

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. April 2011 (14.04.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/042361 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation:
B32B 27/36 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/064631
- (22) Internationales Anmeldedatum:
1. Oktober 2010 (01.10.2010)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
09012599.8 6. Oktober 2009 (06.10.2009) EP
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BAYER MATERIALSCIENCE AG** [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STOLLWERCK, Gunther** [DE/DE]; Fönnertzyk 276 a, 47802 Krefeld (DE). **REISNER, Ernst-Ulrich** [DE/DE]; Elly-Heuss-Knapp-Weg 11, 47445 Moers (DE). **PETZEL-MARY-
NIAK, Katrin** [DE/DE]; Husdonkstr. 116, 47877 Willich (DE). **SEIDEL, Andreas** [DE/DE]; Birnenweg 5, 41542 Dormagen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: **BAYER MATERIALS-
CIENCE AG**; Law and Patents, Patents and Licensing,
51368 Leverkusen (DE).

- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: SOLAR MODULES HAVING A POLYCARBONATE BLEND FILM AS REAR FACE FILM

(54) Bezeichnung : SOLARMODULE MIT POLYCARBONATBLEND-FOLIE ALS RÜCKSEITENFOLIE

(57) Abstract: The present invention concerns solar modules containing polycarbonate blend films as rear face films for protection against the weather and mechanical damage.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Solarmodule enthaltend Polycarbonatblend-Folien als Rückseitenfolien zum Schutz vor Witterung und mechanischer Beschädigung.



WO 2011/042361 A1

Solarmodule mit Polycarbonatblend-Folie als Rückseitenfolie

Die vorliegende Erfindung betrifft Solarmodule enthaltend Polycarbonatblend-Folien als Rückseitenfolien zum Schutz vor Witterung und mechanischer Beschädigung.

Der Aufbau eines Solarmoduls besteht in der Regel aus einer transparenten vorderseitigen Glas- oder Kunststoffplatte oder Kunststoffolie, einer transparenten Schmelzklebeschicht aus Ethylenvinylacetat (EVA) oder thermoplastischem Polyurethan (TPU), in die die Solarzellen eingebettet sind, und einer meist weißen Rückseitenverbundfolie aus Polyvinylfluorid (PVF) und Polyethylenterephthalat (PET). Solche Verbundfolien sind z.B. in WO-A 90/06849 beschrieben. Sie bestehen aus einem PET-Kern, der beidseitig mit einer PVF-Schicht kaschiert wird. Das PET dient als preiswerter aber nicht witterungsstabiler Träger, wohingegen die PVF-Schicht den Witterungsschutz bewirkt. Solche Folien werden heutzutage im großen Stil eingesetzt, haben aber den Nachteil, dass sie aufwendig herzustellen (Extrusion plus Kaschierung) und vergleichsweise teuer sind.

Des Weiteren sind aus der Patentliteratur (JP-A 2006-324556) Rückseitenfolien aus Polycarbonat mit einer anorganischen Oxidschicht als Wasserdampfbarriere bekannt. Nachteilig bei diesen Folien ist jedoch, dass die Oxidschicht meist gleichzeitig als Enthftungsschicht wirkt, so dass die Rückseitenfolie nach Bewitterung nicht mehr auf der Einbettungsschicht für die Solarzellen haftet.

Aus JP-A 2005-277187 ist ein Solarmodul bekannt, dass vorder- und rückseitig aus gleichartigen Polymerfolien besteht, wobei die rückseitige Folie weiß eingefärbt ist. Das Polymer kann Polycarbonat, Polyethylen oder Polyethylenterephthalat sein. Wenn das Solarmodul keinen starren Träger wie Glas oder dergleichen hat, sind die Solarzellen nicht ausreichend mechanisch gegen Biegung und Zerschlagen geschützt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher ein Solarmodul bereitzustellen, welches gute Witterungsstabilität (insbesondere Beständigkeit in feucht-warmem Klima) aufweist sowie Schutz gegen mechanische Beschädigung gewährleistet. Vorzugsweise bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein solches Solarmodul bereitzustellen, welches eine Rückseitenfolie enthält, die einfach, d.h. vorzugsweise in einem einzigen Extrusions- oder Coextrusionsschritt, herzustellen ist, und des Weiteren gute Witterungsstabilität (insbesondere Beständigkeit in feucht-warmem Klima) aufweist sowie Schutz gegen mechanische Beschädigung gewährleistet.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass als Rückseitenfolie für ein Solarmodul eine Folie aus einem Polycarbonatblend eingesetzt wurde, wobei der Polycarbonatblend wenigstens ein aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat, wenigstens ein

kautschukhaltiges Pfropfpolymerisat und optional wenigstens ein kautschukfreies Vinylmonomer-basierendes Polymerisat oder Copolymerisat oder alternativ optional wenigstens einen aromatischen Polyester sowie gegebenenfalls ein oder mehrere übliche Polymeradditive enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Solarmodul enthaltend

- 5 - wenigstens eine transparente Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie auf der Vorderseite,
- wenigstens eine ein- oder mehrschichtige Folie auf der Rückseite,
- eine oder mehrere Solarzellen,
- 10 - wenigstens eine Schicht aus wenigstens einem transparenten Kunststoff, in die die Solarzellen eingebettet sind, zwischen der transparenten Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie und der ein- oder mehrschichtigen rückseitigen Folie,

dadurch gekennzeichnet, dass die ein- oder mehrschichtige Folie auf der Rückseite wenigstens eine Schicht aus einer Zusammensetzung wenigstens enthaltend die folgenden Komponenten aufweist:

- 15 A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bevorzugt 40 bis 80 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
- 20 B) 7 bis 70 Gew.-Teile, bevorzugt 13 bis 60 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), mindestens eines kautschukhaltigen Pfropfpolymerisats, in bevorzugter Ausführungsform basierend auf einem Dien-freien Kautschuk als Pfropfgrundlage, in besonders bevorzugter Ausführungsform basierend auf einem Acrylat-Kautschuk, Silikon-Kautschuk oder ganz besonders bevorzugt einem Silikon-Acrylat-Komposit-Kautschuk als Pfropfgrundlage,
- 25 C) 0 bis 60 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 15 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), mindestens eines kautschukfreien Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Vinylmonomer-basierenden Copolymerisats oder alternativ mindestens eines aromatischen Polyesters,

wobei die Summe der Komponenten A bis C auf 100 Gew.-Teile normiert ist,

und gegebenenfalls

D) 0 bis 30 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 20 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 0,1 bis 15 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), wenigstens eines Polymeradditivs.

5 Bei dem erfindungsgemäßen Solarmodul kann es sich um ein nicht-flexibles oder flexibles Solarmodul handeln. Als Kunststoffplatten oder Kunststofffolien für die Vorderseite kommen bevorzugt solche aus Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Polyethylenterephthalat oder Fluorpolymere in Frage. Geeignete Glasscheiben, Kunststoffplatten oder Kunststofffolien können zudem weitere Beschichtungen, wie z.B. Kratzfestbeschichtungen etc. auf der Vorderseite, d.h. der im Solarmodul nach außen gerichteten Seite aufweisen. Bei der Kunststofffolie kann es sich zudem
10 auch um eine mehrschichtige Verbundfolie handeln. Bevorzugt sind Solarmodule mit einer Glasscheibe auf der Vorderseite.

Die transparente Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie weist bevorzugt eine Dicke von 0.3 mm bis 4 mm auf.

15 Die Schicht aus wenigstens einem transparenten Kunststoff, in die die Solarzellen eingebettet sind, weist bevorzugt Schmelzklebeeigenschaften auf. Als bevorzugt geeignete Kunststoffe kommen für diese Schicht Ethylenvinylacetat (EVA), thermoplastische Polyurethan (TPU), Polyvinylbutyral (PVB) oder Silikongummi in Frage.

20 Als Solarzellen kommen Solarzellen aus mono- oder polykristallinem Silizium oder Dünnschichtsolarzellen in Frage. Bevorzugt enthält das erfindungsgemäße Solarmodul mehrere Solarzellen.

