



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월29일
 (11) 등록번호 10-1752178
 (24) 등록일자 2017년06월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08L 27/16 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
 C08L 33/12 (2006.01) H01L 31/04 (2014.01)

(21) 출원번호 10-2012-7006724

(22) 출원일자(국제) 2010년11월11일
 심사청구일자 2015년11월05일

(85) 번역문제출일자 2012년03월15일

(65) 공개번호 10-2012-0102038

(43) 공개일자 2012년09월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/070088

(87) 국제공개번호 WO 2011/065234
 국제공개일자 2011년06월03일

(30) 우선권주장
 JP-P-2009-271572 2009년11월30일 일본(JP)
 JP-P-2009-271573 2009년11월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 US4770939 A
 JP10008008 A
 JP02022352 A
 JP64090733 A

(73) 특허권자
덴카 주식회사
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시무로마치 2초메 1방
 1고

(72) 발명자
사이토 도모오
 일본국 군마켄 이세사키시 나가누마초 니시가와라
 245 덴끼 가가꾸 고교 가부시킴가이샤 이세사키
 고조 내
고모다 후쿠무
 일본국 군마켄 이세사키시 나가누마초 니시가와라
 245 덴끼 가가꾸 고교 가부시킴가이샤 이세사키
 고조 내
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
박중화

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 **폴리불화비닐리텐계 수지조성물, 필름, 백시트 및 태양전지 모듈**

(57) 요약

무기안료의 분산성이 양호하고, 필름을 형성했을 때에 분산 불량에 의한 결점이 잘 발생하지 않고, 실용적인 기계적 강도 특성을 구비하는 폴리불화비닐리텐계 수지조성물, 필름, 백시트 및 태양전지 모듈을 제공한다. 형태 또는 용융 유동 특성이 다른 2종류의 폴리불화비닐리텐 : 합계로 50~95질량% 및 폴리메타크릴산메틸 : 5~50질량%로 이루어지는 수지성분 100질량부에 대하여, 백색무기안료를 7~40질량부와, 조색용 무기안료를 0.01~7질량부를 배합하여 수지조성물로 한다. 이때에 2종류의 폴리불화비닐리텐 중 적어도 1종은 MF R(230도, 3.8kg 하중)이 3~35g/10m i n 인 것을 사용하고, 폴리메타크릴산메틸에는 MF R(230도, 10kg 하중)이 2~20g/10m i n 인 것을 사용한다.

(72) 발명자

나카지마 고지

일본국 군마켄 이세사키시 나가누마초 니시가와라
245 덴끼 가가꾸 교교 가부시킴가이사 이세사키 고
조 내

미쓰마다 다카시

일본국 군마켄 이세사키시 나가누마초 니시가와라
245 덴끼 가가꾸 교교 가부시킴가이사 이세사키 고
조 내

명세서

청구범위

청구항 1

2종류의 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride)이 합계로 50~95질량% 및 폴리메타크릴산메틸(polymethyl methacrylate)이 5~50질량%로 이루어지는 수지성분(樹脂成分)을 100질량부와,

백색무기안료(白色無機顔料)를 7~40질량부와,

조색용 무기안료(調色無機顔料)를 0.01~7질량부를

함유하고,

2종류의 폴리불화비닐리덴 중 적어도 1종은, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 하여 측정된 MFR(Melt Flow Rate)이 3~35g/10m i n 이며,

폴리메타크릴산메틸은, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정된 MFR(Melt flow rate)이 2~20g/10m i n 인

것을 특징으로 하는 폴리불화비닐리덴계 수지조성물(polyvinylidene fluoride 樹脂組成物).

청구항 2

제1항에 있어서,

2종류의 폴리불화비닐리덴은, 일방(一方)이 펠렛체(pellet體)이며, 타방(他方)이 분체(粉體)인 것을 특징으로 하는 폴리불화비닐리덴계 수지조성물.

청구항 3

제2항에 있어서,

펠렛체의 폴리불화비닐리덴은, J I S K 0069로 규정되어 있는 건식 체분석 시험법(test method for dry sieve analysis)에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 1~6mm이며,

분체의 폴리불화비닐리덴은, J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치(laser 回折裝置)에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 3~30 μm이며,

폴리불화비닐리덴 전체에 있어서의 펠렛체의 비율이 40~97질량%, 분체의 비율이 3~60질량%인

것을 특징으로 하는 폴리불화비닐리덴계 수지조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 하여 측정된 MFR(Melt flow rate)이 3~35g/10m i n 인 폴리불화비닐리덴과,

J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정된 MFR(Melt flow rate)이 2~30g/10m i n 인 폴리불화비닐리덴을

함유하는 것을 특징으로 하는 폴리불화비닐리덴계 수지조성물.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

백색무기안료는, J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 0.1~2 μ m인 것을 특징으로 하는 폴리불화비닐리덴계 수지조성물.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서,

조색용 무기안료는, J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 0.1~2 μ m인 것을 특징으로 하는 폴리불화비닐리덴계 수지조성물.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항의 폴리불화비닐리덴계 수지조성물을, 150~260도의 온도범위에서 용융혼련(熔融混練) 한 후에 압출성형 하여 얻은 폴리불화비닐리덴계 수지필름(polyvinylidene fluoride 樹脂 film).

청구항 8

제7항의 폴리불화비닐리덴계 수지필름과 폴리에틸렌 테레프탈레이트계 수지필름을 적층한 태양전지 모듈용 백시트(太陽電池 module用 backsheet).

청구항 9

제8항의 백시트를 사용한 태양전지 모듈(太陽電池 module).

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 폴리불화비닐리덴계 수지조성물, 폴리불화비닐리덴계 수지필름, 태양전지 모듈용 백시트 및 태양전지 모듈에 관한 것이다. 더 상세하게는, 태양전지 모듈의 백시트를 구성하는 내후성 필름(耐候性 film)을 성막하기 위한 수지조성물 및 이 수지조성물을 사용하여 성막한 내후성 필름에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리불화비닐리덴(이하, P V D F라고 약칭한다.)은, 기계적 강도 및 내약품성(耐藥品性)이 우수하여, 화학 플랜트의 배관 재료나 저장조, 반응통 내면의 라이닝 재료로서 사용되고 있다. 또한 P V D F는, 내후성도 우수하기 때문에, 각종 건축물이나 자동차의 내외장용 플라스틱판, 금속판 등의 기재의 표면보호용 필름 및 전기·전자기기의 부품의 절연재료로서도 사용되고 있다.

[0003] 또한 최근에 태양광발전 모듈의 백시트를 구성하는 내후성 필름 재료로서 P V D F가 주목받아 오고 있다(예를 들면 특허문헌1 참조.). 태양전지 모듈은, 옥외에서 장시간의 내구성이 요구되기 때문에, 일반적으로, 글라스 등으로 이루어지는 투명기판, 에틸렌아세트산비닐 공중합체(E V A) 등의 열가소성 수지 시트 등으로 이루어지는 실링재, 광기전력 소자인 태양전지 셀 및 백시트를, 이 순서로 적층하고 가압, 가열 등의 방법으로 라미네이트하여 일체화한 구조로 이루어져 있다.

