



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103079816 B

(45)授权公告日 2018.01.02

(21)申请号 201180042396.0

(22)申请日 2011.07.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103079816 A

(43)申请公布日 2013.05.01

(30)优先权数据

61/361,133 2010.07.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.03.01

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/042732 2011.07.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/003417 EN 2012.01.05

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 马克·D·韦格尔

马克·A·勒里希

艾伦·K·纳赫蒂加尔

塞缪尔·基达内

安德鲁·J·亨德森

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

B32B 27/06(2006.01)

B05D 3/00(2006.01)

B32B 37/14(2006.01)

审查员 刘晓琼

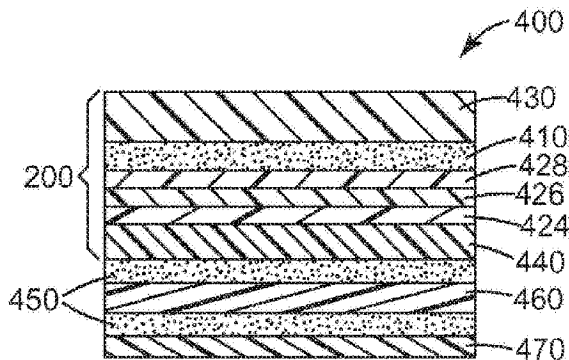
权利要求书2页 说明书38页 附图2页

(54)发明名称

具有包封剂和光伏电池的阻挡组件

(57)摘要

本发明涉及一种组件,所述组件包括包封剂、设置在所述包封剂上的第一聚合物膜基底、设置在所述第一聚合物膜基底上的阻挡膜、设置在所述阻挡膜上的压敏粘合剂层和设置在所述压敏粘合剂上的第二聚合物膜基底。所述第一聚合物膜基底具有第一热膨胀系数。所述第二聚合物膜基底的第二热膨胀系数高于所述第一热膨胀系数。所述第二聚合物膜基底通常耐紫外光降解。所述组件能透射可见光和红外光。在一些实施例中,所述包封剂层在光伏电池上。



1. 一种组件,所述组件包括:

包封剂层;

第一聚合物膜基底,所述第一聚合物膜基底具有第一表面、与所述第一表面相对的第二表面和第一热膨胀系数,其中所述第一聚合物膜基底的第二表面设置在所述包封剂层上;

阻挡膜,所述阻挡膜设置在所述第一聚合物膜的第一表面上;

丙烯酸系压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,其中所述压敏粘合剂的第一表面设置在与所述第一聚合物膜基底相对的所述阻挡膜上;和

第二聚合物膜基底,所述第二聚合物膜基底设置在所述压敏粘合剂层的第二表面上,其中所述第二聚合物膜基底具有第二热膨胀系数,并且其中所述第二热膨胀系数高于所述第一热膨胀系数;

其中所述阻挡膜包括由无机阻挡层分开的第二聚合物层,

其中所述阻挡膜的第二聚合物层接触所述第一聚合物膜基底,

其中所述阻挡膜的第一聚合物层接触所述压敏粘合剂层,

其中所述无机阻挡层接触所述阻挡膜的第二聚合物层和第一聚合物层,

其中所述第二聚合物膜基底包含含氟聚合物,和

其中所述组件对400nm到1400nm范围的平均透射率至少为75%,

其中所述阻挡膜具有在50℃和100%相对湿度下小于0.005g/m²/天的水蒸汽透过率。

2. 根据权利要求1所述的组件,其中所述包封剂层在光伏电池上。

3. 根据权利要求2所述的组件,其中所述光伏电池为CIGS电池。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,其中所述第一聚合物膜与所述第二聚合物膜的厚度比至少为5:2。

5. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,其中所述压敏粘合剂层具有最高至 3.4×10^8 帕斯卡的拉伸模量。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,所述组件具有最高至7m⁻¹的卷曲。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底包含乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物或聚偏二氟乙烯中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的组件,其中所述无机阻挡层为与所述第一或第二聚合物层中的至少一个共用硅氧烷键的氧化物层。

9. 根据权利要求1所述的组件,其中所述第一或第二聚合物层中至少一个包含共沉积的硅烷和丙烯酸酯单体。

10. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,其中所述阻挡膜具有在23℃和90%相对湿度下小于0.005g/m²/天的氧气透过率。

11. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,其中所述第一聚合物膜基底包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、多芳基化合物、聚醚酰亚胺、聚芳基砜、聚醚砜、聚酰胺酰亚胺或聚酰亚胺中的至少一种,其中的任一者都可以可任选地经过热稳定。

12. 根据权利要求1至3中任一项所述的组件,其中所述包封剂层包含乙烯醋酸乙烯酯。

具有包封剂和光伏电池的阻挡组件

背景技术

[0001] 新兴的太阳能技术如有机光伏器件(OPV)和薄膜太阳能电池如铜铟镓二硒(CIGS)需要保护以免受水蒸气之害并且需要是在户外环境中耐久的(例如对紫外(UV)光)。通常已使用玻璃作为这类太阳能器件的包封材料,因为玻璃是非常好的水蒸气屏障、光学透明且对UV光稳定。但玻璃重、脆、难以制成柔性的且难以搬运。对开发不具有玻璃的缺点但具有与玻璃类似的阻挡性质和UV稳定性的透明柔性包封材料来代替玻璃感兴趣,并且已经开发出许多接近玻璃的阻挡性质的柔性阻挡膜。

发明内容

[0002] 尽管包封技术已取得了进步,但太阳能应用中对阻挡和耐久性的需求仍然是一个挑战,并且需要另外的工作为太阳能市场带来有效的柔性包封方案。本发明提供了可用于例如包封太阳能器件的组件。本文所公开的组件一般是柔性的,能透射可见光和红外光,并且具有极佳的阻挡性质。

[0003] 虽然据说含氟聚合物膜和其它耐气候膜为用于柔性光伏电池的包封系统的可用组件(如在美国专利申请公开第2003/0029493号中),但含氟聚合物膜可以具有超过100ppm/K(百万分率/开尔文)的热膨胀系数,而可用于光伏电池的柔性载体(如聚酸亚胺膜或金属箔)可以具有小于30ppm/K的热膨胀系数。含氟聚合物膜与柔性载体之间的这种热膨胀系数失配可以在经过包封的柔性光伏电池中造成热应力。现已发现,在某些热层合条件下(例如150℃),包括用热固化包封剂(如乙烯-醋酸乙烯酯)层合到低CTE柔性基底上的含氟聚合物上的多层阻挡膜的包封系统发展可以导致分层的热应力。

[0004] 柔性光伏电池(如CIGS)具有相对较高的轮廓(如比例如有机电致发光器件高的轮廓)。通常,薄膜CIGS电池的汇流和互连带可能例如高出电池的表面0.15mm。这些高轮廓组件可以充当可能加重由CTE失配所造成的问题的应力收集器。

[0005] 根据本发明的阻挡组件可用于例如将高温层合后可能导致的耐气候性顶层与柔性光伏模块之间的CTE失配的影响最小化。

[0006] 在一个方面,本发明提供一种组件,其包括包封层;第一聚合物膜基底,所述第一聚合物膜基底具有第一表面、与所述第一表面相对的第二表面和第一热膨胀系数,其中所述第一聚合物膜基底的第二表面设置在所述包封剂层上;阻挡膜,所述阻挡膜设置在所述第一聚合物膜的第一表面上;压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,其中所述压敏粘合剂的第一表面设置在与所述第一聚合物膜基底相对的阻挡膜上;以及第二聚合物膜基底,所述第二聚合物膜基底设置在压敏粘合剂层的第二表面上,其中所述第二聚合物膜基底具有第二热膨胀系数,并且其中所述第二热膨胀系数高于所述第一热膨胀系数。所述组件能透射可见光和红外光。在一些实施例中,包封剂层在光伏电池上。

[0007] 在本专利申请中,例如“一个”、“一种”和“所述”之类的术语并不旨在仅指单一实体,而是包括一般类别,其具体实例可用于举例说明。术语“一个”、“一种”和“所述”可以与

术语“至少一种”互换使用。后接列表的短语“至少一种(一个)”和“包括至少一种(一个)”指列表中的任一项以及列表中两项或更多项的任意组合。除非另外指明,否则所有数值范围均包括它们的端点以及端点之间的非整数值。

附图说明

[0008] 结合附图,参考以下对本发明的多个实施例的详细说明,可更全面地理解本发明,其中:

[0009] 图1使用示意性侧视图示出了根据本发明的一些实施例的组件;

[0010] 图2示出了根据本发明的组件的一个实施例的示意性侧视图,其中阻挡膜具有层;

[0011] 图3示出了根据本发明的组件的另一实施例的示意性侧视图,其中所述组件包括光伏模块;和

[0012] 图4示出了根据本发明的组件的一个实施例的示意性侧视图,其中阻挡膜具有层且其中所述组件包括光伏模块;

具体实施方式

[0013] 根据本发明的阻挡组件能透射可见光和红外光。在此所用的术语“可透射可见光和红外光”可以指,沿法向轴测得,对光谱的可见和红外部分的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。在一些实施例中,可见光和红外光可透射的组件对400nm到1400nm范围的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。可见光和红外光可透射的组件为不干扰例如光伏电池对可见光和红外光的吸收的那些。在一些实施例中,可见光和红外光可透射的组件对对于光伏电池有用的光的波长范围的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。可以根据折射率和厚度来选择第一和第二聚合物膜基底、压敏粘合剂层以及阻挡膜,以便提高对可见光和红外光的透射率。

[0014] 根据本发明的阻挡组件通常是柔性的。在此所用的术语“柔性的”指能成型为卷。在一些实施例中,术语“柔性的”指能绕曲率半径至多7.6厘米(cm)(3英寸)、在一些实施例中至多6.4cm(2.5英寸)、5cm(2英寸)、3.8cm(1.5英寸)或2.5cm(1英寸)的卷芯弯曲。在一些实施例中,柔性组件可以绕至少0.635cm(1/4英寸)、1.3cm(1/2英寸)或1.9cm(3/4英寸)的曲率半径弯曲。

[0015] 根据本发明的阻挡组件一般不显示可能由多层结构中的热应力或回缩而引起的分层或卷曲。在本文中,卷曲是使用Ronald P. Swanson在2006AWEB会议录(工业金属化、涂布与层合、应用幅材处理协会会议录2006(Association of Industrial Metallizers, Coaters and Laminators, Applied Web Handling Conference Proceedings 2006))中提出的“幅材卷曲测量(Measurement of Web Curl)”中所述的卷曲规来测量。根据这种方法,可以测量达到分辨率 0.25m^{-1} 曲率的卷曲。在一些实施例中,根据本发明的阻挡组件显示最高至7、6、5、4或 3m^{-1} 的卷曲。根据固体力学,已知横梁的曲率与施加给它的弯曲力矩成比例。已知弯曲应力的大小又与弯曲力矩成比例。根据这些关系,相对而言,样本的卷曲可以用来比较残余应力。阻挡组件通常还对固化在基底上的EVA和其它常用光伏包封剂显示高剥离粘附力。通常,即使在高温度和湿度老化后,也能维持本文所公开的阻挡组件的性质。

[0016] 根据本发明的组件的实施例示出于图1到图4中。图1示出了根据本发明的一些实施例的组件。组件100包括阻挡膜120,阻挡膜120可以描述为具有两个主表面。在图示实施例中的下主表面上,阻挡膜120接触第一聚合物膜基底140。在图示实施例中的上主表面上,阻挡膜120接触压敏粘合剂层110,压敏粘合剂层110将阻挡膜120粘附到第二聚合物膜基底130的主表面。

[0017] 图2示出了根据本发明的一些实施例的另一组件200,其中阻挡膜具有层228、226和224。在图示实施例中,第一和第二聚合物层224和228由与第一和第二聚合物层224和228紧密接触的可见光可透射无机阻挡层226分开。在图示实施例中,第一聚合物层224接触第一聚合物膜基底240,而第二聚合物层228接触压敏粘合剂层210,压敏粘合剂层210将第二聚合物层228粘附到第二聚合物膜基底230的主表面。第二聚合物层228和无机阻挡层226可以称为成对层。虽然图2(和图4)中仅示出一个成对层,但组件200可以在压敏粘合剂层210与第一聚合物层224之间包括额外的成对层(如1、2、3、5、10或更多额外的成对层)。此外,在一些实施例中,额外的无机阻挡层(未示出)或半个成对层可以在第二聚合物层228与压敏粘合剂层210之间。

[0018] 在图3中,组件300类似于图1中所示出的组件100,并且包括被压敏粘合剂层310粘附到阻挡膜320的上表面的第二聚合物膜基底330和接触阻挡膜320的下主表面的第一聚合物膜基底340。在图4中,组件400中的阻挡膜具有层428、426以及424,并且类似于图2中所示出的组件200。在图3和图4中所示出的实施例中,组件300和400包括光伏电池360和460(如CIGS电池)。光伏电池360和460的上表面分别接触将光伏电池360和460接合到阻挡组件100和200上的包封剂350和450。光伏电池360和460的下表面分别接触将光伏电池360和460接合到背衬膜370和470的包封剂350和450。

[0019] 第一聚合物膜基底140、240、340和440;第二聚合物膜基底130、230、330和430;阻挡膜120和320;以及可用于实施本发明的压敏粘合剂110、210、310和410在下文中更详细地加以描述。在本文所公开的组件的一些实施例中,本文所公开的压敏粘合剂设置在阻挡组件上。在这些实施例中,阻挡组件是所述组件的一部分并包括下面所述的聚合物膜基底和阻挡膜。因此,下面的描述针对可能在根据本发明的组件中的聚合物膜基底和阻挡膜、可用于实施本发明的阻挡组件、或二者。

[0020] 第一聚合物膜基底

[0021] 根据本发明的组件包括第一聚合物膜基底140、240、340、440。在聚合物膜(如第一和第二聚合物膜基底)内容中,术语“聚合物的”应理解为包括有机均聚物和共聚物以及可以通过例如共挤出法或通过反应(包括酯交换反应)在可混溶共混物中形成的聚合物或共聚物。术语“聚合物”和“共聚物”包括无规共聚物和嵌段共聚物两者。

[0022] 例如,可以选择第一聚合物膜基底,使它的CTE大约与待包封器件(如柔性光伏器件)的CTE相同(如在约10ppm/K内)或较低。换言之,可以选择第一聚合物基底,以便将第一聚合物基底与待包封器件之间的CTE失配最小化。在一些实施例中,第一聚合物膜基底的CTE为待包封器件的20、15、10或5ppm/K以内。在一些实施例中,可能有利的是选择具有低CTE的第一聚合物膜基底。例如,在一些实施例中,第一聚合物膜基底具有最高至50(在一些实施例中,最高至45、40、35或30)ppm/K的CTE。在一些实施例中,第一聚合物膜基底的CTE在0.1到50、0.1到45、0.1到40、0.1到35或0.1到30ppm/K范围内。当选择第一聚合物膜基底时,

第一聚合物膜基底与第二聚合物膜基底(下文加以描述)的CTE之差在一些实施例中可以为至少40、50、60、70、80、90、100或110ppm/K。第一聚合物膜基底与第二聚合物膜基底的CTE之差在一些实施例中可以为最高至150、140或130ppm/K。例如,第一与第二聚合物膜基底之间的CTE失配的范围可以为例如40到150ppm/K、50到140ppm/K或80到130ppm/K。基底的CTE可以通过热力学分析来确定。并且许多基底的CTE可以在产品数据单或手册中获得。

[0023] 在一些实施例中,第一聚合物膜基底具有的模量(拉伸模量)最高至 5×10^9 Pa。拉伸模量可以通过例如张力测试仪器来测量,例如可以从马萨诸塞州(MA)诺伍德郡(Norwood)英斯特朗公司(Instron)以商品名“INSTRON 5900”购得的测试系统。在一些实施例中,第一聚合物膜基底的拉伸模量为最高至 4.5×10^9 Pa、 4×10^9 Pa、 3.5×10^9 Pa或 3×10^9 Pa。可以选择第一和第二聚合物膜基底,例如,以使得第一聚合物膜基底具有比第二聚合物膜基底高的拉伸模量。此选择可以使尺寸稳定性最大化,例如,当第一和第二聚合物膜基底之间存在至少40ppm/K的CTE失配时。在一些实施例中,第一聚合物膜基底的拉伸模量与第二聚合物膜基底的拉伸模量的比率为至少2:1(在一些实施例中,至少3:1或4:1)。通常,PET的拉伸模量为约 4×10^9 Pa,而ETFE的拉伸模量为约 1×10^9 Pa。

[0024] 第一聚合物膜基底通常为可以在上面沉积(如使用下文所述的方法)阻挡膜的支承体。在一些实施例中,当支承体不受约束时,对第一聚合物膜基底进行热稳定(如使用热定形、在张力下退火或其它技术)以便将至少高达热稳定温度下的回缩最小化。适合用于第一聚合物膜基底的示例性材料包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚醚醚酮(PEEK)、聚芳基醚酮(PAEK)、多芳基化合物(PAR)、聚醚酰亚胺(PEI)、聚芳基砜(PAS)、聚醚砜(PES)、聚酰胺酰亚胺(PAI)和聚酰亚胺,其中的任一者都可任选地经过热稳定。据报告,这些材料具有在<1到约42ppm/K范围内的CTE。适合的第一聚合物膜基底可从多种来源商购获得。聚酰亚胺可以例如自特拉华州(DE)威尔明顿郡(Wilmington)杜邦公司(E.I. DuPont de Nemours & Co.)以商品名“KAPTON”(例如“KAPTON E”或“KAPTON H”)购得;自钟渊化学工业公司(Kanegafugi Chemical Industry Company)以商品名“APICAL AV”购得;自UBE工业有限公司(UBE Industries, Ltd.)以商品名“UPILEX”购得。聚醚砜可以例如自住友公司(Sumitomo)购得。聚醚酰亚胺可以例如自例如通用电器公司(General Electric Company)以商品名“ULTEM”购得。聚酯,例如PET,可以例如自弗吉尼亚州(VA)霍普韦尔郡(Hopewell)杜邦-帝人薄膜公司(DuPont Teijin Films)购得。

