



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월20일

(11) 등록번호 10-1809889

(24) 등록일자 2017년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B32B 7/12* (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)  
*B32B 27/30* (2006.01) *B32B 27/32* (2006.01)  
*H01L 31/049* (2014.01)  
(21) 출원번호 10-2012-7008419  
(22) 출원일자(국제) 2010년08월31일  
심사청구일자 2015년08월17일  
(85) 번역문제출일자 2012년03월30일  
(65) 공개번호 10-2012-0051084  
(43) 공개일자 2012년05월21일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2010/047212  
(87) 국제공개번호 WO 2011/028672  
국제공개일자 2011년03월10일  
(30) 우선권주장  
61/238,808 2009년09월01일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02008157159 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨  
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040  
(72) 발명자  
추 리-룡  
미국 미시건주 48640 미들랜드 에머슨 코트 6026  
천 쉬밍  
미국 텍사스주 77584 펄랜드 썸머윈드 코트 3306  
(74) 대리인  
장훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 이지혜

(54) 발명의 명칭 **강성 광전지 모듈을 위한 배면시트**

**(57) 요약**

본 발명에 따른 배면시트는 i) 폴리올레핀 수지를 포함하는 내부 층; ii) 폴리프로필렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드, 또는 폴리프로필렌 수지/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함하는 코어 층; iii) 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함하는 외부 층; iv) 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이의 제1 결합 층; 및 v) 상기 코어 층과 상기 내부 층 사이의 임의의 제2 결합 층을 포함하는 공압출된 다층 시트를 포함한다.

**대 표 도** - 도2a

MAH-g-PVDF 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 블렌드
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드
EMA 또는 기타 결합 층
폴리올레핀

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- i) 폴리올레핀 수지를 포함하는 내부 층;
  - ii) 폴리프로필렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드, 또는 폴리프로필렌 수지/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함하는 코어 층;
  - iii) 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함하는 외부 층;
  - iv) 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이의 제1 결합 층(tie layer); 및
  - v) 상기 코어 층과 상기 내부 층 사이의 임의의(optional) 제2 결합 층
- 을 포함하는 공압출된 다층 시트를 포함하는, 배면시트(backsheet).

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 내부 층이 1mil 내지 5mil의 두께를 갖고, 상기 코어 층이 1mil 내지 15mil의 두께를 갖고, 상기 제1 결합 층 및/또는 상기 임의의 제2 결합 층 각각이 0.05mil 내지 2mil의 두께를 갖고, 상기 제1 결합 층 및, 존재하는 경우, 상기 제2 결합 층이, 에틸렌 메타크릴레이트 수지(EMA), 에틸렌 글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-GMA), 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-MA-GMA) 중의 적어도 하나를 포함하는 에틸렌 공중합체이거나, 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 아민을 포함하는 관능기를 갖는 폴리올레핀인, 배면시트.

#### 청구항 3

광전지; 및

- i) 폴리올레핀 수지를 포함하는 내부 층;
  - ii) 폴리프로필렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드, 또는 폴리프로필렌 수지/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함하는 코어 층;
  - iii) 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함하는 외부 층;
  - iv) 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이의 제1 결합 층; 및
  - v) 상기 코어 층과 상기 내부 층 사이의 임의의(optional) 제2 결합 층
- 을 포함하는 공압출된 다층 시트를 포함하는 배면시트를 포함하는, 강성 광전지 패널.

#### 청구항 4

공압출된 다층 시트를 포함하는 배면시트로서,

상기 다층 시트는

(1) PVDF와 MAH-g-PVDF의 블렌드; (2) MAH-g-PVDF; 또는 (3) PVDF 층 및 MAH-g-PVDF 층을 포함하는 2층 구조물을 포함하는 제1 층;

(1) 폴리프로필렌 수지; (2) 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드; 또는 (3) 폴리프로필렌 수지 층 및 MAH-g-PP 층을 포함하는 2층 구조물을 포함하는 제2 층; 및

상기 제1 층과 상기 제2 층에 접촉하면서 상기 제1 층과 상기 제2 층 사이에 위치하며, 에틸렌 메타크릴레이트 수지(EMA), 에틸렌 글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-GMA), 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트

이트 수지(E-MA-GMA), 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 아민을 포함하는 관능기를 갖는 폴리올레핀 중의 하나 이상을 포함하는 제1 결합 층을 포함하고[여기서, (1) 상기 제1 층이 2층 구조물을 포함하는 경우, 상기 MAH-g-PVDF 층이 상기 제1 결합 층과 접촉하고, (2) 상기 제2 층이 2층 구조물을 포함하는 경우, 상기 MAH-g-PP 층이 상기 제1 결합 층과 접촉한다];

임의로,

(a) 제2 결합 층을 갖는, 폴리올레핀 수지를 포함하는 제3 층(여기서, 상기 제2 결합 층은 상기 제3 층과 상기 제2 층에 접촉하면서 상기 제3 층과 상기 제2 층 사이에 위치하며, 에틸렌 메타크릴레이트 수지(EMA), 에틸렌 글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-GMA), 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-MA-GMA) 중의 적어도 하나를 포함하는 에틸렌 공중합체이거나 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 아민을 포함하는 관능기를 갖는 폴리올레핀이다), 또는

(b) 상기 제2 층에 인접하거나 또는 제3 결합 층에 의해 상기 제2 층에 부착된, 실란-관능화 수지를 포함하는 봉지재 필름을 포함하는,

공압출된 다층 시트를 포함하는 배면시트.

## 청구항 5

i) 폴리올레핀 수지를 포함하는 내부 층;

ii) 폴리프로필렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드, 또는 폴리프로필렌 수지/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함하는 코어 층;

iii) 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함하는 외부 층;

iv) 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이의 제1 결합 층; 및

v) 상기 코어 층과 상기 내부 층 사이의 임의의(optional) 제2 결합 층을 갖는 다층 필름을 공압출시키는 것을 포함하는, 배면시트의 제조 방법.

## 청구항 6

삭제

## 청구항 7

삭제

## 청구항 8

삭제

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

삭제

## 청구항 11

삭제

## 청구항 12

삭제

## 청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 관련 출원의 상호참조

[0002] 본 출원은, 전문이 본 명세서에 참고로 인용된 2009년 9월 1일자로 출원된 미국 가특허출원 제61/238,808호를 우선권으로 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 전자 장치 모듈에 관한 것이다. 하나의 측면에서, 본 발명은 전자 장치(예를 들어 태양광 전지) 및 보호성 중합체 재료를 포함하는 전자 장치 모듈에 관한 것이며, 또 다른 측면에서, 본 발명은, 상기 보호성 중합체 재료가 플루오로-중합체 및 폴리올레핀을 포함하는 다층 중합체 시트인 전자 장치 모듈에 관한 것이다. 여전히 또 다른 측면에서, 본 발명은 전자 장치 모듈을 제조하는 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0005] 중합체 재료는 태양광 전지(solar cell)(광전지(photovoltaic cell)로도 공지됨)(또는 PV 전지), 액정 패널, 전자발광 디바이스 및 플라스마 디스플레이 유닛을 포함하지만 이것으로 한정되지 않는, 하나 이상의 전자 장치들을 포함하는 모듈의 제조에 주로 사용된다. 상기 모듈은 2개의 기판 사이에 종종 위치하는 하나 이상의 기판, 예를 들어 하나 이상의 유리 커버 시트들과 결합된 전자 장치를 종종 포함하는데, 상기 기판들 중의 1개 또는 2개는 유리, 금속, 플라스틱, 고무 또는 또 다른 재료를 포함한다. 중합체 재료는 통상적으로 상기 모듈을 위한 봉지재(encapsulant) 또는 실링재(sealant)로서 사용되거나, 또는 상기 모듈의 디자인에 따라, 상기 모듈의 스킨 층 성분, 예를 들어 태양광 전지 모듈의 백스킨(backskin)으로서 사용된다. 이러한 목적을 위한 통상적인 중합체 재료에는 실리콘 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐 부티랄 수지, 셀룰로스 아세테이트, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA) 또는 이오노머(ionomer)가 포함된다.

