



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0040765
(43) 공개일자 2014년04월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 31/049 (2014.01) B32B 7/12 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01) C09J 163/00 (2006.01)
C09J 175/06 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7034436
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월10일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년12월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/004458
- (87) 국제공개번호 WO 2013/008455
국제공개일자 2013년01월17일
- (30) 우선권주장
JP-P-2011-153066 2011년07월11일 일본(JP)

- (71) 출원인
도요 알루미늄 가부시키가이샤
일본국 오사카후 오사카시 츄오쿠 큐타로마치 3초메 6반 8고
도요인크SC홀딩스주식회사
일본, 도쿄 104-8377, 츄오쿠, 교바시 3초메, 7반 1고
(뒷면에 계속)
- (72) 발명자
사루와타리 마사타카
(우:541-0056) 일본 오사카후 오사카시 츄오쿠 큐타로마치 3초메 6반 8고 도요 알루미늄 가부시키가이샤 내
야스카와 히데노리
(우:541-0056) 일본 오사카후 오사카시 츄오쿠 큐타로마치 3초메 6반 8고 도요 알루미늄 가부시키가이샤 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
김수진, 윤의섭

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 태양 전지 이면 보호 시트 및 태양 전지 모듈

(57) 요약

장기 신뢰성 및 습열 내성이 뛰어나고, 저온 환경 하에서의 접착성이 우수하며, 또한 비용적인 면 및 도공성이 뛰어난 태양 전지 이면 보호 시트 및 태양 전지 모듈을 제공한다. 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는, 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 적어도 한쪽 면을 접합하는 접착제 층이 특정 구조의 직쇄 폴리에스테르 폴리올, 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올과 비스페놀 형 에폭시 수지를 함유한 주체와, 이소시아누레이트를 포함하는 경화제를 함유한 접착제에 의해 접착되고, 상기 접착제는 주체의 고형물 100중량부에 대해, 상기 경화제의 고형물을 4~12중량부 함유한다.

대표도 - 도1

| |
|------------------|
| 저밀도 폴리에틸렌 필름 |
| 접착제(본 발명) |
| 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 |
| 접착제(본 발명) |
| 내후성 필름(PVF) |

(71) 출원인

토요캠주식회사

일본, 도쿄도 104-8379, 츄오쿠, 교바시 2쵸메, 7
반 19고

도요 모톤 리미티드

일본, 도쿄 104-0031, 츄오쿠, 교바시 2쵸메, 7반
19고

(72) 발명자

스기 히로키

(우:104-8379) 일본 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메
7반 19고 토요캠주식회사 내

시마다 켄시로

(우:104-8378) 일본 도쿄도 츄오쿠 교바시 2쵸메
7반 19고 도요링크주식회사 내

특허청구의 범위

청구항 1

적어도 1) 내후성을 갖는 외층 기재 2) 중간층 기재 및 3) 태양 전지 모듈에 사용되는 발전 소자를 밀봉하는 봉지 재(封止材)와 양호한 접착성을 갖는 내층 기재로 구성되며,

상기 외층 기재, 상기 중간층 기재, 및 상기 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 적어도 한쪽 면을 접합하는 접착제 층이 아래 (1)~(3)을 함유하는 주재와 아래 (4)의 경화제를 함유하는 접착제에 의해 형성되고,

상기 접착제는 주재의 고형분 100중량부에 대하여, 상기 경화제의 고형분을 4~12중량부 함유하는 태양 전지 이면 보호 시트:

(1) 방향족 이염기산 40~70 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 30~60 몰%를 포함하는 이염기산 성분과, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 30~40 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 이루어지는 중량 평균 분자량이 70,000~80,000의 직쇄 폴리에스테르 폴리올,

(2) 방향족 이염기산 60~80 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 20~40 몰%를 포함하는 이염기산 성분과, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 70~80 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 폴리올에 유기 디 이소시아네이트를 반응시켜 이루어지는 중량 평균 분자량이 30,000~40,000의 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올,

(3) 수 평균 분자량이 1,000~2,000의 비스페놀 형 에폭시 수지,

(4) 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 갖는 폴리이소시아네이트.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 가장 두꺼운 기재의 두께가 125~350 μ m이고, 상기 가장 두꺼운 기재와 접하는 상기 접착제 층의 접착제 양이 5g/m² 이상 30g/m² 이하의 범위인 태양 전지 이면 보호 시트.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 중간층 기재는 복수이고, 적어도 일부에서, 서로 상기 접착제 층을 통해 접착되어 있는 태양 전지 이면 보호 시트.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 직쇄 폴리에스테르 폴리올과 상기 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올의 합계 100중량% 중, 상기 직쇄 폴리에스테르 폴리올이 60~80중량%인 태양 전지 이면 보호 시트.

청구항 5

제 1~4항 중 어느 한 항에 기재된 태양 전지 이면 보호 시트를 갖춘 태양 전지 모듈.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 태양 전지 모듈의 뒷면에 사용되는 태양 전지 이면 보호 시트, 및 이 태양 전지 이면 보호 시트를 구비하는 태양 전지 모듈에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 청정 에너지의 필두로 반도체 특유의 양자 효과를 이용하여 빛 에너지를 전기 에너지로 변환하는 태양 광 발전이 주목받고 있다. 태양 광 발전에는 태양 전지 모듈이 사용되는데, 그 이면에서 보호 및 절연을 목적으로 하는 태양 전지 이면 보호 시트(소위 백 시트)가 설치되어있다.

[0003] 태양 전지 모듈은 수십 년의 장기간 수명이 요구되고 있어 그것을 보호하는 백 시트에도 마찬가지로 장기 신뢰성이 요구되고 있다. 또한, 백 시트에는 셀이라 불리는 발전 소자에서 발생하는 전기에 대한 절연성, 셀을 밀봉하는 봉지 재와의 좋은 접착력이 요구되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해 기존 다양한 수지 필름이나 금속 박을 접착제를 통해 적층하여 얻어지는 백 시트가 제안되어 있다(예를 들면, 특허 문헌 1, 2 등).

[0004] 또한, 폴리에스테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올을 함유하는 옥외용 폴리우레탄계 접착제가 제안되어 있다(특허 문헌 3).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개공보 제2010-278375호
- (특허문헌 0002) 일본특허공개공보 제2009-290201호
- (특허문헌 0003) 일본특허공개공보 제2010-043238호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 백 시트는 장기 신뢰성이 높은 것이 강하게 요구되고 있다. 이를 위해 백 시트에 사용되는 접착제에 대한 좋은 접착력 및 장기 사용에 견딜 수 있는 내후성이 요구된다. 또한, 접착제가 비용적으로 저렴하면서도 그라비아 도공, 콤팩트 코트 등의 일반적인 도공 방법으로 쉽게 도공할 수 있는 것이 요구된다. 또한, 습열 내성이 우수하고, 상온보다 낮은 온도의 환경에서도 뛰어난 접착력을 발휘할 수 있는 것이 요구된다. 기존의 백 시트는 이러한 점에서 한층 더 개선의 여지가 있었다.

[0007] 본 발명은 상기 배경을 감안하여 이루어진 것이며, 장기 신뢰성 및 습열 내성이 우수하며, 저온 환경 하에서의 접착성이 우수하고 또한 비용적인 면, 도공성이 뛰어난 태양 전지 이면 보호 시트 및 태양 전지 모듈을 제공하는 것을 주요 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭 한 결과, 특정 조성의 주체와 경화제를 함유하는 접착제를 사용하며, 주체에 대해 특정 경화제를 일정 양으로 하는 것에 의해 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0009] 즉, 본 발명에 따른 태양 전지 이면 보호 시트는 적어도 1) 내후성을 갖는 외층 기재 2) 중간층 기재 및 3) 태양 전지 모듈에 사용되는 발전 소자를 밀봉하는 봉지 재(封止材)와 양호한 접착성을 갖는 내층 기재로 구성되고, 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 적어도 한쪽 면을 접합하는 접착제 층이 아래 (1)~(3)을 함유하는 주체와 아래 (4)의 경화제를 함유하는 접착제에 의해 형성되며,

[0010] 상기 접착제는 주체의 고형분 100중량부에 대하여 경화제의 고형분을 4~12중량부 포함하는 것이다.

[0011] (1) 방향족 이염기산 40~70 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 30~60 몰%를 포함하는 이염기산 성분과, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 30~40 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 이루어지는 중량 평균 분자량이 70,000~80,000의 직쇄 폴리에스테르 폴리올.

