

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102431177 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 02

(21) 申请号 201110254185. 5

C08L 67/02 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 08. 31

H01L 31/048 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B29K 67/00 (2006. 01)

2010-210185 2010. 09. 17 JP

B29L 7/00 (2006. 01)

(71) 申请人 富士胶片株式会社

地址 日本国东京都

(72) 发明人 施泽民 藤田昭秀 山田晃

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
公司 11021

代理人 陈平

(51) Int. Cl.

B29C 69/02 (2006. 01)

B29C 47/40 (2006. 01)

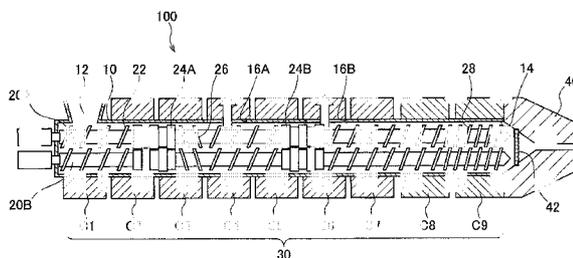
权利要求书 2 页 说明书 37 页 附图 2 页

(54) 发明名称

聚酯膜,其制备方法,太阳能电池用背板和太阳能电池组件

(57) 摘要

本发明提供一种聚酯膜,其制备方法,太阳能电池用背板和太阳能电池组件。用于制备聚酯膜的方法包括:使用双螺杆挤出机,在所述双螺杆挤出机内部产生的  $10\text{sec}^{-1}$  至  $2000\text{sec}^{-1}$  的最大剪切速率下,将聚酯原料树脂进行熔融挤出,所述聚酯原料树脂包含钛化合物并且具有 0.71 至 1.00 的特性粘度,所述双螺杆挤出机包括料筒,设置在所述料筒内部的 2 个螺杆和捏合盘单元,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的 10% 位置延伸至 65% 位置的区域的至少一部分中;通过将熔融挤出的聚酯树脂在流延辊上冷却并且凝固而形成未拉伸膜;将所述未拉伸膜在纵向和横向上进行双轴拉伸;和热固定通过双轴拉伸形成的拉伸膜。



1. 一种用于制备聚酯膜的方法,所述方法包括:

使用双螺杆挤出机,在所述双螺杆挤出机内部产生的  $10\text{sec}^{-1}$  至  $2000\text{sec}^{-1}$  的最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 下,将聚酯原料树脂进行熔融挤出,所述聚酯原料树脂包含作为聚合催化剂的钛化合物并且具有 0.71 至 1.00 的特性粘度,所述双螺杆挤出机包括料筒;设置在所述料筒内部的两个螺杆;和捏合盘单元,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的 10% 位置延伸至 65% 位置的区域的至少一部分中;

通过将熔融挤出的聚酯树脂在流延辊上冷却并且凝固而形成未拉伸膜;

将所述未拉伸膜在纵向和横向上进行双轴拉伸;和

热固定通过双轴拉伸形成的拉伸膜。

2. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述熔融挤出包括:使用具有在所述螺杆的纵向上为 1% 至 30% 的长度的捏合盘单元。

3. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述熔融挤出还包括:通过设置在所述双螺杆挤出机的所述料筒上的排气口进行抽吸。

4. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述双螺杆挤出机在所述树脂挤出方向上的所述料筒的下游包括:用于挤出控制的齿轮泵,所述齿轮泵控制所述树脂的挤出输出量;和用于杂质移除的过滤器,所述过滤器从所述树脂中移除杂质。

5. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中形成所述未拉伸膜包括:在从所述双螺杆挤出机熔融挤出的所述聚酯树脂的温度为  $140^{\circ}\text{C}$  至  $230^{\circ}\text{C}$  的区域内,以在  $230^{\circ}\text{C}$  / 分钟至  $500^{\circ}\text{C}$  / 分钟范围内的平均冷却速率进行冷却和凝固。

6. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,所述方法还包括:在所述热固定之后,将热固定的拉伸膜在所述膜的纵向和横向上进行松弛处理。

7. 根据权利要求 6 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述松弛处理在所述拉伸膜的纵向上通过以下方式进行:使用被安装在一对以环状形式连接多个链节的可挠曲地移动的夹子链中的夹子夹住所述拉伸膜的宽度方向上的两个边缘,使所述拉伸膜具有在所述夹子之间可弯曲的结构,沿着导轨移动所述夹子以引起所述链节的弯曲角的变位,从而缩短在夹子移动方向上的夹子之间的距离。

8. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中在所述聚酯原料树脂中的末端羧酸基的量为 8 当量 / 吨至 25 当量 / 吨。

9. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述聚酯原料树脂以相对于所述聚酯原料树脂的总质量为 0 质量% 至 15 质量% 的量包含聚酯树脂的回收废料。

10. 根据权利要求 1 所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述钛化合物为有机螯合钛配合物。

11. 一种通过根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法制备的聚酯膜。

12. 根据权利要求 11 所述的聚酯膜,所述聚酯膜包含源自聚合催化剂的钛原子,并且具有 0.71 至 1.00 的特性粘度,并且其中在  $120^{\circ}\text{C}$  的温度和 100% 的相对湿度的气氛中进行湿热处理后可得到的断裂伸长率相对于所述湿热处理之前的断裂伸长率达到 50% 所需的时间为 65 小时至 150 小时。

13. 根据权利要求 11 所述的聚酯膜,其中从膜表面突出的高度为  $0.5\mu\text{m}$  以上的杂质的

量是 1 至 100 个 /100cm<sup>2</sup>, 并且表面粗糙度 Ra 为 20nm 至 200nm。

14. 一种太阳能电池用背板, 所述背板包括根据权利要求 11 所述的聚酯膜。
15. 一种太阳能电池组件, 所述太阳能电池组件包括根据权利要求 11 所述的聚酯膜。

## 聚酯膜,其制备方法,太阳能电池用背板和太阳能电池组件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚酯膜,用于制备聚酯膜的方法,太阳能电池用背板和太阳能电池组件。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着对于环境问题如全球变暖的担心的增加,更加关注作为清洁能源的光电发电,并且已经开发了各种形式的太阳能电池。这种太阳能电池通常由多个太阳能电池组件构成,其中将多块用线串联或并联连接的光电电池封装在一个单元中。

[0003] 太阳能电池组件被要求具有高耐久性,耐候性等,以使太阳能电池组件适合长时间户外使用。通常的太阳能电池组件具有以下结构:其中将由玻璃等形成的透明基板,由热塑性树脂如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)形成的填充剂层,多块作为光电元件的光电电池,与上述填充剂层相同的填充剂层和背板以这种顺序层压,并且通过真空热层压法结合成整体。

[0004] 在太阳能电池组件中,当水蒸气、氧气等渗透到组件内部时,存在以下风险:这样的渗透可能导致填充剂层的脱离和变色,布线的腐蚀,光电电池的功能劣化,等。由于该原因,除基本的性能如强度,耐候性和耐热性以外,在太阳能电池组件中设置的背板还被要求对水蒸气、氧气等具有阻气性能。

[0005] 此外,近来存在的趋向是将太阳能电池系统的系统电压设置得尽可能高,以降低发电效率的损失。特别是,近年来,对系统电压为1000V以上的太阳能电池系统的需求日益增加,因此,需要对在常规的约600V至1000V以上的范围内的电压的高耐受性。因此,必不可少的是,用于太阳能电池组件的背板具有高耐电压性。

[0006] 近年来,已经使用聚酯膜作为用于太阳能电池组件的背板。

[0007] 在这点上,出于在使用太阳能电池用背板的用途中需要强度和尺寸稳定性的观点,公开了膜厚度为70 $\mu$ m至400 $\mu$ m的聚对苯二甲酸乙二醇酯系树脂膜作为用于太阳能电池的较厚膜(参见,例如日本专利申请公开(JP-A)号2009-149065)。

[0008] 另一方面,当厚度增加时,聚酯膜有易于因水解而劣化的趋势。因此,用于太阳能电池用途的聚酯膜被要求具有长期耐水解性。

[0009] 作为与上述描述相关的技术,已经公开了通过在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的制备中选择聚合催化剂的组成而提高耐水解性(参见,例如JP-A号2007-204538)。

[0010] 此外,公开了通过在特定条件下使用排气型双螺杆挤出机进行熔融挤出制备聚酯片材的方法,并且据认为,由水解引起的聚酯的特性粘度(IV)的降低被抑制至最低水平(参见,例如日本专利号3577178)。

[0011] 然而,在上述意在通过聚合催化剂提高耐水解性的常规方法中,未必可以确保太阳能电池用途所需的耐水解性,并且难以长时间保持PET膜的优异的耐候性。

[0012] 同样,在通过在特定条件下熔融挤出而制备聚酯片材的方法中,提高长期耐水解性的效果不足,并且需要在太阳能电池用途中所需的耐水解性方面的进一步提高。

[0013] 而且,出于提高耐电压性的观点,优选用于太阳能电池用途的聚酯膜的表面是平坦和平滑的;然而,还要求在赋予平滑性之后保持低的摩擦系数。

[0014] 本发明是在这样的情况下完成的,本发明的目的是提供能够长时间保持耐水解性和耐电压性的聚酯膜,用于制备该聚酯膜的方法,太阳能电池用背板和具有长期耐久性的太阳能电池组件。

### 发明内容

[0015] 本发明是考虑到上述情况完成的,并且提供一种聚酯膜,用于制备该聚酯膜的方法,太阳能电池用背板和太阳能电池组件。

[0016] 本发明的第一方面提供一种用于制备聚酯膜的方法,所述方法包括:使用双螺杆挤出机,在所述双螺杆挤出机内部产生的  $10\text{sec}^{-1}$  至  $2000\text{sec}^{-1}$  的最大剪切速率 ( $\gamma$ ) 下,将聚酯原料树脂进行熔融挤出,所述聚酯原料树脂包含作为聚合催化剂的钛化合物并且具有 0.71 至 1.00 的特性粘度,所述双螺杆挤出机包括料筒,2 个螺杆和捏合盘单元,所述螺杆设置在所述料筒内部,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的 10% 位置延伸至 65% 位置的区域的至少一部分中;通过将熔融挤出的聚酯树脂在流延辊上冷却并且凝固而形成未拉伸膜;将所述未拉伸膜在纵向和横向上进行双轴拉伸;和热固定通过双轴拉伸形成的拉伸膜。

[0017] 本发明的第二方面提供聚酯膜,所述聚酯膜通过如对本发明第一方面所述的用于制备聚酯膜的方法制备。

[0018] 本发明的第三方面提供太阳能电池用背板,其包括如对本发明第二方面所述的聚酯膜。

[0019] 本发明的第四方面提供太阳能电池组件,其具有如对本发明第二方面所述的聚酯膜。

### 附图说明

[0020] 图 1 是显示用于实施根据本发明用于制备聚酯膜的方法的双螺杆挤出机的一个构造实例的示意图。

[0021] 图 2 是显示太阳能电池组件的一个构造实例的示意性横截面图。

### 具体实施方式

[0022] 根据本发明,可以提供能够长时间保持耐水解性和耐电压性的聚酯膜,用于制备该聚酯膜的方法,和太阳能电池用背板。此外,根据本发明,可以提供具有长期耐久性的太阳能电池组件。

[0023] 以下,将详细描述本发明的用于制备聚酯膜的方法,可通过该方法得到的聚酯膜,太阳能电池用背板和太阳能电池组件。

[0024] [ 聚酯膜及其制备方法 ]

[0025] 本发明的用于制备聚酯膜的方法包括挤出步骤,即,使用双螺杆挤出机,在所述双螺杆挤出机内部产生的  $10\text{sec}^{-1}$  至  $2000\text{sec}^{-1}$  的最大剪切速率 ( $\gamma$ ) 下,将聚酯原料树脂进行熔融挤出,所述聚酯原料树脂包含作为聚合催化剂的钛化合物并且具有 0.71 至 1.0 的特

性粘度,所述双螺杆挤出机包括料筒,设置在所述料筒内部的 2 个螺杆,和捏合盘单元,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的 10%位置延伸至 65%位置的料筒内部区域的至少一部分中;未拉伸膜形成步骤,即,通过将熔融挤出的聚酯树脂在流延辊上冷却并且凝固而形成未拉伸膜;双轴拉伸步骤,即,将如此形成的未拉伸膜在纵向和横向上进行双轴拉伸;和热固定步骤,即,热固定通过双轴拉伸而形成的拉伸膜。

[0026] 通常,当熔融挤出作为原料树脂的具有  $0.71 \leq IV \leq 1.0$  的较高特性粘度 ( $IV$ ; = 分子量的增量) 的聚酯树脂以提高耐候性时,聚酯容易由于在熔融挤出过程中在机器中引起的剪切生热而分解。此外,尽管出于生产成本等的观点而通常将从挤出机挤出聚酯时实现的剪切速率设置为接近由挤出机表现出的最大剪切速率的值,但是当增加聚酯原料树脂的特性粘度以进一步提高用于太阳能电池用途等的耐候性时,存在机器中的剪切生热发生至更显著的程度的趋势。在这样的情况下,容易进一步促使聚酯的分解;然而,根据本发明,因为适当地设定用于双螺杆挤出的条件,即,因为捏合盘单元被设置在料筒内的预定位置并且在熔融挤出时在机器中产生的最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 被设定为  $10s^{-1}$  至  $2000s^{-1}$ ,因此可以抑制剪切生热,同时保持一定程度的挤出性,即使在促进  $IV$  的提高时也是如此。因此,耐水解性是优异的,并且可以长时间保持耐电压性。

[0027] 因而,例如,即使在高温高湿环境如户外或在聚酯膜长时间暴露于太阳光下的使用环境中,所得到的聚酯膜也具有优异的耐水解性并且表现出高的耐久性。

[0028] - 挤出步骤 -

[0029] 在根据本发明的挤出步骤中,使用双螺杆挤出机,在所述双螺杆挤出机内部产生的  $10sec^{-1}$  至  $2000sec^{-1}$  的最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 下,将聚酯原料树脂进行熔融挤出,所述聚酯原料树脂包含作为聚合催化剂的钛化合物并且具有 0.71 至 1.0 的特性粘度,所述双螺杆挤出机包括料筒;设置在所述料筒内部的 2 个螺杆;和捏合盘单元,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的 10%位置延伸至 65%位置的料筒内部区域的至少一部分中。

[0030] 在本步骤中,已经预先采用钛化合物作为聚合催化剂合成的聚酯树脂用作原料树脂。合成可以通过提供酯化步骤进行,在酯化步骤中,通过酯化反应和缩聚反应制备聚酯。该酯化步骤可以具有 (a) 酯化反应和 (b) 用于缩聚通过酯化反应产生的酯化反应产物的缩聚反应。下面将描述酯化反应和缩聚反应的细节。

[0031] 聚酯原料树脂的特性粘度 ( $IV$ ) 在 0.71 至 1.00 的范围内。当  $IV$  的值在上述范围内时,分子的迁移率降低,并且抑制了球晶的产生,因此水含量被抑制至低水平。此外,还有以下效果:抑制了在与附着物体(特别是,设置在太阳能电池组件的电池侧基板的密封材料(例如,EVA))的界面的破坏(剥离),这种破坏由分子量的降低引起的脆化而产生。当  $IV$  低于 0.71 时,球晶的生成在很大程度上发生,因此耐水解性劣化,聚合物变脆,并且耐电压性降低。相反,当  $IV$  大于 1.00 时,挤出时的剪切生热在过大的程度上发生,从而导致耐水解性和耐电压性的下降。此外,当  $IV$  值在上述范围内时,获得了令人满意的拉伸性,并且进一步抑制了拉伸的不均匀性。

[0032] 将  $IV$  值调节至这样的值可以通过调节液态聚合过程中的聚合时间和/或通过固态聚合而实现。

[0033] IV值更优选为0.72至0.95,还更优选为0.73至0.90。作为根据本发明的聚酯原料树脂,可以使用通过固态聚合得到的聚酯树脂。当采用固态聚合时,可以适当地使用具有上述IV值的聚酯树脂作为原料树脂。下面将描述固态聚合的细节。

[0034] 这里,特性粘度(IV)是通过将比粘度( $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ )除以浓度并且将所得到的值外推至0浓度而获得的值,该比粘度通过从溶液粘度( $\eta$ )与溶剂粘度( $\eta_0$ )的比率( $\eta_r = \eta / \eta_0$ ;相对粘度)减去1获得。IV由在1,1,2,2-四氯乙烷/苯酚(=2/3[质量比])混合溶剂中的溶液在30°C的粘度测得。

[0035] 根据本发明,熔融挤出是使用双螺杆挤出机进行的,所述双螺杆挤出机包括料筒;设置在所述料筒内部的2个螺杆;和捏合盘单元,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的10%位置延伸至65%位置的区域的至少一部分中。

[0036] 当捏合盘单元的设置位置在螺杆长度的10%位置的更上游时,树脂没有被充分地预热,因此,在树脂处于未充分增塑和未软化的状态下的同时施加剪切。结果,剪切生热在更显著的程度上发生。此外,当捏合盘单元的设置位置在螺杆长度的65%位置的更下游时,用于降低在树脂剪切后的树脂温度的冷却区域的距离缩短,并且冷却熔融树脂的温度的效果不足,因此树脂变得容易劣化。

[0037] 出于防止剪切生热并且降低树脂温度(冷却效果)的观点,捏合盘单元的设置位置优选在相对于螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的15%位置延伸至60%位置的区域内,更优选在从螺杆长度的20%位置延伸至55%位置的区域内。

