



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0089662  
(43) 공개일자 2008년10월07일

(51) Int. Cl.

B32B 27/08 (2006.01) B29D 7/01 (2006.01)  
B32B 27/30 (2006.01) B32B 7/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7020734

(22) 출원일자 2008년08월25일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년08월25일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2007/050693

국제출원일자 2007년01월25일

(87) 국제공개번호 WO 2007/085769

국제공개일자 2007년08월02일

(30) 우선권주장

0600695 2006년01월25일 프랑스(FR)

(71) 출원인

아르꼬마 프랑스

프랑스 에프-92700 폴롱브 뤼 데스티엔느 도르브  
420

(72) 벌명자

보네 양쏘니

프랑스 에프-27170 보몽 르 로제 뤼 뒤 몽 로띠  
14

뒤끄 상뜨린느

프랑스 에프-75017 파리 뤼 르메르씨에 25

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

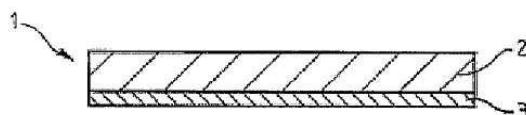
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 플루오르화 중합체 기재 유연성 필름

### (57) 요 약

본 발명은 하기를 포함하는 다층 구조에 관한 것이다: PET 또는 PEN 시트에 결합된 PVDF-기재 필름 F1, 또는 PVDF-기재 필름 F2에 그 자체가 결합된 PET 또는 PEN 시트에 결합된 PVDF-기재 필름 F1. 상기 필름 F1 및/ 또는 F2는 (PET 또는 PEN 시트에서 출발하여) 다음을 포함함: 임의로, 하나 이상의 PVDF 5 내지 40 부, 하나 이상의 PMMA 60 내지 95 부 및 하나 이상의 UV 흡수제 0 내지 5 부 (총합은 100 부임)를 포함하는 조성물 B의 층; 하나 이상의 PVDF 50 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 50 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임)를 포함하는 조성물 A의 층; 임의로, 하나 이상의 PVDF 80 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 20 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임)를 포함하는 조성물 C의 층; 그리고 접착제 층이 PET 또는 PEN 시트와 F1 및/ 또는 F2 필름 사이에 놓이고; 조성물 B의 층이 존재하는 경우 상기 접착제 층은 임의적이고, 불포화산 또는 무수물로 관능화된 폴리올레핀, 또는 불포화산 또는 무수물로 임의 변형된, 단량체(들)로서 아크릴산, 아크릴레이트 및 알킬 아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체를 포함하지 않고; 조성물 A 및/ 또는 B는 아크릴 탄성체 입자 및 임의의 코어-코트 입자를 함유하지 않는다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

마띠유 씨릴

프랑스 애프-76100 루앙 뤼 마르퀴스 레지당스 르  
마르퀴사 10

라파그 조양

프랑스 애프-27300 베르나이 레지당스 뒤 꾸르 11

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기를 포함하는 다층 구조로서:

- PET 또는 PEN 시트에 결합된 PVDF-기재 필름 F1; 또는
- PVDF-기재 필름 F2에 그 자체가 결합된 PET 또는 PEN 시트에 결합된 PVDF-기재 필름 F1,

상기 필름 F1 및/또는 F2가 (PET 또는 PEN 시트에서 출발하는 순서로) 하기를 포함하고:

• 가능하게는, 하나 이상의 PVDF 5 내지 40 부, 하나 이상의 PMMA 60 내지 95 부 및 하나 이상의 UV 흡수체 0 내지 5 부 (총합은 100 부임)를 포함하는 조성물 B의 층;

• 하나 이상의 PVDF 50 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 50 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임)를 포함하는 조성물 A의 층; 및

• 가능하게는, 하나 이상의 PVDF 80 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 20 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임)를 포함하는 조성물 C의 층;

- 접착제 층이 PET 또는 PEN 시트와 필름 F1 및/또는 F2 사이에 놓이고;

• 조성물 B의 층이 존재하는 경우 상기 접착제 층은 임의적이고, 불포화 카르복실산 또는 무수물로 관능화된 폴리울레핀, 또는 단량체(들)로서 아크릴산, 알킬 아크릴레이트 및 아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 (이는 불포화산 또는 무수물로 임의 변형됨)를 함유하지 않고;

- 조성물 A 및/또는 B는 아크릴 탄성체 또는 임의의 코어-쉘 입자를 함유하지 않는 다층 구조.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서, PVDF 가 80 내지 95 중량%, 유리하게는 87 내지 93 중량%의 VDF에 대해 5 내지 20 중량%, 유리하게는 7 내지 13 중량%의 플루오르화 공단량체를 포함하는 유연성 PVDF 인 것을 특징으로 하는 구조.

### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 조성물 A 및/또는 조성물 B 중 PVDF 가 80 내지 95 중량%, 유리하게는 87 내지 93 중량%의 VDF에 대해 5 내지 20 중량%, 유리하게는 7 내지 13 중량%의 플루오르화 공단량체를 포함하는 것을 특징으로 하는 구조.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 조성물 C 중 PVDF 가 PVDF 단독중합체인 것을 특징으로 하는 구조.

### 청구항 5

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서, 플루오르화 공단량체가 비닐 플루오라이드; 트리플루오로에틸렌 (VF3); 클로로 트리플루오로에틸렌 (CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌 (TFE); 헥사플루오로프로필렌 (HFP); 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르 (PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르 (PEVE) 및 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르 (PPVE) 와 같은 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르; 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 및 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔) (PDD)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 구조.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, PMMA 가 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%의  $C_1-C_8$  알킬 (메트)아크릴레이트를 포함하고, 상기  $C_1-C_8$  알킬 (메트)아크릴레이트가 바람직하게는 메틸 아크릴레이트 및/또는 에틸 아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 구조.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 임의의 접착제 층이 우레탄, 에폭시, 아크릴 또는 폴리에스테르 접착제로 이루어진 것을 특징으로 하는 구조.

#### 청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, UV 흡수제가 벤조트리아졸, 벤조페논, 벤질리덴 말로네이트 또는 퀴나졸린 유형인 것을 특징으로 하는 구조.

#### 청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 분산제가 폴리에틸렌 글리콜인 것을 특징으로 하는 구조.

#### 청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리알킬렌 글리콜이 1000 내지 10000 g/mol 의 수-평균 분자량을 갖는 것을 특징으로 하는 구조.

#### 청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 충전제가 이산화티탄 ( $TiO_2$ ), 실리카, 석영, 알루미나와 같은 금속 산화물, 탄산칼슘, 탈크, 마이카, 돌로마이트 ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), 몬트모릴로나이트 (알루미노실리케이트) 와 같은 탄산염,  $BaSO_4$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $Fe_3O_4$ , 산화안티몬 ( $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ),  $Al(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$ , 훈타이트 (huntite,  $3MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ), 히드로마그네사이트 (hydromagnesite,  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ) 이고, 이는 또한 전기 전도성 충전제 (예를 들어, 카본 블랙 또는 탄소 나노튜브) 일 수 있는 것을 특징으로 하는 구조.