[0012] (2) 방향족 이염기산 60~80 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 20~40 몰%를 포함하는 이염기산 성분과, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 70~80 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 폴리올에 유기 디이소시아네이트를 반응시켜 이루어지는 중량 평균 분자량이 30,000~40,000의 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올.

- [0013] (3) 수 평균 분자량 1,000~2,000의 비스페놀 형 에폭시 수지.
- [0014] (4) 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 갖는 폴리이소시아네이트.
- [0015] 상기 가장 두꺼운 기재의 두께는 125~350 μ m로 하는 것이 바람직하고, 상기 가장 두꺼운 기재와 접하는 상기 접착제 층의 접착제 량은 5g/m² 이상 30g/m² 이하의 범위로 하는 것이 이 바람직하다.
- [0016] 또한, 상기 중간층 기재는 복수이고, 적어도 부분적으로 서로 상기 접착제 층을 통해 접착되어있는 것이 바람직하다.
- [0017] 또한, 상기 직쇄 폴리에스테르 폴리올과 상기 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올과의 합계 100중량% 중, 상기 직쇄 폴리에스테르 폴리올이 60~80중량%인 것이 바람직하다.
- [0018] 본 발명에 따른 태양 전지 모듈은 상기 형태의 태양 전지 이면 보호 시트를 갖추는 것이다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트에 의하면, 장기 신뢰성 및 습열 내성이 우수하며, 저온 환경 하에서의 접착성이 우수하고 또한 비용적인 면, 도공성이 뛰어난 태양 전지 이면 보호 시트, 및 태양 전지 모듈을 제공할 수 있다는 우수한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1 실시 예에서 제작한 태양 전지 이면 보호 시트의 층 구성을 나타내는 도면이다.
- 도 2 비교 예에서 제작한 태양 전지 이면 보호 시트의 층 구성을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다. 또한, 본 발명의 취지에 부합하는 한, 다른 실시 형태도 본 발명의 범주에 속하는 얻는 것은 말할 것도 없다. 또한, 본 명세서에서 "임의의 A~임의의 수 B"라는 기재는 수 A와 수 B보다 더 큰 범위이고, 수 B와 수 B보다 작은 범위를 의미한다.
- [0022] 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 적어도 1) 내후성을 갖는 외층 기재 2) 중간층 기재 및 3) 태양 전지 모듈에 사용되는 발진 소자를 밀봉하는 봉지 재와 좋은 접착력을 갖는 내층 기재로 구성되는 것이다. 그리고, 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 적어도 한쪽 면을 접합하는 접착제 층이 아래 (1)~(3) 를 함유하는 주제와 아래 (4)의 경화제를 함유하는 접착제에 의해 형성되는 것이다. 따라서, 상기 조건을 채우는 범위에서, 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 다른 접착제에 의해 기재 끼리 접합하는 것도 가능하다. 내층 기재는, 태양 전지 이면 보호 시트 중 발광 소자 층의 표면에 배치되는 것이며, 외층 기재는 발광 소자에서 가장 떨어진 위치에 배치되는 것이다. 중간층 기재는 단수 이어도 좋지만, 복수여도 좋다. 태양 전지 이면 보호 시트는 내전압성을 갖는 것이 요구된다. 내전압성은 주로 중간층 기재에 갖게 하는 것이 바람직하다. 그러나, 중간층 기재를 복수 설치하는 경우에는 모든 중간층 기재가 내전압성을 가지고 있지 않아도 좋다. 또, 이후에 별도로 명시가 없이 "접착제"라고 하는 경우에는 다음 (1)~(3)을 함유하는 주제와 아래 (4)의 경화제를 함유하는 본 발명의 접착제를 지칭하는 것으로 한다.
- [0023] 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 두께가 125~350 μ m로 하는 것이 바람직하다. 또한, 가장 두꺼운 기재와 접하는 접착제 층의 건조 후 접착제 량이 5g/m² 이상 30g/m² 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 그 이유에 대해서는 후술한다. 가장 두꺼운 기재는 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중이라도 좋지만, 중간층 기재가 가장 두꺼운 기재인 것이 바람직하다. 또한, 외층 기재 또는 내층 기재가 가장 두꺼운 기재의 경우에는 상기 접착제 량의 도포면은 일면이 되지만, 중간층 기재가 가장 두꺼운 기재의 경우에는 중간층 기재의 두 접합 면의 적어도 일면에 있어서, 상기 도포 조건을 만족하는 것이 바람직하다. 중간층 기재가 가장 두꺼운 기재의 경우에는 두 접합 면에서, 본 발명의 접착제 층이 5g/m² 이상 30g/m² 이하의 범위가 되도록 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 가장 두꺼운 기재 이외의 기재끼리의 접합에도 상기 접착제를 바람직하게 적용할 수 있다. 즉, 본 발명의 접착제는 태양 전지 이면 보호 시트를 구성하는 각 기재(예를 들어, 플라스틱 필름, 금속 박 등)의 접합 모두에 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0024] 본 발명의 접착제는 주제와 경화제를 함유하는 폴리우레탄계 접착제이다. 상기 접착제는 주제와 경화제를 사용시에 혼합하는 2 액 형 타입의 접착제이어서 좋고, 주제와 경화제가 미리 혼합된 1 액 타입의 접착제일 수 있다. 또한, 여러 주제 및/또는 여러 경화제를, 사용할 때 혼합하는 타입이어서도 좋다.
- [0025] 상기 접착제의 주제는 (1) 방향족 이염기산 40~70 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 30~60 몰%를 포함하는 이염기산 성분과 탄소 수 5 이상 지방족 2가 알코올 30~40 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 이루어지는 중량 평균 분자량이 70,000~80,000의 직쇄 폴리에스테르 폴리올과 (2) 방향족 이염기산 60~80 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 20~40 몰%를 포함하는 이염기산 성분과 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 70~80 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 폴리올에 유기 디이소시아네이트를 반응시켜 이루어지는 중량 평균 분자량이 30,000~40,000의 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올과, (3) 수 평균 분자량이 1,000~2,000의 비스페놀 형 에폭시 수지를 함유한다.
- [0026] 상기 접착제의 경화제는 (4) 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 갖는 폴리이소시아네이트를 함유한다. 본 발명의 접착제는 주제의 고형분 100중량부에 대하여, 상기 경화제의 고형분을 4~12중량부 함유한다. 더욱 바람직하게는 6~12중량부이며, 더욱 바람직하게는 8 내지 10중량부이다.
- [0027] [(1) 직쇄 폴리에스테르 폴리올]
- [0028] 본 발명에서 사용하는 직쇄 폴리에스테르 폴리올 (이하 단순히 "폴리에스테르 폴리올"이라고 함)은 방향족 이염기산 40~70 몰% 및 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 30~60 몰%를 포함하는 이염기산 성분과 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 30~40 몰%를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 이루어진다. 상기 조건을 채우는 범위라면 다른 구조의 이염기산과 다가 알코올 성분을 포함해도 좋다.
- [0029] 이염기산 및 그 에스테르 화합물로는 예를 들면, 이소프탈산, 테레프탈산, 나프탈렌 디카르복실산, 무수프탈산, 아디프산, 아젤라산, 세바신산, 호박산, 글루타르산, 무수 테트라히드로프탈산, 무수헥사히드로프탈산, 무수 말레산, 무수 이타콘산 및 그 에스테르 화합물을 예시할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서는 이들을 적절히 조합하여 사용할 수 있지만, 이염기산 전량에 대해, 방향족 이염기산이 40~70 몰% (바람직하게는 50~60 몰%), 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산이 30~60 몰% (바람직하게는 40~50 몰%)가 되도록 조합한다.
- [0031] 방향족 이염기산의 사용량이 40 몰% 미만이면 충분한 내열성 및 점탄성을 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 70 몰% 이하로 함으로써 접착력을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다. 또한, 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산을 30 몰% 이상으로 함으로써, 폴리에스테르 폴리올 에스테르 결합도를 적절한 것으로 하여 가수 분해 기점을 억제하고 장기 내습열성을 보다 효과적으로 이끌 수 있다. 또한, 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산을 60 몰% 이하로 함으로써 내열성과 점탄성을 적절하게 조정하고 접착력을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다.
- [0032] 상기 예시 화합물 중에서도 방향족 이염기산으로는 에스테르 교환 반응에서 반응성의 관점에서, 테레프탈산, 디메틸 테레프탈레이트, 이소프탈산, 무수프탈산이 바람직하다. 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산으로는 친유성이 높고, 소수성이 있고 중합체의 흡수를 억제하는 관점에서 탄소 수 9의 아젤라산 및 탄소 수 10의 세바신산이 바람직하다.
- [0033] 다가 알코올의 구체적인 예로 예를 들어, 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 1,6-헥산디올, 네오헨틸 글리콜, 1,4-부틸렌 글리콜, 1,4-시클로헥산 디메탄올, 1,9-노난디올, 3-메틸-1,5-펜탄디올 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 종 이상 사용할 수 있지만, 다가 알코올 전량에 대해, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올을 30~40몰% (바람직하게는 32~38몰%)의 비율로 사용한다.
- [0034] 2가 알코올 성분에서 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올의 비율을 30몰% 이상으로 함으로써 폴리에스테르 폴리올 에스테르 결합도를 적절하게 하여 가수 분해 기점이 증가하는 것을 억제하고 장기 내습열성을 보다 효과적으로 이끌어 낼 수 있다. 또한, 지방족 2가 알코올의 비율을 40 몰% 이하로 함으로써 생성물의 유기 용제에 대한 용해성이 양호해 지고, 접착제 도공성이 양호하게 된다.
- [0035] 상기 예시 화합물 중에서도, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올로서 측쇄를 가지고 용해 안정성을 향상시킬 탄소 수 5의 네오헨틸 글리콜, 탄소 수 6의 3-메틸-1,5-펜탄디올, 친유성이 높은 소수성을 가지고 폴리머의 흡수를 억제하는 1,6-헥산디올 등이 바람직하다.
- [0036] 폴리에스테르 폴리올의 중량 평균 분자량은 응집력, 연신성 및 접착 강도를 확보하는 관점에서 70,000~80,000으로 한다. 이 중에서도 수지의 용해성, 점도 및 접착제의 도공성(취급성)의 관점에서 72,000~78,000인 것이 더욱