[0038] 捏合盘单元是捏合螺杆的一部分并且通常使用多个盘元件。例如,当以交错的方式设置多个椭圆形盘元件时,在盘元件之间的流可以根据交错的盘元件的角度被分开,从而可以尽力促进捏合。一个捏合盘单元是指从用作构成捏合盘单元的多个盘元件的一端的元件的暴露表面延伸至用作另一端的元件的暴露表面的区域(该距离是一个捏合盘单元的长度)。

[0039] 此外,捏合盘单元的长度是指,在其中设置有多个捏合盘元件的捏合盘单元被设置在螺杆的一个位置的情况下,所述捏合盘单元在螺杆纵向上的距离(从用作捏合盘单元一端的元件的暴露表面跨越至用作另一端的元件的暴露表面的距离)。当将这样的其中设置有多个捏合盘元件的捏合盘单元设置在2个以上的位置时,该长度是指所有捏合盘单元的长度之和。

[0040] 在双螺杆挤出机中,可以通过改变设置在螺杆中的捏合盘单元的长度(盘数或盘厚度)将捏合强度改变为所需的强度。根据本发明,捏合盘单元的长度优选为螺杆长度的1%至30%,更优选2%至25%,特别优选3%至20%。由此,本发明的特征在于,将捏合盘单元的长度调节为短于通常使用的长度。常规地,在许多情况下,捏合盘单元的长度被设置为螺杆长度的35%以上以实现均匀的捏合。当捏合盘单元具有在上述范围内的长度时,出于可以排出并且移除来自于聚酯不稳定部位的挥发物和分解产物(降解产物)并且可以降低熔融树脂温度的观点,这是优选的,并且可以进一步提高所得到的聚酯的耐水解性。具体地,当捏合盘单元的长度为螺杆长度的30%以下时,聚酯分子不容易由于在捏合盘单元的剪切而分解,并且大大地提高由其形成的聚酯膜的耐水解性。此外,当捏合盘单元的长度为螺杆长度的1%以上时,可以有效地移除源自由水解反应产生的低分子量组分的挥发性组

分,并且在使用添加剂如细粒的情况下,可以实现均匀分散。

[0041] 根据本发明,当将捏合盘单元的长度设置在上述范围内时,令人惊奇地,抑制了聚酯的分解。此外,当将添加剂掺混到聚酯中时,可以获得实现聚酯和添加剂的分散之间的平衡的效果。

[0042] 构成捏合盘单元的盘元件的种类分为前向进料、后向进料和中间型(neutral)。在前向进料或后向进料中,捏合盘以缠绕方式安装。盘元件在与螺杆旋转方向相反的方向上以缠绕方式设置的类型(前向进料)具有高输送性,但是具有弱的分散效果。盘元件在与螺杆旋转平行的方向上以缠绕方式设置的类型具有强的逆流(后向进料),且具有高的分散应力。中间型是捏合盘以直的方式设置的形式,并且介于前向进料和后向进料之间。此外,构成每个元件的桨叶宽度可以是窄的、宽的或它们的组合。这些捏合盘元件的种类、形状和桨叶宽度影响挤出机内部的树脂的分散混合剪切的行为。为了不引起分解,低剪切、更少的填充和更少的保持时间是优选的。因此,有效的是使用具有窄桨叶宽度的前向进料螺杆。除此以外,许多类型的特殊捏合盘是可获得的,并且这些也都可以使用。

[0043] 根据本发明,螺杆可以使用螺杆段作为主要部件,并且可以通过适当地增加捏合盘段以满足在本发明的用于制备聚酯树脂的方法中规定的范围而构成。

[0044] 此外,捏合螺杆的形状有不同类型。例如,在不像常规前向进料螺杆那样切割凹槽的后向螺杆中,因为流动被反向,因此可以提高在上游的压力。当增加压力时,上游填满,因此流动的树脂产生强的剪切应力。另一方面,因为保持时间延长,因此树脂混合的劣化加速。由于该原因,为了抑制聚酯树脂分解,后向螺杆不是适合的,并且优选使用前向进料螺杆。然而,当需要如填充剂捏合中的捏合性能时,在其中可以实现聚酯树脂的捏合性和控制之间的平衡的范围内,还可以使用后向螺杆。

[0045] 关于这些捏合螺杆的形状,可以优选使用在以下文献中所述的那些:JP-A号2004-17414,2002-86541,5-104610,5-237914,6-55612,6-126809,日本未审查实用新型登记申请公布号6-68816,JP-A号8-258110,9-136345,11-10639,2000-15629,2001-162671,2002-338728,2003-39527,2003-62892,2004-284195和2007-182041。

[0046] 在用于制备聚酯树脂组合物的方法中,可以熔融捏合聚酯树脂和添加剂。此时,如果捏合剧烈,则聚酯的分解进一步加速,因此,优选使用具有低捏合性的螺杆。出于进行这样的低捏合的观点,优选通过在捏合之前在区域中设置高温保持区域而调节该区域的长度。

[0047] 根据本发明,使用双螺杆挤出机,其包括至少2个其中设置有捏合盘单元的螺杆,并且将存在于捏合盘单元的上游且在等于螺杆长度的35%至80%的长度上延伸的区域保持在260°C至300°C的温度范围内,将含有玻璃化转变温度为180°C以下的聚酯原料树脂和添加剂的组合物进料至该双螺杆挤出机,并且该组合物在螺杆旋转的作用下穿过整个螺杆长度挤出。因而,可以在赋予剪切的捏合盘单元上游的加热区中尽可能多地进行聚酯原料树脂的增塑。因此,其对移除热挥发性组分或对均匀分散聚酯和添加剂是有效的。

[0048] 此外,通过在具有大的宽度的加热区中将聚酯原料树脂在高温加热,可以降低聚酯原料树脂熔融时的粘度,并且弱化在捏合盘单元的剪切过程中的剪切应力,从而可以抑制聚酯的热分解或杂质的出现。另外,作为令人惊奇的效果,可以降低这样获得的聚酯膜表面的杂质的出现及其出现频率。

[0049] 采用双螺杆挤出机的熔融挤出是在挤出时双螺杆挤出机内部出现的最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 在  $10\text{sec}^{-1}$  至  $2000\text{sec}^{-1}$  的范围内进行的。当最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 低于  $10\text{sec}^{-1}$  时,在料筒和螺纹之间流回的熔融组分的量增加,并且保持时间延长的树脂的比例增加,从而引起分解产物的量增加。除此以外,当捏合聚酯原料树脂或添加添加剂时,添加剂的均匀分散是困难的,并且频繁地发生由聚集引起的粗糙表面的突出,并且可能进一步增加由拉伸引起的细粒的掉落,或距离表面的突出高度的增加。此外,如果最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 大于  $2000\text{sec}^{-1}$ ,则引起聚酯分子的断裂,末端羧基量(末端 COOH 的量)增加,并且耐水解性降低。

[0050] 当提供如上所述的最大剪切速率时,即使在使用具有高 IV 的聚酯原料树脂情况下,也抑制了剪切生热,从而获得了具有优异的耐水解性的聚酯膜。此外,在添加添加剂如细粒和 UV 吸收剂的情况下,添加剂均匀地分散在聚酯中,抑制了粗糙突起的产生(与下述拉伸方法组合),并且可以使细微突起以散布的方式存在于具有优异的平滑性的膜表面上。

[0051] 最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 可以通过下式 (1) 确定。

$$[0052] \quad \dot{\gamma} = \pi \cdot D \cdot N / 60h \quad \text{式 (1)}$$

[0053]  $\dot{\gamma}$  :最大剪切速率 [ $\text{s}^{-1}$ ]

[0054] D :螺杆直径 [mm]

[0055] N :螺杆转速 [rpm]

[0056] h :螺纹间隙 [mm]。

[0057] 最大剪切速率  $\dot{\gamma}$  可以通过例如当挤出机挤出树脂时根据需要控制螺杆旋转速度、螺杆形状和捏合盘单元的长度的方法而调节。

[0058] 根据本发明,出于有效抑制聚酯分解并且进一步提高长期耐水解性的观点,熔融挤出优选在挤出时双螺杆挤出机内部产生的  $100\text{sec}^{-1}$  至  $1500\text{sec}^{-1}$  的最大剪切速率 ( $\dot{\gamma}$ ) 下进行,更优选最大剪切速率在  $200\text{sec}^{-1}$  至  $1200\text{sec}^{-1}$  范围内。

[0059] 为了获得最大剪切速率,优选将双螺杆挤出机的螺杆旋转速度设置在 30rpm 至 2000rpm,更优选为 50rpm 至 1500rpm,特别优选为 100rpm 至 1000rpm。

[0060] 此外,尽管捏合特性可以依赖于 2 个螺杆的旋转方向上的差别,2 个螺杆的啮合形式(例如,分开型,接触型,部分啮合型和完全啮合型)等而变化,但是双螺杆挤出机的螺杆长度 (L) 与螺杆直径 (D) 的比率 (L/D) 优选在 10 至 100 的范围内。此时,在适当的情况下,旋转方向是相同方向,并且啮合形式为部分啮合型或完全啮合型。

[0061] 熔融挤出可以通过适当地选择常规已知的用于挤出熔融树脂的具有双螺杆的双螺杆挤出机进行。关于挤出机,可以使用小型装置或大型装置。根据本发明,出于抑制在大量生产的情况下容易发生的剪切生热,同时进一步预期增加聚酯膜耐水解性的效果的观点,螺杆外径为  $\phi 150\text{mm}$  以上(更优选地,  $\phi 200\text{mm}$  至  $400\text{mm}$ ) 的双螺杆挤出机是优选的。

[0062] 双螺杆挤出机的构造实例显示在图 1 中。如图 1 中所示,双螺杆挤出机 100 具有料斗 12,具有挤出口 14 的料筒 (cylindrical (barrel)) 10 和螺杆 20A 和 20B,两个螺杆各自具有第一捏合盘单元 24A 和第二捏合盘单元 24B。对于螺杆 20A 和 20B 的形状,例如,使用具有以等间距排列的一行螺杆状螺纹 22 的全螺纹螺杆。设置在料筒 10 周围的是控制料筒内部的温度的温度控制单元 30,并且在挤出口 14 的正向(挤出方向)上设置过滤器 42 和模头 40。在螺杆的挤出口 14 侧,设置具有更短的间距的螺杆 28。因而,在料筒 10 的壁

表面的树脂转移速率得到提高,并且可以增加温度调节效率。温度控制单元 30 由加热 / 冷却装置 C1 至 C9 组成,这些加热 / 冷却装置沿着从原料进料口 12 开始朝向挤出口 14 的纵向分为 9 个单元,并且如此在料筒 10 周围分开 (in partition) 设置的加热 / 冷却装置 C1 至 C9 将料筒 10 内部划分成不同的区域 (区),例如,加热熔化单元 C1 至 C7 和冷却单元 C8 至 C9,并且使得对于每一个区域可以将温度控制为所需的温度。此外,在捏合盘单元 24A 和 24B 的相应下游侧,提供真空排气口 16A 和 16B。此外,当使用后向螺杆 26 时,可以形成在停止树脂并且通过排风口 16A 和 16B 抽吸气体时产生的熔融密封。料筒的内部配置有:从料斗侧列举的,原料供给单元,螺杆压缩单元和计量单元。未显示的螺杆压缩单元是其中料筒中的螺杆凹槽深度变得小于供给单元的螺杆凹槽深度 (例如,螺杆凹槽深度从供给单元的螺杆凹槽深度逐渐下降) 的区域,因此树脂可以在具有下降的螺杆凹槽深度的料筒中传递的的体积 (料筒空间体积) 朝树脂挤出方向逐渐下降。因此,在从螺杆压缩单元至计量单元的范围内对树脂施加的剪切应力增加。因此,热生成特别易于在该区域中发生。

[0063] 根据本发明的料筒优选具有 140mm 以上的内径 (直径)D。根据本发明,特别适合的是使用料筒内径 D 为 150mm 以上的大型的排气型双螺杆挤出机进行熔融挤出。

[0064] 关于挤出输出量 Q[kg/hr] 相对于料筒内径 D 的比率,当将螺杆旋转速度指定为 N[rpm] 时,该比率优选满足下式。

$$[0065] \quad 5.2 \times 10^{-6} \times D \leq 2.8 Q/N \leq 15.8 \times 10^{-6} \times D^{2.8}$$

[0066] 根据本发明,优选排气抽吸双螺杆挤出机的内部。

[0067] 为了抑制在聚酯暴露于高温下时水解反应的进行,有效的是尽可能多地排除残留在树脂中的水分以及来自料筒以外的系统的由酯化反应产生的水分。因此,双螺杆挤出机优选配备有排气口,并且优选在通过排气口进行真空抽吸的同时排除水分等。

[0068] 还优选通过排气口的真空抽吸排除残留在聚酯中的氧气或挥发性组分如低聚物。在这样的情况下,可以抑制由残留氧引起的熔融树脂的氧化分解或低聚物在膜表面的沉淀的发生。

[0069] 这样的排气抽吸优选在用惰性气体 (氮气等) 的气流吹扫挤出机内部之后在进行抽真空的同时进行。

[0070] 根据本发明,当使用在树脂挤出方向上的料筒下游配备有控制树脂的挤出输出量的挤出控制用齿轮泵,和用于移除树脂中的杂质的杂质移除用过滤器的双螺杆挤出机时,可以适当地实现熔融挤出。

[0071] 具体地,出于通过降低挤出输出量的波动而提高膜厚度的精度的观点,优选在挤出出口与模头之间设置控制树脂的挤出输出量的齿轮泵。在该齿轮泵中,以相互啮合的方式设置由驱动齿轮和从动齿轮构成的一对齿轮,并且当将驱动齿轮驱动以引起两个齿轮的啮合旋转时,将熔融状态的树脂从形成于外壳中的抽吸口抽吸至腔室中,并且通过形成于相同的外壳上的喷射口喷射恒定量的树脂。尽管在挤出机的前尖端部的树脂压力略微波动,但是通过使用齿轮泵而吸收了该波动,并且在膜形成装置的下流的树脂压力的波动最小化,因此厚度波动得到改善。为了提高通过齿轮泵供给恒定量的性能,还可以使用在齿轮泵送之前改变螺杆旋转速度从而将压力调节至恒定的方法。

[0072] 此外,出于移除聚酯熔融树脂中的任何杂质或添加剂 (聚集体如细粒) 的观点,优选设置用于杂质移除的过滤器。采用用于杂质移除的过滤器的过滤优选通过例如筛板式过

滤或使用结合有叶片式盘过滤器的过滤装置的过滤进行。过滤器可以以单级进行,或可以进行多级过滤。过滤精度优选为  $40\ \mu\text{m}$  至  $3\ \mu\text{m}$ ,更优选为  $20\ \mu\text{m}$  至  $3\ \mu\text{m}$ ,还更优选为  $10\ \mu\text{m}$  至  $3\ \mu\text{m}$ 。对于过滤器材料,适宜的是使用不锈钢。对于过滤器材料的构成,可以使用纺织丝网材料,或通过烧结金属纤维或金属粉末得到的产物(烧结过滤器材料),其中,优选烧结过滤器材料。

[0073] 这里,将详细描述用于制备本发明的聚酯原料树脂的酯化步骤和固相聚合步骤。

[0074] 聚酯原料树脂的末端羧酸基的量(AV;以下,可以称为末端COOH量或AV)优选为8当量/吨至25当量/吨。当将用作原料树脂的聚酯树脂的末端COOH量调节至上述范围时,更容易将可在熔融挤出后获得的聚酯膜的末端COOH量抑制至低水平,并且可以显著提高最终的膜的耐水解性,即,耐久性。

[0075] 根据本发明,优选以相对于总质量以(大于0质量%)至15质量%以下的量包含回收的聚酯树脂废料作为聚酯原料树脂。回收的废料包括聚酯的粉碎产物,通过再熔融所回收的聚酯而得到的再回收材料,等。当加入再循环废料时,有效的是通过不同形状的原料树脂的体积比重的增加和降低来实现树脂的填充比率和最大剪切应力 $\sigma$ ,例如如上所述的。具体地,例如,聚酯原料树脂的体积可以通过如下方法调节:混合两种以上具有不同尺寸的原料树脂的方法;或混合一种聚酯树脂和两种以上的回收膜的粉碎材料(例如,膜粉碎碎片的粉碎废料)作为原料树脂的方法。从而,可以调节填充比率。

[0076] 在这样的情况下,在回收废料的特性粘度与除回收废料以外的原料树脂的特性粘度之间的差值优选为0.01至0.2。当该差值被设定在该范围内时,末端COOH量的增加可以通过在挤出时被抑制的生热而进一步被抑制。

[0077] 其中,更优选相对于原料树脂的总质量以在(大于0质量%)且10质量%以下的范围内的量结合聚酯的回收废料,并且将回收废料和除回收废料以外的原料树脂之间的特性粘度的差值设定为0.01至0.1的范围。还更优选地,相对于原料树脂的总质量以在(大于0质量%)且8质量%以下的范围内的量结合聚酯的回收废料,并且将回收废料和除回收废料以外的原料树脂之间的特性粘度的差值设定为0.01至0.05的范围。

[0078] 原料树脂的体积比重是指可以通过如下确定的比重:将粉末引入到具有一定容积的容器中而呈现预定的形状,并且将预定形状的粉末的质量除以此时的体积(单位体积计的质量)。随着体积比重降低,原料树脂体积越大。

