



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012113737/04, 08.09.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.09.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
08.09.2009 GB 0915687.8

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2013 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 10.04.2015 Бюл. № 10

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2008/0050583 A1, 28.02.2008. US
2002/0099150 A1, 25.07.2002. SU 192098 A1,
26.01.1967. US 4152318 A, 01.05.1979. US
7375167 B2, 20.05.2008. SU 307091 A1,
21.06.1971(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 09.04.2012(86) Заявка РСТ:
GB 2010/001698 (08.09.2010)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/030098 (17.03.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.
3, ООО "Юридическая фирма "Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БРЕННАН Уильям Дж. (GB),
МОРТЛОК Саймон В. (GB),
ЛОВАТТ Алан (GB),
ФИЛЛИПС Дэвид (GB),
ТЕРНЕР Дэвид Р. (GB)

(73) Патентообладатель(и):

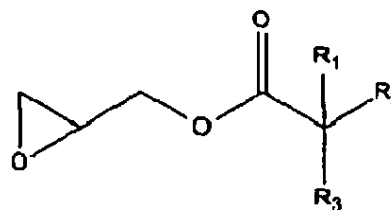
ДЮПОН ТЕЙДЗИН ФИЛМЗ Ю.ЭС.
ЛИМИТЕД ПАРТНЕРШИП (US)

(54) ПОЛИЭФИРНЫЕ ПЛЕНКИ, УСТОЙЧИВЫЕ К ГИДРОЛИЗУ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к полиэтилентерефталатным пленкам, которые имеют повышенную устойчивость к гидролизу. Описана двусочно-ориентированная полиэфирная пленка, включающая полиэтилентерефталат (PET) и по меньшей мере один стабилизатор гидролиза, выбранный из глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, где

стабилизатор гидролиза имеет формулу (I):



(I)

где R¹ и R² независимо выбирают из алкила,

и предпочтительно, чтобы по меньшей мере один (и в одном варианте осуществления только один) из R^1 и R^2 выбирают из метила; R^3 выбирают из водорода и алкила, и предпочтительно из алкила; и где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и R^3 составляет от 3 до 13; и где вышеуказанный стабилизатор гидролиза присутствует в пленке в виде продукта его взаимодействия с, по меньшей мере, какой-либо из концевых групп вышеуказанного полиэфира. Также описано применение указанной выше пленки в качестве слоя в фотовольтаическом элементе, при этом вышеуказанный фотовольтаический элемент содержит переднюю панель, электродный(е) слой(и), фотоактивный

слой и заднюю панель, в особенности отличающийся тем, что вышеуказанная задняя панель содержит вышеуказанную полиэфирную пленку. Описан фотовольтаический элемент, состоящий из передней панели, электродного(ых) слоя(ев), фотоактивного слоя и задней панели, в котором передняя панель и/или задняя панель состоит из указанной выше пленки. Также описан способ получения указанной выше пленки. Технический результат - получение двусло-ориентированной полиэтилентерефталатной пленки, устойчивой к гидролизу, при отсутствии выделения токсичных побочных продуктов, без увеличения вероятности разрыва пленки. 4 н. и 26 з.п. ф-лы, 1 ил., 3 табл., 28 пр.

R U 2 5 4 7 4 5 9 C 2

R U 2 5 4 7 4 5 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)*C08K 5/101* (2006.01)*B32B 27/18* (2006.01)*B32B 27/36* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012113737/04, 08.09.2010**(24) Effective date for property rights:
08.09.2010

Priority:

(30) Convention priority:
08.09.2009 GB 0915687.8(43) Application published: **20.10.2013 Bull. № 29**(45) Date of publication: **10.04.2015 Bull. № 10**(85) Commencement of national phase: **09.04.2012**(86) PCT application:
GB 2010/001698 (08.09.2010)(87) PCT publication:
WO 2011/030098 (17.03.2011)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. Bol'shaja Spasskaja, 25, str. 3,
OOO "Juridicheskaja firma "Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**BRENNAN Uil'jam Dzh. (GB),
MORTLOK Sajmon V. (GB),
LOVATT Alan (GB),
FILLIPS Dehvid (GB),
TERNER Dehvid R. (GB)**

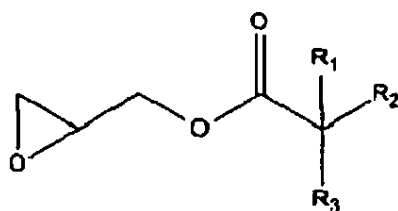
(73) Proprietor(s):

**DJUPON TEJDZIN FILMZ Ju.EhS. LIMITED
PARTNERSHIP (US)**(54) **HYDROLYSIS-RESISTANT POLYETHER FILMS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to polyethyleneterephthalate films, which have increased resistance to hydrolysis. Described is biaxially oriented polyether film, including polyethyleneterephthalate (PET) and at least one hydrolysis stabiliser, selected from glycidyl ether of branched monocarboxylic acid, where hydrolysis stabiliser has formula (I):



where

(I)

R^1 and R^2 are independently selected from alkyl, and it is preferable that, at least, one (with only one in one version of implementation) of R^1 and R^2 is selected

from methyl; R^3 is selected from hydrogen and alkyl, and preferably from alkyl; and where the total quantity of carbon atoms in alkyl groups R^1 , R^2 and R^3 constitutes from 3 to 13; and where said hydrolysis stabiliser is present in film in form of product of its interaction with, at least, any of terminal groups of said polyether. Also described is application of said film as a layer in photovoltaic cell, with said photovoltaic cell containing front panel, electrode layer(s), photoactive layer and back panel, in particular characterised by the fact that said back panel contains said polyether film. Described is photovoltaic cell, consisting of front panel, electrode layer(s), photoactive layer and back panel, in which front panel and/or back panel consists of said film. Method of obtaining said film is also described.

EFFECT: obtaining biaxially oriented polyethyleneterephthalate hydrolysis-resistant film, without release of toxic by-products, without increase of film rupture probability.

R U 2 5 4 7 4 5 9 C 2

R U 2 5 4 7 4 5 9 C 2

Данное изобретение относится к полиэтилентерефталатным (PET) пленкам, которые имеют повышенную устойчивость к гидролизу, а также к способу их изготовления.

Широко известны улучшенные механические свойства, устойчивость к деформации и оптические свойства полиэфирных пленок. Однако полиэфирные пленки подвержены гидролитическому разложению, что приводит к уменьшению характеристической вязкости полимера и последующему ухудшению одного или нескольких из вышеуказанных желаемых свойств пленки, в особенности механических свойств. Низкая устойчивость к гидролизу является особой проблемой при использовании пленки во влажных условиях и/или при повышенных температурах и/или в устройствах, расположенных на открытом воздухе, например, в фотовольтаических (PV) элементах.

Известно, что для того, чтобы повысить устойчивость полиэфирных пленок к гидролизу, в пленку включают стабилизаторы гидролиза. Например, добавление карбодиимидов в качестве веществ, блокирующих концевые группы в полиэфирных смесях, было предложено, среди прочих, в US-5885709 и EP-0838500, но такие добавки имеют свойство выделять вредные газообразные побочные продукты. В US-2003/0219614-A1 сообщается, что применение полимерных карбодиимидов в качестве стабилизаторов гидролиза снижает склонность к выделению газа. В US-2002/0065346-A1 указывается на стабилизаторы гидролиза, выбираемые из фенольного соединения, оксазолина и/или мономерного или полимерного карбодиимида, в некоторых случаях смешиваемого с органическим фосфитом. В GB-1048068 указывается на использование солей меди органических карбоновых кислот в качестве стабилизаторов гидролиза. В US-3657191 и US-3869427 указывается на модификацию концевых групп полиэфира путем взаимодействия с этиленкарбонатами или монофункциональными глицидиловыми эфирами. Устойчивые к гидролизу полиэфиры, стабилизированные с помощью соединений, содержащих концевую эпоксидную группу, также раскрыты в EP-0292251-A. В EP-1209200 сообщается, что сочетание сложного глицидилового эфира и простого глицидилового эфира в присутствии катализатора, который способствует взаимодействию между глицидиловыми и карбоксильными группами, повышает устойчивость полиэфиров к гидролизу, хотя данное раскрытие направлено на полибутилентерефталат (PBT), который кристаллизуется значительно быстрее, чем PET, и его использование при изготовлении литых материалов. В US-6498212 раскрываются полиэфиры, устойчивость к гидролизу которых повысили с помощью полимерных веществ, блокирующих концевые группы, выбираемых из эпоксиэтилен-этилакрилатных сополимеров, эпоксистирол-бутадиен-стирольных сополимеров и полиэтилениминовых сополимеров. Использование эпоксидированных алкиловых эфиров жирных кислот (таких как эпоксидированный 2-этилгексиловый эфир стеариновой кислоты) и/или эпоксидированных глицеридов жирных кислот (таких как эпоксидированное масло соевых бобов, или льняных семян) в качестве стабилизаторов гидролиза в полиэфирных смесях раскрывается в CA-2514589-A, US-4540729, US-5589126, US-7229697, US-7241507, US-2005/0137299-A1, US-2007/0238816-A1 и US-2007/0237972-A1. Другие способы повышения устойчивости к гидролизу полиэтилентерефталатных (PET) пленок включают в себя одновременный контроль таких параметров, как характеристическая вязкость, содержание диэтиленгликоля и степень кристалличности, как раскрыто в EP-0738749-A. В EP-0620245-A сообщается, что контроль характеристической вязкости и степени кристалличности в сочетании с присутствием антиоксиданта улучшает характеристики высокотемпературного (180°C) старения, не нанося ущерб показателям продольного расслоения полиэфирных пленок, используемых в качестве изоляционных материалов в электродвигателях и конденсаторах. В US-

4115350 и US-4130541 указывается, что продукты взаимодействия полиэфиров с эпоксицированными алкиловыми эфирами монокарбоновых кислот, амидами и тиокислотами повышают термическую стойкость полиэфира в изготовленных из них волокнах и нитях. В US-3372143 указывается, что продукты взаимодействия полиэфиров с эпоксицированными алкокси- или арилоксиэфирами повышает окрашиваемость изготовленных из них волокон.

Одна из трудностей, связанных с включением стабилизаторов гидролиза в полиэфирные пленки, заключается в том, что хотя увеличение концентрации добавки повышает устойчивость к гидролизу, это происходит за счет снижения точки плавления и ухудшения механических свойств полиэфирной пленки. Одно из следствий снижения механических свойств заключается в том, что технологические свойства полиэфира, переработанного в пленку, становятся плохими, и при изготовлении и последующей обработке происходит разрыв пленочного полотна.