#### 청구항 12

다층 구조가 PVDF-기재 필름 F1 을 통해 태양광 모듈에 놓여진, 상기 태양광 모듈을 보호하기 위한, 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 다층 구조의 용도.

#### 청구항 13

하기일 수 있는 기판을 보호하기 위한:

- 태양광 모듈;
- 공업 텍스타일; 또는
- 금속,

하기를 (기판에서 출발하는 순서로) 포함하는 PVDF-기재 필름의 용도로서:

- 가능하게는, 하나 이상의 PVDF 5 내지 40 부, 하나 이상의 PMMA 60 내지 95 부 및 하나 이상의 UV 흡수제 0 내지 5 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 B 의 층;
- 하나 이상의 PVDF 50 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 50 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 A 의 층; 및
- 가능하게는, 하나 이상의 PVDF 80 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 20 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 C 의 층,

접착제 층이 기판과 PVDF-기재 필름 사이에 놓여지고 조성물 B 의 층이 존재하는 경우 상기 접착제 층이 임의적인 용도.

#### 청구항 14

제 13 항에 있어서, 조성물 A 가 하나 이상의 PVDF 50 내지 70 부, 하나 이상의 PMMA 10 내지 40 부 및 하나 이상의 무기 충전제 10 내지 25 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 것을 특징으로 하는 용도.

#### 청구항 15

제 14 항에 있어서, 조성물 A, B 및 C 가 제 2 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 것을 특징으로 하는 용도.

### 청구항 16

제 13 항 내지 제 15 항 중 어느 한 항에 있어서, 공업 텍스타일이 직조 또는 비직조인 것을 특징으로 하는 용도.

### 청구항 17

제 13 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서, 직물이 PVC, 폴리에스테르 또는 폴리아미드로 제조되거나, 유리 직물, 유리 매트, 아라미드 또는 케블라 (Kevlar) 직물인 것을 특징으로 하는 용도.

### 청구항 18

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 PVDF-기재 필름 또는 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 다층 구조에 의해 표면-보호된 태양광 모듈.

### 청구항 19

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 PVDF-기재 필름에 의해 보호된, 제 16 항 또는 제 17 항에 정의된 바와 같은 공업 텍스타일.

### 청구항 20

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 PVDF-기재 필름의 제조 방법으로서, 하기를 공압출하고:

- a) (조성물 A, B, C 의) PVDF-기재 필름의 다양한 층;
- b) 조성물 A 의 층 또는 조성물 C 의 층 인접 폴리올레핀의 층 L1; 및
- c) 가능하게는, b) 에서 압출된 층의 반대면에 a) 및 b) 에서 압출된 층의 조합의 인접 폴리올리펜의 또 다른 층 L2,

공압출물을 냉각시킨 후, 폴리올레핀 층(들)으로부터 이를 분리하여 PVDF-기재 필름을 회수하는 제조 방법.

## 명세서

### 기술분야

&lt;1&gt;

본 발명은 기판 보호을 위한 PVDF-기재 필름 및 상기 필름으로 커버된 물질에 관한 것이다. 또한, PVDF-기재 필름과 PET 또는 PEN 시트를 조합한 다층 구조에 관한 것이다. 최종적으로, 본 발명은 PVDF-기재 필름 또는 다층 필름의 용도, 특히 태양광 모듈 (module) 의 보호를 위한 용도에 관한 것이다.

### 배경기술

&lt;2&gt;

[기술적 문제]

&lt;3&gt;

PVDF (폴리비닐리덴 플루오라이드) 는, 이의 매우 양호한 내후성 및 방사와 화합물에 대한 내성으로 인해, 물체 및 물질의 보호에 유용한 중합체이다. 이의 광택 외관 및 그레피티 (graffiti) 내성에 대해서도 인식된다. 따라서, PVDF 필름으로 모든 종류의 물체를 코팅하는 것이 통상적인 관행이다. 그러나, 상기 필름은 보호될 기판에 대한 접착성이 양호해야 하고, 중한 기후 상태 또는 고온에서 수행된 전환 공정에 노출된 외부 적용에 필요할 때 매우 양호한 내열성을 나타낸다. 또한, 필름이 물체에 놓여졌을 때 또는 물체가 예를 들어 드로잉 (drawing) 에 의해 형성될 때 필름이 물체에 놓여졌을 때 발생하는 기계적 압력을 견디도록 하는 고 강도 및 양호한 유연성을 필름이 나타내는 것이 필요하다. 사용된 하나의 실용 시험은 오븐 숙성된 필름을 찢는 것이고, 찢어진 것의 용이한 보급 여부를 알아내는 것이다.

&lt;4&gt;

본 출원인은 양호한 유연성을 나타내고 고 강도를 가지고 특정 적용에 사용될 수 있는 PVDF-기재 필름을 개발하였다. 또한, PET 또는 PEN 시트와 PVDF-기재 필름을 조합함으로써 다층 구조를 개발하였다.

&lt;5&gt; [선행 기술]

<6> 출원 EP 1 382 640 에는 PVDF 단독중합체 또는 공중합체 기재 2 또는 3 층으로 이루어진 필름이 기재되어 있다. PVDF 공중합체는 0 내지 50 %의 공단량체를 함유한다. 실시예에는 PVDF 단독중합체의 용도가 기재되어 있다.

<7> 출원 EP 1 566 408 에는 PVDF 단독중합체 또는 공중합체 기재 2 또는 3 층으로 이루어진 필름이 기재되어 있다. PVDF 공중합체는 0 내지 50 %, 유리하게는 0 내지 25 %, 바람직하게는 0 내지 15 % 의 공단량체를 함유한다. 상기 필름은 충전제를 함유하지 않는다.

<8> 출원 EP 172 864 에는 PVDF/PET 필름에 의해 보호된 태양광 전지가 기재되어 있다. PVDF 와 PET 간의 접착제 층이 없다.

<9> 국제 출원 WO 2005/081859 에는 플루오로중합체 및 아크릴 중합체 기재 다층 필름이 기재되어 있다.

<10> 특히 US 6 555 190 에는 차례로 PEN 층, 접착제 층 및 플루오로중합체 (PCTFE, PVDF 등) 의 층을 포함하는 다층 구조가 기재되어 있다. 접착제 층은 불포화 카르복실산 또는 무수물로 관능화된 폴리올레핀, 또는 단량체(들)로서 아크릴산, 아크릴레이트 및 알킬 아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 (이는 불포화산 또는 무수물로 임의 변형됨) 를 포함한다.

<11> 출원 US 2005/0268961 에는 하나는 융점이 135 °C 초과이고 다른 하나는 융점이 135 °C 미만인 2 개의 플루오로중합체 층을 포함하는 필름에 의해 보호된 태양광 모듈이 기재되어 있다.

<12> 출원 US 2005/0172997 또는 특히 US 6 369 316 에는 폴리비닐리딘 (TEDLAR) 필름에 의해 보호된 태양광 모듈이 기재되어 있다.