[0025] 对于上述第一聚合物膜基底的实施例中的任一个,在上面沉积或者接合本文所公开的阻挡膜的第一聚合物膜基底的主表面可以经过处理以改善对阻挡膜的粘附。可用的表面处理包括在存在适合反应性或非反应性气氛的情况下进行的放电(如等离子体、辉光放电、电晕放电、电介质阻挡放电或大气压放电);化学预处理;或火焰预处理。还可以在第一聚合物膜基底的主表面与阻挡膜之间形成单独的粘附促进层。例如,粘附促进层可以是单独的聚合物层或含金属层,诸如金属层、金属氧化物层、金属氮化物层或金属氧氮化物层。粘附促进层的厚度可以为几纳米(nm)(例如1nm或2nm)到约50nm或更厚。在一些实施例中,第一聚合物膜基底的一侧(即一个主表面)可以经过处理以增强对阻挡膜的粘附力,而另一侧(即主表面)可以经过处理以增强对待要覆盖的器件或覆盖所述器件的封装剂(如EVA)的粘附力。经过表面处理(如用溶剂或其它预处理)的一些可用的第一聚合物膜基底可从例如杜邦-帝人薄膜公司商购获得。对于这些薄膜中的一些而言,两侧都经过表面处理(如用相

同或不同的预处理),而对于其它薄膜,仅一侧经过表面处理。

[0026] 在一些实施例中,第一聚合物膜基底厚度为约0.05mm到约1mm,在一些实施例中,为约0.1mm到约0.5mm或0.1mm到0.25mm。根据应用,也可以使用在这些范围外的厚度。在一些实施例中,第一聚合物膜基底的厚度为至少0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.11、0.12或0.13mm。在第二聚合物膜基底的CTE比第一聚合物膜基底的CTE高40ppm/K以上的实施例中,第一聚合物膜基底与第二聚合物膜基底的厚度比可以经过调节并且将CTE失配的影响最小化。例如,第一聚合物膜基底与第二聚合物膜基底的厚度比可以在5:2到10:2范围内(在一些实施例中,在5:2到8:2或5:2到7:2范围内)。在一些实施例中,第一聚合物膜基底与第二聚合物膜基底的厚度比为至少5:2、6:2、7:2或8:2。如以下实例中所示,相对于第一聚合物膜基底,降低与第一聚合物膜基底相比具有较高CTE和较低刚度的第二聚合物膜基底(如实例中的ETFE层)的厚度则降低组件中的弯曲力矩。相似地,降低第一聚合物膜层(如实例中的PET层)的厚度则增加组件中的应力。

[0027] 第二聚合物膜基底

[0028] 根据本发明的组件包括第二聚合物膜基底130、230、330、430。第二聚合物膜基底通常是柔性的,可透射可见光和红外光,并包含形成有机膜的聚合物。可形成第二聚合物膜基底的有效材料包括聚酯、聚碳酸酯、聚醚、聚酰亚胺、聚烯烃、含氟聚合物以及它们的组合。

[0029] 在使用根据本发明的组件来例如包封太阳能器件的实施例中,通常需要第二聚合物膜基底能耐紫外(UV)光降解并且耐气候。UV光(例如280-400nm范围内)所致的光氧化降解可能导致聚合物膜的变色以及光学和力学性质的劣化。本文中所述的第二聚合物膜基底可以为光伏器件提供例如耐久的、耐气候的表涂层。所述基底通常是耐磨且耐冲击的并可防止例如光伏器件在暴露于户外要素时的降解。

[0030] 可以向所述聚合物膜基底添加多种稳定剂以改善其对UV光的耐受性。这样的稳定剂的实例包括紫外线吸收剂(UVA)(例如红移紫外线吸收剂)、受阻胺光稳定剂(HALS)或抗氧化剂中的至少一种。这些添加剂在下面有进一步的描述。在一些实施例中,短语“耐紫外光降解”意味着第二聚合物膜基底包括至少一种紫外线吸收剂或受阻胺光稳定剂。在一些实施例中,短语“耐紫外光降解”意味着第二聚合物膜基底至少反射或吸收至少300纳米到400纳米的波长范围内的至少30纳米范围上的入射紫外光的至少50%。在这些实施例中的一些中,第二聚合物膜基底不需要包括UVA或HALS。

[0031] 第二聚合物膜基底的耐UV性可以例如使用加速风化研究来评估。加速风化研究通常使用类似于ASTM G-155“在使用实验室光源的加速测试装置中使非金属材料暴露的标准操作(Standard practice for exposing non-metallic materials in accelerated test devices that use laboratory light sources)”中所述那些的技术在膜上进行。所述ASTM技术被视为户外耐久性的合理预报因子,其正确地对材料性能进行分级。一种用于检测物理特性变化的机制是使用ASTM G155中所述的风化循环以及在反射模式下工作的D65光源。在所述测试下,并且当UV保护层被施加到制品时,在开始明显开裂、剥离、分层或浑浊前,在使用CIE $L^*a^*b^*$ 空间获得的 b^* 值增加不超过5、不超过4、不超过3、或不超过2之前,制品应当能经受340nm下至少18,700kJ/m²的暴露。

[0032] 在一些实施例中,本文所公开的第二聚合物膜基底包含含氟聚合物。含氟聚合物

通常耐UV降解,甚至在不存在稳定剂如UVA、HALS和抗氧化剂的情况下也耐UV降解。可用的含氟聚合物包括乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE)、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物(THV)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、它们的共混物及它们与其他含氟聚合物的共混物。

[0033] 如上文所述,含氟聚合物膜的CTE通常与由烃类聚合物制成的膜高度相关。例如,含氟聚合物膜的CTE可以为至少75、80、90、100、110、120或130ppm/K。例如,ETFE的CTE可以在90到140ppm/K范围内。

[0034] 包含含氟聚合物的基底还可包含非氟化材料。例如,可以使用聚偏二氟乙烯与聚甲基丙烯酸甲酯的共混物。可用的柔性的、可见光和红外光可透射的基底还可包括多层膜基底。多层膜基底可以在不同的层中具有不同的含氟聚合物或者可以包含至少一个含氟聚合物层和至少一个非氟化聚合物层。多层膜可以包括若干层(例如至少2或3层)或者可以包含至少100层(例如在总共100到2000层的范围内或更多)。不同的多层膜基底中的不同聚合物可以选择为例如反射300到400nm波长范围内显著部分(例如至少30、40或50%)的UV光,这在例如美国专利第5,540,978号(Schrenk)中有述。这样的共混物和多层膜基底可用于提供与上述氟聚合物相比具有较低CTE的耐UV性基底。

[0035] 可用的包含含氟聚合物的第二聚合物膜基底可以例如以商品名“TEFZEL ETFE”和“TEDLAR”从特拉华州威尔明顿郡杜邦公司、以商品名“DYNEON ETFE”、“DYNEON THV”、“DYNEON FEP”和“DYNEON PVDF”从明尼苏达州(MN)欧克代尔郡(Oakdale)戴尼昂公司(Dyneon LLC)、以商品名“NORTON ETFE”从新泽西州(NJ)韦恩市(Wayne)圣戈班高性能塑料公司(St.Gobain Performance Plastics)、以商品名“CYTOPS”从朝日玻璃公司(Asahi Glass)和以商品名“DENKA DX FILM”从日本东京(Tokyo)电气化学工业株式会社(Denka Kagaku Kogyo KK)商购获得。

[0036] 据报告,除含氟聚合物以外的一些可用的第二聚合物膜基底能不存在UVA、HALS和抗氧化剂的情况下耐UV光降解。例如,据报告,某些间苯二酚间苯二甲酸酯/对苯二酸酯共多芳基化合物,例如美国专利第3,444,129号;第3,460,961号;第3,492,261号;和第3,503,779号中所述的那些,具有耐气候性。包含含衍生自1,3-二羟基苯有机二羧酸酯的结构单元的层的某些耐气候性多层物件报告于国际专利申请公开第W0 2000/061664号中,并且包含间苯二酚芳族酯聚酯链成员的某些聚合物报告于美国专利第6,306,507号中。将包含衍生自至少一种1,3-二羟基苯和至少一种芳族二羧酸的结构单元的嵌段共聚酯碳酸酯形成层并与包含碳酸酯结构单元的另一聚合物一起层化已报告于US 2004/0253428中。包含聚碳酸酯的耐气候膜例如与聚酯相比可具有相对较高的CTE。包含聚碳酸酯的第二聚合物膜基底的CTE可以为例如约70ppm/K。

[0037] 在一些实施例中,可用于实施本发明的第二聚合物膜基底包括多层光学膜。在一些实施例中,第二聚合物膜基底包括具有第一和第二主表面并包括紫外反射性光学层堆叠的紫外反射性多层光学膜,其中所述紫外反射性光学层堆叠包括第一光学层和第二光学层,其中所述第一光学层的至少一部分和所述第二光学层的至少一部分紧密接触并具有不同的折射率,并且其中所述多层光学膜还在所述第一光学层、所述第二光学层或设置在所述紫外反射性多层光学膜的第一或第二主表面中的至少一个上的第三层中的至少一个中包含紫外线吸收剂。在一些实施例中,所述多层光学膜包括至少多个第一和第二光学层,所

述第一和第二光学层共同地反射至少300纳米到400纳米的波长范围内的至少30(在一些实施例中,至少35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至至少100)纳米波长范围上的入射UV光的至少50%(在一些实施例中,至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%、96%、97%或甚至至少98%)。在一些实施例中,第一或第二光学层中至少一个中的一些(在一些实施例中,第一和/或第二层的至少50数目%,在一些实施例中,第一或第二层中的至少一个的全部)包含UV吸收剂。在一些实施例中,所述多层光学膜包括第三光学层,所述第三光学层具有第一和第二总体上相对的第一和第二主表面并吸收至少300纳米到400纳米的波长范围内的至少30(在一些实施例中,至少35、40、45、50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或甚至至少100)纳米波长范围上的入射UV光的至少50%(在一些实施例中,至少55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或甚至至少95%)。在一些实施例中,所述多个第一和第二光学层的主表面邻近(即不大于1mm,在一些实施例中,不大于0.75mm、0.5mm、0.4mm、0.3mm、0.25mm、0.2mm、0.15mm、0.1mm或甚至不大于0.05mm;在一些实施例中,接触)所述第三光学层的第一主表面。可能存在或可能不存在邻近所述第三光学层的第二表面的另一多层光学膜。在任何上述实施例中,所述多层光学膜可包括包含聚萘二甲酸乙二醇酯的第四光学层。在一些实施例中,多个第四光学层共同地吸收至少400纳米到2500纳米的波长范围中至少30、35、40、45、50、75、100、150、200、250、300、350、400、450、500、600、700、800、900、1000、1100、1200、1300、1400、1500、1600、1700、1800、1900、2000或甚至2100)纳米波长范围上的入射光的至少50(在一些实施例中,至少55、60、65、70、75、80、85、90或甚至至少95)%。

[0038] 对于本文所述的多层光学膜,多层光学膜的第一和第二层(在一些实施例中,交替的第一和第二光学层)的折射率差值通常为至少0.04(在一些实施例中,至少0.05、0.06、0.07、0.08、0.09、0.1、0.125、0.15、0.175、0.2、0.225、0.25、0.275或甚至至少0.3)。在一些实施例中,所述第一光学层是双折射的并包含双折射聚合物。反射指定波长范围上的入射UV光的至少50%的本文中所述多层光学膜的层厚度分布(层厚度值)可以调节为近似线性的分布:从调节为对300nm光具有约 $1/4$ 波光学厚度(折射率乘物理厚度)的第一(最薄)光学层向调节为对420nm光具有约 $1/4$ 波厚光学厚度的最厚层递变。在相邻光学层之间的界面处未被反射的光通常穿过相继的层,并且在后续界面处被反射,完全穿过UV反射性光学层堆叠或可被吸收层吸收。

[0039] 特定层对的垂直反射率主要取决于每一层的光学厚度,其中光学厚度定义为层的实际厚度与其折射率的乘积。从光学层堆叠反射的光的强度随其层对的数量和每一层对中的光学层的折射率差而变化。比率 $n_1d_1/(n_1d_1+n_2d_2)$ (常常称为“f-比率”)与给定层对在指定波长下的反射率有关。在f-比率中, n_1 和 n_2 为层对中的第一光学层和第二光学层在指定波长下的相应折射率,而 d_1 和 d_2 为层对中的第一光学层和第二光学层的相应厚度。通过适当选择折射率、光学层厚和f比,可对第一级反射的强度实施某种程度的控制。

[0040] 可使用公式 $\lambda/2=n_1d_1+n_2d_2$ 来调节光学层以反射垂直入射角下的波长 λ 的光。在其它角度处,层对的光学厚度取决于穿过组成光学层的距离(其大于层的厚度)和光学层的三个光轴中至少两个光轴上的折射率。光学层可各自为四分之一波长厚,或者光学薄层可具有不同的光学厚度,前提条件是光学厚度之和为波长的一半(或其倍数)。具有多于两个层对的光学堆叠可包括具有不同光学厚度以在波长范围上提供反射性的光学层。例如,光学堆叠可包括单独进行调节以实现具有特定波长的垂直入射光的最佳反射的层对,或者可包

括反射较大带宽上的光的层对厚的梯度。典型方法为全部或大部分使用四分之一波薄膜堆叠。在这种情况下,控制光谱需要控制薄膜堆叠内的层厚分布。

[0041] 用于提供具有控制光谱的多层光学膜的理想技术包括使用轴杆加热器控制所述共挤出聚合物层的层厚度值,例如在美国专利第6,783,349号(Neavin等)中;通过使用层厚度测量工具,例如原子力显微镜(AFM)、透射型电镜、或扫描电镜,在制备期间适时地反馈层厚度分布;用于产生所需的层厚度分布的光学建模;以及基于所测层分布与所需层分布之间的差值重复轴杆调节。

[0042] 层厚度分布控制的基本方法涉及根据目标层厚度分布和所测量层厚度分布的差异来调整轴杆区功率设置。调节给定反馈区域中的层厚度值所需的轴杆功率的增加首先会以该加热器区域中生成的每一层所得厚度变化(纳米)的热输入(瓦特)来校准。例如,使用针对275个层的24个轴杆区可以实现光谱的精密控制。一旦经过校准,就可以在给定目标分布和所测量分布的情况下计算所需的功率调整。重复该过程直至两个分布达成一致。

[0043] 用于制备反射的光学层(例如第一和第二光学层)的示例性材料包括聚合物和聚合物共混物(例如聚酯、共聚多酯、改性的共聚多酯和聚碳酸酯)。聚酯可例如自内酯的开环加聚反应或者二羧酸(或其衍生物如二酰基卤或二酯)与二醇的缩合反应制得。所述二羧酸或二羧酸衍生物分子可以都相同或者可以有两种或更多种不同类型的分子。上述情况同样适用于二醇单体分子。聚碳酸酯可例如自二醇与碳酸的酯的反应制得。

[0044] 用于形成聚酯的合适的二羧酸分子的实例包括2,6-萘二甲酸及其异构体;对苯二甲酸;间苯二甲酸;邻苯二甲酸;壬二酸;己二酸;癸二酸;降冰片烯二羧酸;双环辛烷二甲酸;1,6-环己烷二甲酸及其异构体;叔丁基间苯二甲酸;偏苯三酸;磺化间苯二甲酸钠;4,4'-联苯二甲酸及其异构体;这些酸的酰基卤和低级烷基酯(例如甲基或乙基酯)也可用作官能化等同物。在本文中,术语“低级烷基”是指C1-C10直链或支链烷基。用于形成聚酯的合适的二醇的实例包括乙二醇;丙二醇;1,4-丁二醇及其异构体;1,6-己二醇;新戊二醇;聚乙二醇二甘醇;三环癸二醇;1,4-环己烷二甲醇及其异构体;降茛二醇;二环辛二醇;三羟甲基丙烷;季戊四醇;1,4-苯二甲醇及其异构体;双酚A;1,8-二羟基联苯及其异构体;以及1,3-双(2-羟基乙氧基)苯。

[0045] 用于反射层的示例性双折射聚合物包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)。其对550nm波长的偏振入射光的折射率将在偏振平面平行于拉伸方向时从约1.57提高至高达约1.69。增加分子定向使PET的双折射增加。分子定向可以通过将材料拉伸至更大的拉伸比而保持其他拉伸条件固定来增加。PET共聚物(CoPET),例如美国专利第6,744,561号(Condo等)和美国专利第6,449,093号(Hebrink等)中所述的那些,由于其相对低温(通常低于250℃)处理能力使其与具有较小热稳定性的第二聚合物的共挤出相容性更大而尤其有效。适合用作双折射聚合物的其他半结晶聚酯包括聚2,6-对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以及它们的共聚物,例如美国专利第6,449,093 B2号(Hebrink等)或美国专利公开第20060084780号(Hebrink等)。其它可用的双折射聚合物包括间规立构聚苯乙烯(sPS);聚萘二甲酸2,6-乙二醇酯(PEN);衍生自萘二甲酸、其他二羧酸,以及二醇的共聚酯(coPEN)(如,通过90当量萘二甲酸二甲酯、10当量对苯二甲酸二甲酯和100当量乙二醇共缩合衍生的特性粘度(IV)为0.48dL/g的聚酯,并且折射率为大约1.63);聚醚酰亚胺;和聚酯/非聚酯组合;聚2,6-萘二甲酸丁二醇酯(PBN);改性的聚烯烃弹性体,如,以ADMER(如,ADMER

SE810) 热塑性弹性体得自Mitsui Chemicals America, Inc. (Rye Brook, NY); 以及热塑性聚氨酯(TPU) (如, 以ELASTOLLAN TPU得自新泽西州弗洛汉姆公园(Florham Park)的巴斯夫公司(BASF Corp.)和以TECOFLEX或STATRITE TPU(如, STATRITE X5091或STATRITE M809)得自俄亥俄州(OH) 威克利夫(Wickliffe)路博润公司(The Lubrizol Corp.)。

[0046] 此外, 多层光学膜的第二聚合物(层)可以例如由玻璃化转变温度与所述第一层的玻璃化转变温度相容并且折射率类似于双折射聚合物的各向同性折射率的各种聚合物制得。适用于光学膜(特别是第二聚合物)的其他聚合物的例子包括由诸如乙烯基萘、苯乙烯、马来酸酐、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯之类的单体制得的烯类聚合物和共聚物。这种聚合物的实例包括聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯, 例如聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、以及全同立构或间同立构聚苯乙烯。其他聚合物包括缩聚物, 例如聚砜、聚酰胺、聚氨酯、聚酰胺酸和聚酰亚胺。另外, 第二聚合物可由聚酯、聚碳酸酯、含氟聚合物和聚二甲基硅氧烷的均聚物和共聚物及其共混物形成。

