



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0125992
(43) 공개일자 2012년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 27/12 (2006.01) C08L 33/12 (2006.01)
C08J 3/22 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-7028486(분할)
(22) 출원일자(국제) 2010년08월04일
심사청구일자 없음
(62) 원출원 특허 10-2012-7005843
원출원일자(국제) 2010년08월04일
(85) 번역문제출일자 2012년10월30일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2010/051652
(87) 국제공개번호 WO 2011/015785
국제공개일자 2011년02월10일
(30) 우선권주장
0955515 2009년08월05일 프랑스(FR)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 끌롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
보네 앙토니
프랑스 에프-27170 보몽-르-로제 뤼 뒤 몽 로띠 14
뫼르 프랑수아
프랑스 에프-27300 베르나이 뤼 데 폰텐느 16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

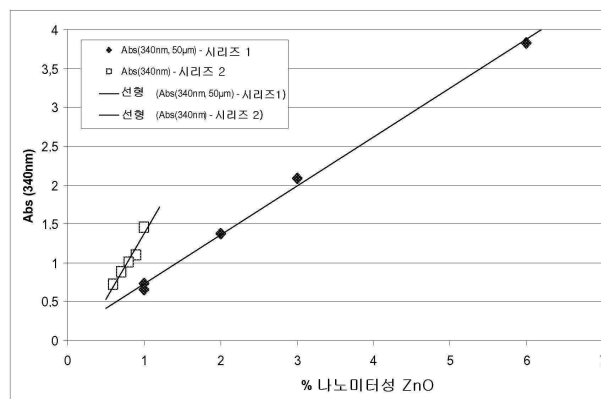
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 광전지 사용을 위한 임의의 아크릴 냄새가 없는 플루오르화 중합체 및 산화아연 필름

(57) 요약

본 발명은 가시 영역에서는 투명하고 UV 조사에 대해서는 불투명한 필름의 제조를 위한 플루오르화 중합체 및 산화아연 (ZnO) 으로 이루어진 나노규모 중합체 조성물에 관한 것이다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 조성물에서, 상기 충전제는 중량에 대해 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.5 내지 6% 로 존재하고, ZnO 입자는 25 내지 40 nm, 바람직하게는 30 내지 35 nm 범위의 크기를 갖고, 이들 입자는 표면 처리되며 상기 조성물은 아크릴 중합체가 없다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

드보 니콜라

프랑스 에프-69003 리옹 튀 드 라 뷔르 2

트리발리에 카린

프랑스 에프-44750 캉프봉 카몽도

비제 스테판

프랑스 에프-27470 세르퀴니 알레 모뷔종 17

고드프루아 프레드리끄

프랑스 에프-76480 쥐미에주 루뜨 뒤 알라제 1105

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 포함하는, 비닐리덴 플로라이드 중합체 또는 공중합체 (PVDF) 및 하나 이상의 무기 충전제를 포함하는 조성물의 제조 방법:

- i) 상기 무기 충전제를 메틸 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체 (PMMA) 에 분산시킴으로써 아크릴 마스터배치 (masterbatch) 를 제조하는 단계, 및
- ii) 상기 아크릴 마스터배치를 PVDF 와 용융 상태에서 블렌딩하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 무기 충전제가 TiO_2 , SiO_2 , CaO , MgO , CaCO_3 또는 Al_2O_3 로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 PVDF 가 비닐리덴 디플루오라이드 (VDF) 동중중합체인 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 PVDF 가 비닐리덴 디플루오라이드 (VDF) 와 하나 이상의 기타 플루오로 단량체의 공중합체이며, 상기 공중합체가 50 중량% 이상의 VDF 를 포함하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 기타 플루오로 단량체가 HFP 인 방법.

청구항 6

UV 조사에 대해서는 불투명하고 가시 영역에서 투명한, 제 1 항 또는 제 2 항에 따른 조성물로 구성된 단일층 필름.

청구항 7

프런트시트, 백시트 (backsheet) 또는 프런트시트 및 백시트가 제 6 항에 따른 필름으로 구성된 태양광 패널.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 나노미터 크기의 산화아연 및 플루오로중합체를 포함하는 조성물에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 조성물로부터 제조된 필름에 관한 것이다. 가시 영역에서의 투명성 및 UV 조사에 대한 불투명성으로 인해, 이들 필름은 특히 광전지에서 프런트시트 (frontsheet) 로서 사용되도록 의도된다.

배경기술

[0002] 광전지는 두 금속 전극 사이에 샌드위치되어 있는 반도체 물질로 이루어지며, 이 전체 어셈블리는 프런트시트와 백시트 (backsheet) 에 의해 보호된다. 광전지의 프런트시트는 주로 임의의 기계적 공격으로부터 전지의 성분들을 보호해야 한다. 이는 또한 특히 UV 조사 및 산소에 의해 유도되는 노화에 의한 영향을 방지해야 한다. 햇빛을 가능한 한 효과적으로 이용하도록, 광전지의 프런트시트는 물론 예를 들어 결정질 규소 기재 전지를 위해 400 내지 1100 nm 로 뻗는 특정 스펙트럼 영역에서 고 투과여야 한다.

