

명세서

발명의 명칭: 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 이를 포함하는 봉지재 필름용 조성물

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
 [2] 본 출원은 2021년 11월 1일자 한국 특허 출원 2021-0148244에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

- [5] 본 발명은 가교제 함침 시간이 단축되고 가교도가 높게 나타나는 우수한 물성의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 이를 포함하는 봉지재 필름용 조성물에 관한 것이다.

[6]

배경기술

- [7] 지구 환경 문제, 에너지 문제 등이 갈수록 심각해지고 있는 가운데, 환경 오염과 고갈 우려가 없는 에너지 생성 수단으로서 태양전지가 주목받고 있다. 태양전지를 건물의 지붕 등 옥외에서 사용하는 경우, 일반적으로 태양전지의 모듈 형태로 사용한다. 태양전지 모듈 제조시 결정형 태양전지 모듈을 얻기 위해서는, 전면 유리/태양전지 봉지재/결정형 태양전지 소자/태양전지 봉지재/후면 유리(또는 후면 보호 시트)의 순서대로 적층한다. 상기 태양전지 봉지재로서, 일반적으로 투명성, 유연성, 접착성 등이 우수한 에틸렌/아세트산비닐 공중합체나 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 등이 사용된다.
- [8] 태양전지 봉지재는 통상적으로 요구되는 기능을 개선하기 위해 꾸준히 연구되어 왔는데, 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 여러 물성 중 특히 가교도는 기계적 강도 및 내열성 평가를 나타내는 지표로 사용될 수 있고, 가교도가 높을수록 봉지재 등에 사용되었을 때 기계적 강도 및 내열성이 우수하여 모듈의 장기 안정성이 높게 나타난다.
- [9] 한편, 일반적으로 태양전지 셀은 열악한 환경, 특히 고온 다습한 지역에 위치되게 되는 것이 일반적이어서, 이러한 환경에서 태양전지 모듈을 효과적으로 보호하여 출력 저하와 같은 문제의 발생을 방지할 수 있는 방법에 대해서는 지속적인 연구가 필요하다. 특히 기계적 강도 및 내열성의 향상을 위해서는 가교도를 개선하는 것이 필요하지만, 가교를 위해 사용되는 가교제, 가교 조제, 과산화물 등의 극성 물질은 비극성인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체와의 친화도가 낮을 수 밖에 없기 때문에, 가교제 성분을 함침시키는 시간은 길어지게 되고, 가교도를 향상시키는 데에 한계점이 존재하는 실정이다.

- [10]
- [11] [선행기술문헌]
- [12] [특허문헌]
- [13] (특허문헌 1) 일본 공개특허 2010-258439
- [14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명의 목적은 가교제 함침 시간이 단축되고 가교도가 높게 나타나는 등 우수한 물성을 갖는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[16]

과제 해결 수단

- [17] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 및 이를 포함하는 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.
- [18] (1) 본 발명은 하기 (a) 내지 (d) 조건을 충족하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [19] (a) SAXS(Small-Angle X-Ray Scattering)로 측정한 d-spacing: 12 nm 이상;
- [20] (b) WAXS(Wide-Angle X-ray Scattering)로 측정한 결정화도: 14% 이하;
- [21] (c) 40°C 조건에서 측정한 경도(shore A): 65 이하; 및
- [22] (d) DSC(Differential Scanning calorimetry) 로 측정한 용융 온도: 70°C 이하.
- [23] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 결정화도는 13% 이하인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [24] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 경도(shore A)는 63 이하인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [25] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 용융 온도는 50 내지 65°C인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [26] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 밀도가 0.85 내지 0.89 g/cc인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [27] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 용융 지수(Melt Index, MI, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)가 1 내지 100 dg/min인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [28] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 용융 지수(MI_{2.16}, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)에 대한 용융 지수(MI₁₀, 190°C, 10 kg 하중 조건) 값인 용융 유동 지수(MFRR, Melt Flow Rate Ratio, MI₁₀/MI_{2.16})가 8.0 이하인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.
- [29] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 알파-올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센,

1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-에이코센으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.

[30] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 알파-올레핀은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 기준 0 초과 99 이하 몰%로 포함되는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제공한다.

[31] (10) 본 발명은 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함하는 봉지재 필름용 조성물을 제공한다.

[32]

발명의 효과

[33] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 비결정 영역의 비율이 높아 결정화도가 낮게 나타난다. 이로 인해 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 높은 흡수성을 나타내어 가교제에 단시간 내에 함침될 수 있고 우수한 가교도를 나타낼 수 있다.

[34]

도면의 간단한 설명

[35] 도 1은 실시예 1에서 peak의 deconvolution 결과를 나타낸 것이다.

[36]

발명의 실시를 위한 형태

[37] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[38] 본 발명의 설명 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여, 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[39]

[40] 이하, 본 발명을 자세히 설명한다.

[41]

[42] <에틸렌/알파-올레핀 공중합체>

[43] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 하기 (a) 내지 (d) 조건을 충족하는 것을 특징으로 한다.

[44] (a) SAXS(Small-Angle X-Ray Scattering)로 측정된 d-spacing: 12 nm 이상

[45] (b) WAXS(Wide-Angle X-ray Scattering)로 측정된 결정화도: 14% 이하

[46] (c) 40°C 조건에서 측정된 경도(shore A): 65 이하

[47] (d) DSC(Differential Scanning calorimetry) 로 측정된 용융 온도: 70°C 이하.

[48]

[49] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 낮은 결정화도를 가지며, 비결정

영역의 비율이 높아 가교제, 가교 조제 등 극성 물질의 흡수성이 우수하게 나타난다.

[50] 구체적으로, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 중합 반응기 내에 전이금속 화합물, 조촉매, 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체를 투입하고 중합시켜 제조되며, 특히 에틸렌 투입량 대비 알파-올레핀계 단량체의 투입량이 높아 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 내 비결정 영역의 비율이 높고 결정 영역 간 간격이 넓게 나타나는 것이 특징이다.

[51]

[52] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 SAXS(Small-Angle X-Ray Scattering)로 측정한 d-spacing이 12 nm 이상이다.

[53] 상기 d-spacing은 결정 구조에서 도메인 간 거리(d-spacing)를 나타내는 것으로서 d-spacing 값이 낮을수록 결정 구조 간 거리가 가까워 결정성이 높다는 것을 의미한다.

[54] 상기 d-spacing은 SAXS(Small-Angle X-Ray Scattering)로 측정할 수 있다. 구체적으로, Xenocs 사의 모델명 Xeuss 2.0 X-선 산란 장비를 이용하여 시료에 X선을 투과시켜 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도(I(q))를 측정하였다. 보다 구체적으로, 상기 소각 X-선 산란 측정(SAXS)은 검출기(Detector)와 2.5 m 떨어진 위치에 시료를 놓고 X-선을 입사하여 측정하였고, 검출기로는 Pilatus3 300K(2D 검출기)를 이용하였다. 그리고, 산란되어 나오는 2D 회절 패턴을 이미지로 얻고, 이를 Standard 시료를 통해 얻어진 sample-to-detector 거리를 이용하여 calibration하고, 이후 시편 분석을 통해 얻어진 2D 회절 패턴을 이용하여 circular average하여 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도(I(q))를 환산하였다.

[55] [일반식 1]

$$[56] \quad q = 4\pi\sin\theta/\lambda$$

[57] 상기 일반식 1에서,

[58] q는 산란 벡터이고, θ 는 산란 각도의 1/2 값이고, λ 는 조사된 X-선의 파장이다.

[59]

[60] 결정 도메인의 거리는 SAXS를 통해 얻어진 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도(I(q))를 측정하여 분석하였다. 측정된 산란 강도(I(q))에 산란 벡터(q)의 제곱을 곱하여, 산란 벡터(q)에 따른 $I(q) \times q^2$ 의 그래프에서 피크가 관찰된다. 이때 관찰된 피크의 산란 벡터 값(q^*)을 이용하여 결정 도메인간 거리(d-spacing)를 얻었다.

[61] [일반식 2]

$$[62] \quad d\text{-spacing} = 2\pi/q^*$$

[63] 상기 일반식 2에서,

[64] 상기 q^* 은 산란 벡터(q)에 따른 $I(q) \times q^2$ 의 그래프의 피크에서 산란 벡터 값을 나타낸다.

[65] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 비결정 영역의 비율이 높고

결정성이 낮기 때문에 d-spacing이 12 nm 이상으로 나타난다. d-spacing의 범위가 12 nm 이상일 때, 가교제 성분에 대한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 흡수성이 증가하여 빠른 시간에 많은 양의 가교제를 함침시킬 수 있는 장점이 있다.

[66]

[67] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 WAXS(Wide-Angle X-ray Scattering)로 측정된 결정화도가 14% 이하이고, 구체적으로, 13% 이하, 12% 이하일 수 있다.

[68] 본 발명의 알파-올레핀 공중합체는 상기 범위와 같이 낮은 범위의 결정화도를 나타낸다.

