合物和丙烯酸类聚合物的多层膜。

[0009] 美国专利6555190描述了顺序包括PEN层、粘合剂层和含氟聚合物(PCTFE、PVDF等）层的多层结构。该粘合剂层包括用不饱和的羧酸或者酐所官能化的聚烯烃、或者包含丙烯酸、丙烯酸酯和丙烯酸烷基酯作单体的任选地用不饱和的酸或者酐改性的均聚物或者共聚物。

[0010] 美国专利申请2005/0268961描述了用包含两层含氟聚合物层的膜保护的光伏模块，其中，一层具有高于135℃的熔点并且另一层具有低于135℃的熔点。

[0011] 美国专利申请2005/0172997或者美国专利6369316描述了用聚偏二乙烯(polyvinylidine)(TEDLAR)膜保护的光伏模块。

附图说明

[0012] 图 1 显示包含用 3 保护的光伏模块 2 的组件 1。

[0013] 图 2 示意性地显示包含用膜 3 所保护的光伏模块 2 的组件 4。所述模块 2 包括由封装在热塑性树脂（例如，EVA）中的光伏电池所组成的层 6。所述模块 2 还包括用作所述模块 2 的前支撑体的玻璃板 5。通过多层结构 3 提供保护，所述多层结构 3 包含位于两层基于 PVDF 的膜（标记为 7 和 7'）之间的 PET 片材 8。

[0014] 图 3 显示由用基于 PVDF 的膜（标记为 11）所保护的钢片 10 所制成的深冲压（deep drawn）部件 9（示意性的杯子形状）。

发明内容

[0015] 1. 本发明第 1 项涉及一种多层结构，包括：

[0016] ●结合到 PET 或者 PEN 片材上的基于 PVDF 的膜 F1；或者

[0017] ●结合到 PET 或者 PEN 片材上的基于 PVDF 的膜 F1，所述 PET 或者 PEN 片材自身结合到基于 PVDF 的膜 F2 上，所述膜 F1 和 / 或 F2 包括（以从该 PET 或者 PEN 片材开始的顺序）：

[0018] ●可能的组合物 B 的层，该组合物 B 包含 5 ～ 40 份的至少一种 PVDF、60 ～ 95 份的至少一种 PMMA 和 0 ～ 5 份的至少一种 UV 吸收剂，总共 100 份；

[0019] ●组合物 A 的层，该组合物 A 包含 50 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 50 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份；和

[0020] ●可能的组合物 C 的层，该组合物 C 包含 80 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 20 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份，

[0021] 使得：

[0022] ●粘合剂层置于该 PET 或者 PEN 片材与该膜 F 1 和 / 或 F2 之间；

[0023] ●如果存在组合物 B 的层，则该粘合剂层是任选的并且不含有用不饱和羧酸或者酐官能化的聚烯烃，或者不含有包含丙烯酸、丙烯酸烷基酯和丙烯酸酯作为单体的任选地通过不饱和的酸或者酐改性的均聚物或者共聚物；和

[0024] ●组合物 A 和 / 或 B 不含丙烯酸类弹性体，也不含任何核 - 壳颗粒。

[0025] 2. 本发明第 1 项中所述的结构，特征在于所述 PVDF 为柔性 PVDF，所述柔性 PVDF 每包含 80 ～ 95 重量%、有利地 87 ～ 93 重量%的 VDF，则包含 5 ～ 20 重量%、有利地 7 ～ 13 重量%的氟化共聚单体。

[0026] 3. 本发明第 1 项中所述的结构，特征在于所述组合物 A 和 / 或者组合物 B 的 PVDF 每包含 80 ～ 95 重量%、有利地 87 ～ 93 重量%的 VDF，则包含 5 ～ 20 重量%、有利地 7 ～ 13 重量%的氟化共聚单体。

[0027] 4. 本发明第 1 到 3 项中任一项所述的结构，特征在于所述组合物 C 的 PVDF 为 PVDF 均聚物。

[0028] 5. 本发明第 2 和 3 项中任一项所述的结构，特征在于所述氟化共聚单体选自：氟乙烯；三氟乙烯（VF3）；氯代三氟乙烯（CTFE）；1,2- 二氟乙烯；四氟乙烯（TFE）；六氟丙烯

(HFP)；全氟（烷基乙烯基）醚，如全氟（甲基乙烯基）醚 (PMVE)、全氟（乙基乙烯基）醚 (PEVE) 和全氟（丙基乙烯基）醚 (PPVE)；全氟 (1,3- 二氧杂环戊烯)；和全氟 (2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯)(PDD)。

[0029] 6. 前述各项中任一项所述的结构，特征在于所述 PMMA 含有 0 ～ 20 重量％且优选 5 ～ 15 重量％的（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯，所述（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯优选为丙烯酸甲酯和 / 或丙烯酸乙酯。

[0030] 7. 前述各项中任一项所述的结构，特征在于所述任选的粘合剂层由聚氨酯、环氧、丙烯酸类或者聚酯粘合剂组成。

[0031] 8. 前述各项中任一项所述的结构，特征在于所述 UV 吸收剂为苯并三唑、二苯甲酮、丙二酸亚苄酯或者喹唑啉类 UV 吸收剂。

[0032] 9. 前述各项中任一项所述的结构，特征在于所述分散剂为聚乙二醇。

[0033] 10. 前述各项中任一项所述的结构，特征在于聚亚烷基二醇具有 1000 ～ 10000g/mol 的数均分子量。

[0034] 11. 前述各项中任一项所述的结构，特征在于所述矿物填料为金属氧化物如二氧化钛 (TiO_2)；硅石；石英；氧化铝；碳酸盐如碳酸钙；滑石；云母；白云石 ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)；蒙脱土（铝硅酸盐）；$BaSO_4$；$ZrSiO_4$；Fe_3O_4；氧化锑 (Sb_2O_3、Sb_2O_5)；$Al(OH)_3$；$Mg(OH)_2$；碳酸钙镁石 ($3MgCO_3 \cdot CaCO_3$)；水菱镁矿 ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$)；所述矿物填料还可为导电填料（例如炭黑或者碳纳米管）。