[0004] 이 태양전지용 백시트는, 태양전지 셀 및 배선의 보호의 목적으로 태양전지 모듈의 최하층에 사용되지만, 보호 목적 이외에 태양광의 반사율을 높이고 태양전지 모듈의 발전 효율을 높이는 효과도 요구된다. 이 때문에, 종래의 태양전지 모듈에서는 주로 백색의 시트가 사용되고 있고, 태양전지용의 P V D F 필름에는 보통 백색안료가 배합되어 있다(예를 들면 특허문헌2 참조.). 또한 종래, 필름의 은폐력(隱蔽力)을 높이기 위해서, 백색안료 이외에 조색용의 유색무기안료를 약간량 배합한 태양전지용 백시트도 제안되고 있다(예를 들면 특허문헌3 참조.).

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌1 : 일본국 공개특허 특개2000-294813호 공보
 (특허문헌 0002) 특허문헌2 : 일본국 공개특허 특개2009-71236호 공보
 (특허문헌 0003) 특허문헌3 : 일본국 공개특허 특개2008-28294호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 태양전지 모듈에서는, 수증기나 산소 및 다른 부식성의 기체 등이 침입(浸入)하면 배선의 부식이나 태양전지 셀의 기능 저하의 원인이 되기 때문에, 그 백시트에는, 장기(長期)의 내후성, 내열성 등의 이외에 수증기 배리어성(水蒸氣 barrier性), 가스 배리어성 등의 성능도 요구된다. 그러나 상기한 종래의 백색계 P V D F 필름은, 산화티탄 등의 백색안료 및 조색용의 무기안료의 분산성이 나빠서, 이들이 응집물이 되어 필름에 결점이 생성되기 쉽다고 하는 문제점이 있다.

[0007] 그리고 백시트에 결점이 있으면, 그곳으로부터 대기 중의 수분이나 산소, 부식성의 가스 등이 태양전지 모듈 내에 침입하여, 배선의 부식, 태양전지 셀의 기능 저하 및 절연 불량 등의 원인이 된다. 또한 이러한 결점부분은 기계적 강도나 유연성을 저하시키기 때문에, 결점을 기점으로 필름의 찢어짐이 발생한다고 하는 문제점도 있다.

[0008] 여기에서, 본 발명은, 무기안료의 분산성이 양호하고, 필름을 형성했을 때에 분산 불량에 의한 결점이 잘 발생하지 않고, 실용적인 기계적 강도 특성을 구비하는 폴리불화비닐리텐계 수지조성물, 필름, 백시트 및 태양전지 모듈을 제공하는 것을 주목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자는, 상기한 과제를 해결하기 위해서 예의 검토한 결과, 수지성분을, P V D F와 폴리메타크릴산메틸(이하, PMMA라고 약칭한다.)의 혼합계로 하고, 또한 용융 유동성이 비교적 높은 2종류의 P V D F를 병용함으로써, 필름을 성막했을 때의 무기안료의 분산 불량이 현저하게 개선되어 분산 불량에 의한 결점이 대폭적으로 감소하는 것을 찾아내어, 본 발명에 이르렀다.

[0010] 즉 본 발명에 관한 폴리불화비닐리텐계 수지조성물은, 2종류의 폴리불화비닐리텐 : 합계로 50~95질량% 및 폴리메타크릴산메틸 : 5~50질량%로 이루어지는 수지성분을 100질량부와, 백색무기안료를 7~40질량부와, 조색용 무기안료를 0.01~7질량부를 함유하는 것으로서, 2종류의 폴리불화비닐리텐 중에서 적어도 1종은, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 하여 측정된 M F R(Melt flow rate)이 3~35g/10m i n이며, 폴리메타크릴산메틸은, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정된 M F R(Melt flow rate)이 2~20g/10m i n이다.

[0011] 이 조성물에서는, 2종류의 폴리불화비닐리텐 중에서 일방을 펠렛체(pellet體)로 하고 타방을 분체(粉體)로 하여도 좋다.

- [0012] 그 경우에 펠렛체의 폴리불화비닐리덴으로서, 예를 들면 J I S K 0069에 규정되어 있는 건식 체분석 시험법(test method for dry sieve analysis)에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름(median diameter))이 1~6mm인 것을 사용하고, 또한 분체의 폴리불화비닐리덴으로서, 예를 들면 J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 3~30 μ m인 것을 사용하고, 폴리불화비닐리덴 전체에 있어서의 펠렛체의 비율을 40~97질량%, 분체의 비율을 3~60질량%로 할 수 있다.
- [0013] 또는, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 하여 측정된 MFR(Melt flow rate)이 3~35g/10m i n인 폴리불화비닐리덴과, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정된 MFR(Melt flow rate)이 2~30g/10m i n인 폴리불화비닐리덴을 함유시켜도 좋다.
- [0014] 또한 백색무기안료로서는, 예를 들면 J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 0.1~2 μ m인 것을 사용할 수 있다.
- [0015] 또한 조색용 무기안료로서는, 예를 들면 J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 0.1~2 μ m인 것을 사용할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 관한 폴리불화비닐리덴계 수지필름은, 상기한 폴리불화비닐리덴계 수지조성물을, 150~260도의 온도범위에서 용융혼련 한 후에 압출성형 하여 얻은 것이다.
- [0017] 본 발명에 관한 태양전지 모듈용 백시트는, 상기한 폴리불화비닐리덴계 수지필름과 폴리에틸렌 테레프탈 레이트계 수지필름을 적층한 것이다.
- [0018] 본 발명에 관한 태양전지 모듈은, 상기한 백시트를 사용한 것이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 의하면, 2종류의 P V D F를 병용하고 적어도 그 일방을 비교적 용융 유동성이 높은 것으로 하고 있기 때문에, 무기안료의 분산성이 향상되어 분산 불량에 의한 결점이 적고, 내후성이 우수하고, 실용적인 기계적 강도 특성을 구비하여, 태양전지 모듈용 백시트로서 적합한 폴리불화비닐리덴계 수지필름이 얻어진다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 상세하게 설명한다. 이하에 설명하는 실시형태는 본 발명의 대표적인 실시형태의 일례를 나타낸 것으로서, 이에 따라 발명의 범위가 좁게 해석되는 것은 아니다.
- [0021] (제1실시형태)
- [0022] 우선, 본 발명의 제1실시형태에 관한 폴리불화비닐리덴계 수지조성물 (이하, 간단하게 수지조성물이라고도 한다.)에 대하여 설명한다. 본 실시형태의 수지조성물은, 형태가 다른 2종류의 P V D F와 P M M A로 이루어지는 수지성분에 적어도 백색무기안료 및 조색용 무기안료가 배합되어 있다.
- [0023] [P V D F : 수지성분 중에 합계로 50~95질량%]
- [0024] P V D F는, 내후성 및 내열성이 우수하여 본 실시형태의 수지조성물의 주성분이다. 그러나 배합하는 P V D F를 2종류 모두 MFR이 3g/10m i n 미만인 것으로 하면, P V D F에 대한 백색무기안료 및 조색용 무기안료의 분산이 저하되어, 필름으로 했을 때 결점이 발생하기 쉬워진다. 한편 P V D F를 2종류 모두 MFR이 35g/10m i n을 넘는 것으로 하면, 필름의 인장 강도 등의 기계적 성능이 저하되고 또한 성형성이 저하된다.
- [0025] 따라서, 본 실시형태의 수지조성물에서는, P V D F의 일방 또는 양방에, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 하여 측정된 MFR(Melt flow rate)이 3~35g/10m i n인 수지를 사용한다. 또 P V D F의 MFR은, 5~30g/10m i n이 바람직하고, 더 바람직하게는 10~25g/10

min이다. 이에 따라 백색무기안료 및 조색용 무기안료의 분산성이 현저하게 향상되고, 필름으로 했을 때 결점발생이 거의 없고, 또한 필름의 기계적 성능도 향상시킬 수 있다.