[0006] 다층 중합체 시트는 종종 태양광 전지(광전지) 모듈을 위한 배면시트(backsheet)(또는 백스킨)로서 사용된다. 상기 시트는 하나의 면에 접착제 코팅을 갖는 폴리비닐 플루오라이드(PVF) 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 필름을 포함하는 제1 중합체 층; 상기 제1 중합체 층의 상기 접착제 코팅 상에 압출된 임의로 착색된 제2 중합체 층; 및 최적으로, 수분 차단 및 유전 절연성을 제공하는 제3 중합체 층을 포함할 수 있다. 상기 시트는 봉지재에 대한 양호한 접착 강도, 기계 강도, 전기 절연성, 및 모듈 중의 태양광 전지 및 금속 성분을 환경적 요소들로부터 보호하기 위한 수분 차폐성을 갖는 것이 필요하다. 또한, 상기 배면시트는, 상기 장치의 배면 접

측부로부터 접지된 금속 프레임으로의 전도 경로를 방지하기 위해, 전기 절연성이어야 한다. 상기 배면시트 재료는 또한 수분 침입을 방지해야만 하는데, 그 이유는, 수분 침입이 IEEE 1262 품질 시험을 통과하지 못하게 하는, 장치에 대한 일반적으로 알려진 불합격 유형이기 때문이다. IEEE 1262는 주로 "고온 고습 시험(damp heat test)"으로 언급되며, 상기 시험의 한 부분에서 PV 장치는 상기 명세에 따라 1000시간 동안 85℃ 및 85% 상대 습도(RH)에서 시험된다. 따라서, 양호한 중합체 배면시트 재료는 봉지재와의 양호한 접착성, 양호한 전기 절연성, 기계 강도, 및 모듈 중의 태양광 전지 및 금속 성분을 환경적 요소들로부터 보호하기 위한 수분 차폐성을 갖는 것이 요구된다.

[0007] 현재의 배면시트는 이를 제조하는데 1개를 초과하는 가공 단계를 필요로 한다. 종종, 개별적인 필름 층들이 각각 별도로 제조되고 이어서 종종 중간 접착 층들과 함께 적층된다. 예를 들어, 미국 특허 제6,521,825 B2호는 3개 층이 적층된 필름을 포함하는 태양광 전지 모듈에 대해 기술하고 있다. 상기 층들 중 2개는 내열성 및 내후성인 반면 코어 층은 내습성이다.

[0008] 현재, TEDLAR®/PET/TEDLAR®, TEDLAR®/PET/EVA 및 TEDLAR®/알루미늄 호일/ TEDLAR®와 같은 여러 개의 다층 필름이 PV 모듈에 대한 배면시트로서 사용된다. TEDLAR®은 폴리비닐 플루오라이드에 대한 듀폰트(DuPont)의 등록된 상표명이고, PET는 폴리에틸렌 테레프탈레이트이고, EVA는 에틸렌 비닐 아세테이트이다. 이들 다층 재료는 적절한 기계 강도 및 UV 안정성을 제공하지만, 태양광 전지의 장시간 내구성을 위한 수분 차단성이 충분하지 못하다. 알루미늄 호일은 수분 차단성을 제공하는 중심층으로서 사용되고 있지만, 산업적으로, 배면시트의 내부로의 전도층의 삽입은 상기 배면시트의 장기간 유전성과 충돌할 수 있다는 염려를 갖는다.

[0009] 비닐 아세테이트 단량체로부터 유도된 단위를 높은 함량(28 내지 35중량%)으로 갖는 EVA 공중합체는 광전지(PV) 모듈에 사용되는 봉지재 필름을 제조하는데 주로 사용된다. 예를 들어, 제WO 95/22844호, 제WO 99/04971호, 제WO 99/05206호 및 제WO 2004/055908호를 참조할 수 있다. EVA 수지는 통상적으로 자외광(UV) 첨가제로 안정화되고, 이들은 통상적으로, 약 80 내지 90℃의 온도에 대한 내열성 및 내크리프성(creep resistance)을 향상시키기 위해, 태양광 전지 적층 공정 과정에서 과산화물을 사용하여 가교결합된다. 그러나, EVA 수지는, 여러 이유들로 인해, 이상적인 PV 전지 봉지(encapsulating) 필름 재료가 아니다. 예를 들어, EVA 필름은, UV 광의 영향 하에서는 EVA 수지가 화학적으로 분해되기 때문에 강한 햇빛에서 점차 질어진다. 이러한 변색은, 상기 환경에 노출된 지 거의 4년이 지나면 태양광 모듈의 전력 입력(power input)에서 30%를 초과하는 손실을 초래할 수 있다. EVA 수지는 또한 수분을 흡수하며 분해되기 쉽다.

[0010] 박막 광전지 기술, 예를 들어 CuInGaSe<sub>2</sub>(CIGS) 다결정질 박막 광전지에서의 최근의 개발에서는 PV 모듈 배면시트로부터의 더욱 양호한 수분 차단성을 또한 요구한다. CIGS PV 모듈에 사용된 EVA 층을 갖는 배면시트는 "고온 고습 시험"[상기 명세에 따라 1000시간 동안 85℃ 및 85% 상대 습도(RH)]을 통과해야 하는 문제점들을 갖는다. 따라서, 봉지재에 대한 양호한 접착성, 양호한 전기 절연성, 기계 강도 및 수분 차폐성을 갖는 배면시트 재료가 PV 산업에서 필요하다.

## 발명의 내용

[0011] 하나의 양태에서, 본 발명은 i) 폴리올레핀 수지를 포함하는 내부 층; ii) 폴리프로필렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드, 또는 폴리프로필렌 수지/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함하는 코어 층; iii) 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함하는 외부 층; iv) 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이의 제1 결합 층(tie layer); 및 v) 상기 코어 층과 상기 내부 층 사이의 임의의 제2 결합 층을 포함하는 공압출된 다층 시트를 포함하는, 배면시트에 관한 것이다.

[0012] 또 다른 양태에서, 본 발명은 i) 폴리올레핀 수지를 포함하는 내부 층; ii) 폴리프로필렌 수지, 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드, 또는 폴리프로필렌 수지/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함하는 코어 층; iii) 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함하는 외부 층; iv) 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이의 제1 결합 층; 및 v) 상기 코어 층과 상기 내부 층 사이의 임의의 제2 결합 층을 포함하는 공압출된 다층 시트를 포함하는 배면시트, 및 광전지를 포함하는, 강성 광전지 패널에 관한 것이다.