[0079] 根据本发明,原料树脂的体积比重优选在0.6至0.8的范围内。当该体积比重为0.6以上时,熔融挤出可以更稳定地进行。当该体积比重为0.8以下时,可以有效地抑制局部生热。

[0080] - 酯化步骤 -

[0081] 酯化步骤可以具有(a)酯化反应和(b)缩聚反应,即,将通过酯化反应制备的酯化反应产物进行缩聚反应。

[0082] (a) 酯化反应

[0083] 在用于聚合聚酯的酯化反应中,将芳族二羧酸和脂族二醇缩聚,并且对于这种情况使用钛化合物作为用于缩聚反应的聚合催化剂。

[0084] 芳族二羧酸的实例包括对苯二甲酸和2,6-萘二甲酸,并且脂族二醇的实例包括乙二醇,二甘醇和1,4-环己烷二甲醇。

[0085] 钛化合物的用量优选为在聚酯树脂中提供 20ppm 以下,更优选 10ppm 以下的钛元素含量的量。钛元素含量在聚酯树脂中的下限通常为 1ppm,但是优选为 2ppm。

[0086] 当钛化合物的量在上述范围内时,在膜制备过程中不容易发生分解反应,并且聚酯分子量保持而不降低,因此聚酯的强度或耐热性是令人满意的。同时,在加工步骤中的可处理性以及聚酯用于太阳能电池的构件时的耐候性和耐水解性是优异的。此外,当钛化合物的量为 1ppm 以上时,可以保持生产率,并且聚酯树脂具有所需的聚合度。因此,它适用于制备具有降低的末端羧基量和优异的耐候性和耐水解性的聚酯。

[0087] 除钛化合物以外,还可以使用磷化合物。在这样的情况下,磷化合物的量优选为在聚酯树脂中提供 1ppm 以上、更优选 5ppm 以上的磷元素量的量。在聚酯树脂中的磷元素量的上限优选为 300ppm,更优选为 200ppm,还更优选为 100ppm。

[0088] 当将磷化合物与钛化合物一起使用时,可以进一步提高耐候性。即,可以抑制作为催化剂的钛的活性,并且可以防止聚酯发生分解反应。

[0089] 当磷化合物的量为 300ppm 以下时,防止了胶凝,并且可以防止其中凝胶转变为杂质并且出现在膜中的现象。因此,获得了具有令人满意的质量的聚酯膜。根据本发明,当以上述范围掺混钛化合物和磷化合物时,可以进一步提高耐候性。

[0090] 钛化合物的实例包括有机螯合钛配合物,和通常地,氧化物、氢氧化物、烷氧基化合物、羧酸盐、碳酸盐、草酸盐和卤化物。根据本发明,使用有机螯合钛配合物的实施方案是优选的,并且在不削弱本发明的效果的程度上,可以将另一种钛化合物与有机螯合钛配合物组合使用。该钛化合物的实例包括已知的化合物,如钛酸烷基酯或其部分水解产物、乙酸钛和草酸氧钛化合物。具体实例包括烷氧基钛如钛酸四乙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四丁酯、钛酸四正丙酯、钛酸四异丙酯、钛酸四正丁酯、钛酸四正丁酯四聚物、钛酸四叔丁酯、钛酸四环己酯、钛酸四苯酯和钛酸四苄酯;通过水解烷氧基钛得到的钛氧化物;可通过水解烷氧基钛和烷氧基硅或烷氧基锆的混合物得到的钛-硅或锆复合氧化物;乙酸钛、草酸钛、草酸钾钛、草酸钠钛、钛酸钾、钛酸钠、钛酸-氢氧化铝混合物、氯化钛、氯化钛-氯化铝混合物和乙酰丙酮钛。

[0091] 在使用这样的钛化合物合成 Ti 基聚酯的过程中,可以使用例如,在以下文献中所述的方法:日本已审查专利申请(JP-B)号 8-30119,日本专利号 2543624,3335683,3717380,3897756,3962226,3979866,3996871,4000867,4053837,4127119,4134710,4159154,4269704 和 4313538。

[0092] 磷化合物的实例包括已知的化合物如磷酸,亚磷酸或其酯,膦酸化合物,次膦酸化合物,亚膦酸化合物和次亚膦酸化合物。具体实例包括正磷酸,磷酸二甲酯,磷酸三甲酯,磷酸二乙酯,磷酸三乙酯,磷酸二丙酯,磷酸三丙酯,磷酸二丁酯,磷酸三丁酯,磷酸二戊酯,磷酸三戊酯,磷酸二己酯,磷酸三己酯,磷酸二苯酯,磷酸三苯酯,酸式磷酸乙酯,亚磷酸二甲酯,亚磷酸三甲酯,亚磷酸二乙酯,亚磷酸三乙酯,亚磷酸二丙酯,亚磷酸三丙酯,亚磷酸二丁酯,亚磷酸三丁酯,亚磷酸二苯酯,亚磷酸三苯酯,亚磷酸二戊酯,亚磷酸三戊酯,亚磷酸二己酯和亚磷酸三己酯。

[0093] 此外,优选不掺混除钛化合物和磷化合物以外的任何金属化合物。然而,为了提高膜的生产率并且为了降低熔融时的体积比电阻值,可以在常规使用的 100ppm 以下的范围内的量掺混金属如镁,钙,锂或锰,并且可以以优选 60ppm 以下,还更优选 50ppm 以下的范

围内的量掺混所述金属。为了掺混粒子或各种添加剂,在使用采用母料法的方法等的情况下,可以掺混铈作为与催化剂不同的金属组分,并且出于提高耐水解性和耐候性的观点,可以将相对于膜的总量按铈金属元素的量计的铈含量调节至 30ppm 以下,优选 20ppm 以下。

[0094] 以上述量含有钛和磷的聚酯膜可以通过混合使用钛化合物作为催化剂制备的聚酯和含有磷化合物的聚酯而制备。在这样的情况下,优选以下方法:制备含有预定量的磷化合物的聚酯作为母料,并且将聚酯与使用钛催化剂制备的聚酯混合。制备磷化合物母料的方法的实例包括使用锆催化剂进行聚合的方法,使用最少量的铈催化剂进行聚合的方法,和将通过熔融挤出工序制备的母料添加至使用钛催化剂制备的聚酯中的方法。它们中,特别优选使用锆催化剂。

[0095] 在聚酯膜中所含的磷元素和源自催化剂的钛元素的比率,以摩尔比 (P/Ti) 计,优选在 1.0 至 20.0 的范围内,更优选在 5.0 至 15.0 的范围内。当比率在该范围内时,可以进一步提高耐候性。

[0096] 根据本发明,聚酯的优选实例包括聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET),聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT),聚对苯二甲酸丙二醇酯,聚(1,4-环己烷二亚甲基对苯二甲酸酯),聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN),聚萘二甲酸丁二醇酯,聚萘二甲酸丙二醇酯,以及它们的共缩聚物。其中,聚对苯二甲酸乙二醇酯及其共缩聚物是特别优选的。共缩聚物中衍生自对苯二甲酸乙二醇酯的组成单元的比例优选为 50 摩尔%以上,更优选 70 摩尔%以上。

[0097] (b) 缩聚

[0098] 缩聚通过将由酯化反应生成的酯化反应产物进行缩聚反应而生成缩聚物。缩聚反应可以以单个阶段进行或可以以多个阶段进行。

[0099] 通过酯化反应制备的酯化反应产物如低聚物随后被供给至缩聚反应中。该缩聚反应适当地通过将酯化反应产物供给至多级缩聚反应槽中而进行。

[0100] 例如,在三级反应槽中进行反应的情况下的缩聚反应条件是:在第一反应槽的反应温度优选为 255℃ 至 280℃,更优选 265℃ 至 275℃,并且压力优选为  $13.3 \times 10^{-3}$ MPa 至  $1.3 \times 10^{-3}$ MPa(100 托至 10 托),更优选  $6.67 \times 10^{-3}$ MPa 至  $2.67 \times 10^{-3}$ MPa(50 托至 20 托)。在第二反应槽的反应温度优选为 265℃ 至 285℃,更优选 270℃ 至 280℃,并且压力优选为  $2.67 \times 10^{-3}$ MPa 至  $1.33 \times 10^{-4}$ MPa(20 托至 1 托),更优选  $1.33 \times 10^{-3}$ MPa 至  $4.0 \times 10^{-4}$ MPa(10 托至 3 托)。在第三和最终的反应槽中,反应温度优选为 270℃ 至 290℃,更优选 275℃ 至 285℃,并且压力优选为  $1.33 \times 10^{-3}$ MPa 至  $1.33 \times 10^{-5}$ MPa(10 托至 0.1 托),更优选  $6.67 \times 10^{-4}$ MPa 至  $1.33 \times 10^{-5}$ MPa(5 托至 0.1 托)。

[0101] - 固态聚合步骤 -

[0102] 根据本发明,除上述步骤以外,还可以提供其中进行聚酯的固态聚合的固态聚合步骤。固态聚合可以适当地通过使用由上述酯化反应聚合的聚酯或可商购聚酯而进行,所述聚酯已经被制备成小片形状如粒料。具体地,对于固态聚合,可以使用在日本专利号 2621563,3121876,3136774,3603585,3616522,3617340,3680523,3717392 和 4167159 中所述的方法。

[0103] 优选的是,固态聚合在 150℃ 至 250℃,更优选 170℃ 至 240℃,还更优选 190℃ 至 230℃ 的条件下进行 5 小时至 100 小时,更优选 10 小时至 80 小时,还更优选为 15 小时至 60 小时。此外,固态聚合优选在真空中或在氮 (N<sub>2</sub>) 气流中进行。此外,还可以将多元醇 (乙

二醇等)以 1ppm 至 1% 的量掺混。

[0104] 固态聚合可以分批方式(将树脂投入容器并且将树脂在该容器内中加热并搅拌预定的时间的方式)进行,或者可以以连续的方式(将树脂投入加热管中,使树脂通过该管同时将树脂加热预定的停留时间,并且顺序地排出树脂的方式)进行。

[0105] 根据本发明,用作原料树脂的聚酯的聚合度可以根据聚酯的使用用途所需的特性适当地选择。然而,通常,优选通过熔融缩聚获得具有 0.3 至 0.65 的 IV 值的聚酯,并且通过固态缩聚将通过熔融缩聚得到的聚酯的 IV 值提高至 0.71 至 0.90 的 IV 值。

[0106] 根据本发明,优选掺混无机粒子或有机粒子以提高滑动性,固着性等。

[0107] 无机粒子的实例包括由以下材料制成的粒子:二氧化硅,氧化铝,氧化锆,高岭土,滑石,碳酸钙,氧化钛,氧化钡,炭黑,硫化钼和氧化铈。其中,出于材料廉价并且可获得各种粒度的粒子的观点,二氧化硅是优选的。

[0108] 有机粒子的实例包括这样的粒子,其由聚苯乙烯制成,具有通过在分子中含有两个以上的碳-碳双键的化合物(例如,二乙烯基苯)或聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯建立的交联结构。

[0109] 无机粒子和有机粒子可以经过表面处理。表面处理剂的实例包括表面活性剂,作为分散剂的聚合物,硅烷偶联剂和钛偶联剂。

[0110] 此外,聚酯还可以含有抗静电剂,消泡剂,涂布性改良剂,增稠剂,抗氧化剂,紫外线吸收剂,发泡剂,染料和颜料。此外,聚酯还可以含有有机溶剂。

[0111] - 未拉伸膜形成步骤 -

[0112] 在根据本发明的未拉伸膜形成步骤中,未拉伸膜通过冷却并且凝固已经在挤出步骤中熔融挤出到流延辊(冷却辊)上的聚酯树脂而形成。

[0113] 将以带状喷射的熔融树脂(熔体)在流延辊上冷却并且凝固,因此获得了具有所需厚度的聚酯膜。此时,在拉伸之前的膜厚度优选在 2600  $\mu\text{m}$  至 6000  $\mu\text{m}$  的范围内。当膜厚度在该范围内时,可以将聚酯膜进行随后的拉伸,并且可以获得厚度为 260  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$  的聚酯膜。

[0114] 在凝固后的熔体的厚度优选在 3100  $\mu\text{m}$  至 6000  $\mu\text{m}$  的范围内,更优选在 3300  $\mu\text{m}$  至 5000  $\mu\text{m}$  的范围内,还更优选在 3500  $\mu\text{m}$  至 4500  $\mu\text{m}$  的范围内。当在凝固之后和拉伸之前的膜的厚度为 6000  $\mu\text{m}$  以下时,在熔融挤出中不容易产生皱褶,并且抑制了不均匀性的产生。此外,当在凝固后的厚度为 2600  $\mu\text{m}$  以上时,可以获得令人满意的耐电压特性。

[0115] 当将在挤出步骤中从挤出机挤出的熔融树脂流延到流延辊上时,优选在 140 $^{\circ}\text{C}$  至 230 $^{\circ}\text{C}$  的温度范围内将熔融树脂的平均冷却速率设定为 230 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟至 500 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟的范围。耐候性的提高需要高拉伸比率,而为此原因,出于促进对球晶形成的抑制的观点,平均冷却速率优选在上述范围内。如在此使用的平均冷却速率是在 140 $^{\circ}\text{C}$  至 230 $^{\circ}\text{C}$  之间的温度平均的冷却速率,其对晶体形成产生最大的影响,并且由于抑制了与球晶形成相关的结晶,因此可以进一步提高耐候性。

[0116] 当平均冷却速率为 230 $^{\circ}\text{C}$  / 分钟以上时,抑制了与球晶形成相关的结晶,因此,即使在以高拉伸比率拉伸膜时,膜也不容易破裂,并且获得高度取向的拉伸膜。此外,由于抑制了球晶形成,在很大程度上降低了拉伸不规则性,并且当将聚酯树脂用于以下描述的太阳能电池用途中时不容易产生不均匀性。由此,在很大程度上提高了聚酯膜的耐水解性,并

且可以通过抑制球晶形成而抑制膜的粘附失效。另外,当平均冷却速率为 500℃ / 分钟以下时,防止了熔体的快速凝固,因此可以防止拉伸不均匀性,由破裂引起的粘附失效或在流延辊上的皱褶的形成。

[0117] 平均冷却速率更优选为 280℃ / 分钟至 500℃ / 分钟,还更优选 300℃ / 分钟至 450℃ / 分钟。

[0118] 可以通过下面所示的方法调节并且实现所述平均冷却速率。

[0119] (1) 调节冷却空气的量和冷却空气的温度。

[0120] (2) 赋予熔融树脂(熔体)0.1%至5%(优选0.2%至3%,更优选0.3%至2%)的厚度不均匀性。因而,改善了对冷却辊的粘附,并且提高了冷却效率,因此可以在上述范围内的平均冷却速率制备熔体。其原因被认为如下。熔体在与冷却辊接触时收缩,并且当对熔体赋予如上所述的轻微厚度不均匀性的条件时,熔体在冷却辊上平稳地收缩,并且可以与冷却辊均匀接触,从而提高冷却效率。即,如果不赋予厚度不均匀性,则熔体的滑动可能降低,并且某些部分可能粘附至冷却辊,而其余部分在粘附点之间伸长(由于收缩应力)。因此,据推测,熔体没有与冷却辊进行良好的接触,并且冷却速率降低。

[0121] 当厚度不均匀性为5%以下时,冷却效率不过度增加,并且球晶形成被保持在一定程度。因此,获得了由球晶引起的膜强度增强效果。此外,当厚度不均匀性为0.1%以上时,可以防止由膜中的内聚破坏引起的粘附力的降低。

[0122] 未熔融材料(杂质)在熔融树脂(熔体)中的量优选为0.1块/kg以下。球晶容易由熔体中作为核的未熔融材料形成,但是当未熔融材料(杂质)的量为0.1块/kg以下时,抑制了球晶形成,并且可以进一步抑制拉伸时的拉伸不均匀性的产生。这里,未熔融材料(杂质)是晶体,或通过分解产生的不溶材料,并且这些杂质是指尺寸为1μm至10mm的材料。

[0123] 在熔融树脂(熔体)中,未熔融材料的量更优选在0.005块/kg至0.07块/kg的范围内,还更优选为在0.1块/kg至0.05块/kg的范围内。未熔融材料(杂质)是通过如下测定的:使用相差显微镜和CCD照相机拍摄聚酯膜的放大图像,并且使用图像处理装置将杂质数量计数。

[0124] - 双轴拉伸步骤 -

[0125] 在根据本发明的双轴拉伸步骤中,在纵向和横向上双轴拉伸在未拉伸膜形成步骤中形成的未拉伸膜。

[0126] 具体地,优选将未拉伸的聚酯膜引导到一组被加热到70℃至140℃的温度的辊,以在纵向(垂直方向,即,膜的移动方向)上以3倍至5倍的拉伸比率拉伸聚酯膜,并且使用一组温度为20℃至50℃的辊进行冷却。随后,在使用夹子夹住膜的2个边缘的同时,将膜引入到拉幅机中,并且在被加热到80℃至150℃的温度的气氛中,在垂直于纵向的方向(宽度方向)上以3倍至5倍的拉伸比率拉伸。

[0127] 拉伸比率优选分别在纵向和宽度方向上被设定为3倍至5倍。此外,面积放大倍数(纵向拉伸比率×横向拉伸比率)优选为9倍至15倍。当面积放大倍数为9倍以上时,这样获得的双轴拉伸的层压膜的反射率、隐蔽性和膜强度是令人满意的,并且当面积放大倍数为15倍以下时,可以避免在拉伸中的破坏。