Другая трудность, связанная с применением в полимерных пленках известного уровня техники стабилизаторов гидролиза на основе эпоксицированных жирных кислот, в особенности эпоксицированных глицеридов жирных кислот, заключается в том, что такие добавки имеют свойство разлагаться при изготовлении и обработке пленки с выделением акролеина - высокотоксичного, горючего и дурно пахнущего вещества.

Дополнительной трудностью, связанной с известными стабилизаторами гидролиза, в особенности стабилизаторами гидролиза на основе некоторых эпоксицированных глицеридов жирных кислот и многофункциональных глицидиловых соединений, является снижение качества пленки и пригодности для обработки при включении таких добавок в пленку в количестве, способном обеспечить повышенную устойчивость к гидролизу. В частности, такие добавки вызывают дефекты поперечного сечения и неприемлемые масштабы наличия полос на изделии у полимерных пленок, т.е. недостаточную однородность в толщине и/или светопрозрачности по всему пленочному полотну, при этом экструдированная заготовка может стать непригодной для обработки на линии изготовления пленки из-за возникновения разрывов пленочного полотна.

Полагают, что указанные трудности, по меньшей мере, частично обусловлены образованием поперечных межмолекулярных связей и гелеобразованием, которые препятствуют процессу растяжения, которому подвергается пленка в ходе ее изготовления. Дополнительная трудность, связанная с применением многофункциональных глицидиловых соединений в качестве стабилизаторов гидролиза для PET, заключается в том, что более высокая степень удлинения цепи полиэфира увеличивает вязкость расплава, которая в свою очередь снижает производительность экструдера при заданной температуре, а это является нецелесообразным с экономической точки зрения. Наряду с тем, что вязкость теоретически можно понизить путем увеличения температур расплава, это может привести к повышенным скоростям разложения полимера и стабилизатора гидролиза и стать причиной гелеобразования. Гелеобразование представляет собой значительно меньшие трудности при изготовлении других изделий из полиэфира, например, литых изделий из PBT, частично по причине значительно большей толщины таких изделий по сравнению с полиэфирными пленками.

Задачей данного изобретения является создание альтернативных полиэфирных пленок, устойчивых к гидролизу, в особенности таких, у которых повышена устойчивость к гидролизу, в особенности отличающихся тем, что пленку можно изготовить и использовать при отсутствии выделения токсичных побочных продуктов, в особенности при поддержании или повышении простоты и эффективности и экономичности изготовления пленки без увеличения вероятности разрыва, в особенности

таких, у которых уменьшен масштаб наличия полос на изделии и дефектов поперечного сечения, и в особенности при отсутствии ущерба для механических и/или оптических свойств пленки.

В соответствии с данным изобретением обеспечивается двуосно-ориентированная полиэфирная пленка, состоящая из полиэтилентерефталата и по меньшей мере одного стабилизатора гидролиза, выбираемого из глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, где монокарбоновая кислота содержит от 5 до 50 атомов углерода, и где вышеупомянутый стабилизатор гидролиза присутствует в пленке в виде продукта его взаимодействия с по меньшей мере некоторыми концевыми группами вышеупомянутого полиэфира.

Стабилизатор гидролиза, применяемый в данном изобретении, действует как вещество, блокирующее концевые группы полиэфира путем взаимодействия с карбоксильными концевыми группами и/или гидроксильными концевыми группами полиэфира, при этом полагают, что взаимодействие с карбоксильными концевыми группами является основным. Было доказано, что карбоксильные концевые группы несут основную ответственность за гидролитическое разложение полиэфиров, в частности, полиэтилентерефталата. Глицидиловая группа стабилизатора гидролиза быстро взаимодействует с концевыми группами полиэфира при повышенных температурах и, что важно, делает это без выделения токсичных побочных продуктов при получении модифицированного полиэфира или при последующем изготовлении и использовании полиэфирной пленки. Стабилизатор гидролиза без труда полностью включают в полиэфир.

Полиэфирная пленка является не провисающей пленкой, или тонким листом, под которым подразумевается пленка, или тонким листом, способным к самостоятельному существованию в условиях отсутствия опорного основания.

Полиэфир, из которого изготовлена вышеуказанная полиэфирная пленка, является полиэтилентерефталатом, но он также может содержать относительно малые количества одного или нескольких остатков, полученных из других дикарбоновых кислот и/или диолов. Другие дикарбоновые кислоты включают в себя изофталевую кислоту, фталевую кислоту, 1,4-, 2,5-, 2,6- или 2,7-нафталиндикарбоновую кислоту, 4,4'-дифенилдикарбоновую кислоту, гексагидротерефталевую кислоту, 1,10-декандикарбоновую кислоту и алифатические дикарбоновые кислоты в соответствии с общей формулой $C_nH_{2n}(COOH)_2$, где n равняется от 2 до 8, такие как янтарная кислота, глутаровая кислота, себациновая кислота, адипиновая кислота, азелаиновая кислота, пробковая кислота, или пимелиновая кислота. Другие диолы включают в себя алифатические и циклоалифатические гликоли, такие как 1,4-циклогександиметанол. Предпочтительно полиэфирная пленка содержит только одну дикарбоновую кислоту, т.е. терефталевую кислоту. Предпочтительно полиэфир содержит только один гликоль, т.е. этиленгликоль. Полиэфирная смола является основным компонентом пленки и составляет по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 65%, предпочтительно по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 90% и предпочтительно по меньшей мере 95% по весу, исходя из общего веса пленки.

Характеристическая вязкость полиэфира, из которого изготавливается пленка, составляет предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно 0,65, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 0,70 и предпочтительно по меньшей мере приблизительно 0,80.

В целях удобства, получение полиэфира осуществляется известным образом путем конденсации или переэтерификацией, как правило, при температурах приблизительно

до 295°C. В предпочтительном варианте осуществления можно применять твердофазную полимеризацию с целью увеличения характеристической вязкости до требуемого значения, применяя стандартные методики, которые хорошо известны в данной области, например, применяя псевдооживленный слой, такой как псевдооживленный слой в потоке азота, или псевдооживленный слой при пониженном давлении с применением вращающейся вакуумной сушилки.

Стабилизатор гидролиза предпочтительно присутствует в количестве, находящемся в интервале от приблизительно 0,1% до приблизительно 5%, более предпочтительно от приблизительно 0,1% до приблизительно 2,5%, более предпочтительно от приблизительно 0,1% до приблизительно 2,0%, более предпочтительно от приблизительно 0,3% до приблизительно 1,75%, более предпочтительно от приблизительно 0,3% до приблизительно 1,5% по отношению к суммарному весу пленки.

Разветвленная монокарбоновая кислота, из которой получают стабилизатор гидролиза, содержит от 5 до 50 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 25 атомов углерода, предпочтительно от 5 до 15 атомов углерода, предпочтительно от 8 до 12 атомов углерода, предпочтительно от 9 до 11 атомов углерода и в одном из вариантов осуществления содержит 10 атомов углерода. Монокарбоновая кислота предпочтительно является насыщенной, т.е. углерод-углеродные связи в молекуле являются одинарными связями. Разветвленная монокарбоновая кислота предпочтительно является такой, в которой атом углерода, непосредственно соединенный с карбоксильной кислотной группой (в дальнейшем в этом документе называемый « α -углеродный» атом), является четвертичным углеродным атомом, т.е. он присоединяется с помощью трех углерод-углеродных одинарных связей к трем атомам углерода, помимо атома углерода карбоксильной кислотной группы, при этом каждый из вышеуказанных трех атомов углерода может являться частью алкиленовой группы или алкильной группы. Монокарбоновая кислота предпочтительно является синтетическим веществом, т.е. она получается путем органического синтеза, включающего, по меньшей мере, одну стадию в соответствии с обычными методиками (смотри, например, WO-01/56966-A1), а не природным веществом (таким как жирная кислота), которое может требовать выделения из природного материала.

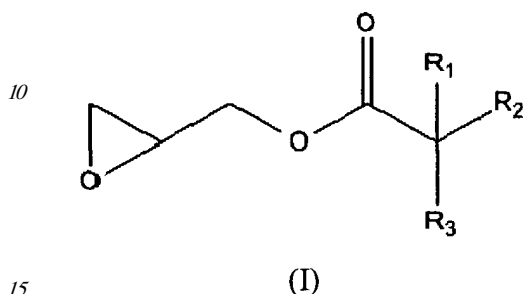
Стабилизатор гидролиза, применяемый в данном изобретении, можно получить с помощью известной реакции эпихлоргидрина с требуемой разветвленной монокарбоновой кислотой. Реакцию можно проводить с применением обычных кислотных или основных катализаторов, таких как карбоксилаты щелочных металлов и галогениды четвертичного аммония, как правило, при повышенных температурах (стандартной является температура в интервале от 50 до 120°C).

В одном из вариантов осуществления в полиэфирной пленке используется один стабилизатор гидролиза, но в предпочтительном варианте осуществления можно использовать смесь стабилизаторов гидролиза, как указано в данном документе, в случае чего суммарная концентрация стабилизаторов гидролиза находится внутри вышеуказанных интервалов. Сложный(е) глицидиловый(е) эфир(ы), описанный(е) в данном документе, предпочтительно применяет(ют)ся в соответствии с изобретением при отсутствии других стабилизаторов гидролиза (т.е. при отсутствии стабилизаторов гидролиза, которые не являются глицидиловыми эфирами разветвленной монокарбоновой кислоты) и в одном из вариантов осуществления при отсутствии простого(ых) глицидилового(ых) эфирного(ых) соединения(ий), в частности, соединений, являющихся простыми ди- или полиглицидиловыми эфирами, по вышеуказанным причинам. В одном из вариантов осуществления, полиэфирная пленка, описанная в

данном документе, состоит преимущественно из полиэтилентерефталата и, по меньшей мере, одного стабилизатора гидролиза, выбираемого из сложного глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты. В одном из вариантов осуществления данного изобретения стабилизатор(ы) гидролиза, применяемый(е) в данном изобретении, состоит

5 (ят) преимущественно из, по меньшей мере, одного сложного глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты.