[0035] 12. 前述各项中任一项所限定的多层结构在保护光伏模块中的应用，所述多层结构通过基于 PVDF 的膜 F1 而置于所述模块上。

[0036] 13. 基于 PVDF 的膜在保护基材中的应用，所述基材可为：

[0037] ●光伏模块；

[0038] ●工业用纺织品；或者

[0039] ●金属

[0040] 所述基于 PVDF 的膜包括（以从该基材开始的顺序）：

[0041] ●可能的组合物 B 的层，该组合物 B 包含 5 ～ 40 份的至少一种 PVDF、60 ～ 95 份的至少一种 PMMA 和 0 ～ 5 份的至少一种 UV 吸收剂，总共 100 份；

[0042] ●组合物 A 的层，该组合物 A 包含 50 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 50 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份；和

[0043] ●可能的组合物 C 的层，该组合物 C 包含 80 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 20 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份，

[0044] 并且使得粘合剂层置于所述基材和所述基于 PVDF 的膜之间，如果存在组合物 B 的层，则该粘合剂层是任选的。

[0045] 14. 本发明第 13 项中所述的应用，特征在于组合物 A 包括 50 ～ 70 份的至少一种 PVDF、10 ～ 40 份的至少一种 PMMA 和 10 ～ 25 份的至少一种矿物填料，总共 100 份。

[0046] 15. 本发明第 14 项中所述的应用，特征在于组合物 A、B 和 C 如本发明第 2 到 11 项中任一项所限定。

[0047] 16. 本发明第 13 到 15 项中任一项所述的应用，特征在于所述工业用纺织品为纺织

的或者无纺的。

[0048] 17. 本发明第 13 到 16 项中任一项所述的应用，特征在于所述织物是由 PVC 制成的织物、由聚酯制成的织物或者由聚酰胺制成的织物、玻璃织物、玻璃毡、芳族聚酰胺织物或者 Kevlar 织物。

[0049] 18. 一种光伏模块，其用本发明第 1 到 11 项中任一项所限定的基于 PVDF 的膜进行表面保护或者用本发明第 1 到 11 项中任一项所述的多层结构进行表面保护。

[0050] 19. 本发明第 16 和 17 项中任一项所限定的工业用纺织品，其通过本发明第 1 到 11 项中任一项所限定的基于 PVDF 的膜进行保护。

[0051] 20. 一种制造本发明第 1 到 11 项中任一项所限定的基于 PVDF 的膜的方法，该方法在于对下列层进行共挤出：

[0052] a)（组合物 A、B、C 的）基于 PVDF 的膜的各层；

[0053] b) 邻近于组合物 A 的层或组合物 C 的层的聚烯烃层 L1；和

[0054] c) 可能的邻近于在 a) 和 b) 中所挤出的各层的组合且在与 b) 中所挤出的层的相对侧上的另一个聚烯烃层 L2，

[0055] 以及，在对该共挤出物进行冷却后，通过将所述基于 PVDF 的膜从该聚烯烃层上分开而得到该基于 PVDF 的膜。

[0056] 进一步的，本发明涉及

[0057] 1. 基于 PVDF 的膜在保护光伏模块中的应用，

[0058] 所述基于 PVDF 的膜以从该光伏模块开始的顺序包括：

[0059] ●组合物 A 的层，该组合物 A 由 50 ～ 70 份的至少一种 PVDF、10 ～ 40 份的至少一种 PMMA 和 10 ～ 25 份的 TiO_2 矿物填料组成，总共 100 份；和

[0060] ●任选的组合物 C 的层，该组合物 C 由 PVDF 均聚物组成，

[0061] 并且使得粘合剂层置于所述光伏模块和所述基于 PVDF 的膜之间，该粘合剂层为热固型的聚氨酯粘合剂。

[0062] 2. 前述第 1 项中所述的应用，特征在于所述组合物 A 的 PVDF 每包含 80 ～ 95 重量％的 VDF，则包含 5 ～ 20 重量％的氟化共聚单体。

[0063] 3. 前述第 2 项中所述的应用，特征在于所述组合物 A 的 PVDF 每包含 87 ～ 93 重量％的 VDF，则包含 7 ～ 13 重量％的氟化共聚单体。

[0064] 4. 前述第 2 项中所述的应用，特征在于所述氟化共聚单体选自：氟乙烯；三氟乙烯；氯代三氟乙烯；1,2- 二氟乙烯；四氟乙烯；六氟丙烯；全氟（烷基乙烯基）醚；全氟（1,3- 二氧杂环戊烯）；和全氟（2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯）。

[0065] 5. 前述第 4 项中所述的应用，特征在于所述全氟（烷基乙烯基）醚为全氟（甲基乙烯基）醚、全氟（乙基乙烯基）醚和全氟（丙基乙烯基）醚。

[0066] 6. 前述第 3 项中所述的应用，特征在于所述氟化共聚单体选自：氟乙烯；三氟乙烯；氯代三氟乙烯；1,2- 二氟乙烯；四氟乙烯；六氟丙烯；全氟（烷基乙烯基）醚；全氟（1,3- 二氧杂环戊烯）；和全氟（2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯）。