바람직하다.

- [0037] 또한, 본 발명의 수 평균 분자량 측정은 도소사 제 GPC(겔 투과 크로마토그래피) 「HPC-8020」을 사용했다. GPC 용매(THF; 테트라히드로푸란)에 용해된 물질을 분자 크기의 차이에 의해 분리 정량하는 액체 크로마토그래피이다. 본 발명의 측정은 칼럼으로 「LF-604」(쇼와덴코사 제: 급속 분석용 GPC 칼럼: 6MMID×150MM 크기)를 직렬로 2개 연결하여 사용하고, 유량 0.6ML/MIN, 칼럼 온도 40℃의 조건에서 실시하며, 중량 평균 분자량(Mw)의 결정은 폴리스티렌 환산으로 행했다.
- [0038] [(2) 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올]
- [0039] 본 발명에서 사용하는 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올은 방향족 이염기산 60~80몰%(바람직하게는 65~75 몰%)과 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산 20~40몰%(바람직하게는 25~35몰%)를 포함하는 이염기산 성분과, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올 70~80몰%(바람직하게는 72~78몰%)를 포함하는 2가 알코올 성분을 반응시켜 얻어지는 폴리에스테르 폴리올에 유기 디이소시아네이트를 반응시켜 된다.
- [0040] 방향족 이염기산의 사용량을 60몰% 이상으로 함으로써 효과적으로 내열성 및 점탄성을 얻을 수 있다. 한편, 80몰% 이하로 함으로써 접착력을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다. 또한, 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산을 20몰% 이상으로 함으로써, 폴리에스테르 폴리올 에스테르 결합도를 적절하게 하여 가수 분해 기점을 억제하고 장기 내습열성을 보다 효과적으로 이끌 수 있다. 또한, 탄소 수 9~10의 지방족 이염기산을 40몰% 이하로 함으로써 내열성과 점탄성을 적절하게 조정하고 접착력을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다는 효과를 얻게 된다. 또한, 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올의 비율을 70몰% 이상으로 함으로써 폴리에스테르 폴리올 에스테르 결합도를 적절하게 하여 가수 분해 기점이 증가하는 것을 억제하고 장기 내습열성을 보다 효과적으로 이끌어 낼 수 있다. 또한, 지방족 2가 알코올의 비율을 80몰% 이하로 함으로써 생성물의 유기 용제에 대한 용해성이 양호해져, 접착제 도공성이 양호하게 된다.
- [0041] 여기에서 방향족 이염기산, 지방족 이염기산 및 탄소 수 5 이상의 지방족 2가 알코올의 설명은 상기와 동일하다.
- [0042] 유기 디이소시아네이트로는 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 2,4 - 트릴렌 디이소시아네이트, 2,6 - 트릴렌 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 1,5-나프탈렌 디 이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 수첨화(水添化) 디페닐메탄 디이소시아네이트 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 종 이상 사용할 수 있다. 또한, 접착제의 경시적인 황변을 감소시키는 관점에서, 우레탄 가교 부분은 지방족 또는 지환족 이소시아네이트 화합물을 이용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올과 폴리에스테르 폴리올을 병용하여 폴리올 성분 전체의 에스테르 결합도(뒤에 설명함)를 낮출 수 있고, 그 결과, 가수 분해 기점을 줄이고 내습열성을 높일 수 있다.
- [0044] 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올의 중량 평균 분자량은 폴리에스테르 폴리올의 중량 평균 분자량이 크고 점도가 높은 것을 고려하고 접착제로 점도를 조정한다는 점에서 30,000~40,000으로 한다. 이 가운데 32,000~38,000인 것이 더욱 바람직하다.
- [0045] [(3) 비스페놀 형 에폭시 수지]
- [0046] 본 발명에서 사용하는 비스페놀 형 에폭시 수지는 수 평균 분자량이 1,000~2,000이며, 에폭시 당량이 500~1,000g/eq인 것이 바람직하다. 비스페놀 형 에폭시 수지를 포함하는 것에 의해, 비스페놀 골격의 소수성에 의해 에폭시기가 에스테르 결합의 가수 분해에 의해 발생하는 카르복실기와 반응하여 분자량 저하를 억제할 것으로 기대된다.
- [0047] 비스페놀 형 에폭시 수지 중에서도, 전단 강도 유지의 관점에서 비스페놀 A 형 에폭시 수지, 비스페놀 F 형 에폭시 수지 등이 바람직하고, 이들은 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0048] 비스페놀 형 에폭시 수지의 수 평균 분자량은 접착제 경화 막의 내열성 · 점탄성 조정과 용액 점도 조정의 관점에서 1,000~2,000이면 좋다. 비스페놀 형 에폭시 수지의 수 평균 분자량이 1,000 미만이면 충분한 내열성을 얻지 못할 우려가 있다. 또한, 수 평균 분자량 2,000 이하로 함으로써 접착력을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다. 또한, 본 발명에서는 고 분자량 폴리올을 사용한다는 점에서, 저 분자량의 에폭시 수지에 의해 접착제 용액의 점도를 저하시켜 도공성을 향상시키는 효과가 기대되지만, 수 평균 분자량 2,000 이하로 하는 것에 의해, 용액 점도를 효과적으로 감소시킬 수 있다. 습열 내성과 저온에서의 접착력의 균형에서 비스페놀 형 에폭시 수

지의 수 평균 분자량은 1,200~1,800인 것이 바람직하다.

