



등록특허 10-2380059



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월30일
(11) 등록번호 10-2380059
(24) 등록일자 2022년03월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 27/18 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08J 7/04 (2020.01) *C08K 5/5415* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 27/18 (2013.01)
C08J 5/18 (2021.05)
- (21) 출원번호 10-2020-7004129(분할)
- (22) 출원일자(국제) 2013년02월01일
심사청구일자 2020년03월13일
- (85) 번역문제출일자 2020년02월12일
- (65) 공개번호 10-2020-0020008
- (43) 공개일자 2020년02월25일
- (62) 원출원 특허 10-2014-7021390
원출원일자(국제) 2013년02월01일
심사청구일자 2018년01월19일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2013/024344
- (87) 국제공개번호 WO 2013/116649
국제공개일자 2013년08월08일
- (30) 우선권주장
61/594,534 2012년02월03일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
W02010140343 A1*
(뒷면에 계속)

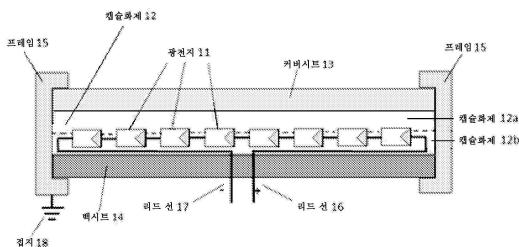
전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이병결

(54) 발명의 명칭 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 제형을 포함한 필름 및 이를 포함하는 전자 디바이스 모듈

(57) 요약

본 출원에서 보다 상세하게 개시되는 것은 (A) (1) 0.905 g/cm³ 미만의 밀도를 가지는 에틸렌 혼성중합체, 및 (2) 적어도 0.1 중량%의 알콕시실란을 포함하며, (3) 60 °C에서 측정시 5×10^{15} 옴-cm 초과의 전기 저항률을 가지는 것을 특징으로 하는 실란-함유 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 표면층을 포함하는, 하나 이상의 층을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름이다. 한 실시태양에서, 이러한 에틸렌 혼성중합체는 10 ppm 미만의 잔여 봉소 함량 및 100 ppm 미만의 잔여 알루미늄 함량을 가진다. 또한, 개시되는 것은 A. 하나 이상의 전자 디바이스, 및 B. 전자 디바이스의 하나 이상의 표면에 밀접한, 상기 기술한 에틸렌 혼성중합체 필름 중 하나를 포함하는 적층된 전자 디바이스 모듈이다. 본 발명에 따른 이러한 적층된 전자 디바이스 모듈은 감소된 발전 효율 저하("PID")를 겪는 것이 보인다.

대표도

(52) CPC특허분류

C08J 7/04 (2022.01)

C08K 5/5415 (2013.01)

(72) 발명자

파텔 라젠 엠

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 애로우헤드 드라이브 220

휴즈 모간 엠

미국 77515 텍사스주 엔글레톤 밀顿 스트리트 708

셀크 프랭크 제이

미국 77566 텍사스주 레이크 잭슨 스코치 파인 코트 51

(56) 선행기술조사문현

KR1020090091346 A*

KR1020090024159 A*

KR1020000057549 A

KR1020080006541 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

명세서

청구범위

청구항 1

(A) (1) 0.89 g/cm^3 미만의 밀도를 가지는 에틸렌 혼성중합체 및

(2) 0.1 중량% 이상의 알콕시실란

으로 구성되고;

(3) 60°C 에서 측정시 5×10^{15} 옴- cm 초과의 체적 저항률을 가지고;

(4) 10 ppm 미만의 잔여 봉소 함량을 가지는

것을 특징으로 하는 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체; 및

(B) (1) 0.905 g/cm^3 미만의 밀도를 가지는 에틸렌 혼성중합체 및

(2) 0.1 중량% 이상의 알콕시실란

으로 구성되고;

(3) 60°C 에서 측정시 5×10^{15} 옴- cm 초과의 체적 저항률을 가지고;

(4) 10 ppm 미만의 잔여 봉소 함량을 가지는

것을 특징으로 하는, 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체와는 상이한 제2 실란-함유 에틸렌 혼성중합체

를 포함하는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 2

제1항에 있어서, 60°C 에서 측정시 5×10^{15} 옴- cm 초과의 체적 저항률을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 3

제2항에 있어서, 60°C 에서 측정시 1×10^{16} 옴- cm 초과의 체적 저항률을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 및 상기 제2 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 각각이 100 ppm 미만의 잔여 알루미늄 함량을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 첨가제가 존재하고, 상기 첨가제가 항산화제, 클링 첨가제, 항-블록제, 항-슬립제, 색소, 충전제, 인-프로세스 첨가제, UV 흡수제, UV-안정화제, 가공 안정화제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 및 상기 제2 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 각각이 가교되며, 60 % 이상의 젤 함량을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 7

(i) 광-송수신 커버시트층,

(ii) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 에틸렌 혼성중합체 필름을 포함하는 캡슐화 필름층,

(iii) 하나 이상의 광전지, 및

(iv) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 에틸렌 혼성중합체 필름을 포함하는 제2 캡슐화 필름층을 포함하는 적층된 광전지 모듈.

청구항 8

제7항에 있어서, 발전 효율 감소("PID") 시험 이후, 23 % 미만의 전력 손실을 가지는 적층된 광전지 모듈.

청구항 9

제1항에 있어서,

- (A) 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체;
- (B) 상기 제2 실란-함유 에틸렌 혼성중합체; 및
- (C) 첨가제

를 포함하는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 10

제9항에 있어서, 60 °C에서 측정시 1×10^{16} 옴-cm 초과의 체적 저항률을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체가 100 ppm 미만의 잔여 알루미늄 함량을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체가 85 °C 미만의 용점을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 첨가제가 항산화제, 클링 첨가제, 항-블록제, 항-슬립제, 색소, 충전제, 인-프로세스 첨가제, UV 흡수제, UV-안정화제, 가공 안정화제 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 14

제12항에 있어서, 상기 제1 실란-함유 에틸렌 혼성중합체가 가교되며, 60 % 이상의 젤 함량을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름.

청구항 15

(i) 광-송수신 커버시트층,

(ii) 제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 에틸렌 혼성중합체 필름을 포함하는 캡슐화 필름층,

(iii) 하나 이상의 광전지,

(iv) 제9항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 에틸렌 혼성중합체 필름을 포함하는 제2 캡슐화 필름층, 및

(v) 백시트 층

을 포함하는 적층된 광전지 모듈.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실란-그라프트된 에틸렌 혼성중합체 제형 및 필름과 낮은-전류 전자 디바이스 모듈에서 이의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌-함유 중합체 물질은 다수의 공지된 유형의 전자 디바이스 및 응용에 적합한 전기 절연성을 가진다. 그러나, 매우 낮은 전류로 작동하는 전기 디바이스, 커넥터, 및 컨덕터에 대해서는, 절연 최대량을 제공하고 심지어 매우 낮은 수준의 전류 누설 또는 손실을 효과적으로 방지하는 것이 극히 중요해진다. 이는 태양 전지(또한 광전지로 공지됨), 액정 패널, 유기전계 발광소자 및 플라즈마 표시 유닛을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아닌 하나 이상의 낮은-전류 전자 디바이스를 포함한 모듈에서 특히 중요하다. 모듈은 종종 그의 제조, 이동 및 사용을 보호하거나 지지하는, 하나 이상의 기판과 결합한 전자 디바이스를 포함한다. 예컨대, 이러한 유형의 디바이스는 기판의 하나 또는 둘 다가 유리, 금속, 플라스틱, 고무 또는 또 다른 물질을 포함하는 두 기판들 사이 및/또는 하나 이상의 유리 커버 시트 뒤에 자주 위치한다. 이러한 경우에, 중합체 물질은 모듈 내에서 디바이스의 캡슐화제(encapsulant) 또는 실란트(sealant)로서, 또는 모듈 디자인에 의존하여 직접적으로 모듈의 스키너 층 성분 또는 피복제(covering), 예컨대 태양 전지 모듈 내 백스킨(backskin)으로 전형적으로 사용된다.

[0003] 미국 특허 출원 공보 2001/0045229 A1은 전자 디바이스 모듈의 구성에서 사용하고자 하는 임의의 중합체 물질에서 바람직한 다수의 성질을 확인한다. 이러한 성질은 (i) 특히 장기간에 걸친 습기 및 공기 등의 외부 환경에의 노출로부터 디바이스를 보호하는 것, (ii) 기계적 충격으로부터 보호하는 것, (iii) 전자 디바이스와 기판에 대한 강한 접착, (iv) 실링을 포함한, 용이한 가공, (v) 특히 광 또는 다른 전자기 복사가 중요한 분야, 예컨대 태양 전지 모듈에서 좋은 투명성, (vi) 경화 동안 중합체 수축에 기인한 기계적 응력으로부터 전자 디바이스를 보호하는 짧은 경화 시간, (vii) 있다 하더라도 매우 적은 전기 전도도와 높은 전기 저항성, 및 (viii) 저비용을 포함한다.

[0004] WO2011/53541A1은 0.905 g/cm^3 이하의 전체 중합체 밀도, 상대적으로 낮은 불포화 총량 및 중합체 사슬 내 비닐기 대 총 불포화 기의 상대적으로 높은 비율을 가지는 하나 이상의 알파-올레핀과 에틸렌의 혼성중합체를 기반으로 하며, 특정 유형의 다원자가 아릴옥시에테르의 금속 착물인 중합 촉매를 사용하여 용액-중합 방법으로 제조되는, 바람직한 전자 디바이스 모듈 캡슐화 필름을 개시한다. 예시 중합체에 대해, 촉매는 공촉매 비스(수소화 탈로우 알킬)메틸-암모늄, 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 및 MMAO(개질된 메틸 알루민옥산)에 의해 보충되고 활성화된다.

[0005] US 2010/0036069A에서, 에틸렌 중합체의 제조에서, 특정 공촉매가 전하 손실 인자의 감소를 제공할 수 있다는 것을 언급한다.

[0006] 개선된 중합체 물질 및 저-전류 전기 디바이스 용도에서 사용에 적합한 중합체 물질 구조를 제공하고, 물리적, 광학적, 전기적 성질의 보다 양호한 성능 조합을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 특히, 광전지 모듈 등의 전자 디바이스에서, 개선된 절연 효율을 제공하고, 결과적으로 전자 디바이스의 전도도를 개선하는 것이 바람직할 것이다. 예컨대, 광전지 모듈의 경우에서, 이는 바람직하게는 차후의 사용 또는 저장에서 발생되는 전류의 회수를 최대화할 것이다.

