



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년04월11일

(11) 등록번호 10-1382008

(24) 등록일자 2014년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09D 127/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7018643

(22) 출원일자(국제) 2006년12월29일

심사청구일자 2011년12월28일

(85) 번역문제출일자 2008년07월29일

(65) 공개번호 10-2008-0081087

(43) 공개일자 2008년09월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/049624

(87) 국제공개번호 WO 2007/079246

국제공개일자 2007년07월12일

(30) 우선권주장

60/755,197 2005년12월30일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20020012801 A1\*

JP10256580 A

US04416925 A

US04786546 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캄파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시  
마켓 스트리트 1007

(72) 발명자

데버갈리스, 마이클

미국 14051 뉴욕주 이스트 암허스트 브리들우드  
드라이브 사우쓰6362

스노우, 래리, 글렌

미국 14482 뉴욕주 레로이 이스트 메인 스트리트  
146

(74) 대리인

김영, 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박종철

(54) 발명의 명칭 광기전성 모듈에 유용한 플루오로중합체 코팅된 필름

### (57) 요약

본 발명은, 중합체 기판 필름, 및 중합체 기판 필름 상의 플루오로중합체 코팅을 포함하는, 플루오로중합체 코팅된 필름을 개시한다. 플루오로중합체 코팅은, (a) 비닐 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체와 비닐리덴 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체 중에서 선택되는 플루오로중합체 및 (b) 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 관능기를 포함하는 상용성 접착제 중합체를 포함한다. 중합체 기판 필름은, 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 기판 필름에의 플루오로중합체 코팅의 결합을 촉진시키는 관능기를 그의 표면에 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

중합체 기판 필름; 및

상기 중합체 기판 필름상의 플루오로중합체 코팅

을 포함하고,

상기 플루오로중합체 코팅은,

(a) 비닐 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체와 비닐리텐 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체 중에서 선택되는 플루오로중합체, 및

(b) 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 관능기를 포함하는 상용성 접착제 중합체를 포함하는 것이고;

상기 중합체 기판 필름이 상기 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 상기 중합체 기판 필름에의 상기 플루오로중합체 코팅의 결합을 촉진시키는 상기 관능기를 제공하는 프라이머 층을 그의 표면 상에 포함하는 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서, 상기 중합체 기판 필름 표면 상의 상기 관능기가 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

### 청구항 4

제1항에 있어서, 상기 상용성 접착제 중합체가 관능성 아크릴계 중합체인 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 상용성 접착제 중합체가 아민 관능성 아크릴계 중합체인 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체가, 비닐 플루오라이드 60 몰% 이상을 포함하는 비닐 플루오라이드의 공중합체 및 단일중합체, 및 비닐리텐 플루오라이드 60 몰% 이상을 포함하는 비닐리텐 플루오라이드의 공중합체 및 단일중합체 중에서 선택되는 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

### 청구항 7

삭제

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체 코팅이 플루오로중합체의 중량을 기준으로 1 내지 40 중량%의 상기 상용성 접착제 중합체를 포함하는 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

### 청구항 9

삭제

### 청구항 10

삭제

#### 청구항 11

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체 코팅이 상기 중합체 기판 필름의 양쪽 표면 상에 있는, 플루오로중합체 코팅된 필름.

#### 청구항 12

제1항에 있어서, 상기 기판 필름이 폴리에스테르를 포함하는 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

#### 청구항 13

제1항에 있어서, 상기 프라이머 층이 폴리알릴아민 중합체, 폴리에틸렌이민 중합체, 에틸렌 아크릴산 공중합체, 및 산 개질된 폴리올레핀 중에서 선택되는 중합체를 포함하는 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

#### 청구항 14

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체 코팅의 두께가 0.1 내지 10 밀인 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

#### 청구항 15

제1항에 있어서, 상기 기판 필름의 두께가 0.5 내지 10 밀인 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

#### 청구항 16

제1항에 있어서, 상기 프라이머 층의 두께가 20 내지 100 nm인 것인, 플루오로중합체 코팅된 필름.

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

제1항에 따른 플루오로중합체 코팅된 필름을 배면 시트로서 포함하는 광기전성 모듈.

### 명세서

### 기술분야

[0001] 본 발명은 광기전성 모듈의 배면 시트로서 유용한 플루오로중합체 코팅된 필름의 형성에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 광기전성 전지는 태양광으로부터 전기 에너지를 생성하는데 사용되고, 전통적인 전기 발생 방법의 환경친화적 대안을 제공한다. 이들 태양 전지는 수분, 산소 및 UV 광과 같은 환경적 영향으로부터 보호되어야 하는 다양한 반도체 시스템으로 구성된다. 일반적으로, 전지는 광기전성 모듈로서 공지된 다층 구조물을 형성하는 유리 및/또는 플라스틱 필름 층을 캡슐화시킴으로써 양쪽 측면 상이 덮이게 된다. 플루오로중합체 필름은 이들의 탁월한 강도, 내후성, UV 내성 및 수분 장벽 특성으로 인하여 광기전성 모듈에서 중요한 구성요소로서 인지된다. 모듈용 배면 시트로서 작용하는 플루오로중합체 필름과 폴리에스테르 필름의 필름 복합물은 이들 모듈에서 특히 유용하다. 이러한 복합물은 전통적으로 플루오로중합체, 구체적으로 폴리비닐 플루오라이드 (PVF)를 폴리에스테르 기판 필름, 구체적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트에 점착시킨 예비형성 필름으로부터 제조되어 왔다. PVF와 같은 플루오로중합체가 모듈에 대한 배면 시트로서 사용되는 경우, 그의 특성이 모듈 수명을 현저히 개선시켜 모듈이 최대 25년까지 보장될 수 있다. 플루오로중합체 배면 시트는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름이 있는 적층물, 전형적으로는 두 플루오로중합체 필름 사이에 PET가 끼워져 있는 적층물의 형태로 빈번하게 사용된다.

[0003] 그러나, 수년간의 옥외 노출 후에도 박리되지 않을 결합을 갖는, 플루오로중합체 필름이 중합체 기판 상에 예비형성된 적층물을 제조하는 것은 어렵다. 미국 특허 제3,133,854호 (심스(Simms)), 미국 특허 제5,139,878호 (김(Kim) 등) 및 미국 특허 제6,632,518호 (쉬미츠(Schmidt) 등)와 같은 종래 기술 방법에는, 내구성 적층 구조물을 생성하는 예비형성 필름용 프라이머 및 접착제가 기재되어 있다. 그러나, 이들 방법은 실제 적층 단계 전에 하나 이상의 접착제 층, 또는 프라이머 및 접착제 층 둘 모두의 적용을 필요로 한다. 이어서, 적층 단계는 적층물을 형성하기 위한 열 및 압력의 적용을 필요로 한다. 따라서, 예비형성 플루오로중합체 필름을 사용하는 종래 기술의 적층물은, 제조하는데 비용이 많이 들고/덜거나 자본 집약적 장비를 필요로 한다. 예비형성 플루오로중합체 필름은 제작 및 후속 가공 동안에 취급하기 위한 강도를 제공하기에 충분한 두께를 가져야 하기 때문에, 생성된 적층물에, 값비싼 두꺼운 플루오로중합체 층, 즉, 효과적인 보호를 위해 필요한 것보다 더 두꺼운 층이 또한 혼입될 수 있다.