[0013] 여전히 또 다른 양태에서, 본 발명은 공압출된 다층 시트를 포함하는 배면시트에 관한 것으로, 상기 다층 시트는 (1) PVDF와 MAH-g-PVDF의 블렌드; (2) MAH-g-PVDF; 또는 (3) PVDF 층 및 MAH-g-PVDF 층을 포함하는 2층 구

조물을 포함하는 제1 층; (1) 폴리프로필렌 수지; (2) 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드; 또는 (3) 폴리프로필렌 수지 층 및 MAH-g-PP 층을 포함하는 2층 구조물을 포함하는 제2 층; 및 상기 제1 층과 상기 제2 층에 접촉하면서 상기 제1 층과 상기 제2 층 사이에 위치하며, 에틸렌 메타크릴레이트 수지(EMA), 에틸렌 글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-GMA), 또는 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 수지(E-MA-GMA), 또는 글리시딜 메타크릴레이트와 아민을 포함하는 관능기를 갖는 폴리올레핀 중의 하나 이상을 포함하는 제1 결합 층을 포함하고, 여기서, (1) 상기 제1 층이 2층 구조물을 포함하는 경우, 상기 MAH-g-PVDF 층이 상기 제1 결합 층과 접촉하고, (2) 상기 제2 층이 2층 구조물을 포함하는 경우, 상기 MAH-g-PP 층이 상기 제1 결합 층과 접촉하는, 공압출된 다층 시트를 포함하는 배면시트에 관한 것이다.

[0014] 본 발명은 배면시트의 제조 방법 및 상기 배면시트로부터 제조된 제품의 제조 방법을 포함한다.

### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 각각 본 발명의 배면시트의 양태의 3층 시험 단편의 개략도이다.

도 2a, 도 2b 및 도 2c는 각각 도 1에 도시된 단편들로부터 제조된 배면시트의 개략도이다.

도 3a, 도 3b 및 도 3c는 각각 도 2에 도시된 배면시트들의 또 다른 양태를 도시한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 정의:

[0017] 본 기재사항에서 수치 범위는, 하나의 단위의 증가에서 상한치와 하한치로부터 및 이들 값들을 포함하는 모든 값들을 포함하는데, 단 임의의 더 낮은 값과 임의의 더 높은 값 사이에 적어도 2개 단위의 차이가 있다. 예시로서, 분자량, 점도, 용융 지수 등과 같은 조성 특성, 물리적 특성 또는 다른 특성들이 100 내지 1,000의 값을 갖는다면, 이것은 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별적인 값과 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 하위 범위가 명백히 열거되는 의도를 갖는다. 1 미만인 값을 포함하거나 또는 1 보다 큰 분수값(1.1, 1.5 등)을 포함하는 범위에서, 하나의 단위는 적절하게는 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한자리 숫자(예, 1 내지 5)를 포함하는 범위에서, 하나의 단위는 통상적으로 0.1인 것으로 간주된다. 이들은 단지 특별하게 의도되는 예들이며, 열거된 가장 낮은 값과 가장 높은 값 사이의 수치 값의 모든 가능한 조합들이 본 기재사항에서 분명하게 언급되는 것으로 간주되어야 한다. 이러한 개시 내에서는, 그 중에서도 용융 지수, 분자량 분포(Mw/Mn), 결정질 백분율, 공단량체 백분율 및 공단량체 중의 탄소 원자의 수가 수치 범위로 제공된다.

[0018] "조성물" 및 유사 용어들은 2개 이상의 재료의 혼합물을 의미한다. 조성물에는 사전-반응, 반응 및 사후-반응 혼합물들이 포함되고, 이 중 후자는 반응 생성물 및 부산물 뿐만 아니라, 존재하는 경우, 사전-반응 또는 반응 혼합물의 하나 이상의 성분들로부터 형성된 반응 혼합물 및 분해 생성물의 비반응 성분을 포함할 것이다.

[0019] "블렌드", "중합체 블렌드" 및 유사 용어들은 2개 이상의 중합체의 조성물을 의미한다. 이러한 블렌드는 혼합될 수 있거나 또는 혼화성이 아닐 수 있다. 이러한 블렌드는 상이 분리될 수도 있거나 또는 분리되지 않을 수 있다. 이러한 블렌드는, 투과 전자 분광학, 광 산란, x-선 산란 및 당업계에 공지된 임의의 다른 방법으로부터 결정되는 바와 같이, 하나 이상의 도메인 구성물들을 함유할 수 있거나 또는 함유하지 않을 수 있다. 블렌드는 적층물이 아니지만, 적층물의 하나 이상의 층들은 블렌드를 포함할 수 있다.

[0020] "중합체"는, 동일 유형이던지 또는 상이한 유형이던지 간에, 단량체들을 중합시킴으로써 제조된 중합체 화합물을 의미한다. 따라서, 일반적인 용어 "중합체"에는, 단지 하나의 유형의 단량체로부터 제조되는 중합체를 의미하는데 일반적으로 사용되는 용어인 단독중합체 및 하기에서 정의되는 바와 같은 용어인 인터폴리머를 포괄한다.

[0021] "인터폴리머"는 2개 이상의 상이한 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 일반적인 용어에는 2개의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체 및 2개 이상의 상이한 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들어 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 나타내는데 일반적으로 사용되는 공중합체를 포함한다.

[0022] "올레핀계 중합체", "폴리올레핀", "PO" 및 유사 용어들은 중합된 올레핀 단량체, 예를 들어 에틸렌 또는 프로필렌으로부터 유도된 단위를 50몰% 초과(중합성 단량체의 총량 기준)로 포함하는 중합체를 의미한다. 대표적인 폴리올레핀에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리이소프렌 및 이들의 여러 인터폴리머가 포함된다. 본 기술의 문맥에서, "올레핀계 중합체" 및 유사 용어들에서는 올레핀 다중블록(multi-block) 인터폴리머를 본



명히 제외한다.