[0047] 用于光学层, 尤其是用于第二层中的许多示例性聚合物可以商购并且包括聚(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)的均聚物, 例如可以商品名“CP71”和“CP80”从特拉华州威尔明顿郡英力士丙烯酸公司(Ineos Acrylics, Inc.)购得的那些, 和玻璃化转变温度低于PMMA的聚(甲基丙烯酸乙酯)(PEMA)。其它可用的聚合物包括PMMA的共聚物(CoPMMA), 例如由75重量%的甲基丙烯酸甲酯(MMA)单体和25重量%的丙烯酸乙酯(EA)单体制得的CoPMMA(可以商品名“PERSPEX CP63”从英力士丙烯酸公司购得或者可以商品名“ATOGLAS 510”从宾夕法尼亚州(PA) 费城(Philadelphia)阿科玛公司(Arkema)购得); 由MMA共聚单体单元和甲基丙烯酸正丁酯(nBMA)共聚单体单元形成的CoPMMA; 或PMMA与聚(偏二氟乙烯)(PVDF)的共混物。用于光学层特别是用于第二层中的其他合适的聚合物包括聚烯烃共聚物, 例如可从Dow Elastomers, Midland, MI以商品名“ENGAGE8200”购得的乙烯-辛烯共聚物(PE-PO); 可从Atofina Petrochemicals, Inc., Houston, TX以商品名“Z9470”购得的丙烯-乙烯共聚物(PPPE); 和无规立构聚丙烯(aPP)与全同立构聚丙烯(iPP)的共聚物。多层光学膜还可以例如在第二层中包含官能化聚烯烃, 例如马来酸酐接枝线性低密度聚乙烯(LLDPE-g-MA), 例如可从杜邦公司以商品名“BYNEL 4105”购得的那些。

[0048] 第三光学层, 如果存在, 包含聚合物和UV吸收剂并可充当UV保护层。通常, 所述聚合物为热塑性聚合物。合适聚合物的例子包括聚酯(如, 聚对苯二甲酸乙二醇酯)、含氟聚合物、丙烯酸树脂(如, 聚(甲基丙烯酸甲酯))、有机硅聚合物(如, 热塑性有机硅聚合物)、苯乙烯系聚合物、聚烯烃、烯烃共聚物(如, 以“TOPAS COC”得自肯塔基州(KY) 佛罗伦萨市(Florence)托帕斯高级聚合物公司(Topas Advanced Polymers)的乙烯和降冰片烯的共聚物)及它们的组合(如, 聚(甲基丙烯酸甲酯)和聚偏二氟乙烯的共混物)。

[0049] 用于第三层和/或与至少一种双折射聚合物为交替的层的第二层的示例性聚合物组合包括PMMA、CoPMMA、聚二甲基硅氧烷草酰胺基多嵌段共聚物(SPOX)、含氟聚合物(包括例如PVDF之类的均聚物以及例如衍生自四氟乙烯、六氟丙烯和偏二氟乙烯(THV)的那些之类的共聚物)、PVDF/PMMA的共混物、丙烯酸酯共聚物、苯乙烯、苯乙烯共聚物、有机硅共聚物、聚碳酸酯、聚碳酸酯共聚物、聚碳酸酯共混物、聚碳酸酯和苯乙烯马来酸酐的共混物以及环状烯烃共聚物。

[0050] 用于产生多层光学膜的聚合物组合的选择取决于例如所需被反射的带宽。双折射

聚合物和第二聚合物之间的折射率差值越大,引起的光学功率越大,从而允许更大的反射带宽。或者,可采用附加层来提供更大的光学功率。双折射层和第二聚合物层的优选组合可包括(例如)以下这些:PET/THV、PET/SPOX、PEN/THV、PEN/SPOX、PEN/PMMA、PET/CoPMMA、PEN/CoPMMA、CoPEN/PMMA、CoPEN/SPOX、sPS/SPOX、sPS/THV、CoPEN/THV、PET/含氟弹性体、sPS/含氟弹性体以及CoPEN/含氟弹性体。多层光学膜的CTE通常为第一聚合物层、第二聚合物层和任何其它聚合物层的加权平均值。在一些实施例中,当选择多层光学膜作为第二聚合物膜基底时,第一和第二聚合物膜基底之间的CTE失配小于40ppm/K。

[0051] 在一些实施例中,用于制造反射UV光的光学层(如第一和第二光学层)的材料组合包括PMMA和THV以及PET和CoPMMA。用于制备吸收UV光的光学层(例如第三光学层)的示例性材料包括PET、CoPMMA、或PMMA与PVDF的共混物。

[0052] UV吸收层(例如UV保护层)有助于通过吸收可能穿过UV反射性光学层堆叠的UV光(优选任何UV光)而保护可见/IR-反射性光学层堆叠免于随时间推移受到UV光所致的损坏/劣化。通常,所述一个或多个UV吸收层可以包含任何能够长时间耐受UV光的聚合物组合物(即聚合物加上添加剂)。可以向光学层中掺入多种任选的添加剂以使其吸收UV。这样的添加剂的实例包括UV吸收剂(UVA)、HALS或抗氧化剂中的至少一种。典型的UV吸收层的厚度在13微米到380微米(0.5密耳到15密耳)范围内,UVA载量为2-10重量%。

[0053] UVA通常为能够吸收或阻断波长小于400nm的电磁辐射而在大于400nm的波长下保持基本上透明的化合物。这样的化合物可以干涉光诱导降解的物理化学过程。UVA通常以足以吸收至少70%(在一些实施例中,至少80%或高于90%的在180nm到400nm的波长区域中的UV光)的量包含于UV吸收层中。通常,理想的是UVA极易溶于聚合物中、具高吸收性、光耐久性并且在形成保护层的挤出工艺的200℃到300℃温度范围内具热稳定性。如果其能与单体共聚以通过UV固化、 γ 射线固化、电子束固化或热固化过程形成保护涂层,则这样的UVA也是高度适用的。

[0054] 红移UVA(RUVA)通常在长波UV区域中具有增大的光谱覆盖率,使其能够阻挡会造成聚酯泛黄的长波长UV光。最有效的RUVA之一是一种苯并三唑化合物:5-三氟甲基-2-(2-羟基-3- α -枯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑(由Ciba Specialty Chemicals Corporation,Tarryton,NY以商品名“CGL-0139”出售)。其它示例性苯并三唑包括2-(2-羟基-3,5-二- α -异丙苯基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3-叔丁基-5-甲基苯基)-2H-苯并三唑、5-氯-2-(2-羟基-3,5-二-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二-叔戊基苯基)-2H-苯并三唑、2-(2-羟基-3- α -异丙苯基-5-叔辛基苯基)-2H-苯并三唑、2-(3-叔丁基-2-羟基-5-甲基苯基)-5-氯-2H苯并三唑。其他示例性的RUVA包括2-(4,6-二苯基-1-3,5-三嗪-2-基)-5-己氧基-酚。其他示例性的UV吸收剂包括可从Ciba Specialty Chemicals Corporation以商品名“TINUVIN 1577”、“TINUVIN 900”和“TINUVIN 777”购得的那些。另一示例性UV吸收剂可以聚酯母料从Sukano Polymers Corporation,Dunkin SC以商品名“TA07-07 MB”购得。另一示例性UV吸收剂可以聚碳酸酯母料从Sukano Polymers Corporation以商品名“TA28-09 MB”购得。此外,UV吸收剂可以与受阻胺光稳定剂(HALS)和抗氧化剂组合使用。示例性的HALS包括可从Ciba Specialty Chemicals Corporation以商品名“CHIMASSORB 944”和“TINUVIN 123”购得的那些。示例性的抗氧化剂包括同样可从Ciba Specialty Chemicals Corporation以商品名“IRGAFOS 126”、“IRGANOX 1010”和

“ULTRANOX 626”购得的那些。

[0055] 所需的UV保护层厚度通常取决于由Beers定律计算的特定波长下的光密度目标。在一些实施例中,UV保护层的光密度在380nm处大于3.5、3.8、或4;在390nm处大于1.7;在400nm处大于0.5。本领域普通技术人员将认识到,光密度通常应当在长的膜寿命期间保持适度恒定,以便提供预期的保护功能。

[0056] 可以选择UV保护层和任何任选的添加剂来实现所需的保护功能,例如UV保护。本领域普通技术人员将认识到,存在多种手段来实现UV保护层的上述目的。例如,可以将非常易溶于某些聚合物中的添加剂添加到组合物。特别重要的是添加剂在聚合物中的持久性。添加剂不应使聚合物劣化或迁移出聚合物。另外,层厚度可以变化以实现所需保护效果。例如,较厚的UV保护层将能用较低的UV吸收剂浓度实现相同的UV吸收水平,并因较小的UV吸收剂迁移驱动力而提供更高的UV吸收剂性能。

[0057] 关于可用作第二聚合物膜基底(如UV镜)的多层光学膜的附加细节,参见例如国际专利申请公开第W0 2010/078105号(Hebrink等)和第W0 2011/062836号(Hebrink等)。

[0058] 关于上述第二聚合物膜基底的任何实施例,第二聚合物膜基底(如含氟聚合物)的主表面可以经过处理以提高对PSA的粘附。可用的表面处理包括在存在适合反应性或非反应性气氛的情况下进行的放电(如等离子体、辉光放电、电晕放电、电介质阻挡放电或大气压放电);化学预处理(如使用碱溶液和/或液氨);火焰预处理;或电子束处理。还可以在第二聚合物膜基底的主表面与PSA之间形成单独的粘合促进层。在一些实施例中,第二聚合物膜基底可以是已经用PSA涂布并且随后用电子束照射以便在基底与压敏粘合剂之间形成化学键的含氟聚合物;(参见,如美国专利第6,878,400号(Yamanaka等))。可进行表面处理的一些可用的第二聚合物膜基底可以商购,例如以商品名“NORTON ETFE”从圣戈班高性能塑料公司获得。

[0059] 在一些实施例中,第二聚合物膜基底的厚度为约0.01mm到约1mm,在一些实施例中,为约0.05mm到约0.25mm或0.05mm到0.15mm。根据应用,也可以使用在这些范围外的厚度。在第二聚合物膜基底的CTE比第一聚合物膜基底的CTE高40ppm/K以上的实施例中,第二聚合物膜基底的厚度可以最小化以便将较高CTE的作用最小化。例如,第二聚合物膜基底的厚度可以最多至0.2、0.18、0.16、0.14、0.13或0.12mm。

[0060] 虽然可用于实施本发明的第二聚合物膜基底具有优良户外稳定性,但在本文所公开的组件中需要阻挡膜将水蒸汽的渗透减少到允许其用于长期户外应用的程度,例如建筑一体化光伏(BIPV)。

[0061] 阻挡膜

[0062] 可用于实施本发明的阻挡膜120、320可以选自多种构造。术语“阻挡膜”是指针对氧或水中的至少一者提供阻挡的膜。阻挡膜通常选择为使它们具有应用所要求的规定水平的氧和水透过率。在一些实施例中,阻挡膜的水蒸汽透过率(WVTR)在38℃和100%相对湿度下小于约0.005g/m²/天;在一些实施例中,在38℃和100%相对湿度下小于约0.0005g/m²/天;而在一些实施例中,在38℃和100%相对湿度下小于约0.00005g/m²/天。在一些实施例中,柔性阻挡膜的WVTR在50℃和100%相对湿度下小于约0.05、0.005、0.0005或0.00005g/m²/天,或在85℃和100%相对湿度下甚至小于约0.005、0.0005、0.00005g/m²/天。在一些实施例中,阻挡膜的氧气透过率在23℃和90%相对湿度下小于约0.005g/m²/天;在一些实施例中,在23

℃和90%相对湿度下小于约0.0005g/m²/天；而在一些实施例中，在23℃和90%相对湿度下小于约0.00005g/m²/天。

[0063] 示例性的可用阻挡膜包括通过原子层沉积、热蒸发、溅射和化学气相沉积法制备的无机膜。可用的阻挡膜通常是柔性且透明的。

[0064] 在一些实施例中，可用的阻挡膜包括无机/有机多层（如228、226、224以及428、426、424）。例如，在美国专利No.7,018,713(Padiyath等人）中描述的包括无机/有机多层的柔性超阻挡膜。这样的柔性超阻挡膜可以具有设置在聚合物膜基底240上的第一聚合物层224，其上涂布两个或更多个被至少一个第二聚合物层228分开的无机阻挡层226。在一些实施例中，阻挡膜包括一个无机阻挡层226，无机阻挡层226插入在第一聚合物层224与第二聚合物层228之间，第一聚合物层224被设置在聚合物膜基底240上。

[0065] 第一和第二聚合物层224和228可以通过如下做法独立地形成：施加一层单体或低聚物并交联所述层以就地形成聚合物，例如通过可辐射交联的单体的闪蒸和气相沉积接着使用例如电子束装置、UV光源、放电装置或其他合适的器件来交联。将第一聚合物层224施加到例如第一聚合物膜基底240上，并且通常将第二聚合物层施加到无机阻挡层上。可用于形成所述第一和第二聚合物层的材料和方法可以独立地选择为相同或不同。可用于闪蒸和气相沉积、接着就地交联的技术可见于例如美国专利第4,696,719号(Bischoff)、第4,722,515号(Ham)、第4,842,893号(Yializis等)、第4,954,371号(Yializis)、第5,018,048号(Shaw等)、第5,032,461号(Shaw等)、第5,097,800号(Shaw等)、第5,125,138号(Shaw等)、第5,440,446号(Shaw等)、第5,547,908号(Furuzawa等)、第6,045,864号(Lyons等)、第6,231,939号(Shaw等)和第6,214,422号(Yializis)；公开的PCT专利申请第WO 00/26973号(Delta V Technologies公司)中；D.G.Shaw和M.G.Langlois,“A New Vapor Deposition Process for Coating Paper and Polymer Webs”(一种用于涂布纸幅和聚合物幅材的新型气相沉积工艺)，第六次国际真空涂布会议(6th International Vacuum Coating Conference)(1992)中；D.G.Shaw和M.G.Langlois,“一种用于气相沉积丙烯酸酯薄膜的新型高速工艺：更新版(A New High Speed Process for Vapor Depositing Acrylate Thin Films:An Update)”，真空涂布机协会第36届技术年会论文集(Society of Vacuum Coaters 36th Annual Technical Conference Proceedings)(1993)中；D.G.Shaw和M.G.Langlois,“Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film”(气相沉积丙烯酸酯涂层用于改善金属化膜的阻挡性质的用途)，真空涂布机协会第37届技术年会论文集(Society of Vacuum Coaters 37th Annual Technical Conference Proceedings)(1994)中；D.G.Shaw,M.Roehrig,M.G.Langlois和C.Sheehan,“Use of Evaporated Acrylate Coatings to Smooth the Surface of Polyester and Polypropylene Film Substrates”(蒸发丙烯酸酯涂层用于平滑聚酯和聚丙烯膜基底的表面的用途)，国际辐射固化组织(RadTech)(1996)中；J.Affinito,P.Martin,M.Gross,C.Coronado和E.Greenwell,“Vacuum deposited polymer/metal multilayer films for optical application”(用于光学应用的真空沉积聚合物/金属多层膜)，固体薄膜(Thin Solid Films)270,43-48(1995)中；以及J.D.Affinito,M.E.Gross,C.A.Coronado,G.L.Graff,E.N.Greenwell和P.M.Martin,“Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers”(聚合物-氧化物透明阻挡层)，真空涂布机协会第39届技术年会论文集(Society

of Vacuum Coaters 39th Annual Technical Conference Proceedings) (1996) 中。在一些实施例中,聚合物层和无机阻挡层在单程真空涂布操作中顺序沉积而不中断涂布过程。

[0066] 第一聚合物层224的涂布效率可以通过例如冷却聚合物膜基底240来改善。也可以使用类似技术来改善第二聚合物层228的涂布效率。也可以用常规涂布方法如辊涂(例如凹版辊涂)或喷涂(例如静电喷涂)来施加可用于形成所述第一和/或第二聚合物层的单体或低聚物。所述第一和/或第二聚合物层还可通过施加在溶剂中含低聚物或聚合物的层并然后使用常规技术(例如热或真空中的至少一种)去除溶剂来形成。也可以采用等离子聚合。

[0067] 可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体可用于形成所述第一和第二聚合物层。在一些实施例中,使用可挥发的丙烯酸酯。可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的分子量可在约150到约600克/摩尔范围内,或在一些实施例中,在约200到约400克/摩尔范围内。在一些实施例中,可挥发的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体的分子量与每个分子中(甲基)丙烯酸酯官能团的数量的比率值在约150到约600g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团范围内,在一些实施例中,在约200到约400g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团范围内。可以使用更高分子量范围或比率的氟化的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,例如约400到约3000分子量或约400到约3000g/摩尔/(甲基)丙烯酸酯基团。示例性可用的挥发性丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯包括己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸乙氧基乙酯、丙烯酸苯氧基乙酯、(单)丙烯酸氰基乙酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、丙烯酸十八烷基酯、丙烯酸异癸酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸 β -羧基乙酯、丙烯酸四氢糠基酯、二腈丙烯酸酯、丙烯酸五氟苯基酯、丙烯酸硝基苯基酯、丙烯酸2-苯氧基乙酯、甲基丙烯酸2-苯氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2,2,2-三氟甲酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、丙氧基化新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、双酚A环氧二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、丙烯酸苯硫基乙酯、丙烯酸萘氧基乙酯、环状二丙烯酸酯(例如,得自氰特工业公司(Cytec Industries Inc.)的EB-130和可以作为SR833S购自沙多玛公司(Sartomer Co.)的三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯)、得自氰特工业公司的环氧丙烯酸酯RDX80095、上述甲基丙烯酸酯的丙烯酸酯、上述丙烯酸酯的甲基丙烯酸酯及其混合物。

[0068] 可用于形成第一和第二聚合物层的单体可从多种商业源得到并且包括:氨基甲酸酯丙烯酸酯(例如可以商品名“CN-968”和“CN-983”从宾夕法尼亚州埃克东(Exton)的沙多玛公司购得);丙烯酸异冰片酯(例如可以商品名“SR-506”从沙多玛公司购得);五丙烯酸二季戊四醇酯(例如可以商品名“SR-399”从沙多玛公司购得);与苯乙烯共混的环氧丙烯酸酯(例如可以商品名“CN-120S80”从沙多玛公司购得);二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯(例如可从沙多玛公司以商品名“SR-355”购得);二乙二醇二丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-230”从沙多玛公司购得);1,3-丁二醇二丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-212”从沙多玛公司购得);五丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-9041”从沙多玛公司购得);季戊四醇四丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-295”从沙多玛公司购得);季戊四醇三丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-444”从沙多玛公司购得);乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-454”从沙多玛公司购得);乙氧基化(3)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-454HP”从沙

