

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 20일 (20.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/124926 A2

- (51) 국제특허분류:
C08F 14/18 (2006.01) C08J 7/04 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
C09D 127/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001677
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 8일 (08.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0021756 2011년 3월 11일 (11.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 장동 100번지, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: **김**
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): **하중욱 (HA, Jong-Wook)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산1동 한마루아파트 7-1403, 302-121 Daejeon (KR). **이수복 (LEE, Soo Bok)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 송강동 한마을아파트 105-502, 305-756 Daejeon (KR). **박인준 (PARK, In Joon)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 신성동 한울아파트 109-1303, 305-707 Daejeon (KR). **김수한 (KIM, Su Han)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 1141번지 갤러리빌 4차 902호, 302-120 Daejeon (KR). **이광원 (LEE, Kwang Won)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 896 대덕테크노밸리 8단지 아파트 802-3, 305-509 Daejeon (KR).

(74) 대리인: **권오식 (KWON, Oh-Sig)** 등; 대전광역시 서구 둔산동 921 주온리더스텔 4층, 302-120 Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: CORE-SHELL FLUORINE POLYMER PARTICLES FOR WEATHER-RESISTANT COATING OF BACKSHEET OF SOLAR CELL MODULE

(54) 발명의 명칭 : 태양전지 모듈 백시트의 내후성 코팅용 코어-셸 불소고분자 입자

(57) Abstract: A backsheet of a solar cell module generally has a structure where both sides of a polyester base film with excellent vapor and oxygen barrier properties is surrounded with a weather-resistant fluorine polymer laminate film, wherein the fluorine polymer laminate film mainly uses a polyvinyl fluoride (PVF) film. As demands for an inexpensive fluorine polymer coating material with weatherability compared with an existing PVF film in the world market, the invention provides a new weather-resistant fluorine polymer coating material capable of replacing the existing PVF film. The invention provides fluorine polymer particles of a core-shell structure which is used as a weather-resistant coating material for the backsheet of the solar cell module. Particularly, the fluorine polymer particles of a core-shell structure comprise a small amount of a perfluoroalkyl group to a shell side. More specifically, the invention provides a core-shell fluorine polymer which comprises (a) a core formed of the fluorine polymer and (b) a shell in which a perfluoroalkyl group is introduced using a fluorovinylether comonomer.

(57) 요약서: 태양전지 모듈의 백시트는 일반적으로 수증기와 산소 차단성이 우수한 폴리에스테르 기재 필름을 내후성 불소고분자 라미네이트 필름으로 양면에서 감싸는 형태의 구조로 되어 있으며, 불소고분자 라미네이트 필름은 주로 폴리비닐 플루오라이드(PVF) 필름을 사용하고 있다. 세계시장에서 기존의 PVF 필름 보다 내후성을 나타내면서 저렴한 불소고분자 코팅 소재에 대한 요구가 매우 커짐에 따라, 본 발명은 종래 PVF 필름을 대체할 수 있는 새로운 내후성 불소고분자 코팅 재료를 제공한다. 본 발명은 태양전지 모듈의 백시트의 내후성 코팅 재료로 사용하는 코어-셸 구조의 불소고분자 입자를 제공한다. 특히, 본 발명의 코어-셸 구조의 불소고분자 입자는 셸측에 소량의 퍼플루오로알킬기를 함유한다. 보다 구체적으로, (a) 불소 중합체로 이루어진 코어 및 플루오로비닐에테르 공단량체를 사용하여 퍼플루오로알킬기를 도입한 셸을 포함하는 코어-셸 불소고분자를 제공한다.

WO 2012/124926 A2

명세서

발명의 명칭: 태양전지 모듈 백시트의 내후성 코팅용 코어-셸 불소고분자 입자

기술분야

- [1] 본 발명은 태양전지 모듈 백시트의 내후성(weatherability) 코팅 재료로 유용한 코어-셸 구조의 불소고분자에 관한 것으로, 퍼플루오로알킬기(perfluoroalkyl group)를 갖는 기능성 공단량체의 공중합 단위를 함유하는 코어(core)-셸(shell) 불소고분자 입자 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 비닐리덴플루오라이드(Vinylidene Fluoride, VDF)와 적어도 하나의 공중합 가능한 불소계 단량체로 이루어진 코어(core)와 비닐리덴플루오라이드와 적어도 하나의 공중합 가능한 기능성 퍼플루오로알킬기 함유 불소 단량체를 함유하는 불소고분자로 이루어진 셸을 갖는 불소고분자 입자에 관한 것이다.
- [2] 본 발명의 불소고분자를 함유하는 코팅 재료로 제조된 태양전지 백시트층은 주위 환경에 노출되어 내화학적, 저수증기 투과성, 전기절연성 및 자외선(UV) 광선 보호성 등이 탁월하여 고도의 내후성을 갖는다.