### 발명의 상세한 설명

&lt;13&gt; [발명의 개요]

본 발명은 제 1 항에 정의된 바와 같이 PVDF-기재 필름을 사용하는 다층 구조에 관한 것이다.

<15> 또한, 본 발명은 상기 구조의 용도 및 PVDF-기재 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

&lt;16&gt; [상세한 설명]

<17> 용어 "PVDF"는 PVDF 중합체, 즉 비닐리덴 플루오라이드 (VDF, 또는  $\text{CH}_2 = \text{CF}_2$ ) 단독중합체 및 바람직하게는 50 중량% VDF 및 VDF 와 공중합가능한 하나 이상의 다른 플루오로단량체를 함유하는 VDF 공중합체를 나타낸다. 바람직하게는, PVDF 는 50 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 75 중량% 이상, 더욱더 바람직하게는 85 중량% 이상의 VDF 를 함유한다.

<18> 바람직하게는, 필름의 유연성을 증가시키기 위해, 필름의 층 중 임의의 하나로, 80 내지 95 중량%, 유리하게는 87 내지 93 중량%의 VDF 에 대해 5 내지 20 중량%, 유리하게는 7 내지 13 중량%의 하나 이상의 플루오르화 공단량체를 유리하게 포함하는 PVDF 를 사용할 수 있다 (상기 유형의 PVDF 는 이후 "유연성 PVDF" 로 칭할 것임). 바람직하게는, 유연성 PVDF 는 조성물 A 및 B 에 사용된다.

<19> 유리하게는, VDF 와 공중합가능한 플루오르화 공단량체는 하기에서 선택된다: 비닐 플루오라이드; 트리플루오로에틸렌 (VF3); 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌 (TFE); 헥사플루오로프로필렌 (HFP); 폐플루오로(알킬 비닐) 에테르, 예컨대 폐플루오로(메틸 비닐) 에테르 (PMVE), 폐플루오로(에틸 비닐) 에테르 (PEVE) 및 폐플루오로(프로필 비닐) 에테르 (PPVE); 폐플루오로(1,3-디옥솔); 및 폐플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔) (PDD).

<20> 바람직하게는, 플루오르화 공단량체는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE); 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 트리플루오로에틸렌 (VF3); 및 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 에서 선택된다. 유리하게는, 상기 공단량체는 HFP 인데, 이는 VDF 와 잘 공중합되고 양호한 열기계 특성을 달성할 수 있기 때문이다. 바람직하게는, 공중합체는 VDF 및 HFP 만을 포함한다.

<21> 유리하게는, PVDF 는 점도가 100 Pa.s 내지 2000 Pa.s 의 범위이고, 상기 점도는 230 °C 및 100  $\text{s}^{-1}$  의 전단 속도에서 모세관 점도계 (capillary rheometer) 로 측정된다. 상기 유형의 PVDF 는 압출에 매우 적합하다.

바람직하게는, PVDF 는 점도가 300 Pa.s 내지 1200 Pa.s 의 범위이고, 상기 점도는 230 °C 및 100 s<sup>-1</sup> 의 전단 속도에서 모세관 점도계를 사용하여 측정된다.

<22> 용어 "PMMA"는 메틸 메타크릴레이트 (MMA) 단독중합체, 및 50 중량% 이상의 MMA 및 MMA 와 공중합가능한 하나 이상의 다른 단량체를 함유하는 공중합체를 나타낸다.

<23> MMA 와 공중합가능한 공단량체의 예로서, 알킬 (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 부타디엔, 스티렌 및 이소프렌이 언급될 수 있다. 알킬 (메트)아크릴레이트의 예는 [KIRK-OTHMER, Encyclopedia of Chemical Technology, 제 4 판, vol. 1, 페이지 292-293 및 vol. 16, 페이지 475-478] 에 기재되어 있다.

<24> 유리하게는, PMMA 는 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> 알킬 (메트)아크릴레이트를 함유하고, 이는 바람직하게는 메틸 아크릴레이트 및/또는 에틸 아크릴레이트이다. PMMA 는 관능화될 수 있고, 즉, 예를 들어 산, 산 염화물, 알코올 또는 무수물 관능기를 함유한다. 이러한 관능기는 공중합에 의해 또는 접목에 의해 도입될 수 있다. 유리하게는, 이는 아크릴산 공단량체에 의해 제공된 산 관능기이다. 2 개의 인접 아크릴산 관능기는 물을 끓어 무수물을 형성할 수 있다. 관능기의 비율은 가능한 관능기를 포함한 PMMA 의 0 내지 15 중량%일 수 있다.

<25> PMMA 는 하나 이상의 아크릴 탄성체를 포함할 수 있지만, 아크릴 탄성체가 상기 필름의 백화를 일으킬 수 있기 때문에 이러한 PMMA 를 사용하는 것을 피하는 것이 바람직하다. "충격" PMMA 급으로 정하는 PMMA 급이 시판되고, 이는 다층 입자의 형태로 아크릴 탄성체를 함유한다. 이 때, 아크릴 탄성체는 고체로서 PMMA 에 존재하지만 (즉, 제조 공정 동안 수지에 도입됨) 또한 필름의 제조 동안에 첨가될 수 있다. 아크릴 탄성체의 비율은 70 내지 100 부의 PMMA 에 대해 0 내지 30 부로 변화되고, 총합은 100 부이다. 다층 입자, 또한 통상 코어-쉘 (core-shell) 입자로 불리는 입자는 아크릴 탄성체로 사용될 수 있다. 이는 하나 이상의 탄성체 (또는 연질) 층, 즉 유리 전이 온도 (T<sub>g</sub>) 가 -5 °C 미만인 중합체로부터 형성된 층, 및 하나 이상의 단단한 (경질) 층, 즉 T<sub>g</sub> 가 25 °C 초과인 중합체로부터 형성된 층을 포함한다. 입자의 크기는 통상적으로 1 μm 미만, 유리하게는 50 내지 300 nm 이다. 코어-쉘 형의 다층 입자의 예를 다음과 같은 문헌에서 찾을 수 있다: EP 1 061 100 A1, US 2004/0030046 A1, FR-A-2 446 296 및 US 2005/0124761 A1. 연질 탄성상이 80 중량% 이상인 입자가 바람직할 것이다. 아크릴 탄성체의 기능은 PMMA (충격 변경제) 의 인장 강도를 향상시키고 PMMA 의 유연성을 증가시키는 것이다.

<26> PMMA 의 MVI (용융 부피 지수) 는 230 °C 및 3.8 kg 의 하중 하에서 측정된 2 내지 15 cm<sup>3</sup>/10 분일 수 있다.

<27> 접착제 층에 대해서, 이는 필름이 기판에 부착되는 것을 가능하게 하고, 필름이 기판에 부착되는 것을 가능하게 하는 임의 유형의 접착제로 이루어진다. 우레탄 (PU), 애폴시, 아크릴 또는 폴리에스테르 접착제는 접착제 층에 사용될 수 있고, 이들은 열가소성 형태 또는 열경화성 형태이다. 유리하게는, PU 접착제가 사용될 수 있다.