[0128] 进行双轴拉伸的方法可以是以下方法中的任意一种:按序双轴拉伸方法,即,如上

所述分别在纵向和宽度方向上进行拉伸；以及同时双轴拉伸方法，即，同时在纵向和宽度方向上进行拉伸。

[0129] 为了完成这样得到的双轴拉伸膜的晶体取向并且赋予平面性和尺寸稳定性，优选仍然在拉幅机中将双轴拉伸的膜在从原料树脂的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 至低于熔点 ( $T_m$ ) 的温度的温度范围内的温度进行 1 秒至 30 秒的热处理，然后均匀和缓慢地冷却，然后冷却至室温。通常，如果热处理温度 ( $T_s$ ) 低，则膜的热收缩大。因此，为了赋予高的热尺寸稳定性，热处理温度优选是高的。然而，如果热处理温度过高，则取向结晶度降低，结果，这样形成的膜的耐水解性劣化。因此，本发明中的聚酯膜的热处理温度 ( $T_s$ ) 优选是这样的： $40^\circ\text{C} \leq (T_m - T_s) \leq 90^\circ\text{C}$ 。更优选地，热处理温度 ( $T_s$ ) 是这样的： $50^\circ\text{C} \leq (T_m - T_s) \leq 80^\circ\text{C}$ ，还更优选  $55^\circ\text{C} \leq (T_m - T_s) \leq 75^\circ\text{C}$ 。

[0130] 本发明的聚酯膜可以用作构成太阳能电池组件的背板，但是在组件的使用过程中，气氛温度可能升高至约  $100^\circ\text{C}$ 。由于该原因，热处理温度 ( $T_s$ ) 优选为  $160^\circ\text{C}$  至  $T_m - 40^\circ\text{C}$ （条件是  $T_m - 40^\circ\text{C} > 160^\circ\text{C}$ ），更优选热处理温度为  $170^\circ\text{C}$  至  $T_m - 50^\circ\text{C}$ （条件是  $T_m - 50^\circ\text{C} > 170^\circ\text{C}$ ），还更优选  $T_s$  为  $180^\circ\text{C}$  至  $T_m - 55^\circ\text{C}$ （条件是  $T_m - 55^\circ\text{C} > 180^\circ\text{C}$ ）。

[0131] 此外，如果必要，可以在宽度方向或纵向上进行 3% 至 12% 的松弛处理。

[0132] - 热固定步骤 -

[0133] 在根据本发明的热固定步骤中，热固定通过在上述双轴拉伸步骤中双轴拉伸而形成的拉伸膜。

[0134] 热固定可以适当地在  $180^\circ\text{C}$  至  $240^\circ\text{C}$  的温度进行。当热固定时的温度为  $180^\circ\text{C}$  以上时，出于热收缩率绝对值小的观点，这是优选的。相反，当热固定时的温度为  $240^\circ\text{C}$  以下时，出于膜不容易变得不透明并且破裂频率小的观点，这是优选的。

[0135] 在这样的情况下，热固定的持续时间优选为 2 秒至 60 秒，更优选为 3 秒至 40 秒，还更优选为 4 秒至 30 秒。

[0136] 通常，在拉伸后得到的膜的热固定是使用热固定装置进行的，该热固定装置具有多个送气通道管线，其具有垂直于纵向安置的细长热空气供应口。在这样的热固定装置中，进行热空气的循环以提高加热效率。热固定装置内部的空气通过被安装在热固定装置内部的循环器风扇抽吸，并且将抽吸的空气进行温度调节，并且再次通过送气通道的热空气供应口排出。由此，进行由以下过程组成的热空气循环：热空气的供应 → 循环器风扇的抽吸 → 抽吸空气的温度调节 → 热空气的供应。

[0137] 在膜制备过程中的热固定可以适当地通过如下进行：(1) 调节热固定装置的送气通道的温度和空气量，(2) 调节热固定装置的送气通道中的热空气供应口的阻挡条件，和 (3) 阻挡拉伸区与热固定装置之间的区域中的加热。

[0138] 在上述项 (1) 中，优选的是，为了逐步进行加热和冷却，热固定装置通常被分为几个具有不同温度的热固定区，并且调节从各个送气通道吹送的热空气的温度和空气量，使得在所有情况下，在 2 个相邻的热固定区之间的温度差和空气速度差的乘积为  $250^\circ\text{C} \cdot \text{m/s}$  以下。例如，在将热固定装置分为第一热固定区至第三热固定区的情况下，优选调节温度和空气量使得第一区和第二区之间的温度差和空气速度差的乘积以及第二区和第三区之间的温度差和空气速度差的乘积全部为  $250^\circ\text{C} \cdot \text{m/s}$  以下。当调节热空气的温度和空气量时，平稳地实现了热空气的循环。因此，即使通过在高温热固定，也可以获得具有令人满意的平

面性的膜。当相邻的热固定区之间的温度差和空气速度差的乘积为  $250^{\circ}\text{C} \cdot \text{m/s}$  以下（例如，在相邻的热固定区之间的温度差被设定为  $20^{\circ}\text{C}$ ，同时，在相邻的热固定区之间的空气速度差被设定为  $10\text{m/s}$ ）时，平稳地实现了热固定装置中热空气的循环。另外，当相邻的热固定区之间的温度差和空气速度差的乘积为  $250^{\circ}\text{C} \cdot \text{m/s}$  以下时，作为由膜的通过所引起的伴随流从上游的热固定区流向下流的热固定区的空气的温度差降低。因此，出于稳定下游的热固定区的宽度方向上的温度的观点，这是优选的。此外，温度差和空气速度差的乘积优选为  $200^{\circ}\text{C} \cdot \text{m/s}$  以下，更优选  $150^{\circ}\text{C} \cdot \text{m/s}$  以下。

[0139] 可以通过参考 JP-A 号 2009-149065 的第 [0081] 和 [0082] 段的描述找到上述项 (2) 和 (3) 的细节。

[0140] - 松弛步骤 -

[0141] 除如上所述的热固定以外，本发明的用于制备聚酯膜的方法优选还具有松弛步骤，其中将热固定的拉伸膜在纵向和宽度方向上进行松弛处理。当将热固定的拉伸膜进一步在膜的纵向和宽度方向上进行松弛时，可以降低在膜末端边缘区域的热收缩率。

[0142] 例如，在膜的纵向上的松弛处理使得膜具有夹子之间可弯曲的结构。因此，当调节在纵向上的夹子间距时，缩短在移动方向上的夹子间距，并且膜沿着纵向松弛。松弛比率优选为 1% 至 8%，更优选 1.5% 至 7%。

[0143] 在热松弛时的温度（热松弛温度）优选为  $170^{\circ}\text{C}$  至  $240^{\circ}\text{C}$ ，更优选  $180^{\circ}\text{C}$  至  $230^{\circ}\text{C}$ 。

[0144] 作为用于松弛的优选方法，可以如下进行热固定后得到的拉伸膜在纵向上的松弛处理：使用被安装在一对以环状形式连接多个链节的可挠曲地移动的夹子链中的夹子夹住拉伸膜的宽度方向上的两个边缘，使拉伸膜具有在夹子之间可弯曲的结构，沿着导轨移动夹子以引起链节的弯曲角的变位，从而缩短在夹子移动方向上的夹子之间的距离（调节在纵向上的夹子间距）。可以通过参考 JP-A 号 2009-149065 的第 [0085] 段的描述找到这样的方法。具体地，存在这样的接合单元，其用可挠曲地移动的链节在保持膜边缘的夹子和与前述夹子相邻的夹子之间连接，并且随着连接至该接合单元的轴承沿着导轨移动，链节的弯曲角变位。从而，在夹子的移动方向上的间距缩短，因此，可以实现纵向上的松弛。

[0145] 常规地，将已经纵向和横向拉伸的聚酯膜进行高温（ $220^{\circ}\text{C}$  以上）热固定处理，以改善膜的尺寸变化。然而，在这样的高温热固定处理中，进行取向的应变非晶分子的结晶，因此膜白化（clouding）并且长期耐水解性劣化。此外，高温热固定处理易于引起膜的着色。特别是，在太阳能电池用途（例如，背板，即，设置在与太阳光进入侧相反的那侧的背表面保护层）中，通过层压，涂布等制备聚酯膜，但是容易出现的问题，如层压体的卷曲和粘合剂剥离，原因在于在层压和涂布的加工步骤中的聚酯膜的热尺寸变化。

[0146] 根据本发明，当将双轴拉伸后得到的聚酯膜在  $190^{\circ}\text{C}$  至  $220^{\circ}\text{C}$  的较低温度进行热固定处理，然后在纵向和宽度方向上进行松弛处理时，取向的应变非晶分子未被破坏，并且在保持长期耐水解性的同时，可以更有效地提高膜的尺寸稳定性。即，优选在拉幅机中进行热固定处理，然后使聚酯膜在宽度方向上以 1% 至 10% 的松弛比率收缩，并且适宜的是，使聚酯膜以更优选 1% 至 7%，还更优选 2% 至 5% 的松弛比率松弛。

[0147] 此外，优选将在纵向上的松弛比率降低至 1% 至 8%。该松弛比率更优选为 2% 至 8%，还更优选为 2% 至 7%。

[0148] 如本文中使用的术语“松弛比率”是指通过将要松弛的长度除以拉伸之前的尺

寸得到的值。

[0149] 在拉伸膜的纵向上的松弛处理优选通过如下进行：使用被安装在一对以环状形式连接多个链节的可挠曲地移动的夹子链中的夹子夹住拉伸膜的宽度方向上的两个边缘，沿着导轨移动夹子以引起链节的弯曲角的变位，从而缩短在夹子移动方向上的夹子之间的距离。

[0150] 纵向上的松弛处理可以在用于制备聚酯膜的工序（在线工序）中连续地进行，并且可以在不增加任何附加的工序如后续步骤的情况下进行加工。

[0151] 本发明的聚酯膜是通过如上所述的本发明的用于制备聚酯膜的方法制备的膜。

[0152] 本发明的聚酯膜是可通过使用钛化合物作为聚合催化剂得到的膜，并且在膜中以优选 1ppm 至 20ppm，更优选 2ppm 至 10ppm 的范围内的量含有钛元素。

[0153] 钛化合物的细节与上面对于如上所述的用于制备聚酯膜的方法的描述相同。

[0154] 聚酯膜的特性粘度为 0.71 至 1.00，优选 0.72 至 0.95，还更优选 0.73 至 0.90。特性粘度的细节与上述相同。

[0155] 聚酯膜的耐水解性可以基于断裂伸长率的保持时间评价。这决定于在通过强行热处理聚酯膜（热处理）而加速水解时的断裂伸长率的降低。下面将详细描述具体的测量方法。

[0156] 在本发明的聚酯膜中，出于在实用的厚度范围内赋予高耐电压特性的观点，优选将拉伸后的厚度设定为 125  $\mu\text{m}$  至 500  $\mu\text{m}$  的范围。为了赋予近年来作为聚酯膜的耐电压特性需要的 1000V 以上的高耐电压性，拉伸后的厚度优选被设定为 180  $\mu\text{m}$  至 400  $\mu\text{m}$  的范围。此外，可以将耐水解性的降低抑制至低水平。当厚度为 260  $\mu\text{m}$  以上时，可以保持耐电压。相反，超过 500  $\mu\text{m}$  的厚度不实用。

[0157] 其中，在拉伸后的聚酯膜的厚度优选在 150  $\mu\text{m}$  至 380  $\mu\text{m}$  的范围内，更优选在 180  $\mu\text{m}$  至 350  $\mu\text{m}$  的范围内。

[0158] 耐电压是根据 JIS C2151 通过测量破坏（短路）时的电压值而测定的值。

[0159] 本发明的聚酯膜优选具有 65 小时至 150 小时 [h] 的断裂伸长率的保持时间。当断裂伸长率的保持时间为 65 小时以上时，如上所述抑制了水解的发展，并且可以防止剥离和粘附失效。此外，当断裂伸长率的保持时间为 150 小时以下时，抑制了膜中的晶体结构的过度产生，因为膜中的水含量降低，并且可以将弹性模量和伸长应力保持在不发生剥离的程度。

[0160] 其中，断裂伸长率的保持时间优选为 80 小时至 150 小时，更优选 90 小时至 150 小时。

[0161] 根据本发明，如上所述的膜增厚的实施方案是优选的，并且膜增厚导致水含量的增加和耐水解性的下降。如果简单地将厚度增加至 260  $\mu\text{m}$  以上，则尺寸稳定性和耐水解性降低，并且得不到所需的长期耐久性。当断裂伸长率的保持时间在上述范围内时，抑制了由水解引起的聚酯膜的脆化，并且可以抑制在粘附时膜中的内聚破坏引起的粘附性的降低。

[0162] 断裂伸长率的保持时间是相对于湿热处理之前的断裂伸长率，可以将在 120°C 和 100% RH 的湿热处理（热处理）后的断裂伸长率的保持率保持在 50% 以上的范围内的断裂伸长率的半衰期 [hr]。断裂伸长率的保持率由下式确定。

[0163] 断裂伸长率的保持率 [%] = (热处理后的断裂伸长率 / 热处理前的断裂伸长

率) × 100

[0164] 具体地,在以 10 小时的时间间隔进行在 120°C 和 100% RH 持续 10 小时至 300 小时 [hr] 的热处理(热处理)后,测量每一个热处理的样品的断裂伸长率,将这样得到的测量值除以热处理前的断裂伸长率,从而确定对于每个热处理时间的断裂伸长率的保持率。然后,将纵轴上的断裂伸长率的保持率相对于横轴上的热处理时间绘图,将这些数据拟合,并且确定直至断裂伸长率的保持率为 50% 以上之前所需的处理时间 [hr]。

[0165] 断裂伸长率是可以通过如下测定的值:将聚酯膜样品放置在拉伸测试仪上,通过将样品在 25°C 和 60% RH 的环境中以 20mm/ 分钟的速率拉伸,分别在加工方向(MD;纵向)和横向(TD;横向)上测量断裂前的伸长率,并且在宽度方向上以 20cm 间隔的 10 等份的每一个点重复测量 5 次,以获得总共 50 个点,并且计算所得到的值的平均值。另外,当将如上所述在 50 个点得到的断裂伸长率的保持时间的最大值和最小值之间的差(绝对值)除以 50 个点的断裂伸长率的平均值并且以百分比表示时,可以获得在断裂伸长率 [%] 的保持时间的分布。

[0166] 本发明的聚酯膜是在 150°C 热处理 30 分钟之前和之后的纵向和宽度方向上的尺寸变化优选为 0.1% 至 1% 以下,更优选 0.1% 至 0.5% 这样的聚酯膜。

[0167] 此外,从聚酯膜表面突出的高度为 0.5 μm 以上的杂质的量优选为 1 至 100 个 /100cm<sup>2</sup>,更优选 2 至 50 个 /100cm<sup>2</sup>。

[0168] 膜的平均粗糙度 Ra 优选在 20nm 至 200nm 的范围内,更优选 25nm 至 150nm。平均粗糙度 Ra 根据 JIS B0601 各自在膜的宽度方向和纵向上的 20 个位置使用触针式粗糙度测试仪 SE3500K(由 Kosaka Laboratory, Ltd. 制造)测量,并且计算测量值的平均值作为平均粗糙度 Ra。

[0169] 当满足上述尺寸变化、突出高度和平均粗糙度 Ra 中的一个或两个以上时,本发明的聚酯膜长时间地表现出优异的耐水解性,并且可以获得优异的尺寸稳定性,耐划伤性和耐电压性。

[0170] 根据本发明的聚酯膜还可以含有添加剂如光稳定剂和抗氧化剂。

[0171] 本发明的聚酯膜优选地含有光稳定剂。当聚酯膜含有光稳定剂时,可以防止紫外线劣化。光稳定剂的实例包括吸收光线如紫外线并且将光线转化为热能的化合物,以及俘获作为膜的光吸收和分解等的结果产生的自由基并且抑制分解链反应的材料。

[0172] 光稳定剂优选为吸收光线如紫外线并且将光线转化为热能的化合物。当聚酯膜含有这样的光稳定剂时,即使长时间连续辐射紫外线,也可以将提高部分放电电压的效果长时间地保持在高值,或防止了在树脂中由紫外线辐射引起的色调变化,强度劣化等。

[0173] 例如,紫外线吸收剂是这样的:只要不损害聚酯的其它性质,就可以在没有任何特别的限制的情况下优选使用有机紫外线吸收剂、无机紫外线吸收剂以及这些的组合。另一方面,紫外线吸收剂优选为具有优异的耐湿热性并且可以均匀地分散在树脂中的化合物。

[0174] 紫外线吸收剂的实例包括:作为有机紫外线吸收剂,水杨酸系,二苯甲酮系,苯并三唑系和氰基丙烯酸酯系紫外线吸收剂,以及受阻胺系紫外线稳定剂。具体实例包括水杨酸系试剂如水杨酸对叔丁基苯酯,水杨酸对辛基苯酯;二苯甲酮系试剂如 2,4-二羟基二苯甲酮,2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮,2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮,2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮和双(2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯基)甲烷;苯并三唑系试

剂如 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑, 2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H-苯并三唑-2-基)苯酚]; 氰基丙烯酸酯系试剂如 2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸乙酯; 三嗪系试剂如 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧]-苯酚; 受阻胺系试剂如双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯, 琥珀酸二甲酯, 1-(2-羟基乙基)-4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶缩聚物; 和双(辛基苯基)硫化镍; 以及 3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯甲酸 2,4-二叔丁基苯酯。