多玛公司购得); 烷氧基化三官能丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-9008”从沙多玛公司购得); 二丙二醇二丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-508”从沙多玛公司购得); 新戊二醇二丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-247”从沙多玛公司购得); 乙氧基化(4) 双酚A二甲基丙烯酸酯(例如可以商品名“CD-450”从沙多玛公司购得); 环己烷二甲醇二丙烯酸酯(例如可以商品名“CD-406”从沙多玛公司购得); 甲基丙烯酸异冰片酯(例如可以商品名“SR-423”从沙多玛公司购得); 环状二丙烯酸酯(例如可以商品名“IRR-214”从佐治亚州(GA) 斯麦纳(Smyrna) 的UCB化学品公司(UCB Chemical) 购得) 和三(2-羟乙基) 异氰脲酸酯三丙烯酸酯(例如可以商品名“SR-368”从沙多玛公司购得)。

[0069] 可用于形成所述第一和/或第二聚合物层的其他单体包括乙烯基醚、乙烯基萘、丙烯腈以及它们的混合物。

[0070] 第一聚合物层224的所需化学组成和厚度部分地取决于聚合物膜基底240的性质和表面形貌。第一和/或第二聚合物层的厚度通常应足以提供光滑的无缺陷表面, 无机阻挡层226可随后施加于其上。例如, 第一聚合物层的厚度可以为几nm(例如2nm或3nm) 到约5微米或更厚。第二聚合物层的厚度也可在此范围内, 在一些实施例中, 可以比第一聚合物层薄。

[0071] 无机阻挡层226可以由多种材料形成。可用的材料包括金属、金属氧化物、金属氮化物、金属碳化物、金属氧氮化物、金属氧硼化物以及它们的组合。示例性的金属氧化物包括: 硅氧化物如二氧化硅、铝氧化物如氧化铝、钛氧化物如二氧化钛、铟氧化物、锡氧化物、氧化铟锡(ITO)、氧化钽、氧化锆、氧化铌以及它们的组合。其他示例性的材料包括碳化硼、碳化钨、碳化硅、氮化铝、氮化硅、氮化硼、氧氮化铝、氧氮化硅、氧氮化硼、氧硼化锆、氧硼化钛以及它们的组合。在一些实施例中, 无机阻挡层包含ITO、氧化硅或氧化铝中的至少一种。在一些实施例中, 适当选择各种元素组分的相对比例, 可以使得ITO是导电的。可以例如使用在膜金属化工艺中所采用的技术来形成无机阻挡层, 所述技术有例如溅射(例如阴极或平面磁控管溅射、双AC平面磁控管溅射或双AC可旋转磁控管溅射)、蒸发(例如电阻或电子束蒸发以及电阻或电子束蒸发的能量增强类似物, 包括离子束和等离子体辅助沉积)、化学气相沉积、等离子体增强化学气相沉积和电镀。在一些实施例中, 使用溅射例如反应性溅射来形成无机阻挡层。当无机层是通过与例如常规气相沉积工艺这样的较低能量技术相比而言的高能量沉积技术例如溅射形成的时, 观察到增强的阻挡性能。不受理论的约束, 据信增强的特性是由于到达基底的冷凝物质具有较大动能, 这导致由于压实而造成更低的孔隙比率。

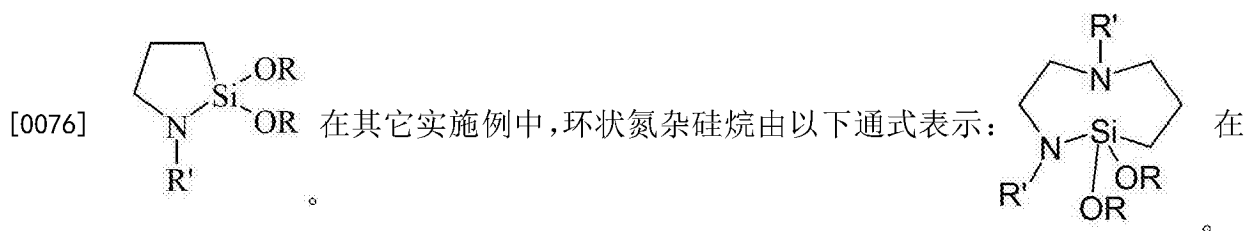
[0072] 每个无机阻挡层所需的化学组成和厚度部分地取决于下层的性质和表面形貌以及阻挡膜所需的光学性质。无机阻挡层通常足够厚以便是连续的, 并且足够薄以确保本文所公开的阻挡膜和组件具有所需的可见光透射和柔性程度。每一无机阻挡层的物理厚度(与光学厚度成对比) 可以例如为约3nm到约150nm(在一些实施例中, 为约4nm到约75nm)。沿法向轴测得无机阻挡层在光谱的可见部分上的平均透射率通常为至少约75%(在一些实施例中, 至少约80、85、90、92、95、97或98%)。在一些实施例中, 无机阻挡层对400nm到1400nm范围上的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。可用的无机阻挡层通常为不干扰例如光伏电池对可见或红外光的吸收的那些。

[0073] 如果需要, 可以存在另外的无机阻挡层和聚合物层。在其中存在不止一个无机阻

挡层的实施例中,无机阻挡层不必相同或者具有相同的厚度。当存在不止一个无机阻挡层时,无机阻挡层可以分别称为“第一无机阻挡层”和“第二无机阻挡层”。另外的无机阻挡层之间可以存在另外的“聚合物层”。例如,阻挡膜可以具有若干交替的无机阻挡层和聚合物层。无机阻挡层与聚合物层组合的每一单元被称为成对层,且阻挡膜可以包括任何数量的成对层。也可在成对层之间包括各种类型的光学层。

[0074] 可以在任何聚合物层或无机阻挡层之间施加表面处理或粘结层以例如改善光滑性或粘附性。可用的表面处理包括在存在适合反应性或非反应性气氛的情况下进行的放电(如等离子体、辉光放电、电晕放电、电介质阻挡放电或大气压放电);化学预处理;或火焰预处理。示例性可用粘结层包括单独的聚合物层或含金属的层,例如金属,金属氧化物,金属氮化物或金属氧氮化物层。粘结层的厚度可以为几纳米(nm)(如1nm或2nm)到约50nm或更厚。

[0075] 在一些实施例中,阻挡膜中的聚合物层之一(如顶层)可以由共沉积硅烷(如氨基硅烷或环状氮杂硅烷)和辐射固化性单体(如上文所列出的任何丙烯酸酯)来形成。共沉积包括共蒸发和蒸发硅烷与单体的混合物。环状氮杂硅烷为环化合物,其中至少一个环成员为氮且至少一个环成员为硅,且其中所述环包含至少一个氮-硅键。在一些实施例中,环状氮杂硅烷由以下通式表示:



这些实施例中的任一个中,每一R独立地为具有最多至12、6、4、3或2个碳原子的烷基,且R'为氢、烷基或烯基,其中烷基和烯基各自具有最多至12、6、4、3或2个碳原子并且可任选地被氨基取代。示例性环状氮杂硅烷包括2,2-二甲氧基-N-丁基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2-甲基-2-甲氧基-N-(2-氨基乙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-N-(2-氨基乙基)-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲基-N-烯丙基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-N-甲基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二乙氧基-1-氮杂-2-硅杂环戊烷、2,2-二甲氧基-1,6-二氮杂-2-硅杂环辛烷以及N-甲基-1-氮杂-2,2,4-三甲基硅杂环戊烷。当在存在羟基(如硅烷醇)的情况下提供环状氮杂硅烷时,其从氧化物表面到共缩合预聚物快速反应形成Si-O-Si(硅氧烷)键,同时氮部分变成可在聚合期间与预聚物化合物键合的分子另一端上的反应性胺。具有以下通式的氨基硅烷: $Z_2N-L-SiY_xY'_{3-x}$,其中每一Z独立地为氢或具有最多至12个碳原子的烷基,L为具有最多至12个碳原子的亚烷基,Y为可水解基团(如具有最多至12个碳原子的烷氧基或卤素),并且Y'为不可水解的基团(如具有最多至12个碳原子的烷基),具有能够与金属氧化物表面形成硅氧烷键的硅烷基团和能够与可聚合化合物(如丙烯酸酯)反应的氨基。示例性氨基硅烷包括(如3-氨基丙基三甲氧基硅烷;3-氨基丙基三乙氧基硅烷;3-(2-氨基乙基)氨基丙基三甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷双-(γ-三乙氧基甲硅烷基丙基)胺;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三丁氧基硅烷;6-(氨基己基氨基丙基)三甲氧基硅烷;4-氨基丁基三甲氧基硅烷;4-氨基丁基三乙氧基硅烷;3-氨基丙基三(甲氧基乙氧基乙氧基)硅烷;3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;3-(N-甲基氨基)丙基三

甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基甲基二乙氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷;N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三乙氧基硅烷;3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷;3-氨基丙基甲基二甲氧基硅烷;3-氨基丙基二甲基甲氧基硅烷;以及3-氨基丙基二甲基乙氧基硅烷)。因此,在一些实施例中,阻挡膜包括与一个或多个有机层共用化学键(如硅氧烷键)的有机层。例如,衍生自金属氧化物的羟基可与氨基硅烷或环状氮杂硅烷上的硅烷基反应。例如,可以控制多工艺真空室中所存在的水蒸汽的量来促进形成表面浓度足够高的所述羟基,以便增加键合点。例如通过残余气体监测和使用水蒸汽源可控制真空室中的水蒸汽的量以确保充分产生羟基(如Si-OH)。

[0077] 通过添加硅烷,大大改善涂层的剥离强度,并且在暴露于高热和湿度条件后保留剥离强度粘附力。另外,添加硅烷消除了对粘结层的需要,由此大大简化了涂布工艺和阻挡涂层堆叠构造。所得阻挡涂层保留高阻挡性质和光学透射性能。关于包含环状氮杂硅烷的阻挡膜的附加细节,参见例如2010年7月2日申请的共同待审的美国申请案第12/829525号。

[0078] 在一些实施例中,可用的阻挡膜包括等离子体沉积聚合物层(例如类金刚石层),例如美国专利申请公开第2007-0020451号(Padiyath等)中所公开的那些。例如,阻挡膜可通过在聚合物膜基底上顶涂第一聚合物层并在所述第一聚合物层上顶涂等离子体沉积聚合物层制备。所述第一聚合物层可以如任何上面的第一聚合物层实施例中所述的一样。所述等离子体沉积聚合物层可以是例如类金刚石碳层或类金刚石玻璃。描述一个层相对于阻挡膜的基底或其他元件的位置的术语“顶涂”是指该层在基底或其他元件的顶上,但不一定与基底或其他元件邻接。术语“类金刚石玻璃”(DLG)是指包含碳和硅的大体或完全无定形的玻璃,并且可任选地包含选自氢、氮、氧、氟、硫、钛和铜的一种或多种额外组分。在某些实施例中也可存在其他元素。无定形类金刚石玻璃膜可包含原子的团簇以赋予其短程有序但基本没有导致微观或宏观结晶度的介质和长程有序,所述微观或宏观结晶度可能不利地散射波长为180nm到800nm的辐射。术语“类金刚石碳”(DLC)是指无定形膜或涂层,其包含约50至90原子%的碳和约10至50原子%的氢,克原子密度在约0.20至约0.28克原子每立方厘米,并且由约50%至约90%四面体键构成。

[0079] 在一些实施例中,阻挡膜可以具有自顶涂在聚合物膜基底上的交替的DLG或DLC层和聚合物层(例如如上所述第一和第二聚合物层)所制得的多个层。包括聚合物层和DLG或DLC层的组合的每一单元被称为成对层,所述组件可以包括任何数量的成对层。也可在成对层之间包括各种类型的光学层。在阻挡膜中加入更多的层可以提高其对氧气、水分或其他污染物的不透过性并还可以有助于遮盖或封闭层内的缺陷。

[0080] 在一些实施例中,在无氢的基础上,类金刚石玻璃包含至少30%的碳、大量的硅(通常至少25%)和不超过45%的氧。相当高量的硅与显著量的氧和大量的碳的独特组合使得这些膜高度透明并且是柔性的。类金刚石玻璃薄膜可具有多种透光特性。根据组成,薄膜在各种频率可具有增强的透光特性。但在一些实施例中,薄膜(当厚约一微米时)对约250nm到约800nm(例如400nm到约800nm)的基本所有波长下的辐射透射至少70%。对于一微米厚的膜来说,在400nm到800nm之间的可见波长范围内,70%的透射率对应于小于0.02的消光系数(k)。

[0081] 在产生类金刚石玻璃膜时,可以掺入多种附加组分来改变和增强类金刚石玻璃膜赋予基底的性质(例如阻挡和表面性质)。附加组分可包括氢、氮、氟、硫、钛或铜中的一种或

多种。其他附加组分也可具有有益效果。氢的添加促进了四面体键的形成。氟的添加可以增强类金刚石玻璃膜的阻挡和表面性质,包括在不相容的基质中分散的能力。氟的来源包括诸如四氟化碳(CF₄)、六氟化硫(SF₆)、C₂F₆、C₃F₈以及C₄F₁₀的化合物。氮的添加可用来增强抗氧化性并增加电导率。氮的来源包括氮气(N₂)、氨(NH₃)和肼(N₂H₆)。硫的添加可提高粘附性。钛的添加往往会增强粘附和扩散以及阻挡性能。

[0082] 可以在DLC膜中使用多种添加剂。除出于上面对类金刚石玻璃所述的原因而加入的氮或氟外,还可以加入氧和硅。将硅和氧添加至DLC涂层往往改善涂层的光学透明度和热稳定性。氧的来源包括氧气(O₂)、水蒸气、乙醇和过氧化氢。硅的来源优选包括硅烷诸如SiH₄、Si₂H₆和六甲基二甲硅醚。

[0083] 上述DLG或DLC膜的添加剂可以掺入到类金刚石基质中或者附连到表面原子层。如果所述添加剂被掺入到类金刚石基质中,其可能引起密度和/或结构上的扰动,但所得材料基本上是具有类金刚石碳特征(例如化学惰性、硬度和阻挡性能)的密堆积网络。如果添加剂浓度太大(例如相对于碳浓度而言高于50原子%),则密度可能受影响且类金刚石碳网络的有益性质将失去。如果添加剂附接至表面原子层,它们会只改变表面结构和特性。类金刚石碳网络的整体特性得以保持。

[0084] 等离子体沉积聚合物如类金刚石玻璃和类金刚石碳可以自等离子体通过在低温气相中使用前体单体合成。前体分子被存在于等离子体的高能电子分解以形成自由基物质。这些自由基物质在基底表面反应并使得聚合物薄膜生长。由于在所述气相和所述基底中反应过程的非特异性,故所得聚合物膜在性质上通常是高度交联并无定形的。关于等离子体沉积聚合物有关的附加信息,参见例如H.Yasuda,“等离子聚合作用(Plasma Polymerization),”学术出版公司(Academic Press Inc.),纽约(New York)(1985);R.d'Agostino(编),“Plasma Deposition,Treatment & Etching of Polymers”(聚合物的等离子体沉积、处理和蚀刻),美国学术出版社,纽约(1990));以及H.Biederman和Y.Osada,“Plasma Polymerization Processes”(等离子聚合工艺),爱斯维尔(Elsevier),纽约(1992)。

[0085] 通常,由于存在烃和含碳官能团例如CH₃、CH₂、CH、Si-C、Si-CH₃、Al-C、Si-O-CH₃等,故本文中所述的等离子体沉积聚合物层具有有机性质。所述等离子体沉积聚合物层在其无机组分上是基本亚化学计量的并是大体富碳的。例如在含硅的膜中,氧硅比率通常低于1.8(二氧化硅具有2.0的比率),更通常低于1.5(对于DLG),并且碳含量至少为约10%。在一些实施例中,碳含量至少为约20%或25%。

[0086] 如例如美国专利申请公开第2008-0196664号(David等)中所述利用硅油和任选的用以形成等离子体的硅烷源通过离子增强等离子体化学气相沉积(PECVD)形成的无定形类金刚石膜也可用在阻挡膜中。术语“有机硅”、“硅油”或“硅氧烷”可互换地使用,指具有结构单元R₂SiO的低聚和更高分子量的分子,其中R独立地选自氢、(C₁-C₈)烷基、(C₅-C₁₈)芳基、(C₆-C₂₆)芳烷基或(C₆-C₂₆)烷芳基。这些可以称为聚有机硅氧烷,包含交替的硅和氧原子(-O-Si-O-Si-O-)的链,并具有经常和R基团接合的自由价硅原子,但也可接合(交联)到第二个链的氧原子和硅原子,从而形成扩展网络(高MW)。在一些实施例中,以使所得等离子体形成的涂层是柔性的并具有高的光透射率的量引入硅氧烷源例如蒸发的硅油。任何其他可用的过程气体,例如氧气、氮气和/或氨气,可以与硅氧烷和任选的硅烷一起使用以帮助维持

等离子体并改性无定形类金刚石膜层的性质。

[0087] 在一些实施例中,可以使用两种或更多种不同的等离子体沉积聚合物的组合。例如,通过改变或以脉冲方式进给形成等离子体以沉积聚合物层的过程气体来形成不同的等离子体沉积聚合物层。又如,可以形成第一无定形类金刚石膜的第一层,然后可在所述第一层上形成第二无定形类金刚石膜的第二层,其中所述第一层与所述第二层具有不同的组成。在一些实施例中,第一无定形类金刚石膜层由硅油等离子体形成,并且然后第二无定形类金刚石膜层由硅油和硅烷等离子体形成。在其他实施例中,形成交替组成的两个或更多个无定形类金刚石膜层以生成无定形类金刚石膜。

[0088] 等离子体沉积聚合物例如类金刚石玻璃和类金刚石碳可以具有任何有用的厚度。在一些实施例中,等离子体沉积聚合物的厚度可以为至少500埃或者至少1,000埃。在一些实施例中,等离子体沉积聚合物的厚度可以在1,000到50,000埃、1,000到25,000埃、或1,000到10,000埃范围内。

[0089] 制备可用的阻挡膜120例如富碳膜、含硅膜、或它们的组合的其他等离子体沉积方法在例如美国专利第6,348,237号(Kohler等)中公开。富碳膜可以含至少50原子%的碳,通常约70-95原子%的碳,0.1-20原子%的氮,0.1-15原子%的氧及0.1-40原子%的氢。取决于其物理和化学性质,这样的富碳膜可以分为“无定形”、“氢化无定形”、“石墨”、“i-碳”或“类金刚石”。含硅膜经常是聚合物型的并含任意组成的硅、碳、氢、氧和氮。