[0003] 부가적으로 기계적 고 강도를 보이는 값싸고 매우 널리 퍼진 물질인 유리로 이루어진 프런트시트로 광전지를 제조하는 것이 공지되어 있다. 그러나, 유리로 제조된 프런트시트는 몇가지 단점이 있다: 400 내지 1100 nm 로 뻗는 영역에서 상한이 92% 인 투과, 광전지의 수송, 설치 및 사용 중 주의를 요하는 고 중량 및 저 충격 강도.

- [0004] 플라스틱으로 이루어진 프린트시트는 상기 단점들 중 수 가지를 극복한다. 이는 유리의 것보다 더 높은 투과를 보이고, 더 가벼우며 만족스러운 충격 강도를 갖는 플라스틱이 존재하기 때문이다.
- [0005] 따라서, 물체 및 물질을 보호하도록 사용되는 필름을 제조하는데 있어서, 일반적으로는 플루오로중합체, 특히 PVDF (polymer of vinylidene difluoride VDF; 비닐리덴 디플루오라이드 VDF 의 중합체) 를, 약천후, UV 조사 및 가시광선 및 화학품에 대한 이들의 양호한 저항성으로 인해, 이들을 이용하는 것이 공지되어 있다. 이들 필름은, 심각한 기후 조건 (비, 추위, 열) 또는 고온 (> 130℃) 에서 실시되는 전환 프로세스에 적용되는 외적 용도에서 매우 양호한 열 안정성을 보인다.
- [0006] DuPont, Asahi Glass, Saint-Gobain 및 Rowland Technologies 등의 회사에서 판매되고 있는 플루오로중합체 (에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌 또는 ETFE 의 공중합체; PVDF; 에틸렌 및 프로필렌 또는 FEP 의 공중합체 등) 기재 단층 필름이 이미 광전지용 프린트시트로 사용된다.
- [0007] 일반적으로, UV 선에 의한 손상으로부터 중합체 필름을 보호하기 위해서는, 유기 UV 흡수제 및/또는 무기 충전제가 그 안에 혼입된다. 무기 충전제, 예컨대 TiO_2 , SiO_2 , CaO , MgO , $CaCO_3$, Al_2O_3 및 다수의 그 밖의 것을 플루오로중합체, 예컨대 비닐리덴 플루오라이드 중합체 또는 공중합체에 첨가하는 것은, 이 충전제를 분산하기 위해 고온에서 용융 상태로 블렌딩을 행할 때, HF (수소 플루오라이드) 가 생성되어 매우 심각한 손상을 줄 수 있다는 점이 공지되어 있다. 예를 들어 PVDF 와 이들 충전제를 프로세싱하는 한 루트는, 아크릴계 마스터배치 (masterbatch) 를 이용해 상기 무기 충전제를 도입하는 것으로 이루어진다. 이를 위하여, 무기 충전제를 메틸 메타크릴레이트 중합체 또는 공중합체 (PMMA) 에 분산시킨 다음 상기 마스터배치를 PVDF 와 용융 상태에서 블렌딩한다. PMMA 의 존재는 순수 PVDF 와 비교시, 온도와 관련하여 수득된 필름의 치수 안정성, 낮은 열 안정성, 전지 어셈블리 동안의 아크릴의 악취 특성 및 UV 조사에 대한 낮은 안정성에서의 제한과 같은 단점을 야기한다. 3부분으로 된 플루오로중합체/아크릴 중합체/무기 충전제 조성물을 포함하는 필름이 예를 들면 문헌 WO 2009/101343 에 기재되어 있다.
- [0008] 유기 UV 흡수제는 UV 조사를 흡수 및 분산시키는 불활성 물질이다. 그러나, 이들의 사용은 이들의 단점들, 즉 제한된 스펙트럼 영역, 숙성 동안 이의 분해, 및 배출 현상이 수반되는 이의 이동으로 인해 제한된다. UV 흡수제의 함량을 제한하는 것으로 이루어진 한 대책이 예를 들어 문헌 EP 1 382 640 에서 출원인 회사에 의해 제시된 바 있는데, 상기 문헌에서는 가시 광선에 대해 투명하고 UV 조사에 대해서는 불투명하고, 한 층은 PVDF, PMMA, 아크릴 엘라스토머 및 UV 흡수제를 포함하는 두 층으로 이루어진 필름을 기술하고 있다. 실시 예 1 내지 5 에 나타난 결과에 따르면, 15 μm 의 두께를 갖는 필름을 7 일 동안 오븐에서 유지할 때 어떠한 배출도 관찰되지 않았다. 그러나, UV 흡수제의 함량에 대한 제한은 광전지의 경우와 마찬가지로 더 오랜 작동 시간 동안 사용되는 필름 제조에서 적절하지 않을 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 가시 영역에서의 투명성 및 UV 조사에 대해서는 불투명한, 양호한 특성 및 나아가 양호한 기계적 강도와 노화에 대한 양호한 저항성을 보이는 필름 제조를 가능하게 하는, 아크릴 및 유기 UV 흡수제가 없는 조성물을 이용가능하게 하는 것이 바람직할 것이다.
- [0010] 본 출원인 회사가 실시한 연구에 따르면, 플루오로중합체 및 이 플루오로중합체에 잘 분산되어 있는 무기 충전제를 기재로 하는 조성물로부터 출발하여, 상기 플루오로중합체에서 손상을 방지하고 또 다른 구성성분, 예컨대 아크릴을 첨가하지 않은 채 상기 특징들을 보이는 필름의 제조가 가능하다.

