

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>  
C08F 8/14  
C08F 8/12  
C03C 27/12  
H01L 31/04

(45) 공고일자 1992년06월 12일  
(11) 공고번호 92-0004617

(21) 출원번호	특1984-0006959	(65) 공개번호	특1985-0003542
(22) 출원일자	1984년11월07일	(43) 공개일자	1985년06월20일
(30) 우선권 주장	209611 1983년11월07일 일본(JP) 248643 1983년12월26일 일본(JP) 28107 1984년02월16일 일본(JP) 217784 1984년10월16일 일본(JP)		
(71) 출원인	다께다 야구형 고오교오 가부시기가이샤 구라바야시 이꾸시로오 일본국 오오사까시 히가시구 도쇼오마찌 2쵸메 27반지		
(72) 발명자	호리 데루오 일본국 오오사까후 도요나까시 무꼬오가오까 1쵸메 929반지노 1 무꼬오 가오까 고포라스 708고오 나까바야시 마사미쓰 일본국 오오사까후 센낭궁 구마도리쵸오곤야 140반지 후루가와 유우조오 일본국 효오고겐 가와니시시 다이와 1쵸메 98반지노 16		
(74) 대리인	이필모		

**심사관 :** 황여현 (책자공보 제2806호)

(54) 무색이며 또한 투명성이 풍부한 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지의 제조방법

**요약**

내용 없음.

**명세서**

[발명의 명칭]

무색이며 또한 투명성이 풍부한 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 무색이며 또한 투명성이 풍부한 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지의 제조방법 및 이 수지를 중간막으로 한 적층유리 및 이 수지를 반도체소자의 봉합재로 사용한 태양전지 모듈에 관한 것이다.

에틸렌-초산비닐 공중합체(이하, "EVA"라 약칭함)를 비누화하고 이를 다시 산을 사용하여 변성시켜서 수득한 EVA 비누화물의 카르복실변성수지는 예컨대, 접착제, 필름, 분말 비누화물의 카르복실변성수지는 예컨대, 접착제, 필름, 분말 도료등으로서 사용되고 있어, 그 제조법도 널리 알려져 있다. 그러나, 종래의 제조법으로 얻어진 카르복실변성수지는 예컨대, 그리이스, 알루미늄 등에 대한 접착성은 우수하지만 착색 및 투명성 등의 점에서 문제가 남아 있으며, 적층유리 및 태양전지 모듈 율분야에서의 공업적인 이용은 아직껏 되고 있지 않다.

일반적으로, 적층유리를 접착시키기 위한 중간막으로서 질산섬유소막, 초산섬유소막, 가소화 아크릴산에 스테르수지막, 가소화 폴리비닐부티랄막을 사용하는 것이 널리 알려져 있다. 특히, 가소화 폴리비닐부티랄막은 우수한 접착력과 동시에 내광안정성, 저온유연성에 관하여서 상기의 다른 중간막보다 우수하여 자동차용, 항공기용 등 기타의 안정유리의 생산을 위해 오늘날 널리 이용되고 있다.

이 폴리비닐부티랄막은 폴리초산비닐수지에서 유도된 폴리비닐알콜의 부분아세틸화물로서 폴리비닐부티랄성분 80-85중량%, 폴리초산비닐성분 3-7중량%, 잔여물로 폴리비닐알콜성분으로 구성되는 합성수지막이다. 이 수지막은 단독으로 사용되어 강성이 너무 크고 적층유리용 중간막으로서 유연성이 부족하여 실용적이지 못한 결점이 있다. 이 점을 보완할 목적으로 중기압이 작은 고용점의 가소제를 약 40중량% 첨가하였다.

그러나, 이 가소화 폴리비닐부티랄막은 상온하에서 막표면의 점착성이 강하고, 적층유리의 접착 작

업전에 취급상 및 수송상 많은 곤란을 야기하고 있다. 따라서 이 수지막의 점착성을 일시적으로 제거하기 위해 막표면에 요철상 무늬를 가공하고, 그 위에 중탄산나트륨 분말을 살포하고 있다. 점착 작업에 있어서는, 이 점착억제성 분말을 제거하기 위해 사전에 수세공정이 필요하며, 또한 가소화부티랄막은 흡습성이 크고, 수분의 함유로 점착성이 저하하기 때문에, 막의 함유율이 0.5중량% 이하로 되기까지 건조처리하지 않으면 안된다.

또, 가소화 부티랄막은 온도상승과 동시에 점착성이 증가하고 유리면에 대한 이동성이 나쁘고, 작업성을 현저히 저하시키는 성질을 가졌다. 상기 성질의 개선 및 흡습성을 억제하기 위해, 작업장의 온도를 약 20℃로 유지해야만 한다. 또한, 가소화 부티랄막을 중간막으로 하고, 이것에 두장의 유리판을 실제로 접촉시키는데 있어서는, 통상적으로 롤방식 또는 감압방식에 의해 예비접착을 행한후, 유압식 혹은 공기압식 오토클레이브내에서 10-15kg/cm<sup>2</sup>의 기압, 130℃-140℃의 온도로 본 점착을 행하는 2단계의 점착방법을 취하는 것이 필수이며, 제조설비도 대규모일 수 밖에 없는 결점이 있다. 이와 같은 결점을 해소하기 위하여, EVA 비누화물의 산변성체가 제안되고 있다(예, 특공소 47-16826호 공보). 즉, 이 산 변성체는 가소화 부티랄막의 경우와 같이 취급상 내지는 작업상의 난점이 없고, 또 점착에 있어서도 감압하에 100℃정도로 가열한다는 간단한 방법으로 충분히 점착가능하므로 가소화 부티랄막을 중간막으로 하는 적층유리를 제조시 사용되는 것과 같은 대규모의 설비는 필요치 않다.

또한, 적층유리의 성능면에 있어서도, 이 산 변성체를 중간막으로 하는 적층유리는 가소화 부티랄막을 중간막으로 하는 적층유리에 필적하는 내충격성, 내열성을 지니고 있다.