[0090] 富碳膜和含硅膜可以通过等离子体与蒸发的有机材料的相互作用形成,所述有机材料在环境温度和压力下通常为液体。所述蒸发的有机材料通常能在低于约1托(130Pa)的真空中凝聚。如上面针对等离子体聚合物沉积所述,蒸气被导向真空中(例如常规真空室中)带负电的电极处的聚合物膜基底。在膜的形成过程中,使等离子体(例如如美国专利第5,464,667号(Kohler等)中所述的氩等离子体或富碳等离子体)与至少一种蒸发的有机材料相互作用。等离子体是能够活化蒸发的有机材料的等离子体。等离子体和蒸发的有机材料可以在基底的表面上相互作用或者在与基底的表面接触之前相互作用。无论哪种方式,蒸发的有机材料和等离子体的相互作用提供了有机材料的反应性形式(例如,甲基从有机硅中失去),以使得材料在形成膜时由于例如聚合和/或交联而能够致密化。重要的是,所述膜的制备不需要溶剂。

[0091] 所形成的膜可以是均匀的多组分膜(例如,自多种起始原料产生的一层涂层)、均匀的单组分膜、和/或多层膜(例如,富碳材料与有机硅材料的交替层)。例如,使用来自第一源的一个流中的富碳等离子体和来自第二源的另一流中的蒸发的高分子量有机液体(例如二甲基硅氧烷油),一次通过沉积程序可能形成膜的多层构造(例如富碳材料的层、至少部分聚合的二甲基硅氧烷的层以及碳/二甲基硅氧烷复合材料的中间或界面层)。系统构造的改变使得均匀的多组分膜或分层膜受控地形成,根据需要,所述膜在性质和组成上渐变或突变。一种材料的均匀涂层也可由诸如氩气和蒸发的高分子量有机液体(诸如二甲基硅氧烷油)载气等离子体形成。

[0092] 其他可用的阻挡膜120包括具有梯度组成阻挡涂层的膜,例如美国专利第7,015,640号(Schaepkens等)中所描述的那些。具有梯度组成阻挡涂层的膜可以通过在聚合物膜基底130上沉积反应物质的反应或重组产物而制得。改变反应物质的相对供给率或改变反应物质的种类从而得到在整个厚度具有梯度组成的涂层。适合的涂层组合物为有机、无机

或陶瓷材料。这些材料通常是起反应等离子体物质的反应或重组产物并且被沉积在基底表面上。有机涂层材料通常包括碳、氢、氧和可任选的其他微量元素,诸如硫、氮、硅等,这取决于反应物的类型。产生涂层中有机组合物的合适的反应物为具有高达15个碳原子的直链或支链烷烃、烯烃、炔烃、醇、醛、醚、环氧烷、芳烃等。无机和陶瓷涂层材料通常包括氧化物;氮化物;碳化物;硼化物;或者IIA、IIIA、IVA、VA、VIA、VIIA、IB和IIB族元素的组合;IIIB、IVB和VB族的金属;以及稀土金属。例如,可以通过由硅烷(SiH_4)和诸如甲烷或二甲苯有机材料产生的等离子体重组将碳化硅沉积在基底上。可以通过由硅烷、甲烷、以及氧或硅烷和环氧丙烷产生的等离子体沉积碳氧化硅。也可以通过由诸如四乙氧基硅烷(TEOS)、六甲基二硅氧烷(HMDSO)、六甲基二硅氮烷(HMDSN)或八甲基环四硅氧烷(D4)的有机硅前体产生的等离子体沉积碳氧化硅。可以通过由硅烷和氨产生的等离子体沉积氮化硅。可以通过由酒石酸铝和氨的混合物产生的等离子体沉积氧碳氮化铝。可以选择反应物的其他组合以获得所需的涂层组合物。具体反应物的选择属于本领域技术人员的技能。可以通过在反应产物沉积期间改变进给反应器室的反应物组成以形成涂层或通过例如在幅材工艺中使用重叠沉积区域,从而获得涂层的梯度组成。可以通过许多种沉积技术中的一种或者它们的组合来形成涂层,诸如等离子体增强化学气相沉积(PECVD)、射频等离子体增强化学气相沉积(RFPECVD)、膨胀热-等离子体化学气相沉积(ETPCVD)、包括反应性溅射的溅射、电子回旋共振-等离子体增强化学气相沉积(ECRPECVD)、电感耦合等离子体增强化学气相沉积(ICPECVD)。涂层厚度通常在约10nm到约10000nm范围内,在一些实施例中,为约10nm到约1000nm,在一些实施例中,为约10nm到约200nm。

[0093] 沿法向轴测得,阻挡膜对光谱的可见部分上的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中,至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。在一些实施例中,阻挡膜对400nm到1400nm范围上的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。

[0094] 其他合适的阻挡膜包括层合在聚合物膜上的薄且柔性的玻璃和沉积在聚合物膜上的玻璃。

[0095] 压敏粘合剂

[0096] 本领域中的一般技术人员熟知PSA具有包括多种性质,包括以下性质:(1)强力且持久的粘着性;(2)可在不超过指压的条件下粘附;(3)足以保持在粘附体上的能力;以及(4)足够的内聚强度,以能够干净地从粘附体上去除。已发现在功能上跟PSA一样优秀的材料为被设计和配制成表现出必备的粘弹性的聚合物,该聚合物能够获得所需的粘性、剥离粘合力以及剪切保持力的平衡。

[0097] 可用于鉴别压敏粘合剂的一种方法为达尔奎斯特准则(Dahlquist criterion)。此准则将压敏粘合剂定义为具有大于 $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{达因}$ 的1秒蠕变柔量的粘合剂,如“Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”(压敏粘合剂技术手册),Donatas Satas(编),第2版,第172页, Van Nostrand Reinhold, 纽约, 纽约州, 1989中所述。作为另一选择,由于模量大致为蠕变柔量的倒数,所以压敏粘合剂可定义为储能模量小于约 $1 \times 10^6 \text{达因}/\text{厘米}^2$ 的粘合剂。

[0098] 可用于实施本发明的PSA通常不流动并具有足够的阻挡性以提供氧气和水分缓慢或极小地浸润通过粘合剂粘结线。此外,本文所公开的PSA通常可透射可见光和红外光,以致其不干扰例如光伏电池对可见光的吸收。沿法向轴测得,PSA对光谱的可见部分上的平均

透射率至少为约75%(在一些实施例中,至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。在一些实施例中,PSA对400nm到1400nm范围上的平均透射率至少为约75%(在一些实施例中至少为约80、85、90、92、95、97或98%)。示例性的PSA包括丙烯酸酯、有机硅、聚异丁烯、脲以及它们的组合。一些可用的市售PSA包括:UV可固化PSA,例如可以商品名“ARclear90453”和“ARclear90537”从宾夕法尼亚州格伦罗克市(Glen Rock)的粘合剂研究公司(Adhesive Research, Inc.)购得的那些,和丙烯酸系光学透明PSA,例如可以商品名“OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE8171”、“OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE 8172”和“OPTICALLY CLEAR LAMINATING ADHESIVE8172P”从明尼苏达州圣保罗(St. Paul)的3M公司(3M Company)购得。

[0099] 在一些实施例中,可用于实施本发明的PSA的模量(拉伸模量)最高至为50,000psi (3.4×10^8 Pa)。拉伸模量可以通过例如张力测试仪器来测量,例如可以商品名“INSTRON 5900”从马萨诸塞州(MA)诺伍德郡(Norwood)英斯特朗公司(Instron)购得的测试系统。在一些实施例中,PSA的拉伸模量最高至40,000、30,000、20,000或10,000psi (2.8×10^8 Pa、 2.1×10^8 Pa、 1.4×10^8 Pa或 6.9×10^8 Pa)。

[0100] 在一些实施例中,可用于实施本发明的PSA为丙烯酸系PSA。如本文所用,术语“丙烯酸”或“丙烯酸酯”包括具有至少一个丙烯酸或甲基丙烯酸基团的化合物。可用丙烯酸系PSA可以通过例如合并至少两种不同的单体(第一和第二单体)来制造。示例性合适的第一单体包括丙烯酸2-甲基丁酯、丙烯酸2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸正癸酯、丙烯酸4-甲基-2-戊酯、丙烯酸异戊酯、丙烯酸仲丁酯以及丙烯酸异壬酯。示例性合适的第二单体包括(甲基)丙烯酸(如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、马来酸和富马酸)、(甲基)丙烯酰胺(如丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-乙基丙烯酰胺、N-羟乙基丙烯酰胺、N-辛基丙烯酰胺、N-叔丁基丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺和N-乙基-N-二羟乙基丙烯酰胺)、(甲基)丙烯酸酯(如2-羟乙基丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、丙烯酸环己酯、丙烯酸叔丁酯或丙烯酸异冰片酯)、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、 α -烯烃、乙烯醚、烯丙醚、苯乙烯单体或马来酸酐。

[0101] 丙烯酸系PSA还可以通过在配方中包括交联剂来制造。示例性交联剂包括可共聚多官能烯键式不饱和单体(如1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯以及1,2-乙二醇二丙烯酸酯);烯键式不饱和化合物,所述化合物在激发状态下能够夺氢(如丙烯酸酯化二苯甲酮,例如美国专利第4,737,559号(Kellen等)中所述之类;可以从宾夕法尼亚州埃克东市沙多玛公司购得的对丙烯酰氧基二苯甲酮;美国专利第5,073,611号(Rehmer等)中所述的单体,包括对-N-(甲基丙烯酰基-4-氧杂五亚甲基)-氨甲酰氧基二苯甲酮、N-(苯甲酰基-对-亚苯基)-N'-(甲基丙烯酰氧基亚甲基)-碳二亚胺以及对丙烯酰氧基二苯甲酮;基本上不含烯属不饱和基团并且能够与例如上述第二单体中的羧酸基团反应的非离子交联剂(如1,4-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)苯;4,4-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)二苯甲烷;1,8-双(亚乙基亚氨基羰基氨基)辛烷;1,4-甲苯二异氰酸酯;1,6-六亚甲基二异氰酸酯、N,N'-双-1,2-亚丙基间苯二甲酰胺、二环氧化物、二酸酐、双(酰胺)和双(酰亚胺));以及基本上不含烯属不饱和基团、不能与第一和第二单体共聚并且在激发状态下能够夺氢的非离子交联剂(如2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)苯基)-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4-二甲氧基)苯基)-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(3,4,5-三甲氧基)苯

基)-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(2,4-二甲氧基)苯基)-s-三嗪;2,4-双(三氯甲基)-6-(3-甲氧基)苯基)-s-三嗪,如美国专利第4,330,590号(Vesley)中所述;2,4-双(三氯甲基)-6-萘基-s-三嗪和2,4-双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基)萘基-s-三嗪,如美国专利第4,329,384号(Vesley)中所述)。

[0102] 通常,第一单体的用量基于100份共聚物的总重量计为80-100重量份(pbw),而第二单体的用量基于100份共聚物的总重量计为0-20pbw。交联剂的用量基于单体的合并重量计可以为0.005到2重量%,例如约0.01到约0.5重量%或约0.05到0.15重量%。

[0103] 可用于实施本发明的丙烯酸系PSA可以通过例如无溶剂批量自由基聚合工艺(如使用热、电子束辐射或紫外线辐射)来制备。通常通过聚合引发剂(如光引发剂或热引发剂)来促进所述聚合。示例性合适的光引发剂包括例如安息香甲基醚和安息香异丙基醚的安息香醚、例如茴香偶姻甲基醚的取代安息香醚、例如2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮的取代苯乙酮、和例如2-甲基-2-羟基苯丙酮的取代 α -酮。市售光引发剂的实例包括IRGACURE 651和DAROCUR 1173,均购自纽约州霍索恩市(Hawthorne)汽巴-盖基公司(Ciba-Geigy Corp.);以及LUCERIN TP0,得自新泽西州帕西波尼(Parsippany)的巴斯夫公司。合适的热引发剂的实例包括(但不限于)过氧化物,例如过氧化二苯甲酸、过氧化二月桂酸、甲基乙基酮过氧化物、异丙基苯氢过氧化物、过氧基二碳酸二环己酯以及2,2-偶氮-双(异丁腈)和过苯甲酸叔丁酯。市售热引发剂的实例包括可得自宾夕法尼亚州匹兹堡(Pittsburgh)阿克洛斯有机物公司(ACROS Organics)的VAZO64和可得自宾夕法尼亚州费城的美国埃尔夫阿托公司(Elf Atochem North America)的LUCIDOL 70。聚合引发剂是以可有效促进单体聚合的量使用(如基于100份总单体含量计,0.1份到约5.0份或0.2份到约1.0重量份)。

[0104] 如果使用光交联剂,那么所涂布的粘合剂可以暴露于波长为约250nm到约400nm的紫外线辐射。交联粘合剂所需的这个波长范围内的辐射能为约100毫焦/厘米²到约1,500毫焦/厘米²,或更具体地讲,约200毫焦/厘米²到约800毫焦/厘米²。

[0105] 可用的无溶剂聚合法公开于美国专利第4,379,201号(Heilmann等)中。起初,可以用一部分光引发剂通过在惰性环境中将第一与第二单体的混合物暴露于UV辐射持续足以形成可涂布基础浆料的时间并且随后加入交联剂和其余光引发剂来使所述混合物聚合。然后可以将此包含交联剂的最终浆料(如,所述浆料在23℃下可以具有约100厘泊到约6000厘泊的布氏粘度(Brookfield viscosity),如用4号LTV转子在60转/分钟下所测得)涂布到第二聚合物膜基底上。在将浆料涂布到第二聚合物膜基底上后,可在惰性环境(如氮气、二氧化碳、氦气和氩气,不包括氧气)中再进行聚合和交联。可以通过用聚合物膜(例如对UV辐射或电子束透明的经过有机硅处理的PET膜)覆盖一层光敏性浆料并且在空气中照射穿过所述膜来获得足够惰性的气氛。

[0106] 在一些实施例中,可用于实施本发明的PSA包含聚异丁烯。聚异丁烯可以在主链或侧链中具有聚异丁烯骨架。可用的聚异丁烯可通过例如在路易斯酸催化剂(例如氯化铝或三氟化硼)的存在下单独地或与正丁烯、异戊二烯或丁二烯组合地聚合异丁烯制备。

[0107] 可用的聚异丁烯材料可以从若干制造商处购得。均聚物可以商购,例如,以商品名“OPPANOL”和“GLISSOPAL”(如OPPANOL B15、B30、B50、B100、B150和B200以及GLISSOPAL1000、1300和2300)得自巴斯夫公司(弗洛汉姆公园,新泽西州);以“SDG”、“JHY”和“EFROLEN”得自俄罗斯(Russia)圣彼得堡(St.Petersburg)的联合化工产品公司(United

Chemical Products, UCP)。聚异丁烯共聚物可以通过在存在少量(如,最多至30、25、20、15、10或5重量%)另一单体(如,例如苯乙烯、异戊二烯、丁烯或丁二烯)的情况下使异丁烯聚合来制备。示例性合适的异丁烯/异戊二烯共聚物可以商品名“EXXON BUTYL”(如,EXXON BUTYL065、068和268)从德克萨斯州欧文市的美孚公司(Mobil Corp);以“BK-1675N”从UCP以及以“LANXESS”(如LANXESS BUTYL301、LANXESS BUTYL101-3和LANXESS BUTYL 402)从加拿大安大略省萨尼亚市购得。示例性合适的异丁烯/苯乙烯嵌段共聚物可以商品名“SIBSTAR”从钟渊公司(Kaneka)(大阪,日本)购得。其他示例性合适的聚异丁烯树脂可以例如以商品名“VISTANEX”从埃克森化工公司(Exxon Chemical Co.)、以商品名“HYCAR”从北卡罗来纳州(NC)夏洛特市(Charlotte)古德里奇公司(Goodrich Corp.)和以商品名“JSR BUTYL”从日本关东(Kanto)日本丁基有限公司(Japan Butyl Co., Ltd.)购得。

[0108] 可用于实施本发明的聚异丁烯可以具有广泛的分子量和广泛的粘度。可以商购得到许多不同分子量和粘度的聚异丁烯。

[0109] 在包含聚异丁烯的PSA的一些实施例中,PSA还包含氢化烃增粘剂(在一些实施例中,聚(环烯烃))。在这些实施例中的一些中,以PSA组合物的总重量计,约5-90重量%的氢化烃增粘剂(在一些实施例中,聚(环烯烃))与约10-95重量%的聚异丁烯共混。可用的聚异丁烯PSA包括包含氢化聚(环烯烃)和聚异丁烯树脂的粘合剂组合物,例如国际专利申请公开第WO 2007/087281号(Fujita等)中公开的那些。

[0110] “氢化”烃增粘剂组分可以包括部分氢化的树脂(例如具有任何氢化比率)、完全氢化的树脂、或它们的组合。在一些实施例中,氢化烃增粘剂是完全氢化的,其可以降低PSA的水分渗透性并改善与聚异丁烯树脂的相容性。所述氢化烃增粘剂通常为氢化环脂族树脂、氢化芳族树脂、或它们的组合。例如,一些增粘树脂为通过使热分解石脑油所制备的C9馏分共聚合而获得的氢化C9型石油树脂、通过使热分解石脑油所制备的C5馏分共聚合而获得的氢化C5型石油树脂、或通过使热分解石脑油所制备的C5馏分和C9馏分的组合聚合而获得的氢化C5/C9型石油树脂。C9馏分可包含(例如)茚、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯、 β -甲基苯乙烯或它们的组合。C5馏分可包含(例如)戊烷、异戊二烯、胡椒碱、1,3-戊二烯或它们的组合。在一些实施例中,氢化烃增粘剂为氢化聚(环烯烃)聚合物。在一些实施例中,氢化聚(环烯烃)为氢化聚(二环戊二烯),其可向PSA提供好处(例如低的水分渗透性和透明性)。增粘树脂通常为无定形的并且重均分子量不大于5000克/摩尔。

[0111] 一些合适的氢化烃增粘剂可以商品名“ARKON”(例如,ARKON P或ARKON M)从荒川化学工业有限公司(Arakawa Chemical Industries Co., Ltd.)(大阪,日本);以“SCOREZ”从埃克森化工公司;以“REGALREZ”(如REGALREZ 1085、1094、1126、1139、3102和6108)从伊士曼公司(Eastman)(金斯波特(Kingsport),田纳西州);以“WINGTACK”(例如WINGTACK 95和RWT-7850)树脂从克雷威利公司(Cray Valley)(埃克东,宾夕法尼亚州);以“PICCOTAC”(如PICCOTAC 6095-E、8090-E、8095、8595、9095和9105)从伊士曼公司;以“CLEARON”以等级P、M和K从安原化工公司(Yasuhara Chemical)(广岛,日本);以“FORAL AX”和“FORAL 105”从赫尔克里公司(Hercules Inc.)(威尔明顿郡,特拉华州);以“PENCEL A”、“ESTERGUM H”、“SUPER ESTER A”和“PINECRYSTAL”从荒川化学工业有限公司(大阪,日本);从荒川化学工业有限公司);以“EASTOTAC H”从伊士曼公司;以及以“IMARV”从出光石油化学公司(Idemitsu Petrochemical Co.)(东京,日本)购得。