- [0049] 비스페놀 형 에폭시 수지의 함량은 접착제 경화 피막의 점탄성 조정의 관점에서 주체 고형분 100중량% 중 50중량% 이하가 바람직하고, 접착력을 고려하여 20~40중량%가 더욱 바람직하다.
- [0050] [상기 성분을 함유하는 주체]
- [0051] 상기 폴리에스테르 폴리올과 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올 (이하, 이들을 총칭하여 "폴리올 성분"이라고도 함)의 조성비는 특별히 한정되지 않지만, 폴리에스테르 폴리올을 폴리올 성분의 총 100중량% 중, 60~80중량% 사용하는 것이 바람직하고, 65~75 중량% 사용하는 것이 더 바람직하다. 폴리올 성분의 폴리에스테르 폴리올의 비율을 80중량% 이하로 함으로써 내습열성을 보다 효과적으로 이끌어 낼 수 있다. 한편, 폴리에스테르 폴리올의 비율을 60중량% 이상으로 함으로써 저온에서의 접착력을 더욱 양호하게 할 수 있다. 그래서 습열 내성과 저온에서의 접착력의 균형에서 폴리올 성분의 폴리에스테르 폴리올의 비율은 60~80중량% 범위인 것이 바람직하다.
- [0052] 본 발명은 폴리올 성분의 카르복실기와 수산기의 반응 (카르복실기와 수산기의 반응 비율을 1 대 1로 한다)에 의한 에스테르 결합의 비율을 분자의 에스테르 결합도(몰/100g)로 나타낸 경우 1 미만인 되도록 설계하는 것이 바람직하다. 즉, 에스테르 결합도를 1 미만으로 하여 에스테르 결합의 비율을 낮게 해 가수 분해 저항성을 높여 경시적인 접착 강도 열화를 더욱 억제하고 장기의 내습열성을 향상시킬 수 있다. 이 점, 본 발명에서는 이염기산으로 분자량이 큰 탄소 수가 9~10의 이염기산 및 분자량이 큰 탄소 수 5 이상의 다가 알코올을 사용하고 있기 때문에, 단위 중량 중(100g 중) 에스테르 결합도가 작아진다.
- [0053] 특히 실온에서의 접착 강도 및 고온(80~150℃ 등) 하에서의 접착 강도의 양립을 고려하면, 폴리올 성분의 에스테르 결합도는 0.75~0.99의 범위가 바람직하다. 이러한 에스테르 결합도는 본 발명에서 사용하는 접착제의 이염기산 성분의 방향족 이염기산의 비율과 다가 알코올의 탄소 수의 범위 내에서 달성할 수 있다. 또한, 폴리올 성분의 산가(mgKOH/g)는 5 이하인 것이 바람직하고, 2 이하인 것이 더 바람직하다.
- [0054] 접착제 주체는 상기 폴리올 성분 및 비스페놀 형 에폭시 수지 이외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 임의의 첨가제를 포함할 수 있다. 첨가제로는 예를 들면, 실란 커플링제 반응 촉진제, 레벨링제, 소포제 등을 들 수 있다.
- [0055] 실란 커플링제로는 예를 들면, 비닐 트리메톡시 실란, 비닐 트리에톡시 실란 등의 비닐기를 갖는 트리알콕시 실란, 3-아미노프로필 트리에톡시 실란, N-(2-아미노에틸) 3-아미노프로필 트리에톡시 실란 등의 아미노기를 갖는 트리알콕시 실란; 3-글리시독시프로필 트리에톡시 실란, 2-(3,4-에폭시 시클로헥실)에틸 트리에톡시 실란, 3-글리시독시프로필 트리에톡시 실란 등의 글리시딜기를 갖는 트리알콕시 실란을 들 수 있다. 이러한 실란 커플링제는 단독 또는 2 종 이상 사용할 수 있다.
- [0056] 실란 커플링제의 첨가량은 주체 전량에 대해 0.5~5중량%인 것이 바람직하고, 1~3중량%인 것이 보다 바람직하다. 0.5중량% 미만에서는 실란 커플링제를 첨가해도 접착 강도 향상 효과가 부족하고, 5중량%를 이상하여 첨가해도 그 이상의 성능 향상은 인정되지 않는다.
- [0057] 반응 촉진제로서는 예를 들면, 디부틸틴 디아세테이트, 디부틸틴 디라우레이트, 디옥틸틴 디라우레이트, 디부틸틴 디말레이트 등 금속계 촉매; 1,8-디아자-비스클로(5,4,0)운데센-7, 1,5-디아자비스클로(4,3,0)노넨-5,6-디부틸아미노-1,8-디아자비스클로(5,4,0)운데센-7 등의 3급 아민; 트리에탄올 아민과 같은 반응성 3 급 아민 등을 들 수 있으며 이러한 군으로부터 선택된 1 종 또는 2 종 이상의 반응 촉진제를 사용할 수 있다.
- [0058] 레벨링제로서는 예를 들면, 폴리에테르 변성 폴리디메틸 실록산, 폴리에스테르 변성 폴리디메틸 실록산, 아랄킬 변성 폴리메틸알킬 실록산, 폴리에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸 실록산, 폴리에테르에스테르 변성 수산기 함유 폴리디메틸 실록산, 아크릴계 중합물, 메타크릴계 중합물, 폴리에테르 변성 폴리메틸알킬 실록산, 아크릴산 알킬 에스테르 공중합물, 메타크릴산 알킬 에스테르 중합물, 레시틴 등을 들 수 있다.
- [0059] 소포제로는 예를 들면, 실리콘 수지, 실리콘 용액, 알킬 비닐 에테르와 아크릴산 알킬 에스테르와 메타크릴산 알킬 에스테르의 공중합물 등을 들 수 있다.
- [0060] [경화제]
- [0061] 본 발명에서 사용하는 경화제는 이소포론 디이소시아네이트의 이소시아누레이트를 갖는 폴리이소시아네이트를 포함한다. 이 이소시아네이트는 주체와 혼합한 후의 보트 라이프가 길고, 용액 안정성이 좋은 데다 접착제의 장기간 내습열성이 얻어진다. 이소시아누레이트의 함량은 폴리이소시아네이트 중 50~100중량%이다. 또한, 이소시

아누레이트는 이소시아네이트의 삼량체의 뜻이다.

- [0062] 본 발명은 경화제는 상기 폴리이소시아네이트 이외에 임의의 폴리이소시아네이트를 50중량% 미만의 양으로 포함할 수 있다. 그러나, 접착제의 황변을 억제하는 점에서 저황변 형의 지방족 또는 지환족 폴리이소시아네이트 인 것이 바람직하다.
- [0063] 구체적으로는 저 분자량 폴리이소시아네이트, 저 분자량 폴리이소시아네이트와 물 또는 다가 알코올을 반응시켜 얻어지는 폴리우레탄 이소시아네이트 및 저 분자량 이소시아네이트의 이량체 등으로부터 선택되는 1 종 이상을 병용할 수 있다.
- [0064] 저 분자량 폴리이소시아네이트로는 예를 들면, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 페닐렌 디이소시아네이트, 2,4- 또는 2,6- 트릴렌 디이소시아네이트, 디페닐 메탄-4,4-디이소시아네이트, 3,3-디메틸-4,4-비페닐렌 디이소시아네이트, 디시클로헥실메탄-4,4-디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트 및 이들의 혼합물을 포함한다. 이러한 저 분자량 폴리이소시아네이트와 반응시키는 다가 알코올로서는 예를 들면, 상기 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올을 제조하는 전단계의 폴리에스테르 폴리올의 원료로서 상기한 것을 들 수 있다.
- [0065] 경화제는 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위 내에서, 임의로, 알려진 옥사졸린 화합물, 예를 들면, 2,5-디메틸-2-옥사 졸린, 2,2-(1,4-부틸렌)-비스(2-옥사졸린) 또는 히드라지드 화합물, 예를 들면, 이소프탈산 디히드라지드, 세바신산 디히드라지드, 아디프산 디히드라지드 등을 포함할 수 있다.
- [0066] 주제와 경화제는 진술한 바와 같이, 주제의 고형분 100중량부에 대하여 경화제 고형분을 4~12중량부로 한다. 경화제의 양을 4중량부 이상으로 함으로써 내습열성을 보다 효과적으로 개선할 수 있다. 또한 경화제를 12중량부 이하로 하여 저온에서의 접착력을 보다 효과적으로 발휘시킬 수 있다. 그래서 습열 내성과 저온에서의 접착력과 균형에서 경화제의 양은 4~12중량부로 한다.
- [0067] 또한, 주제 중의 폴리에스테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올의 수산기의 합계에 대해, 경화제 중의 이소시아네이트 기가 당량 비로 1.0~10.0이 되도록 배합되는 것이 바람직하며, 공기 중 수분과의 반응에 의한 이소시아네이트 기의 손실이나 라미네이트 후 에이징 시간을 고려하면 3.0~7.0인 것이 바람직하다.
- [0068] [태양 전지 이면 보호 시트]
- [0069] 내후성을 갖는 외층 기재 1)로서는 예를 들면, 폴리에틸렌(PE)(고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌), 폴리프로필렌(PP), 폴리부텐 등의 폴리올레핀 계 수지, (메타)아크릴 수지, 폴리염화비닐 계 수지, 폴리스티렌 계 수지, 폴리염화비닐리덴 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 비누화물, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트 계 수지, 불소 수지, 폴리불화비닐리덴 계 수지, 폴리불화비닐 계 수지, 폴리초산비닐 계 수지, 아세탈 수지, 폴리에스테르 계 수지 (폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리아미드 계 수지, 기타 각종의 수지 필름 또는 시트를 사용할 수 있다. 이러한 수지의 필름 또는 시트는 축 또는 두 축 방향으로 연신되어 있는 것도 있다.
- [0070] 외층 기재 1)에는 자외선을 흡수 또는 반사하는 목적으로, 산화 티탄, 황산 바륨 등의 백색 안료, 카본 등의 흑색 안료를 혼입하여도 된다. 또한, 착색 안료 이외의 공지의 자외선 흡수제, 수분 흡수제(건조제), 산소 흡수제, 산화 방지제 등 공지의 첨가제를 혼입하여도 된다.
- [0071] 외층 기재 1)의 두께는 한정적인 것은 아니지만, 예를 들어 10~350 μm , 바람직하게는 10~100 μm 정도라고 할 수 있다.
- [0072] 중간층 기재 2)로서는 예를 들면, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 수지, 에틸렌 트리플루오로 에틸렌 필름, 기타 각종의 수지 필름 또는 시트를 사용할 수 있다. 이러한 수지의 필름 또는 시트는 축 또는 두 축 방향으로 연신되어 있는 것도 있다.
- [0073] 중간층 기재 2)의 두께는 한정적인 것은 아니지만 30~350 μm 가 바람직하고, 100~350 μm 인 것이 보다 바람직하고, 125~350 μm 인 것이 더욱 바람직하고, 특히 150~300 μm 인 것이 바람직하다.
- [0074] 태양 전지용 이면 보호 시트는 태양 전지 모듈을 전압인가에 의한 손상을 방지하기 위해, 태양 전지의 발전 용량에 따라 부분 방전 전압 600V, 혹은 1,000V의 내성이 요구될 수 있다. 부분 방전 전압은 태양 전지 이면 보호 시트의 두께에 의존하기 때문에, 태양 전지 이면 보호 시트를 구성하는 기재는 식품 포장용 적층체를 구성하는 기재보다 두꺼운 것이 요구된다. 태양 전지 이면 보호 시트를 구성하는 기재 중 내전압을 담당하는 중간층 기재 2)가 주로 「두께」를 담당한다. 그래서 중간층 기재 2)의 두께는 상기대로, 100~350 μm 인 것이 바람직하다. 한