과제의 해결 수단

- [0011] 이를 위해서 그리고 제 1 측면에 의하면, 본 발명은 플루오로중합체 및 산화아연 (ZnO) 으로 이루어진 중합체 조성물에 관한 것으로, 이때 상기 충전제가 상기 조성물 내에 중량에 대한 비율로 0.1 내지 10%, 바람직하게 0.5 내지 6% 로 존재한다.
- [0012] 유리하게도, 플루오로중합체는 비닐리덴 디플루오라이드 동중중합체 또는 비닐리덴과 하나 이상의 기타 플루오로단량체의 공중합체이다.
- [0013] 특징적으로, 조성물에 혼입된 ZnO 입자는 25 내지 40 nm, 바람직하게 30 내지 35 nm 범위의 크기를 갖는다.

상기 특히 나노미터 크기는, 혼합 (compounding) 및 전환 단계 동안 중합체가 용융 상태일 경우에 중합체에 손상을 개시하지 않으면서 중합체의 바디 내에서 입자의 양호한 분산을가능하게 한다. 유리하게도, ZnO 입자의 표면은 표면 처리에 의해 화학적으로 불활성이 되어; 플루오로중합체와의 혼화성을 증대시키고 그 결과 시간 경과에 따라 균일하고도 안정적인 현탁액을 수득하게 한다. 또한, 본 발명에 따른 조성물은 아크릴 중합체가 없어, 전환 동안 불쾌한 냄새 생성의 위험을 제거한다.

[0014] 제 2 측면에 따르면, 본 발명은 상술된 조성물로부터 수득된 단층 필름에 관한 것으로, 상기 필름은 UV 조사에 대해 불투명하고 가시 영역에서는 투명하며, 장시간 안정성을 보인다. 이들 특성으로 특히 광전지에서의 프론트시트로서 용도가 추천된다. 그러나, 본 발명에 따른 필름은, 이 자체를 광전지 내 백시트로서 사용되게 할 수 있다.

[0015] 본 발명은 또한 플루오로중합체 내 상기 충전제의 용융 루트에 의한 혼입 단계를 포함한, 전술된 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0016] 또한, 본 발명은 1 가지 대안 형태에 따르면 300 kg/시간의 유동 속도에서 압출-블로잉 (blowing) 단계 또는 또 다른 대안 형태에 따르면 플랫 시트 (flat sheet) 압출 단계를 포함하는, 본 발명에 따른 필름의 제조 방법을 제시하는데, 상기 두 조작은 220℃ 내지 240℃ 의 온도에서 수행된다.

[0017] 본 발명 및 이것이 제공하는 이점은 이하의 상세한 설명 및 하기의 첨부된 도면을 통해 더 잘 이해될 것이다:

[0018] - 도 1 은 조성물 내 ZnO 중량 수준의 함수로서, 본 발명에 따른 필름의 340 nm 에서의 흡광도 변화를 나타내는 도표이다;

[0019] - 도 2 는 조성물 내 ZnO 중량 수준의 함수로서 본 발명에 따른 필름의 450 nm 에서의 투과 변화를 나타내는 도표이다.

[0020] 출원인 회사에 의해 수행되고, 가시 영역에서 투명하고 UV 조사에 대해서 불투명한 플루오로중합체 기재의 공지된 필름의 개선을 목표로 한 연구로, 유기 UV 흡수제 또는 아크릴 중합체와 같은 또 다른 구성 성분의 부재하, 용융 상태에서, 혼합 및 전환 단계 동안 플루오로중합체로의 손상 개시 여부와 관계 없이 조성물로부터 제조된 필름에, 가시 영역에서는 투명하고 UV 에 대해서는 불투명한 양호한 특성을 제공할 수 있는 특정 나노미터 크기를 갖는 무기 충전제인 ZnO 를 포함하는 플루오로중합체 기재 조성물이 개발되었다.