그러나, 이 산변성체를 중간막으로 하여, 적층유리를 제작하는 경우, 이 적층유리의 투명성이 가열 점착후의 냉각의 방법에 의해서 크게 변화하는데 예컨대, 급냉하면, 폴리비닐부티랄과 동등의 투명성이 유지되나, 서냉하면 투명성이 현저히 악화한다는 결점을 가지고 있다. 그리고 실제 적층유리의 제작공정으로 급냉법을 채용하는 것은 유리의 파손을 일으키기 때문에 사실상 불가능하다. 따라서, 서냉에 의한 투명성의 악화는 이 산변성체를 중간막으로 하는 적층유리의 치명적 결함이었다. 또한, 이 산변성체 중간막의 또 하나의 결점은 이 변성체수지 제조공정 즉, EVA를 베이스폴리머로 하여, 이를 비누화, 산변성화의 반응이 순차로 계속적으로 행해지는 과정에서 수지성분이 현저하게 착색되고 나아가서는 이 수지를 중간막으로 하는 적층유리도 착색되는 점이다.

또한, 근년에 태양전지를 사용한 태양광발전은 투명하며 또한 영구적이기 때문에 특히 주목되고 있다. 태양전지는 광이 조사되면 전류를 발생하는 기능이 있는 실리콘반도체 소자나 세레늄반도체 소자의 웨이퍼를 인터컨넥터를 사용하여서 직렬 또는 병렬로 접속하고, 유리, 폴리아크릴레이트, 폴리 카르보네이트 등의 상부 투명보호재와 유리, 스테인레스, 알루미늄, 플라스틱 등의 어느 하부기판 보호재로 보호한 것에 의해서 패키이지화한 것이며, 반도체 소자와 이들 각각의 보호재 사이에 보통 봉합재를 사용하여서 접합시키고 있다.

봉합재는 급격한 기후조건의 변화에 의한 반도체 소자의 손상 및 충전재의 균열이나, 계면박리현상을 발생시키지 않는 탄성체 특성을 가지는 것이 필요하며, 태양광을 받는 면에 사용하는 경우에는, 태양광선의 투과율이 높고, 또한 장기간 동안의 옥외방치에 의해 광선 투과율이 저하되는 등의 물리적 특성면에서의 변화가 적은 것이 바람직하다. 종래는 이러한 목적을 위해 가열-가교 타입의 액상실리콘이 사용되어 왔으나, 고가이고 도포 및 점착의 공정이 길고, 자동화에 부적합한 등의 결점이 있었다. 도포 및 점착의 공정이 길고, 자동화에 부적합한 등의 결점이 있었다.

이 때문에 최근에는 적층유리 생산에 유용한 폴리비닐 부티랄수지의 시이트가 이용되기 시작하고 있으나, 이것도 태양전지용의 충전재로서는 반드시 만족스러운 것은 아니다. 즉, 폴리비닐부티랄시이트는 그 표면에 블록킹방지를 위해서 전분이 부착되고 있어, 사용에 앞서서 그것을 수세제거하고, 건조시키지 않으면 안된다. 또, 점착시키는 단계에 있어서, 수지의 유동성이 나쁘기 때문에 오토클레이브를 사용할 필요가 있으며, 따라서, 공정시간이 길고 자동화에도 부적합하다. 또한, 품질면에서, 내습도 특성이 나쁘고, 장시간 고습도하에 방치하면 불투명성을 야기하고 광선투과율이 저하될 뿐만 아니라 점착강도도 현저히 저하하고, 상부 투명보호재, 하부 기판보호재와 태양전지 소자와의 계면에서 박리현상을 일으킨다. 또한 저온특성이 그리 좋지 않다.

이같은 문제점이 있는 폴리비닐 부티랄시이트에 대신하여, 에틸렌-초산비닐 공중합체시이트가 태양전지 모듈의 저가격화의 시점에서 최근 검토되기 시작하였다.

그러나, 통상 사용되고 있는 에틸렌-초산비닐공중합체는 태양전지용의 봉합재로서 요구되고 있는 특성을 만족시킬 수가 없다. 즉, 이 공중합체중의 초산비닐함량이 증가하면, 투명성, 유연성등은 항상 하나 시이트의 성형성과 블록킹성등이 악화하여 그 양방의 특성을 동시에 만족시키는 것이 곤란하고, 내열성, 내후성도 불충분하다. 또한, 태양전지모듈의 신뢰성을 결정짓는 상부 투명보호재 및 하부 기판보호재와의 내구점착성도 충분치 않다.

이러한 결점을 해결하기 위하여, 유기과산화물을 함유한 에틸렌-초산비닐 공중합체를 봉합재시이트로 사용하고, 또한 상부 투명보호재 및 하부 기판보호재를 점착시킬때, 점착할 보호재의 표면 및/또는 봉합재시이트의 표면을 사전에 프라이머처리하고, 모듈을 점착 과정에서 유기과산화물의 분해온도 이상으로 가열시켜서 태양전지를 제조하는 것이 제안되고 있다(예컨대 특개소 58-23870호 공보).

그러나, 미리 보호재나 봉합재시이트를 프라이머 처리하는 것은 작업상 대단히 번잡하게 된다. 또한 120-160℃의 고온으로 가열처리하여서 과산화물 가교를 행하는 공정은 보호재의 열에 의한 변질등 악영향을 미칠뿐만 아니라 봉합재 시이트의 가교수축이 발생하여 태양전지의 치수 안정성이 나빠진다는 결점을 가진다. 또한, 가열경화를 행한 후에도 극미량의 유기과산화물이 잔존하기 때문에 내후성이 나빠진다는(착색)결점을 지니고 있다. 본 발명자들은, 상기와 같은 결점을 일거에 해결하고, 적층유리 중간막 혹은 태양전지 모듈의 반도체 봉합재로서 특히 유용한 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지 및 그 제조법에 대하여서 검토한 결과 본 발명에 도달하였다.

즉, 본 발명은 1) 1.0mm 두께 시이트판의 전체광선 투과율이 90%이상, 담가(흐림값)가 3%이하 또한,

황색도가 3이하인 에틸렌-초산비닐공중합체 비누화물의 카르복실변성수지, 2) 에틸렌-초산비닐 공중합체를 50℃이상의 비점을 지닌 유기 용매에 용해시켜, 이 용액중에서 공중합체를 알칼리알콜레이트를 사용하여, 이 알콜레이트 1몰에 대하여서 0.1-3몰의 물의 존재하에 비누화하고, 이어서 이 비누화물을 포함한 용액을 불포화카르복실산 또는 디카르복실산과 반응시키고, 또한 이 반응액을 물과 접촉시키는 것을 1.0mm 두께의 시이트판의 전체광선투과율이 90%이상, 담가가 3%이하 또한 황색도가 3이하인 에틸렌-초산비닐공중합체 비누화물의 카르복실변성수지의 제조법, 3) 1.0mm 두께 시이트판의 전체광선투과율이 90%이상, 담가가 3%이하 또한, 황색도가 3이하인 에틸렌-초산비닐공중합체 비누화물의 카르복실변성수지를 중간막으로 하는 적층유리, 및 4) 1.0mm 두께 시이트판의 전체광선 투과율이 90% 이상, 담가가 3%이하 또한, 황색도가 3이하인 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지 반도체 소자를 봉합한 태양전지 모듈이다.