편, 태양 전지 이면 보호 시트를 구성하는 기재가 두겹게 되면 가격이 높아진다. 그래서 중간층 기재 2)의 두께는 125~350 μm 인 것이 바람직하다.

[0075] 태양 전지 모듈에 사용되는 발전 소자를 밀봉하는 봉지 재와 양호한 접착성을 갖는 내층 기재로는 예를 들면, 폴리에틸렌 (PE)(고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌), 폴리프로필렌(PP), 폴리부텐 등의 폴리올레핀 계 수지, (메타)아크릴 수지, 폴리염화비닐 계 수지, 폴리스티렌 계 수지, 폴리 염화비닐리덴 수지, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중 합체 비누화물, 폴리비닐알코올, 폴리카보네이트 계 수지, 불소 수지, 폴리불화비닐 계 수지, 폴리초산비닐 계 수지, 아세탈 수지, 폴리에스테르 계 수지(폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET), 폴리 부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트), 폴리아미드 계 수지, 기타 각종의 수지 필름 또는 시트를 사용할 수 있다. 이러한 수지의 필름 또는 시트는 축 또는 두 축 방향으로 연신되어 있는 것도 있다.

[0076] 내층 기재의 두께는 한정적인 것은 아니지만, 예를 들면 10~350 μm 이며, 30~250 μm 정도가 바람직하고, 30~100 μm 보다 바람직하다.

[0077] 또한, 본 발명은 적어도 상기 3층을 이용하면 좋고, 기타 태양 전지 이면 보호 시트 구성으로 공지의 임의의 층을 더 적층하여도 좋다. 예를 들어, 내층 기재로 125~350 μm 의 폴리올레핀 층을, 중간층 기재로 125~350 μm 의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 층을, 외층 기재로 10~100 μm 의 테플론으로 이루어진 태양 전지 이면 보호 시트를 예시할 수 있다.

[0078] 상술 한 바와 같이, 상기 접착제에 의해 외층 기재 1) 중간층 기재 2) 내층 기재 3) 중 가장 두꺼운 기재의 적어도 한쪽 면을 접합한다. 접착 방법은 특별히 한정되지 않지만, 한편 라미네이트 기재의 한쪽 면에 그라비아 인쇄, 콤팩트 코트, 드라이 라미네이트 등으로 접착제를 도포하고, 용제를 휘발시킨 후 다른 라미네이트 기재와 접합하여 상온 또는 가온 하에서 경화시키면 된다. 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 두께 및 건조 후 접착제 층의 양을 적절하게 설계 수 있지만, 가장 두꺼운 기재의 두께가 125~350 μm 로 그라미네이트 기재의 적어도 한쪽 면에 도포되는, 건조 후 접착제 층의 양은 전술 한 바와 같이 5g/m² 이상 30g/m² 이하로 하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 5g/m² 이상 10g/m² 이하이며, 더욱 바람직하게는 6g/m² 이상 20g/m² 이하이다. 유기 용제를 제외 접착제의 비중은 약 1.1g/cm³ 이므로, 1.1g/m² 는 약 1 μm /m²으로 환산할 수 있다. 따라서, 상기 접착제 층의 양을 두께로 환산하면 약 4.5~27.3 μm 가 된다. 건조 후 접착제 층의 양을 5g/m² 이상으로 함으로써, 접착제 층이 받는 가수 분해의 영향을 보다 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 접착제 층의 양을 30g/m² 이하로 하여 기재와 접합하기 전에 건조시 접착제의 유기 용제를 충분히 휘발시키기 쉽게 할 수 있다.

[0079] 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 공업적으로 여러 기재를 접착 한 후 롤 상태로 감은 상태에서 접착제 층의 경화를 완료시켜 제조하는 경우, 본 발명자들이 예의 검토를 거듭 한 결과, 다음의 예에서 산업 생산성을 더 향상시킬 수 것으로 나타났다. 즉, 외층 기재, 중간층 기재 및 내층 기재 중 가장 두꺼운 기재의 두께는 125~350 μm 로, 한편, 접착제 층의 양을 5g/m² 이상 30g/m² 이하로 함으로써 태양 전지 모듈 내에 배치된 발광 소자에 효과적으로 전기적인 절연을 충족하면서 접착제를 도공 한 후 접착력 발현 과정에서 라미네이트를 롤에 감아도 롤 라미네이트에 뜨는 현상(이하 터널링이라 한다)이 생기는 것을 보다 효과적으로 억제할 수 있는 것으로 나타났다. 그 결과, 접착제 코팅 후 접착력 발현 과정에서 산업 생산성이 높은 태양 전지 이면 보호 시트를 제공할 수 있다.

[0080] 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 내층 기재 층을 태양 전지 모듈의 발전 소자를 밀봉하는 봉지재와 접착 함으로써 태양 전지 모듈에 설치된다. 본 발명의 태양 전지 모듈의 구성은 특별히 한정되지 않고, 공지의 태양 전지 모듈을 사용할 수 있다.

[0081] 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트에 따르면, 상술 한 특징의 접착제에 의해 외층 기재, 중간층 기재 및 내장 기재 중 가장 두꺼운 기재의 적어도 한쪽 면이 접착되어있는 것으로, 접착제 성능으로 좋은 접착제 및 장기 사용에 견딜 수 있는 내후성이 얻어진다. 그 결과, 장기 안정적인 태양 전지 이면 보호 시트를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에서 사용하는 접착제는 비용면으로 저렴하고, 게다가 그라비아 도공, 콤팩트 코트 등의 일반적인 도공 방법으로 쉽게 도공 할 수 있는 특성도 있다. 또한, 본 발명의 태양 전지 이면 보호 시트는 주재와 경화제의 비율이 주재 고형분 100중량부에 대하여 경화제 고형분이 4~12중량부인 접착제를 이용하여 습열 내성과 저온에서의 접착력이 우수하다. 즉 장기 신뢰성 및 습열 내성이 우수하며, 저온 환경 하에서의 접착성이 우수하고 또한 비용 면, 도공성이 뛰어난 태양 전지 이면 보호 시트를 제공할 수 있다.