[0004] <발명의 요약>

[0005] 본 발명은, 중합체 기판 필름 및 중합체 기판 필름 상의 플루오로중합체 코팅을 포함하는 플루오로중합체 코팅된 필름을 제공한다. 플루오로중합체 코팅은, (a) 비닐 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체와 비닐리덴 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체 중에서 선택되는 플루오로중합체 및 (b) 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 관능기를 포함하는 상용성 접착제 중합체를 포함한다. 중합체 기판 필름은, 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 기판 필름에의 플루오로중합체 코팅의 결합을 촉진시키는 관능기를 그의 표면 상에 포함한다.

[0006] 본 발명에 의해, 기판에의 강한 접착이 제공되고 플루오로중합체 코팅된 기판에 우수한 내구성이 제공되면서, 예비형성 플루오로중합체 필름이 있는 적층물을 제조하는 것보다 더 적은 전체 가공 단계로 플루오로중합체 코팅된 중합체 필름이 제공된다. 또한, 플루오로중합체를 코팅 형태로 제공하면, 목적하는 경우 비용을 절약하기 위해 플루오로중합체 층을 더 얇게 할 수 있다. 또한, 플루오로중합체 코팅을 사용하면, 플루오로중합체 코팅된 기판의 의도된 용도에 맞추어진 플루오로중합체 층에 첨가제, 예를 들어 장벽 특성을 개선시키는 충전제가 혼입될 수 있다.

## 발명의 상세한 설명

[0007] 플루오로중합체

[0008] 본 발명에 따라 플루오로중합체 코팅된 필름에 유용한 플루오로중합체는 비닐 플루오라이드 (VF)의 단일중합체 및 공중합체, 및 비닐리덴 플루오라이드 (VF2)의 단일중합체 및 공중합체 중에서 선택된다. 바람직하게는, 플루오로중합체는, 비닐 플루오라이드 60 몰% 이상을 포함하는 비닐 플루오라이드의 공중합체 및 단일중합체, 및 비닐리덴 플루오라이드 60 몰% 이상을 포함하는 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체 및 단일중합체 중에서 선택된다. 보다 바람직하게는, 플루오로중합체는, 비닐 플루오라이드 80 몰% 이상을 포함하는 비닐 플루오라이드의 공중합체 및 단일중합체, 및 비닐리덴 플루오라이드 80 몰% 이상을 포함하는 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체 및 단일중합체 중에서 선택된다. 플루오로중합체와 비(非)플루오로중합체 (예를 들어, 아크릴계 중합체)의 블렌드는 본 발명의 실시예 또한 적합할 수 있다. 폴리비닐 플루오라이드 (PVF) 단일중합체 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF) 단일중합체는 본 발명의 실시예 널리 적합하다.

[0009] VF 공중합체 또는 VF2 공중합체를 사용하는 본 발명의 실시를 위해, 공단량체들은 플루오르화되거나 비(非)플루오르화되거나 또는 이들의 혼합일 수 있다. 용어 "공중합체"란 이원공중합체, 삼원공중합체, 사원공중합체 등을 형성하기 위한 임의의 수의 추가적 플루오르화 단량체 단위를 갖는 VF 또는 VF2의 공중합체를 의미한다. 비플루오르화 단량체가 사용되는 경우, 공중합체가 플루오로중합체의 바람직한 특성, 즉, 내후성, 용매 내성, 장벽 특성 등을 보유하도록, 사용량이 제한되어야 한다. 바람직하게는, 플루오로올레핀, 플루오르화 비닐 에테르 또는 플루오르화 디옥솔을 포함한 플루오르화 공단량체를 사용한다. 많은 공단량체 중에서, 유용한 플루오르화 공단량체의 예로는 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸 에틸렌, 퍼플루오로 (프로필 비닐 에테르) (PPVE), 퍼플루오로 (에틸 비닐 에테르) (PEVE), 퍼플루오로 (메틸 비닐 에테르) (PMVE), 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔 (PDD) 및 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란 (PMD)이 포함된다.

[0010] PVDF 단일중합체 코팅은 고분자량 PVDF로부터 형성될 수 있다. PVDF와 알킬 (메트)아크릴레이트 중합체의 블렌드를 사용할 수 있다. 폴리메틸 메타크릴레이트가 특히 바람직하다. 전형적으로, 이들 블렌드는 50 내지 70 중량%의 PVDF 및 30 내지 50 중량%의 알킬 (메트)아크릴레이트 중합체, 바람직하게는 폴리메틸 메타크릴레이트

를 포함할 수 있다. 블렌드를 안정화시키기 위해, 이러한 블렌드는 상용화제 및 기타 첨가제를 함유할 수 있다. 주요 구성성분으로서의 이러한 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 비닐리덴 플루오라이드 공중합체 및 아크릴 수지의 블렌드는 미국 특허 제3,524,906호, 제4,931,324호 및 제5,707,697호에 기재되어 있다.

[0011] PVF 단일중합체 코팅은 고분자량 PVF로부터 형성될 수 있다. 적합한 VF 공중합체는 미국 특허 제6,242,547호 및 제6,403,740호 (우스홀드(Uschold))에 교시되어 있다.

[0012] 상용성 접착제 중합체

[0013] 본 발명에 따른 플루오로중합체 코팅된 필름에 사용되는 상용성 접착제 중합체는 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 관능기를 포함한다. 바람직하게는, 상용성 접착제 중합체는 (1) 조성물 중의 플루오로중합체와 상용성인 주쇄 조성 및 (2) 기판 필름 표면 상의 상보적 관능기와 반응할 수 있는 측쇄 관능기를 갖는다. 접착제 중합체 주쇄와 플루오로중합체의 상용성은 다양할 것이지만, 플루오로중합체 코팅을 기판 필름에 고정시키기 위해 접착제 중합체가 플루오로중합체에 목적하는 양으로 도입될 수 있도록 충분히 상용성이다. 그러나, 일반적으로 대부분 비닐 플루오라이드 및 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 단일중합체 및 공중합체는, 상기 기재된 관능기를 갖는 아크릴계 주쇄, 우레탄 주쇄, 지방족 폴리에스테르 주쇄, 폴리에스테르 우레탄 주쇄, 아크릴아미드 주쇄, 우레아 주쇄 및 폴리카르보네이트 주쇄에 친화적인 상용 특성을 나타낼 것이다.