우선, 본 발명의 카르복실변성수지(이하 C-HEVA로 약칭)의 제조법에 대하여서 설명한다.

본 발명의 방법에 있어서 사용되는 EVA로서는 초산비닐 함량의 약 20-50중량%인 것으로서, 멜트인덱스(ASTM-D-1238에 의함)가 0.5-500을 지니는 것이 예시된다. 이, EVA는 공지의 예컨대, 미국특허 제 2,200,429호 명세서등에 기재된 방법에 의해 합성될 수가 있다.

본 발명의 방법에 있어서는, 우선 이와 같은, EVA를 50℃이상의 비점을 지니는 유기용매에 용해시킨다. 이같은 유기용매로서, 예컨대, 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, 에틸벤젠 및 프로필벤젠 등의 방향족 탄화수소류, 또는 n-헥산, 시클로헥산등의 지방족 및 치환족탄화수소류가 있다. 이들 유기용매중 바람직한 것은 물과 공비하는 크실렌, 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류 및 100-200℃의 비점을 지니는 용매가 있다. 이들 용매는 EVA를 용해시키는데 필요한 양을 사용하면 충분하나, 다음의 반응을 원활히 진행시키기 위해서는 통상 EVA 100중량부에 대하여서, 150-500중량부의 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

이어서, 이와 같은 조건하에서 조제된 EVA 용액은 저급알콜을 첨가한후, 특정량의 물의 존재하에 알칼리알콜레이트 촉매를 사용하여 비누화반응을 처리한다.

저급알콜로서는 예컨대, 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜, 이소프로필알콜, 부틸알콜, 이소부틸알콜, sec-부틸알콜, tert-부틸알콜 등이 있으며, 통상적으로 메탄올이 사용된다. 이들 저급알콜은 의도하는 비누화도에 따라 결정되지만 출발원료 EVA중의 초산비닐 몰수에 대하여, 약 0.1-10배몰, 바람직하기는 1-8배 몰이 사용된다. 촉매로서의 알칼리 알콜레이트는 예컨대, 나트륨 메톡사이드, 나트륨 에톡사이드, 칼륨 메톡사이드, 칼륨 에톡사이드, 리튬 메톡사이드 및 칼륨-t-부톡사이드 등 알칼리금속(예, 나트륨, 칼륨, 리튬)의 알콜레이트가 사용된다. 이들 알칼리알콜레이트 용매의 사용량은 의도하는 비누화도에 따라 변하나, 출발원료 EVA중에 존재하는 초산비닐 몰수의 약 0.01-1배몰, 바람직하기는 0.01-0.2배몰이다.

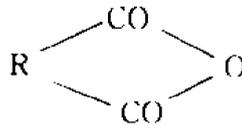
본 발명의 방법에서는 이와 같은 비누화반응의 공정에 있어서, 알칼리 알콜레이트 1몰에 대하여서 0.1-3몰의 물이 존재하는 것을 특징으로 하며 0.1몰 보다 적은 경우에는, 비누화물의 착색 방지효과는 거의 인정되지 않으며, 3몰 이상의 경우에는, 의도하는 비누화도를 지니는 비누화물을 유도하기 위해 과잉의 알칼리 촉매 및 알콜을 필요로 하고, 이 일은 경제적으로 불리할 뿐만 아니라, 이와 같은 조건하에 제조된 비누화물에서 얻어지는 카르복실변성체는 적층유리 중간막등의 제품으로 한 경우 불투명률이 증가하는 등 품질면에 있어서도 문제가 생긴다. 본 발명의 비누화 반응은 종래부터 행해지고 있는 조건, 예컨대, 40-60℃로 행해지며, 일정시간, 예컨대 0.5-3시간 경과한 시점에서 반응계에 물을 가하여 반응을 완전히 정지시킨다. 의도하는 비누화도를 얻기 위해서는 저급알콜, 물 및 촉매의 양을 조절하면 된다. 물의 존재하에서의 비누화반응은 물이 존재하지 않는 조건하에서의 비누화반응과 비교해, 일반적으로 과잉량의 알콜을 필요로 한다. 본 발명의 이 공정에 있어서의 비누화에 대하여서는 특히 제한은 없으나, 통상 약 10-80%, 바람직하게는 30-70%의 비누화도를 지니는 비누화물을 생성한다.

상기 비누화 반응에서의 반응액은 계속해서 불포화카르복실산 혹은 산무수물에 의한 산변성반응을 처리하지만, 이 반응에 앞서서 비누화반응액을 가열하여서 반응의 종결에 사용한 물과 저비점의 반응 부산물을 유거시키는 처리를 하는 것이 바람직하다. 특히 산무수물을 사용하는 경우에는 물이 반응계에 존재하면 변성 반응에 지장을 초래하기 때문에 실질적으로 물을 제거하여 두는 것이 필요하다. 불포화카르복실산을 반응시키는 데는 라디칼 형성물질의 존재하에 가열함으로써 행해진다. 여기서 여기서 "불포화카르복실산"이란 일반식 CHR' = CRCOOH에 있어 R 및 R'이 수소, 알킬기(메틸), 카르복실기 또는 카르복실산 에스테르(예, 메틸에스테르, 에틸에스테르)로 표시되는 것이며, 구체적으로는 예컨대 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이타콘산 등의 모노 카르복실산, 디카르복산이 예시된다.

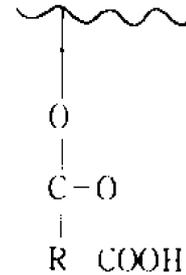
불포화카르복실산의 사용량은 이 비누화물에 대하여서 최대한 약 5중량%, 바람직하기는 약 0.2-3중량% 정도이다.

"라디칼 형성물질"는 그래프트 중합의 실시온도에서 용이하게 분해하여 라디칼을 형성할 수 있는 물질이며, 예컨대 과산화 벤조일, 과산화라우로일 및 과산화디쿠밀드의 유기과산화물과  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -아조비스이소부티로니트릴 등의 질소함유 화합물 등이 예시된다. 이들의 라디칼 형성물질은 이 비누화물에 대하여서 약 0.05-3중량%, 바람직하기는 약 0.1-1중량%의 양으로 사용된다.