- [0082] 실시 예
- [0083] 다음에 실시 예 및 비교 예를 보여 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 발명은 실시 예에 한정되지 않는다. 실시 예 중에서, 부는 중량부를 나타낸다.
- [0084] 실시 예 1
- [0085] 밀도 0.91g/cm³의 저밀도 폴리에틸렌 수지(LDPE) 100kg에 산화 티탄 입자 25kg을 첨가하여 충분히 혼련하여 LDPE 수지 조성물을 제조하였다. 이어서 압출기에서 압출하여 두께 50 μ m의 제 1 필름을 제작했다.
- [0086] 그런 다음 전기 절연성이 뛰어난 제 2 필름으로서 두께 250 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 (토요 보세키사 제: 토요 에스테르 필름 E5102)를 마련했다. 또한, 제 3 필름으로 PVF 필름(듀폰사 제, 38 μ m)을 마련했다. 이러한 필름을 드라이 라미네이트 용 접착제를 이용한 드라이 라미네이트 법으로 접착했다.
- [0087] 또한, 드라이 라미네이트 용 접착제는 다음과 같다.
- [0088] 테레프탈산 디메틸 119.5부, 에틸렌 글리콜 92.2부, 네오펜틸 글리콜 72.2부 및 초산 아연 0.02부를 반응 용기에 넣어 질소 기류 하에서 휘저으면서 160~210 $^{\circ}$ C로 가열하여 에스테르 교환 반응을 수행하였다. 이론 양의 97%의 메탄올이 유출한 뒤 이소프탈산 93.0부, 아젤라산 130.0부를 투입하고 160~270 $^{\circ}$ C로 가열하여 에스테르화 반응을 수행하였다. 반응 용기를 점차 1~2토르까지 감압하고 산가가 0.8mgKOH/g 이하가 된 시점에 감압 하에서 반응을 중지하여 중량 평균 분자량이 75,000의 폴리에스테르 폴리올을 얻었다. 에틸 아세테이트로 희석하여 얻어진 폴리에스테르 폴리올의 농도를 50%로 하는 수지 용액을 폴리올 A로 했다.
- [0089] 네오펜틸 글리콜 94.2부, 1,6-헥산 디올 91.7부, 에틸렌 글리콜 37.6부, 이소프탈산 211.5부 및 세바신산 122.9부를 반응 용기에 투입하고 질소 기류 하에서 휘저으면서 160~250 $^{\circ}$ C로 가열하여 에스테르화 반응을 행했다. 반응 용기를 점차 1~2토르까지 감압하고 산가가 1mgKOH/g 이하가 된 시점에 감압 하에서 반응을 중지하여 중량 평균 분자량이 6,000의 전 단계인 폴리에스테르 폴리올을 얻었다. 얻어진 폴리에스테르 폴리올에 이소포론 디이소시아네이트 22.9부를 서서히 첨가하여 100~150 $^{\circ}$ C로 가열하여 반응시켰다. 6시간 반응 후에, 중량 평균 분자량 35,000의 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올을 얻었다. 에틸 아세테이트로 희석하여 얻어진 폴리에스테르 폴리우레탄 폴리올의 농도를 50%로 하는 수지 용액을 폴리올 B로 했다.
- [0090] 폴리올 A 100부(고형분 50부), 폴리올 B 40부(고형분 20부), 수 평균 분자량 1,200으로 에폭시 당량 600g/eq의 비스페놀 A 형 에폭시 수지 30부 및 에폭시기 함유 유기 실란 커플링제 3부를 70 $^{\circ}$ C로 가열 용해 · 혼합하여 에틸 아세테이트로 희석하여 얻어진 고형분 50%의 수지 용액을 주제 1로 했다.
- [0091] 또한, 주제 1의 폴리올 A와 폴리올 B의 총 에스테르 결합도는 다음과 같이하여 구하면 0.89이다.
- [0092] 즉 각 폴리올의 원료인 이염기산: 2가 알코올 = 1:1(몰 비)로 반응했다고 하여, 그 에스테르 결합 수를 1로 한다. 그 폴리올의 이염기산과 2가 알코올의 평균 분자량(당량)을 산출한다. (반응시의 탈수 등을 뺀) 에스테르 결합 수를 그 분자량 나눈셈한 것을, 에스테르 결합도로 규정한다.
- [0093] 식) 에스테르 결합도 = 1/분자량 값(단위/g) = 100/분자량 값(단위/100g)
- [0094] 폴리올 A의 에스테르 결합도가 0.93이고 폴리올 B의 에스테르 결합이 0.79이기 때문에, 주제 1의 에스테르 결합도는
- [0095] $(0.93 \times 100 + 0.79 \times 40) / (100 + 40) = 0.89$
- [0096] 가 된다.
- [0097] 이소포론 디이소시아네이트의 삼량체를 에틸 아세테이트로 희석하여 고형분 50%의 수지 용액으로 한 것을 경화제 1로 했다.
- [0098] 주제 1과 경화제 1을 고형분으로 100:12(중량비)로 배합하고 에틸 아세테이트로 희석하여 고형분 30%로 조정된 용액을 접착제 용액으로 했다.
- [0099] 상기 접착제 용액을 건조 후 접착제 층의 양이 10g/m²가 되도록 조정하여 제 1 필름~제 3 필름 라미네이트를 행하고, 210mm×295mm(A4 사이즈)의 적층체를 얻었다. 라미네이트 후, 상기의 210mm×295mm(A4 사이즈)의 적층체

를 거의 수평으로 놓은 상태에서 60℃에서 7 일간 에이징을 실시해, 접착제를 경화시켜 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하였다.

- [0100] 후술하는 방법으로 접착력(25 ℃, 15 ℃), 내후성 시험 후의 접착력 (25 ℃), 터널링을 평가했다.
- [0101] 실시 예 2
- [0102] 100부의 주제 1에 대해 경화제 1을 각각 10부(실시 예 2), 6 부(실시 예 3), 4 부(실시 예 4)로 한 것 이외에는 실시 예 1 과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0103] 비교 예 1
- [0104] 고형분 100부의 주제 1에 대해 경화제 1의 고형분을 14부로 한 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0105] 실시 예 5~11
- [0106] 실시 예 2의 접착제 용액을 이용하여 건조 후 접착제 층의 양이 3g/m²(실시 예 5), 5g/m²(실시 예 6), 15g/m²(실시 예 7), 20g/m²(실시 예 8), 25g/m²(실시 예 9), 30g/m²(실시 예 10), 35g/m²(비교 예 11)이 되도록 조정 한 것 이외에는 실시 예 2와 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0107] 실시 예 12
- [0108] 제 2 필름으로서 두께 250 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 대신에 두께 100 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름(토요 보세키사 제: 토요 에스테르 필름 E5100)을 이용하여 실시 예 2와 동일한 접착제 용액을 이용하였다. 그리고 경화제 1을 10중량부로 되도록 조정 한 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0109] 비교 예 2, 실시 예 13~16
- [0110] 사용하는 수지 필름의 종류는 실시 예 1과 동일하게 하고, 사용하는 접착제를 변경했다.
- [0111] 폴리올 A 40부(고형분 20부), 폴리올 B 100부(고형분 50부), 수 평균 분자량 1,200이고 에폭시 당량 600g/eq의 비스페놀 A 형 에폭시 수지 30부 및 에폭시기 함유 유기 실란 커플링제 3부를 70℃로 가열 용해 · 혼합하여 에틸 아세테이트로 희석하여 얻어진 고형분 50%의 수지 용액을 주제 2로 했다.
- [0112] 100부의 주제 2에 경화제 1을 각각 14부(비교 예 2), 12부(실시 예 13), 10 부(실시 예 14), 6부(실시 예 15), 4부(실시 예 16)로 한 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0113] 실시 예 17~18
- [0114] 수 평균 분자량 1,200의 에폭시 수지 대신에 수 평균 분자량 1,400, 에폭시 당량 700g/eq의 비스페놀 A 형 에폭시 수지(실시 예 17), 수 평균 분자량 1,000, 에폭시 당량 500g/eq의 비스페놀 A 형 에폭시 수지(실시 예 18)를 각각 30부 이용한 것 이외에는 실시 예 2와 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0115] 비교 예 3
- [0116] 폴리올 A를 120부(고형분 60부), 폴리올 B를 20부(고형분 10부)로 한 이외는 비교 예 1과 동일하게 하여 고형분 50%의 수지 용액을 주제 3으로 했다.