[0014] 아크릴계 단량체 및 아크릴아미드 단량체로부터 유도된 자유 라디칼 부가 중합체는, 이용가능한 다수의 관능성 단량체를 사용하여 측쇄 관능기를 도입하는데 적합하다. 몇몇 예로는, 에폭시기의 도입을 위한 글리시딜 아크릴레이트 및 메타크릴레이트가 포함된다. 이후, 이들은 에폭시 관능성 아크릴계와 암모니아 또는 1차 알킬아민과의 반응으로 반응성 아미노알콜기로 전환될 수 있다. 아크릴산/메타크릴산, 이소시아네이트에틸 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 또는 말레산 무수물 또한 카르복실기, 이소시아네이트기, 히드록실기 또는 산 무수물기의 도입을 위한 관능성 단량체로서 이용 가능하다. 기타 많은 관능성 단량체가 당업계에 널리 공지된 바와 같은 관능기 도입에 이용가능하다.

[0015] 바람직한 상용성 접착제 중합체는 아민 관능성 중합체, 보다 바람직하게는 아민 관능성 아크릴계 중합체이다.

[0016] 안료 및 충전제

[0017] 목적하는 경우 제조하는 동안에 플루오로중합체 코팅 조성물 분산액에 안료 및 충전제를 혼입함으로써, 다양한 색상, 불투명도 및/또는 기타 특성 효과가 달성될 수 있다. 바람직하게는, 안료는 플루오로중합체 고형물을 기준으로 약 1 내지 약 35 중량%의 양으로 사용된다. 사용될 수 있는 전형적인 안료로는 투명 안료, 예컨대 무기 규산염 안료 (예를 들어, 실리카 안료), 및 통상적인 안료 둘 모두가 포함된다. 사용될 수 있는 통상적인 안료로는 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄 및 산화철; 금속 수산화물; 금속 플레이크, 예컨대 알루미늄 플레이크; 크롬산염, 예컨대 크롬산납; 술폰아이드; 술폰레이트; 카르보네이트; 카본블랙; 실리카; 활석; 고령토; 프탈로시아닌 블루 및 그린, 유기 레드; 유기 마른, 및 기타 유기 안료 및 염료가 포함된다. 가공하는 동안 고온에서 안정한 안료가 바람직하다. 또한, 안료의 유형 및 양은, 플루오로중합체 코팅의 바람직한 특성, 예를 들어 내후성에 대한 어떠한 유의한 역효과가 방지되도록 선택되는 것이 바람직하다.

[0018] 안료는, 안료가 혼입되는 플루오로중합체 조성물과 동일하거나 상용성일 수 있는 분산 수지와 안료를 혼합함으로써 밀베이스로 제형화될 수 있다. 안료 분산액은 통상적인 방식, 예컨대 샌드 연마, 볼 밀링, 교반기 (attritor) 연마 또는 2롤 밀링으로 형성될 수 있다. 일반적으로는 필요하지 않거나 사용되지 않지만, 유리 섬유 및 광물 충전제, 슬립 방지제, 가소제, 기백제 등과 같은 기타 첨가제가 혼입될 수 있다.

[0019] UV 첨가제 및 열 안정화제

[0020] 플루오로중합체 코팅 조성물은 1종 이상의 광 안정화제를 첨가제로서 함유할 수 있다. 광 안정화제 첨가제로는, 자외선 복사를 흡수하는 화합물, 예컨대 히드록시벤조페논 및 히드록시벤조트리아졸이 포함된다. 그 밖의 가능한 광 안정화제 첨가제로는 입체장애 아민 광 안정화제 (HALS) 및 산화방지제가 포함된다. 목적하는 경우 열 안정화제가 또한 사용될 수 있다.

[0021] 장벽 입자

[0022] 바람직한 실시양태에서, 플루오로중합체 코팅 조성물은 장벽 입자를 포함한다. 바람직하게는, 입자는 판상 형상의 입자이다. 이러한 입자는 코팅의 적용 동안에 정렬하는 경향이 있고, 물, 용매, 및 산소와 같은 기체는 입자 자체를 쉽게 통과할 수 없기 때문에, 생성된 코팅 내에 물, 용매 및 기체의 침투를 감소시키는 기계적 장



벽이 형성된다. 광기전성 모듈에서, 예를 들면 장벽 입자는 플루오로중합체의 수분 장벽 특성을 실질적으로 증가시키고 태양 전지를 더욱 보호한다. 사용되는 경우 장벽 입자는 바람직하게는 코팅 내 플루오로중합체 조성물의 총 건조 중량을 기준으로 약 0.5 내지 약 10 중량%의 양으로 존재한다.

[0023] 전형적인 판상 형상의 충전제 입자의 예로는 마이카, 유리 플레이크 및 스테인레스 강 플레이크, 및 알루미늄 플레이크가 포함된다. 바람직하게는, 판상 형상의 입자는, 산화철 또는 산화티탄과 같은 산화물 층으로 코팅된 마이카 입자를 포함한 마이카 입자이다. 이들 입자의 평균 입자 크기는 약 10 내지 200  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 20 내지 100  $\mu\text{m}$ 이고, 플레이크 입자 중 50% 이하의 평균 입자 크기가 약 300  $\mu\text{m}$ 를 초과한다. 산화물 층으로 코팅된 마이카 입자는 미국 특허 제3,087,827호 (클렌케(Klenke) 및 스트라톤(Stratton)), 제3,087,828호 (린톤(Linton)), 및 제3,087,829호 (린톤)에 기재되어 있다. 이들 특허 문헌에 기재된 마이카는, 티탄, 지르코늄, 알루미늄, 아연, 안티몬, 주석, 철, 구리, 니켈, 코발트, 크롬 또는 바나듐의 산화물 또는 함수 산화물로 코팅된다. 코팅된 마이카들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다.

[0024] 플루오로중합체 코팅 조성물 제형

[0025] 플루오로중합체 코팅 조성물은 플루오로중합체를 플루오로중합체의 용액 또는 분산액 형태로 함유할 수 있다. 전형적인 플루오로중합체의 용액 또는 분산액은, 필름 형성/건조 공정 동안에 기포가 형성되지 않는 정도로 충분히 높은 비점을 갖는 용매를 사용하여 제조된다. 분산액 형태의 중합체의 경우, 플루오로중합체의 합체를 조력하는 용매가 바람직하다. 이들 용액 또는 분산액 중의 중합체 농도는 작업가능한 용액 점도를 달성하기 위해 조절되며, 특정 중합체, 조성물의 기타 구성성분, 및 사용되는 공정 장비 및 조건에 따라 다양할 것이다. 바람직하게는, 용액의 경우 플루오로중합체는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 10 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 존재한다. 분산액의 경우, 플루오로중합체는 바람직하게는 조성물의 총 중량을 기준으로 약 25 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 존재한다.