[0067] 7. 前述第 6 项中所述的应用，特征在于所述全氟（烷基乙烯基）醚为全氟（甲基乙烯基）醚、全氟（乙基乙烯基）醚和全氟（丙基乙烯基）醚。

[0068] 8. 前述第 1-7 项中任一项所述的应用，特征在于所述 PMMA 含有 0 ～ 20 重量％的

（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯。

[0069] 9. 前述第 8 项中所述的应用，特征在于所述 PMMA 含有 5 ～ 15 重量％的（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯。

[0070] 10. 前述第 8 项中所述的应用，特征在于所述（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯为丙烯酸甲酯和 / 或丙烯酸乙酯。

具体实施方式

[0071] 术语“PVDF”表示 PVDF 聚合物，即偏氟乙烯 (VDF，或者 $CH_2 = CF_2$) 均聚物和优选地包含 50 重量％ VDF 和至少一种可与 VDF 共聚的其它含氟单体的 VDF 共聚物。优选地，PVDF 包含至少 50 重量％、更优选至少 75 重量％和更进一步优选至少 85 重量％的 VDF。

[0072] 优选地，为增加膜的柔性，对于膜的各层的任何一层，可使用优选包含 5 ～ 20 重量％、有利地 7 ～ 13 重量％的至少一种氟化共聚单体且包含 80 ～ 95 重量％、有利地 87 ～ 93 重量％的 VDF 的 PVDF（在下文中将该类型的 PVDF 称为“柔性 PVDF”）。优选地将柔性 PVDF 用于组合物 A 和 B。

[0073] 有利地，可与 VDF 共聚的氟化共聚单体选自：氟乙烯；三氟乙烯 (VF3)；氯代三氟乙烯 (CTFE)；1,2- 二氟乙烯；四氟乙烯 (TFE)；六氟丙烯 (HFP)；全氟（烷基乙烯基）醚，如全氟（甲基乙烯基）醚 (PMVE)、全氟（乙基乙烯基）醚 (PEVE) 和全氟（丙基乙烯基）醚 (PPVE)；全氟 (1,3- 二氧杂环戊烯)；和全氟 (2,2- 二甲基 -1,3- 二氧杂环戊烯)(PDD)。

[0074] 优选地，氟化共聚单体选自氯代三氟乙烯 (CTFE)；六氟丙烯 (HFP)；三氟乙烯 (VF3)；和四氟乙烯 (TFE)。有利地，共聚单体为 HFP，因为其与 VDF 良好共聚并且使得有可能获得良好的热机械性质。优选地，共聚物仅包含 VDF 和 HFP。

[0075] 有利地，PVDF 具有 100Pa·s ～ 2000Pa·s 的粘度，所述粘度用毛细管流变仪在 230℃和 $100s^{-1}$ 的剪切速率下测得。该类型的 PVDF 很适于挤出。优选地，PVDF 具有 300Pa·s ～ 1200Pa·s 的粘度，所述粘度用毛细管流变仪在 230℃和 $100s^{-1}$ 的剪切速率下测得。

[0076] 术语“PMMA”表示甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 均聚物和含有至少 50 重量％ MMA 和至少一种可与 MMA 共聚的其它单体的共聚物。

[0077] 作为可与 MMA 共聚的共聚单体的实例，可以提及（甲基）丙烯酸烷基酯、丙烯腈、丁二烯、苯乙烯和异戊二烯。（甲基）丙烯酸烷基酯的实例描述于 KIRK-OTHMER，Encyclopedia of Chemical Technology，第 4 版，第 1 卷第 292-293 页和第 16 卷第 475-478 页中。

[0078] 有利地，PMMA 含有 0 ～ 20 重量％和优选 5 ～ 15 重量％的（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯，所述（甲基）丙烯酸 C_1-C_8 烷基酯优选为丙烯酸甲酯和 / 或丙烯酸乙酯。可将 PMMA 官能化，也就是说其含有例如酸、酰基氯、醇或者酐官能团。可通过接枝或者通过共聚引入这些官能团。有利地，其为由丙烯酸共聚单体所提供的酸官能团。两个邻近的丙烯酸官能团可失水形成酐。官能团的比例可为包含可能的官能团的 PMMA 的 0 ～ 15 重量％。

[0079] PMMA 可包括至少一种丙烯酸类弹性体，但是优选地避免使用这样的 PMMA，因为丙烯酸类弹性体可引起膜变白。市场上能买到被称为“抗冲击”PMMA 等级的 PMMA 等级，它们含有多层颗粒形式的丙烯酸类弹性体。当销售时，丙烯酸类弹性体则存在于 PMMA 中（也就

是说，丙烯酸类弹性体在制造过程中引入到树脂中），但是丙烯酸类弹性体也可以在膜制造过程中加入。相对于 70 ～ 100 份的 PMMA，丙烯酸类弹性体的比例为 0 ～ 30 份，总计 100 份。多层颗粒（通常也称为核 - 壳颗粒）可用作丙烯酸类弹性体。它们包括至少一个弹性体层（或软层）（也就是说由具有 -5℃以下玻璃化转变温度（T_g）的聚合物形成的层）和至少一个刚性层（或硬层）（也就是说由具有高于 25℃的 T_g 的聚合物形成的层）。颗粒的尺寸通常小于 1μm 并且有利地为 50 ～ 300nm。核 - 壳型的多层颗粒的实例可在下列文献中找到：EP1061100A1、US2004/0030046A1、FR-A-2446296 和 US2005/0124761A1。优选具有至少 80 重量％软弹性体相的颗粒。丙烯酸类弹性体的功能是改进 PMMA 的拉伸强度（抗冲改性剂）和增进 PMMA 的柔性。