[0175] 在这些紫外线吸收剂中, 出于对重复的紫外线吸收具有高耐受性的观点, 更优选三嗪系紫外线吸收剂。这些紫外线吸收剂可以单独以紫外线吸收剂的形式加入到膜中, 或可以以具有紫外线吸收剂能力、共聚成有机导电材料或非水溶性树脂的单体的形式引入。

[0176] 基于聚酯膜的总质量, 光稳定剂在聚酯膜中的含量优选为 0.1 质量% 至 10 质量%, 更优选为 0.3 质量% 至 7 质量%, 还更优选为 0.7 质量% 至 4 质量%。从而, 可以抑制由长时间的光降解引起的聚酯分子量的降低, 结果, 可以抑制由膜中的内聚破坏引起的粘附力的下降。

[0177] 此外, 除光稳定剂以外, 本发明的聚酯膜还可以含有例如, 润滑剂(细粒)、紫外线吸收剂、着色剂, 热稳定剂, 成核剂(结晶剂)和阻燃剂作为添加剂。

[0178] <太阳能电池用背板>

[0179] 本发明的太阳能电池用背板通过提供如上所述的本发明的聚酯膜而构成, 并且可以通过将功能层如具有高粘附性的易粘附层、紫外线吸收层和具有光反射性的白色层中的至少一层设置到粘附目标上而构建。当包括上述聚酯膜时, 背板表现出对于长期使用稳定的耐久性。

[0180] 在本发明的太阳能电池用背板中, 例如, 如下所述的功能层可以通过在单轴拉伸之后和/或双轴拉伸之后的聚酯膜上涂布而设置。对于涂布, 可以使用已知的涂布技术, 如辊涂法, 刀刃涂布法, 凹版印刷式涂布法和幕涂法。

[0181] 此外, 表面处理(火焰处理, 电晕处理, 等离子体处理, 紫外线处理等)也可以在这些功能层的涂布之前进行。此外, 通过使用粘合剂粘贴功能层也是优选的。

[0182] - 易粘附层 -

[0183] 当本发明的聚酯膜构成太阳能电池组件时, 聚酯膜优选在面向使用密封剂密封太阳能电池元件的电池侧基板的密封材料的那侧具有易粘附层。

[0184] 当对粘附目标(例如, 用密封材料密封太阳能电池元件的电池侧基板上的密封剂的表面)表现出粘附性的易粘附层包含密封剂(特别是, 乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)时, 可以达到背板和密封材料之间的高度紧密的粘附。具体地, 易粘附层的粘附力优选为 10N/cm 以上, 优选为 20N/cm 以上, 特别是对于被用作密封材料的 EVA(乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)而言。

[0185] 此外, 易粘附层必须使得在太阳能电池组件的使用过程中不发生背板的剥离, 并且由于该原因, 优选易粘附层具有高的耐湿热性。

[0186] (1) 粘合剂

[0187] 根据本发明的易粘附层可以含有至少一种粘合剂。

[0188] 可以使用的粘合剂的实例包括聚酯, 聚氨酯, 丙烯酸类树脂和聚烯烃。它们中, 出于耐久性的观点, 丙烯酸类树脂和聚烯烃是优选的。作为丙烯酸类树脂, 丙烯酸类和硅氧烷

的复合树脂也是优选的。粘合剂的优选实例包括下列化合物。

[0189] 聚烯烃的实例包括 CHEMIPEARL S-120 和 CHEMIPEARL S-75N(商品名,全部由 Mitsui Chemicals, Inc. 生产)。丙烯酸类树脂的实例包括 JURYMER ET-410 和 JURYMER SEK-301(商品名,全部由 Nihon JunyakuCo., Ltd. 生产)。此外,丙烯酸类和硅氧烷的复合树脂的实例包括 CERANATE WSA1060 和 CERANATE WSA1070(商品名,全部由 DIC Corp. 生产)和 H7620, H7630 和 H7650(商品名,全部由 Asahi Kasei Chemicals Corp. 生产)。

[0190] 粘合剂的量优选在  $0.05\text{g}/\text{m}^2$  至  $5\text{g}/\text{m}^2$  的范围内,特别优选在  $0.08\text{g}/\text{m}^2$  至  $3\text{g}/\text{m}^2$  的范围内。当粘合剂的量为  $0.05\text{g}/\text{m}^2$  以上时,获得更令人满意的粘附力,而当粘合剂的量为  $5\text{g}/\text{m}^2$  以下时,获得更令人满意的表面状态。

[0191] (2) 细粒

[0192] 根据本发明的易粘附层可以含有至少一种细粒。易粘附层优选地相对于该层的总质量以 5 质量%以上的量含有细粒。

[0193] 细粒的适当实例包括二氧化硅、碳酸钙、氧化镁、碳酸镁和氧化锡的无机细粒。特别是,其中,出于当暴露于高温高湿气氛下时粘附性的下降小的观点,氧化锡和二氧化硅的细粒是优选的。

[0194] 细粒的粒度优选为约 10nm 至 700nm,更优选约 20nm 至 300nm。当使用具有在上述范围内的粒度的细粒时,可以获得令人满意的高粘附性。对细粒的形状没有特别限制,但是可以使用具有球形、不定形、针状形状等的细粒。

[0195] 基于易粘附层中的粘合剂,细粒在易粘附层中的添加量优选为 5% 至 400 质量%,更优选 50% 至 300 质量%。当细粒的添加量为 5 质量%以上时,在易粘附层暴露于高温高湿气氛下时的粘附性是优异的。当添加量为 400 质量%以下时,易粘附层的表面状态是更令人满意的。

[0196] (3) 交联剂

[0197] 根据本发明的易粘附层可以含有至少一种交联剂。

[0198] 交联剂的实例包括环氧系,异氰酸酯系,蜜胺系,碳二亚胺系,和噁唑啉系交联剂。出于确保随时间暴露于高温高湿气氛中之后的粘附性的观点,这些交联剂中,特别是噁唑啉系交联剂是优选的。

[0199] 噁唑啉系交联剂的具体实例包括:2-乙烯基-2-噁唑啉;2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉;2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉;2-异丙烯基-2-噁唑啉;2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉;2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉;2,2'-双(2-噁唑啉);2,2'-亚甲基-双(2-噁唑啉);2,2'-亚乙基-双(2-噁唑啉);2,2'-三亚甲基-双(2-噁唑啉);2,2'-四亚甲基-双(2-噁唑啉);2,2'-六亚甲基-双(2-噁唑啉);2,2'-八亚甲基-双(2-噁唑啉);2,2'-亚乙基-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉),2,2'-对-亚苯基-双(2-噁唑啉);2,2'-间-亚苯基-双(2-噁唑啉);2,2'-间-亚苯基-双(4,4'-二甲基-2-噁唑啉);双(2-噁唑啉基环己烷)硫醚;和双(2-噁唑啉基降冰片烷)硫醚。

[0200] 另外,可以优选使用这些化合物的(共)聚合物。

[0201] 此外,作为具有噁唑啉基的化合物,还可以使用 EPOCROS K2010E, EPOCROS K2020E, EPOCROS K2030E, EPOCROS WS500, EPOCROS WS700(商品名,全部由 Nippon Shokubai

Co., Ltd. 生产) 等。

[0202] 基于易粘附层中的粘合剂, 交联剂在易粘附层中的优选添加量优选为 5 质量%至 50 质量%, 更优选为 20 质量%至 40 质量%。当交联剂的添加量为 5 质量%以上时, 获得了令人满意的交联效果, 并且反射层的强度下降或粘合失效不容易发生。当交联剂添加量为 50 质量%以下时, 可以保持更长的涂布液的储存期限。

[0203] (4) 添加剂

[0204] 如果必要, 根据本发明的易粘附层还可以含有已知的消光剂如聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯或二氧化硅; 已知的表面活性剂如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂; 等。

[0205] (5) 用于形成易粘附层的方法

[0206] 本发明的用于形成易粘附层的方法的实例包括, 将具有高粘附性的聚合物片材粘贴到聚酯膜上的方法以及基于涂布的方法。出于简便并且能够形成高度均匀的薄膜的观点, 基于涂布的方法是优选的。作为涂布方法, 可以使用例如采用凹版印刷式涂布机或棒涂机的已知方法。用于涂布的涂布液的溶剂可以是水或有机溶剂如甲苯或甲基乙基酮。可以单独地使用一种溶剂或也可以使用两种以上的溶剂的混合物。

[0207] (6) 性能

[0208] 根据本发明的易粘附层的厚度没有任何特别的限制, 但是通常厚度优选为  $0.05\ \mu\text{m}$  至  $8\ \mu\text{m}$ , 更优选在  $0.1\ \mu\text{m}$  至  $5\ \mu\text{m}$  的范围内。当易粘附层厚度为  $0.05\ \mu\text{m}$  以上时, 可以容易地获得所需的高粘附性, 而当厚度为  $8\ \mu\text{m}$  以下时, 可以更令人满意地保持表面状态。

[0209] 此外, 出于当在易粘附层和聚酯膜之间设置着色层 (特别是, 反射层) 时易粘附层不损害着色层的效果的观点, 根据本发明的易粘附层优选是透明的。

[0210] - 紫外线吸收层 -

[0211] 本发明的聚酯膜可以具有含上述紫外线吸收剂的紫外线吸收层。紫外线吸收层可以被设置在聚酯膜上的任意位置。

[0212] 紫外线吸收剂优选在与离聚物树脂, 聚酯树脂, 氨基甲酸酯树脂, 丙烯酸类树脂, 聚乙烯树脂, 聚丙烯树脂, 聚酰胺树脂, 乙酸乙烯酯树脂, 纤维素酯树脂等一起溶解或分散之后使用, 并且优选对波长为  $400\text{nm}$  以下的光具有 20% 以下的透射率。

[0213] - 着色层 -

[0214] 本发明的聚酯膜可以具有着色层。着色层是被设置成与聚酯膜的表面接触, 或者与设置在其间的另一个层接触的层, 且可以使用颜料或粘合剂构成。

[0215] 着色层的第一种功能是通过反射在光电电池未被用于发电的并且达到背板的入射光中的部分光并且将该部分光返回至光电电池来提高太阳能电池组件的发电效率。第二种功能是改善从正面侧观察太阳能电池组件时的外观的装饰性。通常, 当从正面侧观察太阳能电池组件时, 在光电电池周围看到背板。因此, 通过对背板设置着色层, 可以提高装饰性。

[0216] (1) 颜料

[0217] 根据本发明的着色层可以包含至少一种颜料。颜料的包含量优选在  $2.5\text{g}/\text{m}^2$  至  $8.5\text{g}/\text{m}^2$  的范围内。更优选的颜料含量在  $4.5\text{g}/\text{m}^2$  至  $7.5\text{g}/\text{m}^2$  的范围内。当颜料含量为  $2.5\text{g}/$

$\text{m}^2$  以上时,可以容易获得所需的着色,并且可以更进一步地提高光反射率或装饰性。当颜料的含量为  $8.5\text{g}/\text{m}^2$  以下时,可以更令人满意地保持着色层的表面状态。

[0218] 颜料的实例包括:无机颜料如氧化钛,硫酸钡,氧化硅,氧化铝,氧化镁,碳酸钙,高岭土,滑石,群青蓝,普鲁士蓝和炭黑;和有机颜料如酞菁蓝和酞菁绿。这些颜料中,出于构造着色层作为反射入射在其上的太阳光的反射层的观点,白色颜料是优选的。白色颜料的优选实例包括氧化钛,硫酸钡,氧化硅,氧化铝,氧化镁,碳酸钙,高岭土和滑石。

[0219] 颜料的平均粒度优选为  $0.03\mu\text{m}$  至  $0.8\mu\text{m}$ ,更优选为约  $0.15\mu\text{m}$  至  $0.5\mu\text{m}$ 。当平均粒度在上述范围内时,可以降低光反射效率。

[0220] 在构造着色层作为反射已经进入的太阳光的反射层的情况下,在反射层中的颜料的优选添加量根据所用颜料的种类或平均粒度而变化,并且不能简单地加以限定。然而,颜料的添加量优选为  $1.5\text{g}/\text{m}^2$  至  $15\text{g}/\text{m}^2$ ,更优选为约  $3\text{g}/\text{m}^2$  至  $10\text{g}/\text{m}^2$ 。当添加量为  $1.5\text{g}/\text{m}^2$  以上时,可以容易获得所需的反射率,而当添加量为  $15\text{g}/\text{m}^2$  以下时,可以将反射层的强度保持在更高的水平。

[0221] (2) 粘合剂

[0222] 根据本发明的着色层可以包含至少一种粘合剂。当着色层包含粘合剂时,基于颜料,粘合剂的量优选在 15 质量%至 200 质量%的范围内,更优选在 17 质量%至 100 质量%的范围内。当粘合剂的量为 15 质量%以上时,可以更令人满意地保持着色层的强度,而当该量为 200 质量%以下时,反射率或装饰性降低。

[0223] 适用于着色层的粘合剂的实例包括聚酯,聚氨酯,丙烯酸类树脂和聚烯烃。出于耐久性的观点,粘合剂优选是丙烯酸类树脂或聚烯烃。作为丙烯酸类树脂,还优选丙烯酸类和硅氧烷的复合树脂。优选的粘合剂的实例包括下列化合物。

[0224] 聚烯烃的实例包括 CHEMIPEARL S-120 和 CHEMIPEARL S-75N(商品名,全部由 Mitsui Chemicals, Inc. 生产)。丙烯酸类树脂的实例包括 JURYMER ET-410 和 JURYMER SEK-301(商品名,全部由 Nihon JunyakuCo., Ltd. 生产)。此外,丙烯酸类和硅氧烷的复合树脂的实例包括 CERANATE WSA1060 和 CERANATE WSA1070(商品名,全部由 DIC Corp. 生产),以及 H7620, H7630 和 H7650(商品名,全部由 Asahi Kasei ChemicalsCorp. 生产)。

[0225] (3) 添加剂

[0226] 如果必要,除粘合剂和颜料以外,根据本发明的着色层还可以包含交联剂,表面活性剂,填充剂等。

[0227] 交联剂的实例包括环氧系,异氰酸酯系,蜜胺系,碳二亚胺系和噁唑啉系的交联剂。基于着色层中的粘合剂,在着色层中的交联剂的添加量优选为 5 质量%至 50 质量%,更优选为 10 质量%至 40 质量%。当交联剂的添加量为 5 质量%以上时,获得令人满意的交联效果,并且可以将着色层的强度或粘附性保持在水准。当交联剂的添加量为 50 质量%以下时,可以保持更长的涂布液的储存期限。

[0228] 作为表面活性剂,可以使用已知的表面活性剂如阴离子表面活性剂或非离子表面活性剂。表面活性剂的添加量优选为  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$  至  $15\text{mg}/\text{m}^2$ ,更优选为  $0.5\text{mg}/\text{m}^2$  至  $5\text{mg}/\text{m}^2$ 。当表面活性剂的添加量为  $0.1\text{mg}/\text{m}^2$  以上时,可以有效地抑制收缩的发生,而当添加量为  $15\text{mg}/\text{m}^2$  以下时,获得了优异的粘附性。

[0229] 此外,除上述颜料以外,着色层还可以包含填充剂如二氧化硅。基于着色层中的粘

合剂,填充剂的添加量优选为 20 质量%以下,更优选 15 质量%以下。当着色层包含填充剂时,可以提高着色层的强度。此外,当填充剂的添加量为 20 质量%以下时,可以保持颜料的比率,因此可以获得令人满意的光反射性(反射率)或装饰性。

[0230] (4) 用于形成着色层的方法

[0231] 用于形成着色层的方法的实例包括:在聚酯膜上粘合包含颜料的聚合物片材的方法;在聚酯膜成型过程中共挤出着色层的方法;和基于涂布的方法。其中,出于简便并且能够形成高度均匀的薄膜的观点,基于涂布的方法是优选的。作为涂布方法,可以使用例如使用凹版印刷涂布机或棒涂机的已知方法。在涂布中使用的涂布液的溶剂可以是水或可以是有机溶剂如甲苯或甲基乙基酮。但是,出于环境负担的观点,优选使用水作为溶剂。

[0232] 可以单独地使用一种溶剂或也可以使用两种以上的混合物。

[0233] (5) 性能

[0234] 优选着色层包含白色颜料并且构造为白色层(光反射层)。在着色层为反射层的情况下,对 550nm 的光的光反射率优选为 75%以上。当反射率为 75%以上时,可以将通过光电电池并且没有用于发电的那部分太阳光返回至电池,并且获得了大的提高发电效率的效果。

[0235] 白色层(光反射层)的厚度优选为  $1\mu\text{m}$  至  $20\mu\text{m}$ ,更优选为  $1\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ ,还更优选为约  $1.5\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ 。当厚度为  $1\mu\text{m}$  以上时,可以容易地获得所需的装饰性或反射率,而当厚度为  $20\mu\text{m}$  以下时,表面状态可能劣化。

[0236] - 下涂层 -

[0237] 本发明的聚酯膜可以具有下涂层。下涂层可以是这样的:例如,当设置着色层时,可以在着色层和聚酯膜之间安置下涂层。下涂层可以通过使用粘合剂,交联剂,表面活性剂等构成。

[0238] 包含在下涂层中的粘合剂的实例包括:聚酯,聚氨酯,丙烯酸类树脂,聚烯烃等。除粘合剂以外,下涂层还可以包含环氧系,异氰酸酯系,蜜胺系,碳二亚胺系或噁唑啉系交联剂;阴离子或非离子表面活性剂;填充剂如二氧化硅;等。