<28> UV 흡수제에 대해서, 이는 예를 들어 특허 US 5 256 472 에 언급된 접착제일 수 있다. 유리하게는, 벤조트리아졸, 벤조페논, 벤질리덴 말로네이트 또는 퀴나졸린 유형의 화합물이 사용된다. 예를 들어, Ciba Specialty Chemicals 사제 TINUVIN<sup>®</sup> 213 또는 TINUVIN<sup>®</sup> 109, 바람직하게는 TINUVIN<sup>®</sup> 234 가 사용될 수 있다.

<29> 분산제에 대해서, 이는 무기 충전제를 분산시키는데 보조하는 기능을 가진다. 폴리알킬렌 글리콜, 즉 알킬렌 옥시드 (예를 들어 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드) 단위체를 함유하는 중합체가 바람직하다. 통상적으로 폴리에틸렌 글리콜 (PEG) 로 불리는 폴리(옥시에틸렌) 글리콜이 바람직하다. 폴리알킬렌 글리콜은 바람직하게는 수-평균 분자량이 1000 내지 10000 g/mol 이다. 폴리알킬렌 글리콜은 무기 충전제의 입자가 코팅되도록 하고, 입자를 PVDF 와 접적 접촉하는 것을 방지한다.

<30> PEG 의 예는 특허 US 5 587 429 및 US 5 015 693 에 기재되어 있다. 따라서, 화학식 H(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH (식 중, n 은 76 근방의 정수, 70 내지 80 임) 의 폴리에틸렌 글리콜; 화학식 H(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>d</sub>[OCH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>]<sub>e</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>f</sub>OH (식 중, d, e 및 f 는 d+f 가 108 근방, 100 내지 110, e 가 35 근방, 30 내지 40 인 정수를 나타냄) 의 생성물; 수-평균 분자량이 약 3500 g/mol 인 CARBOWAX<sup>®</sup> 3350; 수-평균 분자량이 약 8000 g/mol 인 CARBOWAX<sup>®</sup> 8000; 및 수-평균 분자량이 7000 내지 9000 g/mol 인 Clariant 사제 POLYGLYCOL<sup>®</sup> 8000 이 언급될 수 있다.

- <31> 무기 충전제에 대해서, 이는 금속 산화물, 예컨대 이산화티탄 ( $TiO_2$ ), 실리카, 석영, 알루미나, 탄산염, 예컨대 탄산칼슘, 탈크, 마이카, 돌로마이트 ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ), 몬트모릴로나이트 (알루미노실리케이트),  $BaSO_4$ ,  $ZrSiO_4$ ,  $Fe_3O_4$  일 수 있다.
- <32> 무기 충전제는 UV/가시광선 범위에서 불투명화제 (opacifier)로서 작용한다. 충전제의 보호 작용은 UV 흡수제의 것과 상보적이다. 또한, 유기 분자인 UV 흡수제와 달리, 불투명화 무기 충전제는 장시간 동안 보호 작용을 유지한다 (분해되지 않음).  $TiO_2$  충전제가 이러한 관점에서 가장 특히 바람직하다.
- <33> 또한, 무기 충전제는 또 다른 기능을 가질 수 있다. 예를 들어, 난연제, 예컨대 산화 안티몬 ( $Sb_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$ ),  $Al(OH)_3$ ,  $Mg(OH)_2$ , 훈타이트 (huntite,  $3MgCO_3 \cdot CaCO_3$ ), 히드로마그네사이트 (hydromagnesite,  $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ ) 일 수 있다. 또한, 전기 전도성 충전제 (예를 들어, 카본 블랙 또는 탄소 나노튜브) 일 수 있다.
- <34> 상기 충전제는 사이즈가 통상적으로  $0.05 \mu m$  내지  $1 mm$  이다. 바람직하게는, 조성물 A 또는 C 중 무기 충전제 함량은 0.1 내지 30 부 (총합은 100 부임) 이다. 유리하게는, 함량은 10 내지 25 부, 바람직하게는 10 내지 20 부로 변화된다. 충전제의 불투명화 (및 가능하게는 난연)의 양호한 효율을 관찰하기 위해, 무기 충전제 함량이 10 부 이상임이 바람직하다. 또한, 상기 충전제를 함유한 충의 기계적 특성, 및 따라서 전체 필름의 기계적 특성을 감소시키지 않도록 상기 함량이 25 부, 또는 심지어 20 부를 초과하지 않는 것이 바람직하다.
- <35> PVDF-기재 필름에 대해서, 이는 다양한 형태로 존재한다.
- <36> 제 1 형태
- <37> 제 1 형태에서, PVDF-기재 필름은 하나 이상의 PVDF 50 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 50 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임) (조성물 A) 를 포함한다. 필름은 접착제 충에 의해 기판에 접착되고, 이는 예를 들어 폴리우레탄 (PU) 접착제의 충일 수 있다. 따라서, 이는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하는 다층 구조를 제공한다:
- <38> 기판/접착제 충/조성물 A의 충.
- <39> 최상의 모드
- <40> 조성물 A는 하나 이상의 PVDF 50 내지 70 부, 하나 이상의 PMMA 10 내지 40 부 및 하나 이상의 무기 충전제 (바람직하게는  $TiO_2$ ) 10 내지 25 부 (총합은 100 부임) 를 포함한다. 예: 60 %의 유연성 PVDF + 15 %의  $TiO_2$  + 25 %의 PMMA (실시예 1 참조).
- <41> 바람직하게는, 조성물 A 중 PVDF 는 유연성 PVDF 이다.
- <42> 제 2 형태
- <43> 제 2 형태에서, PVDF-기재 필름은 조성물 A의 충, 및 하나 이상의 PVDF 5 내지 40 부, 하나 이상의 PMMA 60 내지 95 부 및 하나 이상의 UV 흡수제 0 내지 5 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 B의 충을 포함한다. 상기 필름은 조성물 B에 의해 또는 기판과 조성물 B의 충 사이에 놓인 접착제 충에 의해 기판에 접착된다. 따라서, 이는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하는 다층 구조를 제공한다:
- <44> 기판/가능한 접착제 충/조성물 B의 충/조성물 A의 충.
- <45> 바람직하게는, 조성물 B 중 PVDF 는 유연성 PVDF 이다. 바람직하게는, 조성물 B 는 아크릴 탄성체 및 코어-웰 입자를 함유하지 않는다.
- <46> 제 3 형태
- <47> 제 3 형태에서, PVDF-기재 필름은 하나 이상의 PVDF 80 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 20 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 C의 충 및 조성물 A의 충을 포함한다. 필름은 접착제 충에 의해서 기판에 접착된다. 따라서, 이는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하는 다층 구조를 제공한다:

<48> 기판/접착제 층/조성물 A의 층/조성물 C의 층.

#### 최상의 모드

<50> 조성물 C는 중합체로서 PVDF만을 포함한다. 조성물 A는 하나 이상의 PVDF 50내지70부, 하나 이상의 PMMA 10내지40부 및 하나 이상의 무기 층전체(바람직하게는  $TiO_2$ ) 10내지25부(총합은 100부임)를 포함한다. 예: [60%의 유연성 PVDF + 15%의  $TiO_2$  + 25%의 PMMA]/PVDF 단독중합체(실시예 3 참조).