- [0023] "올레핀 다중블록 인터폴리머", "다중블록 인터폴리머", "다중블록 공중합체", "분절 공중합체(segmented copolymer)" 및 유사 용어들은 바람직하게는 선형 방식으로 결합된 2개 이상의 화학적으로 구별되는 영역 또는 분절("블록"으로서 언급됨)을 포함하는 중합체, 즉 펜던트(pendent) 또는 그래프트된 방식보다는 중합된 에틸렌계 관능기에 대해 말단-말단 방식으로 결합된 화학적으로 구별되는 단위를 포함하는 중합체를 나타낸다. 바람직한 양태에서, 상기 블록은 결합된 공단량체의 양 또는 유형, 밀도, 결정의 양, 상기 조성물의 중합체에 의한 결정질 크기, tacticity(이소택틱 또는 신디오택틱)의 유형 또는 정도, 위치 규칙성(regio-regularity) 또는 위치 불규칙성(regio-irregularity), 분지의 양(장쇄 분지 또는 하이퍼-분지 포함), 균질성 또는 임의의 다른 화학적 또는 물리적 특성 면에서 상이하다. 순차적 단량체 첨가, 유동성 촉매 또는 음이온성 중합 기법에 의해 제조된 공중합체를 포함하는, 종래 기술의 블록 공중합체와 비교하여, 본 발명의 실시예에 사용된 다중블록 공중합체는, 바람직한 양태에서는 제조에 사용된 다수의 촉매와 함께 셔틀링제(shuttling agent)의 효과 때문에 두 중합체의 다분산도(PDI 또는 Mw/Mn 또는 MWD), 블록 길이 분포 및/또는 블록 수 분포에서의 특징적인 분포를 특징으로 한다. 더욱 구체적으로, 상기 중합체는 연속 공정으로 제조될 때, 바람직하게는 PDI가 1.7 내지 3.5, 바람직하게는 1.8 내지 3, 더욱 바람직하게는 1.8 내지 2.5, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.2이다. 상기 중합체는, 배치식 또는 반배치식 공정으로 제조될 때, 바람직하게는 PDI가 1.0 내지 3.5, 바람직하게는 1.3 내지 3, 더욱 바람직하게는 1.4 내지 2.5, 가장 바람직하게는 1.4 내지 2이다. 본 기재사항의 문맥에서, "올레핀 다중블록 인터폴리머" 및 유사 용어들에서는 분명히 올레핀계 중합체를 제외한다. 대표적인 올레핀 다중블록 인터폴리머에는 더 다우 케미컬 캄파니(The Dow Chemical Company)에 의해 INFUSE™의 상표명으로 제조되고 시판되는 올레핀 다중블록 인터폴리머가 포함된다.
- [0024] "에틸렌 다중블록 공중합체" 및 유사 용어들은 에틸렌 및 하나 이상의 공중합성 공단량체로부터 유도된 단위들을 포함하는 다중블록 공중합체를 의미하는데, 이때 에틸렌-유도된 단위는 중합체 중의 하나 이상의 블록 또는 분절에서 복수의 중합된 단량체 단위를 바람직하게는 블록 중의 90몰% 이상, 더욱 바람직하게는 95몰% 이상, 가장 바람직하게는 98몰% 이상으로 포함한다. 전체 중합체 중량을 기준으로, 본 발명의 실시예에 사용된 에틸렌 다중블록 공중합체는 에틸렌 함량을 바람직하게는 25 내지 97%, 더욱 바람직하게는 40 내지 96%, 더욱 더 바람직하게는 55 내지 95%, 가장 바람직하게는 65 내지 85%로 갖는다.
- [0025] "에틸렌계 중합체" 및 유사 용어들은 50몰% 초과 중합된 에틸렌 단량체(중합성 단량체의 총량 기준)를 포함하는 올레핀계 중합체를 의미한다. 본 기재사항의 문맥에서 사용되는 바와 같이, 에틸렌계 중합체 및 유사 용어들에서는 에틸렌 다중블록 인터폴리머를 분명하게 제외한다.
- [0026] "에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머" 및 유사 용어들은 50몰% 초과 중합된 에틸렌 단량체(중합성 단량체의 총량 기준) 및 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 올레핀계 인터폴리머를 의미한다. 본 기재사항의 문맥에서 사용되는 바와 같이, 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 및 유사 용어들에서는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 다중블록 인터폴리머를 분명하게 제외한다.
- [0027] "랜덤 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머" 및 유사 용어들은 중합체와 관련하여 당업계에서의 사용과 일치되게 본 기재사항에서 사용되며, 이것은 공단량체(들)가 중합체 내에 따라 랜덤하게 분포된 에틸렌계 인터폴리머를 의미한다. 본 기재사항의 문맥에서 사용되는 바와 같이, 랜덤 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 및 유사 용어들에서는 에틸렌/ $\alpha$ -올레핀 다중블록 인터폴리머를 분명히 제외한다.
- [0028] "프로필렌계 중합체" 및 유사 용어들은 50몰% 초과 중합된 프로필렌 단량체(중합성 단량체의 총량 기준)를 포함하는 올레핀계 중합체를 의미한다. 본 기재사항의 문맥에서 사용되는 바와 같이, 프로필렌계 중합체 및 유사 용어들에서는 프로필렌 다중블록 인터폴리머를 분명히 제외한다.
- [0029] "프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머" 및 유사 용어들은 50몰% 초과 중합된 프로필렌 단량체(중합성 단량체의 총량 기준) 및 하나 이상의  $\alpha$ -올레핀을 포함하는 인터폴리머를 의미한다. 본 기재사항의 문맥에서 사용되는 바와 같이, 프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 인터폴리머 및 유사 용어들에서는 프로필렌/ $\alpha$ -올레핀 다중블록 인터폴리머를 분명히 제외한다.
- [0030] 용어 "프로필렌/에틸렌 인터폴리머" 및 유사 용어들은 50몰% 초과 중합된 프로필렌 단량체(중합성 단량체의 총량 기준)를 포함하며, 나머지로 적어도 약간, 예를 들어 통상적으로 1몰% 이상의 중합된 에틸렌 단량체를 포함하는 인터폴리머를 의미한다. 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 상기 용어는 프로필렌/에틸렌 다중블록 인터폴리머를 의미하지 않는다.