[69] 상기 결정화도는 WAXS(Wide-Angle X-ray Scattering)로 측정할 수 있다. Xenocs사의 모델명 Xeuss 2.0 X-선 산란 장비를 이용하여 시료에 X-선을 투과시켜 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도(I(q))를 측정하였다. 보다 구체적으로, 광각 X-선 산란 측정(WAXS)은 검출기(Detector)와 약 0.7 m 떨어진 위치에 시료를 놓고 X-선을 입사하여 측정하였고, 검출기로는 Pilatus3 300K(2D 검출기)를 이용하였다. WAXS는 평행 beam법(parallel beam method)으로, 투과 시 시료와 부딪혀 발생하는 X-선의 간섭을 측정하는 것을 원리로 결정 구조에서 기인한 피크들을 assign하여 전체 영역 대비 결정성 피크의 영역이 얼마나 차지하는지 계산하여 결정화도를 구하는 것이다.

[70] 구체적으로, WAXS를 통해 얻어진 산란 벡터(q)에 따른 산란 또는 회절 강도(I(q))를 측정하여 분석하였다. 얻어진 산란 또는 회절 강도에서 Amorphous halo(I_a(q))와 Mesophase(I_m(q)), Crystal(I_c(q))에 의한 회절 peak를 deconvolution 하였고, 이를 통해 하기 [일반식 3]에 따라 결정화도를 계산하였다.

[71] [일반식 3]

[72] 결정화도 =

$$\frac{\int (I_m + I_c) q^2 dq}{\int (I_a + I_m + I_c) q^2 dq}$$

[73] 상기 일반식 3에서,

[74] I_m은 Mesophase Peak이고,[75] I_c는 Crystal Peak이고,[76] I_a는 Amorphous halo Peak이다.

[77]

[78] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 결정화도가 상기 범위일 때, 공중합체 내 상대적인 비결정성 함량이 증가하여 가교제 성분의 흡수성이 높아지게 되고, 따라서 빠른 시간 내에 가교제 성분의 함침이 가능해질 수 있다.

[79]

- [80] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 40°C 조건에서 측정한 경도(shore A)가 65 이하이고, 구체적으로, 63 이하, 62 이하, 61 이하일 수 있다.
- [81] 상기 경도는 ASTM D 2240 규격에 따른 Shore A 경도를 나타내는데, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 비결정 영역을 많이 함유하여 가교제 등 극성 물질의 함침 속도가 빠르기 때문에, 함침 온도인 40°C에서 측정한 경도가 상기와 같이 낮은 값으로 나타나는 것이다.
- [82] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 40°C 조건에서 측정한 경도(shore A)가 상기 범위일 때, 가교제 성분이 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 내로 침투하는 것이 용이하여 가교제 성분의 함침 시간이 단축되는 장점이 있다.
- [83]
- [84] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 DSC(Differential Scanning calorimetry)로 측정한 용융 온도(Melting Temperature, T_m)가 70°C 이하이고, 구체적으로, 65°C 이하, 60°C 이하, 58°C 이하, 45°C 이상, 50°C 이상일 수 있다.
- [85] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 용융 온도가 상기 범위일 때, 우수한 열 안정성을 나타내고, 높은 용융 온도를 갖는 고결정성 영역에 의한 광 투과도 저하가 나타나지 않으므로 광 투과율이 우수한 수준으로 구현되는 장점이 있다.
- [86] 상기 용융 온도는 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 측정한다. 구체적으로, 공중합체를 150°C까지 가열한 후 5분 동안 유지하고, 다시 20°C까지 내린 후 다시 온도를 증가시킨다. 이때 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 10°C/min으로 조절하며, 두 번째 온도가 상승하는 구간에서 측정한 결과를 용융 온도로 측정할 수 있다.
- [87]
- [88] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 밀도가 0.85 내지 0.89 g/cc 범위의 저밀도인 중합체이고, 이 때 상기 밀도는 ASTM D-792에 따라 측정된 밀도를 의미할 수 있다. 구체적으로, 상기 밀도는 0.850 g/cc 이상, 0.860 g/cc 이상, 또는 0.870 g/cc 이상, 또는 0.874 g/cc 이상일 수 있고, 0.890 g/cc 이하, 또는 0.880 g/cc 이하, 0.878 g/cc 이하일 수 있다.
- [89] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 상기 범위의 밀도를 가질 때, 우수한 가교성을 나타내면서도 체적 저항과 광 투과율 등의 물성이 저하되지 않아 절연성 재료로 유용하게 사용될 수 있다.
- [90]
- [91] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 용융 지수(Melt Index, MI, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)가 1 내지 30 dg/min이다. 구체적으로, 상기 용융 지수는 1 dg/min 이상, 2 dg/min 이상, 3 dg/min 이상, 또는 4 dg/min 이상일 수 있고, 30 dg/min 이하, 20 dg/min 이하, 또는 15 dg/min 이하일 수 있다.
- [92] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 상기 범위의 용융 지수를 가질 때, 적절한 생산 속도를 나타내면서도, 체적 저항과 광 투과율이 우수하여 절연성 재료로 유용하게 사용될 수 있다.

- [93]
- [94] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 용융 지수(MI_{2.16}, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)에 대한 용융 지수(MI₁₀, 190°C, 10 kg 하중 조건) 값인 용융 유동 지수(MFRR, Melt Flow Rate Ratio, MI₁₀/MI_{2.16})가 8.0 이하일 수 있고, 구체적으로 4.0 이상, 4.2 이상, 4.5 이상, 8.0 이하, 7.5 이하일 수 있다.
- [95] 상기 용융 유동 지수는 공중합체의 장쇄 분기 정도의 지표가 되며, 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 전술한 물성들과 함께 상기 용융 유동 지수를 만족함으로써 우수한 물성으로 태양전지용 봉지재 조성물 등에 적합하게 적용될 수 있다.
- [96] 특히, 상기와 같이 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 1 내지 100 dg/min의 낮은 용융 지수를 가질 때, 상기와 같이 8.0 이하의 낮은 용융 유동 지수를 가질 수 있다. 본 발명의 공중합체는 이와 같이 용융 지수와 용융 유동 지수가 낮기 때문에, 공중합체의 분자량이 높으며 장쇄 분기 함량이 적어 가교도가 우수한 특징이 있다.
- [97]
- [98] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 에틸렌과 알파-올레핀계 단량체를 공중합하여 제조된 것으로서, 이 때 공중합체 내 알파-올레핀계 단량체로부터 유래된 부분을 의미하는 상기 알파-올레핀은 C4 내지 C20의 알파-올레핀, 구체적으로 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 1-에이코센 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [99] 이 중에서도, 상기 알파-올레핀은 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐일 수 있고, 바람직하게는 1-부텐, 1-헥센, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [100] 또한, 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에서 알파-올레핀의 함량은 상기한 물성적 요건을 충족하는 범위 내에서 적절히 선택될 수 있으며, 구체적으로는 0 초과 99 이하 몰%, 10 몰% 이상, 50 몰% 이하일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [101]
- [102] <에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조방법>
- [103] 본 발명의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는, 중합 반응기 내에, 전이금속 화합물, 조촉매, 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체를 투입하고 중합시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조된다.
- [104] 상기 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체를 중합하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 당해 기술분야에서 널리 이용되는 통상적인 방법을 적절히 이용할 수 있다.
- [105]
- [106] 본 발명에서, 상기 알파-올레핀계 단량체는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센,

1-헥사데센 및 1-에이코센으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[107] 이 중에서도 본 발명에서 제조하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 용도 및 개선 효과를 고려할 때, 상기 알파-올레핀계 단량체는 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐일 수 있다.

[108] 특히, 본 발명의 제조방법은, 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체의 몰비가 1:1.14 내지 1:3.00이고, 구체적으로는 1:1.14 내지 1:2.00, 1:1.14 내지 1:1.50, 1:1.14 내지 1:1.30, 또는 1:1.14 내지 1:1.25일 수 있다.

[109] 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체의 몰비가 상기 범위일 때, 많은 알파-올레핀계 단량체로 인해 비결정 영역의 비율이 높은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 제조되며, 이와 동시에, 알파-올레핀계 단량체가 너무 많이 사용되면 결정 영역이 너무 낮아져 필름 제조 시 필름 처짐현상으로 인해 가공이 어렵고, 제조된 후에 필름의 강성이 저하되고, 표면에 Sticky하여 보관이 어려운 문제가 있다.

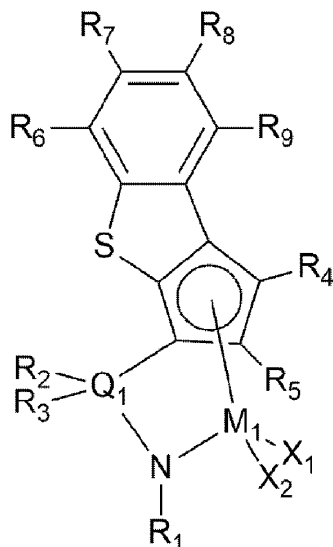
[110] 또한, 본 발명에서 정의한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 (a) 내지 (d) 조건의 경우, 상기와 같이 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체의 몰비가 적정 수준으로 조절됨으로써 달성할 수 있는 물성이다. 구체적으로, 에틸렌 대비 알파-올레핀계 단량체가 적을 경우 공중합체 내 결정성 영역이 증가하여 용융 온도가 상승하고, 결정화도가 증가하며, d-spacing이 감소하여, 본 발명에서 정의하는 (b) 내지 (d) 조건을 충족하지 않을 수 있다. 이와 반대로, 에틸렌 대비 알파-올레핀계 단량체가 과량일 경우, 결정성 영역이 감소하여 강성이 저하되기 때문에 정상적인 필름 가공이 불가능하여 봉지재 필름용 조성물로써 활용되기 어려운 문제가 발생할 수 있다.