[0026] 코팅 조성물 중의 중합체의 형태는, 사용되는 플루오로중합체 및 용매 유형에 좌우된다. PVF 단일중합체는 통상적으로 분산액 형태이다. PVDF 단일중합체는, 선택되는 용매에 따라 분산액 또는 용액 형태일 수 있다. 예를 들면, PVDF 단일중합체는, 케톤, 에스테르 및 일부 에테르와 같은 많은 극성 유기 용매 중에서 실온에서 안정한 용액을 형성할 수 있다. 적합한 예로는 아세톤, 메틸에틸 케톤 (MEK) 및 테트라히드로푸란 (THF)이 포함된다. 공단량체 함량 및 선택된 용매에 따라, VF 및 VF2의 공중합체가 분산액 또는 용액 형태로 사용될 수 있다.

[0027] 폴리비닐 플루오라이드 (PVF) 단일중합체를 사용하는 본 발명의 하나의 바람직한 형태에서, 적합한 코팅 제형은 플루오로중합체의 분산액을 사용하여 제조된다. 분산액의 성질 및 제조는 미국 특허 제2,419,008호, 제2,510,783호 및 제2,599,300호에 상세히 기술되어 있다. 바람직한 PVF 분산액은, 디메틸 아세트아미드, 프로필렌 카르보네이트,  $\gamma$ -부티로락톤, N-메틸 피롤리돈 및 디메틸술폰사이드 중에 형성된 것이다.

[0028] 플루오로중합체 코팅 조성물을 분산액 형태로 제조하기 위해, 일반적으로 플루오로중합체 및 상용성 접착제 중합체 및 임의로는 1종 이상의 분산제 및/또는 안료를 먼저 적합한 용매 중에서 함께 밀링한다. 대안적으로, 다양한 구성성분들을 별도로 밀링하거나 적절하게 혼합한다. 용매에 가용성인 구성성분, 예컨대 상용성 접착제 중합체는 밀링할 필요가 없다.

[0029] 분산액의 제조를 위해 광범위하게 다양한 밀을 사용할 수 있다. 전형적으로, 볼 밀인 아트리트(ATTRITOR)®(유니온 프로세스(Union Process, 미국 오하이오주 아크론 소재)로부터 입수가능함), 또는 "네츠슈(Netzsch)" (네츠슈 사(Netzsch, Inc., 미국 펜실베이니아주 엑스톤 소재)로부터 입수가능함)와 같은 교반 매체 밀에서와 같이, 밀은, 고밀도의 교반 연마 매체, 예컨대 샌드, 강철 샷, 유리 비드, 세라믹 샷, 지르코니아 또는 자갈을 사용한다. PVF의 탈응집을 야기하기에 충분한 시간 동안 분산액을 밀링한다. 네츠슈 밀에서의 분산액의 전형적인 체류 시간은 30초 내지 10분 이하의 범위이다.

[0030] 접착제 중합체는, 중합체 기판 필름에의 목적하는 결합을 제공하기에는 충분한 수준으로, 그러나, 플루오로중합체의 바람직한 특성에 유의하게 역효과를 미치는 수준 미만으로 코팅 조성물 중에 사용된다. 바람직하게는, 코팅 조성물은 플루오로중합체의 중량을 기준으로 약 1 내지 약 40 중량%의 접착제 중합체, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 25 중량%의 접착제 중합체, 가장 바람직하게는 1 내지 약 20 중량%의 접착제 중합체를 함유한다.

[0031] 기판 필름 및 프라이머

[0032] 본 발명에 사용되는 중합체 기판 필름은 폭넓은 다수의 중합체 중에서 선택될 수 있고, 열가소성 물질이 바람직하다. 중합체 기판 필름은 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 기판 필름에의 플루오로중합체 코팅의 결합을

촉진시키는 관능기를 그의 표면 상에 포함한다. 중합체 기관 필름은 바람직하게는 폴리에스테르, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트/폴리에틸렌 나프탈레이트 공압출물로 이루어진 군 중에서 선택되는 폴리에스테르이다.

[0033] 기관 필름에는 충전제가 또한 포함될 수 있고, 이들의 존재로 기관의 물리적 특성이 개선될 수 있다 (예를 들어, 모듈러스 및 인장 강도가 더 커짐). 또한, 이들은 기관 필름에의 플루오로중합체의 접착을 개선시킬 수 있다. 비록 다른 것이 또한 사용될 수 있지만 일례의 충전제로는 황산바륨이 있다.

[0034] 코팅되는 중합체 기관 필름의 표면은 자연적으로 폴리에스테르 필름의 히드록시 및/또는 카르복시산, 또는 폴리아미드 필름의 아민 및/또는 산 관능기와 같이 결합에 적합한 관능기를 가질 수 있다. 그러나, 많은 중합체 기관 필름은 활성화시킬 필요가 있거나 활성화시키는 것이 더 유리할 수 있고, 이는 표면 처리에 의해 달성될 수 있다. 즉, 표면은 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및/또는 이들의 혼합물 관능기를 표면 상에 형성시킴으로써 수용성(receptive)이 될 수 있다. 기상 루이스산 (예컨대,  $\text{BF}_3$ ) 또는 황산 또는 고온 수산화나트륨 등의 화학적 노출에 의해 활성화시킬 수 있다. 바람직하게는, 반대쪽 표면을 냉각시키면서 한쪽 또는 양쪽 표면을 개방된 화염에 노출시킴으로써 표면을 활성화시킬 수 있다. 또한, 필름을 고주파수의 스파크 방전으로 처리함으로써, 예컨대 코로나 처리 또는 대기 질소 플라즈마 처리함으로써 활성화시킬 수 있다.

[0035] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 프라이머 층은 중합체 기관 필름 상에 침착되고, 플루오로중합체 코팅 조성물 중의 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 기관 필름에의 플루오로중합체 코팅의 결합을 촉진시키는 관능기를 제공한다. 적합한 프라이머로는 폴리아민, 폴리아미드, 아크릴아미드 중합체 (특히, 비결정질 아크릴아미드), 폴리에틸렌아민, 에틸렌 공중합체 또는 삼원공중합체, 산-개질된 폴리올레핀 (예를 들어, 말레이트화 폴리올레핀), 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중합체 (예를 들어, 유화 중합체), 폴리에스테르 (예를 들어, 분산액), 폴리우레탄 (예를 들어, 분산액), 에폭시 중합체, 에폭시아크릴계 올리고머 및 이들의 혼합물이 포함될 수 있다. 이의 예로는, 폴리에틸렌아민 프라이머 코팅의 적용에 의한 아민 관능기의 도입이 있다. 다른 예로는, 산 또는 무수물 관능성 열가소성 중합체(예컨대, 듀폰 캄파니(DuPont Company)에 의해 상표 바이넬(BYNEL)®로 판매되는 중합체)와 PET 베이스 기관 필름의 공압출이 있다. 예를 들어 제조하는 동안 신장되는 PET 기관 필름 상에 프라이머가 사용되는 경우, 프라이머는 기관 필름이 신장되기 전 또는 후에 적용될 수 있다.