- [0031] "적층물(laminate)", "적층(lamination)" 및 유사 용어들은 서로 긴밀하게 접촉된 2개 이상의 층, 예를 들어 필름층을 의미한다. 적층물에는 코팅을 갖는 성형된 제품이 포함된다. 적층물의 하나 이상의 층들이 블렌드를 포함할 수 있다고 할지라도, 적층물은 블렌드가 아니다.
- [0032] 본 발명의 배면시트는 단일 단계의 공압출 공정으로 제조된다. 배면시트는 적어도 3개의 주요 층들을, 이들 주요 층 사이에 존재하는 결합 층과 함께 포함한다. 제1 주요 층 또는 내부 층은, 배면시트와 전자 장치 사이에 양호한 접착성을 제공해야 한다. 제1 층은 통상적으로, 봉지재 층에 사용된 재료 및 폴리프로필렌 사이에, 양호한 접착성을 제공하는 폴리올레핀을 포함한다. 적합한 폴리올레핀에는 에틸렌 단독중합체 또는 에틸렌의 공중합체, 특히 비균질 분지화된 선형 에틸렌계 인터폴리머 및 에틸렌 마이크로블록(microblock) 공중합체가 포함된다.
- [0033] 비균질 분지화된 선형 에틸렌계 인터폴리머는, 공단량체 분지 분포 면에서, 균질 분지화된 선형 에틸렌계 인터폴리머와 기본적으로 다르다. 예를 들어, 비균질 분지화된 인터폴리머는, 중합체 분자가 동일한 에틸렌 대 공단량체 비를 갖지 않는 분지 분포를 갖는다. 비균질 분지화된 에틸렌계 인터폴리머는 통상적으로 지글러/나타 촉매 시스템을 사용하여 제조된다. 이들 선형 인터폴리머에는 장쇄 분지(또는 측정 가능한 양의 장쇄 분지)가 부족하다.
- [0034] 비균질 분지화된 에틸렌계 인터폴리머에는 선형 중밀도 폴리에틸렌(LMDPE), 선형 저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 초저밀도 폴리에틸렌(VLDPE) 및 극저밀도 폴리에틸렌(ULDPE)이 포함되지만 이것으로 한정되지 않는다. 시판 중인 중합체에는 DOWLEX™ 중합체, ATTANE™ 중합체 및 FLEXOMER™ 중합체(이들 모두 더 다우 케미컬 캠페니 제품) 및 ESCORENE™ 및 EXCEED™ 중합체(둘 다 엑손 모빌(Exxon Mobil) 제품)가 포함된다.
- [0035] 내부 층은 또한 말레산 무수물 함유 공중합체 또는 말레산 무수물 개질된 폴리올레핀을 포함하는데, 이들은 글리시딜 메타크릴레이트(GMA), 아민 등과 같은 관능기를 갖는 결합 층 중합체와 강한 화학적 결합을 형성할 수 있다. 시판 중인 중합체에는 BYNEL™ 중합체(듀폰 제품), 즉 말레산 무수물 개질된 에틸렌 비닐 아세테이트 중합체가 포함된다.
- [0036] 내부 층은 또한 색 안료, 통상적으로 백색 안료를 포함한다. 적합한 안료는 AMPACET™ 11560 백색 안료이며, 내부 층의 중량을 기준으로 약 8%의 양으로 첨가될 수 있다. 기타 임의의 성분으로 UV 안정제 및 산화방지제, 예를 들어 0.6중량% CYASORB™ UV 3853 PP5, 0.3중량% CYASORB™ THT 2001, 0.2중량% UVINAL™ 5050H, 0.1중량% TINUVIN™ 770 및 0.025중량% IRGANOX™ 1010을 포함하는데, 여기서, 모든 백분율은 폴리올레핀 수지의 중량을 기준으로 한다. 내부 층은 통상적으로 약 1mil 내지 약 5mil의 두께를 갖는다.
- [0037] 제2 주요 층, 즉 코어 층은 치수 안정성을 제공한다. 제2 층은 통상적으로 폴리프로필렌 수지 또는 폴리프로필렌 수지와 말레산 무수물 그래프트된 폴리프로필렌(MAH-g-PP)과의 블렌드 또는 폴리프로필렌/MAH-g-PP 다층 구조물을 포함한다.
- [0038] 적합한 프로필렌계 중합체는 약 1 내지 약 20중량%의 에틸렌 또는 4 내지 20개의 탄소 원자의  $\alpha$ -올레핀 공단량체를 함유할 수 있는 프로필렌 단독중합체, 프로필렌 인터폴리머뿐만 아니라 폴리프로필렌의 반응기 공중합체(RCPP)를 포함한다. 폴리프로필렌 단독중합체는 이소택틱, 신디오택틱 또는 어택틱 폴리프로필렌일 수 있다. 프로필렌 인터폴리머는 랜덤 또는 블록 공중합체 또는 프로필렌계 삼원공중합체일 수 있다. 또 다른 양태에서, 프로필렌계 중합체는 조핵화(nucleated)될 수 있다. "조핵화된" 및 유사 용어들은 조핵제, 예를 들어 millad® [밀리켄(Milliken)에서 시판될 수 있는 디벤질 소르비톨]의 첨가에 의해 개질된 중합체를 의미한다. 다른 통상의 조핵제가 또한 사용될 수 있다.
- [0039] 프로필렌 중합체는 결정질, 반결정질 또는 비결정질일 수 있다. 결정질 폴리프로필렌 중합체는 통상적으로 프로필렌으로부터 유도된 반복 단위를 90몰% 이상, 바람직하게는 97몰% 이상, 더욱 바람직하게는 99몰% 이상 포함할 수 있다.
- [0040] 프로필렌과 중합시키기 위한 적합한 공단량체에는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-노넨, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센 뿐만 아니라 4-메틸-1-헥센, 4-메틸-1-헵텐, 5-메틸-1-헵텐, 비닐사이클로헥산 및 스티렌이 포함된다. 바람직한 공단량체에는 에틸렌, 1-부텐, 1-헥센 및 1-옥텐이 포함되며, 더욱 바람직하게는 에틸렌이다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 단지 프로필렌계 중합체와 관련하여, 프로필렌/올레핀 인터폴리머에는 특히 프로필렌/에틸렌 인터폴리머가 포함된다.
- [0041] 임의로, 프로필렌계 중합체는 적어도 2개의 이중 결합을 갖는 단량체, 바람직하게는 디엔 또는 트리엔을 포함한



다. 적합한 디엔 및 트리엔 공단량체에는 7-메틸-1,6-옥타디엔; 3,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 5,7-디메틸-1,6-옥타디엔; 3,7,11-트리메틸-1,6,10-옥타트리엔; 6-메틸-1,5-헵타디엔; 1,3-부타디엔; 1,6-헵타디엔; 1,7-옥타디엔; 1,8-노나디엔; 1,9-데카디엔; 1,10-운데카디엔; 노르보르넨; 테트라사이클로데센; 또는 이들의 혼합물; 바람직하게는 부타디엔; 헥사디엔; 및 옥타디엔; 가장 바람직하게는 1,4-헥사디엔; 1,9-데카디엔; 4-메틸-1,4-헥사디엔; 5-메틸-1,4-헥사디엔; 디사이클로펜타디엔; 및 5-에틸리텐-2-노르보르넨(ENB)이 포함된다.

[0042] 추가로 불포화된 공단량체에는 1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 노르보르나디엔 및 디사이클로펜타디엔; 스티렌, 0-, m- 및 p-메틸스티렌, 디비닐벤젠, 비닐비페닐, 비닐나프탈렌을 포함하는 C8-40 비닐 방향족 화합물; 및 클로로스티렌 및 플루오로스티렌과 같은 할로젠-치환된 C8-40 비닐 방향족 화합물이 포함된다.

[0043] 특히 관심을 갖는 프로필렌 공중합체에는 프로필렌/에틸렌, 프로필렌/1-부텐, 프로필렌/1-헥센, 프로필렌/4-메틸-1-펜텐, 프로필렌/1-옥텐, 프로필렌/에틸렌/1-부텐, 프로필렌/에틸렌/ENB, 프로필렌/에틸렌/1-헥센, 프로필렌/에틸렌/1-옥텐, 프로필렌/스티렌 및 프로필렌/에틸렌/스티렌이 포함된다.

[0044] 적합한 폴리프로필렌은 예를 들어 단일 자리 촉매(메탈로센 또는 기하 구속형 촉매) 또는 지글러 나타 촉매를 사용하는 당업계 내의 수단에 의해 형성된다. 프로필렌 및 임의의 공단량체, 예를 들어 에틸렌 또는 알파-올레핀 단량체는 예를 들어 문헌[참조: Galli, et al., Angew. Macromol. Chem., Vol. 120, 73 (1984); E.P. Moore, et al. in Polypropylene Handbook, Hanser Publishers, New York, 1996, particularly pages 11-98]에 기술된 바와 같이 당업계 내의 조건하에 중합된다.

[0045] 본 발명의 조성물에 사용될 수 있는 예시적이지만 비제한적인 폴리프로필렌 중합체는 다음과 같다: 밀도 0.90g/cc 및 MFR 2g/10min의 정화된(clarified) 폴리프로필렌 공중합체 수지인 PROFAX™ SR-256M, 밀도 0.90g/cc 및 MFR 1.5g/10min의 내충격성 폴리프로필렌 공중합체 수지인 PROFAX™ 8623 및 광범위한 밀도와 MFR을 갖는, 폴리프로필렌(단독중합체 또는 공중합체)과 하나 이상의 프로필렌-에틸렌 또는 에틸렌 프로필렌 공중합체의 CATALLOY™ 반응기-내 블렌드(모두 미국 메릴랜드 엘크톤 소재의 바젤(Basell)에서 시판); 0.86 내지 0.89g/cc 범위의 밀도 및 2 내지 25g/10min 범위의 MFR을 갖는 프로필렌/에틸렌 공중합체로서 더 다우 케미컬 캄파니에서 시판되는 VERSIFY™ 플라스톰 및 엘라스톰; 및 0.5dg/min(230℃/2.16kg)의 용융 유동 지수 및 164℃의 용점을 가지며, 더 다우 케미컬 캄파니에서 시판되는 INSPIRE™ D114 분지화 내충격성 공중합체. 다른 폴리프로필렌 중합체에는 셸(Shell)의 KF 6100 폴리프로필렌 단독중합체; 솔베이(Solvay)의 KS 4005 폴리프로필렌 공중합체 및 솔베이의 KS 300 폴리프로필렌 삼원공중합체가 포함된다.

