



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102473772 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080031655. 5

代理人 蒋亭

(22) 申请日 2010. 07. 06

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2009-166614 2009. 07. 15 JP

2009-286598 2009. 12. 17 JP

H01L 31/042 (2006. 01)

B32B 9/00 (2006. 01)

B32B 27/18 (2006. 01)

B32B 27/30 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 01. 13

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/061483 2010. 07. 06

(87) PCT申请的公布数据

W02011/007700 JA 2011. 01. 20

(71) 申请人 日本发条株式会社

地址 日本国神奈川县

(72) 发明人 市村茂树 夏目丰 酒井彻

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

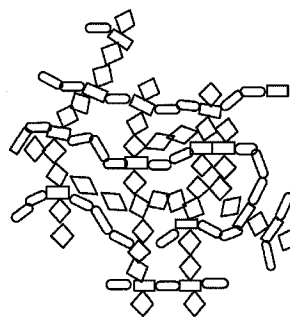
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 5 页

(54) 发明名称

太阳能电池用背面保护片及其制造方法

(57) 摘要

本发明的太阳能电池用背面保护片,其特征
在于,所述太阳能电池用背面保护片包含由至少
1层构成的基材薄膜、在该基材薄膜的单面或双
面形成的由至少1层构成的涂层而成,所述涂层
为使如下液状体的涂膜固化而成的三元共聚物
层:所述液状体的涂膜包含由具有反应性官能团
(Y)的金属醇盐、具有与所述反应性官能团(Y)反
应的反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、以及
不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体构成
的树脂成分。根据本发明的制造方法,可以提供一
种能够同时满足阻气性、耐候性、柔软性的太阳
能电池用背面保护片。



□ 具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体
○ 不具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体
◇ 具有反应性官能团(X)的金属醇盐(例如:YM(OR)₂)

1. 一种太阳能电池用背面保护片,其具有由至少 1 层构成的基材薄膜、以及在该基材薄膜的单面或双面上形成的由至少 1 层构成的涂层,

所述涂层为使如下的液状体的涂膜固化而成的三元共聚物层,所述液状体的涂膜具有包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分。

2. 如权利要求 1 所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,

所述基材薄膜为以硅烷系的粘接剂贴合 2 层以上薄膜而成的层叠薄膜。

3. 如权利要求 1 所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,所述基材薄膜由 1 层构成,该 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,所述基材薄膜由 2 层以上构成,其至少 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

5. 如权利要求 1~4 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,所述基材薄膜的材质为选自聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、和聚丙烯腈树脂中的至少一种。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,所述涂层由 1 层构成时,该 1 层中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂,为由多层构成时,其至少 1 层中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂。

7. 一种太阳能电池用背面保护片的制造方法,其包括如下的工序:

准备由至少 1 层构成的基材薄膜的工序,

准备具有包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分的液状体的工序,

通过在所述基材薄膜的单面或双面涂布所述液状体形成至少 1 层的涂膜的工序,以及使所述至少 1 层的涂膜固化,形成由至少 1 层的三元共聚物层构成的涂层的工序。

8. 如权利要求 7 所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,所述液状体为使包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分分散在水系溶剂中而成的乳液。

9. 如权利要求 7 所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,所述液状体为使包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分溶解在非水系溶剂中而成的树脂溶液。

10. 如权利要求 7~9 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,所述基材薄膜为以硅烷系的粘接剂贴合 2 层以上薄膜而成的层叠薄膜。

11. 如权利要求 7~10 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,所述基材薄膜由 1 层构成,该 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

12. 如权利要求 7~10 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,所述基材薄膜由 2 层以上构成,其至少 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

13. 如权利要求 7~12 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征

在于,所述基材薄膜的材质为选自聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、和聚丙烯腈树脂中的至少一种。

14. 如权利要求 7 ~ 13 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,在准备所述液状体的工序中,所述三元共聚物层由 1 层构成时,在构成该 1 层的液状体中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂,所述三元共聚物层由多层构成时,在用于构成其中至少 1 层的液状体中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂。

太阳能电池用背面保护片及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池用背面保护片及其制造方法,所述太阳能电池用背面保护片不仅具有优异的耐候性,而且具备优异的耐水蒸汽阻隔性,即便伴随制造太阳能电池面板时的热压成型、真空压空成型的组合成型时的有或多或少的弯曲,也具有不损害水蒸汽阻气性的柔软性。

背景技术

[0002] 以往,作为构成太阳能电池组件的背面保护片,提出有几个构成。对于这些片材而言,作为对片材赋予水蒸汽、氧气等阻气性的研究,主流中使用将特性不同的薄膜分别用粘接剂贴合并多层化的片材。

[0003] 例如,专利文献 1 中公开为了确保阻气性而使用铝箔发热的构成。另外,专利文献 2 公开了为了确保阻气性而用粘接剂对在表面添加氧化物蒸镀膜而成的薄膜进行贴合的构成。进而,专利文献 3 中公开了组合氧化物蒸镀膜、金属醇盐的水解产物以及基于水溶性高分子的复合物的涂层而成的多层构成。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献 1 :日本实公平 2-44995 号公报

[0007] 专利文献 2 :日本特开 2002-134771 号公报

[0008] 专利文献 3 :日本特开 2006-253264 号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术问题