- [0117] 주제 3과 경화제 1을 100:14(중량비)로 배합하고 에틸 아세테이트로 희석하여 고형분 30%로 조정한 용액을 접착제 용액으로 이용한 것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0118] 비교 예 4 (폴리올 B를 사용하지 않음)
- [0119] 폴리올 B를 사용하지 않고, 폴리올 A를 140부(고형분 70부)로 한 이외는 비교 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하고, 평가하였다.
- [0120] 비교 예 5 (폴리올 A를 사용하지 않음)
- [0121] 폴리올 A를 사용하지 않고, 폴리올 B를 140부(고형분 70부)로 한 이외는 비교 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하고, 평가하였다.
- [0122] 비교 예 6 (경화제가 다름)
- [0123] 이소포론 디이소시아네이트의 삼량체를 에틸 아세테이트로 희석하여 고형분 50%의 수지 용액 대신 트릴렌 디이소시아네이트의 TMP 어덕트체를 에틸 아세테이트로 희석하여 고형분 50%의 수지 용액으로 한 것을 경화제 2로 했다. 또한, 고형분 100부의 주제 1에 대해 경화제 2의 고형분을 14부 사용하였다. 이것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0124] 비교 예 7,8 (폴리올 A를 사용하지 않음)
- [0125] 테레프탈산 디메틸 99.6부, 에틸렌 글리콜 92.2부, 네오헨틸 글리콜 72.2부, 초산 아연 0.02부를 반응 용기에 투입하고 질소 기류 하에서 교반하면서 160~210℃로 가열하여 에스테르 교환 반응을 수행 이론 양의 97%의 메탄올이 배출한 뒤 이소프탈산 77.5부, 아디프산 129.6부를 투입하고 160~240℃로 가열하여 에스테르 화 반응을 수행하였다. 반응 용기를 점차 1~2토르까지 감압했다. 산가가 0.8mgKOH/g 이하에서 감압 반응을 중지하여 중량 평균 분자량이 60,000의 폴리에스테르 폴리올 (에스테르 결합도 0.90 몰 / 100g)를 얻었다. 에틸 아세테이트로 희석하여 얻어진 고형분 50%의 수지 용액을 폴리올 C로 했다.
- [0126] 100부의 폴리올 A 대신 100부의 폴리올 C를 사용하였다. 또한, 고형분 100 부의 주제 1에 대해 경화제 1의 고형분을 14 부(비교 예 7) 또는 10부(비교 예 8) 사용하였다. 이것 이외에는 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0127] 또한, 상기 폴리올 C는 중량 평균 분자량이 60,000이고, 탄소 수 9-10의 지방족 이염기산을 포함하지 않기 때문에, 본원 발명의 폴리에스테르 폴리올 A에는 해당하지 않는다.
- [0128] 비교 예 9 (비스페놀 형 에폭시 수지를 함유하지 않음)
- [0129] 폴리올 A 40부(고형분 20부), 폴리올 B 100 부(고형분 50부) 및 에폭시기 함유 유기 실란 커플링제 3 부를 70℃로 가열 · 용해 · 혼합하여 에틸 아세테이트로 희석하여 얻어진 고형분 50%의 수지 용액을 주제 4로 했다. 또한, 100부의 주제 4에 대해 경화제 1을 14부 사용하였다. 그 외에는, 실시 예 1과 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.
- [0130] 비교 예 10
- [0131] 수 평균 분자량 1,200의 에폭시 수지 대신에 수 평균 분자량 800, 에폭시 당량 400g/eq의 비스페놀 A 형 에폭시 수지를 30부 이용한 것 이외에는 실시 예 2와 동일하게 하여 태양 전지용 이면 보호 시트를 제작하여 평가했다.

- [0132] 이하, 평가 방법에 대해 설명한다.
- [0133] <25℃ 초기 접착력 15℃ 접착력>
- [0134] 실시 예 및 비교 예에서 제작 한 태양 전지 이면 보호 시트(시료)를 15mm 폭 약 150mm 길이로 잘라, JIS K6854T 형 박리 시험을 준수하여 접착력(= 박리 강도)을 측정했다. 시험기를 사용하여 25℃, 15℃의 분위기 하에서 인장 속도 100mm/min에서 각 수지 필름 층을 180° 박리하여 박리 강도를 측정하여 다음과 같은 기준에서 평가했다.
- [0135] ◎ : 12N/15mm 이상
- [0136] ○ : 9N/15mm 이상 12N 미만
- [0137] △ : 6N/15mm 이상 9N 미만
- [0138] × : 6N/15mm 미만
- [0139] <내후성 시험 후의 접착력>
- [0140] 덤프 히트(시험 조건 85℃, 85%), 1,000 시간 후, 2,000 시간 후(옥외실 폭로 상태 10년 이상에 상당)의 접착력을 시험 전과 마찬가지로 하여 25℃의 분위기 하에서 측정하고, 초기를 100%로 하여 박리 강도 유지 비율(%)을 산출하여 다음의 기준에서 평가했다.
- [0141] ◎ : 2,000 시간 후에 95% 이상의 강도 유지
- [0142] ○ : 2,000 시간 후 85% 이상 95% 미만 강도 유지
- [0143] △ : 2,000 시간 후 60% 이상 85% 미만 강도 유지
- [0144] × : 2,000 시간 후에 60% 미만 강도 유지
- [0145] <터널링 (롤상 태양 전지 이면 보호 시트의 들뜸)>
- [0146] 실시 예 및 비교 예에서 제 1 필름~제 3 필름의 라미네이트를 하고, 1m 폭의 길이가 긴 라미네이트를 외경(직경) 170mm의 종이 통의 외주에 길이 10m 만큼 휘감아 롤 라미네이트를 얻었다. 권심을 수직 방향으로 한 상태에서 상기 롤 라미네이트를 세워 60℃에서 7일간 에이징 태양 전지 이면 보호 시트를 얻었다. 롤의 태양 전지 이면 보호 시트의 들뜸 유무를 관찰했다. 들뜸이 발생한 부분의 숫자로 다음과 같은 기준에서 평가했다. "들뜸"은 접착제 층과 기재와의 사이에 틈새가 생기는 것을 말한다.
- [0147] ○ : 들뜸 없음
- [0148] △ : 들뜸 5 개소 이내
- [0149] × : 들뜸 5 개소 이상

[0150] [표 1A]