[111]

[112] 또한, 중합에 사용되는 전이금속 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[113] [화학식 1]

[114]



[115] 상기 화학식 1에서,

[116] R_1 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,

[117] R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고,

[118] R_4 및 R_5 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,

[119] R_6 내지 R_9 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,

[120] 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

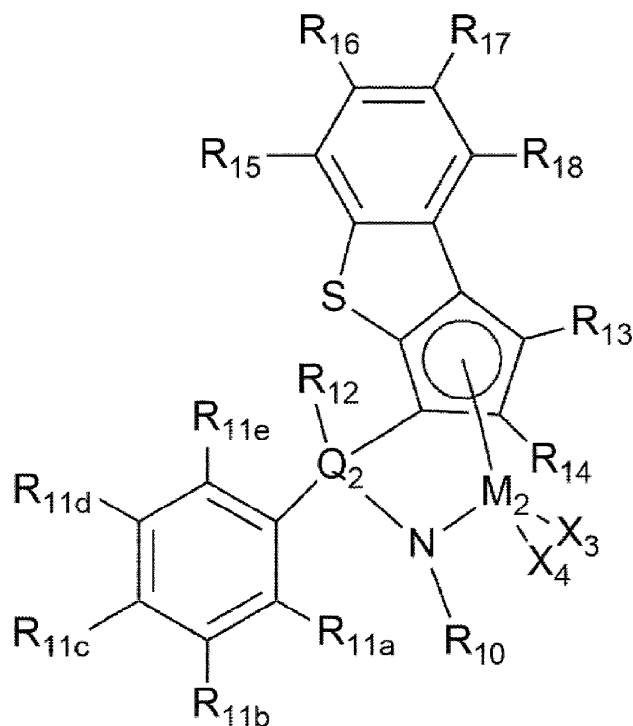
[121] Q_1 는 Si, C, N, P 또는 S이고,

[122] M_1 은 Ti, Hf 또는 Zr이고,

[123] X_1 및 X_2 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노이고,

[124] [화학식 2]

[125]



[126] 상기 화학식 2에서,

[127] R_{10} 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고,

[128] R_{11a} 내지 R_{11e} 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고,

[129] R_{12} 는 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고,

[130] R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,

[131] R_{15} 내지 R_{18} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고,

[132] 상기 R_{15} 내지 R_{18} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있고,

- [133] Q_2 는 Si, C, N, P 또는 S이고,
- [134] M_2 은 Ti, Hf 또는 Zr이고,
- [135] X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노이다.
- [136]
- [137] 본 발명에서, 상기 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물은 고리형태의 결합에 의해 벤조티오펜이 융합된 시클로펜타디엔, 및 아미도 그룹($N-R_1$, $N-R_{10}$)이 Q_1 또는 Q_2 에 의해 안정적으로 가교되고, 4족 전이금속이 배위결합된 구조를 형성한다.
- [138] 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 촉매로 하여 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체의 중합 반응에 사용할 경우, 높은 중합 온도에서도 고효율성, 고분자량 및 높은 공중합성의 특징을 갖는 공중합체를 제조하는 것이 가능하다. 특히, 촉매의 구조적인 특징상, 알파-올레핀계 단량체의 도입이 어려워 고밀도 영역의 공중합체가 제조되는 경향성이 나타난다. 반면에, 상기 화학식 2의 전이금속 화합물은 많은 양의 알파-올레핀이 도입 가능하기 때문에 초저밀도 영역의 중합체(엘라스토머)도 제조할 수 있다.
- [139] 이와 같이, 본 발명에서 사용하는 화학식 1 또는 2로 제조된 전이금속 화합물을 혼합하여 촉매 조성물에 사용하는데, 전술한 바와 같이 화학식 1 또는 2의 전이금속 화합물은 각각 단독으로 사용할 때 알파-올레핀계 단량체를 혼입시키는 공중합성이 상이하므로, 이들을 혼합하여 공중합체를 제조할 경우 알파-올레핀계 단량체가 다량 혼입된 저밀도 영역과 알파-올레핀계 단량체가 소량 혼입된 고밀도 영역이 모두 존재하는 공중합체를 제조할 수 있다. 이는 공중합체의 결정성 분포가 높아 자유부피(free volume)가 낮은 것을 의미하므로, 전하 모빌리티(mobility)가 낮게 나타나기 때문에 전기 절연성이 높은 우수한 물성을 나타내는 것이다.
- [140]
- [141] 본 발명에서, 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물의 몰비는 1:1.2 내지 1:10, 또는 1:1.5 내지 1:9, 또는 1:1.5 내지 1:7, 1:2 내지 1:7, 1:2 내지 1:5, 또는 1:2 내지 1:3인 것을 특징으로 한다.
- [142] 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물을 단독으로 사용하거나, 상기 몰비를 벗어나 화학식 1로 표시되는 전이금속 화합물이 과량일 경우, 또는 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물을 단독으로 사용하거나, 상기 몰비를 벗어나 화학식 2로 표시되는 전이금속 화합물이 과량일 경우, 결정성 분포가 낮아 전기 절연성이 우수하지 못한 공중합체가 제조될 수 있다.
- [143]
- [144] 본 발명에서, 상기 중합 반응은 상기 촉매 조성물의 존재 하에 수소를

연속적으로 투입하여 에틸렌 및 알파-올레핀계 단량체를 연속 중합시킴으로써 수행될 수 있고, 구체적으로, 수소를 10 내지 100 cc/min으로 투입하면서 수행되는 것일 수 있다.

- [145] 상기 수소 기체는 중합 초기의 전이금속 화합물의 급격한 반응을 억제하고, 중합반응을 종결하는 역할을 한다. 이에 따라 이러한 수소 기체의 사용 및 사용량의 조절에 의해 좁은 분자량 분포를 가지는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 효과적으로 제조될 수 있다.
- [146] 예컨대, 상기 수소는 10 cc/min 이상, 또는 15 cc/min 이상, 또는 19 cc/min 이상, 또는 22 cc/min 이상으로 투입될 수 있고, 이와 동시에, 100 cc/min 이하, 또는 50 cc/min 이하, 또는 45 cc/min 이하, 또는 35 cc/min 이하, 또는 29 cc/min 이하로 투입될 수 있다. 상기한 조건으로 투입될 때, 제조되는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 본 발명에서의 물성적 특징을 구현할 수 있다.
- [147] 만약 수소 기체의 함량이 10 cc/min 미만으로 투입될 경우 중합반응의 종결이 균일하게 일어나지 않아 원하는 물성을 갖는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 제조가 어려워질 수 있고, 또한 100 cc/min 초과로 투입될 경우 종결반응이 지나치게 빨리 일어나 분자량이 매우 낮은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체가 제조될 우려가 있다.
- [148] 또한, 상기 중합 반응은 100 내지 200°C에서 수행될 수 있고, 상기한 수소 투입량과 함께 중합 온도를 제어함으로써 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 내 불포화 작용기 수와 분자량 분포를 더욱 용이하게 조절할 수 있다. 구체적으로, 상기 중합 반응은 100 내지 200°C, 120 내지 180°C, 130 내지 170°C, 135 내지 150°C에서 수행될 수 있다.
- [149]
- [150] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 보다 구체적으로, R_1 은 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 아이소부틸, 티부틸, 아이소프로필, 사이클로헥실, 벤질, 페닐, 메톡시페닐, 에톡시페닐, 플루오르페닐, 브로모페닐, 클로로페닐, 디메틸페닐 또는 디에틸페닐일 수 있다.
- [151] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고, 보다 구체적으로, 상기 R_2 및 R_3 은 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 6 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.
- [152] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_4 및 R_5 는 서로 같거나 상이하고, 각각

독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고, 보다 구체적으로, 탄소수 1 내지 6의 알킬일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 R_4 및 R_5 는 메틸, 에틸 또는 프로필일 수 있다.

[153] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R_6 내지 R_9 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이다. 보다 구체적으로, 상기 R_6 내지 R_9 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸일 수 있다.

[154] 상기 R_6 내지 R_9 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 탄소수 5 내지 20의 지방족 고리 또는 탄소수 6 내지 20의 방향족 고리를 형성할 수 있고, 상기 지방족 고리 또는 방향족 고리는 할로젠, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 2 내지 20의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴로 치환될 수 있다.

[155] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, Q_1 는 Si, C, N, P 또는 S이고, 보다 구체적으로 Q_1 는 Si일 수 있다.

[156] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, M_1 은 Ti, Hf 또는 Zr일 수 있다.

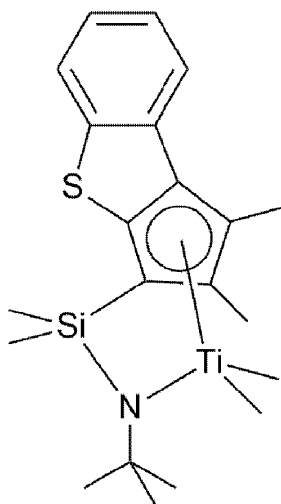
[157] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, X_1 및 X_2 는 서로 같거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노일 수 있다.