가열온도는 사용되는 불포화카르복실산 혹은 용제의 종류등에 따라 변화하지만, 약 50-150℃이며, 가열 시간은 약 0.1-5시간이다. 또 산무수물의 반응은 열처리한 반응액에 산무수물을 가하여 약 50-150℃로 약 0.1-5시간 가열함으로써 행해진다.



여기서, 사용되는 산무수물이란 일반식  $\text{R-O-CO-O-CO-O}$  으로 표시되는 것으로서, R은 예컨대, 2가의 방향족 혹은 지방족잔기를 표시하고, 구체적으로는 예컨대 무수말레산, 무수숙신산, 무수글루타르산, 무수프탈산, 무수이타콘산, 무수트리메리트산, 무수하이미산 등이 예시된다. 상기



의 반응으로 산무수물은 비누화 물중에 포함된 애기에 의거 개환되어서  $\text{R-COOH}$  가 되는 것으로 추정된다. 산무수물의 양은 이 비누화물중의 비닐알콜 단위중 적어도 약 2몰% 이상, 바람직하기는 약 5-50몰%를 반응시키는데(에스테르화)에 필요한 량이다.

이와 같이 산변성반응에 의해서 얻어진 반응액은 물과 접촉시킨다. 물과 접촉시키는 방법으로는 예컨대, 반응액중에 물을 주입하는 방법, 혹은 수중에 반응액을 주입하는 방법등을 들 수 있다. 이들 어느 방법에 있어서도, 심한 교반하에 주입혼합하여서 반응액과 물을 충분히 접촉시키는 것이 좋다. 또 컬럼을 사용하여 그안에서 역류 접촉시키는 방법을 취하여도 좋다. 물의 량은 특히 제한이 있는 것은 아니나, 통상 반응액중의 고형분 100중량부에 대하여서 약 200-1000(바람직하기는 300-600)중량부가 사용된다. 접촉온도는 실온으로도 충분하나, 통상적으로 가온(80-120℃)상태에서 접촉시킨다.

이와 같은 물과 충분히 접촉시킨 반응액은 예컨대, 이를 가열하여서 반응액중에 존재하는 용매를 교반하에 어느정도까지 유거(물과 공비하는 용매를 사용하였을 경우에는, 물과 함께 유거)하여서 반응액을 유화시킨다. 반응액중의 고형분 100중량부에 대하여서 용매의 량 10-100(바람직하기는 20-80)중량부로 조절함으로써 가장 양호한 유화상태를 유지할 수가 있다. 또한, 반응액에서 용매를 유거한 후, 물과 접촉시키고, 이어서 유화시키는 방법을 취하여도 좋다. 유화된 계를 격하게 교반하면서, 냉각(산변성 반응에 의해 생성된 카르복실변성수지의 용점 50-100℃ 보다도 낮은 온도까지)함으로써 EVA 비누화물의 카르복실변성수지가 과립상으로 석출된다. 과립상으로 석출한 카르복실변성수지는 예컨대, 여과나 원심분리등 공지의 분리수단을 사용하여서 분리한 후, 예컨대 진공건조나 유동 건조 등 공지의 건조수단을 사용하여서 건조함으로써 수거할 수가 있다.

상기 방법에 의해서 1.0mm 두께 시이트판의 전체광선 투과율이 90% 이상, 담가가 3%이하, 또한 황색도가 3 이하인 에틸렌 초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지를 얻을 수가 있다. 여기서 전체광선 투과율 및 담가는 ASTM D 1003-61(Standard Method of Test for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics)에 준거하여 측정하며, 황색도 ASTM D-1925-70(Standard Method of Test for Yellowness Index of Plastics)에 준거하여 측정한다. 또한 1.0mm 두께의 시이트판은 1mm 두께의 스페이서와 가열프레스 성형기를 사용하여서, 카르복실변성체를 130℃ × 100kg/cm<sup>2</sup> × 5분간의 조건하에서 가압하여서 제조한 것을 사용하였다.

본 발명의 카르복실 변성체는 무색이며, 또한 투명성에 뛰어나기 때문에 적층유리의 중간막, 태양전지의 봉합재로서 특히 유용하며, 기타 예컨대 폴리카르보네이트수지, 폴리메틸 메타크릴레이트수지 혹은 유리판등 투명한 기재의 접착제로서 이용된다.

본 발명의 C-HEVA를 적층유리용 중간막으로서 사용하는데는 통상적으로 사용되는 방법, 예컨대 카렌더 롤법, 압출시이트 캐스팅법, 튜브팽창법(inflation tube method)등에 의해 제막한다. 막의 두께는 특정되지 않으나, 통상 100-800 마이크로론이다. 이때 막의 단면 혹은 양면에 공지의 방법, 예컨대 엠보스 롤법 등에 의해서 요철무늬를 제공할 수도 있다. C-HEVA를 예컨대, 냉동분말로 만든후, 이것을 가열소결시켜서 제막하고 중간막으로서 사용할 수도 있다. 또한, 제막공정에 있어서, 내광성 개선의 목적으로 자외선흡수제, 또한 선택적인 광선투과성을 얻는 목적으로 특정의 착색체를 적층유리의 성능을 손상하지 않는 범위에서, 첨가하는 것도 가능하다.

본 발명의 C-HEVA으로 중간막을 제조하여, 이 중간막을 사용하는 감압방식으로 적층유리를 제조하는 것은 다음과 같이 수행된다. 우선, 복수매의 유리 사이에 1 내지 복수매의 중간막을 끼우고, 조립체를 형성한다. 이때, 장식용등의 목적으로, 예컨대 인쇄된 플라스틱필름, 종이 혹은 목피 등, 또는, 기능성을 부여하는 목적으로 예컨대 편광등의 기능을 가진 필름을 2매의 중간막사이에 끼울수도 있다. 중간막상에 적당한 잉크를 사용하여서 임의의 모양을 형성하여도 좋다. 다음에 조립체를 배기감압한 분위기중에서 대기압에 의해 감압하면서 가열한다. 배기감압으로 한 상태에서 대기압에 의해 감압하기 위해서는, 조립체를 배기구를 설비한 고무 혹은 프라스틱제의 주머니속에 넣어 진공펌프로 배기하고, 진공백을 형성하는 방법 및 목재 혹은 금속재등의 진공틀중에 조립체를 두고 예컨대 배트론, 폴리비닐알콜등으로 제작한 프라스틱필름, 혹은 실리콘고무, 네오프렌고무등의 고무시이트로 커버하고, 그 내부를 감압상태로 하여서 대기압에 의한 감압을 행하는 방법등이 있다. 이때, 조립체와 진공틀과의 사이에 예컨대, 실리콘고무, 네오프렌고무 등으로 만들어진 요철면이 있는 시이트(요철은 연속적임)를 두는 것은 중간막의 탈포성의 점에서 바람직하다. 또, 조립체 주변에 조립체 두께보다 수 mm 이상 두꺼운 금속 또는 나무틀을 두고, 조립체 주변부에 대기압에 의한 감압이 걸리지 않