<51> 바람직하게는, 조성물 C 중 PVDF는 PVDF 단독중합체이다. 바람직하게는, 조성물 A 중 PVDF는 유연성 PVDF이다.

#### 제 4 형태

<53> 제 4 형태에서, PVDF-기재 필름은 조성물 C의 층, 조성물 A의 층 및 조성물 B의 층을 포함한다. 상기 필름은 조성물 B 또는 접착제 층에 의해 기판에 접착된다. 따라서, 이는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하는 다층 구조를 제공한다:

<54> 기판/가능한 접착제 층/조성물 B의 층/조성물 A의 층/조성물 C의 층.

#### 최상의 모드

<56> 조성물 C는 중합체로서 PVDF만을 포함한다. 조성물 B는 하나 이상의 PVDF 5내지40부, 하나 이상의 PMMA 60내지95부 및 하나 이상의 UV 흡수제 0내지5부(총합은 100부임)를 포함한다. 조성물 A는 하나 이상의 PVDF 50내지70부, 하나 이상의 PMMA 10내지40부 및 하나 이상의 무기 층전체(바람직하게는  $TiO_2$ ) 10내지25부(총합은 100부임)를 포함한다.

<57> 바람직하게는, 조성물 C 중 PVDF는 PVDF 단독중합체이다. 바람직하게는, 조성물 A 및/또는 B 중 PVDF는 유연성 PVDF이다.

<58> 제 3 형태 및 제 4 형태에서, 조성물 A의 층의 반대에 놓여진 조성물 C의 층은 따라서 "최외각" 층이다. 모든 형태에 대해서, 조성물 A 및/또는 B는 바람직하게는 아크릴 탄성체 또는 코어-쉘 입자를 함유하지 않는다. 이는 필름이 크게 변형될 때, 필름의 백화를 일으킬 수 있고, 이는 필름의 제조 동안 예를 들어 기판에 필름이 놓이는 경우(예를 들어 필름에 의해 보호된 금속 포일을 드로잉하는 경우)이다.

<59> 따라서 기판을 보호하는 PVDF-기재 필름은 기판으로부터 출발하여, 다음과 같은 순서로 하기를 포함하고: 가능한 조성물 B의 층; 조성물 A의 층; 및 조성물 C의 층, 상기 필름은 접착제 층을 통해 기판에 접착되고, 조성물 B의 층이 존재하는 경우, 접착제 층은 임의적이다. 본 발명의 각 형태에 대해서, 조성물 A의 층의 두께는 바람직하게는 5내지50 $\mu m$ , 바람직하게는 5내지15 $\mu m$ 이다. 조성물 B의 층의 두께는 바람직하게는 5내지45 $\mu m$ , 바람직하게는 5내지15 $\mu m$ 이다. 조성물 C의 층의 두께는 바람직하게는 2내지30 $\mu m$ , 바람직하게는 2내지15 $\mu m$ 이다.

#### PVDF-기재 필름의 제조

<61> PVDF-기재 필름은 바람직하게는 공압출의 기술에 의해 제조되지만, 또한 용매 처리 기술을 사용하거나 코팅 기술을 사용할 수 있다.

<62> PVDF-기재 필름은 또한 분사 필름 공압출에 의해 제조될 수 있다. 상기 기술은 환형 다이를 통해 열가소성 중합체를 통상적으로 상향으로 압출하는 것이고, 동시에 압출물을 통상 률로 이루어진 풀링(pulling) 장치에 의해 종적으로 당기고, 다이, 풀링 시스템과 투브의 벽 사이에 갇힌 일정한 부피의 공기를 팽창시킨다. "기포"로 또한 칭하는 팽창 투브는 통상적으로 다이 출구에서 공기 분사 고리에 의해 냉각된다. 평평한 기포는 투브의 형태, 또는 절단 후 2개의 분리된 필름으로 권취된다. EP 0 278 804 A1에서, 반결정 유동성 중합체는 비혼화성인 열가소성 수지와 공압출되고, 이러한 방식으로, 기포가 냉각되고 평평해진 후 2개의 압출된 필름은 종래의 방법, 예컨대 분리된 필름을 분리하여 권취함으로써 독립적으로 회수된다. 단일 예에서, 기포는 폴리에틸렌(PE)의 60 $\mu m$  필름으로 공압출된 PVDF의 25 $\mu m$  필름으로 이루어진다. 명세서에서, PE 필름의 두께가 바람직하게는 반결정 중합체 필름의 두께의 1내지5배이어야 한다고 명시한다. 또한, 2초과의 필름을 공압출할 수 있는 것이 제외되지 않지만, 본 필름의 정확한 특성에 대해 언급되지 않는다고 명시한다. 국제 출원 WO 03/039840에는 비혼화성 중합체를 또한 사용하는 플루오르화 필름 제조 방법이 기재되어 있고, 비혼화성 중합체는 PE, 충격 폴리스티렌 또는 가소화 PVC, 바람직하게는 저밀도 PE일 수 있다.