[0010] 对于使用了上述专利文献 1 公开的铝箔的片材而言,虽然铝箔的阻气性非常优异,但在制造太阳能电池组件时,在施加到片材上的 150℃左右的用于热压的热的作用下,构成片材的树脂薄膜会发生软化,有时太阳能电池元件电极部的突起物会贯穿软化后的树脂薄膜层,此时,电极部与铝箔接触而发生短路,给电池性能带来不良的影响。

[0011] 对于使用了上述专利文献 2 公开所示的无机氧化物蒸镀膜的片材而言,由于无机氧化物蒸镀膜为玻璃质的薄膜结构,所以耐弯曲性差,因此有在机械应力的作用下在薄膜上产生裂纹、片材的阻气性显著劣化的问题。另外,对于所述片材而言,由于具有某种程度的弯曲性,所以在使薄膜的膜厚变薄而进行蒸镀时,薄膜中会产生缺陷,因此,发生阻气性降低的问题。

[0012] 对于上述专利文献 3 公开的片材而言,通过在无机氧化物蒸镀膜上设置基于由聚乙烯醇(PVA)等水溶性高分子与 1 种以上的金属醇盐和 / 或其水解物构成的复合物的涂层,可确保阻气性。但是,对于所述片材而言,由于 PVA 等高分子的水蒸汽阻气性不充分以及因紫外线而使作为主链的 C-C 键容易断裂的原因,也无法避免劣化,因此,如果不与氧化物蒸镀膜组合,则在单体的阻气性及其耐候性的长期可靠性方面存在问题。另外,对于所述

片材而言,为了在基材薄膜表面形成氧化物蒸镀膜,需要大型的真空系设备,进而,在氧化物蒸镀膜形成后需要实施涂布由水溶性高分子与金属醇盐和 / 或其水解物构成的复合物的工序,所以制造工序增多。由此,对于所述片材产生制造成本升高的问题。

[0013] 另外,即便在上述的任意一种片材中,为了赋予耐候性,而使用粘接剂等在上述的阻气层(基材薄膜)的单面或双面贴合具有耐候性的树脂薄膜、例如氟系树脂或烯烃系树脂等。这些树脂薄膜均容易在紫外线的作用下使作为树脂成分的主链的 C-C 键断裂,因此,无法避免树脂薄膜的劣化,并且在紫外线的作用下也会导致树脂薄膜的耐候性发生劣化以及其阻气性发生劣化。另外,随着所述阻气性的劣化,水蒸汽由外部侵入到背面保护片的内部,使与基材薄膜粘接的粘接层的粘接剂发生水解而劣化,从而产生基材薄膜与耐候性树脂薄膜的剥离等问题。

[0014] 本发明鉴于上述现有技术的问题,其目的在于提供能够同时满足耐候性、阻气性、柔软性的太阳能电池用背面保护片及其制造方法。

[0015] 用于解决问题的方法

[0016] 为了解决上述问题,本发明提供采用下述构成的太阳能电池用背面保护片及其制造方法。

[0017] [1] 一种太阳能电池用背面保护片,其具有由至少 1 层构成的基材薄膜、以及在该基材薄膜的单面或双面上形成的由至少 1 层构成的涂层,

[0018] 上述涂层为使如下的液状体的涂膜固化而成的三元共聚物层,所述液状体的涂膜具有包含反应性官能团(Y)的金属醇盐、具有与上述反应性官能团(Y)反应的反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体的树脂成分。

[0019] [2] 如[1]所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,基材薄膜为以硅烷系的粘接剂贴合 2 层以上薄膜而成的层叠薄膜。

[0020] [3] 如上述[1]所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,上述基材薄膜由 1 层构成,该 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

[0021] [4] 如上述[1]或[2]所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,上述基材薄膜由 2 层以上构成,其至少 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

[0022] [5] 如[1]~[4]中任一项所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,基材薄膜的材质为选自聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、和聚丙烯腈树脂中至少一种。

[0023] [6] 上述[1]~[5]中任一项所述的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,上述涂层为 1 层构成时,其 1 层中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂,为多层构成时,其至少 1 层中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂。

[0024] [7] 一种太阳能电池用背面保护片的制造方法,其包括如下的工序:

[0025] 准备由至少 1 层构成的基材薄膜的工序,

[0026] 准备具有包含具有反应性官能团(Y)的金属醇盐、具有与上述反应性官能团(Y)反应的反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体的树脂成分的液状体的工序,

[0027] 通过在上述基材薄膜的单面或双面涂布上述液状体形成至少 1 层的涂膜的工序,以及

[0028] 使上述至少 1 层的涂膜固化,形成由至少 1 层的三元共聚物层构成的涂层的工序。

[0029] [8] 如上述 [7] 所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,上述液状体为使包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分分散在水系溶剂中而成的乳液。

[0030] [9] 如上述 [7] 所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,上述液状体为包含使具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分溶解在非水系溶剂中而成的树脂溶液。

[0031] [10] 如上述 [7] ~ [9] 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,上述基材薄膜为以硅烷系的贴合粘接剂 2 层以上薄膜而成的层叠薄膜。

[0032] [11] 如上述 [7] ~ [10] 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,上述基材薄膜由 1 层构成,该 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