В одном из вариантов осуществления стабилизатор гидролиза имеет формулу (I):



где R^1 и R^2 независимо выбирают из алкила, и предпочтительно, чтобы по меньшей мере в качестве одного (а в одном из вариантов осуществления только один) из R^1 и R^2 выбирали метил;

20 R^3 выбирают из водорода и алкила, при этом предпочтительно из алкила; и где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и R^3 составляет от 3 до 48, предпочтительно от 3 до 23, предпочтительно от 3 до 13, предпочтительно от 6 до 10, предпочтительно от 7 до 9, а в одном из вариантов осуществления составляет

25 8.

В одном из вариантов осуществления каждый из стабилизаторов гидролиза в используемой смеси независимо выбирают в соответствии с формулой (I), при этом в одном из вариантов осуществления таким образом, что суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и R^3 для каждого компонента смеси является

30 одинаковым.

В предпочтительном варианте осуществления в качестве R^1 выбирают метил, а R^2 и R^3 независимо выбирают из алкила, где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^2 и R^3 составляет от 2 до 47, предпочтительно от 2 до 22, предпочтительно от 2 до 12, предпочтительно от 5 до 9, предпочтительно от 6 до 8, а в одном из вариантов осуществления составляет 7. В одном из вариантов осуществления применяют смесь таких предпочтительных стабилизаторов гидролиза, предпочтительно такую, чтобы суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и

40 R^3 для каждого компонента смеси было одинаковым.

В контексте данного документа термин «алкил» предпочтительно относится к незамещенной ациклической углеводородной группе с неразветвленной цепью, в соответствии с формулой $[-C_nH_{2n+1}]$.

Стабилизатор гидролиза, например, соединение, соответствующее вышеуказанной формуле (I), может иметь хиральность, в случае чего стабилизатор гидролиза может присутствовать в виде одного из энантиомеров или в виде смеси энантиомеров.

В одном из вариантов осуществления стабилизатор гидролиза предпочтительно имеет вязкость меньше чем 100 мПа·с, предпочтительно меньше чем 50 мПа·с,

предпочтительно меньше чем 25 мПа·с при 20°C, измеренную в соответствии с ASTM D445.

Стабилизатор гидролиза, применяемый в данном изобретении, взаимодействует с полиэфиром при повышенных температурах, как правило, находящихся между
5 приблизительно 160°C и 300°C, и осуществляет это с быстрыми временами реакции, как правило, значительно меньше 1 секунды при 290°C. Стабилизаторы гидролиза можно вводить на различных стадиях в процессе изготовления пленки, а именно:

1. Путем прибавления добавки при получении полиэфира из его мономеров, при этом обычно следует осуществлять это под конец процесса полимеризации,
10 непосредственно перед экструзионным гранулированием. В одном из вариантов осуществления модифицированный полиэфир можно затем дополнительно обработать путем твердофазной полимеризации для того, чтобы увеличить характеристическую вязкость (IV) до требуемого значения.

2. Путем взаимодействия добавки с полиэфирной крошкой вне основной
15 производственной линии путем плавления крошки, смешивания расплава с добавкой, затем повторной экструзии и гранулирования модифицированного полиэфира с получением крошки.

3. Путем добавления добавки (как правило, в случаях, где добавка является жидкостью) в полимерную крошку до или в процессе загрузки полимера в экструдер,
20 применяемый в способе изготовления пленки (например, путем добавления добавки в полимер, находящийся в бункере экструдера), а затем выдавливания этой смеси, обеспечивая взаимодействие добавки и полиэфира друг с другом в экструдере (как правило, двухшнековый экструдер).

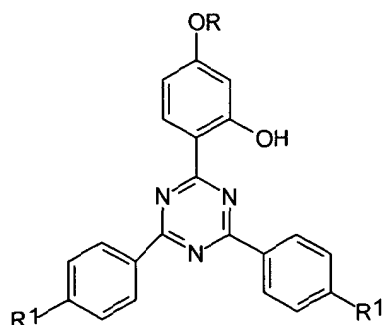
4. Путем введения добавки (как правило, в случаях, где добавка является жидкостью)
25 в расплавленный полимер, получаемый в процессе экструзии (т.е. в то время, как полимер находится в расплавленном состоянии в экструдере, как правило двухшнековом экструдере, и как правило после того как полимер прошел через зону дегазации), но до отливания полимера с получением пленки.

В одном из вариантов осуществления стабилизатор гидролиза вводится по одной из
30 схем (2), (3) и (4), указанных выше, предпочтительно по схеме (4). В одном из вариантов осуществления готовят концентрат путем добавления избыточного количества стабилизатора гидролиза, по отношению к целевому количеству в конечной пленке, и это особенно полезно в случае технологической схемы (2), указанной выше.

Изобретатели наблюдали неожиданно улучшенные эксплуатационные свойства
35 готового изделия в случае применения технологической схемы (4), и, в частности, пленки, изготовленные по этой схеме, имели повышенную устойчивость к гидролизу по отношению к пленкам, изготовленным с применением технологии концентрата по схеме (2), указанной выше. Полагают, что относительно более позднее добавление стабилизатора гидролиза в полиэфир в процессе экструзии сводит до минимума рост
40 числа карбоксильных концевых групп, обусловленный термическим разложением в ходе изготовления пленки. Кроме того, преимущество схемы (4) над схемой с концентратом заключается, например, в том, что она дает возможность более широкого использования регенерата пленки (т.е. отходов пленки с технологической линии изготовления пленки, получаемых, например, в результате «подрезки кромок»,
45 осуществляемой как правило после стадии вытягивания для того, чтобы обеспечивать пленку постоянной ширины). Регенерированный полиэфир, как правило, имеет меньшую характеристическую вязкость и более высокую концентрацию карбоксильных концевых групп, чем исходная полиэфирная крошка, при этом относительно позднее добавление

стабилизатора гидролиза обеспечивает стабилизацию как исходного, так и регенерированного полиэфира. Возможность использовать более высокий уровень содержания регенерата при обеспечении повышенной устойчивости к гидролизу является особым преимуществом данного изобретения.

В одном из вариантов осуществления пленка может дополнительно содержать абсорбер ультрафиолетового излучения (UV). UV-абсорбер имеет значительно более высокий коэффициент экстинкции, чем у полиэфира, так что большая часть падающего ультрафиолетового излучения поглощается UV-абсорбером, а не полиэфиром. UV-абсорбер большей частью рассеивает поглощенную энергию в виде тепла, таким образом предотвращая разложение полимерной цепи и повышая устойчивость полиэфира к ультрафиолетовому излучению. Как правило, UV-абсорбер является органическим UV-абсорбером, при этом подходящие примеры включают в себя UV-абсорберы, раскрытые в Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, John Wiley & Sons, Volume 23, Pages 615 to 627. Отдельные примеры UV-абсорберов включают в себя бензофеноны, бензотриазолы (US-4684679, US-4812498 и US-4681905), бензоксазины (US-4446262, US-5251064 и US-5264539) и триазины (US-3244708, US-3843371, US-4619956, US-5288778 и WO 94/05645). UV-абсорбер можно ввести в полимерную пленку в соответствии с одним из способов, описанных в данном документе. В одном из вариантов осуществления UV-абсорбер можно ввести в полимерную цепь химическим путем. Например, в EP-A-0006686, EP-A-0031202, EP-A-0031203 и EP-A-0076582 описывается введение бензофенона в полиэфир. Особое указание указанных выше документов относительно UV-абсорберов включено в данный документ путем ссылки. В особенно предпочтительном варианте осуществления повышенная устойчивость к ультрафиолетовому излучению в данном изобретении обеспечивается триазинами, более предпочтительно гидроксифенилтриазинами, и в особенности гидроксифенилтриазиновыми соединениями, соответствующими формуле (II):



(II)

где R является водородом, C₁-C₈ алкилом, галоген- или C₁-C₁₂ алкоксизамещенным C₂-C₆ алкилом, или является бензилом, а R¹ является водородом или метилом. R предпочтительно является C₁-C₁₂ алкилом или бензилом, более предпочтительно C₃-C₆ алкилом и особенно предпочтительно гексил. R¹ предпочтительно является водородом. Особенно предпочтительным UV-абсорбером является 2-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)-5-(гексил)оксифенол, который имеется в продаже под названием TinuvinTM 1577 FF у Ciba-Additives.

Количество УФ-абсорбера предпочтительно находится в интервале 0,1% до 10%, более предпочтительно от 0,2% до 7%, более предпочтительно от 0,6% до 4%, в

особенности от 0,8% до 2% и главным образом от 0,9% до 1,2% по весу по отношению к суммарному весу пленки.

Предпочтительно пленка также содержит антиоксидант. Может применяться целый ряд антиоксидантов, таких как антиоксиданты, которые работают за счет улавливания радикалов или за счет разложения пероксидов. Подходящие антиоксиданты, улавливающие радикалы, включают в себя экранированные фенолы, вторичные ароматические амины, а также экранированные амины, такие как TinuvinTM 770 (Ciba-Geigy). Подходящие антиоксиданты, разлагающие пероксиды, включают в себя соединения трехвалентного фосфора, такие как фосфониты, фосфиты (например, трифенилфосфат и триалкилфосфиты), и тиосинергисты (например, эфиры тиодипропионовой кислоты, такие как дилаурилтиодипропионат). Предпочтительными являются антиоксиданты на основе экранированного фенола. Особенно предпочтительным экранированным фенолом является пентаэритритилтетра(3-(4'-гидрокси-3',5'-ди-третбутилфенилпропионат)), который имеется в продаже под названием IrganoxTM 1010 (Ciba-Geigy). Другие подходящие имеющиеся в продаже экранированные фенолы включают в себя IrganoxTM 1035, 1076, 1098 и 1330 (Ciba-Geigy), SantanoxTM R (Monsanto), антиоксиданты CyanoxTM (American Cyanamid) и антиоксиданты GoodriteTM (BF Goodrich). Концентрация антиоксиданта, присутствующего в полиэфирной пленке, предпочтительно находится в интервале от 50 м.д. до 5000 м.д. от массы полиэфира, более предпочтительно в интервале от 300 м.д. до 1500 м.д., в особенности в интервале от 400 м.д. до 1200 м.д. и главным образом в интервале от 450 м.д. до 600 м.д. Можно использовать смесь из более чем одного антиоксиданта, в случае чего их суммарная концентрация предпочтительно находится в пределах вышеуказанных интервалов. Введение антиоксиданта в полиэфир можно осуществлять с помощью стандартных методик и предпочтительно путем смешивания с мономерными веществами, участвующими в реакции, из которых получают полиэфир, особенно под конец реакции прямой этерификации или переэтерификации, перед поликонденсацией.