[158]

[159] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 중 어느 하나로 표시되는 화합물일 수 있다.

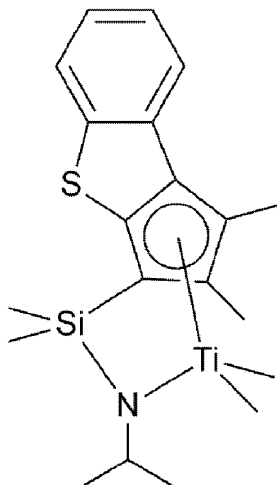
[160] [화학식 1-1]

[161]



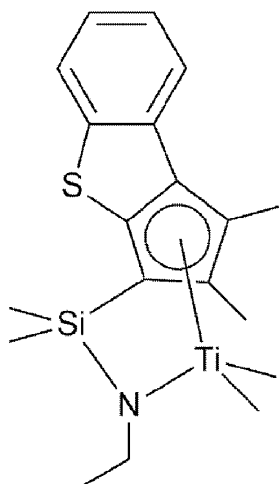
[162] [화학식 1-2]

[163]



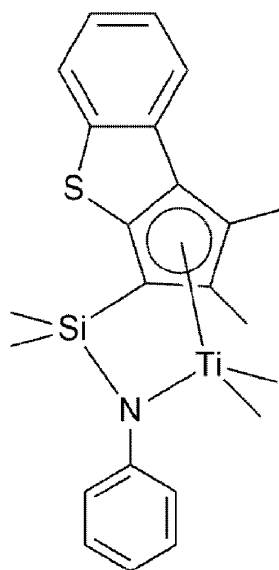
[164] [화학식 1-3]

[165]



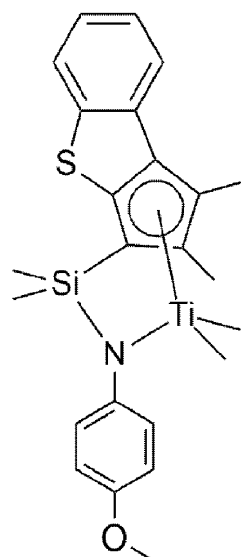
[166] [화학식 1-4]

[167]



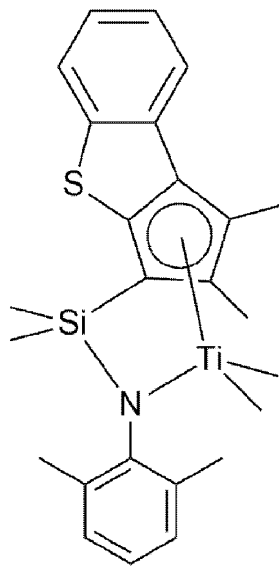
[168] [화학식 1-5]

[169]



[170] [화학식 1-6]

[171]



[172] 이외에도, 상기 화학식 1에 정의된 범위에서 다양한 구조를 가지는 화합물일 수 있다.

[173]

[174] 또한, 상기 화학식 2에서, 상기 R_{10} 은 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬이고, 보다 구체적으로, 상기 R_{10} 은 수소; 탄소수 1 내지 20 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알콕시; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 또는 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬일 수 있다.

[175] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{11a} 내지 R_{11e} 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 1 내지 20의 알콕시; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴이고, 보다 구체적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 탄소수 1 내지 12의 알콕시; 또는 페닐일 수 있다.

[176] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{12} 은 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미도; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미도이고, 보다 구체적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 탄소수 2 내지 12의 알케닐; 또는 페닐일 수 있다.

[177] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{13} 및 R_{14} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴;

또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고, 보다 구체적으로, 수소; 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있다.

[178] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, R_{15} 내지 R_{18} 는 각각 독립적으로 수소; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 또는 탄소수 2 내지 20의 알케닐이고, 보다 구체적으로, 수소; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 또는 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬, 또는 수소; 또는 메틸일 수 있다.

[179] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, 상기 R_{15} 내지 R_{18} 중 서로 인접하는 2개 이상은 서로 연결되어 고리를 형성할 수 있다.

[180] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, Q_2 는 Si, C, N, P 또는 S이고, 보다 구체적으로, Q_2 는 Si일 수 있다.

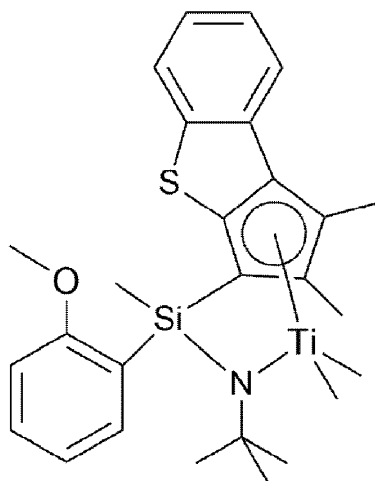
[181] 구체적으로, 상기 화학식 2에서, X_3 및 X_4 는 각각 독립적으로 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 알킬; 탄소수 2 내지 20의 알케닐; 탄소수 6 내지 20의 아릴; 탄소수 7 내지 20의 알킬아릴; 탄소수 7 내지 20의 아릴알킬; 탄소수 1 내지 20의 알킬아미노; 또는 탄소수 6 내지 20의 아릴아미노이고, 구체적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 12의 알킬; 탄소수 3 내지 12의 사이클로알킬; 또는 탄소수 2 내지 12의 알케닐일 수 있으며, 보다 구체적으로, 수소; 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬일 수 있다.

[182]

[183] 또한, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구체적으로 하기 화학식 2-1 내지 2-10으로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

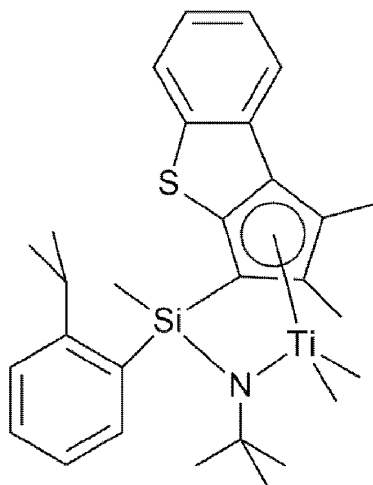
[184] [화학식 2-1]

[185]



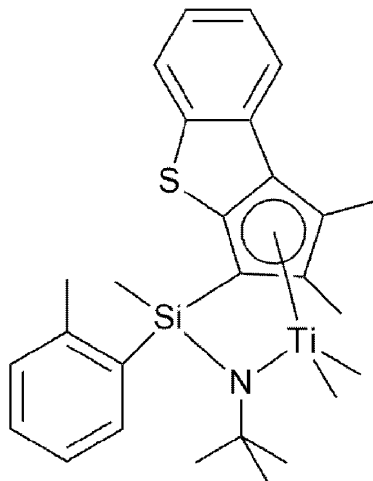
[186] [화학식 2-2]

[187]



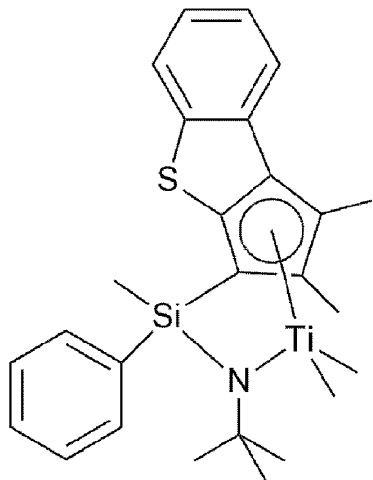
[188] [화학식 2-3]

[189]



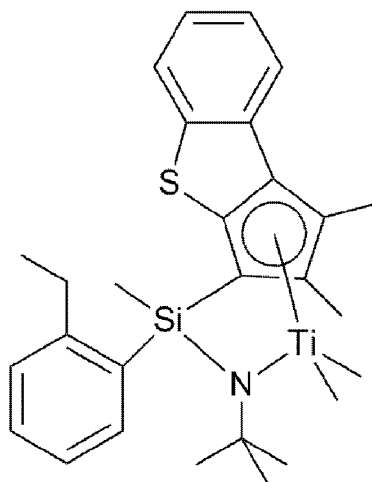
[190] [화학식 2-4]

[191]



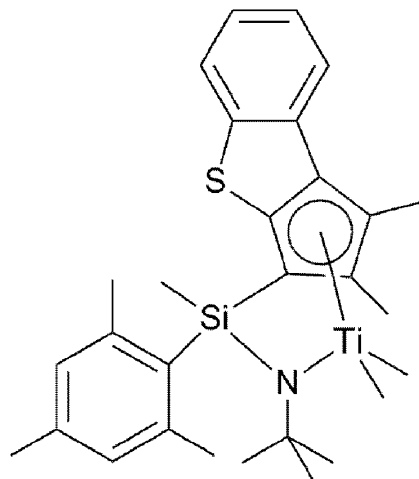
[192] [화학식 2-5]

[193]