Das erfindungsgemäße Solarmodul kann weiterhin einen Profilrahmen aufweisen. Dieser kann aus Metall, bevorzugt aus Aluminium, oder aus einem bevorzugt witterungsbeständigen Kunststoff bestehen. Er dient beispielsweise dem Schutz der vorderseitigen Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie beim Transport, der Handhabung und Montage sowie für die Befestigung und die
25 Versteifung des Solarmoduls.

Die einzelnen Komponenten der Zusammensetzung für die ein- oder mehrschichtige Folie auf der Rückseite des erfindungsgemäßen Solarmoduls sind im Folgenden im Detail beschrieben.

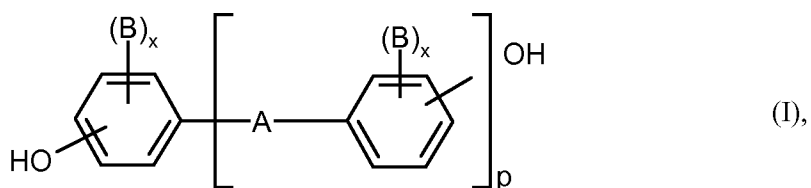
Komponente A)

30 Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate gemäß Komponente A) sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", In-

terscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyestercarbonate, z. B. DE-A 3 077 934).

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z. B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aromatischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalogeniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Verwendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen. Ebenso ist eine Herstellung über ein Schmelzepolymerisationsverfahren durch Umsetzung von Diphenolen mit beispielsweise Diphenylcarbonat möglich.

Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyestercarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (I)



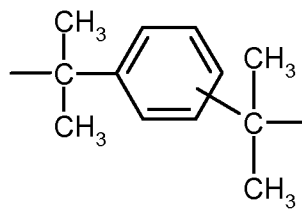
wobei

A eine Einfachbindung, C₁ bis C₅-Alkylen, C₂ bis C₅-Alkyliden, C₅ bis C₆-Cycloalkyliden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, C₆ bis C₁₂-Arylen, an das weitere aromatische gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (II) oder (III)



- 5 -



(III)

worin

X^1 für Kohlenstoff steht,

5 R^5 und R^6 für jedes X^1 individuell wählbar, unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 bis C_6 -Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen, und

m für eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 steht, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X^1 , R^5 und R^6 gleichzeitig Alkyl sind,

10 B jeweils C_1 bis C_{12} -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Halogen, vorzugsweise Chlor und/oder Brom,

x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind.

15 Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)- C_1 - C_5 -alkane, Bis-(hydroxyphenyl)- C_5 - C_6 -cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und α,α -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole sowie deren kernbromierte und/oder kernchlorierte Derivate.

20 Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A), 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon sowie deren di- und tetrabromierten oder chlorierten Derivate wie beispielsweise 2,2-Bis(3-Chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan oder 2,2-Bis-(3,5-dibrom-4-hydroxyphenyl)-propan. Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden. Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol, p-Chlorphenol, p-tert.-Butylphenol oder 2,4,6-Tribromphenol, aber
5 auch langkettige Alkylphenole, wie 4-[2-(2,4,4-Trimethylpentyl)]-phenol, 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-A 2 842 005 oder Monoalkylphenol oder Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen
10 zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme (Summe der Stoffmengen) der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der Stoffmengen der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen
15 Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A) können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen, Polydiorganosiloxane mit Hydroxyaryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (US
20 3 419 634) und nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate ist in der DE-A 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt oder besonders bevorzugt genannten Diphenolen, insbesondere 2,2-Bis(3,5-dibrom-4-
25 hydroxyphenyl)-propan.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.
30

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen, als bifunktionelles Säurederivat mit verwendet.

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C₁ bis C₂₂-Alkylgruppen oder durch Halogenatome substituiert sein können, sowie aliphatische C₂ bis C₂₂-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf die Stoffmenge (Mol) Diphenol und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf die Stoffmenge (Mol) Dicarbonsäuredichlorid.

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu DE-A 2 940 024 und DE-A 3 007 934).

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise drei- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphtalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf die Stoffmenge der eingesetzten Dicarbonsäuredichloride) oder drei- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-hept-2-en, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxyphenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf die Stoffmenge eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität (η_{rel}) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,20 bis 1,50, bevorzugt von 1,25 bis 1,40, besonders bevorzugt von 1,27 bis 1,35 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

5 **Komponente B)**

Bei der Komponente B) handelt es sich um ein Pfropfpolymer oder um eine Mischung aus mehreren Pfropfpolymeren. Bevorzugt als Komponente B) zum Einsatz kommende Pfropfpolymerumfassen ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

10 B.1) 5 bis 95, vorzugsweise 20 bis 90, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B), wenigstens eines Vinylmonomeren auf

B.2) 95 bis 5, vorzugsweise 80 bis 10, besonders bevorzugt 75 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B), einer oder mehrerer Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen unterhalb von 10°C, bevorzugt unterhalb von 0°C, besonders bevorzugt unterhalb von -20°C.

15 Die Glasübergangstemperaturen können mittels dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) gemäß einer der Normen DIN EN ISO 11357, DIN 53765 oder DIN EN 61006 bestimmt werden.

Die Pfropfgrundlage B.2) hat im Allgemeinen eine mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) von 0,05 bis 10 μm , vorzugsweise 0,07 bis 2 μm , besonders bevorzugt 0,1 bis 0,6 μm .

20 Die mittlere Teilchengröße d_{50} ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugenmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

Monomere B.1) sind vorzugsweise Gemische aus

25 B.1.1) 50 bis 99, bevorzugt 60 bis 80, besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.1), Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten, wie z.B. Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, und/oder Methacrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylestern, wie z.B. Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und

30 B.1.2) 1 bis 50, bevorzugt 20 bis 40, besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf B.1), Vinylcyaniden, wie z.B. ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril und Methacrylnitril, und/oder (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylestern, wie z.B. Methylmethacrylat, n-

Butylacrylat, t-Butylacrylat, und/oder Derivaten (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren, wie z.B. Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

5 Bevorzugte Monomere B.1.1) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Styrol, α -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2) sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat. Besonders bevorzugte Monomerkombinationen sind als B.1.1) Styrol und als B.1.2) Acrylnitril sowie als B.1.1) und als B.1.2) jeweils Methylmethacrylat.

10 Für die Pffropfpolymerisate B) geeignete Pffropfgrundlagen B.2) sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, d.h. solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien-, Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, Chloropren- und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke sowie Silikon/Acrylat-Kompositkautschuke.

Die Pffropfcopolymerisate B) werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation hergestellt.

15 Besonders geeignete Pffropfpolymerisate B) besitzen eine Kern-Schale-Struktur.

Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2) beträgt bei in Emulsionspolymerisation hergestellten Pffropfpolymerisaten mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen). Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2) wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel als in diesen Lösungsmitteln unlöslicher Anteil bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

25 Da bei der Pffropfreaktion die Pffropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pffropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pffropfpolymerisaten B) auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pffropfmonomere in Gegenwart der Pffropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen. Diese Produkte können demnach auch freies, d.h. nicht chemisch an den Kautschuk gebundenes (Co)Polymerisat der Pffropfmonomere enthalten.

Als Pffropfgrundlage B.2) kommen bei der Herstellung der Pffropfpolymeren B) bevorzugt Acrylatkautschuke, Silikonkautschuke oder Silikon/Acrylat-Kompositkautschuke zum Einsatz. Besonders bevorzugt sind Silikon/Acrylat-Kompositkautschuke.

30 Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2) sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2), anderen

polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat, sowie Mischungen dieser Monomeren.

- 5 Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische
- 10 Verbindungen, wie Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat. Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens drei ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen. Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat,
- 15 Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2). Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens drei ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2) zu beschränken.
- 20 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z.B. Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C₁-C₆-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2) sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelanteil von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.
- 25 Die als Pfropfgrundlagen gemäß B.2) bevorzugt zum Einsatz kommenden Silikonkautschuke sind solche mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 und DE-OS 3 631 539 beschrieben werden.