배경기술

- [3] 태양전지 모듈은 외각 유리재료, 일반적으로 투명한 보호 포장으로 캡슐화된 태양전지 및 배면의 백시트(Backsheet)로 구성된다. 태양전지는 태양광 포집 용도의 실리콘, CIS(cadmium indium selenide), CIGS(cadmium indium galliumselenide), 양자점(quantum dot) 등을 포함하는 재료로 만들어진다.
- [4] 태양전지 모듈은 옥외에서 사용되기 때문에 그 구성과 재질 구조 등에 있어서 충분한 내구성과 내후성이 요구된다. 특히, 환경에 노출되는 태양전지 모듈 배면에 백시트는 태양전지가 가혹한 환경에서도 25년 이상의 장기간 특성을 유지할 수 있도록 하는 역할을 하기 때문에 장기 내후성이 우수할 뿐만 아니라, 수증기와 산소의 차단성 및 UV 저항성이 뛰어나야 할 필요가 있다. 또한, 백시트는 수분, 산소 또는 UV 광선 등과의 반응으로 유발되는 실리콘 웨이퍼(태양전지)의 성능 저하로부터 보호하는 중요한 역할을 한다.
- [5] 일반적으로 백시트는 3개의 기능층으로 적층된 필름 형태로 수증기와 산소 차단성이 우수한 폴리에스테르 기재 필름을 내후성이 뛰어난 불소고분자 필름으로 양면에서 감싸는(encapsulate) 형태의 구조로 되어 있다. 기재 필름은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)가 주로 사용되어 왔고, 내후성 불소고분자 필름으로는 미국 듀폰사의 폴리비닐 플루오라이드(PVF) 필름인 Tedlar(상품명)(미국 특허 6,646,196)가 주로 사용되어 왔다. 상기 폴리에틸렌테레프탈레이트는 수증기 차단성이 우수하고 비교적 저렴한 고분자이지만, UV 광선, IR 광선과 오존과 같은 환경적 영향에 노출로 인하여 성능이 쉽게 저하된다. 이에 내후성이 우수한 Tedlar(PVF)로 PET를 보호할 수

있게 한다. 그러나 Tedlar 필름은 비교적 고가이고 수증기에 대한 저항성이 양호하지 않다.

- [6] 전형적인 태양전지 백시트는 PVF/PET/PVF 층의 라미네이트 필름으로 제조된다. 상기 구조에서 PVF의 PET에 대한 부착성은 좋지 않은 단점이 있어, 일반적으로 코로나 방전이나 이와 유사한 기술로 고분자 표면을 처리하거나, PET 상에 접착제를 도포하여 부착성을 향상시켜 사용한다.
- [7] 이와 같은 PVF/PET/PVF 라미네이트 필름 복합체들은 종래에는 폴리에스테르 기재에 부착된 불소고분자, 특히 PVF의 미리 형성된 필름으로부터 생산되어 왔다. 그러나 미리 형성된 불소고분자 필름을 고분자 기재 위에 접착제를 이용하여 라미네이트를 하는 것은 제조공정이 복잡하고, 수년간 옥외 노출 후에는 라미네이트가 다시 분리되는 문제가 있다.
- [8] 미국등록특허 제3,133,854호, 제5,139,878호 및 제6,632,518호에는 미리 형성된 필름으로 내구성 라미네이트 구조를 만들 수 있는 프라이머와 접착제를 개시하고 있다. 이들 공정은 실제의 라미네이션 단계 이전에 적어도 하나의 접착제 층, 또는 하나의 프라이머와 하나의 접착제 층을 형성시켜야 하며, 라미네이션 단계에서 열과 압력이 요구되어 미리 형성된 불소고분자 필름을 사용하는 라미네이트는 제조하는데 많은 비용이 소요되며 많은 투자비가 요구된다. 또한, 미리 형성된 불소고분자 필름은 제조과정과 후속과정에서 요구되는 강도를 부여하기 위하여 충분한 두께를 가져야만 하며, 이로 인하여 라미네이트는 효율적인 보호층으로 요구되는 두께 이상으로 두꺼운 불소고분자 층을 함유하게 된다.
- [9] 미국공개특허 2009/0260677호에는 미리 제조된 불소고분자 필름으로 라미네이트를 제조하는 공정의 단점을 개선할 수 있는 불소고분자가 코팅된 필름이 개시되었다. 미국특허 제7,803,867호에는 향상된 내구성, 내오염성, 발수성, 반사성 등의 물성을 부여할 수 있는 수성 불소고분자 코팅 조성물을 개시하였다. 이 기술은 아크릴 변성 불소고분자(acrylic-modified fluoropolymer)를 포함하는 수성 불소고분자 코팅에 관한 것으로, 아크릴 변성 불소고분자 형태의 분산액으로서 상호 침투 네트워크(interpenetrating network)형 모폴로지를 갖는 수성 불소고분자는 폴리비닐리덴플루오로라이드(PVDF) 고분자와 PVDF 및 열역학적으로 용해되는 아크릴 조성물의 혼합물이다. 미국특허 제6,635,714호에는 내후성을 갖기 위해 비닐리덴플루오라이드(VDF)와 선택적으로 퍼할로젠화(perhalogenated) 공단량체를 중합하여 제조된 불소고분자-아크릴(fluoropolymer-acrylic) 조성물이 개시되어 있다.
- [10] 미국특허 제5,646,201호에는 VDF와 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)을 공중합하여 제조된 씨드(seed) 입자의 존재 하에 (메타)아크릴산 에스테르를 씨드 중합(seed polymerization)한 불소 함유 공중합체의 수분산액이 개시되었다.
- [11] 이러한 종래 불소 고분자를 함유한 조성물들은 백시트용 내후성 불소고분자 라미네이트 소재(PVF 필름)를 대체할 수 있기에는 아직 만족할 만한 수준은