[0033] [12] 如上述 [7] ~ [10] 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,上述基材薄膜由 2 层以上构成,其至少 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。

[0034] [13] 如上述 [7] ~ [12] 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,基材薄膜的材质为选自聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、和聚丙烯腈树脂中至少一种。

[0035] [14] 如上述 [7] ~ [13] 中任一项所述的太阳能电池用背面保护片的制造方法,其特征在于,在准备上述液状体的工序中,上述三元共聚物层为 1 层构成时,用于构成该 1 层的液状体中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂,上述三元共聚物层为多层构成时,用于构成其至少 1 层的液状体中混合有紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂。

[0036] 发明的效果

[0037] 本发明的太阳能电池用背面保护片为能够同时满足耐候性、阻气性、柔软性的实用性上优异的太阳能电池用背面保护片。另外,根据本发明的太阳能电池用背面保护片的制造方法,可以得到能够同时满足耐候性、阻气性、柔软性的实用性上优异的太阳能电池用背面保护片。

附图说明

[0038] 图 1 为表示本发明的太阳能电池用背面保护片的一实例的剖面构成图。

[0039] 图 2 为用于说明构成本发明的太阳能电池用背面保护片的涂层的三元共聚物的特性的示意图。

[0040] 图 3 为用于说明构成以往的太阳能电池用背面保护片的复合系涂层的聚合的特性示意图。

[0041] 图 4 为用于说明构成本发明的太阳能电池用背面保护片的涂层的三元共聚物的自我修复特性的示意图。

[0042] 图 5 为表示作为本发明使用的液状体的材料使用的市售品乳液主剂的干燥涂膜的红外线全反射吸收光谱图。

[0043] 图 6 为表示实施例 1 作成的三元共聚物层的红外线全反射吸收光谱图。

[0044] 图 7 为表示实施例 4 作成的三元共聚物层的红外线全反射吸收光谱图。

具体实施方式

[0045] 本发明的太阳能电池用背面保护片为具有由至少 1 层构成的基材薄膜、以及在该基材薄膜的单面或双面上形成的由至少 1 层构成的涂层的太阳能电池用背面保护片,其特征在于,上述涂层为使如下的液状体的涂膜固化而成的三元共聚物层,所述液状体的涂膜具有包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分。

[0046] 另外,本发明的太阳能电池用背面保护片的制造方法包括如下的工序:准备由至少 1 层构成的基材薄膜的工序;准备具有包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分的液状体的工序;通过在上述基材薄膜的单面或双面涂布上述液状体,形成至少 1 层的涂膜的工序;以及使上述至少 1 层的涂膜固化,形成由至少 1 层的三元共聚物层构成的涂层的工序。

[0047] 上述的“具有包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分的液状体”是指以规定的浓度(优选最终的浓度为 50 重量%)包含仅由上述 3 种单体构成的树脂成分的水系乳液、和在非水系的溶剂中溶解仅由上述 3 种单体构成的树脂成分而成的树脂溶液。

[0048] 上述基材薄膜可以是 1 层构成,也可以是 2 层以上的多层构成。在所述 1 层或 2 层以上的多层构成的基材薄膜的单面或者双面形成涂层。在基材薄膜的单面或双面形成的涂层为使如下的液状体的涂膜聚合、固化而成的三元共聚物层,所述液状体的涂膜具有包含具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐、具有与所述反应性官能团 (Y) 反应的反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体的树脂成分。上述涂膜可以在 1 层上形成,也可以在多层上形成。

[0049] 以上述基材薄膜作为多层构成时,优选在各基材薄膜之间插入硅烷系粘接剂层。

[0050] 另外,上述由至少 1 层构成的基材薄膜的至少 1 层优选为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。即,基材薄膜由 1 层构成时,优选其 1 层的薄膜为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜。另外,基材薄膜采用多层构成时,优选其中的至少 1 层为带无机氧化物蒸镀膜的薄膜,此时在各层间夹入硅烷系粘接剂来粘接各层。

[0051] 图 1 为表示本发明的太阳能电池背板的一实施方式的剖面结构。图 1 中示出基材薄膜 1 采用 1 层构成,并且在该基材薄膜 1 的双面形成 1 层构成的涂层 2 后的层叠结构的情形。以下,边参照附图,边对各构成要素进行说明。

[0052] (准备基材薄膜的工序)

[0053] 作为基材薄膜 1,可以使用在形成太阳能电池组件时的热压中,在加温时能够在规定的加热时间内进行适宜调整并且能够在未熔融软化的范围内进行成型加工的树脂薄膜。作为所述基材薄膜的材质,可举出选自聚酯系树脂、聚烯烃系树脂、聚苯乙烯系树脂、聚酰胺树脂、聚碳酸酯树脂、和聚丙烯腈树脂中的至少一种。换言之,作为基材薄膜 1 的种类,

可使用例如聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯 (PEN) 等聚酯系薄膜、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃系薄膜、聚苯乙烯系薄膜、聚酰胺薄膜、聚碳酸酯薄膜、聚丙烯腈薄膜、聚酰亚胺薄膜等工程塑料薄膜。