[0021] 이에 따라, 본 발명의 제 1 주제는 플루오로중합체 및 산화아연으로 이루어진 중합체 조성물로, 상기 충전제는 상기 조성물 내 중량비로 0.1 내지 10%, 바람직하게는 0.5 내지 6% 로 존재하고, 하기를 특징으로 한다:

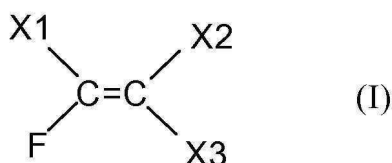
[0022] - 플루오로중합체는 비닐리덴 디플루오라이드 동중중합체, 또는 비닐리덴 디플루오라이드 및 하나 이상의 기타 플루오로단량체의 공중합체임,

[0023] - ZnO 입자는 25 내지 40 nm, 바람직하게는 30 내지 35 nm 범위인 크기를 가짐,

[0024] - 이들은 화학적으로 불활성이게 만드는 표면 처리가 되어 있음,

[0025] - 및 상기 조성물은 아크릴 중합체가 없음.

[0026] 본 발명에 따른 조성물에 참여하는 **플루오로중합체**는 하기 화학식 (I) 의 하나 이상의 단량체(들)의 중합에 의해 제조된다:



[0027]

[0028] [식 중,

[0029] · X1 은 H 또는 F 를 나타냄;

[0030] · X2 및 X3 은 H, F, Cl, 화학식 $\text{C}_n\text{F}_m\text{H}_p$ - 의 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기 $\text{C}_n\text{F}_m\text{H}_p\text{O}$ - 를 나타내고, n 은 정수 1 내지 10 이고, m 은 정수 1 내지 (2n+1) 이고, p 는 2n+1-m 값을 가짐].

[0031] 단량체의 예로서, 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 비닐리덴 플루오라이드 (VDF,

$\text{CH}_2=\text{CF}_2$), 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 예컨대 $\text{CF}_3\text{-O-CF}=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$ 또는 $\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{CF}_2\text{-O-CF}=\text{CF}_2$, 1-히드로펜타플루오로프로펜, 2-히드로펜타플루오로프로펜, 디클로로디플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌 (VF3), 1,1-디클로로플루오로에틸렌 및 이의 혼합물, 또는 플루오르-함유 디올레핀, 예를 들어 디올레핀, 예컨대 퍼플루오로디알릴 에테르 및 퍼플루오로-1,3-부타디엔을 언급할 수 있다.

[0032] 플루오로중합체는 VDF 동중중합체 또는 공중합체이다.

[0033] 유리하게, VDF 와 공중합할 수 있는 플루오로공단량체는, 예를 들어 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 (VF3); 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌 (TFE); 헥사플루오로프로필렌 (HFP); 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 예컨대 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르 (PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르 (PEVE) 및 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르 (PPVE); 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔) (PDD), 및 이의 혼합물로부터 선택된다.

[0034] 바람직하게, 플루오로단량체는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 트리플루오로에틸렌 (VF3) 및 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 및 이의 혼합물로부터 선택된다. 공단량체는 VDF 와 잘 공중합하고 양호한 열기계적 특성에 기여할 수 있게 하기 때문에 HFP 인 것이 유리하다. 바람직하게, 공중합체는 오로지 VDF 및 HFP 만을 포함한다.

[0035] 바람직하게, 플루오로중합체는 VDF 동중중합체 (PVDF), 또는 50중량% 이상의 VDF, 유리하게는 75중량% 이상의 VDF 및 바람직하게 90중량% 이상의 VDF 를 포함하는 VDF공중합체, 예컨대 VDF/HFP 이다. 예를 들어, 더욱 특히 하기의 VDF 동중중합체, 또는 75% 초과와 VDF 와 그 나머지는 HFP 를 포함하는 공중합체를 언급할 수 있다: Kynar®710, Kynar®720, Kynar®740, Kynar Flex®2850 및 Kynar Flex®3120 (Arkema 판매).

[0036] 유리하게, VDF 동중중합체 또는 공중합체는 100 Pa.s 내지 3000 Pa.s 범위의 점도를 갖는데, 이때 점도는 모세관식 유변측정기를 이용하여 230℃ 에서 100 s⁻¹ 의 전단 구배에서 측정된 것이다. 이러한 유형의 중합체가 압출에 잘 들어맞기 때문에 그러하다. 바람직하게, 중합체는 500 Pa.s 내지 2900 Pa.s 범위의 점도를 가지며, 이 점도는 모세관식 유변측정기를 이용하여 230℃ 에서 100 s⁻¹ 의 전단 구배에서 측정된 것이다.