발명의 내용

[0007] 본 출원 및 아래의 청구항에서 보다 상세하게 기술되는 바와 같이, 본 발명은 (A) (1) 0.905 g/cm^3 미만의 밀도를 가지는 에틸렌 혼성중합체, 및 (2) 적어도 0.1 중량%의 알콕시실란을 포함하며, (3) 60 °C에서 측정시 5×10^{15} 옴- cm 초과의 체적 저항률을 가지는 것을 특징으로 하는 실란-함유 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 표면층을 포함하는, 하나 이상의 층을 가지는 에틸렌 혼성중합체 필름이다. 한 실시태양에서, 이러한 에틸렌 혼성중합체는 10 ppm 미만의 잔여 봉소 함량 및 100 ppm 미만의 잔여 알루미늄 함량을 가지며, 두 함량은 에틸렌 혼성중합체의 중량을 기반으로 한다. 바람직한 실시태양에서, 에틸렌 혼성중합체는 산소 원자를 통해 전이 금속으로 배위된 비스-(비페닐페놀)리간드의 착물을 포함하는 촉매를 사용하여 제조되고, 바람직하게는 여기서 전이 금속이 Ti, Zr 및 Hf로 구성된 군에서 선택된다. 일 측면에서, 상기 기술한 에틸렌 중합체 필름에서, 착물은 [2,2'-(1,3-프로판디일비스(옥시-k0)]비스[3",5,5"-트리스(1,1-디메틸에틸)-5'-메틸[1,1':3',1"-터페닐]-2'-올라토-k0]]디메틸이다. 또 다른 측면에서, 상기 기술한 에틸렌 중합체 필름에서, 에틸렌 혼성중합체는 개질된 메틸 알루민옥산 유형 공촉매로 구성된 촉매를 사용하며, 실질적으로 어떠한 봉소-함유 공촉매도 제외하여 제조된다.

[0008] 바람직한 실시태양에서, 상기 기술한 에틸렌 중합체 필름에서, 에틸렌 혼성중합체는 매우 낮은 밀도 폴리에틸렌, 동종으로 분지된, 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체, 및 동종으로 분지된, 실질적으로 선형 에틸렌/α-올레핀 중합체로 구성된 군에서 선택되며, 바람직한 혼성중합체는 실질적으로 선형 에틸렌 혼성중합체이다. 아래에 보다 상세하게 기술되는 바와 같이, 상기 기술된 에틸렌 중합체 필름에서, 에틸렌 중합체는 바람직하게는 0.85 g/cm^3 초과 내지 0.90 g/cm^3 미만의 밀도를 가진다.

[0009] 발명의 또 다른 측면에서, 상기 기술한 에틸렌 중합체 필름에서, 에틸렌 혼성중합체는 가교되며, 가교된 에틸렌 혼성중합체는 ASTM 2765-95로 측정되었을 때 약 85 % 미만의 자일렌 가용성 추출물을 함유하는 것에 의해 측정된 바와 같이 약 15 % 이상의 가교된 혼성중합체를 함유한다. 또한, 상기 기술한 에틸렌 중합체 필름에서, 에틸렌 혼성중합체는 바람직하게는 비닐 트리-에톡시 실란 및 비닐 트리-메톡시 실란에서 선택되는 비닐 실란파 그라프트될 수 있다.

[0010] 본 발명의 추가 실시태양은 A. 하나 이상의 전자 디바이스; 및 B. 전자 디바이스의 하나 이상의 표면에 밀접한, 상기 기술한 에틸렌 혼성중합체 필름 중 하나를 포함하는 적층된 전자 디바이스 모듈이다. 바람직한 실시태양에서, 상기 기술한 적층된 전자 디바이스에서, 전자 디바이스는 광전지이다. 상기 기술한 적층된 전자 디바이스 모듈의 또 다른 실시태양에서, 적층 구조 모듈은 (i) 광-송수신 커버시트층, (ii) 본원에서 기술되는 에틸렌 혼성중합체 필름 중 하나를 포함하는 캡슐화 필름층, (iii) 하나 이상의 광전지, (iv) 본원에서 기술되는 에틸렌 혼성중합체 필름 중 하나를 포함하는 제2 캡슐화 필름층 및, (v) 선택적으로, 백시트 층을 순서대로 포함한다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 이러한 적층된 전자 디바이스 모듈에서, 발전효율 저하("PID")를 시험할 때, 적층 구조 모듈이 약 23 % 이하의 PID 값을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 본 발명의 필름을 채용한, 전자 디바이스 모듈 즉, 광전지(PV) 모듈의 한 실시태양의 단면도이다.

도 2는 발전효율 저하를 시험하기 위해 일반적으로 구성된 광전지(PV) 모듈의 단면도이다.

도 3은 발전효율 저하를 시험하기 위해 구성된 광전지(PV) 모듈의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] <발명의 상세한 설명>

[0013] 일반적으로, 아래에 보다 상세하게 기술될 바와 같이, 본 발명에 따른 사용에 적합한 에틸렌 혼성중합체는 상대적으로 낮은 밀도, 모듈러스 및 좋은 광학적, 전기적 절연성을 가진다. 그들은, 보다 더 낮은 결정도를 가지고, 가시광선과 UV-광의 높은 투과율 및 낮은 헤이즈(haze)를 가질 때, 광전지 디바이스 모듈 내 라미네이션 등의 특정 전기 디바이스 분야에 적합하다. 낮은 모듈러스 에틸렌 혼성중합체는 응력 하에서 안정성을 제공하며, 응력 또는 수축에서 크랙되기 쉽지 않으므로, 유연성이며, 특히 본 발명의 사용에 잘 적응된다. 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체는 전형적으로 단일-부위 촉매 예컨대, 구속 기하형 촉매, 메탈로센 촉매 또는 포스트-메탈로센 촉매로 구성되며, 이는 아래에서 보다 상세하게 기술될 것이다.

[0014] 본 발명에 따른 사용에 적합한 에틸렌 혼성중합체 필름의 중요한 특징은 그의 전기 절연 또는, 또한 그의 체적 저항률로 지칭되는 저항 성능이다. 이 체적 저항률 성능은 아래에 보다 상세하게 기술되는 방법에 따라 시험되고 측정될 수 있으며, 일반적으로 실란 성분을 함유하는지 여부와 유사하다. 필름의 저항률 시험 고정부를 가열된 오븐 안에 둔다. 필름을 가로질러 1000 V를 인가한 후 누설 전류(I)를 측정한다. 10 분의 전압(V) 인가 후의 데이터가 누설 전류로 보고된다. 이어서 체적 저항률(R)이 필름의 두께(t)를 고려하고 다음의 관계를 사용하여 산출된다: $R = A \cdot V / (I \cdot t)$, 여기서 R은 옴-cm의 저항률, A는 cm^2 의 전극 면적, V는 전압, I는 Amp의 전류, t는 cm의 필름 두께이다. 이 기술에 따라 시험될 때, 본 발명에 따른 사용에 적합한 에틸렌 혼성중합체 필름은 일반적으로 60°C 에서 측정시 5×10^{15} 옴-cm 초과의 체적 저항률 값으로서 전기 절연을 입증한다. 바람직하게는 필름은 60°C 에서 측정시 7.5×10^{15} 옴-cm 초과의, 보다 바람직하게는 60°C 에서 측정시 1×10^{16} 옴-cm 초과의 체적 저항률 값으로 전기 절연을 입증한다.

[0015] 본원에서 사용되는 용어 "중합체"는 동일한 또는 상이한 유형의 모노머의 중합으로 제조되는 중합체 화합물을 지칭한다. 따라서 일반 용어 중합체는 보통 모노머의 한 유형만으로 제조되는 중합체를 지칭하도록 사용되는 "동종중합체", 및 정의된 용어 "혼성중합체"를 포함한다.

- [0016] 사용되는 용어 "조성물"은 조성물뿐만 아니라, 조성물의 물질로부터 형성되는 분해 생성물 및 반응 생성물을 포함하는 물질의 혼합물을 포함한다.
- [0017] 사용되는 용어 "블렌드" 또는 "중합체 블렌드"는 둘 이상의 중합체의 친밀한 물리적 혼합물(즉, 반응 없음)을 의미한다. 블렌드는 혼화성(분자 수준에서 상분리되지 않음)일 수도 또는 아닐 수도 있다. 블렌드는 상 분리되거나 상 분리되지 않을 수도 있다. 블렌드는 하나 이상의 도메인 구성을 포함하거나 포함하지 않을 수도 있으며, 이는 투과 전자 현미경, 광 산란, x-선 산란 및 당업계에 공지된 다른 방법에 의해 측정된다. 블렌드는 거시적 수준(예컨대, 용융 블렌딩 수지 또는 배합물) 또는 미시적 수준(예컨대, 동일한 반응기 내에서 동시 형성)에서 둘 이상의 중합체의 물리적인 혼합에 의해 성취될 수 있다.
- [0018] 용어 "혼성중합체"는 둘 이상의 상이한 유형의 모노머의 중합으로 제조되는 중합체를 지칭한다. 일반 용어 혼성중합체는 일반적으로 두 상이한 모노머로부터 제조되는 중합체를 지칭하도록 사용되는 공중합체, 및 둘 이상의 상이한 유형의 모노머로 제조되는 중합체 예컨대, 삼원공중합체 등을 포함한다.
- [0019] 용어 "에틸렌 혼성중합체" 및 "에틸렌-기반 중합체"는 50 몰% 초과의 중합된 에틸렌 모노머(중합가능 모노머의 총량에 기반)를 함유하며, 선택적으로 하나 이상의 코모노머(comonomer)를 함유할 수 있는 중합체를 지칭한다.
- [0020] 용어 "에틸렌/α-올레핀 혼성중합체"는 50 몰% 초과의 중합된 에틸렌 모노머(중합가능 모노머의 총량에 기반)와 하나 이상의 α-올레핀을 포함하는 혼성중합체를 지칭한다.
- [0021] 에틸렌 혼성중합체는 일반적으로 공지되어 있고 이용가능하다. 본 발명에 따른 사용을 위한 에틸렌 혼성중합체는, 혼성중합체 내 코모노머에 기반하여, 약 1 몰 퍼센트(몰%) 이상의, 바람직하게는 약 4 몰% 이상, 바람직하게는 약 5 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 약 10 몰% 이상, 및 보다 더 낮은 분자량 모노머의 일부 경우에는 바람직하게는 약 20 몰% 이상의 α-올레핀 함량을 가진 혼성중합체이다. 이러한 혼성중합체는 혼성중합체 내 코모노머에 기반하여, 전형적으로 약 30 몰% 미만, 바람직하게는 약 20 몰% 미만, 및 보다 높은 분자량의 코모노머의 일부 경우에는 바람직하게는 약 15 몰% 미만, 바람직하게는 약 10 몰% 미만의 α-올레핀 함량을 가진다. 각각의 및 모든 하한 α-올레핀 함량과 각각 및 모든 상한 α-올레핀 함량의 특정 선택 및 조합이 분명히 고려되며, 본 출원에서 공개된다. 이러한 혼성중합체 중 α-올레핀 함량은 랜달(Randall)(Rev. Macromol. Chem. Phys., C29 (2&3))에서 기술되는 과정을 사용하여 ^{13}C 핵자기 공명(NMR) 분광법으로 측정될 수 있다. 일반적으로, 혼성중합체의 α-올레핀 함량이 높아질수록, 혼성중합체의 밀도가 낮아지고, 결정도가 적어지며, 이는 일반적으로 전자 디바이스 또는 모듈의 보호, 절연, 광 투과층에 바람직한 물리적 및 화학적 성질로 풀이된다.
- [0022] α-올레핀은 바람직하게는 C3-20 선형, 분지된 또는 시클릭 α-올레핀이다. C3-20 α-올레핀의 예는 프로펜, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-옥тен, 1-데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-옥타데센을 포함한다. α-올레핀은 또한 시클릭 구조 예컨대, 시클로헥산 또는 시클로펜탄을 포함하며, α-올레핀 예컨대, 3-시클로헥실-1-프로펜(알릴 시클로헥산) 및 비닐 시클로헥산을 생성할 수 있다. 용어의 일반적인 개념의 α-올레핀이 아닐지라도, 본 발명의 목적을 위해, 특정 시클릭 올레핀, 예컨대, 노보넨 및 관련 올레핀이 α-올레핀이며, 상기 기술한 α-올레핀의 일부 또는 전부를 대신하여 사용될 수 있다. 유사하게, 스티렌 및 그의 관련 올레핀(예컨대, α-메틸스티렌 등)이 본 발명 목적의 α-올레핀이다. 그러나, 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 각각의 이오노머(ionomer), 아크릴레이트 및 메타크릴레이트는 본 발명 목적의 α-올레핀이 아니다. 예시의 에틸렌 혼성중합체는 에틸렌/프로필렌, 에틸렌/부텐, 에틸렌/1-헥센, 에틸렌/1-옥тен, 에틸렌/스티렌 등을 포함한다. 에틸렌/아크릴산(EAA), 에틸렌/메타크릴산(EMA), 에틸렌/아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 에틸렌/비닐 아세테이트 등은 본 발명의 에틸렌 혼성중합체가 아니다. 예시의 삼원공중합체는 에틸렌/프로필렌/1-옥тен, 에틸렌/프로필렌/부텐, 에틸렌/부텐/1-옥тен, 에틸렌/부텐/스티렌을 포함한다. 혼성중합체는 랜덤 또는 블록일 수 있다.
- [0023] 단일-부위 촉매 기술이 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체의 제조에 사용되며, 일반적으로 공지되어 있고, 구속 기하형 촉매, 메탈로센 촉매 또는 포스트-메탈로센 촉매를 포함한다. 예컨대, 콘제(Konze) 등의 US 2010/0036069A 및 카니취(Canich)의 USP 5,026,798를 참고하라.
- [0024] 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체는 SCBDI(단쇄 분지 분포 지수) 또는 CDBI(조성 분포 분지 지수)를 가지며, 중앙 총 몰 코모노머 함량의 50 % 내의 코모노머 함량을 가지는 중합체 분자의 중량%로 정의된다. 중합체의 CDBI는 예컨대, 문헌 [Wild et al, Journal of Polymer Science, Poly. Phys.Ed., Vol. 20, p. 441 (1982)]에 기술되는 바, 또는 USP 4,798,081 및 5,008,204에 기술되는 바와 같이 온도 상승 용출 분별(본원에서