아니며, 태양전지 수요가 급신장하면서 이러한 내후성 불소고분자 코팅 소재에 대한 연구가 더욱 요구되는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 태양전지 모듈의 백시트는 일반적으로 수증기와 산소 차단성이 우수한 폴리에스테르 기재 필름을 내후성 불소고분자 라미네이트 필름으로 양면에서 감싸는 형태의 구조로 되어 있다. 불소고분자 라미네이트 필름은 주로 PVF 필름을 사용하고 있다. 세계시장에서 기존의 PVF 필름 보다 내후성을 나타내면서 저렴한 불소고분자 코팅 소재에 대한 요구가 매우 크다. 본 발명의 목적은 태양전지 모듈의 백시트 제조에 있어서 기존 사용하고 있는 PVF 필름을 대체할 수 있는 새로운 내후성 불소고분자 코팅 재료를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [13] 본 발명자들은 본래의 불소고분자의 벌크 물성을 변화시키지 않으면서 내후성과 내습성이 향상된 불소고분자 입자를 제조하는 방법으로, 소량의 퍼플루오로알킬기를 함유하는 기능성 공단량체를 셀에 포함시키는 코어-셀 공중합 기술을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다. 본 발명에 따르는 셀에 퍼플루오로알킬기를 함유하는 코어-셀 구조의 불소고분자 입자는 태양전지 백시트에 사용되는 PVF 불소고분자 라미네이트를 대체하는 내후성 코팅소재로 유용하며, 종래의 라미네이트 기술에 비하여 백시트의 제조공정을 단축할 수 있으며 제조비용을 개선할 수 있다.
- [14] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 태양전지 모듈의 백시트의 내후성 코팅 재료로 사용하는 코어-셀 구조의 불소고분자 입자를 제공한다. 특히, 본 발명의 코어-셀 구조의 불소고분자 입자는 셀측에 소량의 퍼플루오로알킬기를 함유한다. 본 발명에 따르는 셀측에 퍼플루오로알킬기 함유 코어-셀 구조의 불소고분자는 플루오로비닐 에테르 공중합 단량체를 셀에 포함시키는 코어-셀 중합 방법에 의하여 제조된다.
- [15] 이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [16] 본 발명은 퍼플루오로알킬기를 함유하는 불소고분자 셀을 갖는 코어-셀 구조의 불소고분자 입자를 제공한다. 상기 셀측에 퍼플루오로알킬기 함유 코어-셀 구조의 불소고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 플루오로비닐에테르(fluorovinyl ether) 공중합 단량체를 셀측에 포함시키는 코어-셀 중합방법에 의하여 제조된다. 더욱 상세하게 말하면, 본 발명은 (a) 불소 중합체로 이루어진 코어 및 (b) 하기 화학식 1의 플루오로비닐에테르 공단량체를 사용하여 퍼플루오로알킬기를 도입한 셀을 포함하는 코어-셀 불소고분자 입자를 제공한다.

- [17] [화학식 1]