[0037] 본 발명에 따른 조성물에 참여하는 산화아연은 UV 영역 (185 내지 400 nm) 에서 불투명화 역할을 갖고 일광차단제로서 작용하기 때문에, 본 발명에 따른 조성물로부터 제조된 필름은 UV 조사에 대해서 불투명한 필름, 즉 UV 선의 산란/반사에 의해 UV 조사에 대해서 불투명한 필름이다.

[0038] 충전제의 입자의 크기는 25 내지 40 nm, 바람직하게 30 내지 35 nm (양쪽 한계점 포함) 이다. 조성물 내 무기 충전제의 중량에 대한 함량은 0.1 내지 10%, 유리하게는 0.5 내지 6% (양쪽 한계점 포함). 입자의 상기 함량 및 소형 크기가 본 발명에 따른 조성물로부터 제조된 필름에서 가시 영역 (400 내지 700 nm) 내에서 양호한 투명성을 확보하게 한다.

[0039] 유리하게, 본 발명에 따른 조성물에서, ZnO 입자는, 이 입자를 플루오로중합체에 대해서 화학적으로 불활성이게 만드는 표면 처리를 겪는다. 이는 혼합 및 전환 단계 동안에 플루오로중합체, 특히 PVDF 의 손상을 방지하는 효과를 갖는다. 용어 ZnO 입자의 "표면 처리" 란 본 발명의 문맥에서, ZnO 입자에 플루오로중합체에 대해서 화학적으로 불활성이게 하기 위해 ZnO 입자의 표면의 수식 결과를 갖는 화학적 또는 물리적 작업을 의미하는 것으로 이해된다. 이는 플루오로중합체의 황변을 방지하는 효과를 갖는다.

[0040] 한 구현예에 따르면, ZnO 입자는 규소-기재 화합물, 예컨대 실란 또는 실란-기재 화합물로 코팅된다. 이러한 유형의 예에는 Umicore 의 Zano®20 명칭으로 판매되는 세트의 ZnO 분말이 있다.

[0041] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 조성물은 30 내지 35 nm 범위의 크기를 갖는 ZnO 입자 및 PVDF 로 구성되며, 이 충전제의 중량에 대한 함량은 0.5 내지 6% 이다.

[0042] 본 발명에 따른 조성물은, 아크릴 중합체의 부재하, 플루오로중합체 내에서 직접 상기 나노미터성 충전제를 용융 루트로 혼입 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 이러한 제조 방법은, 상기 조성물로 제조된 필름에 가시 영역에서 양호한 투명성을 유지하면서 UV 조사에 대해서는 양호한 불투명도를 부여하기 위해, 나노미터성 ZnO 입자의 양호한 분산을 확실하게 한다. 조성물 내 아크릴 중합체의 부재는 한편으로는 전환 동안 아크릴 냄새의 부재를 확보하고 다른 한편으로는 장기적인 UV 안정성, 악천후에 대한 안정성 (악천후 견딤), 내화성, 특정 용매에 대한 내성 및 이 조성물로부터 제조되는 필름에 대한 온도 안정성 측면에서 무(無)PMMA-

PVDF 의 우수한 특성을 보장한다.