[0239] 对用于涂布和形成下涂层的方法或该方法中使用的涂布液的溶剂没有特别的限制。

[0240] 作为涂布方法,可以使用例如凹版印刷式涂布机或棒涂机。溶剂可以是水或可以是有机溶剂如甲苯或甲基乙基酮。可以单独地使用一种溶剂或也可以使用两种以上溶剂的混合物。

[0241] 可以进行涂布使得下涂层可以涂覆在双轴拉伸之后得到的聚酯膜上或可以涂覆在单轴拉伸之后得到的聚酯膜上。在这样的情况下,在涂覆下涂层之后,聚酯膜可以在与最初拉伸方向不同的方向上进一步拉伸。此外,可以在拉伸之前将下涂层涂覆在聚酯膜上,然后可以在两个方向上拉伸聚酯膜。

[0242] 下涂层的厚度优选为  $0.05\mu\text{m}$  至  $2\mu\text{m}$ ,更优选在约  $0.1\mu\text{m}$  至  $1.5\mu\text{m}$  的范围内。当层厚度为  $0.05\mu\text{m}$  以上时,可以容易地获得所需的粘附性,而当厚度为  $2\mu\text{m}$  以下时,可以令人满意地保持表面状态。

[0243] - 氟系树脂层和硅系树脂层 -

[0244] 本发明的聚酯膜优选具有氟系树脂层和硅系(Si系)树脂层中的至少一层。当设

置氟系树脂层或 Si 系树脂层时,可以促进聚酯表面污染的防止和耐候性的提高。具体地,优选聚酯膜具有氟树脂系涂层如在 JP-A 号 2007-35694 和 2008-28294 和 WO 2007/063698 中所述的那些。

[0245] 此外,还优选将氟系树脂膜如 TEDLAR(商品名,由 DuPont Company 生产)粘合到聚酯膜上。

[0246] 氟系树脂层和 Si 系树脂层的厚度分别优选在  $1\mu\text{m}$  至  $50\mu\text{m}$  的范围内,更优选在  $1\mu\text{m}$  至  $40\mu\text{m}$  的范围内,还更优选为  $1\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ 。

[0247] - 无机层 -

[0248] 本发明的还具有无机层的聚酯膜也是一个优选的实施方案。当设置无机层时,可以赋予防止水或气体渗透到聚酯中的防潮性或阻气性能的功能。无机层可以被安置在聚酯膜的正面或背面,但是出于防水和防潮的观点,无机层适当地被设置在聚酯膜的与面对电池侧基板的那侧(形成着色层或易粘附层的表面侧)相反的一侧。

[0249] 无机层的水蒸汽渗透量(水分渗透率)优选为  $10^0\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  至  $10^{-6}\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ,更优选为  $10^1\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  至  $10^{-5}\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ ,还更优选为  $10^2\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$  至  $10^{-4}\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$ 。

[0250] 为了形成具有这样的水分渗透率的无机层,如下所述的干法是适合的。

[0251] 通过干法形成具有阻气性能的无机层(以下,也称为“阻气层”)的方法的实例包括:真空沉积方法如电阻加热沉积,电子束沉积,感应加热沉积,和使用等离子体或离子束的辅助方法;溅射方法如反应溅射法,离子束溅射法,和 ECR(电子回旋加速器共振)溅射法;物理气相沉积方法(PVD 方法)如离子电镀法;和使用热、光或等离子体的化学气相沉积方法(CVD 方法)。它们中,其中膜在真空中通过沉积方法形成的真空沉积方法是优选的。

[0252] 这里,当形成阻气层的材料包含作为主要构成组分的无机氧化物,无机氮化物,无机氧氮化物,无机卤化物,无机硫化物等时,可以将组成与要形成的阻气层的组成相同的材料直接蒸发并且沉积在基板上。但是,在进行该方法的情况下,在蒸发过程中组成变化,结果,这样形成的膜可能不表现出均匀的特性。由于该原因,可以使用下列方法:(1) 将组成与要形成的阻挡层的组成相同的材料用作蒸发源,并且蒸发该材料,同时将辅助气体引入到系统中,如在无机氧化物的情况下的氧气,在无机氮化物的情况下的氮气,在无机氧氮化物的情况下的氧气和氮气的混合气体,在无机卤化物的情况下的卤素系气体和在无机硫化物的情况下的硫系气体的方法;(2) 使用一组无机材料作为蒸发源,并且在蒸发该无机材料组的同时,将在无机氧化物的情况下的氧气,在无机氮化物的情况下的氮气,在无机氧氮化物的情况下的氧气和氮气的混合气体,在无机卤化物的情况下的卤素系气体,和在无机硫化物的情况下的硫系气体引入到系统中,并且在使无机材料和被引入的气体相互反应的同时在基板的表面上进行沉积;和(3) 使用无机材料组作为蒸发源,通过将无机材料组蒸发而形成该无机材料组的层,然后将该层保持在无机氧化物的情况下的氧气气氛,无机氮化物的情况下的氮气气氛,无机氧氮化物的情况下的氧气和氮气的混合气体气氛,无机卤化物的情况下的卤素系气体气氛,和无机硫化物的情况下的硫系气体气氛中,从而使无机材料层和引入的气体相互反应。

[0253] 其中,出于更容易由蒸发源蒸发的观点,优选使用方法(2)或(3)。此外,出于更容易控制膜质量的观点,更优选使用方法(2)。当阻挡层为无机氧化物时,出于易于形成层的观点,还优选以下方法:使用无机材料组作为蒸发源,将该材料组蒸发,以形成该无机材料

组的层,然后将该层留置于空气中,以使该无机材料组自然地氧化。

[0254] 此外,还优选粘贴铝箔并且将其用作阻挡层。厚度优选为  $1\mu\text{m}$  至  $30\mu\text{m}$ 。当厚度为  $1\mu\text{m}$  以上时,水难以随时间流逝渗透到聚酯膜中(热),并且不容易发生水解。当厚度为  $30\mu\text{m}$  以下时,阻挡层的厚度没有过度增加,并且在膜上没有由于阻挡层的应力而出现沉积物。

[0255] <太阳能电池组件>

[0256] 本发明的太阳能电池组件通过如下构成:将转换太阳光的光能为电能的太阳能电池元件设置在透明基板(太阳光透过其进入)和上述本发明的聚酯膜(太阳能电池用背板)之间。太阳能电池组件可以通过使用例如树脂(所谓密封材料)如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物密封基板和聚酯膜之间的间隙而构成。

[0257] 太阳能电池组件、光电电池和除背板以外的构件的细节描述于例如,“用于光电发电系统的构成材料(Constituent Materials for Photovoltaic Power Generation System)”(由 Eiichi Sugimoto 编辑, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd. 2008 年出版)。

[0258] 透明基板可以适宜地具有可以透射太阳光的光透射性能,并且可以适当地选自透射光的基材。出于发电效率的观点,具有较高的光透射率的基材是优选的,并且作为这样的基板,可以适当地使用例如,玻璃基板,透明树脂如丙烯酸类树脂的基板,等。

[0259] 可以构建太阳能电池发电组件使得,例如,如图 2 中所示,使用密封材料 2 如乙烯-乙酸乙烯酯共聚物系(EVA 系)树脂密封发电元件(太阳能电池元件)3,所述发电元件 3 连接至引出电力的引线(未图示),且将其置于由玻璃等制成的透明基板 4 和使用本发明的聚酯膜形成的背板 1 之间,从而彼此粘附。

[0260] 作为太阳能电池元件,可使用各种已知的太阳能电池元件,如硅系器件如单晶硅,多晶硅,和非晶硅;和 III-V 族或 II-VI 族化合物半导体系元件如铜-镉-镓-硒,铜-镉-硒,镉-碲,和镓-砷。

[0261] 实施例

[0262] 以下,将通过实施例更具体地描述本发明,但是本发明不意在限于下列实施例,只要保持主旨即可。另外,实施例中的单位“份”是按质量计的。

[0263] (实施例 1 至 29 和比较例 1 至 8)

[0264] -1. 聚酯粒料的制备-

[0265] (1)Ti 催化剂 PET

[0266] 在第一酯化反应槽中,将 4.7 吨的高纯度对苯二甲酸和 1.8 吨的乙二醇混合 90 分钟以形成浆液,并以  $3800\text{kg/h}$  的流量将浆液连续地供给至第一酯化反应槽中。此外,连续地供给 Ti 金属与柠檬酸配位的柠檬酸螯合钛配合物(VERTEC AC-420,商品名,由 Johnson Matthey Plc. 生产)的乙二醇溶液,并且在  $250^\circ\text{C}$  的反应槽内部温度下并在搅拌下以约 4.3 小时的平均存留时间进行反应。此时,将柠檬酸螯合钛配合物连续地加入以使 Ti 元素的加入量为  $9\text{ppm}$ 。此时,这样得到的低聚物的酸值为 600 当量/吨。

[0267] 将该反应产物转移至第二酯化反应槽中,并且在搅拌下,使反应产物在  $250^\circ\text{C}$  的反应槽内部温度以 1.2 小时的平均存留时间进行反应。从而,获得具有 200 当量/吨的酸值的低聚物。将第二酯化反应槽的内部分为三个区,使得在第一区进行上述反应,且在第二区

连续地供给乙酸镁的乙二醇溶液以使 Mg 元素的加入量为 75ppm, 并且随后在第三区连续地供给磷酸三甲酯的乙二醇溶液以使 P 元素的加入量为 65ppm。因此, 获得了酯化反应产物。

[0268] 将如上所述得到的酯化反应产物连续地供给至第一缩聚反应槽, 并且在搅拌下, 在 270°C 的反应温度和  $2.67 \times 10^{-3}$ MPa (20 托) 的反应槽内部压力下以约 1.8 小时的平均存留时间进行缩聚。此外, 将反应产物转移至第二缩聚反应槽, 并且在该反应槽中, 在搅拌下, 在 276°C 的反应槽内部温度和  $6.67 \times 10^{-4}$ MPa (5.0 托) 的反应槽内部压力的条件下, 以约 1.2 小时的存留时间进行反应 (缩聚)。

[0269] 随后, 将反应产物再转移至第三缩聚反应槽, 并且在该反应槽中, 在 278°C 的反应槽内部温度和  $2.0 \times 10^{-4}$ MPa (1.5 托) 的反应槽内部压力的条件下, 以 1.5 小时的存留时间进行反应 (缩聚)。从而获得反应产物 (聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET))。

[0270] 随后, 将这样得到的反应产物在冷水中喷射成线材形, 并且立即将线材切割以制备聚酯树脂粒料 <横截面: 长轴约 2mm 至 5mm, 短轴约 2mm 至 3mm, 长度: 约 47mm>。

[0271] 利用高分辨率型高频电感耦合等离子体-质量分析 (商品名: HR-ICP-MS ;ATTOM, 由 SII Nanotechnology Inc. 制造) 分析这样得到的聚酯树脂, 并且测得: Ti = 9ppm, Mg = 75ppm 并且 P = 60ppm。此外, 这样得到的 PET 具有 0.65 的特性粘度 (IV), 22 当量 / 吨的端羧基浓度 (AV), 257°C 的熔点, 以及 0.3% 的溶液雾度。IV 和 AV 的分析通过下述方法进行。

[0272] (2) Sb 催化剂 PET

[0273] 根据传统方法, 使用一水合乙酸钙和四水合乙酸镁作为酯交换催化剂, 将 100 份的对苯二甲酸二甲酯和 70 份的乙二醇进行酯交换反应。随后, 将磷酸三甲酯加入, 并且酯交换反应基本上终止。此外, 将四丁氧基钛和三氧化二锑加入到其中。之后, 根据传统方法在高温和在高真空下进行缩聚, 从而获得具有特性粘度 (IV) = 0.60 以及 27 当量 / 吨的末端羧基浓度 (AV) 的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)。IV 和 AV 的分析通过下述方法进行。

[0274] 将这样得到的 PET 在冷水中喷射成线材形, 并且立即切割。因此, 制备 PET 粒料 (横截面: 长轴约 2mm 至 5mm, 短轴约 2mm 至 3mm, 长度: 约 47mm)。

[0275] -2. 固态聚合 -

[0276] 将如上所述使用 Ti 系催化剂或 Sb 系催化剂制备的每一种 PET 粒料引入到长度 / 直径的比率为 20 的筒仓中, 并且在 150°C 进行初步结晶。随后, 在氮气氛中进行固态聚合。此时, 如下表 1 中所示, 通过适当地改变固态聚合时的温度和时间, 调节末端 COOH 量 (AV) 和 IV。

[0277] -3. 挤出成型 -

[0278] 使用经过如上所述的固态聚合的 PET 粒料和 PET 回收废料作为 PET 原料树脂, 并且将该 PET 原料树脂干燥至 50ppm 以下的水含量。随后, 将下表 1 所示的添加剂加入到其中, 并且使用混合机将该混合物混合, 然后引入到用氮气流吹扫的双螺杆捏合挤出机的料斗中。作为挤出机, 使用如图 1 中所示的双排气口共旋转啮合型双螺杆挤出机, 该挤出机在具有安装在 2 个位置的排气口的料筒中配备有下述构造的螺杆, 并且配备有能够进行温度控制的加热器 (温度控制装置), 所述加热器在纵向上分为 9 个区域, 并且被安装在料筒周围。使用螺杆长度 (L) 为 6270mm 且螺杆直径为  $\phi 195$ mm 的螺杆。在下表 1 中所示的挤出条件下, 在进行排气抽吸的同时, 以 75rpm 的螺杆旋转速度和 3000kg/hr 的挤出输出量进行

挤出。通过使用齿轮泵将压力控制为下表 1 中所示的压力而进行挤出,并且产物通过过滤器装置(使用具有下表 1 中所示的过滤精度的过滤器)。随后,使用静电施加方法使所得物紧密地附着到冷却辊上。

[0279] 在本发明中使用的齿轮泵包括由相互啮合的方式设置的驱动齿轮和从动齿轮组成的一对齿轮,并且通过驱动该驱动齿轮以引起 2 个齿轮的啮合旋转,将熔融树脂从形成于外壳中的抽吸口抽吸到腔室中。此外,通过形成于相同的外壳上的喷射口喷射恒量的熔融树脂。

[0280] 所用的聚酯粒料具有以下尺寸:3mm 至 5mm 的平均长轴,1.5mm 至 2.5mm 的平均短轴,以及 4.0mm 至 5.0mm 的平均长度。此外,所用的 PET 回收废料是厚度大小为 50 μm 至 600 μm 且体积比重为 0.40 至 0.60 [IV :0.71 至 0.85,末端 COOH 量 :13 当量 / 吨至 20 当量 / 吨] 的聚酯膜的粉碎废料。

[0281] 通过使排气抽吸口接近双螺杆捏合挤出机的螺杆的外壳并且通过在下表 1 中所示的排气抽吸压力下抽空,进行排气抽空。

[0282] 该双螺杆捏合挤出机在料筒的外壁上配备有用于螺杆的各个部分的压力计,并且设计压力计使得在使用旋转螺杆挤出的过程中,压力计通过沿着螺杆凹槽的纵向扫描(scan)而测量凹槽部的内压。因为螺杆在挤出时旋转,因此压力计表观地扫描(测量)螺杆凹槽宽度方向(螺杆螺纹之间的最小距离方向)。压力计还具有温度检测功能,因此压力计能够在壁区域检测树脂的局部热生成温度。

[0283] <挤出条件及其调节>

[0284] (a) 双螺杆的捏合盘单元和排气口的安装位置

[0285] 如图 1 中所示,设置 2 个捏合盘单元,并且在捏合盘单元 24A 和 24B 的每一个的下游侧设置真空排气口 16A 和 16B。24A 的长度和 24B 的长度的比率为 2 : 1,并且在下表 1 中显示了 24A 和 24B 的长度之和(捏合盘单元长度),其是以相对于总螺杆长度的百分比表示的。此外,第一捏合盘单元 24A 和第二捏合盘单元 24B 的安装位置显示在下表 1 中。每一个安装位置表示作为起点的螺杆上游端和每一个捏合盘单元的安装点之间的距离,并且该距离以相对于总螺杆长度的百分比表示。

[0286] (b) 螺杆温度模式

[0287] 将双螺杆挤出进料口的温度设定为 70℃;将在第一捏合盘单元 24A 的上游侧的螺杆的温度设定为 285℃;将第一和第二捏合盘单元的温度设定为 275℃;并且将从第二捏合盘单元的背面至螺杆出口的区域上的温度设定为 200℃。

[0288] (c) 在双螺杆挤出机中的最大剪切速率

[0289] 通过改变双螺杆挤出机的螺杆的转速和螺杆的螺纹间隙调节下表 1 中所示的最大剪切速率。另外,最大剪切速率( $\gamma$ )由下式(1)确定。

$$[0290] \quad \gamma = \pi \cdot D \cdot N / 60h \quad \text{式(1)}$$

[0291]  $\gamma$ :最大剪切速率 [ $s^{-1}$ ]

[0292] D:螺杆直径 [mm]

[0293] N:螺杆旋转速度 [rpm]

[0294] h:螺纹间隙 [mm]

[0295] (d) 从模头挤出熔体

[0296] 调节挤出机的挤出输出量和模头的狭缝高度。通过安装在流延鼓的出口的自动厚度计测量挤出的未拉伸膜的厚度。通过调节冷却流延鼓的温度以及从安装成面对冷却流延鼓的辅助冷却装置吹送的冷空气的温度和空气量,将挤出的熔体的冷却速率调节为下表 1 中所示的冷却速率。