Пленка может дополнительно содержать любую другую добавку, обычно используемую при изготовлении полиэфирных пленок. Так, например, в случае необходимости можно вводить такие добавки, как сшивающие агенты, красители, наполнители, пигменты, порообразователи, смазки, акцепторы радикалов, термостабилизаторы, антипирены и ингибиторы горения, противослипающие средства, поверхностно-активные вещества, скользящие добавки, добавки, увеличивающие блеск, вещества, способствующие разложению, модификаторы вязкости и стабилизаторы дисперсной системы. Такие компоненты можно вводить в полимер обычным способом. Например, путем смешивания с мономерными веществами, участвующими в реакции, из которых получают полимер, образующий пленку, или компоненты можно смешать с полимером в барабане или путем сухого смешивания, или путем приготовления смеси в экструдере, за которым следует охлаждение и, обычно, измельчение в гранулы или крошку. Также можно применять технологию приготовления концентрата.

Пленка может, в частности, содержать дисперсный наполнитель, который может повысить обрабатываемость и перемоточную способность в процессе изготовления, а также может применяться для регулировки оптических свойств. Дисперсный наполнитель может, например, являться дисперсным неорганическим наполнителем (например, оксиды металлов или металлоидов, такие как оксид алюминия, диоксид титана, тальк и диоксид кремния (в особенности осажденный или диатомовый кремнезем и силикатные гели), прокаленная белая глина и соли щелочных металлов, такие как карбонаты и

сульфаты кальция и бария). Любой присутствующий неорганический наполнитель должен быть хорошо измельчен, при этом его медиана объемного распределения диаметров частиц (эквивалентный сферический диаметр, соответствующий 50% от объема всех частиц, считываемый с кумулятивной кривой распределения, относящейся к диаметру частиц, часто обозначаемый как значение « $D(v,0,5)$ ») предпочтительно находится в интервале от 0,01 до 5 мкм, более предпочтительно от 0,05 до 1,5 мкм и, в особенности, от 0,15 до 1,2 мкм. Предпочтительно, чтобы, по меньшей мере, 90%, более предпочтительно, по меньшей мере, 95% частиц неорганического наполнителя по объему находились в пределах интервала, равного медиане объемного распределения диаметра частиц $\pm 0,8$ мкм, и в особенности $\pm 0,5$ мкм. Размер частиц наполнителя можно измерить электронным микроскопом, счетчиком Культера, седиментационным анализом и статическим или динамическим рассеянием света. Предпочтительными являются методики, основанные на дифракции лазерного излучения. Медиану размера частиц можно определить путем построения кумулятивной кривой распределения, отображающей процент объема частиц с размерами частиц ниже выбранного и измерения 50-го перцентиля.

Формирование полиэфирной пленки можно осуществлять с помощью стандартных методов экструзии, хорошо известных в данной области. В общих чертах способ включает в себя стадии выдавливания слоя расплавленного полимера при температуре в пределах интервала от приблизительно 280 до приблизительно 300°C, охлаждения экструдированной заготовки и ориентирования охлажденной экструдированной заготовки. Ориентирование можно осуществлять с помощью любого способа, известного в данной области, чтобы получать ориентированную пленку, например, способа с применением цилиндрической заготовки или плоской пленочной заготовки. Двухосное ориентирование осуществляется путем вытягивания в двух взаимно перпендикулярных направлениях в плоскости пленки для получения удовлетворительного сочетания механических и физических свойств. В способе с применением цилиндрической заготовки одновременное двухосное ориентирование можно осуществить путем экструзии термопластичной полиэфирной трубы, которую последовательно охлаждают, снова нагревают и затем растягивают внутренним давлением газов для создания поперечного ориентирования, и вытягивают со скоростью, которая вызовет продольную ориентацию. В предпочтительном способе с применением плоской пленочной заготовки пленкообразующий полиэфир выдавливают через щелевую головку и резко охлаждают на охлажденном отливочном барабане, чтобы обеспечить охлаждение полиэфира до аморфного состояния. Затем осуществляется ориентирование путем вытягивания охлажденной экструдированной заготовки по меньшей мере в одном направлении при температуре выше температуры стеклования полиэфира. Последующее ориентирование можно осуществить путем вытягивания плоской охлажденной экструдированной заготовки, сначала в одном направлении, обычно в продольном направлении, т.е. прямом направлении через вытяжную машину, и затем в поперечном направлении. Прямое вытягивание экструдированной заготовки обычно осуществляют с помощью системы вращающихся валков, или между двумя парами зажимных валков, поперечное вытягивание затем осуществляется в ширильной раме. Вытягивание, как правило, осуществляется таким образом, что размер ориентированной пленки составляет от 2 до 5, более предпочтительно от 2,5 до 4,5 ее исходных размеров в (каждом) направлении вытягивания. Как правило, вытягивание осуществляют при температуре выше, чем T_g полиэфира, предпочтительно приблизительно на 15°C выше, чем T_g . Можно применять более высокие степени

вытяжки (например, до приблизительно 8 раз), если требуется ориентация только в одном направлении. Нет необходимости равномерно вытягивать в продольном и поперечном направлениях, хотя это предпочтительно, если требуются сбалансированные свойства.

5 Вытянутая пленка может быть и предпочтительно подвергается стабилизации размеров с помощью термофиксации при натяжении при температуре выше температуры стеклования полиэфира, но ниже его температуры плавления, чтобы вызвать необходимую кристаллизацию полиэфира. В процессе термофиксации можно
10 осуществить небольшое ослабление натяжения в поперечном направлении (TD) с помощью метода, известного как «смещение кромок внутрь». Смещение кромок внутрь может привести к усадке размеров на порядок от 2 до 4%, но осуществить аналогичное ослабление натяжения в направлении процесса или продольном направлении (MD) трудно, поскольку требуются низкие натяжения в направлении основной линии, и контроль пленки и намотка становятся затруднительными. Фактические температура
15 и время термофиксации будут меняться в зависимости от состава пленки и ее требуемой конечной термической усадки, но не должны выбираться так, чтобы существенно понизить прочностные качества пленки, такие как сопротивление раздиру. В рамках этих ограничивающих условий температура термофиксации, составляющая приблизительно от 180 до 245°C, в большинстве случаев является подходящей. В одном
20 из вариантов осуществления температура термофиксации находится в пределах интервала от приблизительно 200 до приблизительно 225°C, которая обеспечивает неожиданные повышения устойчивости к гидролизу. После термофиксации пленку, как правило, резко охлаждают, чтобы создать требуемую степень кристалличности полиэфира.

25 В одном из вариантов осуществления можно дополнительно снять внутреннее напряжение пленки путем применения встроенной в основную линию стадии снятия внутреннего напряжения. Как вариант, обработку для снятия внутреннего напряжения можно осуществлять вне основной линии. На этой дополнительной стадии пленку нагревают при температуре ниже температуры стадии термофиксации и со значительно
30 пониженными MD и TD натяжениями. Внутреннее напряжение, испытываемое пленкой, является низким напряжением и, как правило, более низким чем 5 кг/м, предпочтительно более низким чем 3,5 кг/м, более предпочтительно находится в интервале от 1 до 2,5 кг/м, и, как правило, в интервале от 1,5 до 2 кг/м ширины пленки. При способе снятия внутреннего напряжения, который регулирует скорость движения пленки, понижение
35 скорости движения пленки (и вследствие этого ползучести), как правило, находится в интервале от 0 до 2,5%, предпочтительно от 0,5 до 2,0%. На стадии теплового снятия внутреннего напряжения отсутствует увеличение поперечного размера. Температура, которую следует применять на стадии теплового снятия внутреннего напряжения, может меняться в зависимости от требуемого сочетания свойств у готовой пленки, при
40 этом более высокая температура дает лучшие, т.е. более низкие остаточные усадочные свойства. Как правило, подходящей является температура от 135 до 250°C, предпочтительно от 150 до 230°C, более предпочтительно от 170 до 200°C. Длительность нагревания будет зависеть от применяемой температуры, но как правило находится в интервале от 10 до 40 секунд, при этом предпочтительной является длительность от 20
45 до 30 секунд. Этот процесс теплового снятия внутреннего напряжения можно осуществлять различными способами, включающими плоское и вертикальное расположение, и либо вне основной линии в виде стадии с отдельно осуществляемым процессом, либо на основной линии в виде продолжения процесса изготовления пленки.

Пленка, обработанная таким образом, будет иметь более низкую термическую усадку, чем та, которая изготовлена при отсутствии такого снятия внутреннего напряжения после термофиксации.

Толщина полиэфирной пленки предпочтительно находится в интервале от приблизительно 5 до приблизительно 500 мкм, и более предпочтительно не более чем приблизительно 250 мкм, и, как правило, между приблизительно 37 мкм и 150 мкм.

В предпочтительном варианте осуществления пленка является непрозрачной, при этом такие пленки имеют особое применение в качестве задней панели в PV-элементе. Непрозрачная пленка предпочтительно имеет оптическую плотность (TOD), равную по меньшей мере 0,4, предпочтительно по меньшей мере 0,5, предпочтительно по меньшей мере 0,6, предпочтительно по меньшей мере 0,7, предпочтительно по меньшей мере 1,0 и предпочтительно по меньшей мере 1,5, а в одном из вариантов изобретения предпочтительно по меньшей мере 2,0, предпочтительно по меньшей мере 3,0 и предпочтительно по меньшей мере 4,0. Непрозрачная пленка может быть при необходимости пигментирована, при этом в одном из вариантов осуществления изобретения пленка, относящаяся к данному изобретению, является белой, серой или черной. Можно использовать любой подходящий замутнитель и/или компонент для придания белого цвета в соответствии со способами, известными в данной области.

В предпочтительном варианте осуществления пленка является белой, что можно осуществить путем введения в нее расчетного количества компонента, придающего белый цвет. Подходящие компоненты, придающие белый цвет, включают в себя дисперсный неорганический наполнитель, такой как наполнители, на которые ссылались выше в данном документе, наполнитель из несмешивающегося полимера или смесь двух или более таких наполнителей. Компонент, придающий белый цвет, предпочтительно является дисперсным неорганическим наполнителем, предпочтительно диоксидом титана и/или сульфатом бария, при этом в предпочтительном варианте осуществления наполнителем является только сульфат бария. Количество неорганического наполнителя, включенного в пленку, как правило, находится в интервале от 5% до 30% по весу, предпочтительно от 10% до 25% по весу, исходя из суммарного веса полиэфира в листе. Белая пленка предпочтительно имеет показатель белизны, измеренный, как описано в данном документе, в интервале от приблизительно 80 до приблизительно 120 пунктов. Белая пленка, как правило, имеет TOD в интервале от 0,4 до 1,75, предпочтительно по меньшей мере 0,5, предпочтительно по меньшей мере 0,6, предпочтительно по меньшей мере 0,7.