- [0026] 또한 본 실시형태의 수지조성물에서는, 2종류의 P V D F 중 일방을 펠렛체(pellet體)로 하고 타방을 분체(粉體)로 하는 것이 바람직하다.
- [0027] 이와 같이 펠렛체와 분체를 병용함으로써, 용융혼련(콤파운드) 공정에 있어서의 원료수지의 용융 과정에서, 안료를 고분산시키기 위하여 필요한 높은 전단력(剪斷力)을 얻는 것이 가능하게 된다.
- [0028] 이때에 펠렛체로서는, J I S K 0069 「화학제품의 체분석 시험방법」의 건식 체분석 시험방법에 의하여 구한 평균입자지름(메디안지름)이 1~6mm인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 또한 분체로서는, J I S Z 8825-1 「입자지름분석 - 레이저 회절법 - 제1부 : 측정원리」의 레이저 회절장치로 측정된 평균입자지름(메디안지름)이 3~30 μm인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이에 따라 취급성을 저하시키지 않고 용융 과정에 있어서의 전단력을 높일 수 있다.
- [0029] 그리고 본 실시형태의 수지조성물에 있어서는, P V D F 전체에 있어서 차지하는 펠렛체와 분체의 비율이, 펠렛체가 40~97질량%, 분체가 3~60질량%인 것이 바람직하다. 펠렛체의 비율이 많아지고 분체의 비율이 전체의 3질량% 미만이면, P V D F와 백색무기안료 및 조색용 무기안료의 분산 혼합이 충분히 이루어지지 않고 불균일 조성이 되는 경우가 있다. 또한 반대로 펠렛체의 비율이 적고 분체가 전체의 60질량%를 넘으면, 가열혼련시에 P V D F의 용융이 단시간에 완결되기 때문에, 백색 무기안료 및 조색용 무기안료의 분산 혼합이 충분히 진행하지 않고 안료의 응집체가 되는 경우가 있다. 또, P V D F 전체에 있어서 차지하는 펠렛체와 분체의 비율의 더 바람직한 범위는 펠렛체가 60~80질량%, 분체가 20~40질량%이다.
- [0030] 본 실시형태의 수지조성물에 배합되는 P V D F는 MFR이 상기한 범위의 것이면 좋고, 시판되는 수지를 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 불화비닐리덴의 호모폴리머(homopolymer)가 바람직하지만, 불화비닐리덴을 주성분으로 하고 다른 불소함유 모노머를 50질량% 이하의 범위에서 공중합한 공중합체 이더라도 좋다. 이 불화비닐리덴과 공중합체를 형성하는 불소함유 모노머로서는, 예를 들면 헥사플루오로프로필렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로이소부틸렌, 각종 플루오로알킬비닐에테르 등의 공지의 불소함유 모노머를 들 수 있다.
- [0031] 또한 이들 수지를 제조하는 방법도 특별하게 한정되는 것이 아니라, 일반적인 현탁중합 또는 유화중합 등의 방법으로 중합시키는데, 보통 밀폐반응기에 물 등의 용매, 중합개시제, 현탁제(또는 유화제), 연쇄이동제 등을 넣은 후, 반응기(反應器)를 탈기(脫氣)함으로써 감압(減壓)하고 가스 형태의 불화비닐리덴 단량체를 넣고, 반응 온도를 제어하면서 불화비닐리덴 단량체의 중합을 진행시키는 등의 방법으로 제조할 수 있다.
- [0032] 이때에 중합개시제로서는, 보통 과황산염과 같은 무기과산화물이나 유기과산화물이 사용되고, 예를 들면 디노르말프로필퍼옥시디카보네이트(N P P), 디이소프로필퍼옥시디카보네이트 등을 들 수 있다.
- [0033] 연쇄이동제로서는, 아세톤, 아세트산이소프로필, 아세트산에틸, 탄산디에틸, 탄산디메틸, 탄산에틸, 프로피온산(propionic acid), 트리플루오로아세트산, 트리플루오로에틸알콜, 포름알데히드디메틸아세탈, 1,3-부타디엔에폭사이드, 1,4-디옥산(1,4-dioxane), β-부틸락톤, 에틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트 등을 들 수 있고, 특히 입수나 취급의 용이성 등으로부터 아세톤, 아세트산에틸 등이 적합하게 사용된다.
- [0034] 현탁제(유화제)로서는, 부분 감화 폴리비닐알코올(partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol)), 메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스 등의 수용성 셀룰로오스에테르, 아크릴산계 중합체, 젤라틴(gelatine) 등의 수용성 폴리머를 들 수 있다.
- [0035] 또, P V D F의 MFR은, 중합온도, 중합개시제의 종류와 양, 연쇄이동제의 종류와 양 등에 의하여 조정할 수 있다. 예를 들면 중합개시제와 연쇄이동제의 종류가 동일할 때에는 중합온도를 높게 하면 MFR을 높일 수 있다.
- [0036] 또한 본 실시형태의 수지조성물에서는, 수지성분 중의 P V D F의 비율을 펠렛체와 분체의 합계로 50~95질량%로 한다. P V D F의 배합 비율이 50질량% 미만인 경우, 안료의 분산이 저하되어 필름으로 했을 때에 결점이 발생하기 쉬워진다. 한편 수지성분에 있어서의 P V D F의 배합 비율이 95

질량%를 넘으면, 필름 강도 등의 기계적 성능이 저하된다. 또한, 수지성분에 있어서의 P V D F의 배합 비율의 적합한 범위는 50~90질량% (P M M A : 10~50질량%)이며, 더 바람직하게는 60~85질량% (P M M A : 15~40질량%) 이다.

[0037] [P M M A : 수지성분 중에 5~50질량%]

[0038] P V D F에 P M M A를 배합하면, 필름 등으로 가공했을 때에 다른 기재와 적층하기 위하여 필요한 접착성을 부여할 수 있다. 그러나 수지성분 중의 P M M A의 배합량이 5질량% 미만인 경우, 충분한 접착성이 얻어지지 않거나 필름 강도 등의 기계적 특성이 저하하거나 한다. 한편 수지성분 중의 P M M A의 배합량이 50질량%를 초과하면, 필름 자체의 내후성이 저하하여 태양전지 백시트에 필요한 내후성이 얻어지지 않을 우려가 있다. 따라서 수지성분 중의 P M M A 함유량은 5~50질량%로 한다.