[0297] 冷却速率是挤出的熔体膜状材料在 140℃至 230℃的区域内的冷却速率。

[0298] -4. 拉伸 -

[0299] 未拉伸膜通过采用上述方法挤出到冷却辊上而凝固,并且通过下述方法依次进行双轴拉伸。因此,获得了具有如下表 1 中所示的厚度的膜。

[0300] < 拉伸方法 >

[0301] (a) 纵向拉伸

[0302] 通过使未拉伸膜通过具有不同圆周速度的 2 个夹持辊之间而在纵向(输送方向)上拉伸该膜。在 95℃的预热温度,95℃的拉伸温度,3.6 倍的拉伸比率和 3000%/秒的拉伸速度下进行拉伸。

[0303] (b) 横向拉伸

[0304] 使用拉幅机将纵向拉伸膜在下列条件下进行横向拉伸。

[0305] < 条件 >

[0306] ● 预热温度 :110℃

[0307] ● 拉伸温度 :130℃

[0308] ● 拉伸比率 :4.0 倍

[0309] ● 拉伸速度 :150%/秒

[0310] -5. 热固定和热松弛 -

[0311] 随后,将完成纵向拉伸和横向拉伸的拉伸膜在下列条件下进行热固定。此外,在热固定之后,降低拉幅机宽度,并且在下列条件下进行热松弛。

[0312] < 热固定条件 >

[0313] ● 热固定温度 :215℃

[0314] ● 热固定时间 :5 秒

[0315] < 热松弛条件 >

[0316] (1) 在下列条件下进行宽度方向上的热松弛。

[0317] ● 热松弛温度 :210℃

[0318] ● 热松弛比率 :下表 1 中所示。

[0319] (2) 在下列条件下进行纵向上的热松弛。

[0320] 如下进行拉伸膜在纵向上的松弛处理:使用被安装在一对以环状形式连接多个链节的可挠曲地移动的夹子链中的夹子夹住拉伸膜的宽度方向上的两个边缘,使拉伸膜具有在夹子之间可弯曲的结构,沿着导轨移动夹子以引起链节的弯曲角的变位,从而缩短在夹子移动方向上的夹子之间的距离。

[0321] ● 热松弛温度 :210℃

[0322] ● 热松弛比率 :下表 1 中所示。

[0323] -6. 卷取 (Rolling)-

[0324] 在热固定和热松弛之后,将两边缘各自剪去 10cm。之后,沿着两边缘以 10mm 的宽

度将拉伸膜进行挤压加工（滚花），随后在 80kg/m 的张力下卷取。宽度为 4.8m，并且卷材长度为 2000m。使用在卷取之前安装的自动厚度计测量所形成的膜的厚度不均匀性。厚度不均匀性显示在下表 2 中。

[0325] -7. PET 粒料和膜的测量和评价 -

[0326] 通过测量厚度、厚度不均匀性、IV、热收缩率、杂质、末端 COOH 量 (AV)、断裂伸长率的保持率、表面粗糙度 Ra、输送表面状态和耐电压性，评价如上所述制备的每一个样品膜 (PET 膜)。测量结果显示在下表 2 中。

[0327] (IV 值)

[0328] IV 由在 30℃ 下在 1,1,2,2-四氯乙烷 / 苯酚 (= 2/3 [质量比率]) 的混合溶剂中的溶液粘度确定。

[0329] (末端 COOH 量 (AV))

[0330] 将用作原料树脂的 PET 粒料完全溶解在苯醇 / 氯仿 (= 2/3 ; 体积比率) 的混合溶液中，并且使用酚红作为指示剂以标准溶液 (0.025 N KOH- 甲醇混合溶液) 滴定该溶液。由滴定量计算末端羧酸基团的量 (当量 / 吨)。

[0331] (厚度不均匀性)

[0332] 沿着整个宽度以 35mm 的宽度对每一个样品膜进行取样 (TD 样品)。以 35mm 的宽度和 2m 的长度对宽度上的中心部分进行取样 (MD 样品)。使用连续膜厚度测试仪 (膜厚度测试仪 KG601A, ANRITSU (商品名, 由 Anritsu Co., Ltd. 制造) 测量 TD 样品和 MD 样品, 并且将 (最大值 - 平均值) 和 (平均值 - 最小值) 的平均值表示为厚度不均匀性变量。这里, 由下式确定表 2 中所示的厚度不均匀性。

[0333] 厚度不均匀性 [%] = 厚度不均匀性变量 / 平均厚度 × 100%

[0334] (热收缩率)

[0335] 对于每一个样品膜的加工方向 (MD ; 纵向) 和横向 (TD ; 侧向), 将卷材上样品膜在 MD 和 TD 方向上切割, 并且在 25℃ 和 60% 的相对湿度润湿 12 小时以上。随后, 使用长度为 20cm 的销规测量长度 (分别被称为 MD(F) 和 TD(F))。将该膜在 150℃ 干燥烘箱中以无张力状态留置 30 分钟 (热处理)。在从烘箱中取出膜之后, 将膜在 25℃ 和 60% 的相对湿度润湿 12 小时以上, 然后, 使用长度为 20cm 的销规测量长度 (分别被称为 MD(t) 和 Td(t))。通过下式确定在 MD 和 TD 方向上由湿热引起的尺寸变化 ( $\delta MD(w)$ ,  $\delta TD(w)$ ), 并且将该值表示为热收缩率。

[0336]  $\delta TD(w) (\%) = 100 \times |TD(F) - TD(t)| / TD(F)$

[0337]  $\delta MD(w) (\%) = 100 \times |MD(F) - MD(t)| / MD(F)$

[0338] (杂质)

[0339] 对于在固态聚合之后得到的样品膜, 使用 CCD 照相机或基底表面状态投影仪 (通过使用反射光和透射光改变角度来检查) 检测膜中的杂质, 然后拍摄放大的图像。使用图像处理装置观察是否存在任何杂质, 并且确定存在于 100cm<sup>2</sup> 的面积中的、具有距膜表面 0.5 μm 以上的突出高度的杂质的数量。

[0340] (断裂伸长率保持时间 = 耐水解性 =)

[0341] 将每一个样品膜在 120℃ 和 100% RH 以 10 小时的时间间隔进行时间为 10 小时至 300 小时 [hr] 的热处理, 然后测量在热处理之后的每一个样品的断裂伸长率和在热处理

之前的每一个样品的断裂伸长率。基于这样获得的测量值,将热处理之后的断裂伸长率除以热处理之前的断裂伸长率,且通过下式确定对于每一个热处理时间的断裂伸长率的保持率。将横轴上的断裂伸长率的保持率相对于纵轴上的热处理时间绘图,将这些数据拟合,并且确定直至断裂伸长率的保持率为 50%之前所需的热处理时间 (hr ;断裂伸长率的保持率的半衰期)。

[0342] 断裂伸长率 (%) 通过如下测定 :从聚酯膜切割尺寸为 1cm×20cm 的样品试样,并且以 5cm 的卡盘间距和 20% / 分钟的速率牵拉该样品试样。

[0343] 断裂伸长率的保持率的半衰期是这样的 :随着时间越长,聚酯膜的耐水解性越优良。将断裂伸长率的保持率保持在 50% 以上对于耐水解性是实用上可接受的范围。

[0344] 断裂伸长率的保持率 [% ] = ( 热处理之后的断裂伸长率 ) / ( 热处理之前的断裂伸长率 ) × 100

[0345] ( 表面粗糙度 Ra )

[0346] 平均粗糙度根据 JIS B0601 各自在膜的宽度方向和纵向上的 20 位置使用触针式粗糙度测试仪 SE3500K ( 商品名,由 Kosaka Laboratory, Ltd. 制造 ) 测量,并且使用测量值的平均值。

[0347] ( 输送表面状态 )

[0348] 在从开卷机将每一个卷绕的样品膜进行开卷的同时,使样品膜以 50m/ 分钟的输送速率通过 180℃ 的热处理区,并且以 300m 的长度卷绕。视觉检查卷材形状和膜的表面 ( 两个表面 ), 并且由此根据以下评价标准评价输送表面状态。

[0349] < 评价标准 >

[0350] a : 没有观察到皱褶、划痕、表面不均匀性、黑色区域和卷材间隙。

[0351] b : 观察到小程度的皱褶、划痕、表面不均匀性、黑色区域和卷材间隙,并且确认在实用上处于可接收的水平。

[0352] c : 在多个位置出现皱褶、划痕、表面不均匀性、黑色区域和卷材间隙,并且通过视觉检查清楚地观察到,因此这种出现被确认在实用上处于不可接收的水平。

[0353] ( 耐电压特性 )

[0354] 将每一个样品膜在 120℃ 和 100% RH 进行 120 小时热处理,并且使用热处理后得到的样品膜,根据在 JIS C2151 中所述的 DC 测试中的平板电极法,使用 ITS-6003 ( 商品名,由 Tokyo Seiden Co., Ltd. 制造 ) 以 0.1kV/ 秒的电压增加速率测量击穿电压 ( 介电击穿电压 )。测量以 n = 50 进行,并且将平均值表示为热处理后的耐电压值。将所测得的耐电压值除以膜厚度,并且按每毫米膜厚度计的耐电压值显示在表 2 中。测量在 25℃ 的室温进行。

[0355] < 背板的制备 >

[0356] 在如上所述得到的每个样品膜的一个表面上,通过涂布依次提供如下所述的 (i) 反射层和 (ii) 易粘附层。

[0357] (i) 反射层 ( 着色层 )

[0358] 首先,混合下列组成的各种组分,并且使用 Dyno-Mill 型分散机将混合物进行分散处理 1 小时。因此,制备颜料分散体。

[0359] < 颜料分散体的配方 >

- [0360] ● 二氧化钛 39.9 份
- [0361] (TIPAQUE R-780-2, 商品名, 由 Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd. 生产; 固含量 100%)
- [0362] ● 聚乙烯醇 8.0 份
- [0363] (PVA-105, 商品名, 由 Kurary Co., Ltd. 生产; 固含量 10%)
- [0364] ● 表面活性剂 0.5 份
- [0365] (DEMOL EP, 商品名, 由 Kao Corp. 生产; 固含量: 25%)
- [0366] ● 蒸馏水 51.6 份
- [0367] 随后, 使用这样得到的颜料分散体, 并且混合下列组成的各种组分, 从而制备用于形成反射层的涂布液。
- [0368] < 用于形成反射层的涂布液的配方 >
- [0369] ● 上面所示的颜料分散体 80 份
- [0370] ● 聚丙烯酸类树脂的水性分散液 19.2 份
- [0371] ( 粘合剂: JURYMER ET410, 商品名, 由 Nihon Junyaku Co., Ltd. 生产; 固含量: 30 质量%)
- [0372] ● 聚氧化烯烷基醚 3.0 份
- [0373] (NAROACTY CL95, 商品名, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 生产, 固含量: 1 质量%)
- [0374] ● 噁唑啉化合物 ( 交联剂) 2.0 份
- [0375] (EPOCROS WS-700, 商品名, 由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 生产; 固含量: 25 质量%)
- [0376] ● 蒸馏水 7.8 份
- [0377] 使用棒涂机将如上所述获得的反射层形成用涂布液涂覆在样品膜上, 并且在 180°C 干燥 1 分钟。因此, 形成二氧化钛涂覆量为 6.5g/m<sup>2</sup> 的反射层 ( 白色层)。
- [0378] (ii) 易粘附层
- [0379] 混合下列组成的各种组分, 并且制备用于易粘附层的涂布液。将该涂布液涂覆在反射层上使得粘合剂涂覆量为 0.09g/m<sup>2</sup>。之后, 将涂布液在 180°C 干燥 1 分钟, 因此形成了易粘附层。
- [0380] < 用于易粘附层的涂布液的组成 >
- [0381] ● 聚烯炔树脂水性分散液 5.2 份
- [0382] ( 粘合剂: CHEMIPEARL S75N, 商品名, 由 Mitsui Chemicals, Inc. 生产; 固含量: 24 质量%)
- [0383] ● 聚氧化烯烷基醚 7.8 份
- [0384] (NAROACTY CL95, 商品名, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 生产; 固含量: 1 质量%)
- [0385] ● 噁唑啉化合物 0.8 份
- [0386] (EPOCROS WS-700, 商品名, 由 Nippon Shokubai Co., Ltd. 生产; 固含量: 25 质量%)
- [0387] ● 二氧化硅细粒水性分散体 2.9 份

- [0388] (AEROSIL OX-50, 商品名, 由 Nippon Aerosil Co., Ltd. 生产; 固含量: 10 质量%)
- [0389] ● 蒸馏水 83.3 份
- [0390] 随后, 在与形成反射层和易粘附层的那侧相反的样品膜表面上, 通过从样品膜侧依次涂布提供如下所述的 (iii) 下涂层, (iv) 阻挡层和 (v) 防污层。
- [0391] (iii) 下涂层
- [0392] 混合下列组成的各种组分, 并且由此制备了用于下涂层的涂布液。将该涂布液涂覆在样品膜上, 并且在 180°C 干燥 1 分钟。因此, 形成了下涂层 (干燥涂布量: 约 0.1g/m<sup>2</sup>)。
- [0393] < 用于下涂层的涂布液的组成 >
- [0394] ● 聚酯树脂 1.7 份
- [0395] (VYLONAL MD-1200, 商品名, 由 Toyobo Co., Ltd. 生产; 固含量: 17 质量%)
- [0396] ● 聚酯树脂 3.8 份
- [0397] (PESRESIN A-520, 商品名, 由 Takamatsu Oil & Fat Co., Ltd. 生产; 固含量: 30 质量%)
- [0398] ● 聚氧化烯烷基醚 1.5 份
- [0399] (NAROACTY CL95, 商品名, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 生产; 固含量: 1 质量%)
- [0400] ● 碳二亚胺化合物 1.3 份
- [0401] (CARBODILITE V-02-L2, 商品名, 由 Nisshinbo Chemical Inc. 生产; 固含量: 10 质量%)
- [0402] ● 蒸馏水 91.7 份
- [0403] (iv) 阻挡层
- [0404] 随后, 在这样形成的下涂层的表面上, 在下列气相沉积条件下形成厚度为 800 Å 的氧化硅的气相沉积膜作为阻挡层。
- [0405] < 气相沉积条件 >
- [0406] ● 反应气体混合比率 (单位: s1m): 六甲基二硅氧烷 / 氧气 / 氩 = 1/10/10
- [0407] ● 真空室中的真空度: 5.0 × 10<sup>-6</sup> mbar
- [0408] ● 气相沉积室中的真空度: 6.0 × 10<sup>-2</sup> mbar
- [0409] ● 供应至冷却和电极鼓的电功率: 20kW
- [0410] ● 膜的输送速度: 80m/ 分钟
- [0411] (v) 防污层
- [0412] 如下所示, 制备用于形成第一和第二防污层的涂布液, 并且将用于第一防污层的涂布液和用于第二防污层的涂布液依次涂覆在阻挡层上。因此, 提供了具有双层结构的防污层。
- [0413] [ 第一防污层 ]
- [0414] - 用于第一防污层的涂布液的制备 -
- [0415] 混合下列组成的组分, 并且制备用于第一防污层的涂布液。
- [0416] < 涂布液的组成 >
- [0417] ● CERANATE WSA1070 (商品名, 由 DIC Corp. 生产) 45.9 份
- [0418] ● 噁唑啉化合物 (交联剂) 7.7 份

[0419] (EPOCROS WS-700, 商品名, 由 Nippon Shokubai Co., Ltd 生产; 固含量: 25 质量%)

[0420] ● 聚氧化烯烷基醚 2.0 份

[0421] (NAROACTY CL95, 商品名, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 生产; 固含量: 1 质量%)

[0422] ● 在反射层中使用的颜料分散体 33.0 份

[0423] ● 蒸馏水 11.4 份

[0424] - 第一防污层的形成 -

[0425] 将这样获得的涂布液涂覆在阻挡层上使得粘合剂涂覆量为  $3.0\text{g}/\text{m}^2$ , 并且在  $180^\circ\text{C}$  干燥 1 分钟。这样, 形成了第一防污层。

[0426] [ 第二阻挡层 ]

[0427] - 用于第二防污层的涂布液的制备 -

[0428] 混合下列组成的组分, 这样制备了用于第二防污层的涂布液。

[0429] < 涂布液的组成 >

[0430] ● 氟系粘合剂: OBBLIGATO 45.9 份

[0431] ( 商品名, 由 AGC Coat-Tech Co., Ltd. 生产 )

[0432] ● 噁唑啉化合物 7.7 份

[0433] (EPOCROS WS-700, 商品名, 由 Nippon Shokubai Co., Ltd 生产; 固含量: 25 质量%; 交联剂)

[0434] ● 聚氧化烯烷基醚 2.0 份

[0435] (NAROACTY CL95, 商品名, 由 Sanyo Chemical Industries, Ltd. 生产; 固含量: 1 质量%)

[0436] ● 在反射层中使用的颜料分散体 33.0 份

[0437] ● 蒸馏水 11.4 份

[0438] - 第二防污层的形成 -

[0439] 将这样获得的用于第二防污层的涂布液涂覆在形成于阻挡层上的第一防污层上, 使得粘合剂涂覆量为  $2.0\text{g}/\text{m}^2$ , 并且在  $180^\circ\text{C}$  干燥 1 分钟。这样形成了第二防污层。