В другом варианте осуществления пленка является серой или черной, как правило, имеющей TOD, равный по меньшей мере 2,0, в большем количестве случаев по меньшей мере 3,0, в большем количестве случаев по меньшей мере 4,0, и это может быть достигнуто путем введения в них расчетного количества замутнителя, такого как углеродная сажа, или металлического наполнителя, такого как алюминиевый порошок, в соответствии с известным в данной области способом. Углеродная сажа является предпочтительным замутнителем. Как правило, такая пленка содержит замутнитель в пределах от приблизительно 0,3% до приблизительно 10%, предпочтительно от 0,5% до 7%, особенно от 1% до 5% и главным образом от 2% до 4% по весу, исходя из веса полиэфира. Замутнитель соответственно имеет средний диаметр частиц, находящийся в пределах от 0,01 до 1,5 мкм, в особенности от 0,02 до 0,05 мкм. Такая непрозрачная пленка может в некоторых случаях также содержать компонент, придающий белый оттенок.

В другом варианте осуществления полиэфирная пленка является оптически чистой,

предпочтительно имеющая % рассеянного видимого света (мутность) не более чем 15%, предпочтительно не более чем 10%, предпочтительно не более чем 6%, более предпочтительно не более чем 3,5% и в особенности не более чем 1,5%, и/или суммарную светопроводимость (TLT) для излучения видимой области (от 400 нм до 700 нм) по меньшей мере 80%, предпочтительно по меньшей мере 85%, более предпочтительно по меньшей мере 90%. В данном варианте осуществления любой наполнитель в пленке, как правило, присутствует только в малых количествах, как правило, не превышающих 0,5% и предпочтительно меньше 0,2% исходя из веса листа, при этом наполнитель, как правило, выбирают из диоксида кремния и талька, предпочтительно диоксида кремния.

В данном варианте осуществления перемоточная способность пленки (т.е. отсутствие слипания или залипания при наматывании пленки в рулон) повышается при отсутствии недопустимого снижения мутности или других оптических свойств.

Характеристическая вязкость полиэфирной пленки предпочтительно составляет по меньшей мере 0,65, предпочтительно 0,7, и в одном из вариантов осуществления находится в интервале от приблизительно 0,65 до приблизительно 0,75. Использование полиэфирных пленок с относительно высокой характеристической вязкостью обеспечивает повышенную устойчивость к гидролизу.

В одном из вариантов осуществления полиэфир, из которого изготовлена полиэфирная пленка, имеет высокотемпературный эндотермический температурный пик при температуре (A)°C и низкотемпературный эндотермический пик при температуре (B)°C, при этом оба пика определяются с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), где значение (A-B) находится в интервале от 15°C до 50°C, предпочтительно в интервале от 15°C до 45°C, более предпочтительно в интервале от 15°C до 40°C, и в одном из вариантов осуществления в интервале от 20°C до 40°C, при этом данный показатель может быть получен путем контроля температуры термофиксации для отдельно взятого используемого полиэфира, как раскрыто в данном документе. Преимущество значений (A-B) в рамках раскрытых в данном документе интервалов заключается в том, что достигается удивительное повышение устойчивости гидролиза.

Полиэфирная пленка предпочтительно имеет низкую усадку, предпочтительно менее 3% при 150°C в течение 30 минут, предпочтительно менее 2%, предпочтительно менее 1,5% и предпочтительно менее 1,0%, в особенности для машинного направления (продольный размер) пленки, в особенности двуосно-ориентированной пленки, при этом предпочтительно, чтобы такие низкие значения усадки имелись в обоих измерениях пленки (т.е. продольном и поперечном измерениях).

Наряду с повышенной устойчивостью к гидролизу, полиэфирные пленки, относящиеся к данному изобретению, имеют неожиданное повышение однородности и качества пленки относительно пленок известного уровня техники, особенно те, которые содержат стабилизаторы гидролиза, содержащие эпоксицированные глицериды жирных кислот.

В частности, пленки, относящиеся к данному изобретению, имеют меньшее количество дефектов поперечного сечения и/или полос на изделии; повышенную однородность толщины и светопрозрачности по всему пленочному полотну; повышенные технологические характеристики при отсутствии дефектов или разрыва на пленочном полотне.

В одном из вариантов осуществления пленка, описанная выше, может иметь один или несколько дополнительных слоев, расположенных на одной или обеих ее поверхностях, чтобы образовывать композиционную структуру, например, чтобы обеспечить дополнительную механическую прочность или электроизоляцию.

Образование такой композиционной структуры можно осуществить путем совместной экструзии либо путем одновременной совместной экструзии соответствующих образующих пленку слоев через независимые каналы многоканальной экструзионной головки и последующего объединения все еще расплавленных слоев, либо, что предпочтительно, путем совместной экструзии через один канал, при которой потоки расплавов соответствующих полимеров сперва объединяют внутри канала, ведущего к коллектору экструзионной головки, и затем совместно выдавливают из выходной части оформляющего канала головки экструдера в условиях ламинарного потока при отсутствии в связи с этим взаимного перемешивания с получением многослойной пленки, которая может быть ориентирована и подвергнута термофиксации, как описано выше. Другие способы изготовления многослойной пленки включают в себя ламинирование двух или более предварительно изготовленных листов и нанесение пленкообразующего слоя на одну или обе поверхности основного листа. Нанесение можно осуществлять путем применения любого подходящего метода нанесения, включая нанесение рифленным валиком, нанесение реверсивным валиком, нанесение путем погружения, нанесение на клеевую прослойку, нанесение методом экструзии, нанесение расплавленного полимера или нанесение методом электростатического напыления. Любой вариант стадии нанесения дополнительного слоя не допускает применения органического растворителя и предпочтительно проводится «на основной линии», т.е. где стадия нанесения дополнительного слоя происходит в процессе изготовления пленки и перед, во время или между осуществлением любой(ыми) стадией(ями) вытягивания.

Любой дополнительный слой преимущественно выбирают из полиэфиров, получаемых из дикарбоновых кислот и диолов, описанных выше, и предпочтительно из PET или полиэфиров на основе PET. Любой дополнительный слой может содержать любую из упомянутых выше добавок, в частности, одну или несколько добавок, независимо выбираемых из стабилизатора(ов) гидролиза, УФ-абсорбера(ов), антиоксиданта(ов) и дисперсного(ых) неорганического(их) наполнителя(ей), где добавка (и) в каждом дополнительном слое может быть такой же или отличаться от любой указанной добавки в пленке, относящейся к данному изобретению, описанной выше, и где вышеуказанная(ые) добавка(и), а в особенности стабилизатор(ы) гидролиза, могут быть такими же или отличаться от стабилизаторов, описанных выше. Дополнительный слой предпочтительно имеет толщину, находящуюся в интервале от приблизительно 50 до приблизительно 500 мкм, более предпочтительно не более приблизительно 250 мкм, и как правило между приблизительно 100 мкм и 250 мкм, предпочтительно между приблизительно 100 мкм и 150 мкм.

В одном из вариантов осуществления данного изобретения пленка, описанная выше, имеет расположенный на ее первой поверхности дополнительный полимерный слой, предпочтительно при отсутствии любого дополнительного слоя на второй поверхности вышеуказанной пленки. В данном варианте осуществления пленка, относящаяся к данному изобретению, предпочтительно является непрозрачной, или белой пленкой, при этом дополнительный полимерный слой предпочтительно является прозрачным с мутностью не более приблизительно 50%, как правило, не более приблизительно 35%, и в одном из вариантов осуществления не более приблизительно 15%. Пленки, соответствующие данному варианту осуществления данного изобретения, имеют особенное применение в качестве задней панели PV элемента.

Пленка, относящаяся к данному изобретению, ориентирована и приспособлена для использования при любых окружающих условиях, в которых устойчивость к гидролизу является крайне необходимой, например, во влажной среде при повышенных

температурах, и при использовании на открытом воздухе, при этом особый интерес в данном изобретении представляют фотовольтаические (PV) элементы. PV элемент является многослойным устройством, как правило, включающим в себя переднюю панель, электродные слои, фотоактивный слой и заднюю панель. Особый интерес представляют PV элементы, сенсibilизированные красителем, в которых активный светопоглощающий слой содержит краситель, который переходит в возбужденное состояние при поглощении падающего света. Пленка, относящаяся к данному изобретению, применяется также в качестве слоя, присутствующего в передней панели или задней панели PV элемента, в частности, задней панели.

В соответствии с дальнейшим аспектом данного изобретения, обеспечивается фотовольтаический элемент, состоящий из передней панели, электродных слоев, фотоактивного слоя и задней панели, где передняя панель и/или задняя панель содержит пленку, относящуюся к данному изобретению, и в особенности где, по меньшей мере, задняя панель содержит пленку, относящуюся к данному изобретению.

Согласно дальнейшему аспекту данного изобретения обеспечивается фотовольтаический элемент, состоящий из передней панели (которая может являться гибкой полимерной передней панелью или стеклянной передней панелью), электродных слоев, фотоактивного слоя и задней панели, где, как правило, электродные слои и фотоактивный слой заключены в подходящую оболочку (такую как матрица из этиленвинилацетатной (EVA) смолы) известным в данной области способом, и где задняя панель содержит пленку, относящуюся к данному изобретению, предпочтительно, где вышеуказанная пленка является непрозрачной или белой пленкой и, предпочтительно, где вышеуказанная пленка имеет расположенный на ее первой поверхности дополнительный полимерный слой, предпочтительно при отсутствии какого-либо дополнительного слоя на второй поверхности вышеуказанной пленки, где дополнительный полимерный слой предпочтительно является прозрачным, имеющим мутность приблизительно не более 50%, как правило, приблизительно не более 35% и в одном из вариантов осуществления приблизительно не более 15%. В таком PV элементе пленка, относящаяся к данному изобретению, является самой крайней в многослойном устройстве и, как правило, подвержена воздействию атмосферы, при этом дополнительный полимерный слой ламинируют на фотоактивный слой, например, используя подходящее клеящее вещество, такое как EVA.