"TREF"로 약칭) 등의 당업계에 공지된 기술로부터 얻어진 데이터로부터 용이하게 산출된다. 본 발명의 실시에 사용되는 에틸렌 혼성중합체의 SCBDI 또는 CDBI는 전형적으로 약 50 초파, 바람직하게는 약 60 초파, 보다 바람직하게는 약 70 초파, 심지어 보다 더 바람직하게는 약 80 초파, 및 가장 바람직하게는 약 90 % 초파이다.

[0025] 본 발명에 따른 사용에 적합한 보다 낮은 밀도 에틸렌 혼성중합체는 일반적으로 혼성중합체의 α -올레핀 함량의 제어를 통해 수득되며, 혼성중합체의 α -올레핀 함량이 클수록, 결정질은 적어지며, 이는 전자 디바이스 모듈 내 특히 보호, 광 투과층에 바람직한 물리적, 화학적 성질로 풀이된다. 본 발명에 따른 사용에 적합한 에틸렌 혼성중합체는 일반적으로 약 0.905 이하, 바람직하게는 약 0.90 미만, 바람직하게는 약 0.89 미만, 보다 더 바람직하게는 약 0.885 미만, 심지어 보다 더 바람직하게는 약 0.88 미만, 심지어 보다 더 바람직하게는 약 0.875 g/cc 미만의 밀도를 가질 것이다. 에틸렌 혼성중합체는 전형적으로 약 0.85 초파, 보다 바람직하게는 약 0.86 g/cc 초파의 밀도를 가진다. 세제곱센티미터당 그램 단위("g/cc" 또는 "g/cm³")의 밀도는 이소프로판을 중 ASTM-D 792-03, 방법 B에 따라 측정된다. 시편은 측정에 앞서 열 평형을 성취하도록 23 °C에서 8 분간 이소프로판을 조에서 컨디셔닝된 후 몰딩 1 시간 내에 측정된다. 시편은 방법 C당 약 190 °C 및 15 °C/분의 냉각 속도로 5 분의 초기 가열기를 가지는 ASTM D-4703-00 Annex A에 따라 압축성형된다. 시편은 "접촉 냉감(cool to the touch)"까지 연속 냉각되면서 프레스에서 45 °C로 냉각된다.

[0026] 낮은 모듈러스에 관해서, 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체는 ASTM D-882-02의 방법으로 측정했을 때, 약 150 미만, 바람직하게는 약 140 미만, 보다 바람직하게는 약 120 미만, 심지어 보다 더 바람직하게는 약 100 mPa 미만의 2 % 시컨트 계수(secant modulus)를 가진다. 에틸렌 혼성중합체는 전형적으로 0 초파의 2 % 시컨트 계수를 가지나, 모듈러스가 낮을수록, 혼성중합체가 본 발명에서의 사용에 보다 더 적합하다. 시컨트 계수는 응력-변형 다이어그램의 원점으로부터의 선의 기울기이며, 관심점에서 곡선을 교차하며, 다이어그램의 탄성 영역에서 물질의 강성도(stiffness)를 기술하는데 사용된다.

[0027] 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체는 전형적으로 약 95 미만, 바람직하게는 약 90 미만, 보다 더 바람직하게는 약 85 미만, 심지어 보다 더 바람직하게는 약 80 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 75 °C 미만의 융점을 가진다. 융점은 예컨대, USP 5,783,638에서 기술되는 시차 주사 열량계(DSC)로 측정된다. 낮은 융점을 가진 에틸렌 혼성중합체는 종종, 본 발명의 모듈의 제작에 유용한 바람직한 유연성과 열가소성을 보인다.

[0028] 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체는 ASTM D-3418-03 방법을 사용하는 시차 주사 열량계(DSC)로 측정했을 때 약 -30 미만, 바람직하게는 약 -35 미만, 바람직하게는 약 -40 미만, 보다 바람직하게는 약 -45 미만, 심지어 보다 더 바람직하게는 약 -50 °C 미만의 Tg를 가진다. 또한, 전형적으로 본 발명의 실시에 사용되는 에틸렌 혼성중합체는 또한, 약 100 미만, 바람직하게는 약 75 미만, 보다 더 바람직하게는 약 50 미만, 심지어 보다 바람직하게는 약 35 g/10분 미만의, ASTM D-1238 (190 °C/2.16 kg)의 방법으로 측정되는 용융 지수(MI)를 가진다. 전형적인 최소 MI는 약 1이며, 보다 전형적으로는 약 5이다.

[0029] 본 발명의 실시에 사용되는 에틸렌 혼성중합체의 특정 측면은 전형적으로 중합 이후 잔존하는 잔여물로부터, 그의 낮은 잔여량의 봉소, 바람직하게는, 낮은 잔여량의 알루미늄이다. 봉소 잔여물은 전자 디바이스 분야의 그의 혼성중합체의 성능에서 특히 유해하다는 것이 밝혀졌다. 이와 관련하여, 봉소-함유 공촉매(또한 "촉매 활성화제"로 언급)의 사용을 피하는 단일-부위 촉매 에틸렌 공중합체 중합이 특히 중요하며, 낮은 잔여 봉소 함량을 제공하는 것이 알려져 있다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "잔여 봉소 함량"은 [최종 실란-함유] 에틸렌 혼성중합체에서 임의의 봉소-함유 종 또는 봉소 잔여물로부터 봉소의 측정을 지칭한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "봉소-함유" 및 "봉소 잔여물"은 최종 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 원소 봉소를 함유한 모든 분자 또는 이온 종을 지칭한다. 흔히, 존재한다면, 이러한 봉소는 물론, 본 발명에 따른 필름의 에틸렌 공중합체 성분을 피하는, 봉소-함유 공촉매의 사용에서 기인하다. 이러한 봉소-함유 공촉매는 예컨대, 트리스-펜타플루오로페닐 보란("FAB") 및 비스(수소화 탈로우 알킬)메틸-암모늄 태트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트 ("RIBS-2")를 포함한다. 에틸렌 혼성중합체 중 잔여 봉소 함량은 유도 결합 플라즈마 질량 분석법(ICP-MS)을 포함하는 공기 기술에 의해 측정될 수 있다. 낮은 잔여 봉소 에틸렌 혼성중합체에서, 잔여 봉소 함량은 바람직하게는 백만부 에틸렌 혼성중합체 당 14 부(ppm) 미만, 보다 바람직하게는 10 미만, 보다 바람직하게는 5 미만, 보다 바람직하게는 ICP-MS 방법으로 측정불가능하다. 바람직하게는 이들 혼성중합체의 제조중 또는 제조 후에 첨가되는 임의의 봉소 양은 상기 명시한 수준 미만이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 필름에서 사용되는 에틸렌 혼성중합체에 대해, 봉소를 함유하는 것으로 알려진 구성 성분의 의도적인 첨가는 없다.

[0030] 이러한 낮은 잔여 봉소 에틸렌 혼성중합체의 제조는 인용에 의해 본원에 포함되는 US 2010/0036069A에서 구체적으로 개시된다.