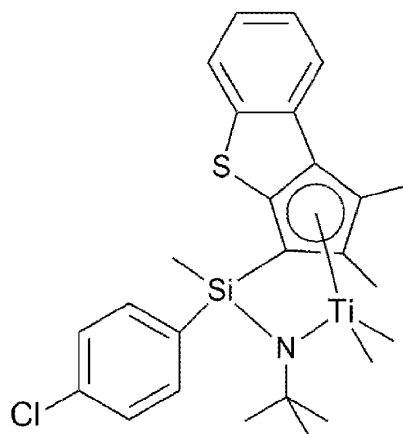
[194] [화학식 2-6]

[195]



[196] [화학식 2-7]

[197]



[illegible]

[204]

- [205] 본 발명에서, 공단량체인 알파-올레핀계 단량체는 탄소수 4 내지 20의 올레핀계 단량체일 수 있다. 구체적인 예로는 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센, 또는 1-에이코센 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [206] 이 중에서도 상기 알파-올레핀 단량체는 1-부텐, 1-헥센 또는 1-옥텐일 수 있으며, 가장 바람직하게는 1-부텐일 수 있다.
- [207] 본 발명에서, 상기 알파-올레핀계 단량체의 함량은 상기한 물성적 요건을 충족하는 범위내에서 적절히 선택될 수 있으며, 구체적으로는 0 초과 99몰% 이하, 또는 10 내지 50몰%일 수 있다.
- [208]
- [209] <봉지재 필름용 조성물>
- [210] 또한, 본 발명은 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함하는 봉지재 필름용 조성물을 제공한다. 상기 봉지재 필름용 조성물을 이용하여 변성 수지 조성물, 예를 들어 실란 변성 수지 조성물 또는 아미노 실란 변성 수지 조성물을 제조할 수 있다.
- [211] 구체적으로, 상기 봉지재 필름용 조성물은 전술한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 외에도 공지의 가교제, 가교 조제, 실란커플링제 등을 포함할 수 있다.
- [212] 상기 가교제는 실란 변성 수지 조성물의 제조 단계에서는 라디칼 개시제로서, 수지 조성물에 불포화 실란 화합물이 그래프트되는 반응을 개시하는 역할을 할 수 있다. 또한, 광전자 장치의 제조 시에 라미네이션하는 단계에서 상기 실란 변성 수지 조성물 사이 또는 실란 변성 수지 조성물과 비변성 수지 조성물 사이의 가교 결합을 형성함으로써, 최종 제품, 예컨대 봉지재 시트의 내열 내구성을 향상시킬 수 있다.
- [213] 상기 가교제는 비닐기의 라디칼 중합을 개시할 수 있거나 가교 결합을 형성할 수 있는 가교성 화합물이라면 기술 분야에서 공지된 다양한 가교제를 다양하게 사용할 수 있으며, 예를 들면, 유기 과산화물, 히드로과산화물 및 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [214] 구체적으로는, t-부틸큐밀퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디-큐밀 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)-3-헥신 등의 디알킬퍼옥사이드류; 큐멘 히드로퍼옥사이드, 디이소프로필 벤젠 히드로 퍼옥사이드, 2,5-디메틸-2,5-디(히드로퍼옥시)헥산, t-부틸히드로퍼옥사이드 등의 히드로퍼옥사이드류; 비스-3,5,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 옥타노일퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, o-메틸벤조일퍼옥사이드, 2,4-디클로로벤조일 퍼옥사이드 등의 디아실퍼옥사이드류; t-부틸퍼옥시 아이소 부틸레이트, t-부틸퍼옥시 아세테이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥실카보네이트(TBEC), t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트,

t-부틸퍼옥시 피바레이트, t-부틸퍼옥시 옥토에이트, t-부틸퍼옥시아이소프로필 카보네이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 디-t-부틸퍼옥시프탈레이트, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)헥산, 2,5-디메틸-2,5-디(벤조일퍼옥시)-3-헥신 등의 퍼옥시 에스터류; 및 메틸에틸케톤 퍼옥사이드, 사이클로헥사논 퍼옥사이드 등의 케톤 퍼옥사이드류, 라우릴 퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 및 아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 등의 아조 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [215] 상기 유기 과산화물은 120 내지 135°C, 예를 들어, 120 내지 130°C, 120 내지 125°C, 바람직하게는 121°C의 1시간 반감기 온도를 가지는 유기 과산화물일 수 있다. 상기 "1시간 반감기 온도"란 상기 가교제의 반감기가 1시간이 되는 온도를 의미한다. 상기 1시간 반감기 온도에 따라, 라디칼 개시 반응이 효율적으로 일어나는 온도가 상이해지며, 따라서, 전술한 범위의 1시간 반감기 온도를 가지는 유기 과산화물을 가교제로서 사용할 경우, 광전자 장치를 제조하기 위한 라미네이션 공정 온도에서 라디칼 개시 반응, 즉, 가교 반응이 효과적으로 진행될 수 있다.
- [216] 상기 가교제는 상기 봉지재 필름용 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부, 예를 들면, 0.05 내지 0.55, 0.1 내지 0.5 또는 0.15 내지 0.45 중량부의 함량으로 포함되며, 상기 가교제가 0.01 중량부 미만으로 포함될 경우, 내열 특성의 향상 효과가 미미하며, 1 중량부를 초과하여 포함될 경우 봉지재 시트의 성형성이 감소하여, 공정상 제약이 발생하는 문제가 발생할 수 있으며, 봉지재의 물성에 영향을 줄 수 있다.
- [217]
- [218] 또한, 상기 수지 조성물은 상기 가교제 이외에도 가교 조제를 포함할 수 있다. 상기 가교 조제가 수지 조성물에 포함됨으로써 전술한 가교제에 의한 수지 조성물 사이의 가교도를 높일 수 있으며 이에 따라 최종 제품, 예컨대 봉지재 시트의 내열 내구성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [219] 상기 가교 조제는 기술 분야에서 공지된 다양한 가교 조제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 가교 조제로서, 알릴기 또는 (메타)아크릴옥시기 등의 불포화기를 적어도 하나 이상 함유하는 화합물을 사용할 수 있다.
- [220] 상기 알릴기를 함유하는 화합물은 예를 들어, 트리알릴 이소시아누레이트(TAIC), 트리알릴 시아누레이트, 디알릴 프탈레이트, 디알릴 푸마레이트 또는 디알릴 말레에이트와 같은 폴리알릴화합물이 예시될 수 있으며, 상기 (메타)아크릴 옥시기를 함유하는 화합물은 예를 들어, 에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트라이메타크릴레이트와 같은 폴리(메타)아크릴록시화합물 등이 예시될 수 있으나, 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.
- [221] 상기 가교 조제는 상기 봉지재 필름용 조성물 100 중량부에 대하여 0.01 내지

0.5 중량부, 예를 들면, 0.01 내지 0.3, 0.015 내지 0.2 또는 0.016 내지 0.16 중량부의 함량으로 포함되며, 상기 가교 조제가 0.01 중량부 미만으로 포함될 경우, 내열 특성의 향상 효과가 미미하며, 0.5 중량부를 초과하여 포함될 경우 최종 제품, 예컨대 봉지재 시트의 물성에 영향을 미치는 문제가 발생하고 생산 단가가 증가할 수 있다.

[222]

[223] 또한, 상기 봉지재 필름용 조성물은 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체, 가교제 및 가교 조제 이외에, 실란 커플링제를 추가로 포함할 수 있다.

[224]

상기 실란 커플링제로는, 예를 들어,
N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필트리메톡시실란,
N-(β -아미노에틸)- γ -아미노프로필메틸디메톡시실란,
 γ -아미노프로필트리에톡시실란, γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, 및
 γ -메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(MEMO)으로 이루어진 군으로부터
선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[225]

상기 실란 커플링제는 봉지재 필름용 조성물 100 중량부에 대하여 0.1 내지 0.4 중량부로 포함될 수 있다. 0.3 미만으로 사용 할 경우 태양광 모듈 제작시 유리와의 접착력이 불량하여 수분 침투가 용이해져 모듈의 장기 성능을 보장 할 수 없으며 1 중량부 이상으로 사용 시 Y.I의 증가 요인으로 작용하여 바람직하지 않다.

[226]

[227] 또한, 상기 봉지재 필름용 조성물은 불포화 실란 화합물, 아미노 실란 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[228]

상기 불포화 실란 화합물은 라디칼 개시제 등의 존재 하에서 본 발명 공중합체의 단량체의 중합단위를 포함하는 주쇄에 그래프팅(grafting)되어 실란 변성 수지 조성물 또는 아미노 실란 변성 수지 조성물에 중합된 형태로 포함될 수 있다.