- [0043] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 주제는 상기 기재된 조성물로부터 제조된 단층 필름이다. 이 필름은 프런트시트 또는 백시트, 이후 광전지 패널의 제조에 사용되는 온도에서 매우 양호한 치수 안정성 특성을 보유하면서, UV 조사에 대해서는 불투명하고 가시 영역에서는 투명하다. 또한, 본 발명에 따른 필름은 장기간의 안정성을 보이고, 산화규소 및 산화알루미늄의 층으로 코팅되어 물과 산소에 대해 장벽 (barrier) 특성을 지닐 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 필름은 하기 특징을 보인다:
- [0045] - 10 내지 100 μm , 유리하게 15 내지 90 μm , 바람직하게 20 내지 80 μm (양쪽 한계점 포함) 의 두께;
- [0046] - 1.79 내지 1.86 g/cm^3 (양쪽 한계점 포함) 의 밀도;
- [0047] - 17.9 내지 186 g/m^2 (양쪽 한계점 포함) 의 단위 면적 당 중량;
- [0048] - 파단 연신율 (%):
- [0049] o 기계적 방향: 50 내지 500%;
- [0050] o 가로 방향: 50 내지 500%;
- [0051] - 인장 강도 (MPa):
- [0052] o 기계 방향: 30 내지 70 MPa;
- [0053] o 가로 방향: 20 내지 60 MPa;
- [0054] - 150°C 에서 30 분 동안 오븐을 통과한 후 치수 변경 (%):
- [0055] o 기계 방향: < 1%
- [0056] o 가로 방향: < 1%.
- [0057] 유리하게, 본 발명에 따른 필름은 아크릴 냄새를 나타내지 않는다.
- [0058] 본 발명에 따른 필름은 제 1 구현예에 따라, 240 내지 260°C 범위의 온도에서 관형 (버블) 압출-블로잉 (블로운 필름) 에 의해 제조된다. 이 기술은 공압출, 일반적으로는 하부에서 상부쪽으로 환상 다이를 통해 가소성 중합체를 공압출하는 것으로 이루어진다. 압출물은 일반적으로 물 형태인 드로잉 (drawing) 장치에 의해 세로로 동시에 드로잉되고, 튜브의 다이, 드로잉 시스템 및 벽 사이에 트랩핑된 일정한 부피의 공기로 인플레이션된다. 인플레이션된 튜브는 일반적으로 다이 배출구에서 공기 블로잉 고리에 의해 냉각된다.
- [0059] 또 다른 구현예에 따르면, 필름은 중합체의 플랫 시트 압출 (압출 캐스트) 에 의해 240 내지 260°C 범위의 온도에서 제조된다. 이 방법에서, 용융 플라스틱이 플랫 다이에 도입된다. 배출구에서, 물질이 냉각 롤 상에서 냉각된 다음 드로잉되어 원하는 두께를 얻는다. 끝에서, 필름이 권취 (wound off) 된다. 플랫 필름 압출 방법으로 우수한 광학 및 치수 특성이 수득 가능하다.
- [0060] 유리하게, 필름 제조에 사용되는 조성물에 존재하는 무기 충전제 입자의 소형 크기 및 이들 충전제의 성질로, 상기 조성물 내에 존재하는 플루오로중합체에 손상을 입히지 않고 240-260°C 의 온도에서 상기 압출 기술에 의한 필름을 수득가능하게 한다. 이는 상기 중합체의 특정 특성, 즉 이의 매우 우수한 악천후, UV 조사 및 산소에 대한 내성을 그대로 보유가능하게 한다.
- [0061] 또 다른 구현예에 따르면, 필름이 하기 단계에 따라 제조된다:
- [0062] - 용융 플루오로중합체 내 나노미터성 ZnO 를 캘린더 상에서 220 내지 260°C 범위, 바람직하게는 240°C 의 온도에서 블렌딩한;
- [0063] - 상기 블렌드를 핫 프레스링 (hot pressing; 220 내지 230°C 의 온도) 하여, 먼저 두꺼운 필름 (예를 들어 150 μm 두께) 을 수득한 다음, 이를 다시 프레스하여 각종 두께, 예컨대 20 내지 80 μm 범위의 얇은 필름을 수득함.
- [0064] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 주제는 광전지 패널 내 프런트시트의 제조에 있어서 상기 필름의 용도이다. 본 발명에 따른 필름의 이점은 하기이다:

[0065] - 나노충전제, 즉 유기 UV 흡수제와는 상이한 것 (소비 없고, 이동 또는 압출 없음)에 의해 PVDF에서 "영구적인" 가시 투명성 및 UV 불투명성 및 이에 따른 장시간 성능의 유지,

[0066] - 투명성, 내화학성, 내용매성, 온도 안정성 및 장시간 UV 보호가 겸비된 단층 필름이 가능함.

[0067] 또 다른 측면에 따르면, 본 발명의 주제는 광전지 패널에서 백시트의 제조에 있어서 상기 필름의 용도이다. 이를 위해, 한 구현예에 따르면 본 발명에 따른 필름을 먼저 이의 양쪽면 상에 코로나 유형의 표면 처리를 적용시킨다. 후속해서, 접착제로 미리 코팅된 PET 시트로 각 면에 열 라미네이팅한다. 이에 따라 수득된 라미네이트의 면들 중 한쪽 면을 후속해서 EVA 유형의 필름에 대해서 프레싱하고, 나머지 면은 깨끗한 글라스 시트에 끈끈하게 결합시킨다. 이러한 라미네이팅된 구조는 광전지에서 백시트로서 사용될 수 있다. 더욱이, PET는 종말에 불투명한 또는 투명한 백시트를 수득하는 희망에 따라 TiO_2 로 착색될 수 있거나 그렇지 않을 수 있다.

발명의 효과

[0068] 플루오로중합체 및 이 플루오로중합체에 잘 분산되어 있는 무기 충전제를 기재로 하는 조성물로부터 출발하여, 상기 플루오로중합체에서 손상을 방지하고 또 다른 구성성분, 예컨대 아크릴을 첨가하지 않은 채 가시 영역에서 투명하고 UV 조사에 대해서는 불투명한, 양호한 특성 및 나아가 양호한 기계적 강도와 노화에 대한 양호한 저항성을 보이는 필름의 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0069] 도 1은 조성물 내 ZnO 중량 수준의 함수로서, 본 발명에 따른 필름의 340 nm에서의 흡광도 변화를 나타내는 도표이다.