[0112] 可任选地,可用于实施本发明的PSA(包括任何上述PSA实施例)包含至少一种UV吸收剂(UVA)、受阻胺光稳定剂或抗氧化剂。可用的UVA的实例包括上面结合多层膜基底所描述的那些(例如可以商品名“TINUVIN 328”、“TINUVIN 326”、“TINUVIN 783”、“TINUVIN 770”、“TINUVIN 479”、“TINUVIN 928”和“TINUVIN 1577”从汽巴精化公司(Ciba Specialty Chemicals Corporation)购得的那些)。当使用时,UVA可以占压敏粘合剂组合物的总重量的约0.01-3重量%的量存在。可用的抗氧化剂的实例包括基于受阻酚的化合物和基于磷酸酯的化合物以及上面结合多层膜基底所描述的那些(如可以商品名“IRGANOX 1010”、“IRGANOX 1076”和“IRGAFOS 126”从汽巴精化公司购得的那些以及丁基化羟基甲苯(BHT))。当使用时,抗氧化剂可以占压敏粘合剂组合物的总重量的约0.01-2重量%的量存在。可用的稳定剂的实例包括基于酚的稳定剂、基于受阻胺的稳定剂(例如包括上面结合多层膜基底所描述的那些以及可以商品名“CHIMASSORB”如“CHIMASSORB 2020”从巴斯夫公司购得的那些)、基于咪唑的稳定剂、基于二硫代氨基甲酸酯的稳定剂、基于磷的稳定剂和基于硫酯的稳定剂。当使用时,这类化合物可以占压敏粘合剂组合物的总重量的约0.01-3重量%的量存在。

[0113] 在一些实施例中,本文所公开的PSA层的厚度至少为0.005mm(在一些实施例中,至少为0.01、0.02、0.03、0.04或0.05mm)。在一些实施例中,PSA层的厚度最多至约0.2mm(在一些实施例中,最多为0.15、0.1或0.075mm)。例如,PSA层的厚度可以在0.005mm到0.2mm、0.005mm到0.1mm、或0.01mm到0.1mm范围内。

[0114] 在PSA层已施加到第二聚合物膜基底上后,在施加到本文所公开的阻挡膜上之前,可以用隔离衬片暂时保护暴露的主表面。可用的隔离衬片的实例包括经过(例如)有机硅涂布的牛皮纸;聚丙烯膜;含氟聚合物膜,例如可以商品名“TEFLON”从杜邦公司购得的那些;以及经过(例如)有机硅或氟碳化合物涂布的聚酯和其它聚合物膜。

[0115] 不希望受理论界定,据信根据本发明的阻挡组件中的PSA层用于保护阻挡组件免受由高CTE第二聚合物膜基底(如含氟聚合物)所导致的热应力损坏。此外,即使在第一和第二聚合物膜基底之间的CTE失配相对较低(如小于40ppm/K)的实施例中,PSA层也充当用于将第二聚合物膜基底附接到沉积在第一聚合物膜基底(如具有最高至50ppm/K的CTE)上的阻挡膜上的便利装置。当PSA层包含UVA、HALS或抗氧化剂中的至少一种时,其可以进一步保护阻挡膜免受UV光降解。

[0116] 其他可选的特征

[0117] 可任选地,根据本发明的组件可以含干燥剂。在一些实施例中,根据本发明的组件基本不含干燥剂。“基本不含干燥剂”指可能存在干燥剂但其量不足以有效地干燥光伏模块。基本不含干燥剂的组件包括其中未向组件中掺入干燥剂的那些。

[0118] 可任选地,可以向本文所公开的组件加入各种功能层或涂层以改变或改善其物理或化学性质。示例性可用的层或涂层包括可见光和红外光透射性导电层或电极(如,铟锡氧化物层或电极);防静电涂层或膜;阻燃剂层;耐磨材料或硬涂层材料层;光学涂层;防雾材料;防反射涂层;防污涂层;偏振涂层;防垢材料;棱柱膜;附加的粘合剂(如,压敏粘合剂或热熔粘合剂);用以促进与相邻层的粘附的底漆;附加的UV保护层;以及当阻挡组件以粘合剂卷形式使用时用于低附着力背胶材料。这些组分可以例如掺入到阻挡膜中或者可以施加到聚合物膜基底的表面。

[0119] 可以引入到本文所公开的组件中的其他任选的特征包括图形和隔离物结构。例如,本文所公开的组件可以用油墨或其他印刷标记(例如用来显示产品标识、方向或定向信息、广告或商标信息、装饰或其他信息的那些)处理。油墨或印刷标记可以用本领域已知的技术(例如丝网印刷、喷墨印刷、热转移印刷、凸版印刷、胶版印刷、柔性版印刷、点刻印刷和激光印刷)提供。例如在粘合剂中可包括垫片结构来保持特定的粘结线厚度。

[0120] 根据本发明的组件可以使用多种技术便利地组装。例如,压敏粘合剂层可以为隔离衬片上或两个隔离衬片之间的转移PSA。转移粘合剂可用于在去除隔离衬片后将第二聚合物膜基层合到沉积在第一聚合物膜基底上的阻挡膜上。在另一实例中,可以在将第一与第二聚合物膜基层合在一起之前,将PSA涂布到第二聚合物膜基底和/或沉积在第一聚合物膜基底上的阻挡膜上。在另一实例中,例如,可以在第二聚合物膜基底与沉积在第一聚合物膜基底上的阻挡膜之间涂布无溶剂粘合剂制剂。随后,可以如上文所述通过加热或辐射来固化制剂,以便获得根据本发明的组件。

[0121] 根据本发明的组件可用于例如包封太阳能器件。在一些实施例中,所述组件被设置在光伏电池上、上方或周围。相应地,本发明提供了一种方法,所述方法包括向光伏电池的前表面施加本文所公开的组件。适合的太阳能电池包括用多种材料开发出的那些,所述材料各具有将太阳能转变为电的独特吸收光谱。各种类型的半导体材料具有特征性的带隙能,这使得其在光的某些波长下最高效地吸收光,或者更准确地说,在一部分太阳光谱上吸收电磁辐射。用于制造太阳能电池的材料的实例及其太阳光吸收带边缘波长包括:结晶硅单结(约400nm至约1150nm)、非晶硅单结(约300nm至约720nm)、带状硅(约350nm至约1150nm)、CIS(硒化铜铟)(约400nm至约1300nm)、CIGS(二硒化铜铟镓)(约350nm至约1100nm)、CdTe(约400nm至约895nm)、GaAs多结(约350nm至约1750nm)。这些半导体材料的较短波长左吸收带边缘通常介于300nm和400nm之间。本领域的技术人员应理解,正在开发新材料以用于具有其自有独特的较长波长吸收带边缘的更高效的太阳能电池。在一些实施例中,本文所公开的组件被设置在CIGS电池上、上方或周围。在根据本发明的阻挡组件的一些实施例中,施加所述组件的太阳能器件(例如光伏电池)包括柔性膜基底。

[0122] 阻挡组件还可以用于(例如)显示器,例如电泳、电致变色和OLED显示器。

[0123] 本发明所选实施例

[0124] 在第一实施例中,本发明提供了一种组件,其包括:

[0125] 包封剂层;

[0126] 第一聚合物膜基底,所述第一聚合物膜基底具有第一表面、与所述第一表面相对的第二表面和第一热膨胀系数,其中所述第一聚合物膜基底的第二表面设置在所述包封剂层上;

[0127] 阻挡膜,所述阻挡膜设置在所述第一聚合物膜的第一表面上;

[0128] 压敏粘合剂层,所述压敏粘合剂层具有第一表面和与所述第一表面相对的第二表面,其中所述压敏粘合剂的第一表面设置在与所述第一聚合物膜基底相对的阻挡膜上;和

[0129] 第二聚合物膜基底,所述第二聚合物膜基底设置在压敏粘合剂层的第二表面上,其中所述第二聚合物膜基底具有第二热膨胀系数,并且其中所述第二热膨胀系数高于所述第一热膨胀系数;

[0130] 其中所述组件能透射可见光和红外光。

[0131] 在第二实施例中,本发明提供一种根据第一实施例所述的组件,其中所述包封剂层在光伏电池上。

[0132] 在第三实施例中,本发明提供一种根据第二实施例所述的组件,其中所述光伏电池为CIGS电池。

[0133] 在第四实施例中,本发明提供一种根据第一至第三实施例中的任一个所述的组件,其中所述第一聚合物膜基底的热膨胀系数最高至50ppm/K。

[0134] 在第五实施例中,本发明提供一种根据第一至第四实施例中的任一个所述的组件,其中所述第二热膨胀系数比所述第一热膨胀系数高至少40ppm/K。

[0135] 在第六实施例中,本发明提供一种根据第五实施例所述的组件,其中第二热膨胀系数比所述第一热膨胀系数高至少80ppm/K。

[0136] 在第七实施例中,本发明提供一种根据第一至第六实施例中的任一个所述的组件,其中所述包封剂层包含乙烯醋酸乙烯酯。

[0137] 在第八实施例中,本发明提供一种根据第一至第七实施例中的任一个所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底为多层光学膜。

[0138] 在第九实施例中,本发明提供一种根据第八实施例所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底至少反射或吸收至少300纳米到400纳米波长范围内的至少30纳米范围上的入射紫外光的至少50%。

[0139] 在第十实施例中,本发明提供一种根据第一至第九实施例中的任一个所述的组件,其中所述第一聚合物膜与所述第二聚合物膜的厚度比至少为5:2。

[0140] 在第十一实施例中,本发明提供一种根据第一至第十实施例中的任一个所述的组件,其中所述组件具有最高至 7m^{-1} 的卷曲。

[0141] 在第十二实施例中,本发明提供一种根据第一至第十一实施例中的任一个所述的组件,其中所述第一聚合物膜基底的厚度至少为0.5毫米。

[0142] 在第十三实施例中,本发明提供一种根据第一至第十二实施例中的任一个所述的组件,其中所述压敏粘合剂层的拉伸模量最高至 3.4×10^8 帕斯卡。

[0143] 在第十四实施例中,本发明提供一种根据第一至第十三实施例中的任一个所述的组件,其中所述压敏粘合剂为丙烯酸酯、有机硅、聚异丁烯或脲压敏粘合剂中的至少一种。在这些实施例的一些中,所述压敏粘合剂为丙烯酸酯或聚异丁烯压敏粘合剂中的至少一种。

[0144] 在第十五实施例中,本发明提供一种根据第一至第十四实施例中的任一个所述的组件,其中所述压敏粘合剂还包含uv稳定剂、受阻胺光稳定剂和抗氧化剂或热稳定剂中的至少一种。

[0145] 在第十六实施例中,本发明提供一种根据第一至第十五实施例中的任一个所述的组件,其中所述压敏粘合剂层的厚度至少为0.05毫米。

[0146] 在第十七实施例中,本发明提供一种根据第一至第十六实施例中的任一个所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底包含含氟聚合物。

[0147] 在第十八实施例中,本发明提供一种根据第十七实施例所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底包含乙烯-四氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯-偏二氟乙烯共聚物或聚偏二氟乙烯中的至少一种。

[0148] 在第十九实施例中,本发明提供了一种根据第一至第十八实施例中的任一个所述的组件,其中所述阻挡膜至少包括由无机阻挡层分开的第一和第二聚合物层。

[0149] 在第二十实施例中,本发明提供一种根据第十九实施例所述的组件,其中所述无机阻挡层为与所述第一或第二聚合物层中的至少一个共用硅氧烷键的氧化物层。

[0150] 在第二十一实施例中,本发明提供一种根据第十九实施例所述的组件,其中所述第一或第二聚合物层中的至少一个包含共沉积的硅烷和丙烯酸酯单体。

[0151] 在第二十二实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十一实施例中的任一个所述的组件,其中所述阻挡膜具有在23℃和90%相对湿度下的氧气透过率小于 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 或在50℃和100%相对湿度下的水蒸气透过率小于 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 中的至少一个。

[0152] 在第二十三实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十二实施例中的任一个所述的组件,其中所述第一聚合物膜基底包含聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚醚醚酮、聚芳基醚酮、多芳基化合物、聚醚酰亚胺、聚芳基砜、聚醚砜、聚酰胺酰亚胺或聚酰亚胺中的至少一种,其中的任一种都可以任选地经过热稳定。

[0153] 在第二十四实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十三实施例中的任一个所述的组件,其中所述第一聚合物膜基底的拉伸模量至少为 2×10^9 帕斯卡。

[0154] 在第二十五实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十四实施例中的任一个所述的组件,其中所述第一聚合物膜基底的拉伸模量与所述第二聚合物膜基底的拉伸模量的比率至少为2:1。

[0155] 在第二十六实施例中,本发明提供一种根据第二十三实施例所述的组件,其中所述第一聚合物膜层包含聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0156] 在第二十七实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十六实施例中的任一个所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底包含乙烯-四氟乙烯共聚物。

[0157] 在第二十八实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十六实施例中的任一个所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底包含聚偏二氟乙烯。

[0158] 在第二十九实施例中,本发明提供一种根据第一至第二十六实施例中的任一个所述的组件,其中所述第二聚合物膜基底包含聚偏二氟乙烯和聚(甲基丙烯酸甲酯)。

[0159] 在第三十实施例中,本发明提供一种根据第一至第六和第八至第二十九实施例中的任一个所述的组件(除非取决于实施例七),其中所述包封层包含非交联型包封剂。

[0160] 通过以下非限制性实例进一步说明本发明的实施例和优点,但这些实例中所述的具体材料及其用量以及其他条件和细节不应被视为过度限制本发明。

[0161] 实例

[0162] 材料

[0163] 90%Si/10% Al靶购自新墨西哥州(NM)阿布奎基(Albuquerque)的学术精密材料公司(Academy Precision Materials Inc.)。

[0164] 99.999% Si靶购自新墨西哥州阿布奎基的学术精密材料公司。

[0165] 8172P:“3M OPTICALLY CLEAR ADHESIVE 8172P”,可从明尼苏达州圣保罗的3M公司商购。

[0166] ETFE:经过表面处理(C-处理)的乙烯-四氟乙烯膜,可以商品名“NORTON® ETFE”从新泽西州韦恩市圣戈班高性能塑料公司购得。

[0167] ADCO PVA:包封剂,可以商品名“HELIOBOND PVA 100 EVA”从密歇根州(MI)密歇根中心(Michigan Center)的爱多客产品公司(ADCO Products, Inc.)购得。

[0168] Etimex 496.10:包封剂,可以商品名“VISTASOLAR[®] 496.10”从德国(Germany)迪滕海姆(Dietenheim)的伊泰美公司(Etimex)购得。

[0169] “JURASOL[®] TL”;非交联型包封剂,可从德国尼恩贝格兰(Reichenschwand)的珠拉塑料有限责任公司(jura-plast GmbH)购得。

[0170] Madico TAPE:背板膜,可以商品名“TAPE”从马萨诸塞州沃本市(Woburn)的玛迪科公司(Madico)商购。

[0171] N-正丁基-氮杂-2,2-二甲氧基硅杂环戊烷购自宾夕法尼亚州莫里斯威尔(Morrisville)的吉莱斯特公司(Gelest, Inc.)。

[0172] PSA-A:根据PCT公开W0 2007087281(Fujita等)的实例4制备的压敏粘合剂(PSA),不同的是橡胶/增粘剂比率为75/25而不是60/40,并且所用橡胶为2份B80:1份B50。

[0173] PVDF 膜:聚偏二氟乙烯膜,以商品名(ROWLAR Film FE0-MG-000C)从康涅狄格州(CT)瓦林福德(Wallingford)的罗兰技术公司(Rowland Technologies)获得。实例使用0.05mm(0.002英寸)厚的膜。

[0174] “SR-833S”:三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯,可得自宾夕法尼亚州埃克东的美国沙多玛公司(Sartomer USA, LLC)。

[0175] “SCOTCHCAL 3640 GPS”:耐气候上覆粘合剂膜,可得自明尼苏达州圣保罗的3M公司。

[0176] 不锈钢测隙规:不锈钢卷尺规,以商品名“Starrett666-1测隙规”商购。实例使用25微米(0.001英寸)厚的量规。

[0177] 镀锡铜箔:可得自康涅狄格州诺斯黑文(North Haven)的奥博锐公司(Ulbrich)。实例使用0.035mm厚×12mm宽×128mm长的条。

[0178] UV-PET:UV聚对苯二甲酸乙二醇酯膜,可以商品名“XST-6578”得自弗吉尼亚州霍普韦尔郡的杜邦-帝人薄膜公司。

[0179] T-剥离测试方法

[0180] 将具有阻挡涂层的膜切成20cm(8英寸)×30.5cm(12英寸)的矩形部分。然后将这些部分置于包含底部背板(Madico TAPE)、与背板相邻的包封剂层和在包封剂层顶部的阻挡膜的层合构造中,其中阻挡涂层经过定向而朝向包封剂。将所述构造在150℃和10⁵Pa(1atm)压力下层合12分钟。将约25mm宽×20cm长的两片塑料材料沿两个20cm长度边缘置于阻挡膜与粘合剂层之间。然后将所得层合物切成25mm宽×152mm长的条,使得一端含25mm的未粘结端,所述未粘结端将被置于测试机的夹钳中。根据ASTM D1876-08“粘接剂的耐剥离性的标准测试方法(T-剥离测试)”,将膜的两个未粘结端置于张力测试机中。使用12.7mm的夹距并且使用254mm/min(10英寸/分钟)的剥离速度。除非另外陈述,否则根据ASTM D1876-08完成T-剥离测试。测量三份样本的平均剥离力并求取平均值,产生结果。

[0181] 卷曲测试方法

[0182] 卷曲测量是如Ronald P.Swanson在2006 AWEB会议录(工业金属化、涂布与层合、应用幅材处理协会会议录2006)中提出的“幅材卷曲测量”中所述来进行。卷曲规是通过在垂直定位的铝板中插入一对约3cm长的插脚来构造。插脚被水平定位并且隔开约56mm。使用