В соответствии с дальнейшим аспектом данного изобретения обеспечивается способ изготовления двусно-ориентированной полиэфирной пленки, содержащей полиэтилентерефталат, как указано в данном документе, где способ включает в себя:

(i) Выдавливание слоя расплавленного полимера, содержащего полиэтилентерефталат и стабилизатор гидролиза, выбираемый из глицидиловых эфиров разветвленных монокарбоновых кислот, предпочтительно, где температура экструзии находится в интервале от приблизительно 280 до приблизительно 300°C (более предпочтительно в интервале от приблизительно 285 до приблизительно 290°C), где монокарбоновая кислота содержит от 5 до 50 атомов углерода, где стабилизатор гидролиза присутствует в экструдированной заготовке в форме продукта его взаимодействия с, по меньшей мере, какой-либо из концевых групп вышеуказанного полиэфира;

(ii) охлаждение экструдированной заготовки;

(iii) вытягивание охлажденной экструдированной заготовки в двух взаимно перпендикулярных направлениях; и

(iv) термофиксацию пленки, предпочтительно при температуре, в диапазоне, при котором происходит стабилизация с помощью термофиксации при температуре,

находящейся в интервале от приблизительно 200 до приблизительно 225°C.

В соответствии с дальнейшим аспектом данного изобретения обеспечивается применение пленки, или композиционной структуры, как указано в данном документе, в качестве задней панели в фотовольтаическом элементе.

5 Измерение свойств

Чтобы охарактеризовать пленки, описанные в данном документе, применяли следующие методы анализа:

(i) Прозрачность оценивалась путем измерения суммарной светопроводимости (TLT) и мутности (% рассеянного проходящего видимого излучения) через суммарную толщину
10 пленки с применением сферического измерителя мутности M57D (Diffusion Systems) в соответствии со стандартным методом испытания ASTM D1003.

(ii) Оптическую плотность (TOD) измеряли с применением плотномера Macbeth TR 927 (приобретенный у частной компании с ограниченной ответственностью Dent and Woods, Бейзингсток, Великобритания) в режиме работы в проходящем свете.

15 (iii) Показатель белизны измеряли с применением прибора Colorgard System 2000, модель/45 (изготовленный Pacific Scientific) и основных положений ASTM B 313.

(iv) Характеристическую вязкость (в единицах дл/г) измеряли путем определения вязкости раствора в соответствии с ASTM D5225-98(2003) на вискозиметре для
20 относительных измерений вязкости ViscotekTM Y-501C (смотри, например, Hitchcock, Hammons & Yau in American Laboratory (August 1994) «The dual-capillary method for modern-day viscometry») с применением 0,5% по весу раствора полиэфира в о-хлорфеноле при 25°C и применением метода одной точки Билмейера для расчета характеристической вязкости:

$$25 \quad \eta = 0.25\eta_{\text{red}} + 0.75(\ln \eta_{\text{rel}})/c$$

где η = характеристическая вязкость (в дл/г),

η_{rel} = относительная вязкость,

c = концентрация (в г/дл) и

30 η_{red} = приведенная вязкость (в дл/г), которая равна по значению $(\eta_{\text{rel}}^{-1})/c$ (также выражаемая в виде η_{sp}/c , где η_{sp} является удельной вязкостью).

(v) Устойчивость пленки к гидролизу оценивали с помощью испытания на ускоренное старение в автоклаве. Образцы пленки разрезали на полоски шириной 10 мм и помещали в автоклав, работающий при 121°C и давлении 1,2 бар. Затем свойства, относящиеся к
35 старению полимера, измеряли с различными временными интервалами. В частности, предел прочности на разрыв (хрупкость) полиэфира измеряли как величину растяжения на разрыв (ЕТВ) полимера. Как правило, пленка, которая не была подвержена старению, имеет значение ЕТВ более 100%. Как правило, пленка остается пригодной для своего конечного применения до того времени, когда ее ЕТВ уменьшится до значения ниже
40 10%. Предпочтительные пленки, относящиеся к данному изобретению, имели ЕТВ не менее 10% по истечении по меньшей мере 56 часов, предпочтительно по меньшей мере 60 часов, предпочтительно по меньшей мере 64 часов, предпочтительно по меньшей мере 68 часов, предпочтительно по меньшей мере 76 часов и более предпочтительно по меньшей мере 84 часов при 121°C и давлении 1,2 бар в испытании на ускоренное
45 старение, описанном в данном документе.

(vi) Растяжение на разрыв измеряли в соответствии с методом испытания ASTM D882. Используя линейку и поверенный отсекаТЕЛЬ проб (10 мм +/- 0,5 мм), вдоль машинного направления отрезают пять полосок пленки (длиной 100 мм). Каждый

образец испытывают с помощью устройства для испытания материалов Instron модель 3111, используя тиски с пневматическим механизмом и резиновыми поверхностями захватов. Регулируют температуру (23°C) и относительную влажность (50%). Скорость крейцкопфа (скорость расхождения) составляет 25 мм/мин. Скорость растяжения составляет 50%. Она считается путем деления скорости расхождения на исходное расстояние между тисками (длина образца). Оборудование записывает растяжение на разрыв для каждого образца. Растяжение на разрыв ($E_B(\%)$) определяют как:

$$E_B(\%) = (\text{удлинение при разрыве} / L_0) \times 100,$$

где L_0 - исходная длина образца между тисками.

(vii) Полиэфирную пленку испытывали на стойкость к атмосферному воздействию в соответствии с ISO 4892-2.

(viii) Термическая усадка была оценена для образцов пленки с размерами 200 мм × 10 мм, которые отрезали в определенных направлениях относительно машинного и поперечного направлений пленки и нанесли метки для визуального определения. Более длинный размер образца (т.е. размер, равный 200 мм) соответствует направлению пленки, для которого определяют усадку, т.е. для оценки усадки в машинном направлении размер испытуемого образца, равный 200 мм, должен быть ориентирован вдоль машинного направления пленки. После нагревания образца до определенной заранее температуры, равной 150°C (путем помещения в сушильный шкаф, нагретый при этой температуре), и выдержки в течение интервала времени, равного 30 минутам, его охладили до комнатной температуры и снова вручную измерили его размеры. Термическую усадку рассчитали и выразили в виде процентного количества от исходной длины.

(ix) Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) были получены с применением инструмента Perkin Elmer DSC 7. Образцы полимерной пленки весом 5 мг помещали в обычный алюминиевый тигель Perkin Elmer DSC. Пленку и тигель прижимали к плоской поверхности для обеспечения того, чтобы пленка была слегка сдавлена для того, чтобы свести до минимума эффекты снятия внутреннего напряжения или ориентации в процессе нагрева. Образец помещали в держатель образца прибора и нагревали со скоростью 80°C в минуту от 30 до 300°C для записи соответствующей кривой. Применяли сухой, инертный продувной газ (азот). Оси температуры и температурного потока инструмента DSC были полностью откалиброваны для экспериментальных условий, т.е. для скорости нагрева и скорости газового потока. Значения температур пиков, т.е. эндотермического высокотемпературного пика (A) и эндотермического низкотемпературного пика (B), были взяты в местах максимального удаления вверх от базовой линии, протягивающегося от начала каждого эндотермического процесса плавления до конца каждого эндотермического процесса плавления. Измерения температур пиков были получены с применением стандартных методик анализа в рамках программного обеспечения Perkin Elmer. Сходимость и точность измерений составляла $\pm 2^\circ\text{C}$. Примерный график показан на Фиг.1.

Изобретение проиллюстрировано ссылкой на фиг.1, характерную DSC термограмму (тепловой поток в зависимости от температуры), полученную для полиэфирной пленки, относящейся к данному изобретению. Пик на Фиг.1, обозначенный (A), является эндотермическим высокотемпературным пиком, имеющим значение 250°C, а пик, обозначенный (B), является эндотермическим низкотемпературным пиком, имеющим значение 220°C, и, таким образом, значение (A-B) составляет (250-220)=30°C.

Изобретение дополнительно проиллюстрировано последующими примерами.

Примеры не предназначены для ограничения вышеописанного изобретения. Частичное изменение деталей может быть осуществлено без отступления от объема изобретения.

Примеры

Контрольные образцы 1 и 2 и примеры с 1 по 12

Концентрат приготовили путем дозированной подачи Cardura™ E10P (Hexion Specialty Chemicals, Огайо, США) в качестве стабилизатора гидролиза на PET крошку (IV составляет 0,81), содержащую 18% по весу BaSO₄, исходя из веса полиэфира. Смесь нагрели, экструдировали и повторно гранулировали. Концентрация стабилизатора гидролиза в концентрате составляла 5,8% по весу, исходя из суммарного веса смеси. Концентрат затем прибавили к PET крошке (также содержащей 18% по весу BaSO₄) в бункере двухшнекового экструдера (при наличии вакуума для удаления влаги) с заранее определенными степенями разбавления для того, чтобы обеспечить конечную пленку с различными количествами стабилизатора гидролиза, как показано ниже в таблице 1 (количества показаны в весовых % стабилизатора гидролиза по отношению к суммарному весу пленки). Смесь экструдировали в виде расплава при 285°C, отлили на охлажденном вращающемся барабане и вытянули в направлении экструзии примерно в 2,9 раз от ее исходных размеров при температуре, равной 86°C. Охлажденная вытянутая пленка затем поступила в ширильный нагревательный аппарат при температуре, равной 110°C, где пленку высушили и вытянули в поперечном направлении в приблизительно 3,4 раза от ее исходных размеров. Двусно-вытянутую пленку подвергли термофиксации при температуре, равной либо 220°C, либо 235°C. Конечная толщина готовой белой пленки составляла 50 мкм. Устойчивость пленки к гидролизу оценили путем измерения ее растяжения на разрыв до и после ускоренного старения определенным в данном документе способом. Количество стабилизатора гидролиза в готовой пленке было измерено с помощью ¹H ЯМР (D2-1,1,2,2-тетрахлорэтан в качестве растворителя; прибор GSX-Delta 400 при 80°C).