[0054] 基材薄膜 1 的厚度设为 3 ~ 300 μm 的范围。

[0055] 上述薄膜优选其表面经氧等离子、电晕放电进行了照射处理或经火焰处理等对表面进行了氧化处理的薄膜。通过对表面进行氧化处理以使表面存在较多的官能团。表面的官能团越丰富的薄膜,与硅烷系粘接剂的粘接性有越好的趋势。因此,优选使用对基材薄膜 1 实施了适宜的表面处理的薄膜。

[0056] 另外,虽然例示了上述基材薄膜 1 为 1 层构成的情况,但用作该 1 层构成的基材薄膜 1 的薄膜也可以是在其表面蒸镀了无机氧化物而成的薄膜。本发明中,基材薄膜采用多层构成时,其中的至少 1 层为带有无机氧化物蒸镀膜的薄膜,也可根据所需要的阻气性的程度组装带有蒸镀膜的薄膜的层数。另外,在贴合带有蒸镀膜的薄膜时,优选使蒸镀面贴合在未带蒸镀膜的 PET 面上。

[0057] 作为蒸镀用的无机氧化物,可以使用氧化硅、氧化铝、氧化锌等,其蒸镀的厚度优选为 1nm ~ 100nm。

[0058] 作为使薄膜之间贴合时使用的粘接剂,目前可以使用聚氨酯系、丙烯酸系、环氧系、硅酮系的各种粘接剂,但是,在高温高湿下,存在基于水解而导致粘接性能劣化的问题。与此相对,本发明中,在粘接构成多层基材薄膜 1 的薄膜之间时,使用即便在高温高湿下粘接性能也优异的硅烷系粘接剂。

[0059] 此处所说的硅烷系的粘接剂,可以使用常用的硅烷偶联剂、或者本发明中用于形成涂层时使用的树脂成分(三元单体)中含有的金属醇盐系化合物的一种即含有烷氧基硅烷的混合物。

[0060] 对于硅烷系的粘接剂而言,由于烷氧基硅烷的烷氧基发生水解而生成硅烷醇基(Si-OH),该硅烷醇基利用位于薄膜表面的氧等离子或电晕放电,与被氧化的羧基、羟基反应从而键合,所以薄膜之间的粘接性良好。另外,在高温高湿下中也不发生水解,所以粘接特性良好,并且硅烷醇键相对于 UV 能量比较耐受,因此具有优异的耐候性。

[0061] 在以硅烷系的粘接剂贴合了基材薄膜 1 而形成 2 层以上的薄膜的情况下,作为其组合构成而言,在上述薄膜中,可以是在相同种类的薄膜之间、不同种类的薄膜之间、或者相同的薄膜中的一方蒸镀了无机氧化物的薄膜,或者在不同薄膜的一方蒸镀了无机氧化物的薄膜的任一组合。

[0062] (准备液状体的工序)

[0063] 在基材薄膜 1 的单面或双面(图 1 中为双面),以厚度 5 ~ 300 μm 的范围形成涂层 2,该涂层 2 为使如下的液状体的涂膜固化而成的三元共聚物层,所述液状体具有包含具有反应性官能团(Y)的金属醇盐、具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体的树脂成分。此处所说的液状体为以规定的浓度(优选最终浓度为 50 重量%)含有仅由具有反应性官能团(Y)的金属醇盐、具有与上述反应性官能团(Y)反应的反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体这 3 种单体构成的树脂成分的水系乳液,或者使仅由上述 3 种单体构成的树脂成分溶解在非水系的溶剂中而成的树脂溶液。

[0064] 上述具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐为以通式 : $YM(OR)_3$ 、 $YRM(OR)_2$ 、 $YR_2M(OR)$ (式中, M 表示金属, R 表示烷基, Y 表示具有反应性的官能团) 所示的化合物。

[0065] 作为该具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐, 可以特别举出含有硅烷的 α , β -烯属不饱和单体, 例如选自乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三异丙氧基硅烷、烯丙基三甲氧基硅烷、二烯丙基二甲基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基甲基二甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷、3-巯基丙基三乙氧基硅烷、3-辛酰基巯基-1-丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-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-氨基丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷、3-异氰酸酯基丙基三甲氧基硅烷等 α , β -烯属不饱和单体等中的 1 种或混合物。

[0066] 需要说明的是, 除了上述的具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐外, 还可以添加四烷氧基硅烷、三烷氧基铝、四烷氧基钛等。

[0067] 需要说明的是, 上述金属醇盐的反应性官能团 (Y) 具有异氰酸酯基时, 为了抑制与水的直接反应、并有效促进与反应性官能团 (X) 的反应, 而对反应性官能团 (Y) 使用封盖剂 (也称为封端剂、或保护剂)。作为封盖剂, 可以使用任意的适当的脂肪族、脂环式、或芳香族烷基单醇或酚性化合物。

[0068] 作为上述脂肪族、脂环式、或芳香族的烷基单醇, 可举出例如甲醇、乙醇、和 n-丁醇、2-甲基-2-丙醇、2-甲基-1-丙醇类的低级脂肪族醇; 环己醇类的脂环式醇; 苯基卡必醇和甲基苯基卡必醇类的芳香族-烷基醇。