[0046] MAH-g-PP 수지의 제조는 당업계에 널리 공지되어 있으며, 이들 수지는 예를 들면 켐투라(Chemtura)로부터 POLYBOND® 수지로 시판되고 있다.

[0047] 코어 층은 또한 색 안료, 통상적으로 백색 안료를 포함할 수 있다. 적합한 안료는 AMPACET 11343 백색 안료이며, 내부 층의 중량을 기준으로 약 8%의 양으로 첨가될 수 있다. 기타 임의의 성분으로 UV 안정제, 예를 들어 0.6중량% CYASORB UV 3853 PP5, 0.3중량% CYASORB THT 2001, 0.2중량% UVINAL 5050H, 0.1중량% TINUVIN 770 및 0.025중량% IRGANOX 1010을 포함하며, 상기에서 모든 백분율은 폴리올레핀 수지의 중량을 기준으로 한다. 코어 층은 통상적으로 약 1mil 내지 약 15mil, 바람직하게는 약 1mil 내지 약 5mil의 두께를 갖는다.

[0048] 제3 층, 또는 외부 층은 내후성, 환경 및 수증기 보호성을 제공한다. 외부 층은 말레산 무수물 그래프트된 폴리비닐리덴 플루오라이드(MAH-g-PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 MAH-g-PVDF와의 블렌드, 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 다층 구조물을 포함할 수 있다.

[0049] 외부 층은 또한 색 안료, 통상적으로 백색 안료를 포함할 수 있다. 적합한 안료는 KynarFlex™ 백색 농축물(크로마틱스(Chromatics) 제품)이며, 내부 층의 중량을 기준으로 약 10%의 양으로 첨가될 수 있다. 다른 임의의 성분으로 UV 안정제 및 산화방지제를 포함한다. 외부 층은 통상적으로 약 1mil 내지 약 5mil의 두께를 갖는다.

[0050] 배면시트는 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이에서 결합 층과 함께 공압출된다. 결합 층은 또한 코어 층과 내부 층(또는, 하나의 양태에서 내부 층이 존재하지 않는 경우에는 봉지재 층) 사이에 존재할 수 있다. 결합 층은 말레산 무수물과 반응할 수 있는, 글리시딜 메타크릴레이트(GMA) 관능기를 갖는 공중합체 또는 삼원공중합체를 포함한다. 결합 층은 또한 글리시딜 메타크릴레이트(GMA), 아민 등을 포함하는 상기 관능기에 의해 개질된 중합체를 포함한다. 공중합체는 에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트(E-GMA) 공중합체를 포함한다. 삼원공중합체는 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트(E-MA-GMA) 삼원공중합체를 포함한다. E-GMA 공중합체 및 E-MA-GMA 삼원공중합체는 또한 시판되는 것을 이용할 수 있다. 적합한 E-GMA 공중합체에는 LOTADER AX8840

에틸렌-글리시딜 메타크릴레이트 공중합체가 포함된다. 적합한 E-MA-GMA 삼원공중합체에는 LOTADER AX8950 에틸렌-메틸 아크릴레이트-글리시딜 메타크릴레이트 삼원공중합체가 포함된다.

- [0051] 결합 층은 또한 UV 안정제 및 산화방지제, 예를 들어 0.6중량% CYASORB UV 3853 PP5, 0.3중량% CYASORB THT 2001, 0.2중량% UVINAL 5050H, 0.1중량% TINUVIN 770 및 0.025중량% IRGANOX 1010을 포함할 수 있으며, 여기서 모든 백분율은 폴리올레핀 수지의 중량을 기준으로 한다. 각각의 결합 층은 통상적으로 약 0.05mil 내지 약 2mil의 두께를 갖는다.
- [0052] 몇몇 양태에서, E-GMA계 결합 층은 말레인 무수물(MAH) 그래프트된 중합체를 포함하는 주요층과 결합하여 사용된다. 이러한 양태에서는 MAH가 E-GMA와 반응하여 강한 화학 결합을 형성하기 때문에, 층들 사이의 결합성을 향상시킨다. MAH 그래프트된 중합체와 비-MAH 그래프트된 중합체의 블렌드가 비용 절감을 위해 사용될 수 있다. 도 1a는 상기 양태의 배면시트의 단면을 도시한 것이다. 도 1b 및 1c는 주요 층들 중의 하나 이상이 다수의 층들로 분할(split)되어, MAH 그래프트된 중합체의 별도의 층이 결합 층과 접촉함으로써 비용이 절감된, 상기 양태의 대안적인 양태를 도시한 것이다.
- [0053] 도 2a, 2b 및 2c는 각각 도 1a, 1b 및 1c에 도시된 단면에 기초한 배면시트의 형성된 구조를 도시한 것이다.
- [0054] 도 3a, 3b 및 3c에 도시된 바와 같이, 내부 층을 생략하고 이것을 봉지재 필름으로 대체시킴으로써, 도 2a, 2b 및 2c에 도시된 배면시트 구조가 몇몇 양태에서 추가로 간단하게 될 수 있다. 봉지재 필름은 EVA 또는 실란 관능화 중합체, 예를 들어 실란 그래프트된 올레핀 엘라스토머 또는 실란 그래프트된 다중블럭 공중합체일 수 있다.
- [0055] 본 발명의 실시예에 유용한 올레핀 다중블럭 인터폴리머에 대해서는 에틸렌 다중블럭 공중합체와 관련하여 기술된 바 있으며, 이들 공중합체는 일반적으로 올레핀 다중블럭 인터폴리머의 예라는 것을 이해해야 한다.
- [0056] 에틸렌 다중블럭 공중합체는 2개의 축매를 사용하여 상이한 양의 공단량체를 결합시킴으로써 제조되고, 이들 공중합체는 95:5 내지 5:95의 블럭 중량비를 갖는다. 엘라스토머성 중합체는, 바람직하게는, 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 20 내지 90%의 에틸렌 함량, 임의로 0.1 내지 10%의 디엔 함량, 및 10 내지 80%의 올레핀 함량을 갖는다. 추가로 바람직하게는, 상기 양태의 다중블럭 엘라스토머성 중합체는, 상기 중합체의 총 중량을 기준으로 60 내지 90%의 에틸렌 함량, 0.1 내지 10%의 디엔 함량, 및 10 내지 40%의 올레핀 함량을 갖는다. 바람직한 중합체는 중량 평균 분자량(Mw)이 10,000 내지 약 2,500,000, 바람직하게는 20,000 내지 500,000, 더욱 바람직하게는 20,000 내지 350,000이고; 다분산도가 3.5 미만, 더욱 바람직하게는 3 미만이고 약 2만큼 낮으며; 무니 점도(ML(1+4) 125℃)가 1 내지 250인, 고분자량 중합체이다. 더욱 바람직하게는, 상기 중합체는 65 내지 75%의 에틸렌 함량, 0 내지 6%의 디엔 함량, 및 20 내지 35%의 올레핀 함량을 갖는다.
- [0057] 본 발명의 실시예에 유용한 에틸렌 다중블럭 공중합체는 밀도가 약 0.90g/cc 미만, 바람직하게는 약 0.89g/cc 미만, 더욱 바람직하게는 약 0.885g/cc 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 0.88g/cc 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 0.875g/cc 미만이다. 에틸렌 다중블럭 공중합체는 통상적으로 밀도가 약 0.85g/cc 초과, 더욱 바람직하게는 약 0.86g/cc 초과이다. 밀도는 ASTM D-792의 절차에 따라 측정된다. 저밀도 에틸렌 다중블럭 공중합체는 일반적으로 비결정질이고, 가요성이며, 양호한 광학 특성, 예를 들어 높은 가시광 및 UV광 투과율 및 낮은 헤이즈(haze)를 가짐을 특징으로 한다.
- [0058] 본 발명의 실시예에 유용한 에틸렌 다중블럭 공중합체는 통상적으로 약 125 미만의 용점을 갖는다. 상기 용점은 제WO 2005/090427호(미국 공개특허공보 제2006/0199930호)에 기술된 시차주사열량법(DSC)에 의해 측정된다. 저용점의 에틸렌 다중블럭 공중합체는 종종 본 발명의 모듈 조립에 유용한 바람직한 가요성 및 열가소성을 나타낸다.
- [0059] 본 발명의 실시예에 사용된 에틸렌 다중블럭 공중합체, 이의 제조 및 용도는 미국 특허 제7,355,089호, 제WO 2005/090427호, 미국 공개특허공보 제2006/0199931호, 미국 공개특허공보 제2006/0199930호, 미국 공개특허공보 제2006/0199914호, 미국 공개특허공보 제2006/0199912호, 미국 공개특허공보 제2006/0199911호, 미국 공개특허공보 제2006/0199910호, 미국 공개특허공보 제2006/0199908호, 미국 공개특허공보 제2006/0199907호, 미국 공개특허공보 제2006/0199906호, 미국 공개특허공보 제2006/0199905호, 미국 공개특허공보 제2006/0199897호, 미국 공개특허공보 제2006/0199896호, 미국 공개특허공보 제2006/0199887호, 미국 공개특허공보 제2006/0199884호, 미국 공개특허공보 제2006/0199872호, 미국 공개특허공보 제2006/0199744호, 미국 공개특허공보 제2006/0199030호, 미국 공개특허공보 제2006/0199006호 및 미국 공개특허공보 제2006/0199983호에 더 상세히 기술되어 있다.