Таблица 1										
	Добавка (вес %)	ЕТВ (%) после старения в течение x часов								
		0 ч	40 ч	44 ч	52 ч	60 ч	64 ч	68 ч	76 ч	84 ч
(i) температура термофиксации = 220°C										
Контрольный образец 1	0	123	64	43	28	8	6	3	2	1
Пример 1	0,455	120	93	71	51	20	8	6	3	2
Пример 3	0,741	124	94	82	61	22	17	7	3	3
Пример 5	0,923	119	85	89	59	32	31	27	5	3
Пример 7	1,04	119	105	99	83	80	65	49	7	5
Пример 9	1,105	115	119	83	88	65	55	51	18	6
Пример 11	1,261	101	94	87	71	55	43	34	11	6
(ii) температура термофиксации = 235°C										
Контрольный образец 2	0	137	38	15	5	3	2	1	2	1
Пример 2	0,455	141	66	46	15	4	3	5	1	1
Пример 4	0,741	126	80	69	28	6	5	3	1	1
Пример 6	0,923	132	91	75	44	13	7	4	2	2
Пример 8	1,04	126	111	92	86	31	28	12	3	2
Пример 10	1,105	127	105	93	91	59	42	7	4	2
Пример 12	1,261	121	68	70	50	23	11	7	3	2

Результаты показывают, что добавка Cardura™ E10P очевидно повышает устойчивость пленки к гидролизу при испытании на ускоренное старение. Результаты также показывают, что относительно более низкая температура термофиксации

обеспечивает на удивление превосходную долговременную устойчивость к гидролизу.

Контрольные образцы с 3 по 8 и Примеры с 13 по 22

Вторая серия полиэфирных пленок была изготовлена аналогичным образом, за исключением того, что добавку CarduraTM E10P добавляли путем ее дозированной подачи на PET крошку (содержащую 18% BaSO₄, как и в указанном выше варианте) в бункер экструдера на линии производства пленки. Смесь PET крошки и добавки переработали в пленку описанным выше в примере 1 способом. Контрольные образцы с 3 по 8 и примеры с 13 по 22 были изготовлены путем изменения IV PET (полимер с более высокой IV был получен путем стандартной твердофазной полимеризации); температура термофиксации и количество добавки стабилизатора гидролиза имеют значения, указанные ниже в таблице 2. Примеры 15 и 21 содержали UV-абсорбер (TinuvinTM 1577FF (2-(4,6-дифенил-1,3,5-триазин-2-ил)-5-((гексил)оксилфенол); Ciba Specialty Chemicals) в количестве 1,0% по весу относительно суммарного веса готовой пленки. Конечная толщина белой пленки в каждом случае составляла 50 мкм. Устойчивость пленки к гидролизу оценили путем измерения ее растяжения на разрыв до и после ускоренного старения определенным в данном документе способом.

Количество стабилизатора гидролиза в готовой пленке было измерено с помощью ¹H ЯМР описанным в данном документе способом.

Конечные данные, указанные в таблице 2, показывают, что стабилизатор гидролиза остается эффективным при смешивании с полиэфиром в бункере пленочного экструдера. Конечные данные также показывают, что устойчивость к гидролизу повышается с увеличением IV полиэфира.

Таблица 2

	IV	Добавка (вес. %)	ЕТВ (%) после старения в течение х часов														
			0 ч	40	44	48	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88	
(i) температура термофиксации = 220°C																	
Контр. 3	0,64	0	127	22	11	8	8	4	2	2	2	2	4	0	0		
Контр. 4	0,81	0	154	37	15	16	8	4	3	2	2	2	2	0	0		-
Контр. 5	0,85	0	132	41	25	20	15	4	4	3	2	2	1	3	1		1
Пр. 13	0,64	1,0	134	87	81	68	56	18	6	5	2	2	2	2	0		-
Пр. 14	0,81	1,0	148	126	131	124	122	107	94	84	58	35	30	13	7		4
Пр. 15 ^a	0,81	1,0	148	126	124	131	133	115	110	105	61	32	19	19	4		3
Пр. 16	0,85	0,3	135	99	85	68	52	38	12	6	5	2	2	2	1		2
Пр. 17	0,85	0,5	138	98	99	89	80	67	44	27	15	10	8	2	6		2
Пр. 18	0,85	1,0	125	115	120	109	112	108	104	84	79	71	71	19	18		8
(ii) температура термофиксации = 235°C																	
Контр. 6	0,64	0	141	3	3	3	2	1	2	2	1	1	0	0	0		-
Контр. 7	0,81	0	132	7	5	4	3	2	3	2	1	2	3	0	0		-
Контр. 8	0,85	0	128	8	4	4	3	1	1	2	1	2	1	1	0		-
Пр. 19	0,64	1,0	138	38	19	12	5	4	2	3	2	2	3	0	0		-
Пр. 20	0,81	1,0	134	94	88	91	79	50	50	18	18	5	3	3	2		-
Пр. 21 ^a	0,81	1,0	171	119	113	117	67	34	25	13	5	3	2	2	1		2
Пр. 22	0,85	1,0	131	93	93	79	84	72	79	48	17	6	5	5	4		3
(a): содержит Tinuvin™ 1577FF с весовой концентрацией 1.0%																	

(a): содержит TinuvinTM 1577FF с весовой концентрацией 1,0%

Контрольный образец 9 и Примеры с 23 по 27

Третью серию полиэфирных пленок изготовили аналогичным образом, за исключением того, что добавку CarduraTM E10P добавляли путем ее дозированной подачи прямо в поток расплавленного полимера в экструдер на линии производства пленки, т.е. одновременно с тем, когда полиэфир был в расплавленном состоянии.

Смесь PET крошки (18% BaSO₄; IV=0,81) и добавки затем переработали в пленку описанным выше в примере 1 способом. Примеры с 23 по 27 были изготовлены путем изменения скорости добавления добавки в экструдер, как показано в таблице 3. Конечная толщина пленки в каждом случае составляла 50 мкм. Устойчивость пленки к гидролизу оценили путем измерения ее растяжения на разрыв до и после ускоренного старения указанным в данном документе способом. Количество стабилизатора гидролиза в готовой пленке было измерено с помощью ¹H ЯМР описанным ранее способом.

Конечные данные, указанные в таблице 3, показывают, что стабилизатор гидролиза остается эффективным при добавлении к расплавленному полиэфире в пленочный экструдер. Этот способ изготовления является особенно привлекательным, поскольку он снижает до минимума или устраняет удаление добавки вакуумной системой экструдера. Конечные данные также показывают, что есть оптимальный уровень концентрации добавки, после которого наблюдается ухудшение свойств.

Во всех примерах, соответствующих данному изобретению, описанных выше, однородность пленки и качество пленки были отличными, при наличии очень маленького масштаба полос на изделии или дефектов поперечного сечения; вблизи пленочной головки экструдера не было обнаружено никакого запаха; и все пленки показали хорошие технологические характеристики.

Таблица 3

	Скорость добавления добавки (см ³ /час)	Добавка (вес. %)	ЕТВ (%) после старения в течение x часов																
			0	40	44	48	52	56	60	64	68	72	76	80	84	88	92	96	100
Контр. 9	0	0	138	43	18	9	6	5	5	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Пр. 23	700	-	146	128	112	105	79	84	66	45	33	27	18	16	6	3	0	0	0
Пр. 24	960	1,43	138	128	128	121	123	119	108	98	96	105	83	69	40	24	11	15	7
Пр. 25	1230	1,69	129	105	93	104	99	83	100	85	78	76	77	42	31	25	15	7	4
Пр. 26	1596	1,95	135	119	106	80	89	86	66	51	46	50	38	19	11	4	4	3	2
Пр. 27	2220	2,86	144	4	4	3	4	3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Пример 28 и Сравнительный пример 1

Серия из двух пленок была изготовлена при аналогичных условиях в соответствии с технологической схемой, описанной в примерах с 13 по 22 (т.е. в которых стабилизатор гидролиза дозированно подавали на PET крошку в бункер экструдера на линии производства пленки) для того, чтобы осуществить одновременное сравнение устойчивости к гидролизу пленок, относящихся к данному изобретению, относительно пленок известного уровня техники. Таким образом, Пример 28 являлся пленкой,

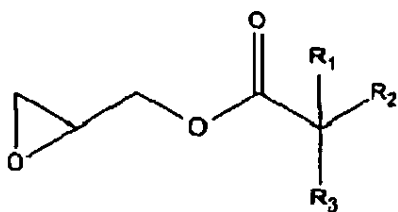
содержащей CarduraTM E10P, а сравнительный пример 1 являлся пленкой, содержащей стабилизатор гидролиза, раскрытый в US-7229697, а именно эпоксицированное масло соевых бобов (Edenol® D81). В каждом случае PET крошка имела IV, равную 0,81, и содержала 18% BaSO₄, при этом концентрация добавки в готовой пленке составляла 1,0 вес.%, согласно анализу ЯМР. Устойчивость к гидролизу каждой пленки измерили при испытании на ускоренное старение, описанном в данном документе, при этом пример 28 демонстрировал неожиданно превосходящую устойчивость к гидролизу. Таким образом, ЕТВ примера 28 понизилось ниже 10% между 96 и 100 часами, в то время как ЕТВ сравнительного примера 1 понизилось ниже 10% между 72 и 76 часами. Кроме того, пленка примера 28 была пленкой хорошего качества, с хорошей однородностью и отсутствием заметных дефектов поперечного сечения, в то время как сравнительный пример 1 являлся пленкой низкого качества, имеющей плохую однородность пленки, с полосами на изделии и значительными дефектами поперечного сечения.

Сравнительный пример 2

Сравнительный пример 1 был повторен с применением эпоксидированного масла
 льняных семян (Edenol® B316) в качестве стабилизатора гидролиза в количестве,
 достаточном для получения 0,5 мол.% добавки в конечной пленке. Однако добавка
 вызвала сильные трудности в расплавленной экструдированной заготовке; расплав у
 5 головки экструдера был относительно мягким и было невозможно изготовить пленку
 из-за залипания и плохого строения и способности сохранять форму пленочного
 полотна.

Формула изобретения

1. Двуосно-ориентированная полиэфирная пленка, включающая
 10 полиэтилентерефталат (PET) и по меньшей мере один стабилизатор гидролиза,
 выбранный из глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, где
 стабилизатор гидролиза имеет формулу (I):



(I)

где R^1 и R^2 независимо выбирают из алкила, и предпочтительно, чтобы по меньшей
 мере один (и в одном варианте осуществления только один) из R^1 и R^2 выбирают из
 метила;

R^3 выбирают из водорода и алкила и предпочтительно из алкила; и

где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и R^3
 составляет от 3 до 13; и

где вышеуказанный стабилизатор гидролиза присутствует в пленке в виде продукта
 его взаимодействия с, по меньшей мере, какой-либо из концевых групп вышеуказанного
 30 полиэфира.