具有已知直径的圆柱体来校准卷曲规。圆柱体的曲率为圆柱体半径的倒数。将各圆柱体置于插脚顶部,使得圆柱体由插脚支承。将各圆柱体的外径在铝板上印痕,以获得具有恒定的已知曲率的线。通过以下方式测试约10cm长和1.3cm宽的样本:将样本条置于插脚顶部,并通过观察样本末端与在铝板上绘出的具有恒定曲率的线对齐的程度来确定曲率。卷曲被确定为样本条的曲率。卷曲规能够准确地测量卷曲的量,分辨率达 0.25m^{-1} 。

[0183] 将单独的一对约3cm长的水平定位的插脚插入铝板中,间距为约84mm。用与使用第一对插脚测量10cm长样本的曲率相同的方式,使用这些插脚来测量15cm长样本的曲率。

[0184] 制备性实例1-ETFE (0.13mm)/阻挡层

[0185] 用氮等离子体处理乙烯-四氟乙烯 (ETFE) 支承膜,然后分别覆以丙烯酸酯阻挡层、硅铝氧化物 (SiAlO_x) 阻挡层、硅的低氧化物 (SiO_x) 阻挡层、第二丙烯酸酯阻挡层和第二 SiAlO_x 层。阻挡组件的实例在与美国专利第5,440,446号 (Shaw等) 和7,018,713 (Padiyath等) 中所述的涂布机相似的真空涂布机上制备。按以下方式形成每一层:

[0186] (层1-平滑聚合物层) 将0.127mm厚 $\times$ 356mm宽的经表面处理 (经C-处理) 的ETFE膜的300米长的卷加载到卷对卷真空加工室中,使经C-处理侧面朝“上”而未经C-处理侧与涂布转轮接触。对该室进行抽气,使压力下降到 2×10^{-5} 托。幅材速度设置在3.7米/分钟,同时维持膜的背侧接触冷冻至 -10°C 的涂布转轮。在ETFE膜的背侧与转轮接触的情况下,用通过使100标准立方厘米/分钟 (sccm) 的氮气在存在0.05kW电源 (以商品名“ENI DCG-100”从纽约州罗切斯特市 (Rochester) 伊尼产品公司 (ENI Products) 购得) 的情况下流过磁增强阴极上方所形成的氮等离子体处理前侧膜表面。在氮等离子体处理后,即刻用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯“SR-833S”对膜进行涂布。涂布前将二丙烯酸酯脱气至20毫托 (2.7Pa) 的压力并以1.0mL/min的流动速率泵送通过在60kHz的频率下运行的超声雾化器 (索诺技术公司 (Sono-Tek Corporation), 米尔顿 (Milton), 纽约州) 进入维持在 260°C 的经加热的蒸发室中。所得单体蒸气流冷凝到膜表面上并在暴露于电子束 (使用在9.0kV和3.0mA下运行的多丝电子枪) 后聚合形成725nm的丙烯酸酯层。

[0187] (层2-无机层) 在丙烯酸酯沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,向60米长的经等离子体处理并经丙烯酸酯涂布的ETFE膜表面顶上溅射沉积 SiAlO_x 层。使用两个交流电 (AC) 电源 (以商品名“PE-II”从Advanced Energy, Fort Collins, CO购得) 来控制两对阴极,每一阴极罩两个靶。每一阴极对包含两个90%Si/10%Al靶。在溅射沉积期间,使用来自每一电源的电压信号作为比例-积分-微分控制环的输入,以维持被禁止的氧气流到达每一阴极对。所述AC电源各使用3500瓦特的功率溅射90%Si/10%Al靶,总气体混合物含950sccm氩气和70sccm氧气,溅射压力为3.4毫托 (0.45Pa)。这提供沉积在丙烯酸酯涂层顶上的30nm厚的 SiAlO_x 层。

[0188] (层3-无机层) 在 SiAlO_x 沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,使用99.999%的Si靶向相同的60米长的经 SiAlO_x 和丙烯酸酯涂布的ETFE膜表面顶上溅射沉积硅的低氧化物 (SiO_x , 其中 $x < 2$) 粘结层。 SiO_x 用1000瓦特的脉冲-DC电源 (购自Advanced Energy) 溅射,频率为90kHz,反向时间为4.4微秒,反向电压设定为DC电压的10%,使用含10sccm氧气的气体混合物,溅射压力为2毫托 (0.27Pa),结果在 SiAlO_x 层顶上提供5nm厚的 SiO_x 层。

[0189] (层4-保护性聚合物层) 在 SiO_x 层沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,使用与第一丙烯酸酯层所用相同的条件在相同的60米长的幅材上涂布第二丙烯酸酯并使其交

联,不同的是:使用在9kV和0.41mA下运行的多丝固化枪进行电子束交联。这提供725nm的丙烯酸酯层。

[0190] (层5-无机层)在单次通过卷对卷真空加工室并且幅材处于3.7米/分钟时,使用与上文所述相同的条件向相同的60米长的幅材顶上溅射沉积第二SiAlO_x。这提供沉积在第二丙烯酸酯层上的30nm厚的SiAlO_x层。

[0191] 所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{vis}=91.1\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率取平均来确定),该值是在0°入射角下测得。水蒸气透过率是根据ASTM F-1249,在50℃和100%相对湿度(RH)下使用以商品名“MOCON PERMATRAN-W”700型购自明尼苏达州明尼阿波利斯市(Minneapolis)莫康公司(MOCON, Inc.)的水蒸气透过率(WVTR)测试仪来测量。结果为0.007g/m²/天。然后将所得层合物在85℃和85%RH的环境室中放置1000小时。老化后平均透射率确定为91.0%,并且WVTR确定为0.018g/m²/天。结果总结在表1中。

[0192] 制备性实例2-PET(0.13mm)/阻挡层

[0193] 首先在单一行程中用氮等离子体在引入的幅材的预涂粘合剂的表面上对经UV稳定的聚对苯二甲酸乙二酯(上述UV-PET)支承膜进行处理。然后在沉积室中再定向UV-PET膜,以便在随后的行程中沉积到引入的幅材的未预涂底漆的表面。用氮等离子体处理UV-PET的未预涂底漆的表面,然后分别覆以丙烯酸酯阻挡层、SiAlO_x阻挡层、SiO_x阻挡层、第二丙烯酸酯阻挡层和第二SiAlO_x层。如下形成个别等离子体和层:

[0194] (等离子体1-对UV-PET的预涂底漆的表面进行等离子体处理)将0.127mm厚×356mm宽的UV-PET膜的450m长的卷加载到卷对卷真空加工室中,使预涂粘合剂(对于基于溶剂的材料)的表面面朝“上”,并且使未预涂底漆侧与涂布转轮接触。对该室进行抽气,使压力下降到 2×10^{-5} 托。幅材速度维持在3.7米/分钟,同时维持膜的背侧接触冷冻至-10℃的涂布转轮。在UV-PET膜的背侧与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1中的层1的方式,用通过使100sccm的氮气在存在0.02kW电源的情况下流过磁增强阴极上方所形成的氮等离子体处理350m长的前侧(预涂粘合剂的)膜表面。

[0195] (层1-平滑聚合物层)然后使真空加工室通向大气环境并且将350m长的经等离子体处理的UV-PET膜再定向,使得UV-PET的未预涂底漆侧面朝“上”并且使UV-PET的经过等离子体处理的预涂粘合剂侧与涂布转轮接触。再次对该室进行抽气,使压力下降到 2×10^{-5} 托。幅材速度维持在3.7米/分钟,同时维持膜的背侧接触冷冻至-10℃的涂布转轮。在UV-PET膜的背侧与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1中的层1的方式,用氮等离子体处理350m长的未预涂底漆的膜表面,并且用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯进行涂布。

[0196] (层2-无机层)在丙烯酸酯沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,以类似于先前实例中的层2的方式向100米长的经等离子体处理并经丙烯酸酯涂布的UV-PET膜表面顶上溅射沉积SiAlO_x层,不同的是:总气体混合物含有950sccm氩气和65sccm氧气,溅射压力为3.5毫托(0.47Pa)。这提供沉积在丙烯酸酯涂层顶上的30nm厚的SiAlO_x层。

[0197] (层3-无机层)在SiAlO_x沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1的层3的方式向100米长的经过SiAlO_x和丙烯酸酯涂布的UV-PET膜表面顶上溅射沉积硅的低氧化物(SiO_x,其中 $x < 2$)粘结层。

[0198] (层4-保护性聚合物层)在SiO_x层沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1中的层4的方式在相同的100米长的幅材上涂布第二丙烯酸酯并使其交

联。

[0199] (层5-无机层)在单次通过卷对卷真空加工室并且幅材处于3.7米/分钟时,使用与上文所述相同的条件向相同的100米长的幅材顶上溅射沉积第二SiAlO_x。这提供沉积在第二丙烯酸酯层上的30nm厚的SiAlO_x层。

[0200] 所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{vis}=90.0\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率 T 取平均来确定),该值是在0°入射角下测得。水蒸气透过率是根据ASTM F-1249,在50°和100%RH下使用以商品名“MOCON PERMATRAN-W”700型购自明尼苏达州明尼阿波利斯市莫康公司的WVTR测试仪器来测量。结果低于系统的检测极限0.005g/m²/天。然后将所得层合物在85℃和85% RH的环境室中放置1000小时。老化后平均透射率确定为89.6%,并且WVRT确定为0.013g/m²/天。结果总结在表1中。

[0201] 制备性实例3-PET(013mm)/含硅烷的阻挡层

[0202] 首先在单行程中用氮等离子体在引入的幅材的预涂粘合剂的表面或背侧上对经UV稳定的聚对苯二甲酸乙二酯(上述UV-PET)支承膜进行处理。然后在沉积室中再定向UV-PET膜,以便在随后的行程中沉积到引入的幅材的未预涂底漆的表面或前侧上。用氮等离子体处理UV-PET的前侧表面,然后分别覆以丙烯酸酯阻挡层、SiAlO_x阻挡层、含有硅烷偶联剂的第二丙烯酸酯阻挡层和第二SiAlO_x层。如下形成个别等离子体和层:

[0203] (等离子体1-对UV-PET的预涂底漆的表面进行等离子体处理)将0.127mm厚×356mm宽的UV-PET膜的450m长的卷加载到卷对卷真空加工室中,并如制备性实例2的等离子体1描述中所述进行氮等离子体处理。

[0204] (层1-平滑聚合物层)然后使真空加工室通向大气环境并且将350m长的经等离子体处理的UV-PET膜再定向,使得UV-PET的未预涂底漆侧面朝“上”并且使UV-PET的经过等离子体处理的预涂粘合剂侧与涂布转轮接触。再次对该室进行抽气,使压力下降到 2×10^{-5} 托。幅材速度维持在3.7米/分钟,同时维持膜的背侧接触冷冻至-10℃的涂布转轮。在UV-PET膜的背侧与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1中的层1的方式,用氮等离子体处理350m长的未预涂底漆的膜表面,并且用三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯进行涂布。

[0205] (层2-无机层)在丙烯酸酯沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1中的层2的方式向100米长的经等离子体处理并经丙烯酸酯涂布的UV-PET膜表面顶上溅射沉积SiAlO_x层。

[0206] (层3-保护性聚合物层)在SiAlO_x层沉积后即刻并在膜仍与转轮接触的情况下,以类似于制备性实例1中的层4的方式在相同的100米长的幅材上涂布第二丙烯酸酯并使其交联,不同的是:在被抽出喷雾器之前,向经过脱气的SR-833S中加入3质量%偶联剂N-正丁基-氮杂-2,2-二甲氧基硅杂环戊烷(可作为“CYCLIC AZA SILANE 1932.4”从宾夕法尼亚州莫里斯威尔的吉莱斯特公司商购)。所得单体混合物形成蒸汽流,蒸汽流冷凝到膜表面上并在暴露于电子束(使用在9.0kV和0.45mA下运行的多丝电子枪)后聚合形成725nm的丙烯酸酯层。

[0207] (层4-无机层)在单次通过卷对卷真空加工室并且幅材处于3.7米/分钟时,使用与制备性实例1中的层5相同的条件向相同的100米长的幅材顶上溅射沉积第二SiAlO_x。这提供沉积在第二丙烯酸酯层上的30nm厚的SiAlO_x层。

[0208] 所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{vis}=90.1\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透

射百分率 T 取平均来确定),该值是在 0° 入射角下测得。水蒸气透过率是根据ASTM F-1249,在 50°C 和100%RH下使用以商品名“MOCON PERMATRAN-W”700型购自明尼苏达州明尼阿波利斯市莫康公司的WVTR测试仪来测量。结果低于系统的检测极限 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。然后将所得层合物在 85°C 和85% RH的环境室中放置1000小时。老化后平均透射率确定为89.7%,并且WVRT确定为 $0.186\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。结果总结在表1中。

[0209] 实例1-ETFE(0.13mm)/“8172P”/阻挡层/PET(0.13mm)

[0210] 层合的阻挡组件的实例是在卷对卷型橡胶辊对钢辊层合机上类似于GBC Pro-Tech Orca II(可得自杰必喜专业技术公司(GBC Pro-Tech),德福雷斯特(De Forest),威斯康星州)而进行。如下形成层合的构造:

[0211] 将来自制备性实例2的阻挡膜加载到卷对卷层合机中,使经涂布的堆叠面朝“上”,并且未经涂布的堆叠侧面朝惰轮面。将两侧隔离衬片50微米丙烯酸系压敏粘合剂(“3M OPTICALLY CLEAR ADHESIVE 8172P”)的300米的卷加载到同一层合机中,使“上”侧衬片剥离并且复卷到辅助性复卷机上。通过橡胶对钢夹持辊系统使两个膜接触。使用弹簧制动器来控制每一膜的张力,以使所得层合物平坦。控制层合压力的气缸致动器设置为 $2.6 \times 10^5\text{Pa}$ (38psi)。在两个膜层合的整个过程中,幅材速度维持在 $4.6\text{m}/\text{min}$ (15英尺/分钟)。橡胶辊和钢辊均保持在室温下。用丙烯酸系压敏粘合剂将由得自制备性实例2的膜、粘合剂和隔离衬片组成的所得层合的构造复卷在已卷绕卷筒的“外侧”。

[0212] 去除输出的层合构造卷,并加载到层合机中,使隔离衬片面朝“上”并且使得来自制备性实例2的膜的未经涂布侧面朝惰轮。剥离剩余的隔离衬片以便暴露粘合剂并复卷到辅助性复卷机上。将125微米两侧经C-处理的ETFE的300米长的卷加载到同一层合机中。通过橡胶对钢夹持辊系统使两个膜接触。使用弹簧制动器来控制各膜的张力,以使所得层合物平坦。控制层合压力的气缸致动器设置为 $2.6 \times 10^5\text{Pa}$ (38psi)。在两个膜层合的整个过程中,幅材速度维持在 $4.6\text{m}/\text{min}$ (15英尺/分钟)。橡胶辊和钢辊均保持在室温下。所得层合的构造由制备性实例2、8172P粘合剂和两侧经C-处理的ETFE组成。

[0213] 所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{\text{vis}}=90.0\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率 T 取平均来确定),该值是在 0° 入射角下测得。水蒸气透过率是根据ASTM F-1249,在 50°C 和100%RH下使用以商品名“MOCON PERMATRAN-W”700型购自明尼苏达州明尼阿波利斯市莫康公司的WVTR测试仪来测量。结果低于系统的检测极限 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。然后将所得层合物在 85°C 和85% RH的环境室中放置1000小时。老化后平均透射率确定为89.6%,并且WVRT确定为 $0.007\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。结果总结在表1中。

[0214] 实例2ETFE(0.13mm)/“8172P”/含硅烷的阻挡层/PET(0.13mm)

[0215] 层合的阻挡组件是如实例1中所述来制造,不同的是使用制备性实例3的阻挡膜来代替制备性实例2的阻挡膜。所得层合的构造由制备性实例3、8172P粘合剂和两侧经C-处理的ETFE组成。

[0216] 所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{\text{vis}}=90.0\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率 T 取平均来确定),该值是在 0° 入射角下测得。水蒸气透过率是根据ASTM F-1249,在 50°C 和100%RH下使用以商品名“MOCON PERMATRAN-W”700型购自明尼苏达州明尼阿波利斯市莫康公司的WVTR测试仪来测量。结果低于系统的检测极限 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。然后将所得层合物在 85°C 和85% RH的环境室中放置1000小时。老化后的平均透射率确定为89.6%,并且

WVRT低于系统的检测极限 $0.005\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$ 。结果总结在表1中。

[0217] 表1.