[0039] 본 실시형태의 수지조성물에 배합되는 P M M A는, 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 바람직하게는 A C H공법, 개질A C H공법, 직접법, 에틸렌공법 등으로 제조한 메타크릴산메틸을 주성분으로 하는 내후성이 우수한 수지가 바람직하다. 메타크릴산메틸에 공중합 할 수 있는 주요한 모노머로서는, 예를 들면 에틸(메타)아크릴레이트, 2-프로필(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트 등이다. 가요성(可撓性)을 부여할 목적으로, 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0040] 또한 본 실시형태의 수지조성물로 사용하는 P M M A는, J I S K 7210의 A법에 의하여 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정한 M F R(Melt flow rate)이 2~20g/10m i n이다. M F R이 이 범위인 P M M A는 P V D F와의 상용성이 양호하기 때문에, 필름으로 했을 때에 수지의 편석(偏析)에 의한 결점을 생성하지 않고 적절한 강도, 유연성으로 할 수 있다. 또, P M M A의 M F R은 4~15g/10m i n인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 6~12g/10m i n이다.

[0041] [백색무기안료 : 수지성분 100질량부에 대하여 7~40질량부]

[0042] 백색무기안료는, 예를 들면 태양전지 모듈용 백시트에 사용되는 필름에 필요한 은폐성을 확보하기 위하여 배합되어 있다. 그러나 백색무기안료의 배합량이 수지성분 100질량부당 7질량부 미만이면, 충분한 은폐성이나 가시광의 광선 반사율이 얻어지지 않는다. 한편 백색무기안료의 배합량이 수지성분 100질량부당 40질량부를 넘으면, 필름으로 했을 때의 기계적 강도가 저하하거나 분산 불량에 의한 외관결함의 발생이 많아지거나 한다. 따라서 백색무기안료의 배합량은, P V D F와 P M M A로 이루어지는 수지성분 100질량부에 대하여 7~40질량부로 한다.

[0043] 또 백색무기안료의 배합량은, 수지성분 100질량부당 10~35질량부가 바람직하고, 더 바람직하게는 15~30질량부이다. 이에 따라 가시광의 전광선 반사율(全光線反射率)이 크고, 또한 기계적 강도 및 유연성이 적정하고, 취급성이 양호한 필름이 얻어진다.

[0044] 또한 백색무기안료는, J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 평균입자지름(메디안지름)이, 0.1~2μm인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.20~1μm이다. 이에 따라 용융혼련시의 분산성이 양호해지고 외관결함이 적은 필름을 얻을 수 있다.

[0045] 본 실시형태의 수지조성물에 배합되는 백색무기안료의 재질은, 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 산화마그네슘, 황산바륨, 산화티탄, 염기성 탄산납, 산화아연 등을 들 수 있다. 각종 백색무기안료 중에서도 특히, 굴절율과 착색력이 크고 광촉매 작용이 적은 루틸형 결정의 이산화티탄을 사용하는 것이 바람직하다.

[0046] 또한 이 백색무기안료는, 입자의 표면을 알루미늄 및/또는 실리카로 코트한 산화티탄인 것이 바람직하다. 이에 따라 백색무기안료의 필름에의 분산이 더 양호하고, 수지조성물을 제조할 때의 가열 혼련시 및 성막시에 촉매작용에 의하여 P V D F가 가열 분해되는 것을 방지하고, 또한 필름을 옥외에서 사용하였을 경우에 광선 열화를 방지해 내후성을 확보할 수 있다.

[0047] [조색용 무기안료 : 수지성분 100질량부에 대하여 0.01~7질량부]

[0048] 조색용 무기안료는, 필름으로 했을 때의 색조를 미세 조정하고 또한 내열성을 향상시키기 위하여 배합되어 있다. 그러나 조색용 무기안료의 배합량이 수지성분 100질량부당 0.01질량부 미만이면, 착색력이나 내열성 향상 효과가 충분하게 얻어지지 않는다. 한편 조색용 무기안료의 배합량이 수지성분

100질량부당 7질량부를 넘으면, 수지 중에 균일하게 분산시키기 어려워져 필름의 외관결함이 증가한다. 따라서 조색용 무기안료의 배합량은, P V D F와 P M M A로 이루어지는 수지성분 100질량부에 대하여 0.01~7질량부로 한다. 또 조색용 무기안료의 배합량은, 수지성분 100질량부당 0.1~5질량부인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.5~3질량부이다.

[0049] 또한 조색용 무기안료의 평균입자지름은, 충분한 착색력이나 은폐성을 구비하고 응집 입자의 생성을 억제한다고 하는 관점에서 0.1~2 μ m인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.20~1 μ m이다. 또 여기에서 말하는 평균입자지름은, J I S Z 8825-1에 규정되어 있는 레이저 회절장치에 의하여 측정된 메디안지름이다.

[0050] 본 실시형태의 수지조성물에 배합되는 조색용 무기안료의 재질은, 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 크롬, 아연, 철, 니켈, 알루미늄, 코발트, 망간 및 구리 등의 산화물 중에서 선택된 수종(數種)을 소성에 의하여 고용(固溶)시킨 복합 산화물계 안료 등을 사용할 수 있다. 또한 1종 또는 수종의 복합 산화물 안료를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0051] 또한 이 조색용 무기안료는, 배합 전에 실란 커플링제로 표면을 코트하는 것이 바람직하다. 이때, 각종 실란 커플링제를 사용할 수 있지만, 특히 반응성 관능기가 핵실기, 가수분해성기가 메톡시기의 n-핵실메톡시실란이 필름을 성막했을 때의 결점의 발생을 억제하는데에도 유효하다.

[제조방법]

[0053] 본 실시형태의 수지조성물은, 예를 들면 상기한 펠렛체의 P V D F와 분체의 P V D F, P M M A, 백색무기안료 및 조색용 무기안료 등을 일반적인 방법으로 용융혼련 함으로써 얻어진다. 그 혼련방법은 특별하게 한정되는 것은 아니지만, 2축압출기, 연속식 및 배치(batch)식의 니더(kneader) 등의 가열장치를 구비한 각종 혼합기 또는 혼련기를 사용할 수 있다. 또 범용성의 면으로부터 용융혼련에 최적인 장치는, 2축압출기이다.

[필름]

[0055] 본 실시형태의 수지조성물은, 150~260도의 온도범위에서 용융혼련 한 후에 압출성형 함으로써 폴리불화비닐리덴계 수지필름을 얻을 수 있다. 그 성막 방법은 특별하게 한정되는 것이 아니라, 일반적인 방법으로 성막할 수 있지만, 압출기에 의하여 필름용 T다이(T die)를 사용하여 성막하는 방법이 바람직하다. 이때에 원료의 공급은, 상기한 방법으로 용융혼련 하여 만든 수지조성물을 사용하여도 좋지만, 개개의 원료를 혼합하여 직접 단축(單軸) 또는 2축의 압출기에 공급하여 용융혼련 하고, 필름용 T다이를 통하여 압출성형 함으로써 성막하여도 좋다.

[0056] 다만 용융혼련의 온도가 150도 미만인 경우에 P D V F의 용융에 필요한 열량이 부족할 가능성이 있고, 또 260도를 넘으면 P D V F가 열분해 할 우려가 있다. 따라서 용융혼련시의 온도는 150~260도의 범위로 한다.

[백시트]

[0058] 상기한 방법으로 형성된 폴리불화비닐리덴계 수지필름은, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(P E T)계 필름을 적층하고, 접합시키는 것에 의하여 태양전지 모듈용의 백시트로 할 수 있다. 이들 필름의 접합에는 각종 접착제에 의한 접착이 가능하다.