- <63> 분사 필름 공압출의 기술에 의한 PVDF-기재 필름의 제조 방법은 하기를 공압출하고:
- a) 조성물 A, B, C 의 PVDF-기재 필름의 다양한 층;
- b) 조성물 A 의 층 또는 조성물 C 의 층 인접 폴리올레핀의 층 L1; 및
- c) 가능하게는, b) 에서 압출된 층의 반대면에 a) 및 b) 에서 압출된 층의 조합의 인접 폴리올레핀의 또 다른 층 L2,
- <67> 공압출물을 냉각시킨 후, 폴리올레핀 층(들)으로부터 이를 분리하여 PVDF-기재 필름을 회수하는 것이다.
- <68> b) 에서 사용된 폴리올레핀 (또한 "선형"이라 칭함) 은 c) 에서 사용된 것과 동일하거나 상이할 수 있다.
- <69> [필름의 용도]
- <70> 이제, PVDF-기재 필름의 용도는 더욱 상세하게 기재될 것이다.
- <71> 태양광 모듈을 위한 보호 필름으로서의 용도
- <72> 태양광 모듈은 PVDF-기재 필름에 의해 후면에서 보호될 수 있다. 태양광 모듈은 광에너지를 전기 전류로 전환한다. 일반적으로, 태양광 모듈은 연속적으로 설치되고 전기 연결 방식에 의해 함께 연결된 태양광 전지를 포함한다. 태양광 전지는 일반적으로 규소의 융합 동안 붕소로 p-도핑되고 이의 발광 표면에 인으로 n-도핑된 다결정 규소로부터 제조된 단일-접합 전지이다. 이러한 전지를 적층 스택 (stack)에 놓는다. 상기 적층 스택은 산화 및 수분으로부터 규소를 보호하기 위해 태양광 전지를 커버한 EVA (에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체)로 이루어질 수 있다. 상기 스택은 한 면에 지지체로서 작용하는 유리판과 이를 보호하기 위한 다른 한 면의 필름 사이에 도포된다. 따라서, 태양광 모듈은 숙성 (UV, 염무 등), 스크래치, 수분 또는 수증기로부터 보호된다.
- <73> 모듈은 일반적으로 상표 AKASOL<sup>®</sup> 또는 ICOSOLAR<sup>®</sup> 하에 시판되는 다층 구조에 의해 보호되고, 이는 TEDLAR<sup>®</sup> (폴리비닐 플루오라이드 또는 PVDF) 필름 및 PET (폴리에틸렌 테레프탈레이트) 시트의 조합이다. 본 출원인은 상기 정의된 바와 같이 PVDF-기재 필름이 유리하게는 TEDLAR<sup>®</sup> 필름 대신에 사용될 수 있음을 발견하였다. 하나의 이점은 특히 PVDF 가 PVF 보다 양호한 기계적 강도 및 높은 용점 (높은 내열성)을 가진다는 것이다. 따라서, 다층 구조는 상기 정의된 바와 같이 하나 이상의 PVDF-기재 필름에 결합된 PET 시트를 포함하고, 다음과 같다:
- <74> - PVDF-기재 필름 F1/PET 시트의 형태; 또는
- <75> - PVDF-기재 필름 F1/PET 시트/PVDF-기재 필름 F2 의 형태.
- <76> 제 2 형태에서, 2 개의 필름 F1 및 F2 는 상기 정의된 바와 같다. 이는 동일하거나 상이할 수 있는데, 즉 서로 독립적으로, 상기 정의된 바와 같은 본 발명의 4 가지 형태 중 하나를 취할 수 있다. 2 개의 필름 F1 또는 F2 각각은 조성물 B 의 층 또는 접착제 층에 의해서 PET 시트에 접착된다.
- <77> 다층 구조는 하기를 포함하고:
- <78> · PET 또는 PEN 시트에 결합된 PVDF-기재 필름 F1; 또는
  - <79> · PVDF-기재 필름 F2 에 그 자체가 결합된 PET 또는 PEN 시트에 결합된 PVDF-기재 필름 F1,
- <80> 상기 필름 F1 및/또는 F2 는 (PET 또는 PEN 시트에서 출발하는 순서로) 하기를 포함하고:
- <81> · 가능하게는, 하나 이상의 PVDF 5 내지 40 부, 하나 이상의 PMMA 60 내지 95 부 및 하나 이상의 UV 흡수제 0 내지 5 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 B 의 층;
  - <82> · 하나 이상의 PVDF 50 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 50 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 A 의 층; 및
  - <83> · 가능하게는, 하나 이상의 PVDF 80 내지 100 부, 하나 이상의 PMMA 0 내지 20 부, 하나 이상의 무기 충전제 0 내지 30 부 및 하나 이상의 분산제 0 내지 3 부 (총합은 100 부임) 를 포함하는 조성물 C 의 층;
- <84> 이는 다음과 같다:

- <85> · 접착제 층이 PET 또는 PEN 시트와 필름 F1 및/또는 F2 사이에 놓이고;
- <86> · 조성물 B의 층이 존재하는 경우 상기 접착제 층은 임의적임.
- <87> 바람직하게는, 접착제 층은 불포화 카르복실산 또는 무수물로 관능화된 폴리올레핀, 또는 단량체(들)로서 아크릴산, 알킬 아크릴레이트 및 아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 (이는 불포화산 또는 무수물로 임의 변형됨) 를 함유하지 않는다. 또한 바람직하게는, 조성물 A 및/또는 B는 아크릴 탄성체 및 임의의 코어-셀 입자를 함유하지 않는다.
- <88> 따라서, 상기 구조는 다음과 같은 연속적인 순서로 하기를 포함한다:
- <89> - 가능하게는 조성물 C/조성물 A/가능하게는 조성물 B/접착제 층/PET; 또는
- <90> - 가능하게는 조성물 C/조성물 A/가능하게는 조성물 B/접착제 층/PET/접착제 층/가능하게는 조성물 B/조성물 A/가능하게는 조성물 C.
- <91> 접착제 층은 조성물 B의 층이 존재하는 경우 임의적이다. 접착제 층이 사용되는 경우, PU 접착제가 바람직하다.
- <92> 다층 구조는 다양한 성분 (즉, PET 시트, PVDF-기재 필름(들) 등) 을 가열-가압하여 제조될 수 있다. 또한, 가능하게는 접착제가 침전된 PET 시트에 연속적으로 PVDF-기재 필름(들) (이전에 률 형태) 을 적층하는 적층 기술을 사용할 수 있다. AKASOL<sup>®</sup> 또는 ICOSOLAR<sup>®</sup> 유형 구조를 태양광 모듈에 적용하기 위한 진공 적층 방법의 예는 US 5 593 532 에 기재되어 있고, 본 발명의 다층 구조에 적용될 수 있다. 따라서, 일반적으로 상기 구조는 이미 형성된 PVDF-기재 필름(들)과 PET 시트를 조합하여 제조된다. 이는 공압출이 필요한 열가소성 보다 열경화성 유형의, 액체 상태로 침전되는 접착제를 사용하는 것이 바람직한 이유이다. 이는 접착제 층이 불포화 카르복실산 또는 무수물로 관능화된 폴리올레핀, 또는 단량체(들)로서 아크릴산, 알킬 아크릴레이트 및 아크릴레이트를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체 (이는 불포화산 또는 무수물로 임의 변형됨) 를 함유하는 것이 제외되는 이유이다.
- <93> PET 대신에, PET 보다 높은  $T_g$  의 이점을 가지는 PEN (폴리에틸렌 나프탈레이트) 을 사용할 수 있다. PEN은 우수한 UV 내성을 갖지만, PEN 필름은 깨지기 쉽고, 수분 차단을 형성하지 않는다.
- <94> 도 1 및 도 2 는 보호성 태양광 모듈 (2) 의 개요적 예를 나타낸다. 도 1에서 참조 (3) 은 PET 또는 PEN 시트가 하나 또는 2 개의 PVDF-기재 필름과 조합된 다층 구조 또는 PVDF-기재 필름을 나타낸다.
- <95> 또한, 본 발명은 PVDF-기재 필름 또는 다층 구조에 의해 보호된 태양광 모듈에 관한 것이다. 따라서, PVDF-기재 필름의 경우에, 조립체 (assembly) 는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하고:
- <96> (모듈)/접착제 층/가능하게는 조성물 B/조성물 A/가능하게는 조성물 C,
- <97> 조성물 B의 층이 존재하는 경우, 접착제 층은 임의적이다. 다층 구조의 경우에, 조립체는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하고:
- <98> (모듈)/가능하게는 조성물 C/조성물 A/가능하게는 조성물 B/접착제 층/PET; 또는
- <99> (모듈)/가능하게는 조성물 C/조성물 A/가능하게는 조성물 B/접착제 층/PET/접착제 층/가능하게는 조성물 B/조성물 A/가능하게는 조성물 C,
- <100> 조성물 B의 층이 존재하는 경우, 접착제 층은 임의적이다.
- <101> 그러나, 본 발명은 상기 또는 도 2 에 기재된 바와 같은 태양광 모듈에 한정되지 않는다. 따라서, 태양광 모듈의 다른 예를 FR 2 863 775 A1 (특히 도 1 참조), US 6 369 316 B1, US 2004/0229394 A1, US 2005/0172997 A1 및 US 2005/0268961 A1 에서 발견할 것이다.
- <102> 유연성 기판을 위한 보호 필름으로서의 용도
- <103> PVDF-기재 필름은 예컨대 직조 또는 비직조일 수 있는 공업 텍스타일과 같은 유연성 기판을 보호하는데 사용될 수 있다. 이는 PVC, 폴리에스테르 또는 폴리아미드로 제조된 직물, 유리 직물, 유리 매트, 아라미드 또는 케블라 직물 (Kevlar fabric) 등일 수 있다. PVC 타풀린 (tarpaulin) 은 PVC 유연성 기판의 예를 구성한다. PVDF-기재 필름은 예를 들어 적층 기술을 사용하거나 코팅하여 공업 직물에 적용될 수 있다.