- [18] $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{R}_f$

- [19] 상기 화학식 1에서, R_f 는 $C_1 \sim C_3$ 의 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알콕시기이며, $-CF_3$ 또는 $-OCF_3$ 인 것이 보다 바람직하다.
- [20] 상기 불소 중합체는 비닐리덴플루오라이드, 비닐플루오라이드 또는 이들과 공중합 가능한 불소 공단량체의 중합으로 이루어지며, 불소 공단량체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌을 포함한다.
- [21] 본 발명에 따르는 셀 측에 퍼플루오로알킬기 함유 코어-셀 구조의 불소고분자는 불소고분자의 벌크 물성을 변화시키지 않으면서 탁월한 내후성을 부여한다. 상기의 화학식 1로 표시되는 플루오로비닐에테르 공단량체는 저표면에너지 특성이 우수한 퍼플루오로알킬기를 함유하는 셀을 제공하여 본래의 불소고분자의 물성을 손상시키지 않으면서 동시에 방습성 및 방오성을 향상시켜 옥외에서의 장기 내후성을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [22] 본 발명의 코어-셀 구조의 불소고분자 입자는 플루오로비닐에테르 공단량체를 불소 단량체의 중합 종료 시점에 불소 단량체와 함께 투입하여 플루오로비닐에테르 공단량체를 함유하는 셀을 형성시키는 중합 반응공정으로 제조한다. 상기 중합공정은 씨드 중합(seed polymerization)을 포함하는 유화(분산) 중합과 현탁 중합 등과 같은 수분산 중합반응 공정이다.
- [23] 본 발명의 코어-셀 구조의 불소고분자 입자는 분말, 펠렛 또는 액상에 분산된 형태인 것을 포함한다. 본 발명에 따른 코어-셀 구조의 불소고분자 입자는 수분산 중합으로 제조되는 경우, 10-500nm 범위의 평균 입경을 갖는 것을 특징으로 한다. 중합 생성물 분산액을 직접 사용할 수 있고, 분산액에 계면활성제를 첨가하거나 공지된 방법으로 농축 또는 안정화할 수 있다. 분산액 형태로 사용하기 위하여 분산액에 다른 물질을 혼합할 수 있으며, 분산 혼합된 혼합물은 건조 혼합물(dry blend) 또는 충전 수지(filled resin)로 공응집(co-coagulated)시킬 수 있다. 이때, 분산액의 고체분 함량은 5-70%인 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명의 코어-셀 구조의 불소고분자 입자는 수분산 중합체로부터 선택적으로 전해질을 첨가한 후 격렬하게 교반하는 방법으로 회수하거나 냉각후 상온에서 고체를 분리하여 건조하는 방법을 사용할 수 있다.
- [25] 상기 코어-셀 구조의 불소고분자 입자를 제조함에 있어서, 중합 반응 공정은 코어-셀 입자 구조를 형성하기 위해서, 입자의 셀은 최소한 코어 내에 존재하지 않는 플루오로비닐에테르 단량체의 존재에 의하여 입자 내의 코어 부분과 구별된다. 바람직하게는 코어 내에 플루오로비닐에테르 단량체가 포함되지 않는 것을 특징으로 한다. 즉, 본 발명의 목적에 부합하기 위하여 코어-셀 계면은 플루오로비닐에테르 단량체를 함유하는 고분자와 플루오로비닐에테르 단량체를 함유하지 않는 고분자의 경계로 간주하며, 이때, 입자 내의 셀 부분은 전체의 1~25 중량%인 것을 특징으로 한다. 셀 부분이 1% 이하인 경우에는 코어-셀 구조에 의한 내후성 향상 효과가 나타나지 않으며, 25 중량% 이상인

- 경우에는 기계적 강도와 같은 물성이 저하되어 바람직하지 않다.
- [26] 플루오로비닐 에테르 단량체는 입자의 쉘에 포함되어 퍼플루오로알킬기를 함유하는 측쇄(pendant side group)를 부여한다. 본 발명의 불소고분자 입자 내에서의 플루오로비닐 에테르 단량체의 함량은 0.01~5 중량%인 것을 특징으로 한다. 플루오로비닐 에테르 단량체의 함량이 0.01 중량% 이하인 경우에는 퍼플루오로알킬기의 도입 효과가 없어서 내후성 향상 효과가 나타나지 않으며, 5 중량% 이상인 경우에는 기계적 강도와 같은 물성이 저하되어 바람직하지 않다.
- [27] 쉘 측에 플루오로비닐에테르 공단량체를 5~30중량% 포함하는 것을 특징으로 한다. 쉘 내에서 플루오로비닐 에테르 단량체의 농도는 균일하거나 균일하지 않을 수 있다. 보다 바람직하게는 입자 표면에서 플루오로비닐 에테르 단량체의 농도가 최대가 되는 것이 좋다. 이를 위해, 코어를 생성하는 중합이 종료하고 쉘을 구성하기 위한 중합 시점부터 플루오로비닐 에테르 단량체를 투입하기 시작하여 중합 종료까지 계속 투입함으로써 코어-쉘 구조를 형성시킬 수 있다.
- [28] 본 발명의 입자의 코어와 쉘 내의 불소고분자로는 폴리비닐리덴 플루오라이드와 폴리비닐 플루오라이드 및 비닐레텐 플루오라이드(VDF)와 비닐 플루오라이드(VF) 각각의 불소고분자 공중합체가 적합하다. VDF와 VF 각각의 불소고분자 공중합체는 각각 VF와 VDF를 60 몰% 이상 함유하는 것이 좋다. 본 발명의 VF 공중합체 또는 VDF 공중합체 제조에 사용되는 공단량체는 불소계 공단량체가 좋다. 불소계 공단량체의 예로는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로-2,2-디메틸-1,3-디옥솔과 퍼플루오로-2-메틸렌-4-메틸-1,3-디옥솔란 등을 포함한다.
- [29] 본 발명에 따른 코어-쉘 구조의 불소고분자 입자의 제조방법에 있어서, 상기 불소계 단량체의 수분산 유화 중합은 종래에 사용되고 있는 통상적인 방법에 따라 수행된다. 유화 중합 공정은 불소계 계면활성제를 사용하여 불소계 단량체를 수분산시켜 실시한다. 이때, 불소계 계면활성제의 양은 제조된 불소고분자의 고체 함량과 입자 크기 등과 같은 요구 물성에 따라 다르며, 양호한 물성을 갖는 불소고분자를 위하여 불소고분자 양을 기준으로 0.01~2중량%인 것이 바람직하다. 상기 중합 반응 후 얻어지는 수분산액은 10-50 중량%의 불소고분자 입자를 함유한다.
- [30] 본 발명의 수분산 중합 공정은 종래의 방법에 따라 수행되는데 일반적으로 20~120 °C, 5~50 bar의 압력 내에서 수행되는 것이 바람직하며, 이때, 수분산 중합 반응을 위한 반응물의 pH는 5~10의 조건인 것이 적합하다.
- [31] 본 발명에 따른 불소고분자의 제조방법에 있어서, 상기 수분산 중합은 불소계