- Besonders bevorzugt als Pfropfgrundlagen B.2) sind Kompositkautschuke aus Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk, wobei beispielsweise diese beiden Kautschuktypen als physikalisches
- 30 Gemisch vorliegen oder wobei beispielsweise der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk herstellungsbedingt ein interpenetrierendes Netzwerk ausbilden oder beispielsweise der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk eine Pfropfgrundlage ausbilden, die eine Kern-Schale-Struktur aufweist. Bevorzugte Pfropfgrundlagen B.2) sind Kompositkautschuke von 10 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 60 Gew.-% Silikonkautschuk und 90 bis 30 Gew.-%,

besonders bevorzugt 80 bis 40 Gew.-% Butylacrylatkautschuk (die Angabe der Gew.-% ist hier jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Pfropfgrundlage B.2)).

Die Silikonacrylat-Kautschuke sind vorzugsweise Komposit-Kautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wobei sich der Silikonkautschuk und Acrylatkautschuk im Komposit-Kautschuk gegenseitig durchdringen, so dass sie sich nicht wesentlich voneinander trennen lassen.

Silikonacrylat-Kautschuke sind bekannt und beispielsweise beschrieben in US 5,807,914, EP 430134 und US 4888388.

Bevorzugt werden Silikonkautschuk-Komponenten des Silikonacrylat-Kautschuks gemäß B.2) durch Emulsionspolymerisation hergestellt, bei der der Siloxan-Monomerbausteine, Vernetzungs- oder Verzweigungsmittel und gegebenenfalls Pfropfmittel eingesetzt werden.

Als Siloxan-Monomerbausteine werden beispielsweise und bevorzugt Dimethylsiloxan oder cyclische Organosiloxane mit wenigstens 3 Ringgliedern, vorzugsweise 3 bis 6 Ringgliedern, wie beispielsweise und bevorzugt Hexamethylcyclotrisiloxan, Octamethylcyclotetrasiloxan, Decamethylcyclopentasiloxan, Dodecamethylcyclohexasiloxan, Trimethyl-triphenyl-cyclotrisiloxane, Tetramethyl-tetraphenyl-cyclotetrasiloxane, Octaphenylcyclotetrasiloxan eingesetzt.

Die Organosiloxan-Monomere können allein oder in Form von Mischungen mit 2 oder mehr Monomeren eingesetzt werden. Der Silikonkautschuk enthält vorzugsweise nicht weniger als 50 Gew.-% und besonders bevorzugt nicht weniger als 60 Gew.-% Organosiloxan, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonkautschuk-Komponente.

Als Vernetzungs- oder Verzweigungsmittel werden vorzugsweise silanbasierende Vernetzungsmittel mit einer Funktionalität von 3 oder 4, besonders bevorzugt 4, verwendet. Beispielhaft und vorzugsweise seien genannt: Trimethoxymethylsilan, Triethoxyphenylsilan, Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra-n-propoxysilan und Tetraäthoxysilan. Das Vernetzungsmittel kann allein oder in Mischung von zwei oder mehreren eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Tetraäthoxysilan.

Das Vernetzungsmittel wird in einem Mengenbereich zwischen 0,1 und 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Silikonkautschuk-Komponente, eingesetzt. Die Menge an Vernetzungsmittel wird so gewählt, dass der Quellungsgrad des Silikonkautschuks, gemessen in Toluol, zwischen 3 und 30 liegt, bevorzugt zwischen 3 und 25, und besonders bevorzugt zwischen 3 und 15. Der Quellungsgrad ist definiert als das Gewichtsverhältnis zwischen der Menge Toluol, die durch den Silikonkautschuk absorbiert wird, wenn er mit Toluol bei 25°C gesättigt wird, und

der Menge an Silikonkautschuk im getrockneten Zustand. Die Ermittlung des Quellungsgrades ist im Detail in EP 249964 beschrieben.

Tetrafunktionelle Vernetzungsmittel sind bevorzugt gegenüber trifunktionellen, weil dann der Quellungsgrad einfacher kontrollierbarer innerhalb der oben beschriebenen Grenzen ist.

- 5 Als Pfpfmittel (IV) geeignet sind Verbindungen, die fähig sind, Strukturen der folgenden Formeln zu bilden:



- 10 wobei

R^7 für C_1 - C_4 -Alkyl, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Propyl, oder Phenyl,

R^8 für Wasserstoff oder Methyl stehen,

n 0, 1 oder 2 und

p eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten.

- 15 Acryloyl- oder Methacryloyloxysilane sind besonders geeignet, die o.g. Struktur (IV-1) zu bilden, und haben eine hohe Pfpf-effizienz. Dadurch wird eine effektive Bildung der Pfpfkette gewährleistet, und somit die Schlagzähigkeit der resultierenden Harzzusammensetzung begünstigt.

Beispielhaft und bevorzugt seien genannt: β -Methacryloyloxy-ethyl-dimethoxymethyl-silan, γ -Methacryloyloxy-propylmethoxydimethyl-silan, γ -Methacryloyloxy-propyldimethoxymethyl-silan, 20 γ -Methacryloyloxy-propyltrimethoxy-silan, γ -Methacryloyloxy-propylethoxydiethyl-silan, γ -Methacryloyloxy-propyldiethoxymethyl-silan, δ -Methacryloyl-oxy-butyl-diethoxymethyl-silan oder Mischungen hieraus.

Bevorzugt werden 0 bis 20 Gew.-% Pfpfmittel bezogen auf das Gesamtgewicht des Silikonkautschuks eingesetzt.

- 25 Der Silikonkautschuk kann durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden, wie beispielsweise in US 2891920 und US 3294725 beschrieben. Der Silikonkautschuk fällt dabei in Form eines

wäßrigen Latex an. Dafür wird ein Gemisch enthaltend Organosiloxan, Vernetzungsmittel und gegebenenfalls Pfpfmittel unter Scherung mit Wasser vermischt, beispielsweise durch einen Homogenisator, in Gegenwart eines Emulgators auf in bevorzugter Ausführungsform Sulfonsäurebasis wie z.B. Alkylbenzolsulfonsäure oder Alkylsulfonsäure, wobei die Mischung zum Silikonkautschuklatex auspolymerisiert. Besonders geeignet ist eine Alkylbenzolsulfonsäure, da sie nicht nur als Emulgator, sondern auch als Polymerisationsinitiator wirkt. In diesem Fall ist eine Kombination der Sulfonsäure mit einem Metallsalz einer Alkylbenzolsulfonsäure oder mit einem Metallsalz einer Alkylsulfonsäure günstig, weil dadurch das Polymer während der späteren Pfpfpolymerisation stabilisiert wird.

- 5
- 10 Nach der Polymerisation wird die Reaktion beendet, indem die Reaktionsmischung durch Zugabe einer wässrigen alkalischen Lösung neutralisiert wird, z.B. durch Zugabe einer wässrigen Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid oder Natriumcarbonat-Lösung.

- Geeignete Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponenten der Silikonacrylat-Kautschuke gemäß B.2) können hergestellt werden aus Methacrylsäurealkylestern und/oder Acrylsäurealkylestern, einem Vernetzungsmittel und einem Pfpfmittel. Hierbei sind beispielhafte und bevorzugte Methacrylsäurealkylester und/oder Acrylsäurealkylester die C₁ bis C₈-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Butyl-, t-Butyl-, n-Propyl-, n-Hexyl-, n-Octyl-, n-Lauryl- und 2-Ethylhexylester; Halogenalkylester, vorzugsweise Halogen-C₁-C₈-alkylester, wie Chlorethylacrylat sowie Mischungen dieser Monomeren. Besonders bevorzugt ist n-Butylacrylat.
- 15

- 20 Als Vernetzungsmittel für die Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponente des Silikonacrylat-Kautschuks können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung eingesetzt werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie Ethylenglykoldimethacrylat, Propylenglykoldimethacrylat, 1,3-Butylenglykoldimethacrylat und 1,4-Butylenglykoldimethacrylat. Die Vernetzungsmittel können alleine oder in Gemischen aus mindestens zwei Vernetzungsmitteln verwendet werden.
- 25

- Beispielhafte und bevorzugte Pfpfmittel sind Allylmethacrylat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat oder Mischungen hieraus. Allylmethacrylat kann auch als Vernetzungsmittel eingesetzt werden. Die Pfpfmittel können alleine oder in Gemischen aus mindestens zwei Pfpfmitteln verwendet werden.
- 30

Die Menge an Vernetzungsmittel und Pfpfmittel beträgt 0,1 bis 20 Gew.%, bezogen auf das gesamte Gewicht der Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponente des Silikonacrylat-Kautschuks.