	%T	1000 小时 85/85%T	初始 WVTR ($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$)	1000 小时 85/85WVTR ($\text{g}/\text{m}^2/\text{天}$)
[0218]	制备性实例 1	91.1	91.0	0.007
	制备性实例 2	90.0	89.6	BDL
	制备性实例 3	90.1	89.7	BDL
	实例 1	90.0	89.6	BDL
	实例 2	90.0	89.6	BDL

[0219] BDL=低于检测极限

[0220] 比较例1:不锈钢(25微米)/包封剂“ADCO PVA”(0.46mm)/ETFE(0.13mm)层合物。

[0221] 将包括以下三层的 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的层合物依次堆叠:

[0222] (层1) 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的25微米(0.001英寸)厚的不锈钢条(可以商品名“Starrett666-1”测隙规商购)置于 30.5cm (12英寸) $\times 46\text{cm}$ (18英寸) $\times 0.51\text{cm}$ (0.2英寸)的玻璃面板顶部。

[0223] (层2)将 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的0.46mm(0.018英寸)厚的包封剂“ADCO PVA”层直接置于层1顶部。

[0224] (层3)将 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的0.13mm(0.005英寸)厚的乙烯-四氟乙烯(ETFE)直接置于层2顶部。

[0225] 然后将 30.5cm (12英寸) $\times 46\text{cm}$ (18英寸) $\times 0.51\text{cm}$ (0.2英寸)的玻璃面板置于上述三层堆叠的顶部。玻璃面板称重为 1.5kg (3.4磅)。然后将玻璃面板之间的三个堆叠层放在 150°C 烘箱中10分钟。在烘箱中,包封剂“ADCO PVA”熔融,并且在冷却时硬化并粘合ETFE层与不锈钢层。在10分钟持续时间后,从烘箱中取出样本并冷却到室温。然后,用一把剪刀修整流过ETFE和不锈钢层边缘的过量包封剂“ADCO PVA”。然后,如“卷曲测试方法”中所述来测量经过修整的样本的卷曲作为高温层合工艺后剩余的残余应力的量的指示。对于比较例1的层合物,指出样本的曲率为 9m^{-1} 。卷曲结果示出于表2中。

[0226] 实例3-具有阻挡的PET(0.13mm)/PSA(51微米)/ETFE(0.13mm)层合物。

[0227] 使用51微米(0.002英寸)厚的PSA-A层,将具有如制备性实例3中所述的阻挡层的 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的0.13mm(0.005英寸)厚的经过UV稳定的聚对苯二甲酸乙二酯(UV-PET)手工层合到 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的0.13mm(0.005英寸)厚的乙烯-四氟乙烯(ETFE)层。此层合是通过以下方式进行:首先将PET层放在工作台上,使经阻挡层涂布侧面朝上。然后,从PSA的一侧去除一个衬片,并将PSA置于PET层的顶部,使新暴露的PSA侧与经阻挡涂布的PET侧接触。然后从PSA上剥离PSA上剩余的第二衬片,并将一片0.13mm(0.005英寸)厚的ETFE膜放在PSA的第二侧上。使橡胶手推辊在PET/PSA/ETFE层合物上前后滚动,以促进堆叠的粘合。

[0228] 为了测试PET/PSA/ETFE层合物,通过使用 1.3cm (0.5英寸)宽的平行刀刃切刀来制备 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)层合物条。 1.3cm (0.5英寸) $\times 10\text{cm}$ (4英寸)的25微米(0.001英寸)厚的不锈钢测隙规条置于 30.5cm (12英寸) $\times 46\text{cm}$ (18英寸) $\times 0.51\text{cm}$ (0.2英

寸)的玻璃面板上。将1.3cm(0.5英寸)×10cm(4英寸)的0.46mm(0.018英寸)厚的包封剂“ADCO PVA”层直接置于不锈钢条的顶部。然后将1.3cm(0.5英寸)×10cm(4英寸)层合物置于包封剂“ADCO PVA”层的顶部,使层层合物的PET侧与包封剂“ADCO PVA”层接触。最后,将30.5cm(12英寸)×46cm(18英寸)×0.51cm(0.2英寸)的玻璃面板置于上述五层层合物的顶部。顶部玻璃面板称重为1.5kg(3.4磅)。然后,将玻璃面板之间的五层层合物置于150℃烘箱中10分钟。在烘箱中,包封剂“ADCO PVA”熔融,并且在冷却时硬化,从而粘合三层层合物的顶部与不锈钢层。在10分钟持续时间后,从烘箱中取出样本并冷却到室温。用一把剪刀修整流过顶部三层层合物和不锈钢层的边缘的多余包封剂“ADCO PVA”。如“卷曲测试方法”中所述来测量经过修整的样本的卷曲作为高温层合工艺所致的残余应力的量的指示。指出样本的曲率为 3m^{-1} 。卷曲结果示出于表2中。

[0229] 实例4-具有阻挡的PET(0.13mm)/PSA(51微米)/ETFE(51微米)层合物

[0230] 如实例3来制备层合物,但使用51微米厚的ETFE层。如实例3来制备附接到不锈钢背衬的层合物条,并如“卷曲测试方法”中所述来测量卷曲作为由高温层合工艺所致的残余应力的量的指示。指出样本的曲率为 2.5m^{-1} 。卷曲结果示出于表2中。

[0231] 实例5-具有阻挡的PET(51微米)/PSA(51微米)/ETFE(0.13mm)层合物

[0232] 如实例3来制备层合物,但使用如制备性实例3中所述的51微米厚的PET阻挡层。如实例1来制备附接到不锈钢背衬的层合物条,并如“卷曲测试方法”中所述来测量卷曲作为由高温层合工艺所致的残余应力的量的指示。指出样本的曲率为 6.5m^{-1} 。卷曲结果示出于表2中。

[0233] 表2.

	不锈钢 (微米)	ADCO PVA (微米)	PET (微米)	PSA (微米)	阻挡层	ETFE (微米)	卷曲 (m^{-1})
[0234] 比较例 1	25	460	无	无	否	130	9.0
实例 3	25	460	130	51	是	130	3.0
实例 4	25	460	130	51	是	51	2.5
实例 5	25	460	51	51	是	130	6.5

[0235] 实例6-ETFE(51微米)/“8172P”/含硅烷的阻挡层/PET(0.13mm)

[0236] 如实例2来制造层合的阻挡组件,不同的是ETFE层为51微米厚。所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{\text{vis}}=90.8\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率T取平均来确定),该值是在 0° 入射角下测得。透射率数据示出于表3中。

[0237] 实例7-“SCOTCHCAL 3640 GPS”/含硅烷的阻挡层/PET(0.13mm)

[0238] 如下在室温环境条件下组装152mm×152mm的层合物:使用手动压力和毛毡刮板,通过以下方式层合一片152mm×152mm的“SCOTCHCAL 3640 GPS”膜:首先去除保护性纸质隔离衬片,然后放置粘合剂与制备性实例3的阻挡侧接触。使用手动压力和毛毡刮板来层合各层。所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{\text{vis}}=89.1\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百

分率T取平均来确定),该值是在0°入射角下测得。透射率数据示出于表3中。

[0239] 实例8-PVDF (0.05mm) / “8172P” / 含硅烷的阻挡层 / PET (0.13mm)

[0240] 如下在室温环境条件下组装152mm×152mm的层合物:使用手动压力和毛毡刮板,通过以下方式来层合包含两个保护性隔离衬片的一片152mm×152mm的“8172P”粘合剂:首先去除一个透明的保护性隔离衬片,然后放置粘合剂与制备性实例3的阻挡侧接触。使用手动压力和毛毡刮板来层合各层。然后从“8172P”粘合剂上去除第二个透明的保护性隔离衬片,使得PVDF膜现在与“8172P”粘合剂接触,并使用手动压力和毛毡刮板来层合成组件。所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{vis}=91.6\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率T取平均来确定),该值是在0°入射角下测得。透射率数据示出于表3中。

[0241] 实例9-PVDF (0.05mm) / PSA-A / 含硅烷的阻挡层 / PET (0.13mm)

[0242] 如实例8来制造层合的阻挡组件,不同的是使用PSA-A粘合剂来代替“8172P”粘合剂。所得堆叠表现出的平均光谱透射率 $T_{vis}=91.0\%$ (通过对400nm到1400nm之间的透射百分率T取平均来确定),该值是在0°入射角下测得。透射率数据示出于表3中。

[0243] 表3.

[0244]

实例	%T
6	90.8
7	89.1
8	91.6
9	91.0

[0245] 实例10-各种层合物的T-剥离测试

[0246] 构造各种层合物样本用于T-剥离测试。制造样本A,如下:制造包括以如下顺序堆叠的以下各层的178mm宽×178mm长的层合物(具有25mm未粘合端以便夹在测试机的夹钳中)用于T-剥离测试:

[0247] (层1)定向178mm×178mm太阳能背板膜(Madico TAPE),使100微米乙烯醋酸乙烯酯(EVA)层面朝上。

[0248] (层2)在去除隔离衬片后将178mm宽×152mm长的Etimex 496.10样本置于层1的顶部。

[0249] (层3)放置阻挡表面朝向Etimex 496.10层的178mm×178mm的制备性实例1阻挡膜样本,使其直接对齐在层1的顶部并完全覆盖层2。然后将这些层放入Spire350真空层合机(可从Spire Corporation Bedford, MA购得)中。然后让层合物在150℃和1atm(1×10^5 Pa)的压力下固化12分钟。然后将所得层合物切成25mm宽×152mm长的条,使得一端含25mm的未粘合膜,所述未粘合膜将被置于测试机的夹钳中。将膜的两个未粘合端置于张力测试机中,然后如“T-剥离测试方法”中所述完成T-剥离测试。平均峰值剥离力确定为3.2N/cm(1.8磅/英寸)。

[0250] 如关于样本A所述来构造样本B,不同的是使用制备性实例2的阻挡层来代替制备性实例1的阻挡层。然后如“T-剥离测试方法”中所述完成T-剥离测试。平均峰值剥离力确定为5.3N/cm(3.0磅/英寸)。

[0251] 如关于样本A所述来构造样本C,不同的是使用制备性实例3的阻挡层来代替制备

性实例1的阻挡层。然后如“T-剥离测试方法”中所述完成T-剥离测试。平均峰值剥离力确定为21.2N/cm(12.1磅/英寸)。结果归纳于表4。

[0252] 如关于样本A所述来构造样本D,不同的是使用实例1的阻挡层来代替制备性实例1的阻挡层。然后如“T-剥离测试方法”中所述完成T-剥离测试。平均峰值剥离力确定为75.3N/cm(43.0磅/英寸)。

[0253] 如关于样本A所述来构造样本E,不同的是使用实例2的阻挡层来代替制备性实例1阻挡层。然后如“T-剥离测试方法”中所述完成T-剥离测试。平均峰值剥离力确定为66.4N/cm(37.9磅/英寸)。

[0254] 剥离测试的结果总结在表4中。

[0255] 表4.

[0256]

样本	剥离力 (N/cm)
A	3.2
B	5.3
C	21.1
D	75.3
E	66.4

[0257] 实例11-各种层合物的T-剥离和卷曲测试

[0258] 构造各种层合物样本用于T-剥离测试和卷曲测试。如实例10的样品A来构造样品G,不同的是使用“JURASOL® TL”包封剂来代替Etimex496.10。通过使用“JURASOL® TL”,类似地分别层合实例1、2、7、8和9的阻挡膜于Madico TAPE来制备样本H-L。

[0259] 如“T-剥离测试方法”中所述完成T-剥离测试,并且如“卷曲测试方法”中所述在13mm宽×100mm长的条上完成卷曲测量。结果总结在表5中。

[0260] 表5.

[0261]

样本	剥离力 (N/cm)	卷曲 (m ⁻¹)
G	0.4	7.9
H	17.7	1.6
I	18.6	1.6
J	29.9	1.6
K	16.3	1.6
L	36.8	1.6

[0262] 实例12-阻挡、卷曲和分层性质

[0263] 如下制造样本M:将一层包封剂“ADCO PVA”施加到15cm×15cm(6英寸×6英寸)的剥离基底上。将第一条0.035mm厚的镀锡铜箔128mm长×约12mm宽置于包封剂“ADCO PVA”的顶部,使所述条的长度方向沿玻璃基底的对角线。将与第一条具有类似尺寸的第二不锈钢条施加到第一条上方的包封剂“ADCO PVA”层上,并沿相对的对角线方向定向。然后在不锈钢条上施加第二包封剂“ADCO PVA”层,并在第二包封剂层上施加0.13mm厚的PET层。然后让

层合物在150℃和1atm(1×10^5 Pa)的压力下固化12分钟。然后根据IEC 61215湿度冻结测试(10.12)使样本经历12个湿度冻结循环,并且未观察到分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 0.4m^{-1} 。

[0264] 通过向15cm×15cm(6英寸×6英寸)玻璃基底上施加一层包封剂“ADCO PVA”,然后在包封剂“ADCO PVA”顶部施加114mm×114mm湿度指示卡(以商品名“HUMITECTOR Maximum Humidity Indicator P/N MXC-56789”购自南方化学功能包装材料公司(Sud-Chemie PerformancePackaging),科尔顿(Colton),加利福尼亚州)来制造第二层合物。在湿度指示卡上放置第二包封剂“ADCO PVA”层,并在第二包封剂层上施加0.13mm厚的PET层。然后让层合物在150℃和1atm(1×10^5 Pa)的压力下固化12分钟。将所得层合物在85℃和85%RH的环境室中放置100小时。在暴露于85℃和85%RH中100小时后,目视检查湿度指示卡,并且80%指示器具有溶解的晶体。这表明该湿度指示传感器在至少80%RH下暴露了24小时。

[0265] 如下制造样本N:如关于样本M所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是用0.13mm厚的ETFE层来代替PET层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且未观察到分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 0.4m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少80%RH下暴露了24小时。

[0266] 如下制造样本O:如关于样本M所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是使用制备性实例1的阻挡膜来代替PET层,使阻挡膜的阻挡侧面朝包封剂“ADCO PVA”层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且在所有边缘周围都观察到了分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 0.4m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少50%RH下暴露了24小时。

[0267] 如下制造样本P:如关于样本M所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是使用实例6的阻挡膜来代替PET层,使阻挡膜的阻挡侧面朝包封剂“ADCO PVA”层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且未观察到分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 0.4m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少50%RH下暴露了24小时。

[0268] 如下制造样本Q:如关于样本M所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是用15cm×15cm×25微米(6英寸×6英寸×0.001英寸)的不锈钢测隙规材料来代替玻璃层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且未观察到分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 0.4m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少80%RH下暴露了24小时。

[0269] 如下制造样本R:如关于样本Q所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是用0.13mm厚的ETFE层来代替PET层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且未观察到分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 2.0m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少80%RH下暴露了24小时。

[0270] 如下制造样本S:如关于样本Q所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是使用制备性实例1的阻挡膜来代替PET层,使阻挡膜的阻挡侧面朝包封剂“ADCO PVA”层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且在镀锡铜箔条周围观察到了分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 2.0m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少50%RH下暴露了24小时。

[0271] 如下制造样本T:如关于样本Q所述来构造具有镀锡铜箔条和具有湿度传感条的层合物,不同的是使用实例6的阻挡膜来代替PET层,使阻挡膜的阻挡侧面朝包封剂“ADCO PVA”层。使具有镀锡铜箔条的层合物经历12个湿度冻结循环,并且未观察到分层。根据“卷曲测试方法”测量卷曲,并发现其为 0.4m^{-1} 。如关于样本M所述进行湿度测试,并且这表明湿度指示传感器在至少50%RH下暴露了24小时。

[0272] 样本M-T的数据总结在表6中。

[0273] 表6.

[0274]

样本	100 小时 85/85 湿度指示器	卷曲 (m^{-1})	12 个湿度冻结循环 (是/否分层)
M	80%	0.4	否
N	80%	0.4	否
O	50%	0.4	是
P	50%	0.4	否
Q	80%	0.4	否
R	80%	2.0	否
S	50%	2.0	是
T	50%	0.4	否

[0275] 预示性实例

[0276] 可以使用UV反射性多层光学膜代替上述ETFE膜作为基底。可以如上所述使用氮等离子体表面处理。当使用UV反射性多层光学膜时,预期上述粘附和阻挡性质相似。多层光学膜可以由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)(可以商品名“EASTAPAK7452”购自Eastman Chemical,Kingsport,TN)的第一光学层和75重量%甲基丙烯酸甲酯与25重量%丙烯酸乙酯的共聚物(coPMMA)(可以商品名“PERSPEX CP63”购自Ineos Acrylics,Inc.,Memphis,TN)的第二光学层制得。可以将PET和coPMMA通过多层聚合物熔体歧管共挤出以形成224个光学层的堆叠。此UV反射器的层厚度分布(层厚度值)可以调节为近似线性的分布:从调节为对300nm光为约1/4波光学厚度(折射率乘物理厚度)的第一(最薄)光学层向可调节为对400nm光为约1/4波厚光学厚度的最厚层递变。可以使用美国专利第6,783,349号(Neavin等)中公开的轴杆装置,组合可用原子力显微镜技术获得的层分布信息来调节这类膜的层厚度分布,以便为改善光谱特性创造条件。可以将20重量%的UV吸收剂母料(例如“Sukano TA07-07 MB”)挤出复配到第一光学层(PET)和第二光学层(coPMMA)二者中。

[0277] 除了这些光学层以外,可以将非光学保护性PET表层(各自为260微米厚)共挤出到光学堆叠的任一侧上。20重量%的UV吸收剂母料(例如,“SUKANO TA07-07 MB”)可以被复配到这些PET保护表层中。可以将此多层共挤出熔体流以每分钟5.4米流延到冷铸辊上,产生大约500微米(20密耳)厚的多层流延幅材。然后可在95℃下将多层流延幅材预热约10秒并且以3.5×3.7的拉伸比双轴定向。可在225℃下将经过定向的多层膜再加热10秒以增加PET

层的结晶度。

[0278] 应当理解,本发明不应过度受限于本文所述的示例性实施例。

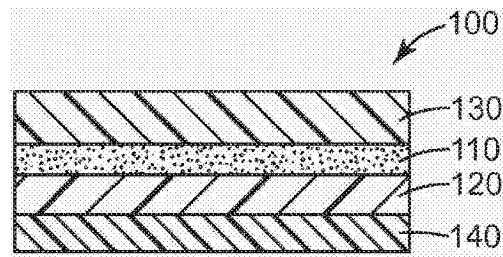


图1

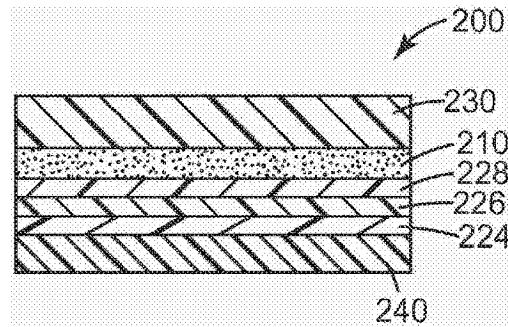


图2

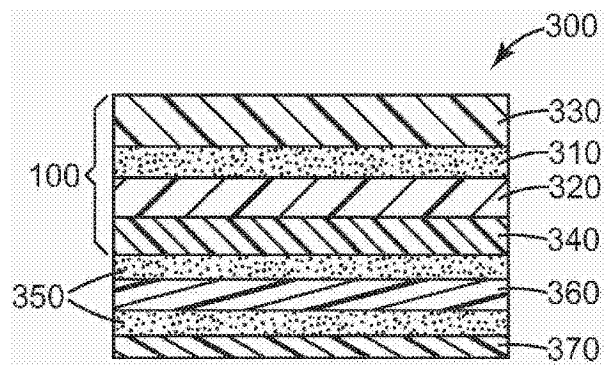


图3

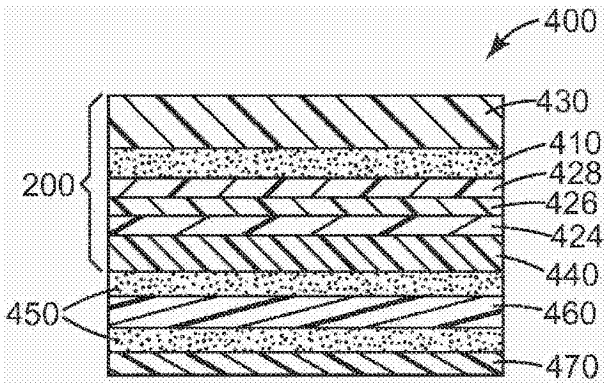


图4