단량체의 자유 라디칼 중합을 개시하기 위하여 개시제를 사용할 수 있다. 상기 개시제는 일반적으로 사용하는 과산화물(Peroxide), 아조 화합물, 또는 레독스(redox) 기반의 개시제를 포함한다. 이때, 사용되는 개시제의 양은 불소고분자 양을 기준으로 0.05~0.5 중량%인 것이 바람직하다.

- [32] 또한, 본 발명에 따른 불소고분자의 제조방법에 있어서, 상기 수분산 중합은 사슬이동제(chain transfer agent)를 사용할 수 있다. 사슬이동제의 예로는 디에틸말론네이트와 같은 에스테르, 디메틸에테르, 메틸 t-부틸 에테르와 같은 에테르, 에탄, 프로판과 n-펜탄 등과 같은 알칸, CCl_4 , CHCl_3 과 CH_2Cl_2 과 같은 할로젠화 탄화수소, CH_2FCF_3 (HCFC-134a)과 같은 탄소불화화합물을 포함한다.
- [33] 본 발명에 따른 불소고분자의 제조방법에 있어서, 상기 수분산 중합에서 분산상의 불소고분자 고분자의 고체 함량은 10~50중량% 범위인 것이 바람직하며, 불소고분자의 입자 크기는 10-500nm 범위의 값을 갖는 것이 바람직하다. 이때, 불소 고분자는 고체 형태의 고분자를 원하는 경우에 응집에 의하여 분산상으로부터 분리하는 것을 포함한다.
- [34] 본 발명은 상기 언급한 코어-셸 불소고분자 입자를 용액(solution) 또는 분산액(dispersion) 형태로 포함하는 불소고분자 코팅 조성물을 제공한다. 이때, 용매는 전형적인 용액 또는 분산액은 필름 형성/건조 과정 중에서 기포 발생을 피할 수 있는 정도의 높은 비점을 갖는 것을 사용한다.
- [35] 분산액 형태로 존재하는 고분자에 대해서는 불소고분자의 응결(coalescence)를 돕는 용매가 필요하다.
- [36] 상기 코팅 조성물의 고분자 농도는 작업성이 좋은 점도를 가지도록 조절되어야 하며, 특성의 고분자, 조성물의 다른 성분과 사용하는 공정 장치와 조건에 따라 달라진다.
- [37] 상기 불소 고분자 코팅 조성물은 용액인 경우 불소고분자는 조성물의 총중량 기준 10~25중량%, 분산액인 경우에는 25~50중량%인 것이 바람직하다.
- [38] 코팅 조성물 내의 고분자 형태는 불소고분자 종류와 사용하는 용매에 따라 결정되며, PVF는 정상적으로 분산액 형태로 존재하며 PVDF는 사용하는 용매에 따라 분산액 또는 용액 형태로 존재한다. 예를 들면, PVDF는 케톤, 에스테르와 에테르와 같은 극성 유기용매 내에서 상온에서 용액을 형성할 수 있다. 용매의 적합한 예로는 아세톤, 메틸레틸케톤(MEK)와 테트라하이드로푸란(THF), 이소포론(isophorone), 디메틸 아세트아미드, 프로필렌 카보네이트, γ -부틸로락톤, N-메틸피롤리돈과 디메틸설포옥사이드 등을 포함한다.
- [39] 또한, 공단량체 함량과 사용하는 용매에 따라 VF와 VDF의 공중합체는 분산액 또는 용액 형태로 사용될 수 있다. 분산액의 제조는 미국특허 제2,419,008호, 제2,510,783호 및 제2,599,300호에 기술된 방법을 사용할 수 있다.
- [40] 분산액 형태인 불소고분자 코팅 조성물을 제조하기 위하여, 불소고분자와 상용성 접착 고분자, 선택적으로 하나 이상의 분산제 및/또는 안료를 적합한 용매 내에서 분쇄할 수 있다. 상기 분쇄는 전형적으로 볼밀을 사용할 수 있다.