- [0031] 보통 알루미늄 화합물 공촉매("스캐빈저(scavenger)"로 언급되고 기능)로부터 잔류되는, 잔여 알루미늄은 또한 본 발명의 실시에 사용되는 에틸렌 혼성중합체의 전기적 성질에 해롭다고 언급되어 왔다. 봉소만큼 해롭지는 않더라도, 100 ppm 초과의 알루미늄 잔여 수준은 전자 디바이스 분야의 이들 혼성중합체의 성능에 특히 유해하다고 알려져 있다. 이와 관련하여, 단일-부위 촉매 에틸렌 혼성중합체 중합이 일반적으로 낮은 잔여 알루미늄-함유 에틸렌 혼성중합체를 제공한다. 알루미늄-함유 공촉매를 최소화하는 것이 바람직하다. 알루미늄-함유 공촉매를 사용한다면, 개질된 메틸 알루민옥산 유형(또한 "MMAO", 예컨대 MMAO-3A로 언급)을 사용하는 것이 바람직하다고 알려져 있다. 또한, US 2010/0036069A에 교시된 특정 알루미늄 함유 공촉매가 바람직하다고 알려져 있다.
- [0032] 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "잔여 알루미늄 함량"은 [최종 실란-함유] 에틸렌 혼성중합체에서 임의의 알루미늄-함유 종 또는 알루미늄 잔여물로부터 알루미늄의 측정을 지칭한다. 본원에서 사용되는 바와 같이, 용어 "알루미늄-함유" 및 "알루미늄 잔여물"은 최종 에틸렌 혼성중합체를 생성하는 원소 알루미늄을 함유한 모든 분자 또는 이온 종을 지칭한다. 대부분의 잔여 알루미늄은 공지된 알루미늄-함유 중합 공촉매의 사용에서 기인한다고 생각된다.
- [0033] 낮은 잔여 알루미늄 에틸렌 혼성중합체에서, 잔여 알루미늄 함량은 바람직하게는 백만부 에틸렌 혼성중합체 당 100 부(ppm) 알루미늄 미만, 보다 바람직하게는 75 미만, 보다 바람직하게는 50 미만, 보다 바람직하게는 측정 불가능이다. 에틸렌 혼성중합체 중 잔여 알루미늄 함량은 ICP-MS를 포함하는 공지 기술로 측정될 수 있다. 바람직하게는 이러한 혼성중합체의 제조 중 또는 제조 후에 첨가되는 임의의 알루미늄 양은 상기 명시한 수준 미만이다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 필름에서 사용되는 에틸렌 혼성중합체에 대해, 알루미늄을 함유하는 것으로 알려진 구성 성분의 의도적인 첨가는 없다.
- [0034] 이러한 낮은 잔여 알루미늄 에틸렌 혼성중합체의 제조는 인용에 의해 본원에 포함되는 US 2010/0036069A에 구체적으로 기술된다. 일반적으로 거기에 개시되는, 본 발명의 실시에 유용한 에틸렌 혼성중합체의 제조용 바람직한 촉매가 예컨대, 착물로서: [2,2'-(1,3-프로판디일비스(옥시-k0)]비스[3",5,5"-트리스(1,1-디메틸에틸)-5'-메틸[1,1':3',1"-터페닐]-2'-올라토-k0]]디메틸 등을 사용하여 산소 원자를 통해 전이금속(Ti, Zr 및 Hf)으로 배위된 비스-(비페닐페놀)리간드를 포함하는 것으로 알려져 있다.
- [0035] 본 발명에 유용한 에틸렌 혼성중합체 유형의 구체적인 예는 상기 기술한 바람직한 촉매/공-촉매 시스템을 사용하여 제조된, 매우 낮은 밀도의 폴리에틸렌(VLDPE), 균질하게 분지된, 선형 에틸렌/α-올레핀 혼성중합체, 및 동종으로 분지/실질적으로 선형 에틸렌/α-올레핀 중합체(예컨대, 플라스토머 및 엘라스토머)를 포함한다. 보다 바람직한 에틸렌 혼성중합체는 동종으로 분지된 선형 및 실질적으로 선형 에틸렌 혼성중합체이다. 상기 기술한 바람직한 촉매/공-촉매 시스템을 사용하여 제조된 실질적으로 선형 에틸렌 혼성중합체가 특히 바람직하며, 보다 완전하게 USP 5,272,236, 5,278,272 및 5,986,028에서 기술된다.
- [0036] 임의의 상기 에틸렌 혼성중합체의 블렌드가 또한 본 발명에 사용될 수 있으며, 에틸렌 혼성중합체가 중합체가 (i) 서로 혼화성이며, (ii) 다른 중합체는 있다 하더라도 에틸렌 혼성중합체의 바람직한 성질 예컨대, 광학 및 낮은 모듈러스에 영향이 거의 없고, (iii) 본 발명의 에틸렌 혼성중합체가 블렌드의 약 70 이상, 바람직하게는 약 75 이상, 보다 더 바람직하게는 약 80 중량% 이상을 구성하는 정도로, 하나 이상의 다른 중합체와 블렌딩되거나 회석될 수 있다.
- [0037] 본 발명에서, 전자 디바이스 및 전자 디바이스 모듈로의 포함을 위해, 실란 작용기가 채용되어 물리적, 광학적, 전기적 성질에 관한 다른 바람직한 성질의 적합한 수준을 유지하면서 접착을 개선한다. 응용의 온도 요구에 의존하고, 본 발명의 실시에 사용되는 에틸렌 혼성중합체의 그밖의 상대적으로 낮은 밀도와 모듈러스로 인해, 이러한 혼성중합체가 또한 모듈이 구성된 후, 보통 직후, 또는 접촉시 가교되는 것으로부터 이익을 얻을 수 있다. 가교는 환경으로부터 전자 디바이스를 보호하는 그의 기능에서 혼성중합체의 성능에 중요할 수 있다. 구체적으로, 가교는 혼성중합체의 열 크립 저항성과, 열, 충격 및 용매 저항성에 관한 모듈의 내구성을 증대시킨다.
- [0038] 본 발명의 필름에 사용되는 알콕시실란-함유 열가소성 에틸렌 혼성중합체는 열가소성 에틸렌 혼성중합체에 그라프트 또는 그 밖의 결합되는 알콕시실란기를 요한다. 알콕시실란기는 중합 과정에 공지된 모노머 반응물을 사용하거나, 공지 그라프트 기술에 의해, 또는 다른 기능화 기술에 의해, 통상의 기술자에 일반적으로 공지된 열가소성 에틸렌 수지 내에 포함될 수 있다. 열가소성 에틸렌 수지의 접착 성능을 효과적으로 개선하고 거기에 그라프트/포함될 수 있고, 그 뒤에 가교될 수 있는, 임의의 알콕시실란기-함유 화합물 또는 모노머가 본 발명의 실시에 사용될 수 있다.

- [0039] 적합한 에틸렌 혼성중합체에 그라프트가능한 알콕시실란 화합물의 그라프팅은 에틸렌 혼성중합체 성질과 알콕시실란 함량의 바람직한 조합을 얻는데 매우 적합한 것으로 밝혀졌다. 알콕시실란 그라프팅 및 가교 과정에 적합한 알콕시실란은 에틸렌성 불포화 히드로카르빌기 및 가수분해 가능기를 가지는 알콕시실란, 특히 미국 특허 5,824,718에 개시된 유형의 알콕시실란을 포함한다.
- [0040] 본원에서 사용되는 바와 같이, 그라프트가능한 화합물에서 또는 그라프트된 용어 "알콕시실란"은 다음의 화학식으로 표현되는 결합된 알콕시실란기를 지칭한다:
- [0041] $-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-(\text{R}^2)_m-\text{Si}(\text{R}^3)_{3-n}(\text{OR}^4)_n$ I
- [0042] 그리고, 용어 "그라프트 가능한 알콕시실란 화합물" 및 그라프팅 전의 "알콕시실란" 화합물을 지칭하는 것은 다음의 화학식으로 기술될 수 있는 알콕시실란 화합물을 지칭한다:
- [0043] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-(\text{R}^2)_m-\text{Si}(\text{R}^3)_{3-n}(\text{OR}^4)_n$ II,
- [0044] 여기서, I 또는 II의 경우에서:
- [0045] R^1 은 H 또는 CH_3 이며;
- [0046] R^2 는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 아릴 또는 히드로카르빌이며, 또한 나머지 중에 에스테르, 아미드, 에테르 등의 다른 작용기를 포함할 수 있으며;
- [0047] m 은 0 또는 1이며;
- [0048] R^3 은 1 내지 20 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬, 아릴 또는 히드로카르빌이며;
- [0049] R^4 는 1 내지 6 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬 또는 카르복시알킬(바람직하게는 메틸 또는 에틸)이며;
- [0050] n 은 1, 2, 또는 3(바람직하게는 3)이다.
- [0051] 그라프팅에 적합한 알콕시실란 화합물은 상기 화학식에서 에틸렌성 불포화된 히드로카르빌기가 비닐, 알릴, 이소프로페닐, 부테닐, 시클로헥세닐 또는 (메트)아크릴옥시알킬(아크릴옥시알킬 및/또는 메타크릴옥시알킬로 지칭)기일 수 있고, 화학식에서 OR^4 로 언급되는 가수분해가능기가 히드로카르빌옥시, 히드로카르보닐옥시, 또는 히드로카르빌아미노기 예컨대, 메톡시, 에톡시, 프로포록시, 부톡시, 포르밀옥시, 아세톡시, 프로프리오닐옥시 및 알킬- 또는 아릴아미노기일 수 있고, 화학식에서 R^3 으로 언급되는 포화된 히드로카르빌기가 만약 존재한다면, 메틸 또는 에틸일 수 있는, 불포화된 알콕시실란을 포함한다. 이러한 알콕시실란 및 이의 제조 방법은 보다 완전하게 USP 5,266,627에 기술된다. 바람직한 알콕시실란 화합물은 비닐트리메톡시실란(VTMOS), 비닐트리에톡시실란(VTEOS), 알릴트리메톡시실란, 알릴트리에톡시실란, 3-아크릴로일프로필트리메톡시실란, 3-아크릴로일프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴로일프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일프로필트리에톡시실란 및 이러한 실란의 혼합물을 포함한다.
- [0052] 상기 기술된 에틸렌 혼성중합체는 실란 그라프팅에 앞서 특성화된다. 그러나, 이는 불포화된 실란 성분과의 그라프팅에 앞서거나, 또는 혼성중합된 실란의 경우에, 실란 코모노며 없이 만들어지는 상응하는 에틸렌 혼성중합체 물질에 기반하는 것으로 해석될 수 있다. 그러나, 밀도와 물리적 성질을 포함한 에틸렌 혼성중합체의 성질이 실란의 그라프팅으로 유의하게 영향받지 않음이 밝혀졌다는 것에 주목해야 한다.
- [0053] 접착 및 가교 목표를 고려할 때, 그라프트된 중합체 중 바람직하게는 0.1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.5 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 0.75 중량% 이상, 보다 바람직하게는 약 1 중량% 이상, 가장 바람직하게는 약 1.2 중량% 이상의 알콕시실란이 있다. 편리함과 경제성의 고려는 보통 본 발명의 실시에 사용되는 그라프트된 알콕시실란의 최대량에 두 가지 주요한 제한이다. 전형적으로, 그라프트된 중합체 중 알콕시실란 수준이 그라프트된 중합체 내 10 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 5 중량% 이하, 보다 바람직하게는 약 2 중량% 이하이도록 하는 양으로 알콕시실란 또는 알콕시실란의 조합이 첨가된다. 그라프트된 중합체 내 알콕시실란의 수준은 우선 중합체로부터 미반응 알콕시실란을 제거한 다음, 수지에 규소의 중성자 활성화 분석을 하여 측정될 수 있다. 규소 중량%의 결과는, 그라프트된 알콕시실란 중량%로 전환될 수 있다. 본 발명의 실시를 위한 필름과 수지 중 필요한 알콕시실란의 양은 열가소성 에틸렌 수지의 특성, 알콕시실란, 처리 조건, 그라프팅 효율,

최종 응용에 요구되는 접착량 및 유사한 인자에 의존하여 변할 수 있다.

[0054] 충분한 양의 알콕시실란기를 포함하는 바람직한 결과는 가교 이전에 충분한 접착을 제공하고, 가교 다음에 필요 한 수지의 물리적 성질을 제공하는 것이다. 일반적으로, 주어진 응용에 대해 인접한 층에 적절한 부착을 하도록 인접한 층과 접촉한 열가소성 에틸렌 혼성중합체 필름 표면에 그라프팅된 실란 수준이 충분해야 할 필요가 있다. 예컨대, 일부 응용, 예컨대 일부의 광전지 적층 구조는 180 도 박리 시험으로 측정되는 밀리미터당 약 5 뉴턴("N/mm") 이상의 유리층에 대한 부착 강도를 요구할 수 있다. 180 도 박리 시험은 일반적으로 실시자에게 공지되어 있다. 다른 응용 또는 구조가 보다 낮은 접착 강도 및 상응하게 보다 낮은 실란 수준을 요구할 수 있다.