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 기관 필름은 두께가 0.5 내지 10 밀인 것이 바람직하며, 프라이머 층의 두께는 20 내지 100 nm인 것이 바람직하다.

[0036] 코팅 적용

[0037] 본 발명에 따라 플루오로중합체 코팅된 필름을 제조하기 위한 플루오로중합체 조성물은, 예비형성 필름을 형성할 필요가 없이 통상적인 코팅 방식으로 적합한 중합체 기관 필름에 액체로서 직접 적용될 수 있다. 이러한 코팅을 생성하기 위한 기술로는, 통상적인 캐스팅, 침지, 분무 및 페인팅 방법이 포함된다. 플루오로중합체 코팅이 플루오로중합체를 분산액 형태로 함유하는 경우, 이는 전형적으로 통상적인 수단, 예컨대 스프레이, 롤, 나이프, 커튼, 그라비아 코팅기, 또는 스트리크(streak) 또는 기타 결합이 없는 균질한 코팅을 적용할 수 있는 임의의 기타 방법을 사용하여 분산액을 기관 필름 상에 캐스팅함으로써 적용된다. 스프레이 및 롤러 적용은 가장 편리한 적용 방법이다. 캐스팅 분산액의 건조 코팅 두께는 바람직하게는 약 2.5  $\mu\text{m}$  (0.1 밀) 내지 약 250  $\mu\text{m}$  (10 밀), 바람직하게는 약 13  $\mu\text{m}$  (0.5 밀) 내지 약 130  $\mu\text{m}$  (5 밀)이다.

[0038] 적용 후, 습윤 용액 또는 분산액을 건조시켜 용매를 제거하고, 필요한 경우 열적으로 합체시켜 기관 필름 상에 플루오로중합체 코팅을 형성한다. 플루오로중합체가 용액 형태인 몇몇 조성물의 경우, 조성물은 기관 필름 상에 코팅될 수 있고 주위 온도에서 공기 건조될 수 있다. 비록 합체 필름을 제조하는데 반드시 필요한 것은 아니지만 가열은 코팅을 보다 빠르게 건조시키기 위해 일반적으로 바람직하다. 따라서, 건조 온도는 바람직하게는 약 25  $^{\circ}\text{C}$  (주변 조건) 내지 약 200  $^{\circ}\text{C}$  (오븐 온도 - 필름 온도는 더 낮을 것임) 범위이다. 또한, 사용되는 온도는, 접착제 중합체의 관능기와 중합체 기관 필름의 관능기의 상호작용을 촉진하여 기관 필름에의 플루오로중합체 코팅의 확고한 결합을 제공하기에 충분해야 한다. 이 온도는, 사용되는 접착제 중합체 및 기관 필름의 관능기에 따라 광범위하게 다양하며, 실온 내지는, 하기에 논의되는 바와 같은 분산액 형태의 플루오로중합체의 합체를 위해 요구되는 것보다 상회하는 오븐 온도의 범위일 수 있다.

[0039] 조성물 중의 플루오로중합체가 분산액 형태인 경우, 용매를 제거하고 또한 플루오로중합체 입자가 연속 필름으

로 합체되는 충분히 높은 온도로 플루오로중합체를 가열하는 것이 필요하다. 바람직하게는, 코팅 중의 플루오로중합체를 약 150 °C 내지 약 250 °C의 온도로 가열한다. 사용되는 용매는 바람직하게는 합체를 조력한다. 즉, 사용되는 용매는 합체시 용매의 존재 없이 필요한 것보다 낮은 온도를 사용할 수 있게 한다. 따라서, 중합체를 합체하는데 사용되는 조건은, 사용되는 플루오로중합체, 캐스팅 분산액 및 기판 필름의 두께, 및 기타 조작 조건에 따라 다양할 것이다. PVF 단일중합체 코팅과 약 1 내지 약 3분의 체류 시간의 경우, 필름을 합체하는데 약 340 °F (171 °C) 내지 약 480 °F (249 °C)의 오븐 온도가 사용될 수 있고, 약 380 °F (193 °C) 내지 약 450 °F (232 °C)의 온도가 특히 만족스러운 것을 발견하였다. 물론, 상기 오븐 공기 온도는, 플루오로중합체 코팅으로 도달되는 더 낮은 온도를 대표하는 것은 아니다.

[0040] 본 발명의 바람직한 형태에서, 플루오로중합체 코팅 조성물을 기판 필름에 적용한다. 바람직하게는, 기판 필름은, 상기 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 결합을 촉진하는 관능기를 제공하는 프라이머 층을 포함한다. 바람직하게는, 기판 필름은 폴리에스테르, 에컨대 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 또는 폴리에틸렌 테레프탈레이트/폴리에틸렌 나프탈레이트 공압출물이다. 본 발명의 다른 바람직한 형태에서, 플루오로중합체 코팅을 기판 필름의 양쪽 표면에 적용한다. 이는 중합체 기판 필름의 양쪽 측면 상에서 동시에 수행될 수 있거나, 또는 교대로 수행하고, 코팅된 기판 필름을 건조시킨 후, 코팅되지 않은 측면을 동일한 코팅 헤드로 다시 보내어 필름 반대쪽 측면에 코팅을 적용하여 필름의 양쪽 측면을 코팅할 수 있다.