[0069] 作为上述酚性化合物, 包括苯酚、甲酚和硝基酚类的取代酚 (该取代基不影响涂布操作) 类的酚性化合物。

[0070] 作为封盖剂, 除上述以外, 还可以使用乙二醇醚。作为适当的乙二醇醚, 可举出乙二醇丁基醚、二乙二醇丁基醚、乙二醇甲基醚和丙二醇甲基醚。乙二醇醚中, 优选二乙二醇丁基醚。

[0071] 进而, 作为其他的封盖剂, 可举出甲基乙基酮肟、丙酮肟和环己酮肟类的肟、 ϵ -己内酯类的内酯和二丁基胺类的胺。

[0072] 在使用适当的封盖剂时, 可选择使用与涂膜的干燥、反应温度适应的物质。

[0073] 反应通过下述方式进行: 在异氰酸酯基上修饰的封盖剂, 在乳液被涂敷后, 可通过加热干燥与水分一起被挥发 (共沸)、或在加热的作用下发生分解, 从而从反应性官能团 (异氰酸酯基) 脱离, 与此同时开始聚合反应。封盖剂的脱离反应通过加热到 80°C 以上而产生, 若加热超过 120°C , 则单体的聚合急速进行, 所以以封盖剂的脱离为目的的加热优选在 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 的温度范围内进行。该封盖剂的脱离反应可在通常涂膜的干燥工序中同时实现。

[0074] 另外, 上述反应性官能团 (X) 为具有酯基、环氧基、酮基、氨基、羟基等的与上述金属醇盐的反应性官能团 (Y) 相互反应而发生键合的特性的官能团。

[0075] 作为该具有反应性官能团 (X) 的丙烯酸单体, 可举出 α , β -烯属不饱和单体, 例如 (甲基) 丙烯酸羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丙酯、(甲基) 丙烯酸羟基丁酯、烯丙基醇、甲基丙烯酸醇、丙烯酸 4-羟基丁酯缩水甘油基 (环氧) 醚、(甲基) 丙烯酸羟基乙酯与 ϵ -己内酯的加成物等具有羟基的 α , β -烯属不饱和单体等。

[0076] 另外,“不具有反应性的官能团(X)”是指不具有与上述具有反应性官能团(Y)的金属醇盐反应的官能团。

[0077] 作为该不具有反应性官能团(X)丙烯酸单体的 α , β -烯属不饱和单体,可举出(甲基)丙烯酸酯[例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、甲基丙烯酸月桂酯、丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸叔丁基环己酯、(甲基)丙烯酸二环戊二烯酯、(甲基)丙烯酸二氢二环戊二烯基酯等]、聚合性芳香族化合物(例如苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基酮、叔丁基苯乙烯、对氯苯乙烯和乙烯基萘等)、聚合性腈(例如丙烯腈、甲基丙烯腈等)、 α -烯炔(例如乙烯、丙烯等)、乙烯基酯(例如乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯等)、二烯(例如丁二烯、异戊二烯等)、聚合性芳香族化合物、聚合性腈、 α -烯炔、乙烯基酯和二烯等。

[0078] 对于使具有上述3种单体作为树脂成分的液状体的涂膜聚合、固化而得到的三元共聚物层而言,可以通过使3种单体同时聚合而得到,也可以通过在“具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体”和“不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸单体”、“具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体”和“具有反应性官能团(Y)的金属醇盐”、“具有反应性官能团(Y)的金属醇盐”和“不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸单体”的各个组合中,通过预先混合2种单体或部分地进行聚合的半聚合后,使剩下的单体成分混合并聚合而得到。在这些聚合工艺中,优选采用在使“具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体”和“不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸单体”这2种单体混合或部分地进行聚合的半聚合后,混合剩下的“具有反应性官能团(Y)的金属醇盐”并进行聚合的工艺。

[0079] 另外,作为最终三元共聚物层,可通过在基材薄膜上涂敷三元共聚物而得到,各个单体的混合、涂敷、聚合的时间可通过各个混合 \rightarrow 聚合(半聚合) \rightarrow 涂敷(具有剩余单体时,在追加混合后) \rightarrow 聚合(干燥)、或混合 \rightarrow 涂敷 \rightarrow 聚合(干燥)的组合而得到。

[0080] (基于水系溶剂的乳液的制备方法)

[0081] 作为水系溶剂,可采用离子交换水等。根据需要,也可以在含有醇等之类的有机溶剂的水性介质中加入常用的分散剂以使分散性提高。然后,使用常用的均质混合机(例如Microtech-nition公司制,商品名“NR-300”),对上述水系溶剂进行均匀分散,并在加热搅拌下,以上述组合的方式滴加3种、或预先组合2种的方式来滴加单体和聚合引发剂,由此进行聚合。作为树脂成分的浓度,优选设为30~60重量%。

[0082] 通过上述方法,构成乳液的树脂成分所期望的粒径的不均减少,可以得到优选的粒径范围内的树脂成分粒子。

[0083] 作为上述聚合引发剂,可举出偶氮系的油性化合物[例如偶氮双异丁腈、2,2'-偶氮双(2-甲基丁腈)、2,2'-偶氮双(2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷)和2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等];水性化合物[例如阴离子系的4,4'-偶氮双(4-氰基戊酸)、2,2'-偶氮双(N-(2-羧基乙基)-2-甲基丙酮脒)和阳离子系的2,2'-偶氮双(2-甲基丙酮脒)];氧化还原性系的油性过氧化物(例如苯甲酰基过氧化物、对氯苯甲酰基过氧化物、月桂酰基过氧化物和叔丁基过苯甲酸酯等);和水性过氧化物(例如过硫酸钾和过硫酸铵等)。