[0080] 在 230℃和 3.8kg 的载荷下测得的 PMMA 的 MVI（熔体体积指数）可为 2 ～ 15cm^3/10min。

[0081] 关于粘合剂层，其允许膜粘附到基材上并且其由允许膜粘附到基材上的任何类型的粘合剂组成。聚氨酯 (PU)、环氧、丙烯酸类或者聚酯粘合剂可用于粘合剂层，这些粘合剂可为热塑性形式或者热固性形式。有利地，可使用 PU 粘合剂。

[0082] 关于 UV 吸收剂，其可例如为在美国专利 5256472 中所提到的添加剂。有利地，使用苯并三唑、二苯甲酮、丙二酸亚苄酯或者喹唑啉类化合物。例如，可使用 Ciba Specialty Chemicals 的TINUVIN® 213 或者TINUVIN® 109，并且优选TINUVIN® 234。

[0083] 关于分散剂，其具有帮助分散矿物填料的功能。优选其为聚亚烷基二醇，即含有氧化烯（例如氧化乙烯或者氧化丙烯）单元的聚合物。优选其为聚（氧化亚乙基）二醇（通常称为聚乙二醇 (PEG)）。聚亚烷基二醇优选地具有 1000 ～ 10000g/mol 的数均分子量。聚亚烷基二醇允许矿物填料的颗粒被包覆并且防止它们与 PVDF 直接接触。

[0084] PEG 的实例描述于美国专利 5587429 和 5015693 中。因此，可提及：式 $H(OC_2H_4)_nOH$ 的聚乙二醇，其中 n 为 70 ～ 80 且接近于 76 的整数；式 $H(OC_2H_4)_d[OCH(CH_3)CH_2]_e(OC_2H_4)_fOH$ 的产品，其中 d、e 和 f 表示整数，并且 d+f 为 100 ～ 110 且接近 108，e 为 30 ～ 40 且接近 35；具有约 3500g/mol 的数均分子量的CARBOWAX® 3350；具有约 8000g/mol 的数均分子量的CARBOWAX® 8000；和得自 Clariant 的具有 7000 ～ 9000g/mol 的数均分子量的POLYGLYCOL® 8000。

[0085] 关于矿物填料，其可为金属氧化物例如二氧化钛 (TiO_2)，硅石，石英，氧化铝，碳酸盐如碳酸钙，滑石，云母，白云石 ($CaCO_3 \cdot MgCO_3$)，蒙脱土（铝硅酸盐），$BaSO_4$，$ZrSiO_4$，Fe_3O_4。

[0086] 矿物填料充当在 UV/ 可见光范围内的遮光剂。填料的保护作用是对 UV 吸收剂作用的补充。此外，与作为有机分子的 UV 吸收剂不同，遮光的矿物填料保持更长时间的保护作用（其不降解）。就这点来说，TiO_2 填料是最具体优选的。

[0087] 矿物填料还可具有另一种功能。例如，其可为阻燃剂如氧化锑 (Sb_2O_3、Sb_2O_5)、$Al(OH)_3$、$Mg(OH)_2$、碳酸钙镁石 ($3MgCO_3 \cdot CaCO_3$)、水菱镁矿 ($3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$)。其还可为导电填料（例如炭黑或者碳纳米管）。

[0088] 填料具有通常 0.05μm ～ 1mm 的尺寸。优选地，组合物 A 或者 C 中的矿物填料含量为 0.1 ～ 30 份（总计 100 份）。有利地，该含量为 10 ～ 25 份并且优选 10 ～ 20 份。矿物填料含量优选为至少 10 份以观察到遮光（并且可能阻燃的）填料的良好功效。该含量还优选不超过 25 份或甚至不超过 20 份，以便不使含有该填料的层的机械性质退化，并且因

此不使整个膜的机械性质退化。

[0089] 关于基于 PVDF 的膜，其有各种形式。

[0090] 第一种形式

[0091] 在第一种形式中，基于 PVDF 的膜包含 50 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 50 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份（组合物 A）。通过粘合剂层（其可例如为聚氨酯 (PU) 粘合剂层）将所述膜粘附到基材上。因此，其给出了依次包括下列各层的多层结构：

[0092] 基材 / 粘合剂层 / 组合物 A 的层。

[0093] 最佳模式

[0094] 组合物 A 包括 50 ～ 70 份的至少一种 PVDF、10 ～ 40 份的至少一种 PMMA 和 10 ～ 25 份的至少一种矿物填料（优选 TiO_2），总共 100 份。实例：60％柔性 PVDF+15％ TiO_2+25％ PMMA（见实施例 1）。

[0095] 优选地，组合物 A 的 PVDF 为柔性 PVDF。

[0096] 第二种形式

[0097] 在第二种形式中，基于 PVDF 的膜包括组合物 A 的层和组合物 B 的层，所述组合物 B 包括 5 ～ 40 份的至少一种 PVDF、60 ～ 95 份的至少一种 PMMA 和 0 ～ 5 份的至少一种 UV 吸收剂，总共 100 份。通过组合物 B 或者通过位于基材和组合物 B 的层之间的粘合剂层将所述膜粘附到基材上。因此，其给出了依次包括下列各层的多层结构：

[0098] 基材 / 可能的粘合剂层 / 组合物 B 的层 / 组合物 A 的层。

[0099] 优选地，组合物 B 的 PVDF 为柔性 PVDF。优选地，组合物 B 不含丙烯酸类弹性体和核 - 壳颗粒。

[0100] 第三种形式

[0101] 在第三种形式中，基于 PVDF 的膜包括组合物 C 的层和组合物 A 的层，所述组合物 C 包括 80 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 20 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份。通过粘合剂层将所述膜粘附到基材上。因此，其给出了依次包括下列各层的多层结构：