도 2는 조성물 내 ZnO 중량 수준의 함수로서 본 발명에 따른 필름의 450 nm에서의 투과 변화를 나타내는 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0070] 본 발명의 기타 특징 및 이점은 하기의 실시예를 관독하면 분명해질 것이다.

[0071] 시리즈 1: 캘린더 상 블렌딩 작업 후 필름 프레싱

[0072] 블렌드 S1-A, C, D, E를, 2-롤 캘린더 상, 240°C에서 1 내지 6%의 "표면 처리된 나노미터성 ZnO" (Zano20)을 용융 Kynar 740에 도입함으로써 제조한다. 동일한 조건 하에서, Kynar 740 중 20% "표면 처리된 나노미터성 ZnO" (Zano20)을 포함하는 마스터배치를 제조한 다음, 이 마스터배치를 후속해서 Kynar 740 중 5% 수준으로 희석하여 블렌드 S1-A의 것과 동일한 최종 조성물을 수득함으로써 블렌드 S1-B을 제조한다. 냉각 후, 상기 모든 블렌드는 백색으로 보이며 버블이 없는 것처럼 보였다. 여기서 사용된 Kynar 740은 PVDF 동중중합체이다.

[0073] 이들을 후속해서 220-230°C에서 프레싱하여 150 μm 두께의 필름을 제조한 다음 다시 프레싱하여 약 50-75 μm 의 더 얇은 필름을 제조하였다.

[0074] 블렌드 S1-F 및 S1-G을, 각각 블렌드 S1-A 및 S1-B과 동일한 프로토콜에 따르지만 "표면처리 없는 나노미터성 ZnO"를 이용하고 온도를 200°C로 낮추어 제조하였다. 이들 두 블렌드 및 중간 마스터배치는, Kynar 740의 분해 시작의 시각적인 증후: 마스터배치에 있어서 황색/갈색 착색, 실제로 심지어는 뚜렷한 갈색 착색, 및 미세 버블의 존재를 보인다. 이러한 특징은, 200°C로 낮춰진 블렌딩 온도에도 불구하고, "표면처리되지 않은 나노미터성 ZnO"에 의해 야기된 Kynar 740의 분해 시작을 가리킨다.

[0075] 이에 따라 이들 블렌드를 프레싱하지 않거나 또는 광학 특성 측면에서 분석하지 않을 것이다.

[0076] 광학 측정:

[0077] 이들 필름의 흡광도 및 투과를, 적분구 (8°의 각)을 갖춘 Varian의 Cary 300 분광 광도계 상에서 측정한다: 필름 홀더를 상기 구의 입출구에 설치하고, Spectralon을 샘플 반사도 포트에 둔다. 기저선을 빈 필름 홀더로 기록한다. 필름의 UV 스펙트럼을 하기의 매개변수로 수득한다:

[0078] - 모듈 스펙트럼

- [0079] - 범위: 200-800 nm
- [0080] - 속도: 12 nm/min
- [0081] - 램프 변화: 350 nm
- [0082] - 모드: 투과
- [0083] - SBW: 2.0 nm.

[0084] 340 nm (나노미터성 ZnO 를 갖는 블렌드에 있어서, UV 영역에서 흡광도 최소점에 해당하는 파장) 에서 흡광도 수치를 비교하기 위해 상기를 선택하였다. 측정된 흡광도 수치를, 두께에 대한 3 의 규칙 (rule of 3) 으로 50 μ m 두께의 이론적 필름 두께에 대해서, 비교를 용이하게 하기 위해서, 그리고 흡광도가 두께에 따라 변하기 때문에 보정하였다.

[0085] 투과 비교를 모든 블렌드에 대해 450 nm 에서 수행한다.

[0086] 그 결과를 하기 표 1 및 첨부된 도 1 및 2 에 나타낸다.

[0087] [표 1]

시리즈 1: 캘린더 상 블렌딩 작업 후 프레스					
예	나노미터성 ZnO 상 표면 처리	% 나노미터성 ZnO	필름 두께 (μ m)	Abs(340nm, 50 μ m) - 시리즈 1	%T(450nm) - 시리즈 1
S1-A	예	1	60	0.73	84.3
S1-B	예	1	61	0.65	85.9
S1-C	예	2	73	1.37	76.8
S1-D	예	3	74	2.09	63.7
S1-E	예	6	47	3.83	58.5
S1-F	아니오	1	분해 시작		
S1-G	아니오	1	분해 시작		

[0088]

[0089] 시리즈 2: 압출기 상 블렌딩 조작 후 필름 압출

[0090] Kynar 1000HD (PVDF 동중중합체) 중 7.5% 의 "표면처리된 나노미터성 ZnO"(Zano20) 를 포함하는 마스터배치를 공회전 이축스크류식 압출기 (지름 27 mm, L/D=44) 에서 하기의 조건으로 제조하였다: 230℃ 의 온도, 250 rev/min 의 스크류 속도, 20 kg/h 의 처리량으로 세팅된 용융 영역 내 충전물 공급. 백색 및 매끄러운 막대를 수득하고 후속해서 이를 과립시킨다. 과립은 중심부에서 수축 공동 (void) 를 보일 수 있으나 미세 분해 버블은 없다.