Der Silikonacrylat-Kautschuk wird hergestellt, indem zunächst der Silikonkautschuk als wässriger Latex hergestellt wird. Dieser Latex wird anschließend mit den zu verwendenden Methacrylsäurealkylestern und/oder Acrylsäurealkylestern, dem Vernetzungsmittel und dem Pfpfmittel angereichert, und eine Polymerisation wird durchgeführt. Bevorzugt ist eine radikalisch initiierte Emulsionspolymerisation, beispielsweise durch einen Peroxid-, einen Azo- oder Redoxinitiator. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines Redoxinitiatorsystems, speziell eines Sulfoxylat-Initiatorsystems hergestellt durch Kombination von Eisensulfat, Dinatriummethyldiamintetraacetat, Rongalit und Hydroperoxid.

Das Pfpfmittel, das bei der Herstellung des Silikonkautschuks verwendet wird, führt dabei dazu, daß der Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Anteil kovalent an den Silikonkautschuk-Anteil angebunden wird. Bei der Polymerisation durchdringen sich die beiden Kautschuk-Komponenten gegenseitig und bilden so den Komposit-Kautschuk, der sich nach der Polymerisation nicht mehr in seine Bestandteile aus Silikonkautschuk-Komponente und Polyalkyl(meth)acrylatkautschuk-Komponente trennen lässt.

Komponente C)

Bei den kautschukfreien Vinyl(Co)Polymerisaten gemäß Komponente C) handelt es sich vorzugsweise um kautschukfreie Homo- und/oder Copolymerisate von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile), (Meth)Acrylsäure-(C₁ bis C₈)-Alkylester, ungesättigten Carbonsäuren sowie Derivaten (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren.

Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate C) aus

C.1) 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, insbesondere 70 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des (Co)Polymerisats C), mindestens eines Monomeren ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten, wie beispielsweise Styrol, α -Methylstyrol, kernsubstituierten Vinylaromaten, wie beispielsweise p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol, und (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, und

C.2) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des (Co)Polymerisats C), mindestens eines Monomeren

ausgewählt aus der Gruppe der Vinylcyanide, wie beispielsweise ungesättigte Nitrile wie z.B. Acrylnitril und Methacrylnitril, (Meth)Acrylsäure-(C₁-C₈)-Alkylester, wie beispielsweise Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, ungesättigte Carbonsäuren und Derivate ungesättigter Carbonsäuren, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid und N-Phenyl-Maleinimid.

Diese (Co)Polymerisate C) sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei. Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus C.1) Styrol und C.2) Acrylnitril.

Derartige (Co)Polymerisate C) sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate besitzen vorzugsweise mittlere Molekulargewichte M_w (Gewichtsmittel, ermittelt durch GPC) zwischen 15.000 und 250.000 g/mol, bevorzugt im Bereich 80.000 bis 150.000 g/mol

Als aromatische Polyester kommen bevorzugt Polyalkylenterephthalate in Frage. Polyalkylenterephthalate sind Reaktionsprodukte aus aromatischen Dicarbonsäuren oder ihren reaktionsfähigen Derivaten, wie Dimethylestern oder Anhydriden, und aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diolen sowie Mischungen dieser Reaktionsprodukte.

Bevorzugte Polyalkylenterephthalate enthalten mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 Gew.-%, bezogen auf die Dicarbonsäurekomponente Terephthalsäurereste und mindestens 80 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 90 mol.-%, bezogen auf die Diolkomponente Ethylenglykol- und/oder Butandiol-1,4-Reste.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Terephthalsäureresten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, Reste anderer aromatischer oder cycloaliphatischer Dicarbonsäuren mit 8 bis 14 C-Atomen oder aliphatischer Dicarbonsäuren mit 4 bis 12 C-Atomen enthalten, wie z.B. Reste von Phthalsäure, Isophthalsäure, Naphthalin-2,6-dicarbonsäure, 4,4'-Diphenyldicarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Cyclohexandiessigsäure.

Die bevorzugten Polyalkylenterephthalate können neben Ethylenglykol- bzw. Butandiol-1,4-Resten bis zu 20 mol.-%, vorzugsweise bis zu 10 mol.-%, andere aliphatische Diole mit 3 bis 12 C-Atomen oder cycloaliphatische Diole mit 6 bis 21 C-Atomen enthalten, z.B. Reste von Propandiol-1,3, 2-Ethylpropandiol-1,3, Neopentylglykol, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Cyclohexan-dimethanol-1,4, 3-Ethylpentandiol-2,4, 2-Methylpentandiol-2,4, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, 2,2-Diethylpropandiol-1,3, Hexandiol-2,5, 1,4-Di-(β-hydroxyethoxy)-benzol, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan, 2,4-Dihydroxy-1,1,3,3-tetramethyl-cyclobutan, 2,2-Bis-(4-β-

hydroxyethoxy-phenyl)-propan und 2,2-Bis-(4-hydroxypropoxyphenyl)-propan (DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Die Polyalkylenterephthalate können durch Einbau relativ kleiner Mengen 3- oder 4-wertiger Alkohole oder 3- oder 4-basischer Carbonsäuren, z.B. gemäß DE-A 1 900 270 und US-PS 3 692 744, verzweigt werden. Beispiele bevorzugter Verzweigungsmittel sind Trimesinsäure, Trimellithsäure, Trimethylolethan und -propan und Pentaerythrit.

Besonders bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die allein aus Terephthalsäure und deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

Mischungen von Polyalkylenterephthalaten enthalten 1 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, Polyethylenterephthalat und 50 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 99 Gew.-%, Polybutylenterephthalat.

Die vorzugsweise verwendeten Polyalkylenterephthalate besitzen im allgemeinen eine Grenzviskosität von 0,4 bis 1,5 dl/g, vorzugsweise 0,5 bis 1,2 dl/g, gemessen in Phenol/o-Dichlorbenzol (1:1 Gewichtsteile) bei 25°C im Ubbelohde-Viskosimeter.

Die Polyalkylenterephthalate lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (s. z.B. Kunststoff-Handbuch, Band VIII, S. 695 ff., Carl-Hanser-Verlag, München 1973).

Komponente D)

Die Zusammensetzung kann optional als Komponente D) handelsübliche Polymeradditive enthalten. Als handelsübliche Polymeradditive gemäß Komponente D) kommen Additive wie beispielsweise Flammschutzmittel (beispielsweise Phosphor- oder Halogenverbindungen), Flammschutzsynergisten (beispielsweise nanoskalige Metalloxide), rauchhemmende Additive (beispielsweise Borsäure oder Borate), Antidrippingmittel (beispielsweise Verbindungen der Substanzklassen der fluorierten Polyolefine, der Silikone sowie Aramidfasern), interne und externe Gleit- und Entformungsmittel (beispielsweise Pentaerythrittristearat, Montanwachs oder Polyethylenwax), Fließfähigkeitshilfsmittel (beispielsweise niedermolekulare Vinyl(co)polymerisate), Antistatika (beispielsweise Blockcopolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid, andere Polyether oder Polyhydroxyether, Polyetheramide, Polyesteramide oder Sulfonsäuresalze), Leitfähigkeitsadditive (beispielsweise Leitruß oder Carbon Nanotubes),

Stabilisatoren (beispielsweise UV/Licht-Stabilisatoren, Thermostabilisatoren, Antioxidantien, Umesterungsinhibitoren, Hydrolyseschutzmittel), antibakteriell wirkende Additive (beispielsweise Silber oder Silbersalze), kratzfestigkeitsverbessernde Additive (beispielsweise Silikonöle oder harte Füllstoffe wie Keramik(hohl)kugeln), IR-Absorbentien, optische Aufheller, fluoreszierende Additive, Füll- und Verstärkungstoffe (beispielsweise Talk, ggf. gemahlene Glas- oder Karbonfasern, Glas- oder Keramik(hohl)kugeln, Glimmer, Kaolin, CaCO_3 und Glasschuppen) sowie Farbstoffe und Pigmente (beispielsweise Ruß, Titandioxid oder Eisenoxid) und Brönstet-saure Verbindungen als Basenfänger, oder aber Mischungen mehrerer der genannten Additive in Frage.