[0102] 基材 / 粘合剂层 / 组合物 A 的层 / 组合物 C 的层。

[0103] 最佳模式

[0104] 组合物 C 仅包括 PVDF 作为聚合物。组合物 A 包括 50 ～ 70 份的至少一种 PVDF、10 ～ 40 份的至少一种 PMMA 和 10 ～ 25 份的至少一种矿物填料（优选 TiO_2），总共 100 份。实例：[60％柔性 PVDF+15％ TiO_2+25％ PMMA]/PVDF 均聚物（参见实施例 3）。

[0105] 优选地，组合物 C 的 PVDF 为 PVDF 均聚物。优选地，组合物 A 的 PVDF 为柔性 PVDF。

[0106] 第四种形式

[0107] 在第四种形式中，基于 PVDF 的膜包括组合物 C 的层、组合物 A 的层和组合物 B 的层。通过组合物 B 或者通过粘合剂层将膜粘附到基材上。因此，其给出了依次包括下列各层的多层结构：

[0108] 基材 / 可能的粘合剂层 / 组合物 B 的层 / 组合物 A 的层 / 组合物 C 的层。

[0109] 最佳模式

[0110] 组合物 C 仅包括 PVDF 作为聚合物。组合物 B 包括 5 ～ 40 份的至少一种 PVDF、

60 ～ 95 份的至少一种 PMMA 和 0 ～ 5 份的至少一种 UV 吸收剂，总共 100 份。组合物 A 包括 50 ～ 70 份的至少一种 PVDF、10 ～ 40 份的至少一种 PMMA 和 10 ～ 25 份的至少一种矿物填料（优选 TiO_2），总共 100 份。

[0111] 优选地，组合物 C 的 PVDF 为 PVDF 均聚物。优选地，组合物 A 和 / 或 B 的 PVDF 为柔性 PVDF。

[0112] 在第三种和第四种形式中，将组合物 C 的层靠着组合物 A 的层布置，因而组合物 C 的层为“最外”层。对于所有形式，组合物 A 和 / 或 B 优选地不含丙烯酸类弹性体，也不含任何核 - 壳颗粒。当膜经受大的变形时，丙烯酸类弹性体以及核 - 壳颗粒可导致膜的变白，所述的膜经受大的变形的情况例如为在制造膜的过程中或者当将膜置于基材上时（例如，当拉伸由膜保护的金属箔时）。

[0113] 因此，保护基材的基于 PVDF 的膜从该基材开始以下列顺序包括：可能的组合物 B 的层；组合物 A 的层；和可能的组合物 C 的层，所述膜通过粘合剂层粘附到该基材上，并且如果存在组合物 B 的层，则粘合剂层是任选的。对于本发明的每一种形式，组合物 A 的层的厚度优选为 5 ～ 50 μm、更优选为 5 ～ 15 μm。组合物 B 的层的厚度优选为 5 ～ 45 μm、更优选为 5 ～ 15 μm。组合物 C 的层的厚度优选为 2 ～ 30 μm、更优选为 2 ～ 15 μm。

[0114] 基于 PVDF 的膜的制造

[0115] 基于 PVDF 的膜优选地通过共挤出技术制造，但是也可使用溶剂加工技术或者使用涂布技术。

[0116] 基于 PVDF 的膜还可通过吹塑膜共挤出而制造。该技术在于将热塑性聚合物通过环形模头挤出（通常向上），同时通过牵引装置（通常由辊组成）将挤出物纵向牵引，并且用截留在模头、牵引系统和管壁之间的恒定体积的空气进行吹胀。该吹胀的管（也称为“泡”）通常在模头出口处用吹气环冷却。将该变平的泡以管的形式卷绕或者切开后作为两个分开的膜而卷绕。在 EP0278804A1 中，将半结晶性的流体聚合物与不相容的热塑性树脂以如下方式进行共挤出：在该泡冷却和变平后，通过常规手段（如将分开的膜单独地卷绕）将两个挤出的膜单独地回收。在该单一实例中，该泡由与 60 μm 的聚乙烯 (PE) 膜共挤出的 25 μm PVDF 膜组成。在该说明书中，规定 PE 膜的厚度必须优选为半结晶聚合物膜厚度的 1 ～ 5 倍。还规定，不排除能够共挤出超过两种膜，尽管未提及所讨论的膜的精确性质。国际申请 WO03/039840 描述了一种制造氟化膜的方法，其也使用了不相容的聚合物（可为 PE、抗冲聚苯乙烯或者增塑的 PVC，优选低密度 PE）。

[0117] 通过吹塑膜共挤出技术制造基于 PVDF 的膜的方法在于对下列层进行共挤出：

[0118] a) 组合物 A、B、C 的基于 PVDF 的膜的不同层；

[0119] b) 邻近于组合物 A 的层或组合物 C 的层的聚烯烃层 L1；和

[0120] c) 可能的邻近于在 a) 和 b) 中所挤出的各层的组合且在与 b) 中所挤出的层的相对侧上的另一个聚烯烃层 L2，

[0121] 并且，在对该共挤出物进行冷却后，通过将基于 PVDF 的膜从聚烯烃层上分开而得到该基于 PVDF 的膜。

[0122] 在 b) 中所用的聚烯烃（也称为“衬里”）可与在 c) 中所用的聚烯烃相同或者不同。

[0123] 膜的应用

[0124] 现在更详细地描述基于 PVDF 的膜的应用。

[0125] 用作光伏模块的保护膜

[0126] 可在背面通过基于 PVDF 的膜保护光伏模块。光伏模块将光能转化为电流。通常，光伏模块包括串联安装并通过电连接手段连接在一起的光伏电池。光伏电池通常为由在硅熔融过程中用硼进行 p 掺杂且在它们的照射表面上用磷进行 n 掺杂的多晶硅制造的单结型 (mono-junction) 电池。这些电池以叠层堆叠物形式放置。叠层堆叠物可包括覆盖光伏电池以保护硅免受氧化和湿气的 EVA(乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚物)。使所述堆叠物位于 (embrocate) 玻璃板 (其在一侧上作为支撑体) 和膜之间，所述膜位于另一侧上且用于对所述堆进行保护。因此，保护光伏模块免受老化 (UV、盐雾等)、擦伤、湿气或者水蒸汽。