- [0060] 다층 배면시트는 당업계에서 널리 공지된 기술인 공압출에 의해 형성된다. 다층 필름 제조 기술은 문헌[참조: The Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, New York, 1981, Vol. 16, pp. 416-417 and Vol. 18, pp. 191-192; Packaging Foods With Plastics, by Wilmer A. Jenkins and James P. Harrington (1991), pp. 19-27; "Coextrusion Basics" by Thomas I. Butler, Film Extrusion Manual: Process, Materials, Properties pp. 31-80 (published by TAPPI Press (1992)); "Coextrusion For Barrier Packaging," by W.J. Schrenk and C.R. Finch, Society of Plastics Engineers RETEC Proceedings, June 15-17 (1981), pp. 211-229; K.R. Osborn and W.A. Jenkins; Plastic Films, Technology and Packaging Applications (Technomic Publishing Co., Inc. (1992))]에 기술되어 있으며, 이들의 기술 내용은 참고로 본 명세서에 인용된다.
- [0061] 조립 후에, 본 발명의 다층 필름은 당업계에 널리 공지된 방법과 절차를 사용하여 배향(오프라인 또는 연속 작동식)시킬 수 있다. 상기 필름을 배향시키기 위해 2축 배향 공정, 예를 들어 텐터 프레임(tenter frame), "트랩된 버블(trapped bubble)" 및 "더블 버블(double bubble)" 공정이 사용될 수 있다. 적합한 기술은 미국 특허 제3,456,044호(Pahlke); 미국 특허 제4,865,902호(Golike et al.); 미국 특허 제4,352,849호(Mueller); 미국 특허 제4,820,557호(Warren); 미국 특허 제4,927,708호(Herran et al.); 미국 특허 제4,963,419호(Lustig et al.); 및 미국 특허 제4,952,451호(Mueller)에 기술되어 있으며, 이들 각각의 기술 내용은 본 명세서에 참고로 인용된다.
- [0062] 실시예
- [0063] 다층 필름을 공압출시켜 배면시트를 제조한다. 상기 필름은 비중이 0.915(ASTM D792에 의해 측정)이고 용융 지수( $I_2$ )가 3.2g/10min(ASTM D1238, 조건 190°C/2.16kg에 의해 측정)인 ATTANE 4202 ULDPPE의 내부 층을 갖는다. 상기 필름은 폴리프로필렌 코어 층(INSPIRE D118.01 또는 INSPIRE D118.02 폴리프로필렌 수지, 둘 다 더 다우 케미컬 캄파니에서 시판)을 갖는다. 실시예 1은 폴리프로필렌 수지의 외부 층(INSPIRE D118.01 또는 INSPIRE D118.02 폴리프로필렌 수지) 및 UV 안정제 및 산화방지제(0.6중량% CYASORB UV 3853 PP5, 0.3중량% CYASORB THT 2001, 0.2중량% UVINAL 5050H, 0.1중량% TINUVIN 770 및 0.025중량% IRGANOX 1010; 모든 백분율은 폴리프로필렌 수지의 중량 기준)를 갖는다. 실시예 2는 KYNAR 710-PLT PVDF 수지의 외부 층을 갖는다. 실시예 3은 KYNAR 710-PLT PVDF 수지와 PLEXIGLAS HF17-101 고무 개질된 PMMA 수지의 50:50 블렌드의 외부 층을 갖는다. 실시예 4는 PLEXIGLAS HF17-101 고무 개질된 PMMA 수지의 외부 층을 갖는다. 실시예 1 내지 4 모두는 내부 층과 코어 층 및 상기 코어 층과 상기 외부 층 사이에 결합 층을 갖는데, 결합 층은 LOTRYL 24MA005 에틸 메틸 아크릴레이트(EMA) 수지(24% 메틸 아크릴레이트, 0.5g/10min MI)와 LOTRYL 28MA07 EMA 수지[28% 메틸 아크릴레이트, 7g/10min ( $I_2$ )]의 50:50 블렌드이다.
- [0064] 실시예 1 내지 4는 MADICO PHOTO-MARK TPE 기본층(base layer) 상에서 상이한 봉지재 필름들에 적층된다. 비교를 위해, 2개의 시판 제품인 MADICO PHOTO-MARK TPE 및 ISOVOLTA TPT가 또한 동일 방식으로 적층된다. 접착 결과는 표 1에 기재되어 있다. 외부 층이 HDTE인 것을 제외하고는 실시예 1 내지 4에서 동일한 추가의 시험 배면시트들이 또한 적층 시험에서 평가되지만, 결과는 표 1에 기재되어 있지 않다. 적층된 배면시트는 또한 수축, 접착, 층분리(delamination), 컬링(curling)/랩핑, 주름, 봉지재에 대한 접착, 및 전반적인 미관에 대해 평가된다.
- [0065] HDPE 외부 층을 갖는 시험 필름들은, 이들이 140 내지 150°C의 온도에서 견디지 못하고 테플론 커버 시트의 자국이 있다는 점에서, 적층 공정이 양호하게 수행되지 않는다. 고무 개질된 PMMA(PVDF와 블렌드되지 않음)를 갖는 배면시트는 다량의 커얼 및 테플론 커버 시트의 자국 때문에 적층 시험이 수행되지 않는다. PP, PVDF 또는 PVDF/고무 개질된 PMMA 블렌드에 기초한 외부 층을 갖는 필름은 상기 필름이 적층 전과 후에 미관, 컬, 표면 조직, 색상 또는 크기 면에서 눈에 띄는 변화가 없다(눈에 띄는 수축이 없다)는 점에서 적층 공정이 양호하게 수행된다.