도록 하는 것은 조립체 주변부로부터의 중간막수지의 유실 및 적층유리판에 생기는 비뿔어짐을 경감시키는 데에서 바람직하다. 또한 플라스틱백의 재질로서는 예컨대, 네오프렌고무, 부틸고무 등의 합성고무, A1/나이론, A1/PET, 폴리프로필렌/6-나이론, PP/폴리에스테르 등의 플라스틱 적층체 필름을 들 수가 있다.

다음에, 상술한 바와 같이 하여서 얻어진 진공백 진공상태로 유지된 진공틀은 소정시간 고정온도로 가열로중에서 처리함으로써 가열된다. 가열원으로서의 예컨대, 열수, 열풍, 적외선, 초원적외선, 고주파 등 통상 생각되는 가열방식중 자유로 선택할 수가 있다. 가열온도는 통상 80-130°C이다. 또, 감압도는 통상 100Torr 이하, 바람직하기는, 30Torr이하로 한다.

소정시간 경과후, 진공펌프의 작동을 정지시키고, 진공백 혹은 진공틀중의 압력을 대기압으로 환원시키며, 즉시 가열로에서 꺼내지 말고, 5분 정도 가열로중에 보유하는 것이 바람직하다. 이는 적층유리판 접착중, 유리 주변부에 발생하는 비뿔어짐을 제거하기 위한, 소위 어닐링 조작이다.

이상과 같이 하여서 적층유리를 제조할 수가 있다. 중간막의 두께는 용도에따라 다르나, 통상 100-800 마이크로미터이다.

다음에 C-HEVA를 봉합재로서 사용하는 경우, 통상 시이트의 형으로 사용되나 그 시이트성형은 T 다이압출기 등을 사용하는 상용의 방법에 의해서 행할 수가 있다. 즉, 실질적으로 분해되지 않는 성형 온도에서 시이트상으로 압출시키고 바람직하기는 압보스 무늬가 있는 인수롤을 통하는 것에 의해서 성형이 행해진다. 임의의 압보스 무늬의 형성은 시이트의 블록킹 방지 및 태양전지의 모듈유화 과정에서의 탈지기에 있어 유효하다. 시이트의 두께는 특히 규정되지 않으나, 일반적으로 약 0.1-1mm 정도이다.

보다 강한 내광성이 요구되는 경우에는 C-HEVA에 내광 안정제를 첨가하여 두는 것이 바람직하고, 예컨대 봉합재로서의 투명성을 손상하지 않는 범위에 있어서, 2-히드록시-4-메톡시벤조페논, 2, 2'-디히드록시-4-메톡시벤조페논, 2-히드록시-4-메톡시-2'-카복시벤조페논 및 2-히드록시-4-n-옥트옥시벤조페논 등의 벤조페논계 ; 2-(2'-히드록시-3, 3'-디-3차 부틸페닐벤조트리아졸 2-(2'-히드록시-5-메틸페닐)벤조트리아졸 및 2-(2'-히드록시-5-3차 옥틸페닐)벤조트리아졸 등의 벤조트리아졸계 ; 페닐살리실레이트 및 p-옥틸페닐살리실레이트 등의 살리실산에스테르계 ; 니켈착염계 ; 방해된(hindered) 아민계 등이 내광안정제로서 사용된다. 이들의 내광안정제는 방해된 페놀계, 인산염 등의 산화방지제와 병용함으로써 상승효과가 기대되는 경우도 있다.

또한, 태양전지 모듈유로서의 성능을 손상하지 않는 범위에 있어서 C-EVA에 따른 수지나 물기충전제를 첨가하여도 좋다. 태양전지 모듈유는 다음과 같이 제조할 수가 있다. 태양전지용 반도체 소자가 실리콘이나 세레늄의 반도체 웨이퍼로 되는 경우에는 이들의 소자를 적어도 2매의 봉합재시이트로 끼우고 또한, 그 양측에 보호재, 즉, 상부 투명보호재와 하부 기판보호재와를 겹쳐 맞추어서 진공하에서 가열접착시켜서 붙여 맞추는 것에 의해 행해진다. 이때 태양전지 소자를 C-HEVA의 적어도 2매의 봉합재시이트로 사전에 라미네이트화하고, 상부 투명보호재 및 하부 기판보호재와 접착시키는 것이 좋다. 가열은 90-110°C간에서 행하는 것이 바람직하다. 이 가열처리에 의해서 봉합재와 각 보호재가 견고히 접촉되어, 태양전지 소자가 2매의 봉합재시이트로 적층화하고, 또한 그것이 그 상부 투명보호재와 하부 기판보호재와의 견고히 접착시킨 태양전지 모듈유가 형성된다. 또, 태양전지용 반도체 소자가 유리, 플라스틱, 세라믹 및 스테인레스스틸 등의 보호재상에 형성되어 있는 경우에는, 봉합재시이트를 중간층으로 하고, 어느 한쪽 보호재의 내향면(봉합재시이트 접촉면)상에 반도체 소자를 형성시킨 상부 투명보호재 및 하부 기판보호재를 상기 중간층의 봉합재시이트의 상하에 겹치게 하여, 구체적으로는 하부 기판보호재 상면에 형성된 반도체 소자의 위에 봉합재시이트 및 상부 투명보호재를, 또는 상부 투명보호재 하면에 형성된 반도체 소자의 밑에 봉합재시이트 및 하부 기판보호재를 각기 순차적으로 겹치게 하고 이를 상기의 경우와 같이 진공하에서 가열접착시키면, 반도체 소자 봉합재시이트가 있는 한쪽의 보호재 및 그이의 보호재가 견고히 붙여 맞추어지는 태양전지 모듈유가 형성된다.

이와 같이 하여서 접착, 형성된 태양전지 모듈유는 보호재와 봉합재의 박리강도가 크고, 습도조건하에 있어서의 내박리성의 우수성 등 양호한 초기 접착성 및 내구 접착성을 표시하고, 또 자외선 조사에 대한 변화가 적고, 광선투과율도 양호한 등 태양전지 모듈유에서 요구되는 각종의 물리적 특성을 모두다 충분히 만족시키고 있다고 할 수 있다.