[0127] 所述模块通常用以商标AKASOL®或ICOSOLAR®出售的多层结构保护，所述多层结构为TEDLAR®(聚氟乙烯或者 PVDF) 膜和 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯) 片材的组合。申请人已发现可有利地使用如上限定的基于 PVDF 的膜来代替TEDLAR®膜。具体地说，一个优点是 PVDF 与 PVF 相比具有更好的机械强度和更高的熔点 (更高的耐热性)。因此，所述多层结构包括结合到至少一种如上限定的基于 PVDF 的膜上的 PET 片材，并且所述多层结构为 :

[0128] - 基于 PVDF 的膜 F1/PET 片材的形式 ;或者

[0129] - 基于 PVDF 的膜 F1/PET 片材 / 基于 PVDF 的膜 F2 的形式。

[0130] 在该第二种形式中，两种膜 F1 和 F2 如上限定。它们可以相同或者不同，也就是说，它们可彼此独立地采取本发明上述四种形式之一。两种膜 F1 或者 F2 中的每一种均通过组合物 B 的层或者通过粘合剂层粘附到 PET 片材上。

[0131] 多层结构包括 :

[0132] ●结合到 PET 或者 PEN 片材上的基于 PVDF 的膜 F1 ;或者

[0133] ●结合到 PET 或者 PEN 片材 (其自身结合到基于 PVDF 的膜 F2 上) 的基于 PVDF 的膜 F1，所述膜 F1 和 / 或 F2 包括 (以从 PET 或者 PEN 片材开始的顺序) :

[0134] ●可能的组合物 B 的层，该组合物 B 含有 5 ～ 40 份的至少一种 PVDF、60 ～ 95 份的至少一种 PMMA 和 0 ～ 5 份的至少一种 UV 吸收剂，总共 100 份 ;

[0135] ●组合物 A 的层，该组合物 A 含有 50 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 50 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份 ;和

[0136] ●可能的组合物 C 的层，该组合物 C 含有 80 ～ 100 份的至少一种 PVDF、0 ～ 20 份的至少一种 PMMA、0 ～ 30 份的至少一种矿物填料和 0 ～ 3 份的至少一种分散剂，总共 100 份 ;

[0137] 使得 :

[0138] ●粘合剂层位于该 PET 或者 PEN 片材和该膜 F1 和 / 或 F2 之间 ;

[0139] ●如果存在组合物 B 的层，则该粘合剂层是任选的。

[0140] 优选地，粘合剂层不含有用不饱和羧酸或者酐官能化的聚烯烃，或者不含有包含丙烯酸、丙烯酸烷基酯和丙烯酸酯作为单体的任选地用不饱和的酸或者酐改性的均聚物或者共聚物。而且优选地，组合物 A 和 / 或 B 不含丙烯酸类弹性体，也不含有任何核 - 壳颗粒。

[0141] 因此，所述结构以下列顺序相继包括 :

[0142] - 可能的组合物 C/ 组合物 A/ 可能的组合物 B/ 粘合剂层 /PET ;或者

[0143] -可能的组合物C/组合物A/可能的组合物B/粘合剂层/PET/粘合剂层/可能的组合物B/组合物A/可能的组合物C。

[0144] 如果存在组合物B的层，则粘合剂层是任选的。如果使用粘合剂层，则优选PU粘合剂。

[0145] 所述多层结构可通过将各构件（即，PET片材、基于PVDF的膜等）热压而制造。还可以使用层压技术，其在于将基于PVDF的膜（事先为成卷形式）连续地层压在其上可能已经沉积了粘合剂的PET片材上。用于将AKASOL®或者ICOSOLAR®型的结构施加到光伏模块上的真空层压方法的实例描述于US5593532中，并且可适用于本发明的多层结构。通常，所述结构因此通过将已形成的基于PVDF的膜和PET片材结合而制造。这就是为何优选使用以液态进行沉积的热固型粘合剂而不是需要借助于共挤出的热塑性塑料的原因。这就是为何粘合剂层不含有用不饱和的羧酸或者酐官能化的聚烯烃、或者不含有包含丙烯酸、丙烯酸烷基酯和丙烯酸酯作为单体的任选地通过不饱和的酸或者酐进行改性的均聚物或者共聚物的原因。

[0146] 还可以使用PEN（聚萘二甲酸乙二醇酯）替代PET，PEN具有T_g比PET高的优点。PEN具有优异的UV耐受性，但是PEN膜是脆的并且不形成防潮层。

[0147] 图1和2示意性地显示保护的光伏模块2的实例。图1中的标号3表示基于PVDF的膜或者其中PET或PEN片材与一种或者两种基于PVDF的膜相结合的多层结构。