[0084] 需要说明的是,除了前述的分散剂以外,本领域技术人员还可以并用通常使用的

分散剂和乳液剂,例如 Antox MS-60(商品名:日本乳液剂公司制)、ELEMNOL JS-2(商品名:三洋化成工业公司制)、アテカリアソープ NE-20(商品名:旭电化公司制)和アクアロン HS-10(商品名:第一工业制药公司制)等。

[0085] 上述常用的分散剂与由上述 3 种单体构成的树脂成分的配合比率只要调整为制备乳液时的常用的比率即可。例如以固体成分质量比,只要调整为 5/95 ~ 20/80 的范围即可。小于 5/95 时,有分散粒子发生凝集产生块,涂膜的平滑性受损的倾向,超过 20/80 时,有难以控制膜厚的倾向。

[0086] 另外,为了调节分子量,根据需要可使用月桂基硫醇类的硫醇和 α -甲基苯乙烯二聚体等之类的链转移剂。

[0087] 混合单体的聚合反应温度由引发剂来决定,例如使用偶氮系引发剂时,为 60 ~ 90°C,使用氧化还原性系引发剂时,优选在 30 ~ 70°C 内进行。相对于乳液的总量,使用引发剂时的配合量,通常为 0.1 ~ 5 质量%,优选 0.2 ~ 2 质量%。

[0088] 如前所述,作为单体的聚合工艺,优选采用使“具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体”和“不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸单体”这 2 种单体混合或部分地进行聚合的半聚合,然后再混合剩余的“具有反应性官能团(Y)的金属醇盐)”并聚合的工艺。

[0089] 预先使 2 种单体反应时的聚合在 1 ~ 8 小时内实施。

[0090] 作为使上述的“具有反应性官能团(X)的丙烯酸单体”和“不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸单体”这 2 种单体进行部分地聚合(半聚合)得到的 2 成分半聚合树脂粒子的平均粒径,优选为 0.05 ~ 0.30 μm 的范围。粒径小于 0.05 μm 时,有可能作业性的改善效果小,超过 0.30 μm 时,有可能得到的涂膜的外观恶化。该粒径的调节可通过例如调整上述 2 种单体混合物的组成、乳液聚合条件来进行。

[0091] 另外,上述 2 成分半聚合树脂粒子的质量平均分子量优选为 6000 ~ 12000。小于 6000 时,有难以控制膜厚度的倾向,超过 12000 时,有涂膜的平滑性下降的倾向。

[0092] 由上述的组成构成的乳液中,优选树脂固体成分量为 3 ~ 20 质量%。树脂固体成分量小于 3 质量%时,有难以控制膜厚的倾向,超过 20 质量%时,有涂膜的平滑性下降的倾向。

[0093] (使用了非水系溶剂的树脂溶液的制备方法)

[0094] 作为非水系溶剂,可使用甲苯、乙酸乙酯等有机溶剂。作为非水系溶剂,除上述之外,还可以适当使用二甲苯、N-甲基吡咯烷酮、丁基乙酸酯、比较高沸点的脂肪族和 / 或者芳香族、丁二醇乙酸酯、丙酮等。

[0095] 另外,作为聚合引发剂,可以使用通过热产生自由基的引发剂(偶氮系、过氧化物系)。

[0096] 对于上述非水系溶剂,使其溶解上述 3 种、或预先组合 2 种单体、以及聚合引发剂,得到聚合或部分聚合(半聚合)的树脂溶液。作为树脂溶液中的树脂成分的浓度,优选设为 30 ~ 60 重量%,进一步优选 50 重量%。

[0097] 上述液状体中除了树脂成分和溶剂外,还可以根据需要混合紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂。作为紫外线散射剂,可举出氧化锌、氧化钛等微粉末。作为紫外线吸收剂,可举出具有紫外线吸收能力的色素、导入了高浓度苯并三唑的丙烯酸聚合物等。通过少量添加该紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂,可以进一步提高涂层的耐候性。涂层为多层构

成时,优选在其至少 1 层中混入上述紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂,也可以在 2 层以上或者全部的层中混入上述紫外线散射剂或 / 和紫外线吸收剂。

[0098] 作为上述液状体,由于乳液组成的制品可市售,所以也可以使用这些。作为市售品,可举出例如东亚合成株式会社制“シーラス(商品名)”、日本 PAINT 株式会社的“シエラスター MK(商品名)”等。

[0099] (形成液状体的涂膜的工序)

[0100] 在基材薄膜 1 的单面或双面(图 1 中为双面)上,以干燥后的膜厚为 6 ~ 350 μm 的方式形成上述液状体的涂膜。作为液状体的涂布方法,可以使用通常使用的浸涂法、辊涂法、丝网印刷法、喷涂法等以往公知的手段。另外,为了均匀地控制厚度,也可以多重层叠薄的涂布层以形成规定的膜厚。进行多重层叠时,使先涂布的层干燥后,再涂布以下的层,并使该层干燥,进而,再反复涂布以下的层。