[0055] 열가소성 에틸렌 혼성중합체 필름의 물리적 성질에 가교가 바람직하다면, 가교 이후, ASTM D-2765로 측정되는 열가소성 에틸렌 수지 중 30 % 이상, 바람직하게는 40 % 이상, 보다 바람직하게는 50 % 이상 및 보다 바람직하게는 60 % 이상의 젤 함량을 수득하는 것이 전형적으로 필요하다. 전형적으로, 젤 함량은 90 %를 초과하지 않으며, 바람직하게는 약 15 % 이상이다.

[0056] 상기 언급한 바와 같이, 열가소성 에틸렌 중합체에의 알콕시실란의 그라프팅은 다수의 공지된 적합한 방법, 예컨대, 반응 압출 또는 다른 종래의 방법으로 행해질 수 있다. 그라프팅 반응에 사용되어야 할 필요가 있는 그라프팅 가능한 알콕시실란 화합물의 양은 그라프팅 반응 효율 및 그라프팅 반응에 의해 제공되는 그라프팅된 알콕시실란의 바람직한 수준에 분명히 의존한다. 사용되어야 할 양은 간단한 실험 및 그라프팅 반응이 전형적으로 약 60 %의 효율을 가진다는 것을 얇으로써 산출되고 최적화될 수 있다. 따라서, 그라프팅된 알콕시실란의 바람직한 수준을 얻는 것은 보통 약 40 % 과량의 혼입을 요한다.

[0057] 그라프트 개시 및 촉진 기술은 또한 일반적으로 공지되어 있고 공지된 자유 라디칼 그라프트 개시제 예컨대, 페옥시드 및 아조 화합물에 의한 것, 또는 이온화 방사선 등에 의한 것을 포함한다. 예컨대, 디큐밀 페옥시드, 디-tert-부틸 페옥시드, t-부틸 페벤조에이트, 벤조일 페옥시드, 큐멘 히드로페옥시드, t-부틸 페옥토에이트, 메틸 에틸 케톤 페옥시드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸 페옥시)헥산, 라우릴 페옥시드, 및 tert-부틸 페아세테이트 등의 페옥시드 그라프트 개시제 중 임의의 하나와 같은 유기 자유 라디칼 그라프트 개시제가 바람직하다. 적합한 아조 화합물은 아조비스이소부틸 니트릴이다. 알콕시실란기를 열가소성 에틸렌 중합체에 그라프팅하는데 임의의 종래 방법이 사용될 수 있지만, 한 바람직한 방법은 반응 압축기 예컨대, 부스 니더(Buss kneader)의 제1 단계에서 그라프트 개시제와 둘을 블렌딩하는 것이다. 그라프팅 조건은 다양할 수 있으나, 융점은 개시제의 반감기 및 체류 시간에 의존하여, 전형적으로 160 내지 260 °C, 바람직하게는 190 내지 230 °C이다.

[0058] 상기 언급한 바와 같이, 그라프트된 실란 성분이 본 발명에 따라 사용되는 조성물에 사용되며, 효과적으로 에틸렌 혼성중합체를 가교하고 증대된 접착을 제공하는 임의의 실란에 의해 제공될 수 있다. 청구하는 발명의 바람직한 실시태양에서, 그라프트된 비닐 실란 그라프트는 아래에 기술되는 바와 같이 에틸렌 혼성중합체 또는 에틸렌 혼성중합체를, 적어도 일부 혼성중합체에 그라프트된 비닐 실란이 제공되는 아래에 기술되는 그라프팅 방법 또는 기술을 받게 함으로써 만들어진다. 당업계의 실시자에게 공지된 바와 같이, 이러한 방식으로 사용되는 비닐 또는 불포화 실란은 그라프팅 후에, 에틸렌 혼성중합체를 포함하는 중합체와 그라프팅되며, 그들은 더 이상 불포화도 아니나, 여전히 때때로 비닐 실란의 나머지 및 이로부터 유도된 것에 기반하여 그라프트된 비닐로 지칭된다는 점에서 더 이상 기술적으로 "비닐" 실란이 아니다. 또 다른 실시태양에서, 별개의 양립가능한 비닐 실란 그라프트된 중합체가 만들어지며 중합체 물질의 에틸렌 혼성중합체에 첨가된다.

[0059] 최종 실란-함유 에틸렌 혼성중합체에서, 실란의 경화 또는 가교는 다수의 공지 기술에 의해 수행될 수 있다. 습기 즉, 수분이 실란의 경화 또는 가교의 실행에 사용된다면, 이어서 전형적으로 하나 이상의 가수분해/축합 촉매가 사용될 수 있다. 이러한 촉매는 루이스산 예컨대, 디부틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 디라우레이트, 스태너스 옥토노에이트 및 수소 술포네이트 예컨대, 술폰산을 포함한다. 태양광 또는 UV 광이 실행에 사용된다면, 이어서 전형적으로 및 바람직하게 하나 이상의 광개시제가 사용된다. 이러한 광개시제는 유기 카보닐 화합물 예컨대, 벤조페논, 벤즈안트론, 벤조인 및 그의 알킬 에테르, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,2-디메톡시, 2-페닐아세토페논, p-페녹시 디클로로아세토페논, 2-히드록시시클로헥실페논, 2-히드록시이소프로필페논, 및 1-페닐프로판디온-2-(에톡시 카복실)옥심을 포함한다. 이를 개시제는 공지된 방식으로, 및 예컨대, 전형적으로 혼성중합체의 중량에 기반한 wt%로, 약 0.05 이상, 보다 전형적으로 약 0.1 이상 및 심지어 보다 더 전형적으로 약 0.5 이상의 공지된 양으로 사용된다.

[0060] 자유 라디칼 가교보조제 즉, 촉진제 또는 공-개시제는 다관능성 비닐 모노머 및 중합체, 트리알릴 시아누레이트 및 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트, 디비닐 벤젠, 폴리올의 메타크릴레이트 및 아크릴레이트, 알릴 알코

을 유도체 및 저분자량 폴리부타디엔을 포함한다. 황 가교보조제는 벤조티아질 디술피드, 2-메르캅토벤조티아졸, 구리 디메틸디티오카르바메이트, 디펜타메틸렌 티우람 테트라술피드, 테트라부틸티우람 디술피드, 테트라메틸티우람 디술피드 및 테트라메틸티우람 모노술피드를 포함한다.

[0061] 이러한 가교보조제는 공지된 양과 공지된 방식으로 사용된다. 보조제의 최소량은 전형적으로 가교되어야 하는 중합체 또는 중합체들의 중량에 기반한 wt%로, 약 0.05 이상, 바람직하게는 약 0.1 이상, 및 보다 바람직하게는 약 0.5 이상이다. 이러한 조성물에서 사용되는 보조제의 최대량은 매우 상이할 수 있으며, 전형적으로, 바람직한 가교의 바람직한 정도, 효율, 비용 등의 인자에 의해 결정된다. 최대량은 전형적으로 가교되어야 하는 중합체 또는 중합체들의 중량에 기반한 wt%로, 약 10 미만, 바람직하게는 약 5 미만, 및 보다 바람직하게는 약 3 미만이다.

[0062] 열가소성 물질의 가교 즉, 경화를 촉진하기 위해 열적 활성화된 자유 라디칼 개시제를 사용하는데 있어서의 한 어려움은 경화가 용망되는 전체 과정 내 실제 단계에 앞서 배합 및/또는 처리 동안, 조기 가교 즉, 스코치(scorch) 및 겔의 개시할 수 있다는 것이다. 배합의 종래 방법, 예컨대, 밀링, 밴버리(Banbury) 또는 압출로, 시간-온도 관계가, 자유 라디칼 개시제가 열 분해를 겪어, 결국 배합된 중합체의 덩어리에서 겔 입자를 생성할 수 있는 가교 반응을 개시하는 조건을 생성할 때, 스코치가 발생한다. 이러한 겔 입자는 최종 생성물의 균질성에 불리하게 영향을 줄 수 있다. 또한, 스코치는 물질의 소성 성질을 감소시킬 수 있어서 전체 배치가 손실될 높은 가능성으로 효과적으로 진행될 수 없다.

[0063] 스코치를 최소화하는 방법 중 하나는 조성물 내로의 스코치 개시제의 포함이다. 예컨대, 영국 특히 1,535,039는 퍼옥시드-경화된 에틸렌 중합체 조성물의 스코치 개시제로서 유기 히드로퍼옥시드의 사용을 공개한다. USP 3,751,378은 다양한 혼성중합체 제형에서 긴 무니 스코치 시간(Mooney scorch times)을 제공하도록 다관능성 아크릴레이트 가교 모노머에 포함된 스코치 방지제로서 N-니트로소 디페닐아민 또는 N,N'-디니트로소-파라-페닐아민의 사용을 공개한다. USP 3,202,648는 폴리에틸렌의 스코치 개시제로서 니트리트 예컨대, 이소아밀 니트리트, tert-데실 니트리트 등의 사용을 공개한다. USP 3,954,907은 스코치에 대한 보호제로서 모노머 비닐 화합물의 사용을 개시한다. USP 3,335,124은 방향족 아민, 페놀계 화합물, 메르캅토티아졸 화합물, 비스(N,N-이치환된-티오카바모일)술피드, 히드로퀴논 및 디알킬디티오카르바메이트 화합물의 사용을 기술한다. USP 4,632,950은 한 금속염이 구리를 기반으로 하는 이치환된 디티오카르bam산의 두 금속염의 혼합물의 사용을 공개한다.

[0064] 자유 라디칼, 특히 퍼옥시드에서의 사용을 위해 일반적으로 사용되는 스코치 개시제 중 하나인, 개시제-함유 조성물은 또한 니트록실 2로 알려진 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸페리딘-1-옥실, 또는 NR 1, 또는 4-옥시페페리돌 또는 타놀 또는 템폴 또는 tmpn 또는 아마도 가장 일반적으로는 4-히드록시-TEMPO 또는 심지어 보다 간단하게는 h-TEMPO이다. 4-히드록시-TEMPO의 첨가는 용융 처리 온도에서 가교 가능한 중합체의 자유 라디칼 가교를 "켄칭"하여 스코치를 최소화한다.

[0065] 본 발명의 조성물에 사용되는 스코치 개시제의 바람직한 양은 조성물의 다른 성분, 특히 자유 라디칼 개시제의 특성과 양에 따라 변할 것이나, 전형적으로 1.7 중량%(wt%) 퍼옥시드와 에틸렌 혼성중합체의 시스템에서 사용되는 스코치 억제제의 최소량은 중합체의 중량에 기반하여, 약 0.01 이상, 바람직하게는 약 0.05 이상, 보다 바람직하게는 약 0.1 이상, 및 가장 바람직하게는 약 0.15 wt% 이상이다. 스코치 억제제의 최대량은 매우 상이할 수 있으나, 그 밖의 것보다 큰 비용과 효율의 함수이다. 1.7 중량%(wt%) 퍼옥시드와 에틸렌 혼성중합체의 시스템에서 사용되는 스코치 억제제의 전형적인 최대량은 혼성중합체의 중량에 기반한 wt%로, 약 2를 초과하지 않으며, 바람직하게는 약 1.5를 초과하지 않고, 보다 바람직하게는 약 1을 초과하지 않는다.