[0148] 本发明还涉及用基于PVDF的膜或者用多层结构保护的光伏模块。因此，在基于PVDF的膜的情况下，组件以下列顺序包括：

[0149] （模块）/粘合剂层/可能的组合物B/组合物A/可能的组合物C，

[0150] 如果存在组合物B的层，则粘合剂层是任选的。在多层结构的情况下，组件以下列顺序包括：

[0151] （模块）/可能的组合物C/组合物A/可能的组合物B/粘合剂层/PET，或者：

[0152] （模块）/可能的组合物C/组合物A/可能的组合物B/粘合剂层/PET/粘合剂层/可能的组合物B/组合物A/可能的组合物C，

[0153] 如果存在组合物B的层，则粘合剂层是任选的。

[0154] 然而，本发明不限于上述的光伏模块或者图2中的光伏模块。因此，在FR2863775A1（具体参见图1）、US6369316B1、US2004/0229394A1、US2005/0172997A1和US2005/0268961A1中将发现光伏模块的其它实例。

[0155] 用作柔性基材的保护膜

[0156] 所述基于PVDF的膜可用于保护柔性基材，例如纺织或者无纺的工业用纺织品。所述基材可为PVC制成的织物、聚酯制成的织物、或者聚酰胺制成的织物、玻璃织物、玻璃毡、芳族聚酰胺织物或者Kevlar织物等。PVC油布构成了PVC柔性基材的实例。可例如使用层压技术或者通过涂覆将基于PVDF的膜施加到工业用织物之上。

[0157] 本发明还涉及用所述基于PVDF的膜保护的工业用纺织品。因此，组件以下列顺序包括：（工业用纺织品）/粘合剂层/可能的组合物B/组合物A/可能的组合物C，如果存在组合物B的层，则粘合剂层是任选的。

[0158] 用作金属片的保护膜

[0159] 可将所述基于PVDF的膜共层压在金属基材上，所述金属基材可例如由钢、铜或者

铝制成。优选地，所述基材为金属片材，优选为钢片。优选地，将钢镀锌并且可用底漆涂覆或者可以不用底漆涂覆。钢可例如用 Zincrox 处理或者用丙烯酸类 / 乙烯基底漆 B1236、环氧底漆 B710 或者聚酯三聚氰胺底漆 CN4118 进行涂覆。所述基于 PVDF 的膜对于钢 / 膜组件是足够柔性的，以随后能够进行大的变形。例如，可对该组件进行深冲压。

[0160] 图 3 显示用基于 PVDF 的膜（标记为 10）保护的钢部件 10 的实例。该部件表示通过对其上已共层压有膜的金属片进行深冲压而获得的金属杯（例如钢杯）。

[0161] 本发明还涉及用所述基于 PVDF 的膜保护的金属基材。因此，该组件以下列顺序包括：（金属）/ 可能的底漆 / 粘合剂层 / 可能的组合物 B/ 组合物 A/ 可能的组合物 C，如果存在组合物 B 的层，则粘合剂层是任选的。

[0162] 实施例

[0163] 所用产品

[0164] PVDF-1：VDFR/HFP 共聚物（10 重量 % 的 HFP），颗粒状，MVI 为 1.1cm^3/10min（230℃ /5kg），230℃ /100s^{-1} 下的粘度为 2500mPa·s 并且熔点为约 145℃。

[0165] **ALTUGLAS®** BS 580（之前以牌号 **OROGLAS®** BS8 出售）：PMMA，得自 Altuglas International（之前为 Atoglas），珠状，MVI 为 4.5cm^3/10min（230℃ /3.8kg），含有共聚单体，即 6 重量 % 的丙烯酸甲酯。该 PMMA 不含抗冲改性剂，也不含任何丙烯酸类弹性体。

[0166] PVDF-2：PVDF 均聚物，颗粒状，MVI 为 1.1cm^3/10min（230℃ /5kg）。

[0167] PVDF-3：VDF/HFP 共聚物（17 % 重量的 HFP），颗粒状，MVI 为 10cm^3/10min（230℃ /5kg），230℃ /100s^{-1} 下的粘度为 900mPa·s。

[0168] **DESMODUR®** N-100：脂肪族异氰酸酯，CAS No. 28182-81-2，售自 Lanxess。

[0169] **FLUORAD®** FC-430：含氟表面活性剂，得自 3M。

[0170] **TONE®** 201：聚（己内酯）二醇，售自 Union Carbide（分子量约 830g/mol）。

[0171] 实施例 1（根据本发明，第一种形式）

[0172] [60 % 柔性 PVDF+15 % TiO_2+25 % PMMA]$_{层A}$/PET/PU 粘合剂

[0173] 使用膜挤出机，在 245℃的温度下将由 60 重量 % 的 PVDF-1、15 重量 % 的 R960TiO_2 和 25 重量 % 的 ALTUGLAS® BS 580 组成的单层膜挤出成厚度为 15μm 且宽度为 2000mm 的膜形式。

[0174] 将其上预先沉积了聚氨酯类粘合剂的聚酯（PET）基材置于 120℃的烘箱中 5 分钟，所述聚氨酯类粘合剂通过将 100 份的 TONE® 201 与 0.5 份的 1 % DBTL（二月桂酸二丁基锡）在二甲苯中的溶液、60 份的丙二醇甲醚乙酸酯、0.6 份的 10 % FC-430（含氟表面活性剂）和 74 份的 DESMODUR® N-100 反应获得。

[0175] 然后，将所述单层膜在 130℃下层压在所述聚酯基材上（因此得到 PET/PU 粘合剂 / 单层膜结构）。所获得的粘合强度大于 40N/cm。置于 95℃的烘箱中 8 小时后，保持了粘合，并且可容易地折叠所述结构而并不因此在该氟化膜中产生裂缝。