[0101] (形成由三元共聚物层构成的涂层的工序)

[0102] 该工序包括:使涂膜干燥的涂膜干燥工序;和在干燥后,制成最终由三元共聚物构成的固化膜(三元共聚物层)的干燥涂膜固化工序。

[0103] (涂膜干燥工序)

[0104] 在该涂膜干燥工序中,从上述液状体的涂膜中使溶剂气化,并使涂膜的形状稳定。干燥的温度优选 80 $^{\circ}\text{C}$ ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 。小于 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,溶剂的气化不充分,超过 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,涂膜中的未反应单体开始进行聚合反应。干燥时间虽然依赖于干燥温度,但例如优选在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下为 10 分钟 ~ 15 分钟。

[0105] (干燥涂膜固化工序)

[0106] 通过使涂膜中的未反应单体聚合,可使利用干燥而形状稳定化后的涂膜固化。未反应单体的聚合温度优选 80 $^{\circ}\text{C}$ ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ 。小于 80 $^{\circ}\text{C}$ 时,聚合变得不充分,超过 120 $^{\circ}\text{C}$ 时,会发生不仅在 PET 上也形成薄膜,而且 PET 开始收缩,涂膜对密合性等产生不良影响的不良状况。聚合时间虽然依赖于聚合温度,但例如优选在 100 $^{\circ}\text{C}$ 为 10 分钟 ~ 15 分钟。

[0107] (具有三元共聚物层的特性和三元共聚物层作为涂层的片材的特性)

[0108] 由上述三元共聚物层构成的涂层 2 不仅保持柔软性,而且具有阻气性和耐候性,所以得到的片材作为太阳能电池用背面保护片时,为长期可靠性优异的片材。

[0109] 以往,作为水溶性的高分子材料,在专利文献 3 等中使用聚乙烯醇(PVA)。PVA 的水蒸汽透射度为 1100 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ (测定条件:25 $^{\circ}\text{C}$ 、90% RH、厚度 25 μm),虽然水蒸汽阻隔性差,但柔软性优异。以往的太阳能电池用背面保护片仅在用作阻气层的无机氧化物蒸镀膜时,不能防止弯曲时的裂纹,因此通过层叠 PVA 类的具有柔软性的高分子膜,不仅可保持耐弯曲性,而且可确保阻气性。因此,没有无机氧化物蒸镀膜时,阻气性不充分。即层叠数变多,难以控制片材的总计厚度。

[0110] 本发明中,在确保阻气性的涂层中可使用丙烯酸系作为能与金属醇盐共聚的单体。通常作为该聚合物的丙烯酸系树脂的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),已知有:该聚甲基丙烯酸甲酯的水蒸汽透射度为 41 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$ (测定条件:25 $^{\circ}\text{C}$ 、90% RH、厚度 25 μm),比 PVA 阻气性优异。

[0111] 需要说明的是,上述聚乙烯醇和聚甲基丙烯酸甲酯的水蒸汽透射度的测定值出自“「塑料材料的各动物性的试验法与评价结果 <5>」、安田武夫、p. 119、vol. 51, No. 6、塑

料”（“「プラスチック材料の各動物性の試験法と評価結果 <5>」、安田武夫、p. 119、vol. 51, No. 6、プラスチック」）。

[0112] 本发明中,构成涂层的三元共聚物层的单体材料由具有反应性官能团 (X) 的丙烯酸系单体、不具有反应性的官能团 (X) 的丙烯酸系单体、和与上述反应性官能团 (X) 反应的具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐这 3 种单体构成。而且,形成具有这 3 种单体作为树脂成分的液状体,并以将该液状体成膜化后的三元共聚物层作为涂层。

[0113] 构成该涂层的三元共聚物层中,如图 2 所示,2 种丙烯酸系单体键合成链状,通过所形成的丙烯酸系高分子的链来确保柔软性。另外,在链状的丙烯酸系高分子中,来自其中一方的具有反应性官能团 (X) 的丙烯酸系单体的多个官能团 (X) 分开间隔分布,该官能团 (X) 与金属醇盐中的官能团 (Y) 发生反应而键合。另外,通过具有反应性官能团 (Y) 的金属醇盐之间的发生水解而形成 M-O 键,并且三元共聚物形成网状结构。通过该网状结构可实现柔软性和高的水蒸汽阻气性及耐候性。因此,本发明的片材即便弯曲产生裂纹,阻气性也没有显著劣化。

[0114] 另外,现有的制品,虽然作为具有耐候性的树脂薄膜,在上述的阻气层上粘接氟系树脂等而使用,但如下述(表 1)所示,相对于紫外线能量 96kcal, C-F 键能为 116kcal,为非常强的能量,主链的 C-C 键能为 85kcal,相比于紫外线,较弱。因此基于紫外线会产生树脂的劣化。进而,如图 3 所示,阻气层的金属醇盐与高分子的复合体,由于金属醇盐的水解产物为不伴有化学键的单纯的与高分子的复合体,所以在紫外线的作用下作为高分子主链的 C-C 键发生断裂(图 3 的 × 标记部分)时,有高分子部分因紫外线而劣化,水蒸汽阻气性显著劣化的问题。

[0115] (表 1)

[0116]