[0041] 광기전성 모듈

[0042] 본 발명에 따라 제조되는 플루오로중합체 코팅된 필름은 광기전성 모듈에 특히 유용하다. 광기전성 모듈의 전형적인 구성은, 글레이징 물질로서 두꺼운 유리 층을 포함한다. 유리는, 가교된 에틸렌 비닐 아세테이트와 같은 내수성 플라스틱 밀봉 화합물에 개재되어 있는 결정질 규소 웨이퍼 및 와이어를 포함하는 태양 전지를 보호한다. 대안적으로, 박막 태양 전지에는 양쪽 측면이 캡슐화제 물질로 또한 덮여 있는 캐리어 시트 상에 다양한 반도체 물질, 예컨대 CIGS (구리-인듐-갈륨-셀렌), CTS (카드뮴-텔루르-술파이드), a-Si (비결정질 규소), 및 기타물질이 적용될 수 있다. 배면 시트를 캡슐화제에 접촉시킨다. 본 발명에 따라 제조된 플루오로중합체 코팅된 필름은 이러한 배면 시트에 유용하다. 플루오로중합체 코팅은, (a) 비닐 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체와 비닐리덴 플루오라이드의 단일중합체 및 공중합체 중에서 선택되는 플루오로중합체 및 (b) 카르복실기, 술폰기, 아지리딘기, 아민기, 이소시아네이트기, 멜라민기, 에폭시기, 히드록실기, 산 무수물기 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 관능기를 함유하는 상용성 접착제 중합체를 포함한다. 중합체 기판 필름은 상용성 접착제 중합체와 상호작용하여 기판 필름에의 플루오로중합체 코팅의 결합을 촉진시키는 관능기를 그의 표면 상에 포함한다. 중합체 기판 필름은 바람직하게는 폴리에스테르, 보다 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트/폴리에틸렌 나프탈레이트 공압출물로 이루어진 군 중에서 선택되는 폴리에스테르이다. 폴리에스테르는 전기 절연 및 수분 장벽 특성을 제공하고, 배면 시트의 경제적인 구성성분이다. 바람직하게는, 중합체 기판 필름의 양쪽 표면 모두를 플루오로중합체로 코팅하여, 2개의 플루오로중합체 코팅 층 사이에 폴리에스테르가 있는 샌드위치 구조를 생성한다. 플루오로중합체 필름은 배면 시트에 탁월한 강도, 내후성, UV 내성 및 수분 장벽 특성을 제공한다.

## 실시예

[0043] 시험 방법

[0044] 180° 박리 강도

[0045] 모델 4201 인스트론을 사용하여 2"/분으로 박리 강도를 측정하고 피크 값을 기록하고 3개의 샘플을 평균하였다 (ASTM D1876-01 T-박리 시험). 박리 개시 단계 동안에 샘플이 손으로 쉽게 박리되는 경우 그 값을 0으로 기록하였다.

[0046] 습도 캐비닛 박리 시험

[0047] 습도 캐비닛에서 꺼낸 후, 면도기 나이프 및 직선형 연부를 사용하여 폭이 1/4"인 스트립 샘플을 얻었다. 1" 돌출을 핸들로서 사용하였고, 이 탭을, 필름이 파단되거나 박리가 일어날 때까지 천천히 균일한 인장으로 대략 180° 각도로 잡아당겼다. EVA/유리 또는 EVA/플루오로중합체 코팅 계면에서의 필름 박리 및 파단은 그 결과를 합격으로 간주하였다. 플루오로중합체 코팅과 PET 기판 사이의 박리는 실패로 간주하였다.

[0048] 크로스-해치 접착

[0049] 습도 캐비닛에서 꺼낸 후, 스테인레스 강 템플레이트와 면도기 나이프를 사용하여 샘플에, 약 3/32 인치 (2.4



mm) 분리된, 필름을 관통하여 유리 표면까지 평행한 11개의 절단선을 생성시켰다. 이 절차를 제1 절단선의 직각에서 반복하여 100개의 각형 격자를 생성하였다.  $0.75 \times 2.16$  인치 ( $1.9 \times 5.5$  cm)의 투명 테이프 스트립 (3M 브랜드(Brand) No. 467 PSA 테이프)을, 테이프가 표시된 라인에 대해 평행한 방향으로 배향되게 하여 표시된 영역 위에 견고하게 압착시켰다. 그런 다음, 테이프를 저킹(jerking) 없이  $90^\circ$  각도로 신속하게 떼어냈다. 플루오로중합체 코팅과 PET 기판 사이의 어떠한 파손도 실패로 간주하였다.

[0050] 수증기 투과율 (WVTR)

[0051]  $37.8^\circ\text{C}$  및 상대 습도 100%에서 모콘 퍼매트론(Mocon Permatron)-W@ 700 인스트루먼트(Instrument)를 사용하여 수증기 투과율을 측정하였다.

[0052] 실시예 1 내지 5

[0053] 실시예 1 내지 5는, 폴리에틸렌이민 (PEI) 또는 에틸렌 아크릴산 공중합체 (EAA)로 미리 프라이밍된 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET) 필름을 코팅하는데 사용되는 아민 관능성 아크릴계 접착제 또는 에폭시 관능성 아크릴계 접착제 함유 PVF 기재 코팅을 결합시키는 것을 예시한다. 결과로부터, 일반적으로 보다 점착성인 중합체가 보다 바람직하다는 것을 알 수 있었다. 이 결과는, 접착제 중합체 부재하에서는 유의한 결합이 달성되지 않는다는 것을 가리킨다.

[0054] PVF 기재의 코팅 제형

[0055] <표 1>: 플루오로중합체 코팅 제형

제형	PVF 분산액*	접착제 중합체**	접착제 중합체 양	PVF 기준 접착제 중량%
A	20.0	아민 관능성 아크릴계	2.8	10
B	20.0	아민 관능성 아크릴계	5.6	20
C	20.0	에폭시 관능성 아크릴계	2.2	10
D	20.0	에폭시 관능성 아크릴계	4.4	20
E	20.0	없음	0	0

[0057] \* PVF (듀폰으로부터 입수가가능함)는 프로필렌 카르보네이트 (헌츠만(Huntsman)으로부터 입수가가능함)에 고형물 42%로 미리 분산됨

[0058] \*\* 아민 관능성 아크릴계는, 2-프로판올/톨루엔 (55/45) 중의 고형물 30%의 메틸 메타크릴레이트/2-히드록시-3-아미노프로필 메타크릴레이트 (97.8/2.2)임

[0059] \*\* 에폭시 관능성 아크릴계는, 2-프로판올/톨루엔 (55/45) 중의 고형물 38%의 메틸 메타크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 (98/2)임

[0060] PET + 프라이머 기판

[0061] <표 2>: PEI 코팅이 있는 기판

기판	PET 두께 (마이크로미터)	PEI	코팅 두께 (nm)
샘플 1	100	루파솔® P	20
샘플 2	100	루파솔® SKA	20
샘플 3	100	루파솔® SKA	40

[0063] <표 3>: EAA 코팅이 있는 기판

기판	PET 두께 (마이크로미터)	코팅 두께 (nm)
샘플 4	100	40
샘플 5	100	80

[0065] 절차

[0066] 1. 표 1의 성분들을 배합하고 페인트 셰이커 상에서 15분 교반하여 혼합하였다.

[0067] 2. 표 1의 혼합물들의 드로우다운물(draw down)들을 표 2 및 3의 각 4 밀 PET 웹 상에서 12 밀 드로우다운 나이프를 사용하여 각각 제조하여 약 1.2 밀의 건조 플루오로중합체 코팅을 생성하였다.