[229]

상기 불포화 실란 화합물은 비닐트리메톡시 실란, 비닐트리에톡시 실란, 비닐트리프로폭시 실란, 비닐트리아이소프로폭시 실란, 비닐트리부톡시 실란, 비닐트리펜톡시 실란, 비닐트리페녹시 실란, 또는 비닐트리아세톡시 실란 등일 수 있고, 일 예로서 이 중 비닐트리메톡시 실란 또는 비닐트리에톡시 실란을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[230]

또한, 상기 아미노 실란 화합물은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체의 그래프팅 변성 단계에서 공중합체의 주쇄에 그래프팅된 불포화 실란 화합물, 예컨대 비닐트리에톡시실란의 알콕시기와 같은 반응성 관능기를 히드록시기로 전환하는 가수분해 반응을 촉진시키는 촉매로서 작용함으로써, 상 하부의 유리기관 또는 불소 수지 등으로 구성되는 이면 시트와 접착 강도를 보다 향상시킬 수 있다. 또한 이와 동시에, 상기 아미노 실란 화합물은 직접 공중합 반응에 반응물로서도 관여함으로써, 아미노 실란 변성 수지 조성물에 아민

관능기를 가지는 모이어티를 제공할 수 있다.

- [231] 상기 아미노 실란 화합물로는 아민기를 포함하는 실란 화합물로서, 1차 아민, 2차 아민이면, 특별히 제한되지 아니한다. 예를 들어, 아미노 실란 화합물로는 아미노트리알콕시실란, 아미노디알콕시실란 등을 사용할 수 있으며, 예로는 3-아미노프로필트리메톡시실란(3-aminopropyltrimethoxysilane; APTMS), 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxysilane; APTES), 비스[(3-트리에톡시실릴)프로필]아민, 비스[(3-트리메톡시실릴)프로필]아민, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-[3-(트리메톡시실릴)프로필]에틸렌디아민 (N-[3-(Trimethoxysilyl)propyl]ethylenediamine; DAS), 아미노에틸아미노프로필트리에톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디메톡시실란, 아미노에틸아미노프로필메틸디에톡시실란, 아미노에틸아미노메틸트리에톡시실란, 아미노에틸아미노메틸메틸디에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리메톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필트리에톡시실란, 디에틸렌트리아미노프로필메틸디메톡시실란, 디에틸렌아미노메틸메틸디에톡시실란, (N-페닐아미노)메틸트리메톡시실란, (N-페닐아미노)메틸트리에톡시실란, (N-페닐아미노)메틸메틸디메톡시실란, (N-페닐아미노)메틸메틸디에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필트리에톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필메틸디메톡시실란, 3-(N-페닐아미노)프로필메틸디에톡시실란, 및 N-(N-부틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다. 상기 아미노 실란 화합물은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [232] 상기 불포화 실란 화합물 및/또는 아미노 실란 화합물의 함량은 특별히 한정되지 않는다.
- [233]
- [234] 또한, 상기 봉지재 필름용 조성물은 필요에 따라 광안정제, UV 흡수제 및 열안정제 등으로부터 선택되는 1종 이상의 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [235] 상기 광안정제는 상기 조성물이 적용되는 용도에 따라서 수지의 광열화 개시의 활성종을 포착하여, 광산화를 방지하는 역할을 할 수 있다. 사용할 수 있는 광안정제의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 힌더드 아민계 화합물 또는 힌더드 피페리딘계 화합물 등과 같은 공지의 화합물을 사용할 수 있다.
- [236] 상기 UV 흡수제는 조성물의 용도에 따라서 태양광 등으로부터의 자외선을

흡수하여, 분자 내에서 무해한 열 에너지로 변환시켜, 수지 조성물 중의 광열화 개시의 활성종이 여기되는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다. 사용할 수 있는 UV 흡수제의 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 아크릴니트릴계, 금속 착염계, 힌더드 아민계, 초미립자 산화 티탄 또는 초미립자 산화 아연 등의 무기계 UV 흡수제 등의 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

- [237] 또한, 상기 열안정제의 예로는 트리스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)포스파이트, 비스[2,4-비스(1,1-디메틸에틸)-6-메틸페닐]에틸에스테르 아인산, 테트라키스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)[1,1-비페닐]-4,4'-디일비스포스포네이트 및 비스(2,4-디-*tert*-부틸페닐)펜타에리쓰리톨디포스파이트 등의 인계 열안정제; 8-히드록시-5,7-디-*tert*-부틸-푸란-2-온과 α -크실렌과의 반응 생성물 등의 락톤계 열안정제를 들 수 있고, 상기 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [238] 상기 광안정제, UV 흡수제 및/또는 열안정제의 함량은 특별히 한정되지 않는다. 즉, 상기 첨가제의 함량은, 수지 조성물의 용도, 첨가제의 형상이나 밀도 등을 고려하여 적절히 선택할 수 있고, 통상적으로 봉지재 필름용 조성물의 전체 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부의 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [239]
- [240] 또한, 본 발명의 봉지재 필름용 조성물은 상기 성분 외에도 수지 성분이 적용되는 용도에 따라, 해당 분야에서 공지되어 있는 다양한 첨가제를 적절히 추가로 포함할 수 있다.
- [241] 또한, 상기 봉지재 필름용 조성물은 사출, 압출 등의 방법으로 성형하여 다양한 성형품으로 활용될 수 있고, 구체적으로 다양한 광전자 장치(optoelectronic device), 예컨대 태양전지 등에서 소자를 캡슐화하는 봉지재(Encapsulant)로 사용될 수 있고, 예를 들어 승온 라미네이션 공정 등에 적용되는 산업용 소재로도 사용될 수 있으나, 용도가 이에 제한되는 것은 아니다.

[242]

[243] 실시예

- [244] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[245]

[246] 제조예 1

[247] (1) 리간드 화합물의 제조

- [248] <N-*tert*-butyl-1-(1,2-dimethyl-3H-benzo[b]cyclopenta[d]thiophen-3-yl)-1,1-dimethyl silanamine의 합성>

- [249] 100ml 쉬랭크 플라스크에 화학식 3의 화합물 4.65g(15.88mmol)을 정량하여 첨가한 후, 여기에 THF 80ml를 투입하였다. 상온에서 $t\text{BuNH}_2$ (4eq, 6.68ml)을

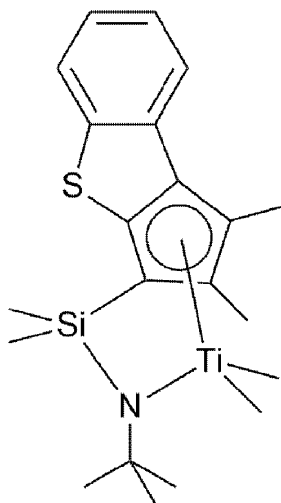
투입한 후, 상온에서 3일 동안 반응시켰다. 반응 후, THF를 제거한 후, 헥산으로 여과하였다. 용매 건조 후 노란색 액체를 4.50g(86%)의 수율로 얻었다.

[250] $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 500 MHz): 7.99(d, 1H), 7.83(d, 1H), 7.35(dd, 1H), 7.24(dd, 1H), 3.49(s, 1H), 2.37(s, 3H), 2.17(s, 3H), 1.27(s, 9H), 0.19(s, 3H), -0.17(s, 3H).

[251] (2) 전이금속 화합물의 제조

[252] [화학식 1-1]

[253]



[254] 50ml 쉬랭크 플라스크에 상기 리간드 화합물(1.06g, 3.22mmol/1.0eq) 및 MTBE 16.0mL(0.2M)를 넣고 먼저 교반시켰다. -40°C 에서 n-BuLi(2.64ml, 6.60mmol/2.05eq, 2.5M in THF)을 넣고, 상온에서 밤새 반응시켰다. 이후, -40°C 에서 MeMgBr(2.68ml, 8.05 mmol/2.5eq, 3.0M in diethyl ether)를 천천히 적가한후, TiCl_4 (2.68ml, 3.22 mmol/1.0eq, 1.0M in toluene)을 순서대로 넣고 상온에서 밤새 반응시켰다. 이후 반응 혼합물을 헥산을 이용하여 셀라이트(Celite)를 통과하여 여과하였다. 용매 건조 후 갈색 고체를 1.07g(82%)의 수율로 얻었다.

[255] $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3 , 500 MHz): 7.99(d, 1H), 7.68(d, 1H), 7.40(dd, 1H), 7.30(dd, 1H), 3.22(s, 1H), 2.67(s, 3H), 2.05(s, 3H), 1.54(s, 9H), 0.58(s, 3H), 0.57(s, 3H), 0.40(s, 3H), -0.45(s, 3H).