표 1

적층 접착 시험

봉지재	배면시트	최대하중 (lb <sub>f</sub> )	한계치들 사이의 평균 하중 (lb <sub>f</sub> )
A	실시예 1	11.1	7.4
A	실시예 2	17.4	13.2
A	실시예 3	18.2	13.8
A	MADICO PHOTO-MARK TPE	59.4	56.2
A	ISOVOLTA TPT	4.6	3.4
B	실시예 1	25.8	22.8
B	실시예 2	16.6	12.6
B	실시예 3	18.0	14.0
B	MADICO PHOTO-MARK TPE	66.4	56.9
B	ISOVOLTA TPT	8.2	7.0
EVA	실시예 1	26.9	23.5
EVA	실시예 2	16.7	14.7
EVA	실시예 3	17.7	14.1
EVA	MADICO PHOTO-MARK TPE	45.0	40.8
EVA	ISOVOLTA TPT	45.9	32.1

[0066]

[0067]

PVDF와 PP 사이의 접착성을 개선시키는 개념은, MAH-그래프트된 중합체의 PVDF 및 PP 층으로의 첨가 및 결합 층으로서의 E-GMA의 사용에 의해, MAH-그래프트된 PVDF와 E-GMA 사이 및 MAH-그래프트된 PP와 E-GMA 사이에 강한 화학 결합이 생성될 것이라는 데 있다. 3개의 다층 필름(3층)(실시예 5, 6 및 7)이 10인치 캐스트 라인 위에 제조되었다. 층의 구조, 가공 조건 및 층간 접착성이 표 2, 표 3 및 표 4에 각각 기재되어 있다.

[0068]

실시예 6에서, MAH-g-PVDF/E-GMA 계면에서 박리(peeling)가 시작되었다. E-GMA가 MAH-g-PVDF로부터 층분리되었으며, 또한 PP로부터 점차적으로 층분리되었다. E-GMA는 변형되고 분열되었다. E-GMA/PP 계면에서 층분리가 전파되었다. 85°C에서, MAH-g-PVDF/E-GMA 계면에서 박리가 시작되었다. 실시예 7에서, MAH-g-PVDF/E-GMA 계면에서 박리가 시작되었다. E-GMA가 MAH-g-PVDF로부터 층분리되었으나, PP로부터는 층분리되지 않았다. E-GMA/PP는 변형되었다. 85°C에서, MAH-g-PVDF/E-GMA 계면에서 박리가 시작되었다. 동일한 메카니즘이 관찰되었다.

표 2

샘플 ID 번호	실시예 5			실시예 6			실시예 7		
층 번호	1	2	3	1	2	3	1	2	3
압출기 번호	B	C	A	B	C	A	B	C	S
층 두께 (mil)	2	0.5	1.5	2	0.5	1.5	2	0.5	1.5
층 (%)	50	12.5	37.5	50	12.5	37.5	50	12.5	37.5
물질 (중량 %)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
D188.01 PP (230°C에서 0.8 MFR)	100			100			70		
Kynar 710 PVDF (230°C /3.8kg에서 20 MFR)			100						
Kynar ADX 120 MAH-g-PVDF (230°C/5kg에서 12.5 MFR)						1100			1100
Lotader AX8840 E-GMA (105°C Tm, 5 MI)		100			100			100	
Polybond 3200 MAH-g-PP (230°C에서 250 MFR)							30		

[0069]

표 3

가공 조건	실시예 5			실시예 6			실시예 7		
압출기 번호	B	C	A	B	C	A	B	C	A
압출기 온도 (°F)	390	310	460	390	310	460	390	310	460
압출기 RPM	31	15	50	31	15	50	31	15	50
피드블럭 온도 (°F)	430			430			430		
다이 온도 (°F)	430			430			430		
캐스트 롤 속도 (ft/min)	15.0			9.9			13.4		
캐스트 롤 온도 (°F)	78			78			78		

[0070]

표 4

샘플	180° 박리 (MD) 평균 하중 (lbf/in)	180° 박리 (MD) 최대 하중 (lbf/in)	MD 실패	비고	85°C 에서 박리 (MD) 평균 하중 (lbf/in)	85°C 에서 박리 (MD) 최대 하중 (lbf/in)	85°C에서 MD 실패
TPE 포토마스크	1.52	2.13	PET와 EVA 사이의 층분리; EVA 분열	PVF/PET /EVA	-	-	
실시예 5	0.02	0.06	PVDF와 E- GMA 사이의 층분리	PP/E- GMA/ PVDF	0.12	0.18	PVDF와 E- GMA 사이의 층분리
실시예 6	2.9	3.5	E-GMA는 층분리되고 변형되고 이어서 분열됨	PP/E- GMA/M AH-g- PVDF	1.5	1.9	E-GMA는 층분리되고 변형되고 이어서 분열됨
실시예 7	>2.4	>2.7	PVDF와 E- GMA 사이의 층분리; PP/E- GMA 변형	PP와 MA H-g-PP 블렌드/E- GMA/M AH-g- PVDF	>1.8	>2.1	PVDF와 E- GMA 사이의 층분리; PP/E- E-GMA 변형

[0071]

[0072]

앞에서의 상세한 설명 및 실시예를 통해 본 발명을 매우 상세하게 기술하였지만, 이러한 세부 내용들은 예시를 위한 것으로, 첨부된 청구범위에서 기술된 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 해석되지 않아야 한다. 상술된 모든 미국 특허, 공개된 특허 출원 및 허용된 특허 출원은 본 명세서에 참고로 인용된다.

도면

도면1a

MAH-g-PVDF 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 블렌드
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드

도면1b

PVDF
MAH-g-PVDF
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드



도면1c

PVDF
MAH-G-PVDF
E-GMA
MAH-g-PP
PP

도면2a

MAH-g-PVDF 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 블렌드
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드
EMA 또는 기타 결합 중
폴리올레핀

도면2b

PVDF
MAH-g-PVDF
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드
EMA 또는 기타 결합 중
폴리올레핀

도면2c

PVDF
MAH-G-PVDF
E-GMA
MAH-g-PP
PP
EMA 또는 기타 결합 중
폴리올레핀

도면3a

MAH-g-PVDF 또는 PVDF/MAH-g-PVDF 블렌드
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드
임의의 결합 중
봉지재 필름

도면3b

PVDF
MAH-g-PVDF
E-GMA
PP 또는 PP/MAH-g-PP 블렌드
임의의 결합 중
봉지재 필름

도면3c

PVDF
MAH-G-PVDF
E-GMA
MAH-g-PP
PP
임의의 결합 중
봉지재 필름