[0059] 이 백시트는 태양전지 모듈에 적합하게 사용할 수 있다. 태양전지 모듈의 백시트로서 사용하는 경우에는, 실링재라고 불리는 E V A 등의 열가소성 수지의 시트를 접합시킬 필요가 있지만, 본 실시형태의 수지조성물로 이루어지는 필름을 사용한 백시트는, 100~150도의 가열 프레스에 의하여 접합시키는 것이 가능하다.

[0060] 이상에서 상세하게 설명한 바와 같이, 본 실시형태의 수지조성물에서는, 펠렛체와 분체와 같이 형태가 다른 2종의 P D V F를 병용하고, 그 일방 또는 양방의 M F R을 3~35g/10m i n으로 하고 있기 때문에, 용융혼련 공정에 있어서 안료를 고분산시키기 위하여 필요한 높은 전단력을 얻을 수 있다. 그 결과, 백색무기안료 및 조색용 무기안료의 분산성을 향상시키는 것이 가능해져서 분산 불량에 의한 결점이 적고, 내후성 및 기계적 강도 특성이 우수한 필름이 얻어진다.

[0061] (제2실시형태)

- [0062] 다음에 본 발명의 제2실시형태에 관한 폴리불화비닐리덴계 수지조성물에 대하여 설명한다. 본 실시형태의 수지조성물은, 용융 유동 특성이 다른 2종류의 P V D F를 배합하고 있는 이외에는, 상기한 제1 실시형태의 수지조성물과 같다.
- [0063] [P V D F : 수지성분 중에 합계로 50~95질량%]
- [0064] 본 실시형태의 수지조성물에서는, 용융 유동 특성이 다른 2종류의 P V D F(P V D F1 및 P V D F2)를 사용한다. 이들 수지는, 펠렛 형상의 것이어도 좋고 분말 형상의 것이어도 좋으며 이들을 혼합하여 사용하여도 좋다. 또, 이하에 나타내는 각 원료 수지성분의 용융 유동 특성은, 특별히 언급하지 않는 한, J I S K 7210의 A법에 규정된 M F R(Melt flow rate)의 측정법에 의하여 측정된 값이다.
- [0065] 2종류의 P V D F 중에서 일방(P V D F1)은, 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 하여 측정된 M F R이 3~35g/10m i n, 바람직하게는 5~30g/10m i n, 더 바람직하게는 10~25g/10m i n인 것을 사용한다. 또한 타방(P V D F2)에는, 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정된 M F R이 2~30g/10m i n, 바람직하게는 10~27g/10m i n, 더 바람직하게는 15~25g/10m i n인 것을 사용한다.
- [0066] P V D F2는 그 M F R이 현저하게 낮아, P V D F1과 같은 측정 조건에서는, 상기한 J I S에 기재된 범위에 들어가지 않으므로, 보다 고하중에서의 측정값으로 나타내고 있다. 여기에서 동일조건에서의 대비를 위하여, 온도를 230도, 하중을 3.8kg으로 했을 때의 M F R이 3~35g/10m i n인 P V D F1을 온도를 230도, 하중을 10kg으로 하여 측정하였을 경우, M F R은 50~160g/10m i n이 된다.
- [0067] 이와 같이 용융 유동 특성이 다른 2종류의 P V D F수지를 사용함으로써, 용융혼련 했을 때에 무기안료의 분산성이 향상된다. 다만 P V D F1의 온도 230도, 하중 3.8kg에 있어서의 M F R이 3g/10m i n의 미만인 경우, 수지조성물 중에서의 무기안료의 분산성이 저하되어 필름으로 했을 때 결점이 발생하기 쉬워진다. 또한 P V D F1에 있어서 이 조건에서의 M F R이 35g/10m i n을 넘으면, 무기안료의 분산성이 저하되고 또한 필름으로 했을 때의 인장 강도가 저하된다.
- [0068] 한편 용융 유동 특성이 낮은 측의 P V D F2의 온도 230도, 하중 10kg에 있어서의 M F R이 2g/10m i n 미만인 경우, 무기안료의 분산이 현저하게 저하되어 필름에 다수의 결점을 발생시킨다. 또한 P V D F2에 있어서 이 조건의 M F R이 30g/10m i n을 넘으면, 필름의 인장 강도가 저하된다.
- [0069] 또한 P V D F1, P V D F2 및 P M M A 중 어느 하나의 비율이 상기한 범위로부터 벗어나면, 필름으로 했을 때 결점의 생성이 많아진다. 또한 수지성분 중의 P M M A양이 50질량%를 넘으면, 내후성 필름으로서의 특징을 충분히 얻을 수 없을 뿐더러 인장 강도가 현저하게 저하된다.
- [0070] 전술한 바와 같이 본 실시형태의 수지조성물에서는, 용융 유동 특성이 다른 2종의 P D V F를 병용하고 그 M F R을 특정한 범위 내로 하고 있기 때문에, 백색무기안료 및 조색용 무기안료의 분산성을 향상시킬 수 있다. 이에 따라 분산 불량에 의한 결점이 적고, 내후성 및 기계적 강도 특성이 우수한 필름이 얻어진다. 특히, 용융 유동 특성이 다른 2종의 P D V F의 일방을 펠렛체, 타방을 분체로 함으로써 안료의 분산성을 더 향상시키는 것이 가능하기 때문에, 결합이 극히 적은 필름을 실현할 수 있다.
- [0071] 또, 본 실시형태의 수지조성물에 있어서 상기 이외의 구성 및 효과는 상기한 제1실시형태와 같다.
- [0072] 실시예
- [0073] 이하, 본 발명의 실시예 및 비교예를 들어 본 발명의 효과에 대하여 설명한다. 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 우선, 본 발명의 제1실시예로서, 형태가 다른 2종류의 P V D F를 사용한 폴리불화비닐리덴계 수지조성물을 조제하고, 그 필름 특성을 평가했다.
- [0074] (실시예1)
- [0075] (1)조색용 무기안료의 조제
- [0076] 크롬, 망간 및 구리의 산화물 고용체로 이루어지는 흑색의 무기안료분말 : 0.8kg, 아연, 철, 니켈 및 알루미늄의 산화물 고용체로 이루어지는 갈색안료분말 : 1.6kg, 알루미늄산 코발트로 이루어지는 청색 안료분말 : 0.6kg을, 건식의 혼합기로 혼합하여 조색용 무기안료를 제조했다. 다음에 0.1질량%아세트산 수용액 : 0.3kg과 에탄올 : 0.3kg의 혼합액에, n-헥실트리메톡시실란 : 0.03kg을 첨가하여, 실란 커플링제 용액을 조제했다. 그리고 조색용 무기안료를 믹서에 넣고 교반하면서 실란 커플링제 용액을 적하하여

혼합했다. 혼합 후에 꺼내어 건조기로 건조한 후, 분쇄하여 분말상(粉末狀)으로 했다. 얻어진 조색용 무기안료의 평균입자지름(메디안지름)은 0.3 μ m이었다.

[0077] (2)수지성분

[0078] 수지성분에는 하기의 물성을 구비하는 수지를 사용했다. 또, MFR은 J I S K 7210의 A법에 규정된 측정법에 의하여 측정했다. 또한 평균입자지름(메디안지름)은, 펠렛체는 J I S K 0069 「화학제품의 체분석 시험 방법」의 건식 체분석 시험방법에 의하여, 분체는 J I S Z 8825-1 「입자지름분석 - 레이저 회절법 - 제1부 : 측정원리」의 레이저 회절장치에 의하여 측정했다.