다음에 실시예를 들어서 본 발명을 또 다시 구체적으로 설명한다.

#### [실시예]

교반기, 콘덴서, 온도계 및 질소가스 도입관을 장비한 20리터 스테인레스스틸제 반응기에 공업용 크실렌 5리터 및 고압중합법으로 합성된 멜트인덱스(g/10분 : ASTM 1238-65T에 의한다. 이하동일) 30, 초산비닐 함량 33중량%의 EVA 2kg을 넣고 내온이 40-50°C로 될때까지 가온하여서 균일한 용액으로 하였다. 이 용액에 미리 제조한 메탄올 194g, 24%의 나트륨 메톡사이드메탄올 용액 69g 및 물 7.2g을 첨가하고, 교반하에 45-55°C로 60분간 반응시킨후, 물 27g을 가하여서 비누화반응을 완전히 종결시켰다. 얻어진 비누화물의 비누화도는 약 50%이었다. 이어서, 질소가스 기류하에, 내온을 올려서 저비점물을 증발제거시키면서 120°C까지 상승시켰다.

아크릴산 20g과 과산화벤조일 2g을 가하여서 120°C로 30분간 교반하면서 그래프트 반응을 행하고, 비누화물을 산으로 변성시켰다. 이어서, 점성반응 혼합물을 질소가스의 가압하에 콘덴서, 질소가스 도입관, 온도계를 장비한 20리터 헨셀믹성 옹기고, 내온을 100°C까지 내린후, 80°C로 가온한 온수 12리터를 가하였다. 이 혼합물을 회전수 510rpm의 교반하에, 가열하여서 계내에 잔존하는 크실렌의 량이 고형분 100중량부에 대해 60중량부로 되기까지 크실렌 물과의 공비에 의해 유거하였다. 크실렌의 유기를 마친 시점에서 계는 유화되었다.

이 유화물을 헨셀믹서의 자켓에 냉수를 넣으면서, 510rpm의 교반하에 냉각시키면 평균 입경 2mm의

과립상물이 얻어졌다. 이를 원심분리하고, 또 다시 진공하에 50℃로 4시간 건조하고, 표-1에 표시하는 물성을 지니는 카르복실변성수지1835g을 얻었다.

[비교예 I]

실시에 I에서 사용한 20리터 스테인레스스틸제 반응기에 공업용 크실렌 7ℓ와 고압중합법으로 합성된 멜트인덱스 30, 초산비닐함량 33중량%의 EVA 2kg을 넣고, 내온을 40-45℃까지 가온하여서 균일의 용액으로 하였다. 이 용액에 미리 제조한 메탄올 85g 및 24%의 나트륨 메톡사이드메탄올 용액 69g을 첨가하고, 교반하에 43-48℃로 60분간 반응시킨후, 물 35g을 가하여서 비누화반응을 완전히 종결시켰다. 이 비누화도는 약 50%였다. 이 용액을 실시에 I 과 동일하게 그래프트반응을 행하여서 비누화물을 산으로 변성한후, 20ℓ 헨셀믹서에 옮기고, 실시에 I 과 동일하게 처리하여서 표-1에 표시된 성질을 지닌 카르복실변성수지 1830g을 얻었다.

[비교예 II]

실시에 I 과 동일하게 비누화반응 및 그래프트반응을 행한후, 반응용액을 20리터 헨셀믹서를 옮기고, 510rpm로 교반하면서 공업용 메탄올 6리터를 서서히 첨가하여 평균입경 300마이크론의 분말을 얻었다. 이를 원심분리한후, 또 한번 20리터 헨셀믹서에 옮기고, 침전물을 원심분리하고, 또 다시 진공건조시킨후, 표-1에 표시된 물리적 특성을 지닌 카르복실변성수지 1750g을 얻었다.

[비교예 III]

비교예 I 과 동일하게, 비누화반응 및 그래프트반응을 행한후, 반응용액을 20리터 헨셀믹서에 옮기고, 이후 비교예 II와 동일하게 처리하여 표-1에 표시된 물리적 특성을 지니는 카르복실변성수지 1730을 얻었다.

[표 I]

	실시예 I	비교예		
		I	II	III
비닐알콜함량(몰 %)	7.0	6.9	6.9	6.8
아크릴산함량(중량 %)	0.3	0.3	0.3	0.2
아세트산나트륨함량(중량 %)	0.1	0.1	0.1	
멜트인덱스(g/10분)	20	20	17	17
착색도	전혀 착색없음	황갈색으로 진하게 착색	전혀 착색인	황색으로 착색

[실시에 II]

교반기, 콘덴서, 온도계 및 질소가스 도입관을 장비한 20리터 스테인레스스틸제 반응기에 공업용 크실렌 5리터와 고압중합법으로 합성된 멜트인덱스 30, 초산비닐함량 33중량%의 EVA 2kg을 넣고, 내온이 40-50℃로 될때까지 가온하여서, 균일의 용액으로 한 이 용액에 사전에 조정한 메탄올 904g, 24%의 나트륨 메톡사이드-메탄올용액 103g 및 물 6.6g을 첨가하고, 교반하에 45-55℃로 60분간 반응시킨후, 물 40g을 반응 혼합물에 첨가하여 비누화반응을 완전히 종결시켰다. 이같이 하여서 얻어진 비누화도는 약 70%이었다.

이어서, 질소가스 기류하에서 내온을 상승시켜 저비점물 및 물을 증발제거하면서 125℃까지 상승시켰다. 이 온도에서 공업용 크실렌 1kg을 증발시킨후, 질소가스의 공급을 정지시키고, 내온이 100℃로 될때까지 냉각하였다. 헥사히드로 무수프탈산 106g을 반응기에 첨가하고, 교반하에 100-105℃로 60분간 반응을 행하였다. 이 반응용액으로 질소가스의 가압하에 콘덴서, 질소가스 도입관, 온도계를 장치된 20리터 헨셀믹서에 옮기고, 80℃로 가온한 온수 12리터를 가하였다. 이 혼합물을 회전수 510rpm의 교반하에 가열을 행하고, 계내에 잔존하는 크실렌의 량이 고형분 100중량부에 대해, 70중량부가 될때까지 크실렌을 물과의 공비에 의해 유거시켰다. 크실렌의 유거를 마친 시점에서 계는 유화되었다. 이 유화물을 헨셀믹서의 자켓에 물을 넣으면서 510rpm의 교반하에 냉각을 해야면 평균 입경 2mm의 과립물이 얻어졌다. 이를 원심분리하고, 또 다시 진공하에 50℃로 4시간 건조시키면 하기의 물리적 특성을 지니는 카르복실변성수지 1920g을 얻었다.