[0068] 3. 순수한 PVF 분산액 (프로필렌 카르보네이트 중의 42%)의 중(heavy) 비드를 습윤 드로우다운물의 1개의 연부를 따라 적용하여 박리 시험을 용이하게 하였다.

[0069] 4. 코팅된 웹을 금속 프레임 내에 고정시키고, 예비가열된 오븐 내에 200 °C 또는 220 °C에서 3분 동안 두었다.

[0070] 5. 합체 및 건조된 필름을 오븐에서 꺼내고 냉각시켰다.

[0071] 6. 1인치 스트립을 중 PVF 비드에 대해 수직으로 절단하였다.

[0072] 7. PVF 비드에서 박리를 개시하는데 메스(scalpel)를 사용하였다.

[0073] 8. 모델 4201 인스트론을 사용하여 2"/분으로 박리 강도를 측정하고, 피크 값을 기록하고 3개의 샘플에 대해 평균하였다 (ASTM D1876-01 T-박리 시험). 박리 개시 단계 동안에 샘플이 손으로 쉽게 박리되는 경우, 그 값을 0으로 기록하였다.

[0074] <표 4>: 박리 시험 결과

[0075]

실시예	기관	플루오로중합체 제형	200 °C 소부 온도 박리 강도 (KG/인치)	220 °C 소부 온도 박리 강도 (KG/인치)
1A	샘플 1	A	0	0
1B	샘플 1	B	0	0.76
1C	샘플 1	C	0	0
1D	샘플 1	D	1.18	1.14*
1E	샘플 1	E	0	0
2A	샘플 2	A	0.78	0.57
2B	샘플 2	B	1.2	1.47
2C	샘플 2	C	0	0
2D	샘플 2	D	1.46	1.28*
2E	샘플 2	E	0	0
3A	샘플 3	A	0	0.59
3B	샘플 3	B	1.36	1.26
3C	샘플 3	C	0	0
3D	샘플 3	D	1.48	1.42*
3E	샘플 3	E	0	0
4A	샘플 4	A	1.39	1.44
4B	샘플 4	B	1.53	1.33
4C	샘플 4	C	0	1.07
4D	샘플 4	D	1.29	1.35*
4E	샘플 4	E	0	0
5A	샘플 5	A	1.15	1.35
5B	샘플 5	B	1.44	1.59
5C	샘플 5	C	1.2	1.13
5D	샘플 5	D	0	1.38*
5E	샘플 5	E	0	0

[0076] \* 1000시간의 85 °C/85% 습도 캐비닛 시험 (단지 선택된 샘플들만을 시험함)을 견디는 제형/기관/소부 온도 조합을 나타냄.

[0077] 습도 캐비닛 시험

[0078] 샘플 제조

[0079] 단계 3의 연부 비드를 빼는 것을 제외하고는, 실시예 1 내지 5와 동일한 방식으로 플루오로중합체 코팅된 PET 기판을 제조하였다. 샘플을 오븐에서 꺼낸 후 이들을 냉각시키고, 플루오로중합체 코팅 측면을 휴대용 실험실 코로나 처리기를 사용하여 코로나 처리하였다. 그런 다음, 코로나 처리된 샘플을 하기 절차를 사용하여 유리 패널 (4"x 8" x 1/8")에 적층하였다.

[0080] 1" 플루오로중합체 코팅된 PET 돌출이 있는 다음의 샌드위치를 진공 판 위에 놓았다:

----- 플루오로중합체 코팅 면이 하부에 있는 플루오로중합체 코팅된 PET 필름

---- 반응성 EVA 필름

----- 유리 패널

- [0081]
- [0082] 1. 샌드위치를 중앙에 놓고 실리콘 고무 패드로 덮었다
- [0083] 2. 금속 프레임을 고무 패드 상에 놓고 20분 동안 진공을 가하였다
- [0084] 3. 샌드위치 + 진공 판을 실온 오븐에 넣고, 150 °C를 목표로 가열을 시작하였다
- [0085] 4. 샘플을 150 °C에서 20분 동안 방치하였다
- [0086] 5. 샘플을 오븐에서 꺼내고 진공을 해제하고 냉각시켰다.
- [0087] 6. 생성된 적층물들을, 85 °C/85% 습도로 조절된 습도 캐비닛 내에 있는 페인트 샘플 선반 내에 두었다.
- [0088] 7. 샘플을 습도 캐비닛에 1000시간 동안 노출시킨 다음, 박리 시험 및 크로스 해치 테이프 시험 둘 모두를 사용하여 접착을 조사하였다.

[0089] 실시예 6 내지 9

[0090] 실시예 6 내지 9는, 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 PET 필름을 코팅하는데 사용되는 아민 관능성 아크릴 게 접착제 함유 PVF 코팅 조성물을 예시한다.

[0091] 실시예 6

[0092] 실시예 6은, 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 비착색 PET 필름 및 착색 PET 필름의 양쪽 측면에의 화이트 PVF 코팅의 적용을 예시한다.

[0093] 하기 표 5의 제형으로부터 화이트 PVF 코팅 제형을 제조하였다. 이가녹스(Irganox)® 1035 (시바(Ciba)) 4.0 중량%, 웨스톤(Weston)® THOP (크람프톤(Crompton)) 1 중량% 및 프로필렌 카르보네이트 95 중량%로부터 표 5에 열거된 열 안정화제 용액을 제조하였다. 이후, 메틸 메타크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 (98/2)를 암모니아와 반응시켜 글리시딜기를 2-히드록시-3-아미노프로필기로 전환시켜 톨루엔 및 이소프로판올 용매 중의 1차 아민 관능성 아크릴계 중합체를 제조함으로써, 표 5에 열거된 아민 관능성 아크릴계 중합체 용액을 제조하였다.

[0094] <표 5>

[0095]

성분	습윤 중량	건조 중량	PVF 기준 중량%
PVF 분산액 (PC 중의 40%)	58.55	23.42	N.A.
화이트 안료 분산액	23.55	10.65	45.5
열 안정화제 용액	2.9	0.15	0.66
아민 관능성 아크릴계 용액	14.43	4.32	18.4

[0096] 닥터 블레이드를 사용하여, 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 2 밀의 비착색 PET 필름, 및 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 폭 3.8 밀의 황산바륨 착색 PET 필름 상에 화이트 PVF 코팅 제형을 코팅하였다. 예비가열된 오븐에서 10분 동안, 200 °C에서 10분 동안 코팅을 소부하였다. 그런 다음, 냉각시킨 코팅 필름의 반대쪽면을 동일한 PVF 제형으로 코팅하고, 200 °C에서 15분 소부하였다. 표 6은, 착색 PET 필름 및 비착색 PET 필름 상의 코팅에 대한 생성된 건조 필름 두께의 범위를 나타낸다.