5

10

Bevorzugt enthält die Zusammensetzung wenigstens ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe Gleit- und Entformungsmittel, Thermostabilisatoren und Pigmenten.

Als Pigmente kommen bevorzugt Weiß- oder Schwarzpigmente in Frage. In bevorzugten Ausführungsformen enthält die Zusammensetzung wenigstens ein Weißpigment. Geeignete Weißpigmente sind beispielsweise Titandioxid, Zinksulfid, Zirkoniumdioxid oder Bariumsulfat, bevorzugt ist Titandioxid. In bevorzugten Ausführungsformen ist bzw. sind das oder die Pigmente in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), in der Zusammensetzung enthalten.

15

20

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Zusammensetzung kein Pigment. Ausführungsformen ohne Pigmente sind transluzente Folien.

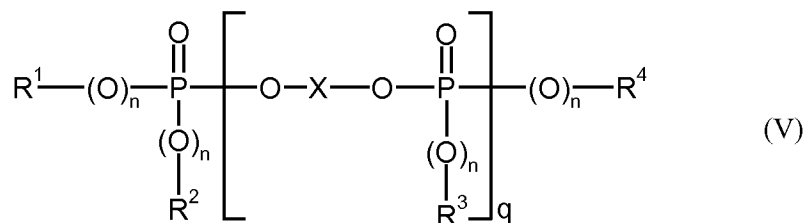
In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Zusammensetzung kein Entformungsmittel.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung enthält die Zusammensetzung als Komponente D) wenigstens eine phosphorhaltige Verbindung als Flammschutzmittel. Diese ist/sind bevorzugt ausgewählt aus den Gruppen der mono- oder oligomeren Phosphor- und Phosphonsäureester, Phosphonatamine und Phosphazene, wobei auch Mischungen von mehreren Komponenten ausgewählt aus einer oder verschiedenen dieser Gruppen als Flammschutzmittel zum Einsatz kommen können. Auch andere hier nicht speziell erwähnte, bevorzugt halogenfreie Phosphorverbindungen können alleine oder in beliebiger Kombination mit anderen, bevorzugt halogenfreien Phosphorverbindungen eingesetzt werden.

25

30

Bevorzugte mono- oder oligomere Phosphor- bzw. Phosphonsäureester sind Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (V)



worin

R^1 , R^2 , R^3 und R^4 , unabhängig voneinander jeweils gegebenenfalls halogeniertes C_1 bis C_8 -Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Alkyl, vorzugsweise C_1 bis C_4 -Alkyl, und/oder Halogen, vorzugsweise Chlor, Brom, substituiertes C_5 bis C_6 -Cycloalkyl, C_6 bis C_{20} -Aryl oder C_7 bis C_{12} -Aralkyl,

n unabhängig voneinander, 0 oder 1,

q 0 bis 30 und

X einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen, oder einen linearen oder verzweigten aliphatischen Rest mit 2 bis 30 C-Atomen, der OH-substituiert sein und bis zu 8 Etherbindungen enthalten kann, bedeuten.

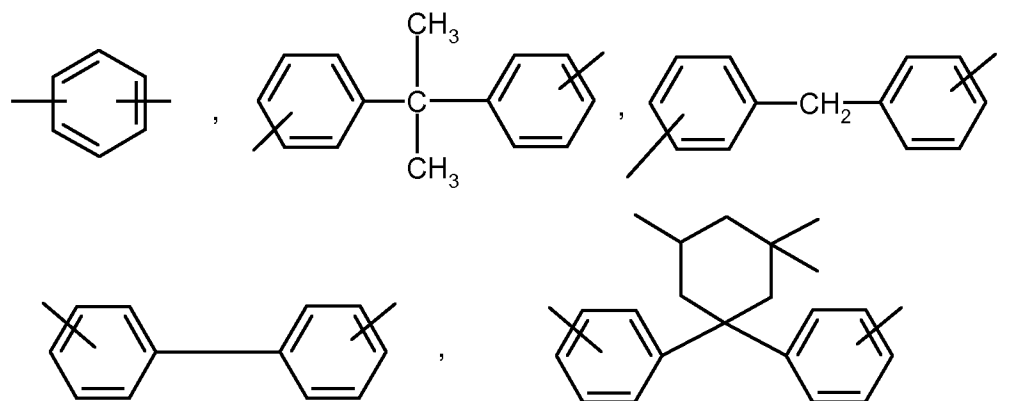
Bevorzugt stehen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 unabhängig voneinander für C_1 bis C_4 -Alkyl, Phenyl, Naphthyl oder Phenyl- C_1 - C_4 -alkyl. Die aromatischen Gruppen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 können ihrerseits mit Halogen- und/oder Alkylgruppen, vorzugsweise Chlor, Brom und/oder C_1 bis C_4 -Alkyl substituiert sein. Besonders bevorzugte Aryl-Reste sind Kresyl, Phenyl, Xylenyl, Propylphenyl oder Butylphenyl sowie die entsprechenden bromierten und chlorierten Derivate davon.

X in der Formel (V) bedeutet bevorzugt einen ein- oder mehrkernigen aromatischen Rest mit 6 bis 30 C-Atomen. Dieser leitet sich bevorzugt von Diphenolen der Formel (I) ab.

n in der Formel (V) kann, unabhängig voneinander, 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist n gleich 1.

q steht für Werte von 0 bis 30, bevorzugt 0,3 bis 20, besonders bevorzugt 0,5 bis 10, insbesondere 0,5 bis 6, ganz besonders bevorzugt 1,1 bis 1,6.

X steht besonders bevorzugt für

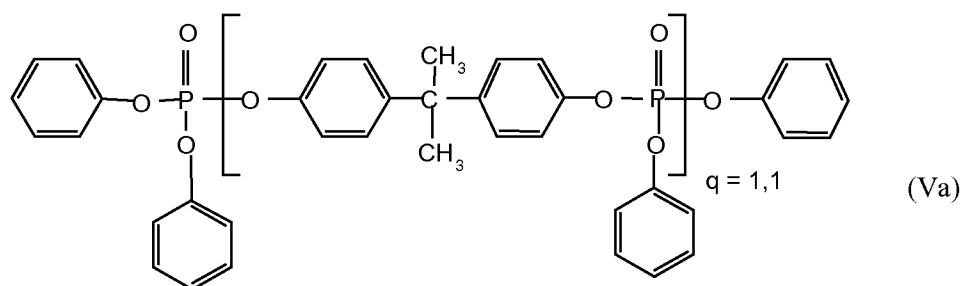


oder deren chlorierte oder bromierte Derivate, insbesondere leitet sich X von Resorcin, Hydrochinon, Bisphenol A oder Diphenylphenol ab. Besonders bevorzugt leitet sich X von Bisphenol A ab.

5 In bzw. als Komponente D) können auch Mischungen verschiedener Phosphate eingesetzt werden.

Phosphorverbindungen der Formel (V) sind insbesondere Tributylphosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Resorcin verbrücktes Oligophosphat und Bisphenol A verbrücktes Oligophosphat. Der Einsatz von oligomeren Phosphorsäureestern der Formel (V), die
10 sich vom Bisphenol A ableiten, ist insbesondere bevorzugt.

Eine ganz besonders bevorzugte Phosphorverbindung der Formel (V) ist Bisphenol-A basierendes Oligophosphat gemäß Formel (Va).



15 Die vorgenannten Phosphorverbindungen sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 0 363 608, EP-A 0 640 655) oder lassen sich nach bekannten Methoden in analoger Weise herstellen (z.B. Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein Bd. 6, S. 177).

Wenn Mischungen verschiedener Phosphorverbindungen eingesetzt werden und im Fall von oligomeren Phosphorverbindungen, handelt es sich bei dem angegebenen q-Wert um den mittleren q-Wert. Der mittlere q-Wert kann bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphorverbindung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die Mittelwerte für q berechnet werden.