| | 주제 | | | | 경화제 | | 점착제 중의 양 (g/m ²) | 기재*1 두께 (μ m) | PVF와 PET의 중간 점착력 | | | | 15 $^{\circ}$ C에서의 점착력 | |
|----|-------------------------------------|--------------|-----|----|-----|-----|------------------------------------|--------------------------|----------------------------------|----|---------------------------|----------|---------------------------|----|
| | 폴리올(A(C)/ 폴리올(B) 중량부 (고형분) | 에폭시 수지 Mn | 중량부 | 종류 | 중량부 | 중량부 | | | 25 $^{\circ}$ C에서의 점착력 | | 15 $^{\circ}$ C에서의 점착력 | | | |
| | | | | | | | | | 85 $^{\circ}$ C, 85% RH 시험 후 보존율 | | 점착력 | | | |
| | | | | | | | | | 초기 | 평가 | 1000시간 후 | 2000시간 후 | 평가 | *2 |
| 1 | | | | | 12 | | | 95 | 95 | ◎ | 8 | △ | | |
| 2 | | | | | 10 | | 10 | 95 | 95 | ◎ | 10 | ○ | | |
| 3 | | | | | 6 | | | 85 | 85 | ○ | 10 | ○ | | |
| 4 | | | | | 4 | | | 65 | 65 | △ | 10 | ○ | | |
| 5 | | | | | | | 3 | 60 | 60 | △ | 8 | △ | | |
| 6 | 50/20 | 1200 | 30 | 1 | | | 5 | 70 | 70 | △ | 9 | ○ | | |
| 7 | | | | | | | 15 | 95 | 95 | ◎ | 10 | ○ | | |
| 8 | | | | | | | 20 | 95 | 95 | ◎ | 11 | ○ | | |
| 9 | | | | | | | 25 | 95 | 95 | ◎ | 12 | ◎ | | |
| 10 | | | | | | | 30 | 90 | 90 | ○ | 10 | ○ | | |
| 11 | | | | | | | 35 | 80 | 80 | △ | 10 | ○ | | |
| 12 | | | | | | | 10 | 100 | 80 | △ | 8 | △ | | |
| 13 | | | | | 12 | | | 90 | 90 | ○ | 7 | △ | | |
| 14 | | | | | 10 | | | 100 | 90 | ○ | 7 | △ | | |
| 15 | 20/50 | 1200 | 30 | 1 | 6 | | 10 | 95 | 85 | ○ | 8 | △ | | |
| 16 | | | | | 4 | | | 85 | 70 | △ | 9 | ○ | | |
| 17 | | 1400 | 30 | 1 | 10 | | 10 | 95 | 90 | ○ | 9 | ○ | | |
| 18 | 50/20 | 1000 | | | | | 13 | 95 | 80 | △ | 11 | ○ | | |
| 1 | 50/20 | | | | | | 6 | 101 | 95 | ◎ | 4 | × | | |
| 2 | 20/50 | 1200 | 30 | 1 | 14 | | 10 | 100 | 95 | ◎ | 3 | × | | |
| 3 | 60/10 | | | | | | 7 | 90 | 80 | △ | 5 | × | | |
| 4 | 70(A)/0 | | | | | | 13 | 91 | 35 | × | 7 | △ | | |
| 5 | 0/70 | | | | 14 | | 8 | 90 | 37 | × | 4 | × | | |
| 6 | 50(A)/20 | 1200 | 30 | 2 | 14 | | 7 | 85 | 21 | × | 5 | × | | |
| 7 | 50(C)/20 | | | | 10 | | 8 | 92 | 15 | × | 5 | × | | |
| 8 | | | | | 14 | | 10 | 90 | 14 | × | 6 | △ | | |
| 9 | 20(A)/50 | - | 0 | 1 | 14 | | 14 | 87 | 12 | × | 11 | ○ | | |
| 10 | 50(A)/20 | 800 | 30 | 1 | 10 | | 10 | 90 | 50 | × | 6 | △ | | |

[0151]

[0152]

[0153]

*1: 기재...가장 두꺼운 기재

*2: 점착력의 단위(N/15mm)

[0154] [표 1B]

| | 주체 | | 경화제 | | 전착제 중의 양 (g/m ²) | 기재 #1 두께 (mm) | PET와 LDPE의 층간 접착력 | | | | | | 부분방전 1000V | 터널링 | | | |
|-----|------------------|---------|-------|-----|------------------------------|---------------|-------------------|----------------------------|------------|-------|----|----|------------|-----|---|---|---|
| | 폴리올(A)(C)/폴리올(B) | 에폭시 수지 | 종류 | 증량부 | | | 25℃에서의 접착력 | | 15℃에서의 접착력 | | 평균 | 평균 | | | | | |
| | | | | | 증량부 (고형분) | Mn | 초기 | 85℃, 85% RH 시험 후 1000 시간 후 | 2000 시간 후 | 후 보관용 | | | | | | | |
| | *2 | 평가 | *2 | 평가 | *2 | 평가 | *2 | 평가 | *2 | 평가 | | | | | | | |
| 실시예 | 1 | | | | 12 | 250 | 10 | 95 | 97 | ◎ | 8 | △ | ○ | | | | |
| | 2 | | | | 10 | | 11 | 95 | 97 | ◎ | 10 | ○ | ○ | | | | |
| | 3 | | | | 6 | | 14 | ◎ | 85 | 85 | ○ | 10 | ○ | | ○ | | |
| | 4 | | | | 4 | | 12 | ◎ | 85 | 60 | △ | 11 | ○ | | △ | | |
| | 5 | | | | | | 9 | ○ | 90 | 70 | △ | 7 | △ | | △ | | |
| | 6 | 50/20 | | | | | 11 | ○ | 95 | 80 | △ | 10 | ○ | | △ | | |
| | 7 | | | | | | 12 | ◎ | 95 | 95 | ◎ | 10 | ○ | | ○ | | |
| | 8 | | | | | | 10 | ○ | 95 | 97 | ◎ | 11 | ○ | | ○ | | |
| | 9 | | | | | | 20 | 11 | ○ | 95 | 97 | ◎ | 12 | | ◎ | ○ | |
| | 10 | | | | | | 25 | 12 | ◎ | 90 | 90 | ◎ | 11 | | ○ | ○ | |
| | 11 | | | | | | 30 | 13 | ○ | 90 | 80 | △ | 11 | | ○ | △ | |
| | 12 | | | | | | 35 | 10 | ○ | 90 | 80 | △ | 10 | | △ | △ | |
| | 13 | | | | | | 10 | 9 | ○ | 100 | 95 | ◎ | 7 | | △ | ○ | |
| | 14 | 20/50 | | | | | 12 | 12 | ◎ | 100 | 90 | ○ | 8 | | △ | ○ | |
| | 15 | | | | | | 10 | 12 | ◎ | 95 | 85 | ○ | 8 | | △ | ○ | |
| | 16 | | | | | | 6 | 12 | ◎ | 85 | 65 | △ | 9 | | ○ | △ | |
| | 비표예 | 17 | 50/20 | | | | 4 | 9 | ○ | 95 | 90 | ○ | 9 | | ○ | ○ | ○ |
| | | 18 | | | | | 10 | 14 | ◎ | 95 | 80 | △ | 10 | | ○ | ○ | ○ |
| 1 | | 50/20 | | | | 6 | △ | 100 | 97 | ◎ | 5 | × | ○ | ○ | | | |
| 2 | | 20/50 | | | | 6 | △ | 99 | 95 | ◎ | 4 | × | ○ | ○ | | | |
| 3 | | 60/10 | | | | 9 | ○ | 95 | 80 | △ | 6 | △ | ○ | ○ | | | |
| 4 | | 70(A)/0 | | | | 11 | ○ | 95 | 42 | × | 10 | ○ | ○ | ○ | | | |
| 5 | 0/70 | | | | 9 | ○ | 93 | 45 | × | 4 | × | ○ | △ | | | | |
| 6 | 50(A)/20 | | | | 2 | 14 | ○ | 90 | 33 | × | 6 | △ | ○ | ○ | | | |
| 7 | 50(C)/20 | | | | 1 | 14 | ○ | 89 | 24 | × | 8 | △ | ○ | ○ | | | |
| 8 | | | | | 1 | 10 | ○ | 85 | 20 | × | 8 | △ | ○ | ○ | | | |
| 9 | 20(A)/50 | | | | 0 | 14 | ◎ | 92 | 20 | × | 12 | ◎ | ○ | × | | | |
| 10 | 50(A)/20 | | | | 30 | 1 | ○ | 95 | 50 | × | 6 | △ | ○ | ○ | | | |

[0155]

[0156]

*1: 기재...가장 두꺼운 기재

[0157]

*2: 접착력의 단위(N/15mm)

[0158]

<부분 방전>

[0159]

IEC 부분 방전 시험(IEC61730-2, IEC60664-1)에 준거한 방법으로 공기 중 및 오일 중에서 측정하였다.

[0160]

○ : 공기 중 및 오일 중의 측정 방법에서 1,000 V 이상인 것

[0161]

△ : 오일 중의 측정 방법에서만 1,000 V 이상인 것

[0162]

× : 어느 측정 방법에서도 1,000 V 미만인 것

[0163]

부분 방전 평가는, 반드시 태양 전지 이면 보호 시트에 필수 특성은 아니나, 제 2 필름으로 250 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 대신 두께 100 μ m의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름을 사용한 실시 예 12 이외는, 모든 시료에서 양호한 결과를 얻었다.

[0164]

이 출원은 2011년 7월 11일에 출원된 일본 출원 2011-153066호를 기초로 하는 우선권을 주장하고 그 공개의 모든 것을 여기에 삽입한다.

도면

도면1

| |
|------------------|
| 저밀도 폴리에틸렌 필름 |
| 접착제(본 발명) |
| 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 |
| 접착제(본 발명) |
| 내후성 필름(PVF) |

도면2

| |
|------------------|
| 저밀도 폴리에틸렌 필름 |
| 접착제(우레탄계 접착제) |
| 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름 |
| 접착제(우레탄계 접착제) |
| 내후성 필름(PVF) |