[0079] <P V D F (A) >

[0080] MFR(온도 : 230도, 하중 : 3.8kg)이 20g/10m i n 이고, 평균입자지름(메디안지름)이 3mm인 펠렛체의 폴리불화비닐리덴 수지.

[0081] <P V D F (B) >

[0082] MFR(온도 : 230도, 하중 : 3.8kg)이 20g/10m i n 이고, 평균입자지름(메디안지름)이 10 μ m인 분체의 폴리불화비닐리덴 수지.

[0083] <P M M A >

[0084] MFR(온도 : 230도, 하중 : 10kg)이 9g/10m i n 인 폴리메타크릴산메틸 수지.

[0085] (3)수지조성물의 조제

[0086] 우선, 상기한 실란 커플링제로 표면을 코트한 조색용 무기안료 : 3kg과, 백색무기안료로서 루틸형 결정의 이산화티탄 분말(메디안지름 : 0.3 μ m) : 20kg을 믹서로 혼합했다. 다음에 수지조성물 조제를 위한 혼련장치로서 스크루 지름 30mm, L/D=40의 2축압출기에, 상기한 조색용 무기안료, P V D F (A), P V D F (B) 및 P M M A를 각각 개별의 정량 피더(feeder)로 각 성분의 배합비에 대응하는 속도로 공급하여 용융혼련 했다. 그 후에 구멍지름 3mm, 3구멍의 스트랜드 다이(strand die)를 통하여 펠렛 모양의 수지조성물을 얻었다. 그리고 얻어진 수지조성물의 각 성분의 조성은, P V D F (A)가 60질량부, P V D F (B)가 20질량부, P M M A가 20질량부, 백색무기안료가 20질량부, 조색용 무기안료가 3질량부이었다.

[0087] (4)필름의 성막과 필름의 결점 평가

[0088] 얻어진 수지조성물을, 스크루 지름 40mm, L/D=30의 단축압출기에 폭 400mm의 T다이를 장착한 성막기로, 스크루 회전수 : 35 r p m, 배럴 설정온도 : 240도로 압출하여, 필름 폭 : 300mm, 평균 두께 : 18 μ m의 필름을 성막했다. 얻어진 필름의 결점의 평가로서, 권취한 필름(폭300mm x 길이2000m)에 대해서 결점검출기를 사용하여 50m² 내의 결점수를 평가했다. 또 본 실시예에서는, 결점수 평가의 기준으로서 필름의 결점 사이즈가 0.05mm 이상인 것의 개수를 셸다.

[0089] (5)필름의 특성 평가

[0090] 얻어진 필름에 대해서 J I S K 7127에 규정되어 있는 방법으로 인장 강도를 측정했다. 또 인장 강도의 측정에서는, 시료 폭을 10mm, 척간 거리(chuck間 距離)를 40mm로 했다. 또한 아울러, J I S K 7105에 준거하여 가시광의 전광선 반사율을 평가했다.

[0091] (실시예2, 3, 8~14, 비교예1, 2, 9~12)

[0092] 각 원료성분의 정량 피더의 공급량을 조정하여 수지조성물 중의 각 성분의 조성 비율을 변경한 이외에는, 실시예1과 동일한 방법으로 평가를 하였다.

[0093] (실시예4, 5, 비교예3, 4)

[0094] 펠렛체의 P V D F (A) 및 분체의 P V D F (B)로서, 온도 : 230도, 하중 3.8kg에 있어서의 MFR이 각각 5g/10m i n, 33g/10m i n, 1g/10m i n, 40g/10m i n의 P V D F 수지를 사용한 이외에는, 상기한 실시예1과 동일한 방법으로 평가를 하였다.

[0095] (실시예6, 7, 비교예5, 6)

- [0096] PMMA의 수지로서, 온도 : 230도, 하중 : 10kg에 있어서의 MFR이 각각 4g/10min, 18g/10min, 1g/10min, 25g/10min의 것을 사용한 이외에는, 상기한 실시예1과 동일한 방법으로 평가를 하였다.
- [0097] (비교예7)
- [0098] PVDF 수지로서, 펠렛체의 PVDF(A)를 사용하지 않고 분체의 PVDF(B)만을 80질량부 사용한 이외에는, 상기한 실시예1과 동일한 방법으로 평가를 하였다.
- [0099] (비교예8)
- [0100] PVDF 수지로서, 분체의 PVDF(B)를 사용하지 않고 펠렛체의 PVDF(A)만을 80질량부 사용한 이외에는, 상기한 실시예1과 동일한 방법으로 평가를 하였다.
- [0101] 이들 실시예1~14의 수지조성물의 평가 결과를 하기 표1에, 비교예1~12의 수지조성물의 평가 결과를 하기 표2에, 각각 정리하여 나타낸다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
PVDF (A) 펠렛 (입경 3mm)	배합량 (질량부)	60	38	69	60	60	60	32	77	60	60	60	60	24
	하중 3.8kg의 MFR (g / 10min)	20	20	20	5	33	20	20	20	20	20	20	20	20
PVDF (B) 분쇄 (입경 10µm)	배합량 (질량부)	20	15	23	20	20	20	48	3	20	20	20	20	56
	하중 3.8kg의 MFR (g / 10min)	20	20	20	5	33	20	20	20	20	20	20	20	20
PVDF 합계	배합량 (질량부)	80	53	92	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	(A) / (B) (질량%)	75/25	72/28	75/25	75/25	75/25	75/25	40/60	96/4	75/25	75/25	75/25	75/25	30/70
PMMA	배합량 (질량부)	20	47	8	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	하중 1.0kg의 MFR (g / 10min)	9	9	9	9	9	18	9	9	9	9	9	9	9
백색 무기안료 조색용 무기안료	배합량 (질량부)	20	20	20	20	20	20	20	20	10	37	20	20	20
	배합량 (질량부)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0.3	6	3
평가 결과	인장강도 (MPa)	51	45	55	43	58	41	53	48	60	45	51	50	50
	인장 전단 신장 (引張 剪斷 伸張) (%)	450	500	400	550	370	580	450	470	460	440	450	450	350
	필름의 결점수 (개 / 5.0m ²)	200	250	270	150	240	180	280	250	210	400	200	380	480
	가시광의 전광선 반사율 (%)	75	75	75	75	75	75	75	75	75	80	60	75	75

[0102]

표 2

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12
PVDF (A) 펠렛 (입경 3 mm)	배합량 (질량부)	34	73	60	60	60	0	80	60	60	60	60
	하중 3.8 kg의 MFR (g / 10 min)	20	20	1	40	20	-	20	20	20	20	20
PVDF (B) 분체 (입경 10 μm)	배합량 (질량부)	11	25	20	20	20	80	0	20	20	20	20
	하중 3.8 kg의 MFR (g / 10 min)	20	20	1	40	20	20	-	20	20	20	20
PVDF 합계	배합량 (질량부)	45	98	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	(A) / (B) (질량%)	76/24	74/26	75/25	75/25	75/25	0/100	100/0	75/25	75/25	75/25	75/25
P MMA	배합량 (질량부)	55	2	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	하중 10 kg의 MFR (g / 10 min)	9	9	9	9	1	9	9	9	9	9	9
백색무기안료	배합량 (질량부)	20	20	20	20	20	20	20	5	45	20	20
	배합량 (질량부)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	0.003	9
평가 결과	인장강도 (MPa)	53	41	41	51	51	50	30	60	45	51	49
	인장 전단 신장 (%)	400	450	500	300	300	440	500	460	440	450	440
	필름의 결점수 (개 / 50 m ²)	1150	980	1670	1340	780	1560	1100	750	1400	790	1550
	가시광의 전광선 반사율 (%)	75	75	75	80	65	75	75	75	50	80	77