Weiterhin können Phosphonatamine und Phosphazene, wie sie in WO-A 00/00541 und WO-A 01/18105 beschrieben sind, als Flammschutzmittel eingesetzt werden.

Die Flammschutzmittel können allein oder in beliebiger Mischung untereinander oder in Mischung mit anderen Flammschutzmitteln oder anderen Additiven eingesetzt werden.

Die Flammschutzmittel werden in bevorzugter Ausführungsform in Kombination mit Polytetrafluorethylen (PTFE) als Antidrippingmittel eingesetzt.

Die für die Rückseitenfolie der erfindungsgemäßen Solarmodule geeigneten Zusammensetzungen werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestandteile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert und schmelzextrudiert. Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl sukzessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die ein- oder mehrschichtige Folie auf der Rückseite des erfindungsgemäßen Solarmoduls weist bevorzugt eine Dicke von 100 bis 500 µm, besonders bevorzugt von 200 bis 400 µm auf.

Bei der Folie auf der Rückseite handelt es sich in bevorzugten Ausführungsformen um eine einschichtige Folie.

Bei der Folie auf der Rückseite handelt es sich in weiteren bevorzugten Ausführungsformen um eine mehrschichtige Folie, die wenigstens eine Schicht basierend auf einem thermoplastischen Kunststoff mit einer Wasserdampfdiffusion von weniger als 3 g/m²·d bei 38°C gemessen nach ISO 15106-1 und einer Glasübergangstemperatur von 60 bis 100 °C gemessen mittels dynamischer Differenz-Thermoanalyse (DSC) gemäß einer der Normen DIN EN ISO 11357, DIN 53765 oder DIN EN 61006 aufweist. In besonders bevorzugten Ausführungsformen handelt es sich bei der Folie auf der Rückseite um eine mehrschichtige Folie, die wenigstens eine Schicht basierend auf einem thermoplastischen Kunststoff mit einer Wasserdampfdiffusion von weniger als 3 g/m²·d und einer Glasübergangstemperatur von 60 bis 100 °C zwischen wenigstens zwei Schichten aus einer Zusammensetzung enthaltend die Komponenten

- A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
- B) 7 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukhaltigen Pfropfpolymerisats,
- 5 C) 0 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukfreien Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Vinylmonomer-basierenden Copolymerisats oder alternativ eines aromatischen Polyesters,
- wobei die Summe der Komponenten A bis C auf 100 Gew.-Teile normiert ist,
- und gegebenenfalls
- 10 D) 0 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), wenigstens eines handelsüblichen Polymeradditivs,
- aufweist.

Die vorangehend genannten Vorzugsbereiche für die einzelnen Komponenten der Zusammensetzung gelten hierfür gleichermaßen.

- 15 Bevorzugt weist die Folie auf der Rückseite des Solarmoduls eine Schicht basierend auf einem thermoplastischen Kunststoff mit einer Wasserdampfdiffusion von weniger als $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ und einer Glasübergangstemperatur von 60 bis 100 °C zwischen zwei Schichten aus der vorangehend genannten Zusammensetzung auf.

- 20 Als Kunststoffe mit einer Wasserdampfdiffusion von weniger als $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ und einer Glasübergangstemperatur von 60 bis 100 °C kommen beispielsweise solche basierend auf Poly- oder Copolykondensaten der Terephthalsäure, wie beispielhaft Poly- oder Copolyethylenterephthalat (PET oder CoPET), glycol-modifiziertes PET (PETG), glycol-modifiziertes Poly- oder Copolycyclohexandimethylenterephthalat (PCTG) oder Poly- oder Copolybutylenterephthalat (PBT oder CoPBT), in Frage.

- 25 Bei der Folie auf der Rückseite des Solarmoduls kann es sich um eine extrudierte oder coextrudierte Folie handeln. Mehrschichtige Folie für die Rückseite des Solarmoduls sind vorzugsweise coextrudierte Folien. Solche Folien sind in nur einem einzigen Extrusionsschritt erhältlich, was beispielsweise zusätzlichen Aufwand für das schrittweise Aufbringen mehrerer Schichten einspart.

Es ist zudem von Vorteil sein, dass die vorangehend beschriebenen Rückseitenfolien eine zusätzliche Haftvermittlerbeschichtung aufweisen, um die Haftung auf dem Einbettungsmaterial für die Solarzelle(n) zu verbessern. Eine derartige Haftvermittlerbeschichtung kann entweder direkt mittels Coextrusion auf der Folie erzeugt werden oder aber nachträglich mittels Extrusionslaminieren oder nasschemischer Verfahren, wie z.B. Rakeln, Sprühen, Gießen, Walzenantrag, Antrag per Extruderdüse etc. aufgebracht werden. Als Haftvermittler eignen sich dabei beispielsweise Polyurethane, beispielsweise eingesetzt als Polyurethandispersionen, Haftvermittler auf Basis von Polymethylmethacrylat (PMMA) oder sonstige Beschichtungen die eine gute Haftung zu den üblichen Einbettungsmaterialien, wie z.B. thermoplastischen Polyurethan oder Ethylenvinylacetat aufweisen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Rückseitenfolien bieten für die erfindungsgemäßen Solarmodule einen ausgezeichneten Schutz vor Witterung (insbesondere Beständigkeit in feucht-warmen Klima) und mechanischer Beschädigung. Die erfindungsgemäßen Solarmodule zeigen entsprechend ausgezeichnete Witterungsbeständigkeit und Hydrolysestabilität bei gutem Schutz vor mechanischer Beschädigung.

Die Verwendung solcher Folien als Rückseitenfolie in Solarmodulen ist bisher nicht bekannt. Daher ist weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine solche Verwendung einer ein- oder mehrschichtigen Folie enthaltend wenigstens eine Schicht aus einer Zusammensetzung wenigstens enthaltend die folgenden Komponenten

- A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
- B) 7 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukhaltigen Pffropfpolymerisats,
- C) 0 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukfreien Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Vinylmonomer-basierenden Copolymerisats oder alternativ eines aromatischen Polyesters,

wobei die Summe der Komponenten A bis C auf 100 Gew.-Teile normiert ist,

und gegebenenfalls

- D) 0 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), wenigstens eines handelsüblichen Polymeradditivs.

Die vorangehend genannten Vorzugsbereiche für die Folie sowie die einzelnen Komponenten der Zusammensetzung gelten hierfür gleichermaßen.

Das erfindungsgemäße Solarmodul kann auf einfache Weise hergestellt werden, indem beispielsweise die einzelnen Schichten zunächst gestapelt und anschließend laminiert werden. Dies
5 kann in einem einzigen Laminierungsschritt oder in mehreren aufeinanderfolgenden Laminierungsschritten erfolgen.

Weiterhin Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Solarmoduls, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schichtanordnung aus

- 10 a) wenigstens einer transparenten Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie für die Vorderseite
 - b) wenigstens einer Folie aus einem transparenten Kunststoff
 - c) Solarzellen
 - d) wenigstens einer weiteren Folie aus einem transparenten Kunststoff gemäß b)
 - e) wenigstens einer ein- oder mehrschichtigen Folie für die Rückseite
- 15 hergestellt und anschließend laminiert wird.

Dabei bilden die beiden Folien aus einem transparenten Kunststoff gemäß b) und d) durch die Laminierung die Einbettungsschicht(en) für die Solarzelle(n) zwischen der transparenten Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie und der ein oder mehrschichtigen rückseitigen Folie. Bei den Folien gemäß b) und d) handelt es sich daher vorzugsweise um Schmelzklebefolien.

20 Die folgenden Beispiele dienen der exemplarischen Erläuterung der Erfindung und sind nicht als Beschränkung aufzufassen.

Beispiele**Polycarbonat-Zusammensetzungen****Komponente A**

- 5 Lineares Polycarbonat auf Basis von Bisphenol-A mit einem gewichtsgemittelten Molekulargewicht M_w von 32.000 g/mol (bestimmt durch GPC in Methylenchlorid).

Komponente B

Metablen[®] SRK200 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd., Tokyo, Japan): Pfropfpolymerisat bestehend aus einer Hülle aus Styrol-Acrylnitril-Copolymer auf einem teilchenförmigen Kern aus Silikon-Butylacrylat-Kompositkautschuk, hergestellt in Emulsionspolymerisation.