[0440] 这样, 制备了背板, 该背板具有在聚酯膜的一个表面上的反射层和易粘附层并且具有在另一个表面上的下涂层、阻挡层和防污层。

[0441] < 太阳能电池组件的制备 >

[0442] 使用如上所述制备的每一个背板, 并且粘贴到透明填充剂 (EVA ( 乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物; 密封剂 )) 上以获得图 2 (JP-A 号 2009-158952 的图 1) 中所示的结构。这样制备了  $30\text{cm}$  方形的太阳能电池组件。此时, 粘贴背板使得背板的易粘附层与埋置太阳能电池元件的透明填充剂接触。

[0443]

[表 1]

	树脂				聚酯树脂								松弛条件		
	原料树脂		AV [摩尔 /吨]	添加剂	双螺杆挤出条件						用于 喷射 冷却 速率 C/ 分钟	在 MD 上 的松弛 比率 %	在 TD 上 的松弛 比率 %		
	催化剂 种类	IV			最大 剪切 速率 sec <sup>-1</sup>	第一捏 合盘 % (*1)	第二捏 合盘 % (*1)	捏合度(于 螺杆 总长度; %)	排气抽 吸压力 托	齿轮泵 压力 Mpa				过滤器 直径 μm	
实施例 1					500										
实施例 2					1500										
实施例 3					10										
实施例 4					2000										
比较例 1					2200										
比较例 2					5										
实施例 5															
实施例 6															
实施例 7															
比较例 3															
比较例 4															
实施例 8															
实施例 9															
比较例 5															
比较例 6															

[0444]

	树脂				聚酯树脂								松弛条件	
	原料树脂		添加剂	最大剪切速率 sec <sup>-1</sup>	第一盘捏合率 % (*1)	第二盘捏合率 % (*1)	捏合盘长度相对于螺杆总长度; %	排气抽吸压力托	齿轮泵压力 Mpa	过滤器直径 μm	用于喷射熔体的冷却速率 °C/分钟	在 MD 上的松弛比率 %	在 TD 上的松弛比率 %	
	催化剂种类	IV												AV [摩尔/吨]
实施例10				400			10							
实施例11				1000			25							
实施例12		15		50			1							
实施例13		0.78	B	1800	20	55	30	1	15	20	340	3	6	
比较例 7				2100			35							
比较例 8				2100			35							
实施例14								2						
实施例15								10	20	10	300	3	6	
实施例16		0.88	D	1000	25	55	20	20						
实施例17								无						
实施例18										5				
实施例19										30				
实施例20		0.8	C	800	25	55	5	1	10	20	280	3	6	
实施例21										40				
实施例22										无				
实施例23									1					
实施例24		0.8	C	700	25	55	5	2	5	20	250	2	6	
实施例25									30					
实施例26									无			5	8	
实施例27												3	6	
实施例28		0.85	无	1200	25	55	20	0.5	10	20	230	1	3	
实施例29												0	0	

[0445]

[表 2]

聚酯膜										
评价										
厚度 μm	厚度 不均匀性 %	IV	在 MD 上的 热收缩率 %	在 TD 上的 热收缩率 %	杂质/ 个/ 100cm <sup>2</sup>	断裂的 伸长率的 半保持 时间 小时	表面 粗糙度 Ra nm	输送 表面 状态	在热处理后的 耐压特性 V/μm	
实施例 1	0.1	0.72	0.3	0.4	20	93	100	a	135	
实施例 2	0.2	0.69	0.3	0.5	15	95	150	a	125	
实施例 3	2	0.73	0.6	0.7	90	90	180	b	109	
实施例 4	4	0.65	0.8	1	100	80	200	b	90	
比较例 1	6	0.6	1.3	1.7	165	50	280	c	35	
比较例 2	5	0.7	1	1.2	800	62	600	c	40	
实施例 5	0.5	0.7	0.2	0.4	25	85	80	a	123	
实施例 6	0.6	0.78	0.5	0.7	50	80	135	a	117	
实施例 7	2	0.95	0.7	1	100	70	169	b	98	
比较例 3	5	0.63	1.9	3.2	250	60	300	c	45	
比较例 4	7	0.65	0.04	3	600	50	450	c	50	
实施例 8	1	0.77	0.7	0.9	23	105	50	a	130	
实施例 9	0.5	0.95	0.9	1	100	125	115	a	125	
比较例 5	6	0.6	0.3	0.6	90	55	170	c	48	
比较例 6	由于高粘度，喷射失败，在伸长过程中的断裂，不可能评价									

[0446]

聚酯膜									
评价									
厚度 μm	厚度 不均匀性 %	IV	在MD上的 热收缩率 %	在TD 上的热 收缩率 %	杂质/ 个/ 100cm <sup>2</sup>	断裂伸 长率的 半保持 时间 小时	表面粗 糙度 Ra nm	输送表 面状态	在热处理后 的耐压特性 V/μm
实施例10	0.2	0.78	0.5	0.6	10	105	50	a	140
实施例11	0.3	0.75	0.4	0.5	60	95	115	a	120
实施例12	3	0.79	0.7	0.8	95	100	186	b	115
实施例13	5	0.7	0.9	1	100	75	170	b	110
比较例7	7	0.6	1	1.5	320	55	370	c	47
比较例8	10	0.5	1.2	1.8	530	35	475	c	28
实施例14	0.7	0.86	0.6	0.9	9	120	90	a	165
实施例15	0.6	0.85	0.5	0.8	16	115	120	a	155
实施例16	2.7	0.82	0.5	0.7	35	110	150	b	130
实施例17	3.1	0.78	0.9	1	48	95	180	b	115
实施例18	1	0.77	0.3	0.4	5	95	60	a	160
实施例19	2.4	0.78	0.4	0.5	60	95	205	a	155
实施例20	3	0.79	0.5	0.8	85	90	250	a	153
实施例21	3.1	0.79	0.7	0.9	100	90	380	b	129
实施例22	3	0.74	0.2	0.4	50	85	90	b	155
实施例23	1.1	0.77	0.1	0.3	20	90	50	a	150
实施例24	0.5	0.73	0.05	0.2	80	90	60	a	145
实施例25	5	0.72	0.08	0.3	100	70	130	b	130
实施例26	0.3	0.8	0.03	0.06	22	105	60	a	150
实施例27	0.5	0.8	0.08	0.12	23	100	75	a	145
实施例28	1.4	0.8	0.15	0.28	25	100	90	a	140
实施例29	2.3	0.79	0.85	1	25	100	110	b	132

[0447] \*1:基于作为起点的上游端确定的位置

[0448] 添加剂种类(“质量%”是指相对于原料树脂的比率):

[0449] A:二氧化硅无机细粒 0.1 质量%

[0450] B:UV 吸收剂 1.8 质量% + 二氧化硅细粒 0.1 质量% (UV 吸收剂:

[0451] 2-[3-(3,3,5-三甲基己氧基)苯甲酰基]-4,6-双-(2-羟基苯基)-1,3,5-三嗪)

[0452] C:TiO<sub>2</sub> 细粒 5 质量%

[0453] D:回收的碎片废料 5 质量% + 二氧化硅细粒 0.2 质量%

[0454] 如表 1 和 2 中所示,在实施例中,达到断裂伸长率的半保持时间所需的时间越长,

表现出越高的耐水解性,并且耐电压性显示出令人满意的值。由此,本发明的聚酯膜可以长时间表现出高耐久性的性能,例如,即使在高温高湿环境如户外,或在其中将聚酯膜长时间留置于光暴露下的应用中也是如此。

[0455] 另一方面,在比较例中,断裂伸长率容易大大降低,在耐水解性方面显著劣化,并且不能保持令人满意的耐电压性。

[0456] 本发明的聚酯膜适用于例如,构成太阳能电池组件的背表面片材(被设置在太阳能电池元件中太阳光入射侧的相反侧的片材;所谓的背板)的应用。

[0457] 本发明包括下列示例性实施方案。

[0458] <1>一种用于制备聚酯膜的方法,所述方法包括:使用双螺杆挤出机,在所述双螺杆挤出机内部产生的  $10\text{sec}^{-1}$  至  $2000\text{sec}^{-1}$  的最大剪切速率( $\dot{\gamma}$ )下,将聚酯原料树脂进行熔融挤出,所述聚酯原料树脂包含作为聚合催化剂的钛化合物并且具有 0.71 至 1.00 的特性粘度,所述双螺杆挤出机包括料筒,2 个螺杆和捏合盘单元,所述螺杆设置在所述料筒内部,所述捏合盘单元设置在相对于所述螺杆在树脂挤出方向上作为起点的上游端从螺杆长度的 10% 位置延伸至 65% 位置的区域的至少一部分中;通过将熔融挤出的聚酯树脂在流延辊上冷却并且凝固而形成未拉伸膜;将所述未拉伸膜在纵向和横向上进行双轴拉伸;和热固定通过双轴拉伸形成的拉伸膜。

[0459] <2>根据<1>所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述熔融挤出包括:使用具有在所述螺杆的纵向上为 1% 至 30% 的长度的捏合盘单元。

[0460] <3>根据<1>或<2>所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述熔融挤出还包括:通过设置在所述双螺杆挤出机的所述料筒上的排气口进行抽吸。

[0461] <4>根据<1>至<3>中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述双螺杆挤出机在树脂挤出方向上的所述料筒的下游包括:用于挤出控制的齿轮泵,所述齿轮泵控制所述树脂的挤出输出量;和用于杂质移除的过滤器,所述过滤器从所述树脂中移除杂质。

[0462] <5>根据<1>至<4>中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法,其中形成所述未拉伸膜包括:在从所述双螺杆挤出机熔融挤出的聚酯树脂的温度为  $140^{\circ}\text{C}$  至  $230^{\circ}\text{C}$  的区域内,以在  $230^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  至  $500^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$  的范围内的平均冷却速率进行冷却和凝固。

[0463] <6>根据<1>至<5>中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法,所述方法还包括:在所述热固定之后,将热固定的拉伸膜在所述膜的纵向和横向上进行松弛处理。

[0464] <7>根据<6>所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述松弛处理在所述拉伸膜的纵向上通过以下方式进行:使用被安装在—对以环状形式连接多个链节的可挠曲地移动的夹子链中的夹子夹住所述拉伸膜的宽度方向上的两个边缘,使所述拉伸膜具有在夹子之间可弯曲的结构,沿着导轨移动夹子以引起所述链节的弯曲角的变位,从而缩短在夹子移动方向上的夹子之间的距离。

[0465] <8>根据<1>至<7>中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法,其中在所述聚酯原料树脂中的末端羧酸基的量为 8 当量/吨至 25 当量/吨。

[0466] <9>根据<1>至<8>中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述聚酯原料树脂以相对于所述聚酯原料树脂的总质量为 0 质量%至 15 质量%的量包含聚酯树脂的回收废料。

[0467] <10>根据<1>至<9>中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法,其中所述钛化合物

为有机螯合钛配合物。

[0468] <11> 一种通过根据 <1> 至 <10> 中任一项所述的用于制备聚酯膜的方法制备的聚酯膜。

[0469] <12> 根据 <11> 所述的聚酯膜, 所述聚酯膜包含源自聚合催化剂的钛原子, 并且具有 0.71 至 1.00 的特性粘度, 并且其中在 120℃ 的温度和 100% 的相对湿度的气氛中进行湿热处理后可得到的断裂伸长率相对于所述湿热处理之前的断裂伸长率达到 50% 所需的时间为 65 小时至 150 小时。

[0470] <13> 根据 <11> 或 <12> 所述的聚酯膜, 其中从膜表面突出的高度为 0.5 μm 以上的杂质的量是 1 至 100 个 /100cm<sup>2</sup>, 并且表面粗糙度 Ra 为 20nm 至 200nm。

[0471] <14> 一种太阳能电池用背板, 所述背板包括根据 <11> 至 <13> 中任一项所述的聚酯膜。

[0472] <15> 一种太阳能电池组件, 所述太阳能电池组件包括根据 <11> 至 <14> 中任一项所述的聚酯膜。

[0473] 在本说明书中提及的全部出版物, 专利申请和技术标准通过引用结合在此, 其程度如同每一个单独的出版物, 专利申请或技术标准具体地并且单独地显示为通过引用结合一样。

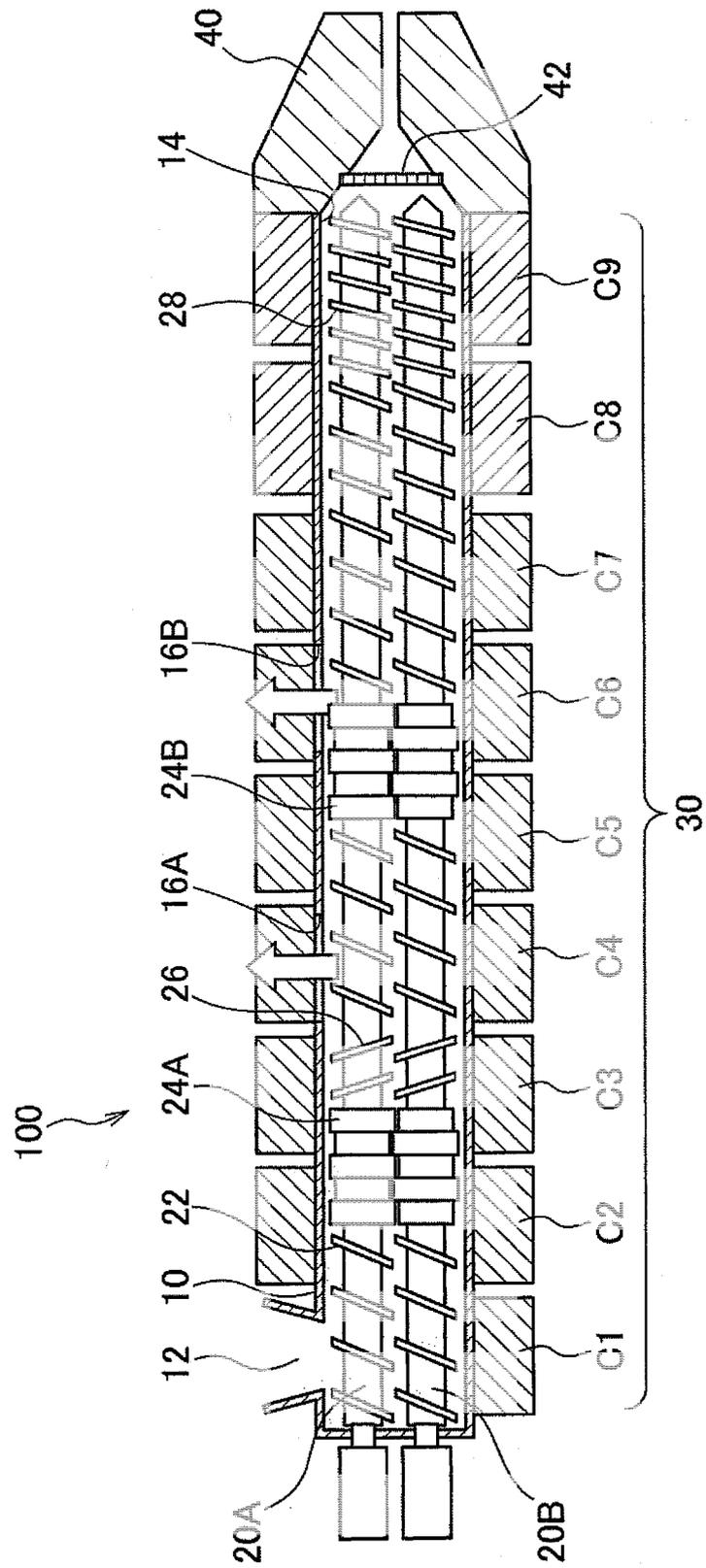


图 1

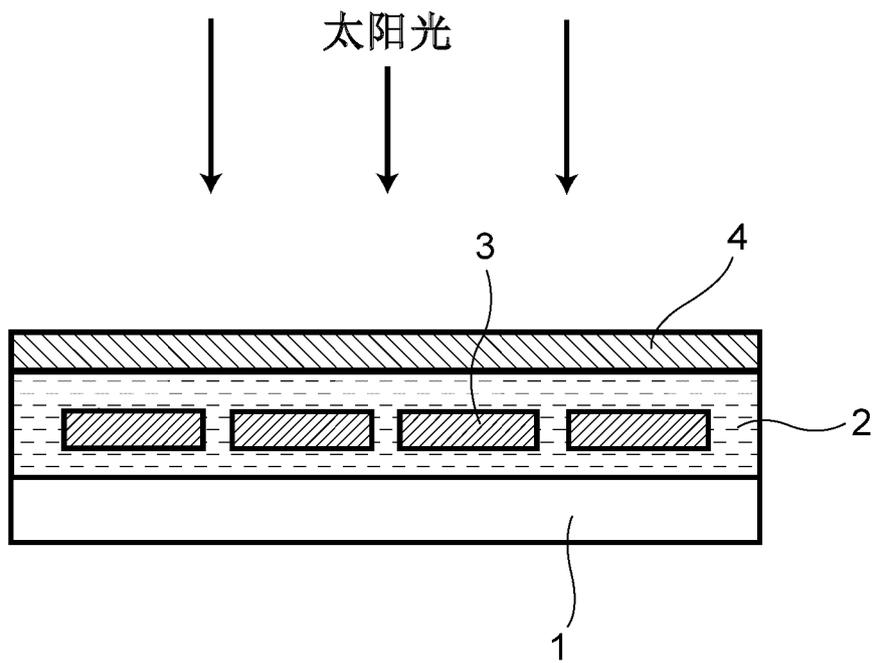


图 2