[0103]

[0104]

상기 표1, 2에 나타나 있는 바와 같이 실시예1~14의 수지조성물은, 본 발명의 범위로부터 벗어나는 비교예1~12의 수지조성물에 비하여, 필름의 결점수가 대폭적으로 저감해 있었다. 이에 따라 MFR이 특정한 범위 내에 있는 펠렛체와 분체의 2종류의 PVDF를 병용하면, 분산 불량에 의한 결점이 적고, 내후성이 우수하고, 실용적인 기계적 강도 특성을 구비하고, 태양전지 모듈용 백시트로서 적합한 폴리불화비닐리덴계 수지필름이 얻어지는 것이 확인되었다.

[0105]

다음에 본 발명의 제2실시예로서, 용융 유동 특성이 다른 2종류의 PVDF를 사용한 폴리불화비닐리덴계 수지조성물을 조제하고, 그 필름 특성을 평가했다.

[0106]

(실시예21)

[0107]

(1)조색용 안료의 조제

- [0108] 크롬, 망간 및 구리의 산화물 고용체로 이루어지는 흑색의 무기안료분말 : 0.8kg, 아연, 철, 니켈 및 알루미늄의 산화물 고용체로 이루어지는 갈색 안료분말 : 1.6kg, 알루미늄산 코발트로 이루어지는 청색 안료분말 : 0.6kg을, 건식의 혼합기로 혼합하여 조색용 무기안료를 제조했다. 다음에 0.1질량% 아세트 산수용액 : 0.3kg과 에탄올 : 0.3kg의 혼합액에, n-헥실트리메톡시실란 : 0.03kg을 첨가하여, 실란 커플링제 용액을 조제했다. 그리고 조색용 무기안료를 믹서에 넣고 교반하면서 실란 커플링제 용액을 적하하여 혼합했다. 혼합 후에 꺼내어 건조기로 건조한 후, 분쇄하여 분말상으로 했다. 얻어진 조색용 무기안료의 평균입자지름(메디안지름)은 0.3 μm이었다.
- [0109] (2)수지성분
- [0110] 수지성분에는 하기의 수지를 사용했다. 또 MFR은 J I S K 7210의 A법에 규정된 측정법에 의하여 측정했다.
- [0111] <P V D F 1>
- [0112] MFR(온도 : 230도, 하중 : 3.8kg)이 20g/10m i n 인 폴리불화비닐리덴 수지.
- [0113] <P V D F 2>
- [0114] MFR(온도 : 230도, 하중 : 10kg)이 20g/10m i n 인 폴리불화비닐리덴 수지.
- [0115] <P M M A >
- [0116] MFR(온도 : 230도, 하중 : 10kg)이 9g/10m i n 인 폴리메타크릴산메틸 수지.
- [0117] (3)수지조성물의 조제
- [0118] 우선, 상기한 실란 커플링제로 표면 코트한 조색용 무기안료 : 3kg과, 백색무기안료로서 루틸형 결정의 이산화티탄 분말(메디안지름 : 0.3 μm) : 20kg을 믹서로 혼합했다. 다음에 수지조성물 조제를 위한 혼련 장치로서 스크루 지름 30mm, L/D=40의 2축압출기에, 상기한 조색용 무기안료, P V D F 1, P V D F 2 및 P M M A를 각각 개별의 정량 피더로 각 성분의 배합비에 대응하는 속도로 공급하여 용융혼련했다. 그 후에 구멍지름 3mm, 3구멍의 스트랜드 다이로 통하여 펠렛상(pellet狀)의 수지조성물을 얻었다.
- [0119] 얻어진 수지조성물에 있어서의 각 성분의 조성은, P V D F 1이 35질량부(28질량%), P V D F 2가 45질량부(37질량%), P M M A가 20질량부(16질량%), 백색무기안료가 20질량부(16질량%), 조색용 안료가 3질량부(2질량%) 이었다.
- [0120] (4)필름의 성막 및 필름의 결점 평가
- [0121] 얻어진 수지조성물을, 스크루 지름 40mm, L/D=30의 단축압출기에 폭 400mm의 T다이를 장착한 성막기로, 스크루 회전수 : 35 r p m, 배럴 설정온도 : 240도로 압출하여, 필름 폭 : 300mm, 평균 두께 : 18 μm의 필름을 성막했다. 얻어진 필름의 결점의 평가로서, 권취한 필름(폭300mm x 길이2000m)에 대해서 결점검출기를 사용하여 50m² 내의 결점수를 평가했다. 또 본 실시예에서는, 결점수 평가의 기준으로서 필름의 결점 사이즈가 0.05mm 이상인 것의 개수를 썼다.
- [0122] (5)필름의 특성평가
- [0123] 얻어진 필름에 대해서 J I S K 7127에 규정되어 있는 방법으로 인장 강도를 측정했다. 또 인장 강도의 측정에서는, 시료 폭을 10mm, 척간 거리를 40mm로 했다. 또한 아울러, J I S K 7105에 준거하여 가시광의 전광선 반사율을 평가했다.
- [0124] (실시예22~27, 비교예21~26)
- [0125] 각 원료성분의 정량 피더의 공급량을 조정하여 수지조성물 중의 각 성분의 조성 비율을 변경한 이외에는, 상기한 실시예21과 동일한 방법으로 평가를 하였다.
- [0126] 이들 실시예21~27의 수지조성물의 평가 결과를 하기 표3에, 비교예21~26의 수지조성물의 평가 결과를 하기 표4에, 각각 정리하여 나타낸다.

표 3

		실시예 2 1	실시예 2 2	실시예 2 3	실시예 2 4	실시예 2 5	실시예 2 6	실시예 2 7
조성	PVDF 1 (하중 3.8 kg에서의 MFR = 20 g/10 min) (질량부)	35	20	50	35	20	45	20
	PVDF 2 (하중 10 kg에서의 MFR = 20 g/10 min) (질량%)	28	16	41	28	28	37	16
	PMMA (하중 10 kg에서의 MFR = 9 g/10 min) (질량부)	45	45	45	30	75	50	30
	백색무기안료 (질량%)	37	37	37	24	61	41	24
	조색용무기안료 (질량부)	20	35	5	35	5	5	50
		16	4	4	28	4	4	41
		20	20	20	20	20	10	20
		3	3	3	3	3	0.5	3
평가 결과								
인장강도 (MPa)		51	45	55	43	58	55	41
인장 전단 신장 (%)		450	500	400	550	370	390	580
사이즈가 0.05mm 이상의 결점수 (개 / 50m ²)		200	250	270	150	240	150	180
가시광의 전광신란사율 (%)		75	75	75	75	75	65	75

[0127]