[0066] 본 발명의 중합체 물질은 알콕시실란 가교 촉매에 더하여 또는, 그 외에 첨가제를 포함할 수 있다. 예컨대, 이러한 다른 첨가제는 UV 흡수제, UV-안정화제, 및 가공 안정화제 예컨대, 3가 인 화합물을 포함한다. UV 흡수제는 예컨대, 시아솔브(Cyassorb) UV-531 등의 벤조페논 유도체, 시아솔브 UV-5411 등의 벤조트리아졸, 및 시아솔브 UV-1164 등의 트리아진을 포함할 수 있다. UV-안정화제는 시아솔브 UV2908 등의 헌더드 페놀, 시아솔브 UV 3529, 호스타빈(Hostavin) N30, 유니빌(Univil) 4050, 유니빈(Univin) 5050, 치마솔브(Chimassorb) UV 119, 치마솔브 944 LD, 티누빈(Tinuvin) 622 LD 등의 헌더드 아민을 포함한다. 인-함유 안정화제 화합물은 포스포니트(PEPQ) 및 포스피트(웨斯顿(Weston) 399, TNPP, P-168 및 도베르포스(Doverphos) 9228)를 포함한다. UV-안정화제의 양은 전형적으로 약 0.1 내지 0.8 %, 바람직하게는 약 0.2 내지 0.5 %이다. 가공 안정화제의 양은 전형적으로 약 0.02 내지 0.5 %, 바람직하게는 약 0.05 내지 0.15 %이다.

[0067] 또 다른 첨가제는, 항산화제(예컨대, 헌더드 페놀 예컨대, 이르가녹스[®](Irganox[®]) 1010 시바게이지 주식회사

(Ciba Geigy Corp.) 제조), 클링 첨가제(예컨대, 폴리이소부틸렌), 항-블록, 항-슬립, 색소 및 충전제(투명도가 중요한 분야의 경우 투명)를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 인-프로세스(in-process) 첨가제, 예컨대, 칼슘 스테아레이트, 물 등이 또한 사용될 수 있다. 이러한 및 다른 잠재 첨가제가, 당업계에 일반적으로 공지된 방식과 양으로 사용된다.

[0068] 본 발명에 따른 필름 실시태양에 관해 본원에서 용어 "필름"이 사용되므로, 필름은 일반적으로 플라스틱 필름과 관련된 범위의 두께를 가지며, 전자 디바이스 적층 구조의 일부 사용에서, 보다 더 큰 두께를 일부를 포함한다. 본 발명에 따른 필름 물품에서, 구체적인 두께를 명확히 가지지 않는다면, 보다 두꺼운 물품에서 "층" 또는 "필름층"을 지칭할 때를 포함하는 용어 "필름"은, 전자 디바이스에서 층으로서 사용을 위해 필요한 일반적으로 일정하고 균일한 두께를 가지는 임의의 상대적으로 얇고 평평한 압출된 또는 캐스트 열가소성 물품을 포함한다. 다수의 경우에서 이는 약 25 밀(0.64 mm)까지의, 바람직하게는 약 20 밀(0.51 mm) 미만의 두께이다. 특히, 다층 필름 또는 물품에서 "층"으로 존재할 때, 이러한 필름은 공지된 "미세층" 필름에서 층으로서 10 나노미터만큼 얇게, 매우 얇을 수 있으나, 일반적으로 약 1 밀 이상(25 μm), 바람직하게는 약 2 밀 이상(51 μm), 바람직하게는 약 4 밀(100 μm) 이상, 보다 바람직하게는 약 6 밀(0.15 mm) 이상, 및 가장 바람직하게는 약 8 밀(0.20 mm) 이상이다.

[0069] 본 발명의 에틸렌 혼성중합체 필름 또는 필름층은 유용한 필름 예컨대, 단층 필름(필름이 단일층임), 또는 다중 층 필름 내 하나 이상의 층, 바람직하게는 표면층을 제조하는 다양한 종래의 필름 제작 공정에서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 필름을 제조하는 일반적인 방법은 일반적으로 당업계에 공지되어 있으며, 장비는 일반적으로 시판된다. 이러한 필름은 캐스트, 블로운, 캘린더 또는 압출 코팅 공정으로 제조될 수 있으며, 복합 또는 적층 구조는 임의의 상술한 물품으로 만든다.

[0070] 본 발명에 따른 적층 구조는 바람직하게는 단일 층 필름으로서 에틸렌 혼성중합체 필름, 및 광전지 등의 전자 디바이스의 표면 또는 유리 등의 하나 이상의 추가층을 사용한다.

[0071] 다수 유형의 물질의 층은 발명에 따른 에틸렌 혼성중합체 필름과 적층 구조로 사용될 수 있다. PV 모듈 적층 구조를 제조하는데 PV 전지와 함께 사용하기에 적합한, 유리 등의 광 투과 물질이 바람직하다. 본 발명의 특정 실시태양에서 사용될 때, "유리"는 단단하고, 취성이며 투명한 고체, 예컨대, 창문, 다수의 병 또는 안경에 사용되는 것을 지칭하며, 소다-라임 유리, 보로실리케이트 유리, 설탕 유리, 운모(무스코비-유리(Muscovy-glass)) 또는 알루미늄 옥시니트리드를 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 기술적 관점에서, 유리는 결정화 없이 염격한 조건으로 냉각된 융합물의 무기 생성물이다. 다수의 유리는 그의 주성분으로 실리카 및 유리 형성제를 함유한다.

[0072] 순수 실리콘 디옥시드(SiO_2) 유리(석영 또는 그의 다결정 형태에서 모래와 동일한 화학적 화합물)은 UV 광을 흡수하지 않으며, 이 영역에서 투명도를 요구하는 분야에 사용된다. 석영의 큰 자연 단결정이 순수 실리콘 디옥시드이며, 분쇄시 양질의 특수 유리에 사용된다. 합성 비정질 실리카, 석영의 거의 100 % 순수 형태는 가장 비싼 특수 유리의 원료이다.

[0073] 적층 구조의 유리층은 전형적으로, 비제한적으로 창문 유리, 플레이트 유리, 실리케이트 유리, 시트 유리, 플로트 유리, 착색 유리, 예컨대, 태양열을 제어하는 재료를 포함할 수 있는 특수 유리, 은 등의 스페터링된 금속으로 코팅된 유리, 안티모니 틴 옥시드 및/또는 인듐 틴 옥시드로 코팅된 유리, E-글라스, 솔렉시아™(Solexia™) 유리(PA, 피츠버그의 PPG 인더스트리즈로부터 이용가능) 중 하나이다.

[0074] 유리를 대체하여 또는 유리에 더하여, 다른 공지 물질이 본 발명에 따른 적층 필름이 사용된 층들 중의 하나 이상에 사용될 수 있다. 때때로 커버, 보호제, 상층 및/또는 하층의 다양한 유형의 구조로 지칭되는 이러한 층은 예컨대, 물질 예컨대, 폴리카르보네이트, 아크릴 중합체, 폴리아크릴레이트, 시클릭 폴리올레핀 예컨대, 에틸렌 노보넨, 메탈로센-촉매된 폴리스티렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴루오로중합체 예컨대, ETFE(에틸렌-테트라플루오로에틸렌), PVF(폴리비닐 플루오리드), FEP(플루오로에틸렌-프로필렌), ECTFE(에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌), PVDF(폴리비닐리덴 플루오리드)를 포함하는 공지된 경질 또는 연질 시트 물질의 하나 이상일 수 있으며, 둘 이상의 이러한 물질의 적층물, 혼합물 또는 합금을 포함하는 다수의 다른 유형의 플라스틱, 중합체 또는 금속 물질일 수 있다. 특정 층의 위치, 광 투과 및/또는 다른 특정 물리적 성질의 필요가 특정 물질 선택을 결정할 것이다.

[0075] 예시의 적층물 구조 및 이의 제조 방법(유리 층이 사용되는 실시태양으로 예를 들)은

A. 유리 층의 안면 표면(facial surface)을 가진 필름 및 유리(또는 다른 층)를 필름의 실란-함유 에틸렌 혼성

중합체 안면 표면의 안면 표면과 안면 접촉하도록 위치시키는 단계;

[0077] B. 필름과 유리의 접촉된 안면 표면들 사이에 접착 접촉을 제공하는 적층 온도에서 필름을 유리 층에 적층 및 접착하고, 선택적으로(이때 가교가 바람직하며 이때 행하고자 한다면), 실란-함유 에틸렌 혼성중합체층을 가교하는 단계

를 포함한다.

[0079] 바람직한 적층된 구조는 본 발명에 따른 필름으로 유리층에 적층된 광전지와 유리층 둘 다뿐만 아니라 PV 모듈에 사용되는 다른 공지된 층을 포함하는 PV 모듈을 포함한다. 에틸렌 혼성중합체 층은 적층물 구조에서 임의의 적합한 방식으로 당업계에 공지된 임의의 과정 예컨대, 진공 적층, 압출, 캠린더링, 용액 캐스팅 또는 사출 성형으로 유리 또는 다른 층에 적용된다.

[0080] 이러한 구조는 다수의 상이한 방법 중 임의의 하나에 의해 구성될 수 있다. 예컨대, PV 모듈 적층된 구조를 구성하는 한 방법에서, 구조는 층 위에 간단하게 쌓이며, 여기서 에틸렌 혼성중합체 필름의 안면 표면이 유리 또는 다른 보호 전방층의 안면 표면에 접촉하게 접착되며, 에틸렌 혼성중합체 필름의 다른 안면 표면에 접촉하게 접착된 일반적으로 평면형 PV 전지의 광전지 표면의 위치 또는 적용이 뒤따른다. 바람직하게는 캡슐화 필름, 선택적으로 본 발명에 따른 에틸렌 혼성중합체 필름의 또 다른 층이 PV 전지의 다른 표면에 접촉하게 접착된다.

[0081] 본 발명의 에틸렌 혼성중합체 필름은, USP 6,586,271, US 특허 공보 US2001/0045229 A1, WO 99/05206 및 WO 99/04971에 교시된 것과 같이 당업계에 공지된 캡슐화제 물질과 동일한 양을 사용하고 동일한 방식으로, 전자 디바이스 모듈 예컨대, 광전지 또는 태양 전지를 구성하는데 사용될 수 있다. 이러한 물질은, 전자 디바이스의 "스킨"으로서, 즉 디바이스가 전체적으로 물질 내에 에워싸인 캡슐화제로서, 또는 디바이스의 한 또는 양 안면 표면에 적용되는데 사용될 수 있다.

[0082] 발명의 바람직한 측면에서, 본 발명의 적층된 PV 구조는 도 1에 나타낸 것과 같은 구조이며, 광이 처음 접촉하는 "상부" 층에서 출발하여 다음의 순서대로 포함한다: (i) 광-송수신 탑 시트 또는 커버 시트층(13), (ii) 본 발명에 따른 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 캡슐화 필름층(12a)(광 투과와 접착에 부정적으로 또는 불리하게 영향을 미치지 않는, 다른 내부층 또는 성분을 선택적으로 함유), (iii) 광전지(11), (iv) 필요하다면, 제2 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 캡슐화 필름층(12b)(선택적으로 본 발명에 따름) 및 (v) 필요하다면, 유리 또는 다른 중합체 필름 구조 백 층 기판을 포함하는 "백시트"로 지칭되는 백 시트 또는 층(14). 일반적으로, 도 1에 나타낸 바와 같이, 적층물 전자 디바이스 구조는 다음의 양 층을 모두 포함할 것이다: 12b, 제2 캡슐화 필름 층, 바람직하게는 상부 캡슐화 층(12a, 및 14a)과 동일하거나 유사한 것, 접착층 또는 접착제와 같은 임의의 공지된 방식으로 층(12a)에 결합된 백시트 층.