- [41] 코팅 조성물 내의 접착제 고분자의 함량은 1~40 중량%인 것을 특징으로 한다. 상기 범위 내의 접착제 고분자를 사용할 경우 고분자 기재 필름에 목적하는 부착력을 부여할 수 있으며, 범위를 벗어나면 불소 고분자의 물성에 역효과를 나타낼 수 있다.
- [42] 본 발명에 따른 불소고분자 코팅 조성물은 코팅막을 제조하는데 사용될 수 있다. 이때, 상기 불소 고분자 코팅 조성물은 미리 형성된 필름을 제조할 필요없이 액상으로 기재에 적용하여 코팅할 수 있다. 상기 코팅법은 캐스팅, 침적, 스프레이와 도포법 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정하지 않는다. 이때, 불소고분자 코팅이 불소고분자를 분산상 형태로 포함하는 경우에는 전형적으로 스프레이, 롤러, 나이프, 커튼, 그라뮌어 코팅장치 등과 같은 공지된 방법을 이용하여 기재 필름 위에 분산액을 캐스팅하여 코팅막을 형성할 수 있다. 상기 캐스트 분산액의 건조 코팅 두께는 2.5 μm 에서 250 μm 까지의 범위가 바람직하다.
- [43] 액상 코팅 후 용액 또는 분산액은 기재 필름에 불소고분자 코팅을 형성시키기 위하여 용매를 제거하여 건조시키고 열적으로 응결시킨다. 불소 고분자가 용액 형태인 경우 조성물은 기재 필름에 코팅하여 상온에서 공기 건조시켜 코팅할 수 있다. 이때, 건조 온도는 25 내지 200°C이다. 상기 범위의 온도에서 불소 고분자 코팅 조성물이 기재 필름에 완전히 부착되며, 접착제 고분자의 기능성기와 고분자 기재 필름의 기능성기의 상호 작용을 촉진할 수 있다. 또한, 상기 온도는 사용하는 접착제 고분자와 기재 필름의 기능성기에 따라 다를 수 있으며, 분산액 형태의 불소 고분자가 응결하는데 필요한 온도보다 높아야 한다.
- [44] 코팅 조성물 내의 불소 고분자가 분산액 형태인 경우에는 용매를 제거하고 불소고분자 입자들이 연속적인 필름으로 응결하도록 충분히 높은 온도로 가열한다. 이때, 온도는 150°C 내지 250°C인 것이 바람직하다.
- [45] 상기 용매는 응결을 도와 용매를 사용하지 않는 경우에 비하여 보다 낮은 온도에서 응결하게 한다. 따라서 고분자를 응결시키는 조건은 사용하는 불소고분자, 캐스트 분산액과 기재 필름의 두께에 따라 다를 수 있다.
- [46] 본 발명의 코어-셸 불소고분자 입자를 코팅하는 공정에서 오븐 내에서 조성물의 체류시간은 1~10분인 경우 필름을 응결시키기 위하여 온도를 150°C에서 250°C까지 조절하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 160°C에서 220°C까지가 좋다. 오븐 공기 온도는 불소고분자 코팅의 온도와 다르며, 불소고분자 코팅의 온도는 오븐 온도보다 낮다.

발명의 효과

- [47] 본 발명에 따르는 셸 측에 퍼플루오로알킬기 함유 코어-셸 구조의 불소고분자 입자를 포함하는 코팅 조성물을 사용하여 제조된 코팅층은 퍼플루오로알킬기가 최외각에 배향하여 우수한 저표면에너지 특성과 방수 및 방오 특성을 나타낸다. 이러한 특성을 갖는 코팅층은 기존의 불소 고분자 필름에 비하여 내후성이 크게 향상될 뿐만 아니라 코팅층의 두께를 용이하게 조절이 가능하여 고가의 불소

고분자의 사용량을 최적화하여 백시트의 제조 비용을 개선할 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 코어-셸 구조의 불소 고분자 입자를 함유하는 조성물을 사용하는 코팅층 제조공정은 기존의 불소 고분자 필름을 형성시키기 위한 라미네이션 공정에 비하여 소요되는 에너지 비용을 절감할 수 있으며 공정을 단축할 수 있다.