<104> 또한, 본 발명은 PVDF-기재 필름에 의해 보호된 공업 텍스타일에 관한 것이다. 따라서, 조립체는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하고: (공업 텍스타일)/접착제 층/가능하게는 조성물 B/조성물 A/가능하게는 조성물 C, 조성물 B 의 층이 존재하는 경우 접착제 층은 임의적이다.

<105> 금속 시트를 위한 보호 필름으로서의 용도

<106> PVDF-기재 필름은, 예를 들어 강철, 구리 또는 알루미늄으로 제조될 수 있는 금속 기판에 공격충될 수 있다. 바람직하게는, 기판은 금속 시트, 바람직하게는 강철 시트이다. 바람직하게는, 강철은 아연 도금되고, 프라이머 (primer)로 코팅될 수 있거나 될 수 없다. 강철은 예를 들어 Zincrox로 처리되거나 아크릴/비닐 프라이머 B1236, 에폭시 프라이머 B710 또는 폴리에스테르 멜라민 프라이머 CN4118로 코팅될 수 있다. PVDF-기재 필름은 강철/필름 조립체에 대해 충분히 유연성이어서 크게 변형될 수 있다. 예를 들어, 상기 부품은 딥-드로잉 (deep-drawn) 될 수 있다.

<107> 도 3은 PVDF-기재 필름으로 보호된 강철 부품 (10) 인 참조 (10)의 예를 나타낸다. 상기 부품은 필름이 공격충되는 금속 시트를 딥-드로잉하여 수득된 금속 컵 (예를 들어 강철 컵)을 나타낸다.

<108> 또한, 본 발명은 PVDF-기재 필름에 의해 보호된 금속 기판에 관한 것이다. 따라서, 조립체는 다음과 같은 순서로 하기를 포함하고: (금속)/가능하게는 프라이머/접착제 층/가능하게는 조성물 B/조성물 A/가능하게는 조성물 C, 조성물 B의 층이 존재하는 경우, 접착제 층이 임의적이다.

### 실시예

<112> 사용 제품

<113> PVDF-1: MVI 가  $1.1 \text{ cm}^3/10 \text{ 분}$  ( $230 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ ) 이고, 점도가  $230 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ s}^{-1}$ 에서  $2500 \text{ mPa.s}$ 이며 용점이 약  $145 \text{ }^\circ\text{C}$ 인 입자 형태의 VDF/HFP 공중합체 (10 중량%의 HFP).

<114> ALTUGLAS<sup>®</sup> BS 580 (명칭 OROGLAS<sup>®</sup> BS8 하에서 이전에 시판됨): 공단량체, 즉 6 중량%의 메틸 아크릴레이트를 함유한, MVI 가  $4.5 \text{ cm}^3/10 \text{ 분}$  ( $230 \text{ }^\circ\text{C}/3.8 \text{ kg}$ )인 비드 형태의 Altuglas International (이전 Atoglas) 사제 PMMA. 이러한 PMMA는 충격 변경제 및 임의의 아크릴 탄성체를 함유하지 않는다.

<115> PVDF-2: MVI 가  $1.1 \text{ cm}^3/10 \text{ 분}$  ( $230 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ )인 과립 형태의 PVDF 단독중합체.

<116> PVDF-3: MVI 가  $10 \text{ cm}^3/10 \text{ 분}$  ( $230 \text{ }^\circ\text{C}/5 \text{ kg}$ ) 이고 점도가  $230 \text{ }^\circ\text{C}/100 \text{ s}^{-1}$ 에서  $900 \text{ mPa.s}$ 인 과립 형태의 VDF/HFP 공중합체 (17 중량%의 HFP).

<117> DESMODUR<sup>®</sup> N-100: Lanxess 사제 CAS No. 28182-81-2의 지방족 이소시아네이트.

<118> FLUORAD<sup>®</sup> FC-430: 3M 사제 플루오로계면활성제.

<119> TONE<sup>®</sup> 201: Union Carbide 사제 폴리(카프롤اكت) 디올 (분자량 약 830 g/mol).

<120> 실시예 1 (본 발명에 따른 제 1 형태)

<121> [60 % 유연성 PVDF + 15 % TiO<sub>2</sub> + 25 % PMMA]<sub>층 A</sub>/PET/PU 접착제

<122> 60 중량%의 PVDF-1, 15 중량%의 R960 TiO<sub>2</sub> 및 25 중량%의 ALTUGLAS<sup>®</sup> BS 580으로 이루어진 단층 필름을  $245 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도에서 필름 압출기를 사용하여  $15 \mu\text{m}$  두께 및 2000 mm 너비의 형태로 압출하였다.

<123> 100 부의 TONE<sup>®</sup> 201을 자일를 중 1 % DBTL (디부틸 테르 디라우레이트) 용액 0.5 부, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 60 부, 10 % FC-430 (플루오로계면활성제) 0.6 부 및 DESMODUR N-100 74 부와 반응시켜 수득된, 우레탄 류의 접착제가 이전에 침전되는 폴리에스테르 (PET) 기판을  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5 분 동안 오븐에 두었다.

<124> 이어서, 상기 단층 필름을 폴리에스테르 기판에  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 적층시켰다 (따라서, PET/PU 접착제/단층 필름 구조를 생성함). 수득된 접착 강도는  $40 \text{ N/cm}$  초과였다. 오븐에  $95 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 8 시간 후, 접착성을 유지하고, 상기 구조는 플루오르화 필름 내 흠을 발생시키지 않고 용이하게 접힐 수 있었다.