[0083] 임의의 경우에, 도 1에 나타낸 바와 같은 적층된 PV 모듈을 구성하는 적층 과정에서, 적어도 다음의 층이 안면 접촉된다:

- "외부" 광 수신 안면 표면 및 "내부" 안면 표면을 가지는 광-수신 탑 시트 층(13)(예컨대, 유리층);
- 탑층(13)으로 향하는 한 안면 표면과 PV 전지(11)의 광-수신면으로 향하는 하나를 가지며, 층(12b) 또는 층(14)과 함께 PV 전지 표면을 실링하고 캡슐화하도록 기능하는 실란-함유 에틸렌 혼성중합체 필름층(12a);

[0086] • PV 전지(11);

[0087] • 필요하다면, 제2 캡슐화 필름층(12b)(선택적으로 본 발명에 따름); 및

[0088] • 유리 또는 다른 백 층 기판을 포함하는 백 층(14)

[0089] 바람직한 위치에서 조립되는 층 또는 층 하부-조립에 있어, 조립 과정은 전형적으로 층들 간의 필요한 접착을 생성하는데 충분한 조건에서 가열하고 압축하는 적층 단계를 요구한다. 일반적으로, 적층 온도는 그들의 접착을 성취하는데 필요한 온도와 사용된 특정 에틸렌 혼성중합체 층 물질에 의존할 것이다. 일반적으로, 하부 말단에서, 적층 온도는 약 130 °C 이상, 바람직하게는 약 140 °C 이상일 것이 필요하며, 상부 말단에서는 약 170 °C 이하, 바람직하게는 약 160 °C 이하일 필요가 있다.

[0090] 이와 같은 공정과 구조에서, 이러한 필름은 광전지 모듈 내 광전지를 캡슐화하는 "스킨"으로서, 즉, 디바이스가

필름 내에 전체적으로 에워싸인 캡슐화제로서 전지의 하나 또는 양 안면 표면에 적용되는데 사용될 수 있다. 구조는 다수의 상이한 방법 중 임의의 하나에 의해 구성될 수 있다. 예컨대, 한 방법에서, 구조는 층 위에 층이 간단하게 생성되며, 예컨대, 제1 알콕시실란-함유 폴리올레핀 캡슐화 필름층이 유리에 임의의 적합한 방식으로 적용되며, 이어서 광전지, 제2 캡슐화 필름 층 및 백 층의 적용이 뒤따른다.

[0091] 도 1에 나타낸 바와 같이, 전형적인 광전지 모듈에서, 전지(11)의 세트는 서로 그룹지어지고, 직렬로 정렬되고 연결되며 캡슐화된다. 몇몇 PV 전지(11)를 포함하는 모듈은, 프레임(15)으로 표현되는 바와 같이 용이하게 다루고 조립하도록 만들어진다. 프레임(15)은 또한 접지(18)하여 감전 위험을 방지한다. 그러나, 일백 볼트를 초과하는 직렬 전지로부터 두 전극 리드 선들(16 및 17) 사이의 포텐셜 및 프레임(15)과 전지(11)(전기적 연결(16 및 17)) 사이의 절연이 완벽하지 않으며, 이 바이어스 또는 포텐셜이 매우 작지만 무시할 수 없는 누설 전류를 발생시킨다. 특정 기술에 의존하여, 이 전류는 전지의 전도층의 부식을 포함하는 장기간 시스템 성능에 상이한 부정적인 영향, 박막층의 박리 및 발전 효율의 전체적 손실을 가진다는 것을 나타낸다. 이 영향을 발전 효율 감소("PID")라고 명명하였다.

[0092] 문헌["System Voltage Potential-Induced Degradation Mechanisms in PV Modules and Methods for Test" , 37th IEEE PVSC, Seattle, USA (2011), by P.Hacke et.al.]에서 논의된 바와 같이, PID는 실험실에서의 가속 방식으로 상이한 캡슐화 필름의 절연 및 저항률의 비교를 위해 시험될 수 있다. 이 시험을 위해 단일 전지 시험 PV 모듈이 도 2 및 3을 참조하여 나타낸 바와 같은 일반 구조를 가지도록 만들어진다. 도 3의 상면도에서 나타낸 바와 같이, 단일 전지 모듈은 단결정 규소 태양 전지(311)를 사용하여 제조된다. 부스 바(340 및 350)는 전지의 상부(리본 리드(341)) 및 하부(리본 리드(342))에서 벗어나 리본 리드 위에 납땜되고, 전지 성능 시험을 위해 사용될 수 있는 접합 박스(331)에서 종결되거나 PID 시험 동안 단락된다. 모듈의 적층률 구조가 도 2에 나타나듯이, 전지는 태양 유리 커버시트(213)로 적층되고, 캡슐화제 필름의 "상부" 층(212a)이 첨가되고, 세 면의 모서리로부터 균일한 거리에 납땜된 전지(211) 면이 아래를 향하게 배치되고, 캡슐화제(212b)의 또 다른 층과 보호 백시트(214)를 배치하고, 150 °C에서 적층하여 단일 전지 모듈을 제조한다. 리드(216 및 217)는 백시트와 백 캡슐화제 내에 필요한 슬릿을 만들면서 백시트의 외부로 돌출된다. 접합 박스(231)가 리드에 부착되며 박스가 백시트 위에 접착된다. 모듈은 프레임(215)을 가진다.

[0093] PID 시험 이전 모듈은 그들이 새로운 모듈의 효율과 출력을 측정하기 위해 시험된다는 것을 의미하는 "플래싱(flash)"된다. PID 시험에 있어, 전지의 세트는 캡슐화 필름층에 의해 외부 전류로부터 전지를 절연하도록 고안된, 단락(정극과 부극이 전기적으로 연결됨)된 전지의 전극을 가진다. 이어서 전지의 세트를 85 °C의 오븐에 둔다. -1000 V의 전압이 프레임(215)에 부착된 전압원의 정극 단자 및 전지에 부착된 전압원의 부극 단자에 인가된다. 포텐셜이 7 일 동안 인가되며, 누설 전류가 모니터링된다. 모듈이 꺼내지고, 단락이 제거되면 모듈이 플래싱되어 출력과 효율을 측정한다. 전력 강하는 새로운 모듈과 오븐 시험된 모듈의 출력치들 사이에서 산출되며, 전력 강하는 모듈의 PID 값으로 지칭된다.

[0094] 이 시험에 따라 필름이 가능한 한 낮은 PID 값을 가지는 것이 바람직하며, 본 발명에 따른 필름은 약 23 % 이하, 바람직하게는 약 22 % 이하, 바람직하게는 약 21 % 이하, 보다 바람직하게는 약 20 % 이하의 값을 제공한다.

[0095] 한 실시태양에서, 광전지 모듈은 (i) 하나 이상의 광전지, 전형적으로 선형 또는 평면 패턴으로 배열된 복수 개의 이러한 디바이스, (ii) 광이 접촉하도록 의도된 표면 위의 하나 이상의 커버 시트 또는 보호 층 (예컨대, 디바이스의 양 안면 표면에 걸친 유리 또는 다른 커버 시트), 및 (iii) 전지의 캡슐화를 위한 본 발명에 따른 하나 이상의 필름층을 포함한다. 캡슐화 필름층(들)은 전형적으로 커버 시트(들)과 전지 사이에 배치되며, 디바이스와 커버 시트 둘 다에 좋은 접착성, 낮은 수축 및 태양 복사에 좋은 투명성, 예컨대 UV-비스 분광법(약 280-1200 나노미터의 파장 범위에서의 흡광도를 측정)에 의해 측정했을 때 약 80 이상, 바람직하게는 약 85 이상, 바람직하게는 약 90 이상, 및 보다 바람직하게는 95 % 초과의 투과율을 보인다. 투명도의 대체 척도는 ASTM D-1003-00의 내부 헤이즈 방법이다. 투명도가 전자 디바이스의 작동의 요건이 아니라면, 이어서 중합체 물질이 불투명 충전제 및/또는 색소를 함유할 수 있다.

[0096] 모든 출원, 공보, 특허, 시험 과정 및 우선권 문헌을 포함한, 다른 인용 문헌은 이러한 공개가 공개된 조성물 및 방법에 불일치하지 않는 정도로, 이러한 포함이 허락되는 모든 관할에서 인용에 의해 전체로서 포함된다.

[0097] <실시예>

[0098] 다르게 언급되거나, 당업계에서 통상적이거나 또는 내용으로부터의 암시가 없다면, 모든 부 및 퍼센트는 중량을

기반으로 한다.

[0099] 아래의 표에 정리되고, 4 내지 15 몰%의 옥텐 코모노머 함량을 가지는 에틸렌/옥텐 혼성중합체(어떠한 실란도 함유하지 않음)를 필름으로 압축 성형하여 아래에 기술되는 바와 같이 그의 전기적 절연 및 저항 성질을 시험한다. 아래의 필름 1 및 2의 중합체 A 물질은 일반적으로 0.902 g/cm^3 의 밀도에 기반하여 유사하나, 봉소-함유 공촉매 시스템을 사용했는지는 나타내는 바에 따라 상이하다. 마찬가지로, 아래의 필름 3 및 4의 중합체 B 물질은 일반적으로 0.87 g/cm^3 의 밀도에 기반하여 유사하나, 봉소-함유 공촉매 시스템을 사용했는지는 나타내는 바에 따라 상이하다. 아래의 표에 언급된 바와 같이 혼성중합체를 위해 사용되는 촉매와 공촉매는:

[0100] DOC 6114 - 지르코늄, [2,2''-[1,3-프로판디일비스(옥시-k0)]비스[3", 5,5"-트리스(1,1-디메틸에틸)-5'-메틸[1,1':3', 1"-터페닐]-2'-올라토-k0]]디메틸-.

[0101] CGC7 - 티타늄, [N-(1,1-디메틸에틸)-1,1-디메틸-1-[(1,2,3,4,5-η)-2,3,4,5-테트라메틸-2,4-시클로펜타디엔-1-일]-실란아미나토(2-)N][η⁴-1,3-펜타디엔]-

[0102] MMAO - 개질된 메틸 알루민옥산

[0103] FAB - 트리스-펜타플루오로페닐 보란

[0104] RIBS-2 - 비스(수소화 탈로우 알킬)메틸-암모늄, 테트라카이드(펜타플루오로페닐)보레이트이다.

[0105] 혼성중합체 밀도는 ASTM D-792에 따라 산출되며, 휨 모듈러스(Flexural Modulus)는 ASTM D-790에 따라 산출되며, 2 % 시컨트 및 인장 모듈러스는 2 % 시컨트 계수로서 산출된다.