[48]

발명의 실시를 위한 형태

[49] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 이에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[50]

[51] <평가>

[52]

[53] 본 발명의 코어-셸 불소고분자 입자를 함유하는 코팅의 장기적 내후성과 내습성을 평가하기 위하여 다음과 같은 평가 방법들을 실시하였다.

[54] (1) 광택(Gloss) 측정 (측정각: 60°)

[55] 내후성 시험과 내습성 시험을 실시한 코팅의 광택 측정기(Gloss meter; Suga Shikenki Kabushiki Kaisha)를 이용하여 측정한다. 시험 실시 전의 광택 대비 시험 후 유지된 광택의 비율로 측정 결과를 나타낸다.

[56] (2) 내후성 시험(Weather Resistance Test)

[57] 코팅을 내후성 시험장치(Sunshine Weather-o-meter; Suga Shikenki Co.) 내에 넣어 Xenon 램프 광(노출 강도: 3 SUN, 환경: 검정 판넬(Black panel) 온도 85°C/습도 50% RH) 노출 하에서 매 2 시간마다 8분간 샤워(shower)를 반복하면서 촉진 내후성 시험을 실시하고 1000 시간 후에 광택 측정기를 이용하여 광택의 변화를 측정한다. 광택 측정 결과에 따라 다음과 같이 판정한다.

[58] ○: 광택 유지 비율 90% 이상

[59] △: 광택 유지 비율 80-90%

[60] X: 광택 유지 비율 70% 이하

[61] (3) 내습성 시험(Humidity Resistance Test)

[62] 코팅을 환경 시험 장치(Environmental test machine)에 넣어 온도 85°C/습도 85% RH 조건 하에서 1000 시간 유지한 후 표면에 형성된 핀홀의 개수를 측정한다. 핀홀의 개수에 따라 다음과 같이 판정한다.

[63] ○: 핀홀 없음.

[64] △: 핀홀 1-5 개

[65] X: 핀홀 5 개 이상

[66]

[67] <실시예 1>

- [68] 교반기가 부착된 1000ml 압력 반응기에 620ml 탈이온수를 투입한 후 질소가스를 이용하여 5atm으로 가압후 탈기하는 조작을 5회 반복 수행하여 공기를 제거한 후, 진공 하에서 20 중량%의 퍼플루오로옥탄산 암모니움염 수용액 6.3ml와 클로로포름 1.0ml를 투입하였다. 반응기의 온도를 80°C로 올리고, 비닐리덴플루오라이드(VDF)를 투입하여 압력을 300psig로 올렸다. 이후, 2g/L 암모니움 퍼셀페이트(APS) 수용액 10ml를 투입하였다. 반응 초기에 5psi 압력 강하가 발생한 후, 반응기 내의 압력을 300psig로 유지하면서 0.6ml/min 속도로 개시제 수용액을 공급하기 시작하였다. 반응 개시 후 180g의 VDF를 투입한 시점에서 플루오로비닐 에테르(FVE 1; $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 단량체를 0.15ml/min으로 공급하기 시작하였다. 200g의 VDF를 투입한 후에 모든 원료의 공급을 중단하고 반응기의 압력을 낮추어 생성물을 회수하였다. 생성물 분산액의 고체함량은 25.0%이었다.
- [69] 분산액을 같은 양의 탈이온수로 희석한 후 냉동시켜 응집시켰다. 응집된 불소고분자 고체를 여과하여 회수한 후 1000ml의 탈이온수로 3회 세정한 후 50°C로 건조시켰다. ^{19}F NMR에 의하여 계량화된 FTIR 분석에 의하여 생성된 불소고분자 고체를 분석하여 2.2 중량%의 FVE 1 단량체를 함유하는 것으로 확인하였다.
- [70] 분말 고체를 이소포론 용매에 현탁시켜 25 중량%의 불소고분자 분산액을 제조하였다. 이 분산액을 0.4mm 두께의 당기는 칼(draw knife)를 이용하여 2.0mm 두께의 PTFE(10cmx20cm) 위에 코팅한다. 코팅된 PTFE를 200°C의 오븐 내에서 10분 동안 건조시켜 코어-셸 구조의 불소고분자 코팅을 제조하였다.
- [71] 이와 같이 제조된 코어-셸 구조의 불소고분자 코팅에 대하여 상기에서 기술한 방법으로 내후성 시험과 내습성 시험을 실시하였다. 내후성 시험 후의 광택은 시험 전 광택의 96%로 측정되었다. 내습성 시험 후의 시편은 편축이 없었으며 시험 전과 겉모습이 차이가 나지 않았다. 이로부터 내후성과 내습성이 양호함을 확인할 수 있었다.
- [72]
- [73] <실시예 2>
- [74] 플루오로비닐에테르 단량체로 FVE 2($\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 생성된 불소고분자 고체를 ^{19}F NMR에 의하여 계량화된 FTIR 분석한 결과, 1.9 중량%의 FVE 2 단량체를 함유하는 것으로 확인하였다.
- [75] 이를 이용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 코팅막을 제조하여 내후성과 내습성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [76]
- [77] <실시예 3>
- [78] 비닐리덴플루오라이드(VDF) 대신 비닐플루오라이드(VF)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 생성된 불소고분자 고체를

19F NMR에 의하여 계량화된 FTIR 분석한 결과, 2.0 중량%의 FVE 2 단량체를 함유하는 것으로 확인하였다.