[0097] <표 6>

[0098]

샘플	PET 착색 여부	필름 두께 (밀)		
		PET	제1 PVF 코팅	제2 PVF 코팅
1	예	3.8	1	0.7
2	예	3.8	1.2	1.5
3	아니오	2	1	1
4	아니오	2	1.2	1.3
5	아니오	2	1	1
6	아니오	2	1.2	1.3
7	예	3.8	0.7	1
8	예	3.8	1.2	1

[0099] 실시예 7

[0100] 실시예 7은, 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 비착색 PET 필름 및 착색 PET 필름의 양쪽 측면에의, 마이카의 진주광 장벽 입자 함유 PVF 코팅의 적용을 예시한다.

[0101] 하기 표 7의 제형으로부터 진주광 PVF 코팅 제형을 제조하였다.

[0102] <표 7>

[0103]

	중량%
PVF 분산액	43.03
머린(Mearlin)® 스파클(Sparkle) 139P (엔겔하드(Englehard))	10.63
열 안정화제 용액	2.13
아민 관능성 아크릴계 중합체 용액	10.63
프로필렌 카르보네이트	33.58

[0104] 닥터 블레이드를 사용하여, 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 폭 2 밀의 비착색 PET 필름, 및 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 폭 3.8 밀의 황산바륨 착색 PET 필름 상에 진주광 PVF 코팅 제형을 코팅하였다. 예비가 열된 오븐에서 10분 동안, 200 °C에서 10분 동안 이들 코팅을 소부하였다. 그런 다음, 냉각시킨 코팅 필름의 반대쪽 면을 동일한 PVF 제형으로 코팅하고, 200 °C에서 15분 소부하였다. 표 8은, 생성된 건조 필름 두께의 범위를 나타낸다.

[0105] <표 8>

[0106]

샘플	PET 착색 여부	필름 두께 (밀)		
		PET	제1 PVF 코팅	제2 PVF 코팅
1	예	3.8	0.8	0.5
2	예	3.8	0.7	1
3	예	3.8	1	1.7
4	예	3.8	0.7	1.6
5	예	3.8	0.95	1.05
6	예	3.8	0.7	1
7	예	3.8	1.2	1
8	예	3.8	1.2	1.1
9	아니오	2	1	1
10	아니오	2	0.9	1
11	아니오	2	1	1
12	아니오	2	1.3	1.45
13	아니오	2	1.3	1.5

[0107] 실시예 8

[0108] 실시예 8에서, 각각 화이트 착색 및 마이카 착색 플루오로중합체 코팅이 있는 실시예 6의 양면 코팅된 PET 필름 (샘플 7) 및 실시예 7의 양면 코팅된 PET 필름 (샘플 2)의 증기 장벽 특성을 수증기 투과율 (WVTR)을 측정함으

로써 평가하였다. 표 9로부터, 마이카와 같은 장벽 입자를 사용하는 경우 증기 장벽 특성이 개선됨 (WVTR 값이 더 낮음)을 알 수 있다.

<표 9>

제1면 안료	제2면 안료	PVF/PET/PVF 두께 (밀)	WVTR (g/m <sup>2</sup> /일)
화이트	화이트	0.7/3.8/1.0	5.53
진주	진주	0.7/3.8/1.0	2.052

#### 실시예 9

실시예 9에서, 실시예 6에 따라 제조된 화이트 양면 코팅된 PET 샘플 (샘플 1)의 수축 특성을, 예비형성된 통상적인 PVF 필름이 양쪽 측면에 적층된 PET 필름의 샘플과 비교하였다. 실시예 6에 따라 제조된 화이트 양면 코팅된 PET 샘플 (샘플 1)은 PET 기판 내에 충전제 (황산바륨)를 함유하고 있는 반면, 예비형성된 통상적인 PVF 필름이 양쪽 측면에 적층된 PET 필름의 샘플은 그렇지 않았다. 표 10은 다양한 온도에서 측정된 수축 데이터를 나타낸다.

<표 10>

°F	온도 함수로서의 기계 방향 치수의 변화(%)	
	양면 코팅된 필름	양면 적층된 필름
25	0.000	0.000
50	0.000	0.000
100	0.000	-0.084
150	-0.083	-0.669
200	-0.083	-3.177
°F	온도 함수로서의 교차 방향 치수의 변화(%)	
	양면 코팅된 필름	양면 적층된 필름
25	0.000	0.000
50	0.000	-0.083
100	0.084	-0.083
150	0.000	-0.166
200	0.084	-2.912

참고: 양면 코팅된 필름 층 두께 (밀) 1/3.8/0.7

양면 적층된 필름 층 두께 (밀) 1.5/3/1.5

#### 실시예 10

실시예 10은, 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 비착색 PET 필름 및 착색 PET 필름의 한쪽 측면에의, 화이트 착색 폴리비닐리덴 (PVDF) 코팅 및 비착색 폴리비닐리덴 (PVDF) 코팅의 적용을 예시한다.

하기 표 11에 나타난 구성성분으로부터 비착색 PVDF 코팅 제형을 제조하였다.

<표 11>

물질	공급처	중량%
폴리비닐리덴 플루오라이드	알드리치(Aldrich)	21.03
아민 관능성 아크릴계 중합체 용액 (1)	듀폰	32.9
프로필렌 카르보네이트	헌즈만	46.07

(1) 이후, 메틸 메타크릴레이트/글리시딜 메타크릴레이트 (98/2)를 암모니아와 반응시켜 글리시딜기를 2-히드록시-3-아미노프로필기로 전환시켜 톨루엔 및 이소프로판올 용매 중의 1차 아민 관능성 아크릴계 중합체를 제조하였음.



[0122] 혼합물을, 3 mm 유리 비드 존재 하에 페인트 셰이커 상에서 10분 동안 분산시켰다.

[0123] 하기 표 12의 구성성분으로부터 화이트 착색 코팅 제형을 제조하였다.

[0124] <표 12>

물질	중량%
투명 PVDF 제형	78.32
화이트 분산액	21.68

[0126] 7 밀 닥터 블레이드를 사용하여, 투명 PVDF 제형 및 화이트 PVDF 제형 둘 모두를, 7-밀 닥터 블레이드를 사용하여 폴리알릴아민 프라이머로 프라이밍된 비착색된 2 밀 PET 필름 및 착색된 3.8 밀 PET 필름 상에 코팅시켰다. 3.8 밀의 비(非)프라이밍된 PET 비교물을 유사하게 코팅하였다. 코팅된 필름을, 예비가열된 400 °F 대류 오븐에서 5분 동안 소부하였다. 냉각시킨 후, PET 필름으로부터 PVF 필름을 제거하는데 메스를 사용하였다. 착색 필름 및 비착색 필름 둘 모두를 비프라이밍된 PET로부터는 박리시킬 수 있었으나, 프라이밍된 PET로부터는 박리시킬 수 없었다.