[0106] 시험 필름의 제조 - 약 2.0 g의 지시된 수지를 무게달고 실리콘 페이퍼들 사이에 배치하며, 이것을 이어서 서로 근접할 때, 그들 사이에 0.02 인치(0.508 밀리미터)의 간격을 남기는 두 금속 플레이트 사이에 배치된다. 플레이트는 이어서 1 분 동안 25 톤(11.4 미터톤)의 압력과 300 °F(148.9 °C)에서 판 프레스에 배치되며, 이어서 25 톤(11.4 미터톤)의 압력의 냉각 부분에서 30 초 동안 둔다. 시료는 거의 원형이며 약 4 인치(101.6 mm)의 직경과 약 18 밀(457 μ) 두께인 필름으로 압축된다.

[0107] 전기적 시험 - 에틸렌 혼성중합체의 전기적 성능을 다음과 같이 시험하였고, 일반적으로 실란 성분을 함유했는지와 유사하다. 키슬리(Keithley) 8009 저항률 시험 고정부와 6517 엘렉트로미터(Electrometer)를 사용한다. 전기 저항률 시험 박스에 위치된 시험 고정부를 60 °C로 가열된 오븐에 배치하고 전위계를 영점조정한다. 압축 성형된 필름을 시험을 위한 오븐 안의 고정부에 배치한다. 필름을 가로질러 1000 V를 인가한 후 누설 전류(I)를 측정한다. 전압(V) 인가의 10 분 후 데이터를 누설 전류로 기록한다. 이어서 저항률(R)이 다음의 관계식을 사용하여 필름의 두께(t)를 고려하여 산출된다: $R = A*V/(I*t)$, 여기서 R은 Ω-cm 단위의 체적 저항률이며, A는 cm² 단위의 전극 면적이며, V는 전압이고 I는 Amp 단위의 전류이며, t는 cm 단위의 필름 두께이다. 시험 결과가 아래의 표에 정리된다:

필름 번호	촉매	공촉매 시스템	봉소	[Al]	밀도	휨 모듈러스	체적 저항률
			(ppm)	(ppm)	(g/cm ³)	(MPa)	(ohm cm)
1	DOC 6114	MMAO	< 1.4	< 50	0.902	72	1.18E+16
2*	CGC7	FAB+MMAO	> 1.4	< 20	0.902	72	1.27E+15
3*	CGC7	FAB+MMAO	> 1.4	< 20	0.87	10.8	2.39E+15
4	DOC 6114	MMAO	< 1.4	< 50	0.87	10.8	1.36E+16

[0108]

[0109] *대조물 - 본 발명의 실시예가 아님.

[0110] 보여질 수 있는 바와 같이, 체적 저항률은 사용된 봉소-함유 공촉매 시스템으로부터 잔여 봉소를 함유한 두 그밖의 유사한 필름 2 및 3과 비교하여 낮은 봉소 함량 에틸렌 혼성중합체 필름 1 및 4에서 유의하게 증가한다.

[0111] 상기 기술된 에틸렌 혼성중합체는 실란과 그라프트되어 그라프트된 혼성중합체 중 1.7 중량%의 실란 함량을 제공하며, 필름으로 압축 성형되고 그의 전기적 절연 저항성이 시험된다.

[0112]

용이하게 가공가능한 필름을 얻기 위해, 필름 2*에 사용되는 봉소-함유 중합체의 60 wt%와 필름 3*에 사용되는 봉소-함유 중합체의 40 wt%의 혼합물이 혼합되며 1.7 wt% 비닐 트리-메톡시실란으로 실란 그라프트된다. 유사하게, 필름 1에 사용되는 비-봉소 중합체의 60 wt%와 필름 4에 사용되는 비-봉소 중합체의 40 wt%가 혼합되어 1.7 wt% 비닐 트리-메톡시실란으로 실란 그라프트된다. 그라프트된 펠릿을 상기 언급한 동일한 과정을 사용하여 암축 성형한다. 따라서, FAB 공축매 없는 두 중합체 및 FAB 공축매 있는 두 중합체로부터 제조된 블렌드로 필름을 만든다. 에틸렌 혼성중합체 필름의 가교는 ASTM 2765-95로 시험하며 가교된 중합체를 %겔로 측정한다.

필름 번호	중합체 촉매	공축매 시스템	봉소	[Al] (ppm)	밀도 (g/cm ³)	인장 모듈러스 (MPa)	저항률 (ohm cm)	% 겔
5	DOC6114	MMAO	<1.4	<50	0.882	11.6	1.17E+16	66
6	CGC7	FAB+MMAO	>1.4	<20	0.882	11.6	2.38E+15	67

[0113]

[0114]

이 시험에 따라, 캡슐화제로서 필름 5를 사용하여 만들어진 모듈이 캡슐화제로서 그 밖의 유사한 필름 6의 사용에 비해 전류 손실에 대한 보다 더 큰 체적 저항률, 따라서 전지의 보다 낮은 악화(그리고, 결국 보다 많은 PID 저항일 것)를 가진다.

[0115]

발전효율 저하 시험- 상기 기술한 바와 같이 도 2와 3에서 나타낸 전체 구조를 가지는 PID 시험용 모듈을 만들고 시험한다. 상기 에틸렌 중합체 필름 제 5와 6은 각각 아래에서 시험되는 PV 모듈의 제조에서 상부 및 하부 캡슐화 필름층으로 사용된다. 또한, 한 모듈은 캡슐화 필름층으로 실란-그라프트된 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체("EVA") 필름을 사용하여 제조한다(도 2의 캡슐화 필름층(212a 및 212b)의 구조와 위치 참조). 일반적으로 현재 시판되는 캡슐화 필름의 대표이기 때문에 EVA 필름이 비교된다.

[0116]

이 시험에 있어, 도 3의 상면도로부터 나타낸 바와 같이, 모듈(301)은 8 인치 × 10 인치(20.3 cm × 25.4 cm)이며, 단일 6 인치 × 6 인치(15.4 cm × 15.4 cm) 단결정 실리콘 태양 전지(311)를 사용하여 제조한다. 부스바(340 및 350)는 접합 박스(331)(모듈의 하부면에 위치)에서 종결되며, 전지의 둘레를 따라 전지와 부스바 사이의 0.25 인치(6.35 mm)의 간격을 가진 전지에서 비롯된 상부측 및 하부측 리본 리드(각각 341 및 351) 위에 납땜된다. 전지 적층물 구조는 도 2에 표현된 바와 같으며 3.2 mm 태양 유리 커버시트(213)로 시작하여, 캡슐화제 필름의 "상부"층(212a)을 첨가하고 세 면의 모서리부터 0.5 인치(12.7 mm) 간격을 가지고 납땜된 전지(211) 면이 아래를 향하게 배치하고, 캡슐화제의 또 다른 층(212b)과 보호 백시트(214)를 배치하고 150 °C에서 적층하여 단일 전지 모듈을 제조한다. 리드(216 및 217)가 백시트와 백 캡슐화제에서 필요한 슬릿을 만들어서 백시트의 밖으로 돌출된다. 접합 박스(231)가 리드에 부착되고 박스는 백시트 위에 접착된다. MC4 커넥터를 가진 두 선이 접합 박스에 부착되어 정극과 부극을 의미한다. 알루미늄 포일이 프레임 구성의 모듈 모서리 주변에 배치된다.

[0117]

PID 시험 이전 모듈은 그들이 새로운 모듈의 효율과 출력을 측정하기 위해 시험된다는 것을 의미하는 "플래싱" 된다. 전지는 단락된 전지의 전극을 가지며, 따라서 캡슐화 필름층에 의해 외부 전류로부터 절연된다. 모듈은 이어서 85 °C의 오븐에 배치된다. -1000 V의 전압이 전지에 부착된 전압원의 부극 단자 및 알루미늄 포일(금속 모듈 프레임의 전도도를 대표함)에 부착된 전압원의 정극 단자에 인가된다. 포텐셜이 7 일 동안 인가되면, 누설 전류가 모니터링된다. 모듈이 꺼내지고, 단락이 제거되며 모듈이 플래싱되어 출력과 효율을 측정한다. 전력 강하%는 새로운 모듈과 오븐 시험된 모듈의 출력치들 사이에서 산출된다. 전력 강하는 모듈의 PID에 기인한다.

필름 번호	촉매	공축매 시스템	PID 이후 전력 손실%
5	DOC6114	MMAO	18.4
6	CGC7	FAB+MMAO	23.7
EVA	현재 상업적 캡슐화제 필름 기술	96.5	

[0118]

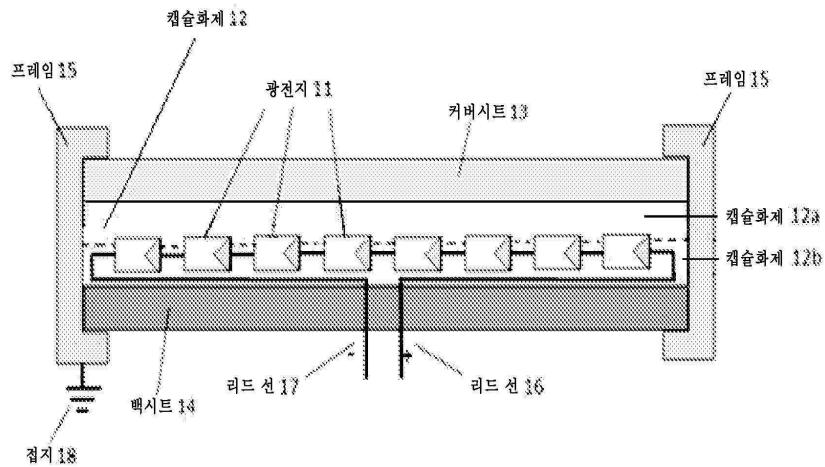
[0119]

이 시험에 따라, 발명에 따르지 않은 그 밖의 유사한 필름 6과 비교하여, 필름 5는 봉소-함유 공축매를 함유하지 않으며, 보다 높은 PID 저항성을 제공한다(전지 출력의 보다 양호한 보유로 측정됨). 이는 상기 나타낸 필름 5에 대한 보다 높은 체적 저항률 값에 동의한다. EVA 필름이 상당히 더 높은 전력 손실을 가진다는 것에 유

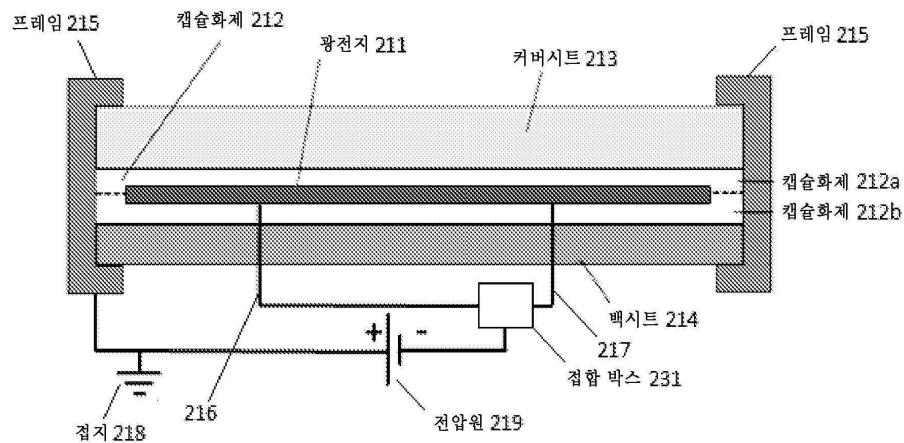
의한다.

도면

도면1



도면2



도면3