[0091] 이 마스터배치를 후속해서, 과립의 건식 블렌딩에 의해 Kynar 1000HD 또는 Kynar Flex 3120-50 에 각각 혼입시켜, 블렌드 S2-A (Kynar 1000HD 중) 및 S2-B 내지 S2-F (Kynar Flex 3120-50 중) 를 제조한다. 매스터배치의 혼입 정도는 하기 표에 나타낸 바와 같이 최종 블렌드 내 "표면처리된 나노미터성 ZnO"(Zano 20) 의 수준이다. Kynar Flex 3120-50 는 VDF-HFP 공중합체이다.

[0092] 이들 과립 블렌드를 이어서 관형 블로운 필름 일축 스크류 압출기 (스크류 지름 30 mm, L/D=25, 다이 지름 50 mm, 갭 1.2 mm) 에 하기 조건 하에서 압출한다: 온도 250℃, 드로잉 속도 5.4 m/min, BUR 2.55.

[0093] 수득된 필름은 약 50 μ m 의 두께를 갖고, 흡광도 및 투과 면에서 앞선 시리즈 1 의 블렌드와 동일한 방식으로 분석한다. 흡광도 값은 시리즈 1 에서와 같이 50 μ m 의 이론적 두께에 대해 판독되고 보정되지 않은 값이다. 그 결과를 하기 표 2 및 첨부된 도 1 및 2 에 나타낸다.

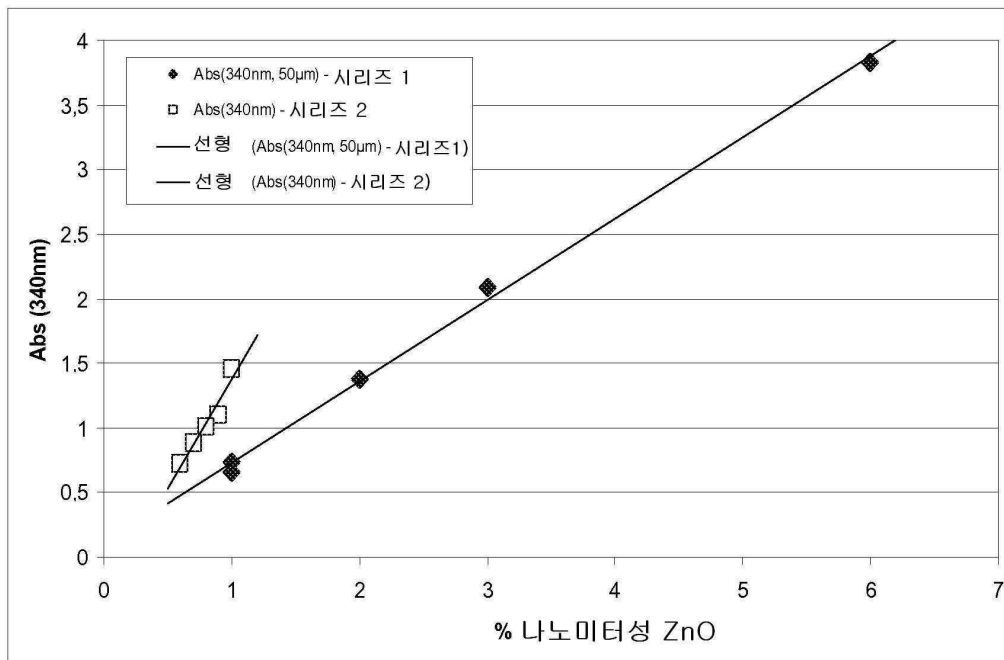
[0094] [표 2]

시리즈 2: 압출기 상 블렌딩 조작 후 필름의 압출					
예	나노미터성 ZnO 상 표면처리	% 나노미터성 ZnO	Kynar 매트릭스	Abs(340nm) - 시리즈 2	%T(450nm) - 시리즈 2
S2-A	예	1	1000HD	1.34	72.2
S2-B	예	1	3120-50	1.46	77.4
S2-C	예	0.9	3120-50	1.1	84
S2-D	예	0.8	3120-50	1.01	85
S2-E	예	0.7	3120-50	0.88	84
S2-F	예	0.6	3120-50	0.72	87.3

[0095]

도면

도면1



도면2