2. Полиэфирная пленка по п.1, в которой характеристическая вязкость полиэфира
 в полиэфирной пленке составляет по меньшей мере приблизительно 0,65,
 предпочтительно по меньшей мере 0,7, предпочтительно по меньшей мере 0,8.

3. Полиэфирная пленка по любому из предыдущих пунктов, в которой стабилизатор
 гидролиза присутствует в количестве, находящемся в интервале от 0,1% до 2,0% по
 отношению к суммарному весу листа.

4. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, в которой стабилизатор(ы) гидролиза в
 полиэфирной пленке состоит(ят) в основном из по меньшей мере одного глицидилового
 40 эфира разветвленной монокарбоновой кислоты.

5. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, в которой вышеуказанный стабилизатор
 гидролиза изготовлен путем взаимодействия эпихлоргидрина с разветвленной
 монокарбоновой кислотой.

6. Полиэфирная пленка по п.1, где R^1 выбирают из метила, а R^2 и R^3 независимо
 45 выбирают из алкила, где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах
 R^2 и R^3 составляет 7.

7. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, в которой вышеуказанный стабилизатор
 гидролиза взаимодействует с полиэфиром путем введения добавки в расплавленный

полимер перед отливанием полимера с получением пленки.

8. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, в которой полимерная пленка дополнительно содержит UV-абсорбер, предпочтительно органический UV-абсорбер, и предпочтительно выбираемый из бензофенонов, бензотриазолов, бензоксазинов и триазинов,

9. Полиэфирная пленка по п.8, в которой количество UV-абсорбера находится в интервале от 0,1% до 10% по весу по отношению к суммарному весу листа.

10. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, которую стабилизировали путем термофиксации при температуре, находящейся в интервале от приблизительно 200 до приблизительно 225°C.

11. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, в которой полиэфир, из которого изготовлена полиэфирная пленка, имеет высокотемпературный эндотермический температурный пик при температуре (A) °C и низкотемпературный эндотермический пик при температуре (B) °C, при этом оба пика определяются с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC), где значение (A-B) находится в интервале от 15°C до 50°C.

12. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, которая имеет растяжение на разрыв, измеренное согласно ASTM D882, по меньшей мере 10% по истечении по меньшей мере 56 часов, предпочтительно по меньшей мере 60 часов, предпочтительно по меньшей мере 64 часов, предпочтительно по меньшей мере 68 часов и более предпочтительно по меньшей мере 84 часов при подвержении старению при 121°C и давлении 1,2 бар.

13. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, которая является белой.

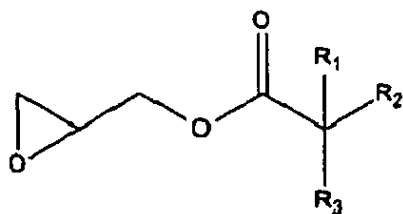
14. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, дополнительно содержащая антиоксидант.

15. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, которая имеет один или несколько дополнительных слоев, расположенных на одной или обеих поверхностях пленки, чтобы образовывать композиционную структуру.

16. Полиэфирная пленка по п.15, в которой один или несколько дополнительных слоев выбраны из PET или полиэфиров на основе PET.

17. Полиэфирная пленка по п.15, в которой один или несколько дополнительных слоев включает по меньшей мере один стабилизатор гидролиза.

18. Полиэфирная пленка по п.17, в которой один или несколько дополнительных слоев выбраны из PET или полиэфиров на основе PET, в которой стабилизатор гидролиза в одном или нескольких дополнительных слоях выбран из глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, где стабилизатор гидролиза имеет формулу (I):



(I)

где R¹ и R² независимо выбирают из алкила, и предпочтительно, чтобы по меньшей мере один (и в одном варианте осуществления только один) из R¹ и R² выбирают из метила;

R³ выбирают из водорода и алкила и предпочтительно из алкила; и

где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и R^3 составляет от 3 до 13; и

где вышеуказанный стабилизатор гидролиза присутствует в одном или нескольких дополнительных слоях в виде продукта его взаимодействия с, по меньшей мере, какой-либо из концевых групп вышеуказанного полиэфира.

19. Полиэфирная пленка по п.18, в которой стабилизатор гидролиза в одном или нескольких дополнительных слоях имеет формулу (I).

20. Полиэфирная пленка по п.15, где пленка формируется совместной экструзией соответствующих образующих пленку слоев.

21. Полиэфирная пленка по п.1 или 2, которая имеет дополнительный полимерный слой, расположенный на ее первой поверхности, в которой вышеуказанный дополнительный полимерный слой является полиэфирным слоем, содержащим по выбору одну или несколько добавок, независимо выбираемых из стабилизатора(ов) гидролиза, УФ-абсорбера(ов), антиоксиданта(ов) и дисперсного(ых) неорганического(их) наполнителя(ей), предпочтительно в которой второй слой имеет мутность приблизительно не более чем 50%.

22. Применение полиэфирной пленки, описанной в любом из пп.1-21, в качестве слоя в фотовольтаическом элементе, при этом вышеуказанный фотовольтаический элемент содержит переднюю панель, электродный(е) слой(и), фотоактивный слой и заднюю панель, в особенности отличающийся тем, что вышеуказанная задняя панель содержит вышеуказанную полиэфирную пленку.

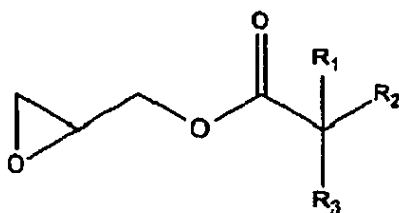
23. Фотовольтаический элемент, состоящий из передней панели, электродного(ых) слоя(ев), фотоактивного слоя и задней панели, в котором передняя панель и/или задняя панель состоит из пленки, которая соответствует указанной в любом из пп.1-21.

24. Фотовольтаический элемент по п.23, в котором электродные слои и фотоактивный слой заключены в подходящую оболочку, и в котором задняя панель состоит из пленки, которая соответствует указанной в любом из пп.1-21.

25. Фотовольтаический элемент по п.24, в котором вышеуказанная пленка является непрозрачной или белой пленкой, в котором вышеуказанная пленка имеет расположенный на ее первой поверхности дополнительный полимерный слой, в котором вышеуказанный дополнительный слой имеет мутность приблизительно не более чем 50%, и в котором вышеуказанная пленка является самой крайней в многослойном устройстве.

26. Способ изготовления двуосно-ориентированной полиэфирной пленки, содержащей полиэтилентерефталат, как указано в данном документе, включающий:

(i) экструдирование слоя расплавленного полимера, содержащего полиэтилентерефталат и по меньшей мере один стабилизатор гидролиза, выбираемый из глицидилового эфира разветвленной монокарбоновой кислоты, где стабилизатор гидролиза имеет формулу (I):



(I)

где R^1 и R^2 независимо выбирают из алкила, и предпочтительно, чтобы по меньшей

мере один (и в одном варианте осуществления только один) из R^1 и R^2 выбирают из метила;

R^3 выбирают из водорода и алкила и предпочтительно из алкила; и

5 где суммарное количество атомов углерода в алкильных группах R^1 , R^2 и R^3 составляет от 3 до 13; и

где стабилизатор гидролиза присутствует в экструдированной заготовке в виде продукта его взаимодействия с по меньшей мере какой-нибудь из концевых групп вышеуказанного полиэфира;

10 (ii) охлаждение экструдированной заготовки;

(iii) вытягивание охлажденной экструдированной заготовки в двух взаимно перпендикулярных направлениях и

(iv) термофиксацию пленки, предпочтительно при температуре, в диапазоне, при котором происходит стабилизация с помощью термофиксации при температуре, 15 находящейся в интервале от приблизительно 200 до приблизительно 225°C.

27. Способ по п.26, включающий дополнительную стадию получения вышеуказанного стабилизатора гидролиза путем взаимодействия эпихлоргидрина с разветвленной монокарбоновой кислотой.

28. Способ по п.26, в котором стабилизатор гидролиза взаимодействует с полиэфиром 20 путем введения добавки в расплавленный полимер перед экструзией вышеуказанного листа.

29. Способ по пп.26-28, в котором пленка имеет один или несколько дополнительных слоев, расположенных на одной или обеих поверхностях пленки, чтобы образовывать композиционную структуру, и где способ включает совместную экструзию 25 соответствующих образующих пленку слоев.

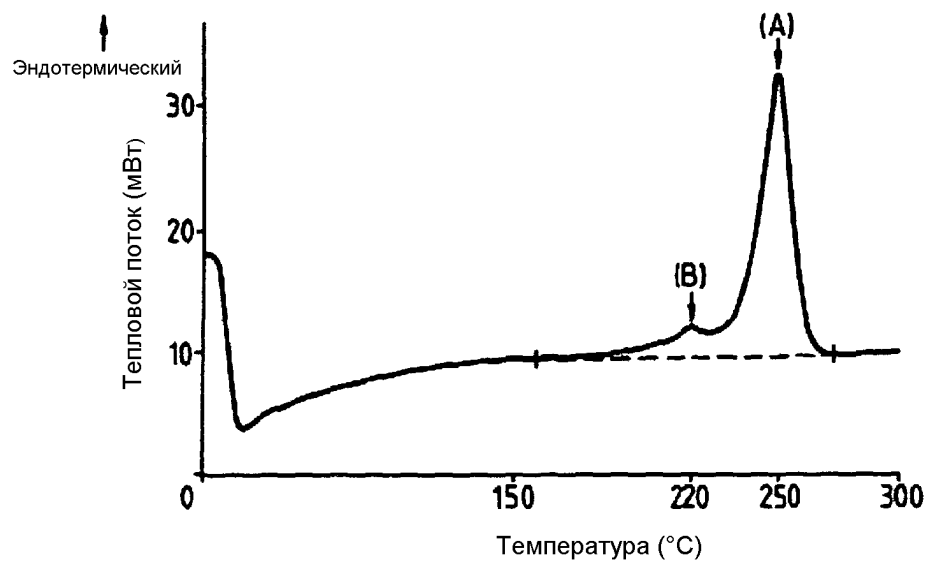
30. Полиэфирная пленка по п.1, которая не содержит простой глицидиловый эфир.

30

35

40

45



ФИГ.1