[256]

[257] **제조예 2**

[258] (1) 리간드 화합물의 제조

[259] <N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란아민의 합성>

[260] (i)

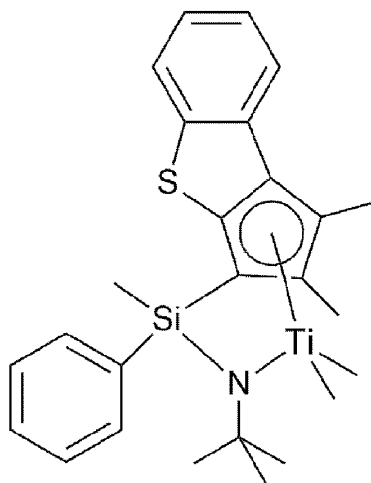
클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란의 제조

- [261] 250 mL 쉬랭크 플라스크에 1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜 10 g(1.0 eq, 49.925 mmol)과 THF 100 mL를 넣고, n-BuLi 22 mL(1.1 eq, 54.918 mmol, 2.5 M in 헥산)을 -30°C에서 적가한 후, 상온에서 3시간 동안 교반하였다. 교반한 Li-complex THF 용액을 디클로로(메틸)(페닐)실란 8.1 mL(1.0 eq, 49.925 mmol)와 THF 70 mL가 담긴 쉬랭크 플라스크에 -78°C에서 캐놀레이션 한 후 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조 한 다음, 헥산 100 mL로 추출하였다.
- [262] (ii)
N-tert-부틸-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란아민의 제조
- [263] 추출한
클로로-1-(1,2-디메틸-3H-벤조[b]시클로펜타[d]티오펜-3-일)-1,1-(메틸)(페닐)실란 헥산 용액 100 mL에 t-BuNH₂ 42 mL(8 eq, 399.4 mmol)를 상온에서 투입한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음, 헥산 150 mL로 추출하였다. 용매 건조 후 노란색 고체 13.36 g(68 %, dr = 1:1)을 얻었다.
- [264] ¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz): δ 7.93(t, 2H), 7.79(d, 1H), 7.71(d, 1H), 7.60(d, 2H), 7.48(d, 2H), 7.40~7.10(m, 10H, aromatic), 3.62(s, 1H), 3.60(s, 1H), 2.28(s, 6H), 2.09(s, 3H), 1.76(s, 3H), 1.12(s, 18H), 0.23(s, 3H), 0.13(s, 3H)

[265] (2) 전이금속 화합물의 제조

[266] [화학식 2-4]

[267]



- [268] 100 mL 쉬랭크 플라스크에 상기 화학식 2-4의 리간드 화합물 4.93 g(12.575 mmol, 1.0 eq)과 톨루엔 50 mL(0.2M)를 넣고 n-BuLi 10.3 mL(25.779 mmol, 2.05 eq, 2.5M in 헥산)를 -30°C에서 적가한 후, 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후에 MeMgBr 12.6 mL(37.725 mmol, 3.0 eq, 3.0 M in 디에틸에터)를 적가한 후, TiCl₄ 13.2 mL(13.204 mmol, 1.05 eq, 1.0 M in 톨루엔)를 순서대로 넣고 상온에서 밤새 교반하였다. 교반 후 진공건조한 다음 헥산 150 mL로 추출하고, 50 mL까지 용매를 제거한 후에 DME 4 mL(37.725 mmol, 3.0eq)를 적가한 후, 상온에서 밤새

교반하였다. 다시 진공건조한 후 헥산 150 mL로 추출하였다. 용매 건조 후 갈색 고체 2.23 g(38 %, dr = 1:0.5)을 얻었다.

[269] ^1H NMR(CDCl_3 , 500 MHz): δ 7.98(d, 1H), 7.94(d, 1H), 7.71(t, 6H), 7.50~7.30(10H), 2.66(s, 3H), 2.61(s, 3H), 2.15(s, 3H), 1.62(s, 9H), 1.56(s, 9H), 1.53(s, 3H), 0.93(s, 3H), 0.31(s, 3H), 0.58(s, 3H), 0.51(s, 3H), -0.26(s, 3H), -0.39(s, 3H)

[270]

[271] 실시예 1

[272] 1.5L 연속 공정 반응기에 헥산 용매를 7.0 kg/h, 1-부텐을 1.09 kg/h 투입하면서 135°C에서 예열하였다. 트리아소부틸알루미늄 화합물(0.045 mmol/min), 상기 제조예 1 및 제조예 2에서 얻은 전이금속 화합물을 3:7 몰비로 혼합한 혼합물(0.150 $\mu\text{mol/min}$), 디메틸아닐리늄 테트라키스(펜타플루오로페닐)보레이트 조촉매(0.30 $\mu\text{mol/min}$)를 동시에 반응기로 투입하였다. 이어서, 상기 반응기 속으로 에틸렌(0.87 kg/h) 및 수소 가스(20 cc/min)를 투입하여 89 bar의 압력으로 연속 공정에서 135°C로 60분 이상 유지시켜 공중합 반응을 진행하여 공중합체를 얻었다. 이후 진공 오븐에서 12시간 이상 건조한 후 물성을 측정하였다.

[273]

[274] 실시예 2 내지 4, 비교예 1 내지 5

[275] 중합 조건을 하기 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 제조하였다.

[276] [표1]

	Cat.	Cocat.	Tibal	C2	1-C4	C6	수소	온도
$\mu\text{mol/min}$	$\mu\text{mol/min}$	kg/h	kg/h	kg/h	cc/min	cc/min	°C	
실시예 1	0.150	0.30	0.045	0.87	1.09	7.0	20	135
실시예 2	0.145	0.29	0.050	0.87	1.02	7.0	18	135
실시예 3	0.150	0.30	0.050	0.87	1.05	7.0	18	135
실시예 4	0.150	0.30	0.045	0.87	1.00	7.0	11	134
비교예 1	0.150	0.30	0.050	0.87	0.85	7.0	16	136
비교예 2	0.150	0.30	0.050	0.87	0.90	7.0	17	135
비교예 3	0.150	0.30	0.050	0.87	0.97	7.0	18	134
비교예 4	0.145	0.29	0.045	0.87	0.95	7.0	10	135
비교예 5	0.150	0.30	0.055	0.87	0.97	7.0	8	138

[277]

[278] 실험예 1

- [279] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 에틸렌/알파-올레핀 공중합체에 대해 하기의 방법으로 물성을 측정하였다.
- [280]
- [281] (1) 밀도(Density, g/cm³)
- [282] ASTM D-792에 따라 측정하였다.
- [283]
- [284] (2) 용융 지수 (Melt Index, MI_{2.16}, dg/min)
- [285] ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 kg 하중)에 따라 측정하였다.
- [286]
- [287] (3) 용융 유동 지수(Melt flow rate ratio, MFRR, MI₁₀/MI₂)
- [288] ASTM D-1238에 따라 MI₁₀(190°C, 10 kg 하중 조건) 및 MI_{2.16}(190°C, 2.16 kg 하중 조건)를 측정하여 MI₁₀/MI_{2.16}로 계산하였다.
- [289]
- [290] (4) 용융 온도(Melting Temperature, T_m)
- [291] PerkinElmer사에서 제조한 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC 6000)를 이용하여 얻을 수 있으며, 구체적으로 DSC를 이용하여 질소 분위기 하에서 공중합체에 대하여 온도를 150°C까지 증가시켜 1분 동안 유지한 후, -100°C까지 냉각하고, 다시 온도를 150°C까지 증가시키며 DSC 곡선을 관찰하였다. 이 때, 승온 속도 및 냉각 속도는 각각 10°C/min로 하였다.
- [292]
- [293] (5) d-spacing
- [294] 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 1T 정사각형 틀에 넣고, 정면 및 후면을 3T 강판으로 덮은 후, 이를 고온 프레스기에 투입하였다. 190°C, 25 N/cm²에서 240초 동안, 6회 감압/가압 degassing 190°C, 151 N/cm²에서 240초 동안 연속하여 처리한 후, 분당 15°C 낮추면서 30°C로 냉각하고, 이 때 압력은 151 N/cm²로 유지하였다. 30°C, 151 N/cm²에서 300초 동안 유지시켜 시편 제조를 완료하였다.
- [295] 위에서 제조한 두께 1 mm 시편, 1 cm * 1 cm(가로 * 세로)에 대하여 Xenocs사의 모델명 Xeuss 2.0 X-선 산란 장비를 이용하여 검출기(Detector)와 약 2.5 m 떨어진 위치에 시료를 놓고 X-선을 입사하여 측정하였고, 검출기로는 Pilatus3 300K(2D 검출기)를 이용하였다. 그리고, 산란되어 나오는 2D 회절 패턴을 이미지로 얻고, 이를 Standard 시료를 통해 얻어진 sample-to-detector 거리를 이용하여 calibration 하고, circular average를 통하여 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도(I(q))를 환산하였다.
- [296] [일반식 1]
- [297] $q = 4\pi\sin\theta/\lambda$
- [298] 상기 일반식 1에서,
- [299] q는 산란 벡터이고, θ 는 산란 각도의 1/2 값이고, λ 는 조사된 X-선의 파장이다.
- [300]