표 4

		비교예 21	비교예 22	비교예 23	비교예 24	비교예 25	비교예 26
조성	PVDF 1 (하중 3.8kg에서의 MFR=20g/10min) (질량부)	10	60	50	15	40	15
	PVDF 2 (하중 10kg에서의 MFR=20g/10min) (질량부)	8	49	41	11	33	11
		75	30	25	80	58	30
	PMMA (하중 10kg에서의 MFR=9g/10min) (질량부)	61	24	20	65	47	24
		20	10	25	5	2	55
	백색무기안료 (질량부)	16	8	20	4	2	45
	조색용무기안료 (질량부)	20	20	20	20	20	20
	3	3	3	3	3	3	3
인장강도 (MPa)		53	41	41	51	51	25
인장 전단 신장 (%)		400	450	500	300	300	600
사이즈가 0.05mm 이상의 결점수 (개/50m ²)		1150	980	1670	1340	780	1560
가시광의 전광선반사율 (%)		75	75	75	80	65	75
평가 결과							

[0128]

[0129]

(실시예28, 29, 비교예27, 28)

[0130]

PVDF 1에, 온도 : 230도, 하중 : 3.8kg에 있어서의 MFR이 각각 5g/10min, 33g/10min, 2g/10min, 40g/10min인 폴리불화비닐리덴 수지를 사용한 이외에는, 상기한 실시예21과 동일한 방법으로 평가를 하였다.

[0131]

(실시예30, 31, 비교예29, 30)

[0132]

PVDF 2에, 온도 : 230도, 하중 : 10kg에 있어서의 MFR이 각각 4g/10min, 30g/10min, 1g/10min, 35g/10min인 폴리불화비닐리덴 수지를 사용한 이외에는, 상기한 실시예21과 동일한 방법으로 평가를 하였다.

[0133] (실시예32, 33, 비교예31, 32)

[0134] PMMA로서, 온도 : 230도, 하중 : 10kg에 있어서의 MFR이 각각 2g/10min, 20g/10min, 1g/10min, 27g/10min인 폴리메틸메타크릴레이트 수지를 사용한 이외에는, 상기한 실시예21과 동일한 방법으로 평가를 하였다.

[0135] 이들 실시예28~33의 수지조성물의 평가결과를 하기 표5에, 비교예27~32의 수지조성물의 평가결과를 하기 표6에, 각각 정리하여 나타낸다.

표 5

		실시예 28	실시예 29	실시예 30	실시예 31	실시예 32	실시예 33
조성	PVDF 1 하중 3.8kg의 MFR (g/10min) (질량부)	5	33	20	20	20	20
		35	35	35	35	35	35
		28	28	28	28	28	28
	PVDF 2 하중 10kg의 MFR (g/10min) (질량부)	20	20	4	30	20	20
		37	37	37	37	37	37
		20	20	20	20	20	20
	PMMA 하중 10kg의 MFR (g/10min) (질량부)	9	9	9	9	2	20
		20	20	20	20	20	20
		16	16	16	16	16	16
	백색무기안료 (질량부)	20	20	20	20	20	20
조색용무기안료 (질량부)	3	3	3	3	3	3	
평가 결과	인장강도 (MPa)	53	48	54	49	55	49
	인장 전단 신장 (%)	450	470	450	460	440	530
	사이즈가 0.05mm 이상의 결점수 (개/50m ²)	280	250	290	290	290	290
	가시광의 투과선반사율 (%)	75	75	75	75	75	75

[0136]

표 6

	비교예 27	비교예 28	비교예 29	비교예 30	비교예 31	비교예 32	
조성	P V D F 1	하중 3.8 k g 의 MFR (g/10 min) (질량부)	2	40	20	20	20
		(질량%)	35	35	35	35	35
		(질량%)	28	28	28	28	28
	P V D F 2	하중 10 k g 의 MFR (g/10 min) (질량부)	20	20	1	35	20
		(질량%)	45	45	45	45	45
		(질량%)	37	37	37	37	37
	P M M A	하중 10 k g 의 MFR (g/10 min) (질량부)	9	9	9	9	1
		(질량%)	20	20	20	20	20
		(질량%)	16	16	16	16	16
	백색무기안료	20	20	20	20	20	20
	조색용무기안료	3	3	3	3	3	3
	인장강도 (M P a)	50	30	57	30	30	25
인장 전단 신장 (%)	350	500	200	300	250	300	
사이즈가 0.05 mm 이상의 결점수 (개 / 50 m ²)	1730	760	2170	670	1240	1100	
가시광의 전광전반사율 (%)	75	75	75	75	75	75	
평가 결과							

[0137]

[0138]

(실시예34~37, 비교예33~36)

[0139]

백색무기안료 또는 조색무기안료의 배합 비율을 변경한 이외에는, 상기한 실시예21과 동일한 방법으로 평가를 하였다. 이들의 실시예34~37 및 비교예33~36의 평가결과를, 하기 표7에 정리하여 나타낸다.

표 7

		실시예 34	실시예 35	실시예 36	실시예 37	비교예 33	비교예 34	비교예 35	비교예 36
조성	PVDF 1 (하중 3.8 kg에서의 MFR = 20 g/10 min) (질량부)	35	35	35	35	35	35	35	35
	PVDF 2 (하중 10 kg에서의 MFR = 20 g/10 min) (질량부)	31	25	29	28	32	24	29	27
	PVDF 2 (하중 10 kg에서의 MFR = 20 g/10 min) (질량부)	45	45	45	45	45	45	45	45
	PMMA (하중 10 kg에서의 MFR = 9 g/10 min) (질량부)	40	32	38	36	42	30	38	35
	백색무기안료 (질량부)	20	20	20	20	20	20	20	20
	조색용무기안료 (질량부)	18	14	16	16	19	14	17	16
		10	37	20	20	5	45	20	20
		3	3	0.3	6	3	3	0.003	9
평가 결과		59	44	51	49	59	45	50	47
인장강도 (MPa)		450	440	450	450	460	440	450	440
인장 전단 신장 (%)		230	350	200	350	770	1390	820	1610
사이즈가 0.05 mm 이상의 결점수 (개 / 50 m ²)		65	80	60	75	50	80	50	77
가시광의 전광선 반사율 (%)									

[0140]

[0141] 상기 표3~7에 나타나 있는 바와 같이 실시예21~37의 수지조성물은, 본 발명의 범위로부터 벗어나는 비교예21~36의 조성물에 비하여, 필름의 결점수가 대폭적으로 저감해 있었다. 이에 따라 용융 유동 특성이 다른 2종류의 PVDF를 병용하면, 분산 불량에 의한 결점이 적고, 내후성이 우수하고, 실용적인 기계적 강도 특성을 구비하고, 태양전지 모듈용 백시트로서 적합한 폴리불화비닐리덴계 수지필름이 얻어지는 것이 확인되었다.

[0142] [산업상 이용가능성]

[0143] 본 발명의 폴리불화비닐리덴계 수지조성물은, 안료의 분산 불량에 의한 결점이 극히 적고 또한 내후성이나 가시광의 전광선 반사율이 양호한 필름이 얻어지므로, 특히 태양전지 모듈의 백시트의 소재로

서 태양전지의 수명의 장기화에 기여하는 것을 기대할 수 있다. 또한 본 발명의 수지조성물로부터 얻어지는 필름은 내열성 및 절연성이 높기 때문에, 전기·전자분야에 있어서의 보호필름, 건축물이나 자동차의 내외장 보호필름으로서 이용할 수도 있다.