비닐알콜함량	7.0몰%
산함량	1.9몰%
아세트산나트륨함량	0.1중량%
멜트인덱스(g/10분)	15
착색도	전혀 착색안됨

[실시에 III]

교반기, 콘덴서, 온도계 및 질소가스 도입관을 장치한 20리터 스테인레스스틸제 반응기에 공업용 크실렌 6리터 및 고압중합법으로 제조된 멜트인덱스(g/10분 : ASTM 1238-6T에 의함. 이하동일)30, 초산비닐함량 33중량%의 EVA 2kg을 넣고, 내온이 40-50℃로 될때까지 가온하여서 균일의 용액으로 하였다. 이 용액에 미리 제조한 메탄올 905g, 24%의 나트륨 메톡사이드-메탄올 용액 102g 및 물 6.6g을 첨가하고, 교반하에 45-55℃로 60분간 반응시킨후, 물 31g을 가하여서 비누화반응을 완전히 종결

시켰다. 얻어진 비누화물의 비누화도는 약 70%이었다. 이어서 질소가스 기류하에 내온을 올려서 저비점물을 유거시키면서 120℃까지 상승시켰다. 아크릴산 26g과 과산화벤조일 2g을 가하고, 120℃로 30분간 교반하게 그래프트반응을 행하여 비누화물을 산으로 변성시켰다.

이하 실시예 I 과 동일하게 처리하여서 다음에 표시된 물리적 특성을 지니는 카르복실변성수지 1770g을 얻었다.

이것은 비닐알콜 함량이 9.6몰%, 아크릴산함량은 0.5중량%, 아세트산나트륨함량은 0.1중량%, 멜트인덱스는 18g/10분이며, 착색은 전혀 나타나지 않았다.

#### [실시예]

실시예 I, II, III 및 비교예 I-III에서 얻은 6종류의 카르복실변성수지를 사용하여서 가열프레스 성형기를 이용하여 130℃ × 100kg/cm<sup>2</sup> × 5분간의 조건하에서 1mm 두께의 시이트판을 작성하였다. 이 1mm 두께 시이트판의 전체광선투과율, 담가 및 황색도의 측정치는 표-II에 표시하였다.

[표 II]

	실시예			비교예		
	I	II	III	I	II	III
전체광선투과율(%) <sup>*1</sup>	92.4	92.5	92.3	91.4	89.3	89.0
담가(%) <sup>*1</sup>	1.8	1.6	1.9	2.0	6.8	7.1
황색도 <sup>*2</sup>	1.6	1.8	1.6	12.2	1.5	6.1

\* 1 : 일본전색공업(주)제

디지털담도계 NDH-20형으로 측정ASTM D 1003-61(JIS K 6714)의 방법에 준거함.

\* 2 : 스가시험기(주)제

디지털 자동측색 색차계로 측정 ASTM D 2244-68(JIS Z-8730)이 방법에 준거하여서 L, a, b치를 측정하고, ASTM D 1925-70(JIS K 7103)의 방법에 따라서 황색도(YI)를 산출하였다.

#### [실시예 IV]

실시예, I, II, III 및 비교예 I-III을 얻은 6종류의 카르복실변성수지를 사용하여서 T-다이아출법으로 380마이크론 두께의 필름을 생성하고, 이를 엠보스롤로 통과시켜서, 외형두께 440마이크론의 편면에 연속적인 요철무늬가 있는 필름을 작성하였다. 이 필름을 62cm 정방형으로 절단한 것을 두께 3mm이고 24인치 정방형의 2개의 프로오트유리 사이에 끼워 조립체를 조제하였다. 스테인레스스틸제 진공틀상에 두께 3mm의 엠보스 무늬를 시공한 네오프렌 고무를 씌우고, 그 위에 이 조립체를 놓았다. 이 조립체의 각면 주변에서 10mm 떨어진 위치에 높이 10mm 떨어진 위치에 높이 10mm, 폭 10mm의 목재의 막대 4개로 둘러싸고, 상부에서 50마이크론 두께의 폴리에틸렌 테레프탈레이트 필름으로 덮어씌워 진공틀을 작성하였다. 진공펌프를 운전하면서 진공틀 내부의 압력이 10mmHg 이하가 되도록 배기한 상태에서 100℃로 설정한 초원 적외선 가열로에 삽입하였다. 20분 경과후, 진공펌프의 작동을 정지하고, 진공틀중의 압력을 대기압으로 되돌려서, 또 다시 5분간 계속하고, 그후 잡아 내서 실온으로 서서히 냉각시켰다. 이 조립체에는 모두 기포가 잔류하지 않으며, 접촉층두께는 약 0.38mm이었다. 이와 같이 하여서 제작한 적층유리의 외관평가의 결과는 표-III에 표시하였다.

[표 III]

	실시예			비교예		
	I	II	III	I	II	III
전체광선투과율(%)	88	88	88	72	80	78
담가(%)	0.6	0.7	0.9	1.8	4.8	5.1
착색도	전혀 착색없음	전혀 착색없음	전혀 착색없음	황색으로 짙게 착색	전혀 착색없음	담황색으로 착색있음

\* 일본전색공업(주)제 디지털담도계 DNH 200형으로 측정

#### [실시예 V]

실시예 I에 의해서 제조한 카르복실변성수지 100부에 0.5부의 티누빈<sup>®</sup> 326(시바가이키 사 제품)을 멜트 블렌드하여서 펠렛을 작성하고, 이 펠렛과 T-다이아출성형기를 사용하여서 수지온도 100℃에서 시이트상으로 압출하고 엠보스 무늬들이 인수롤로 시이트양면에 엠보스 무늬를 붙이면서 두께 0.4mm의 C-HEVA의 막(시이트)을 제작하였다.

이와 같이 하여 얻어진 시이트를 두께 3mm, 직경이 30cm의 프로오트유리로 만든 원형의 1조의 곡면 유리의 사이에 협지시키고, 이를 CPP/6-나이론 적층제로 제조한 백 속에 넣고, 백의 개구부를 가열-봉합한 후, 실온하에서 시마쓰제 KD-300형 진공펌프로 배기하였다. 진공을 뺀 상태로 이 진공백을 60℃의 온수에 3분간 침지하고, 이어서 비등수에 15분간 침지하여서 가열하였다. 백을 끓는 물에서

잡아내고, 이를 50℃의 온수에 3분간 침지하여 냉각한후, 진공펌프의 작동을 정지하고, 진공 백을 열어서 곡면유리를 잡아냈다. 이와 같이 하여, 투명하며 기포가 잔류하지 않은, 접촉층 두께 약 0.4mm의 곡면 적층유리가 얻어졌다.