- [301] 결정 도메인의 거리는 SAXS를 통해 얻어진 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도($I(q)$)를 측정하여 분석하였다. 측정된 산란 강도($I(q)$)에 산란 벡터(q)의 제곱을 곱하여, 산란 벡터(q)에 따른 $I(q) \times q^2$ 의 그래프에서 피크가 관찰된다. 이때 관찰된 피크의 산란 벡터 값(q^*)을 이용하여 결정 도메인간 거리(d -spacing)을 얻었다.
- [302] [일반식 2]
- [303] $d\text{-spacing} = 2\pi/q^*$
- [304] 상기 일반식 2에서,
- [305] 상기 q^* 은 산란 벡터(q)에 따른 $I(q) \times q^2$ 의 그래프의 피크에서 산란 벡터 값을 나타낸다.
- [306]
- [307] (6) 결정화도
- [308] 위에서 제조한 두께 1 mm의 1 cm × 1 cm(가로 × 세로) 시편에 대하여 Xenocs사의 모델명 Xeuss 2.0 X-선 산란 장비를 이용하여 시료에 X-선을 투과시켜 산란 벡터(q)에 따른 산란 강도($I(q)$)를 측정하였다. 검출기(Detector)와 약 0.7 m 떨어진 위치에 시료를 놓고 X-선을 입사하여 측정하였고, 검출기로는 Pilatus3 300K(2D 검출기)를 이용하였다. WAXS는 평행 beam법(parallel beam method)으로, 투과 시 시료와 부딪혀 발생하는 X-선의 간섭을 측정하는 것을 원리로 결정 구조에서 기인한 피크들을 assign하여 전체 영역 대비 결정성 피크의 영역이 얼마나 차지하는지 계산하여 결정화도를 구하는 것이다.
- [309] 구체적으로, WAXS를 통해 얻어진 산란 벡터(q)에 따른 산란 또는 회절 강도($I(q)$)를 측정하여 분석하였다. 얻어진 산란 또는 회절 강도에서 Amorphous halo($I_a(q)$)와 Mesophase($I_m(q)$), Crystal($I_c(q)$)에 의한 회절 peak를 deconvolution 하였다. 구체적으로, 회절 peak의 deconvolution은 Gaussian과 Lorentzian 함수를 조합하여 하기 방법에 따라 정의하였다.
- [310] 1) Amorphous halo(도 1에서 ①)은 3개의 Gaussian 함수(도 1에서 ②)의 합으로 정의된다. 3개의 Gaussian 함수는 각각 산란 벡터 $0.943\text{\AA}^{-1}$, $1.369\text{\AA}^{-1}$, $1.812\text{\AA}^{-1}$ 에서 peak center를 가진다.
- [311] 2) Mesophase에 의한 하나의 회절 peak($I_m(q)$)는 Lorentzian 함수로 정의한다. 산란 벡터 $1.373\text{\AA}^{-1}$ 에서 peak center를 가진다(도 1에서 ③).
- [312] 3) Crystal에 의한 두 개의 회절 peak의 합으로 Gaussian(G)과 Lorentzian(L) 함수의 비율을 각각 1:1로 조합하여 정의한다($0.5 \times G + 0.5 \times L$). 산란 벡터 $1.486\text{\AA}^{-1}$, $1.647\text{\AA}^{-1}$ 에서 peak center를 가진다(도 1에서 ④).
- [313]
- [314] 상기 결과를 통해 하기 [일반식 3]을 이용하여 결정화도를 계산하였다.
- [315] [일반식 3]
- [316]

$$\frac{\int (I_m + I_c) q^2 dq}{\int (I_a + I_m + I_c) q^2 dq}$$

- [317] 상기 일반식 3에서,
 [318] I_m 은 Mesophase Peak이고,
 [319] I_c 는 Crystal Peak이고,
 [320] I_a 는 Amorphous halo Peak이다.
 [321]
 [322] (7) 경도(shore A)
 [323] 상기 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 3T 정사각형 틀에 넣고, 정면 및 후면을 3T 강판으로 덮은 후, 이를 고온 프레스기에 투입하였다. 190°C, 25 N/cm²(240)초, 6회 감압/가압 degassing, 190°C 151 N/cm²에서 240초 동안 연속하여 처리한 후, 분당 15°C 낮추면서 30°C로 냉각하고, 이 때 압력은 151 N/cm²로 유지하였다. 30°C, 151 N/cm²에서 300초 동안 유지시켜 시편 제조를 완료하였다.
 [324] 제조된 시편을 40°C의 항온 항습 챔버에서 24시간 이상 에이징한 후, Portable 경도 측정기를 사용하여 ASTM D2240에 의거하여 Shore A 경도를 측정하였다. 이 때 시편을 오븐 밖으로 꺼낼 시 샘플 온도가 바뀌기 때문에 정확한 측정을 위한 40°C 챔버 내에서 측정하였다.

[325]

[326] [표2]

	밀도(g/cc)	MI(dg/min)	MFRR	Tm(°C)	d-spacing(nm)	결정화도(%)	경도(shore A)
실시예 1	0.8716	16.1	6.8	57.5	12.3	9.4	62.2
실시예 2	0.8738	14.9	6.9	60.6	12.1	9.6	64.7
실시예 3	0.8731	14.7	6.9	59.3	12.2	9.8	63.9
실시예 4	0.8740	5.0	7.3	58.8	12.1	12.0	64.9
비교예 1	0.8770	12.9	6.8	65.1	11.5	15.1	68.4
비교예 2	0.8759	13.2	6.9	63.5	11.6	13.4	67.2
비교예 3	0.8745	14.4	6.8	61.4	12.0	12.7	65.5
비교예 4	0.8750	4.9	6.9	61.0	11.9	12.5	66.1
비교예 5	0.8755	5.4	7.4	61.8	11.6	14.2	64.9

- [327] 상기 표 2에서와 같이, 본 발명에 따른 에틸렌/알파-올레핀 공중합체는 d-spacing이 12 nm 이상이고, 결정화도가 14% 이며, shore A 경도는 65 이하이고, 용융 온도는 70°C 이하인 것을 확인하였다.
- [328]
- [329] **실험예 2**
- [330] (1) 함침 완료 시간
- [331] 가교제 함침은 Thermo Electron(Karlsruhe) GmbH사의 Planetary Mixer를 사용하였다. 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 500 g에 t-부틸 1-(2-에틸헥실)모노퍼옥시카보네이트(TBEC) 1 phr(parts per hundred rubber), 테트라키스(비닐디메틸실록시)실란(TVSS) 0.5 phr, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란(MEMO) 0.2 phr 투입한 후, 40 rpm으로 교반하면서 시간에 따른 Torque 값의 변화를 관찰하고 Torque 값이 급격히 증가할 때 함침을 종료하였다. 가교제가 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 내부로 흡수되기 전에는 윤활제 역할을 하여 낮은 Torque 값을 유지하다가 가교제가 모두 흡수되면 Torque 값이 증가하게 되므로, Torque 값이 급격히 증가하는 시점을 함침 완료 시간으로 정의하였다.
- [332]
- [333] (2) 가교도
- [334] 가교제 함침 이후, 마이크로압출기를 이용하여 고온 가교가 되지 않을 정도의 저온(압출기 배럴 온도 100°C 이하 조건)에서 평균 두께 550 μm 인 봉지재 필름을 제조하였다.
- [335] 가교도 평가는 CPIA(China Photovoltaic Industry Association) 규격 및 ASTM D2765를 기반으로 진행하였다. 위에서 제조한 봉지재 필름을 10 cm $\times$ 10 cm로 자른 후, 150°C에서 진공 라미네이션 20분(5분 진공/1분 가압/14분 압력 지속)하여 가교된 시편을 수득하였다.
- [336] 가교된 시편을 적당한 크기로 재단한 후, 200 mesh 철망 cage에 0.5 g씩 정량하여 xylene reflux 하에서 5시간 동안 용해처리하였다. 이후 시편을 진공 오븐에서 건조한 후, reflux 전후의 무게를 비교하여 각 시편의 가교도를 측정하였다.

[337] [표3]

	함침 완료 시간(분)	가교도(%)
실시예 1	35	78.1
실시예 2	37	79.2
실시예 3	35	79.4
실시예 4	38	87.5
비교예 1	58	79.8
비교예 2	48	78.9
비교예 3	45	78.5
비교예 4	43	87.0
비교예 5	42	86.5

[338] 상기 표에서와 같이, 본 발명에 따른 실시예의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 이용할 경우 가교제의 함침 완료 시간이 단축되어 단시간 내에 가교를 완료할 수 있으면서도, 비교예 대비 동등 이상의 가교도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 하기 (a) 내지 (d) 조건을 충족하는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체:
 (a) SAXS(Small-Angle X-Ray Scattering)로 측정된 d-spacing: 12 nm 이상;
 (b) WAXS(Wide-Angle X-ray Scattering)로 측정된 결정화도: 14% 이하;
 (c) 40°C 조건에서 측정된 경도(shore A): 65 이하; 및
 (d) DSC(Differential Scanning calorimetry)로 측정된 용융 온도: 70°C 이하.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 결정화도는 13% 이하인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 경도(shore A)는 63 이하인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 용융 온도는 50 내지 65°C인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 밀도가 0.85 내지 0.89 g/cc인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 용융 지수(Melt Index, MI, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)가 1 내지 100 dg/min인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 용융 지수(MI_{2.16}, 190°C, 2.16 kg 하중 조건)에 대한 용융 지수(MI₁₀, 190°C, 10 kg 하중 조건) 값인 용융 유동 지수(MFRR, Melt Flow Rate Ratio, MI₁₀/MI_{2.16})가 8.0 이하인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
 상기 알파-올레핀은 프로필렌, 1-부텐, 1-펜텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센, 1-헵텐, 1-옥텐, 1-데센, 1-운데센, 1-도데센, 1-테트라데센, 1-헥사데센 및 1-에이코센으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서,
 상기 알파-올레핀은 에틸렌/알파-올레핀 공중합체 기준 0 초과 99 이하 몰%로 포함되는 에틸렌/알파-올레핀 공중합체.
- [청구항 10] 청구항 1 내지 9 중 어느 한 항의 에틸렌/알파-올레핀 공중합체를 포함하는 봉지재 필름용 조성물.