[79] 이를 이용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 코팅막을 제조하여 내후성과 내습성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[80]

[81] <실시예 4>

[82] 비닐리덴플루오라이드(VDF) 대신

비닐리덴플루오라이드/클로로테트라플루오로에틸렌(VDF/CTFE=80:20 중량비)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다. 생성된 불소고분자 고체를 19F NMR에 의하여 계량화된 FTIR 분석한 결과, 2.1 중량%의 FVE 1 단량체를 함유하는 것으로 확인하였다.

[83] 이를 이용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 코팅막을 제조하여 내후성과 내습성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[84]

[85] <실시예 5>

[86] 비닐리덴플루오라이드(VDF) 대신

비닐리덴플루오라이드/클로로테트라플루오로에틸렌(VDF/CTFE=80:20 중량비)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실시하였다. 생성된 불소고분자 고체를 19F NMR에 의하여 계량화된 FTIR 분석한 결과, 0.5 중량%의 FVE 2 단량체를 함유하는 것으로 확인하였다.

[87] 이를 이용하여 실시예 1에서와 같은 방법으로 코팅막을 제조하여 내후성과 내습성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[88]

[89] <비교예 1~3>

[90] 본 발명에 따르는 셀층에 퍼플루오로알킬기 함유하는 코어-셸 불소고분자의 성능을 비교하기 위하여, 플루오로비닐에테르 단량체를 투입하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코어-셸 구조를 가지지 않는 불소고분자를 제조하였다.

[91] 불소 단량체로 비교예 1은 비닐리덴플루오라이드(VDF), 비교예 2는 비닐플루오라이드(VF), 비교예 3은 비닐리덴플루오라이드/클로로테트라플루오로에틸렌(VDF/CTFE=80:20 중량비)를 사용하여 불소 고분자를 제조하였다.

[92] 이를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅을 제조하여 내후성과 내습성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[93]

[94]

<표 1>

	셀/코어 비율 (중량 %)	FVE* (플루오로비닐 에테르)	셀 내의 FVE 함량 (중량%)	내후성	내습성
실시예 1	10	FVE 1	22.0	○	○
실시예 2	10	FVE 2	18.4	○	○
실시예 3	10	FVE 1	20.3	○	○
실시예 4	10	FEV 1	20.5	○	○
실시예 5	20	FEV 2	8.8	○	○
비교예 1	0	-	-	△	△
비교예 2	0	-	-	○	x
비교예 3	0	-	-	△	x

(상기 표 1에서, 플루오로비닐에테르(FVE*)는 FVE 1 또는 FVE 2를 사용하였으며, FVE 1는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$, FVE 2는 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 이다.)

청구범위

- [청구항 1] (a) 불소 중합체로 이루어진 코어 및 (b) 하기 화학식 1의 플루오로비닐에테르 공단량체를 사용하여 퍼플루오로알킬기를 도입한 셀을 포함하는 코어-셀 불소고분자.
- [화학식 1]
- $$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}_2\text{R}_f$$
- (상기 화학식 1에서, R_f 는 $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 의 퍼플루오로알킬 또는 퍼플루오로알콕시기이다.)
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 고분자 내의 플루오로비닐에테르 공단량체의 함량은 코어-셀 불소 고분자 대비 0.01 ~ 5중량%인 코어-셀 불소고분자.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 셀은 셀 전체에 대하여 플루오로비닐에테르 공단량체를 5 ~ 30중량% 포함하는 코어-셀 불소고분자.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 불소 중합체는 비닐리덴플루오라이드, 비닐플루오라이드 또는 이들과 공중합 가능한 불소 공단량체의 중합으로 이루어지며, 불소 공단량체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 또는 클로로트리플루오로에틸렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 코어-셀 불소고분자.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 코어-셀 불소고분자 내의 셀은 전체의 1 ~ 25중량%인 코어-셀 불소고분자.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중에서 선택되는 어느 하나의 코어-셀 불소고분자를 포함하는 코팅 조성물.
- [청구항 7] 제6항의 코어-셀 불소고분자 조성물을 이용하여 제조되는 코팅막을 포함하는 태양전지 백시트.