또한, 진공 백으로서 투명한 것을 상요하였으므로 적층유리 제조중 내부의 상태가 충분히 관찰되었다.

이 곡면 적층유리를 65℃의 온수에 3분간 침지하고, 계속하여서 끓는 물속(비등수중)에 약 연직의 상태에서 2시간 유지하는 내열성 시험을 행하였으나, 적층유리의 흔탁 혹은 박리등의 손상은 전혀 생기지 않았다.

#### [실시에 IV]

실시에 II에 의해서 제고한 카르복실변성수지 100부 0.5중량부의 티누빈<sup>®</sup> 326(시바가이키 사 제품)을 멜트블렌드 하여서 펠렛을 작성하고 압출기를 사용하여 실지에 V와 동일하게 두께 0.4mm의 양면 엠보스시이트를 작성하였다.

이 엠보스시이트를 사용하여, 실시에 V와 동일한 방법으로 곡면적층유리를 제조한바, 투명하며, 잔류기포가 없는 적층유리를 얻었다.

실시에 V와 동일하게 내열성 시험을 행하였던바 적층유리에는 전혀 손상은 생기지 않았다.

#### [실시에 VII]

실시에 I에 의해서 제조한 카르복실변성수지 100부에 0.5의 티누빈<sup>®</sup> 326(시바가이키 사 제품)을 멜트블렌드하여서, 펠렛을 생성하고 이 펠렛을 T-다이압출성형기를 사용하여서 수지온도 95℃로 시이트상으로 압출하고 엠보스 무늬들이 인수롤로시이트 양면에 엠보스 무늬를 붙이는 것에 의해서 두께 0.5mm의 엠보스시이트로 성형하였다.

이와 같이 하여서 얻어진 2매의 엠보스시이트의 사이에 복수개의 태양전지용 실리콘 반도체 웨이퍼를 인더코넥터를 사용하여 직렬로 배열하고, 이 상면에 투명평판유리 및 하면에 폴리비닐 플루오라이드를 각기 겹쳐 맞추고, 진공라미네이터를 사용하여서 가열온도 100℃로 5-10분간 가열하여서 용융 붙여 맞춤을 행하고, 양면의 보호재를 함께 강고히 접착시키며 모듀울을 작성하였다.

얻어진 모듀울에 대하여서 온, 습도 사이클 시험을 행하였다. 시험은 구스모도가세이제 온, 습도 사이클 시험기를 사용하여서 23℃, 상대습도 50%로 4시간 40℃, 상대습도 90%로 10시간을 1사이클로서 40사이클 실시하고, 그 외관 변화를 박리성에 대하여 그 외관변화를 박리성에 대하여 그 외관변화를 관찰하였다.

또, 상기 엠보스시이트를 투명유리판 또는 폴리비닐 플루오라이드시이트에 각각 겹쳐 맞추어, 상기 결합 조건하에서, 평판유리-엠보스시이트 적층물 및 폴리비닐 플루오라이드시이트-엠보스시이트 적층물을 작성하고, 이들의 적층물의 박리강도를 인장시험기를 사용하여서, 인장속도 200mm/분, 온도 23℃의 T-형 박리로 5 시료편에 대하여서 측정하고, 그 평균치를 취해서 접착성의 평가로 하였다.

또한, 상기 작성한 태양전지 모듀울을 도오요오리가 고오교오제 선샤인 웨자오메터를 사용하여서 블랙판넬온도 62℃, 2시간 사이클의 조건으로 촉진내후 시험을 행하여 500시간, 1000시간 및 2000시간에서의 외관을 관찰하였다.

#### [실시에 VIII]

실시에 II에 의해서 제조한 카르복실변성수지 100부에 0.5중량부의 티누빈<sup>®</sup> 326(시바가이키 사 제품)을 멜트블렌드하여서 펠렛을 생성하고, 압출기를 사용하여서 실시에 VII와 동일한 두께 800 마이크론의 양면 엠보스시이트를 작성하였다.

이 엠보스시이트를 사용하여, 실시에 VII와 동일한 방법으로 태양전지 모듀울 및 각종 적층물을 작성하고 실시에 VII와 동일한 성능시험을 행하였다.

이상의 각 실시예로 행한 성능시험의 결과를 표-IV에 정리하였다.

#### [표 IV]

	태양전지 모듀울		박리접착강도(kg/cm)	
	온습사이클 테스트	W-O-M 시험	평판유리	폴리비닐 플루오라이드시이트
실시에 VII	40사이클 외관이상 없음	2000시간 동좌	5.0	3.0
실시에 VIII	40사이클 외관이상 없음	2000시간 동좌	4.5	2.5

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1

1.0mm의 두께 시이트판의 전체광선투과율이 90% 이상, 담가가 3% 이하이고, 황색도가 3 이하인 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지.

**청구항 2**

에틸렌-초산비닐 공중합체를 50℃ 이상의 비점을 지니는 유기용매에 용해시키고, 이 용액중에서 공중합체를 알칼리 알콜레이트를 사용하여, 이 용액중에서 공중합체를 알칼리 알콜레이트를 사용하여, 이 알콜레이트 1몰에 대하여 0.1-3몰 물의 존재하에 비누화시키고, 이어서 이 비누화 물을 포함하는 용액에 불포화 카르복실산 또는 디카르복실산 무수물을 가하여서 반응시키고, 또 다시 이 반응액을 물과 접촉시키는 것을 특징으로 하는, 1.0mm 두께의 시이트판의 전체광선투과율이 90% 이상, 담가가 3% 이하이며 황색도가 3 이하인 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지 제조법.

**청구항 3**

1.0mm 두께 시이트판의 전체광선투과율이 90% 이상, 담가가 3% 이하이며 황색도가 3 이하인 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지를 중간막으로 하는 적층유리.

**청구항 4**

1.0mm 두께 시이트판의 전체광선투과율이 90% 이상, 담가가 3% 이하 또한 황색도가 3 이하인 에틸렌-초산비닐 공중합체 비누화물의 카르복실변성수지로 반도체 소자를 봉합한 태양전지 모듈용.