10 **Komponente C**

Styrol/Acrylnitril-Copolymerisat (SAN) mit einem Styrol-Acrylnitril-Gewichtsverhältnis von 76:24 und einem mittleren Molekulargewicht M_w von 100.000 g/mol (bestimmt durch GPC in Dimethylformamid).

Komponente D

- 15 D1: Pentaerythritetrastearat (PETS) als Gleit-/Enformungsmittel

D2: Irganox[®] B900 (Ciba Specialty Chemicals, Basel, Schweiz) als Thermostabilisator

D3: Talk als Verstärkungstoff

D4: Titandioxid als Pigment

Tab. 1:

Für die Herstellung der einzusetzenden Rückseitenfolien verwendete Polycarbonat-Zusammensetzungen (Angaben in Gewichtsteilen)

Beispiel/Zusammensetzung	1	2	3	3a	4	7
Komponente A (Polycarbonat)	95	90	60	60	80	90
Komponente B (Metablen [®] SRK200)	5	5	20	20	10	
Komponente C (SAN)	-	5	20	20	10	
Komponente D1 (PETS)	0,5	0,5	0,5		0,5	
Komponente D2 (Irganox [®] B900)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	
Komponente D3 (Talk)	-	-	-	-	10	
Komponente D4 (TiO ₂)	7	7	7	7	7	10

5 **Herstellung der Rückseitenfolien:**

Die einzusetzenden Rückseitenfolien wurden aus Granulat mit den jeweiligen Zusammensetzungen aus der Tab. 1 in einer Dicke von 350 µm extrudiert.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 1 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt.

10 **Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)**

Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 2 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 3 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt.

Beispiel 3a (erfindungsgemäß)

15 **Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 3a aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt.**

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 4 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt.

Beispiel 5 (erfindungsgemäß)

5 Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 3 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt und anschließend Haftvermittler (Tedlar[®] Adhesive 68040 der Firm DuPont) unverdünnt auf die Folie aufgerakelt und bei 120°C getrocknet.

Beispiel 6 (erfindungsgemäß)

10 Es wurde eine Mehrschichtfolie mit einer Schicht glycolmodifiziertem Polyethylenterephthalat (PETG) (EstarTM DN001 der Firma Eastman) zwischen zwei Schichten aus Zusammensetzung 3 aus Tab. 1 mittels Coextrusion hergestellt, wobei die Dicke der Schichten aus Zusammensetzung 3 jeweils 50 µm und die der PETG-Schicht 250 µm betrug.

Beispiel 7 (Vergleichsbeispiel)

Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 7 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt.

Beispiel 8 (Vergleichsbeispiel)

15 Es wurde eine Folie aus Zusammensetzung 7 aus Tab. 1 mittels Extrusion hergestellt und anschließend mit einer 50 nm dicken SiO_x-Beschichtung beschichtet. Die Beschichtung wurde durch Elektronenstrahlverdampfung von SiO in einer Vakuumkammer mit Sauerstoff-Hintergrunddruck durchgeführt.

Herstellung und Prüfung der Solarmodule

20 **Herstellung der Solarmodule**

Zur Herstellung der Solarmodule wurde auf eine 4 mm dicke Glasscheibe zuerst eine Ethylenvinylacetat-Folie (EVA-Folie) (Vistasolar[®] 486.00 der Firma Etimex[®]), darauf eine kristalline Silizium-Solarzelle, darauf eine weitere EVA-Folie und zuletzt die Rückseitenfolie gemäß einem der Beispiele 1 - 8 gelegt. Dieser Stapel wurde dann in einem Vakuumlaminator LM 25 50x50 der Firma NPC gelegt. Im Vakuumlaminator wurde das Solarmodul bei 140° innerhalb von 26 Minuten laminiert.

Prüfung der Solarmodule

Die Solarmodule wurden in Anlehnung an DIN EN 61730-2 einer Bewitterung im Damp Heat Test (Wärme-Feucht-Lagerung für 1000 h bei 85°C und 85% relativer Luftfeuchte) unterzogen. Der Damp Heat Test wurde, um die Langzeiteignung der Folien zu testen, auf 2000 h ausgedehnt. Die Solarmodule wurden nach 500 h, 1000 h und 2000 h aus dem Test genommen und bewertet. Die beiden wichtigsten Kriterien waren: eventuelle Rissbildung in der Rückseitenfolie (aufgrund einer Versprödung der Folie) und Delamination (insbesondere im Randbereich).

Tab. 2:

Verhalten der verschiedenen Solarmodule im Damp Heat Test

	Bewertung im Damp Heat Test	Bewertung im Damp Heat Test	Bewertung im Damp Heat Test
	Nach 500 h	Nach 1000 h	Nach 2000 h
Beispiel 1 (V)	Ra: - Ri: o	Ra: - Ri: o	nicht gemessen
Beispiel 2 (V)	Ra: - Ri: o	Ra: - Ri: o	nicht gemessen
Beispiel 3 (E)	Ra: ++ Ri: ++	Ra: ++ Ri: ++	Ra: ++ Ri: ++
Beispiel 3a (E)	Ra: ++ Ri: ++	Ra: ++ Ri: ++	Ra: ++ Ri: ++
Beispiel 4 (E)	Ra: + Ri: +	Ra: o Ri: o	Ra: o Ri: o
Beispiel 5 (E)	Ra: ++ Ri: ++	Ra: ++ Ri: ++	Ra: ++ Ri: ++
Beispiel 6 (E)	Ra: + Ri: ++	Noch im Test	noch im Test
Beispiel 7 (V)	Ra: - Ri: -	Ra: - Ri: -	Ra: - Ri: -
Beispiel 8 (V)	Ra: - Ri: -	Ra: - Ri: -	Ra: - Ri: -

(V): Vergleichsbeispiel; (E): Erfindungsgemäßes Beispiel; Ra: Randdelamination; Ri: Risse; ++ sehr gut; + gut; o akzeptabel; - schlecht

Die Daten in Tab. 2 zeigen, dass nur diejenigen Solarmodule auf Basis der erfindungsgemäßen Rückseitenfolien, ein gutes bis sehr gutes Verhalten im Damp Heat Test (Feucht-Warm-Alterungstest) und damit sehr gute Witterungsbeständigkeit aufwiesen. Zudem zeigten die Solarmodule auf Basis der erfindungsgemäßen Rückseitenfolien aufgrund der fehlenden Rissbildung sehr guten Schutz gegen mechanische Beschädigung.

Patentansprüche

1. Solarmodul enthaltend

- wenigstens eine transparente Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie auf der Vorderseite

5 - wenigstens eine ein- oder mehrschichtige Folie auf der Rückseite

- eine oder mehrere Solarzellen

- wenigstens eine Schicht aus wenigstens einem transparenten Kunststoff, in die die Solarzellen eingebettet sind, zwischen der transparenten Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststofffolie und der ein oder mehrschichtigen rückseitigen Folie,

10 dadurch gekennzeichnet, dass die ein- oder mehrschichtige Folie auf der Rückseite wenigstens eine Schicht aus einer Zusammensetzung wenigstens enthaltend die folgenden Komponenten aufweist:

A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C),
aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,

15 B) 7 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines
kautschukhaltigen Pffropfpolymerisats,

C) 0 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines
kautschukfreien Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Vinylmonomer-
basierenden Copolymerisats oder eines aromatischen Polyesters,

20 wobei die Summe der Komponenten A bis C auf 100 Gew.-Teile normiert ist,
und gegebenenfalls

D) 0 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), wenigstens
eines Polymeradditivs.

25 2. Solarmodul gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Folie auf der
Rückseite um eine ein- oder mehrschichtige Folie mit einer Dicke von 100 bis 500 µm handelt.

3. Solarmodul gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Folie auf
der Rückseite um eine mehrschichtige Folie handelt, die wenigstens eine Schicht basierend auf

einem thermoplastischen Kunststoff mit einer Wasserdampfdiffusion von weniger als $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ und einer Glasübergangstemperatur von 60 bis 100 °C aufweist.

4. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Folie auf der Rückseite um eine mehrschichtige Folie handelt, die wenigstens eine Schicht basierend auf einem thermoplastischen Kunststoff mit einer Wasserdampfdiffusion von weniger als $3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ und einer Glasübergangstemperatur von 60 bis 100 °C zwischen wenigstens zwei Schichten aus einer Zusammensetzung enthaltend die Komponenten

A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,

B) 7 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukhaltigen Pffropfpolymerisats,

C) 0 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukfreien Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Copolymerisats oder eines aromatischen Polyesters,

wobei die Summe der Komponenten A bis C auf 100 Gew.-Teile normiert ist, und gegebenenfalls

D) 0 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), wenigstens eines handelsüblichen Polymeradditivs,

aufweist.

5. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung die Komponente C) zu 5 bis 40 Gew.-Teilen, bevorzugt zu 15 bis 25 Gew.-Teilen bezogen auf die Summe der Komponenten A + B + C enthält.

6. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente A) in der Zusammensetzung um ein aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat auf Basis von 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) handelt.

7. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente B) in der Zusammensetzung um ein Pffropfpolymerisat basierend auf einem Dien-freien Kautschuk, bevorzugt basierend auf einem Acrylatkautschuk und/oder

Silikonkautschuk, ganz besonders bevorzugt basierend auf einem Silikon-Acrylat-Komposit-Kautschuk handelt.

8. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B) in der Zusammensetzung folgende Komponenten umfasst

- 5 B.1) 5 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B), wenigstens eines Vinylmonomeren, und
- B.2) 95 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 80 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 75 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B), einer oder mehrerer
- 10 Pfropfgrundlagen mit Glasübergangstemperaturen $< 10^{\circ}\text{C}$, vorzugsweise $< 0^{\circ}\text{C}$, besonders bevorzugt $< -20^{\circ}\text{C}$,

wobei sich die Gewichtsteile der Komponenten B.1) und B.2) zu 100 Gew.-% addieren.

9. Solarmodul gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente B.1) in der Zusammensetzung ein Gemisch aus folgenden Monomeren ist

- 15 B.1.1) 50 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.1), Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten und/oder Methacrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkylester und
- B.1.2) 1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente B.1), Vinylcyanide und/oder
- 20 (Meth)Acrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkylester und/oder Derivate ungesättigter Carbonsäuren,,

wobei sich die Gewichtsteile der Komponenten B.1.1) und B.1.2) zu 100 Gew.-% addieren.

10. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es
- 25 sich bei Komponente C) in der Zusammensetzung um ein Polymerisat oder Copolymerisat aus einem oder mehreren Monomer(en) ausgewählt aus der Gruppe der Vinylaromaten, kernsubstituierten Vinylaromaten, Vinylcyaniden, (Meth)Acrylsäure-($\text{C}_1\text{-C}_8$)-Alkylester, ungesättigter Carbonsäuren und Derivaten ungesättigter Carbonsäuren handelt.

11. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente D) in der Zusammensetzung zu 0,01 bis 20 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), enthalten ist.
- 5 12. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Komponente D) in der Zusammensetzung wenigstens um ein Polymeradditiv ausgewählt aus der Gruppe Gleit- und Entformungsmittel, Thermostabilisatoren und Pigmenten handelt.
- 10 13. Solarmodul gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Komponente D) in der Zusammensetzung wenigstens ein Weißpigment, bevorzugt Titandioxid, umfasst, welches in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), in der Zusammensetzung enthalten ist.
14. Verfahren zur Herstellung eines Solarmoduls gemäß wenigstens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Schichtanordnung aus
- 15 a) wenigstens einer transparenten Glasscheibe, Kunststoffplatte oder Kunststoffolie für die Vorderseite
- b) wenigstens einer Folie aus einem transparenten Kunststoff
- c) Solarzellen
- d) wenigstens einer weiteren Folie aus einem transparenten Kunststoff gemäß b)
- 20 e) wenigstens einer ein- oder mehrschichtigen Folie für die Rückseite
- hergestellt und anschließend laminiert wird.
15. Verwendung einer ein- oder mehrschichtigen Folie enthaltend wenigstens eine Schicht aus einer Zusammensetzung wenigstens enthaltend die folgenden Komponenten:
- 25 A) 30 bis 85 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), aromatisches Polycarbonat und/oder aromatisches Polyestercarbonat,
- B) 7 bis 70 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukhaltigen Pfropfpolymerisats,

C) 0 bis 60 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), eines kautschukfreien Vinylmonomer-basierenden Polymerisats oder Vinylmonomer-basierenden Copolymerisats oder eines aromatischen Polyesters,

wobei die Summe der Komponenten A bis C auf 100 Gew.-Teile normiert ist,

5 und gegebenenfalls

D) 0 bis 30 Gew.-Teile, bezogen auf die Summe der Komponenten A) + B) + C), wenigstens eines handelsüblichen Polymeradditivs.

als Rückseitenfolie in Solarmodulen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/064631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B32B27/36 H01L31/042

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
B32B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2009/085182 A (SAINT GOBAIN PERFORMANCE PLAST [US]) 9 July 2009 (2009-07-09) paragraphs [0029], [0030], [0049], [0074] - [0085], [0089], [0136], [0138] - [0141], [0148]	1-15
A	US 2006/280922 A1 (HULL DENNIS [US] ET AL) 14 December 2006 (2006-12-14) paragraphs [0002], [0013], [0014], [0039]; claims 1-19	1-15
A	DE 198 14 652 A1 (BAYER AG [DE]) 7 October 1999 (1999-10-07) the whole document	1-15
A	US 2008/185035 A1 (HAYES RICHARD ALLEN [US]) 7 August 2008 (2008-08-07) paragraphs [0001], [0012], [0072], [0073], [0077]; claims 1-28	1-15

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 Oktober 2010

Date of mailing of the international search report

28/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hindia, Evangelia

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/064631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2009085182 A	09-07-2009	EP 2231399 A2 US 2009162652 A1	29-09-2010 25-06-2009
US 2006280922 A1	14-12-2006	US 2010051188 A1	04-03-2010
DE 19814652 A1	07-10-1999	AU 3519799 A CA 2326792 A1 CN 1301402 A WO 9952154 A1 EP 1070354 A1 IL 138698 A US 6329588 B1 ZA 200005137 A	25-10-1999 14-10-1999 27-06-2001 14-10-1999 24-01-2001 12-03-2003 11-12-2001 09-11-2001
US 2008185035 A1	07-08-2008	WO 2008097660 A1	14-08-2008

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2010/064631

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B32B27/36 H01L31/042

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B32B H01L

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2009/085182 A (SAINT GOBAIN PERFORMANCE PLAST [US]) 9. Juli 2009 (2009-07-09) Absätze [0029], [0030], [0049], [0074] - [0085], [0089], [0136], [0138] - [0141], [0148]	1-15
A	US 2006/280922 A1 (HULL DENNIS [US] ET AL) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) Absätze [0002], [0013], [0014], [0039]; Ansprüche 1-19	1-15
A	DE 198 14 652 A1 (BAYER AG [DE]) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) das ganze Dokument	1-15
A	US 2008/185035 A1 (HAYES RICHARD ALLEN [US]) 7. August 2008 (2008-08-07) Absätze [0001], [0012], [0072], [0073], [0077]; Ansprüche 1-28	1-15

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Oktober 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/10/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hindia, Evangelia

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/064631

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 2009085182	A	09-07-2009	EP	2231399 A2	29-09-2010
			US	2009162652 A1	25-06-2009
<hr/>					
US 2006280922	A1	14-12-2006	US	2010051188 A1	04-03-2010
<hr/>					
DE 19814652	A1	07-10-1999	AU	3519799 A	25-10-1999
			CA	2326792 A1	14-10-1999
			CN	1301402 A	27-06-2001
			WO	9952154 A1	14-10-1999
			EP	1070354 A1	24-01-2001
			IL	138698 A	12-03-2003
			US	6329588 B1	11-12-2001
			ZA	200005137 A	09-11-2001
<hr/>					
US 2008185035	A1	07-08-2008	WO	2008097660 A1	14-08-2008
<hr/>					