[0176] 实施例 2（根据本发明，第三种形式）

[0177] [PVDF 均聚物]$_{层C}$/[60 % 柔性 PVDF+15 % TiO_2+25 % PMMA]$_{层A}$/PET/PU 粘合剂

[0178] 在膜挤出机中在 245℃的温度下制造由下列层组成的双层膜：

[0179] ● 15μm厚的层，含有60重量%的PVDF-1、15重量%的R960TiO_2和25重量%的ALTUGLAS® BS 580PMMA；和

[0180] ● 10μm厚的层，含有100%的PVDF-2并且具有2000mm的宽度。

[0181] 将其上预先沉积了聚氨酯类粘合剂的聚酯(PET)基材置于120℃的烘箱中5分钟，所述聚氨酯类粘合剂通过将100份的TONE® 201与0.5份的1% DBTL(二月桂酸二丁基锡)在二甲苯中的溶液、60份的丙二醇甲醚乙酸酯、0.6份的10wt% FC-430(含氟表面活性剂)和74份的DESMODUR N-100反应获得。然后，将该双层膜在150℃下层压在所述聚酯基材上(因此得到PET/PU粘合剂/含PVDF-1的层/含PVDF-2的层的结构)。

[0182] 所获得的粘合强度大于60N/cm。置于95℃的烘箱中8小时后，保持了粘合，并且可容易地折叠所述结构而并不因此在该氟化膜中产生裂缝。

[0183] 实施例3(根据本发明，第一种形式)

[0184] [83%柔性PVDF+15% Sb_2O_3+2% PEG]$_{层A}$/PET/PU粘合剂

[0185] 使用膜挤出机，在245℃的温度下将由83重量%的PVDF-3、15重量%的Sb_2O_3和2重量%的1500g/mol分子量的PEG(得自Clariant)组成的单层膜挤出成厚度为15μm且宽度为2000mm的膜形式。

[0186] 将其上预先沉积了聚氨酯类粘合剂的聚酯(PET)基材置于120℃的烘箱中5分钟，所述聚氨酯类粘合剂通过将100份的TONE® 201与0.5份的1% DBTL(二月桂酸二丁基锡)在二甲苯中的溶液、60份的丙二醇甲醚乙酸酯、0.6份的10% FC-430(含氟表面活性剂)和74份的DESMODUR N-100反应获得。

[0187] 然后，将所述单层膜在130℃下层压在所述聚酯基材上(因此得到PET/PU粘合剂/单层膜结构)。所获得的粘合强度大于40N/cm。置于95℃的烘箱中8小时后，保持了粘合，并且可容易地折叠所述结构而并不因此在该氟化膜中产生裂缝。该膜还呈现出优异的耐火性。

[0188] 实施例4(根据本发明，第一种形式)

[0189] 该实施例阐述了使用吹塑膜共挤出技术制备基于PVDF的单层膜。用KIEFEL吹塑膜挤出机在245℃的温度下制造由下列层组成的双层结构：

[0190] ● 15μm厚的层，含有83重量%的PVDF-3、15重量%的Sb_2O_3和2重量%的1500g/mol分子量的PEG(得自Clariant)；和

[0191] ● 50μm厚的LACQTENE 1003FE23聚乙烯(售自Total Petrochemicals，根据ISO1133，MFI = 0.3g/10min并且根据ISO1183，密度= 0.923)层。

[0192] 两层之间未产生粘合。PE层为先前描述为“衬里”的层L1。

[0193] 将其上预先沉积了聚氨酯类粘合剂的聚酯(PET)基材置于120℃的烘箱中5分钟，所述聚氨酯类粘合剂通过将100份的TONE® 201与0.5份的1% DBTL(二月桂酸二丁基锡)在二甲苯中的溶液、60份的丙二醇甲醚乙酸酯、0.6份的10% FC-430(含氟表面活性剂)和74份的DESMODUR N-100反应获得。

[0194] 然后，将该双层膜在130℃下层压在所述聚酯基材上，与PU粘合剂接触的层为含有PVDF-3的层。由此，在层压阶段期间和层压阶段之后，获得PET/PU粘合剂/含PVDF-3的单层膜的复合体，其受到PE层的保护，所述PE层可在使用该复合体之前容易地除去。

[0195] PET 和基于所述 PVDF 的膜之间获得的粘合强度大于 40N/cm。置于 95℃的烘箱中 8 小时后，保持了粘合，并且可容易地折叠所述结构而并不因此在该氟化膜中产生裂缝。该膜还呈现出优异的耐火性。

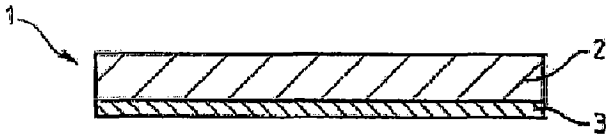


图 1

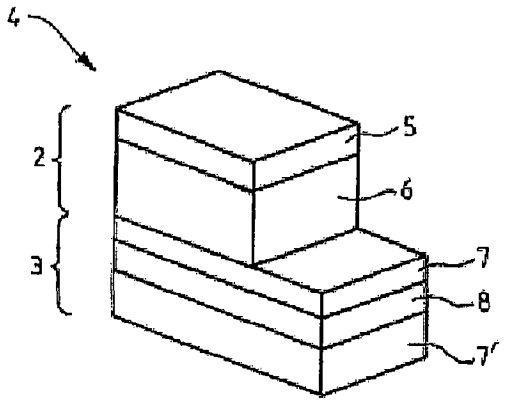


图 2

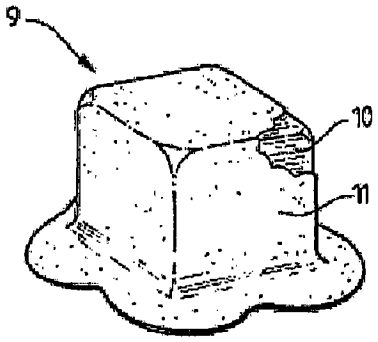


图 3