<125> 실시예 2 (본 발명에 따른 제 3 형태)

<126> [PVDF 단독중합체]<sup>총 C</sup> / [60 % 유연성 PVDF + 15 % TiO<sub>2</sub> + 25 % PMMA]<sup>총 A</sup> / PET/PU 접착제

<127> 하기로 이루어진 2-층 필름을 245 °C의 온도에서 필름 압출기로 제조하였다:

<128> · 60 중량%의 PVDF-1, 15 중량%의 R960 TiO<sub>2</sub> 및 25 중량%의 ALTUGLAS<sup>®</sup> BS 580 PMMA 를 함유한 15  $\mu\text{m}$  두께의 층; 및

<129> · 100 % PVDF-2 를 함유하고 너비가 2000 mm 인 10  $\mu\text{m}$  두께의 층.

<130> 100 부의 TONE<sup>®</sup> 201 을 자일롤 중 1 % DBTL (디부틸 테르 디라우레이트) 용액 0.5 부, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 60 부, 10 중량% FC-430 (플루오로계면활성제) 0.6 부 및 DESMODUR N-100 74 부와 반응시켜 수득된, 우레탄 류의 접착제가 이전에 침전되는 폴리에스테르 (PET) 기판을 120 °C에서 5 분 동안 오븐에 두었다. 이어서, 2 층 필름을 150 °C에서 폴리에스테르 기판에 적층시켰다 (따라서, PET/PU 접착제/PVDF-1-함유 층/PVDF-2-함유 층 구조를 생성함).

<131> 수득된 접착 강도는 60 N/cm 초과였다. 오븐에 95 °C에서 8 시간 후, 접착성을 유지하고, 상기 구조는 플루오르화 필름 내 흠을 발생시키지 않고 용이하게 접힐 수 있었다.

<132> 실시예 3 (본 발명에 따른 제 1 형태)

<133> [83 % 유연성 PVDF + 15 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2 % PEG]<sup>총 A</sup> / PET/PU 접착제

<134> 83 중량%의 PVDF-3, 15 중량%의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 2 중량%의 1500 g/mol 분자량인 Clariant 사제 PEG 로 이루어진 단층 필름을 245 °C의 온도에서 필름 압출기를 사용하여 15  $\mu\text{m}$  두께 및 2000 mm 너비의 필름의 형태로 압출하였다.

<135> 100 부의 TONE<sup>®</sup> 201 을 자일롤 중 1 % DBTL (디부틸 테르 디라우레이트) 용액 0.5 부, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 60 부, 10 중량% FC-430 (플루오로계면활성제) 0.6 부 및 DESMODUR N-100 74 부와 반응시켜 수득된, 우레탄 류의 접착제가 이전에 침전되는 폴리에스테르 (PET) 기판을 120 °C에서 5 분 동안 오븐에 두었다.

<136> 이어서, 단층 필름을 130 °C에서 폴리에스테르 기판에 적층시켰다 (따라서, PET/PU 접착제/단층 필름 구조를 생성함). 수득된 접착 강도는 40 N/cm 초과였다. 오븐에 95 °C에서 8 시간 후, 접착성을 유지하고, 상기 구조는 플루오르화 필름 내 흠을 발생시키지 않고 용이하게 접힐 수 있었다. 상기 필름은 또한 우수한 난연성을 나타냈다.

<137> 실시예 4 (본 발명에 따른 제 1 형태)

<138> 이 실시예는 분사 필름 공압출의 기술을 사용하여 PVDF-기재 단층 필름의 제조를 설명한다. 하기로 이루어진 2-층 구조를 245 °C의 온도에서 KIEFEL 분사 필름 압출기에서 제조하였다:

<139> · 83 중량%의 PVDF-3, 15 중량%의 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 2 중량%의 1500 g/mol 분자량인 Clariant 사제 PEG 를 포함하는 15  $\mu\text{m}$  두께의 층; 및

<140> · Total Petrochemicals 사제 LACQTENE 1003FE23 폴리에틸렌 (ISO 1133 에 따른 MFI = 0.3 g/10 분 및 ISO 1183 에 따른 밀도 = 0.923) 의 50  $\mu\text{m}$  두께의 층. 접착은 2 개의 층 사이에서 발생하지 않았다. PE 층은 이전에 "선형"으로서 기재된 층 L1 이다.

<141> 100 부의 TONE<sup>®</sup> 201 을 자일롤 중 1 % DBTL (디부틸 테르 디라우레이트) 용액 0.5 부, 프로필렌 글리콜 메틸 에테르 아세테이트 60 부, 10 중량% FC-430 (플루오로계면활성제) 0.6 부 및 DESMODUR N-100 74 부와 반응시켜 수득된, 우레탄 류의 접착제가 이전에 침전되는 폴리에스테르 (PET) 기판을 120 °C에서 5 분 동안 오븐에 두었다.

<142> 이어서, 2 층 필름을 130 °C에서 폴리에스테르 기판에 적층시키고, PU 접착제와 접촉한 층은 PVDF-3 을 함유하는 것이다. 따라서, 적층 단계 동안 그리고 후에, PET/PU 접착제/단층 PVDF-3 함유 필름 복합물을 수득하고, 이는 상기 복합물을 사용하기 전에 간단하게 제거될 수 있는 PE 층에 의해 보호된다.

<143> PET 및 PVDF-기재 필름 사이에서 수득된 접착 강도는 40 N/cm 초과였다. 오븐에 95 °C에서 8 시간 후, 접착성을 유지하고, 상기 구조는 플루오르화 필름 내 흡을 발생시키지 않고 용이하게 접힐 수 있었다. 상기 필름은 또한 우수한 난연성을 나타냈다.

### 도면의 간단한 설명

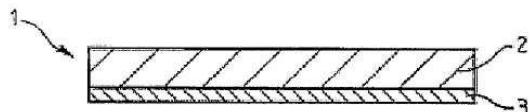
<109> 도 1 은 (3)에 의해 보호된 태양광 모듈 (2)를 포함하는 조립체 (1)을 나타낸다.

<110> 도 2 는 필름 (3)에 의해 보호된 태양광 모듈 (2)를 포함하는 조립체 (4)를 도식으로 나타낸다. 모듈 (2)는 열가소성 수지 (예. EVA)에 캡슐화된 태양광 전지로 이루어진 층 (6)을 포함한다. 모듈 (2)는 모듈 (2)에 대해 전면 지지체로서 작용하는 유리판 (5)를 또한 포함한다. 2 개의 PVDF-기재 필름인 참조 (7)과 (7') 사이에 놓인 PET 시트 (8)을 포함하는 다층 구조 (3)에 의해 보호된다.

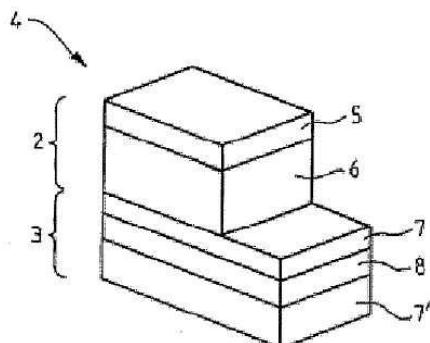
<111> 도 3 은 PVDF-기재 필름인 참조 (11)에 의해 보호된 강철 시트 (10)으로 제조된 딥-드로잉 부분 (9) (컵의 도식 형태)를 나타낸다.

### 도면

#### 도면1



#### 도면2



#### 도면3