各种能量	能量 (kcal/mol)
紫外线	96
C-F 键	116
C-C 键	85
Si-O 键	106
Ti-O 键	145
Al-O 键	115

[0117] 相对与此,本发明所述的片材的涂层中使用的三元共聚物层中,如图 4 所示,即便通过紫外线而使丙烯酸系高分子部分的 C-C 键(85kcal)断裂(图 4 的 × 标记部分),由金属醇盐形成的 M-O 键(106 ~ 145kcal)也没有断裂。另外,即便通过空气中或高分子中的湿气促进金属醇盐的水解,通过紫外线使丙烯酸系高分子的 C-C 键断裂,通过 M-O 键的增大也能够自我修复。所以作为整体几乎没有发生因紫外线导致的劣化。

[0118] 进而,上述三元共聚物层与 PET 等树脂同样,伴随化学键而粘接,因此粘接性非常

优异,不用担心基材薄膜与三元共聚物层(涂层)间的剥离。另外,可以说金属醇盐利用水分进行水解, M-O 键形成为网状,丙烯酸系高分子的 $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ 通常几乎没有发生水解。因此,像以往那样,通过粘接剂使耐候性薄膜和赋予了阻气性的基材薄膜粘接的结构的一片材的缺点,即由于长期间使用时树脂薄膜的劣化而从外部进入水分,粘接剂因水解而劣化、薄膜之间发生剥离这样的问题,在本发明的片材中没有发生。

[0119] 综上,本发明的片材能够作为柔软性、超耐候性、水蒸汽阻气性优异的太阳能电池用背面保护片而提供。

[0120] 【实施例】

[0121] 以下的实施例中,作为具有反应性官能团(Y)的金属醇盐、具有与上述反应性官能团(Y)反应的反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、以及不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体这3种单体中的、具有反应性官能团(Y)的金属醇盐,使用3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(实施例1~3中共通使用)或3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷(实施例4)。另外,对于剩余的具有与上述反应性官能团(Y)反应的反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、和不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体,使用了这些单体的混合物即市售的制品(日本PAINT株式会社的“シエラストーMK”的主剂)(实施例1~4中共通使用)。

[0122] 对于上述市售的制品为具有上述反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体、和不具有反应性的官能团(X)的丙烯酸系单体的混合物,可通过该制品的干燥涂膜表面的红外线全反射吸收光谱进行确认。该红外线全反射吸收光谱示于图5。

[0123] 如图5可知,显示出波数(wavenumber) $3650 \sim 3200(\text{cm}^{-1})$ 、 $1760 \sim 1715(\text{cm}^{-1})$ 、 $1150 \sim 1025(\text{cm}^{-1})$ 为代表的峰,这些分别为来自含有具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的羧酸(COOH基)或羟基(OH)的单元部分的OH基的吸收、来自含有不具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的酯(COOR)的单元部分的C=O的吸收、以及来自含有不具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的酯(COOR)或醚(COC)的单元部分的C-O-C的吸收。

[0124] (实施例1)

[0125] 本发明的实施例1中,作为液状体,准备了相对于シエラストーMK的主剂15重量份,配合3-环氧丙氧基丙基三乙氧基硅烷(1重量份)的物质。

[0126] 如下述(表2)所示,作为基材薄膜使用厚度 $125 \mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(东洋纺织株式会社制、商品名“ESTER FILM 5000”)。

[0127] 在上述基材薄膜的双面涂布上述液状体,将其涂膜在 80°C 加热10分钟,使水系溶剂气化而进行干燥。

[0128] 使得到的干燥涂膜在 100°C 加热10分钟,使构成涂膜的未反应单体聚合,得到了三元共聚物层(涂层)。得到的薄膜的厚度为 $20 \mu\text{m}$ 。

[0129] 由此,得到了在厚度 $125 \mu\text{m}$ 的基材薄膜的双面层叠有 $20 \mu\text{m}$ 厚的涂层(三元共聚物层)而成的片材(太阳能电池用背面保护片)。

[0130] 上述三元共聚物层的红外线全反射吸收光谱示于图6。由图6可看出,出现了以波数(wavenumber) $3690 \sim 3200(\text{cm}^{-1})$ 、 $1760 \sim 1715(\text{cm}^{-1})$ 、 $1150 \sim 1025(\text{cm}^{-1})$ 、 $1100 \sim 1000(\text{cm}^{-1})$ 为代表的峰。

[0131] 首先, $3690 \sim 3200(\text{cm}^{-1})$ 为来自含有具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的羧

酸(COOH基)或羟基(OH)的单元部分、以及含有烷氧基硅烷系单体的硅烷醇基(Si-OH)或以环氧基的开环反应产生的羟基(OH)的单元部分的OH的吸收。另外,1760~1715(cm^{-1})为来自含有不具有反应性官能团(X)丙烯酸系单体的酯(COOR)的单元部分的C=O的吸收。另外,1150~1025(cm^{-1})为来自含有不具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的酯(COOR)或醚(COC)的单元部分的C-O-C的吸收。另外,1100~1000(cm^{-1})为来自含有以烷氧基硅烷系单体的硅烷醇基之间的脱水缩合反应产生的硅氧烷键(Si-O)的单元部分的Si-O-Si的吸收。

[0132] (实施例2)

[0133] 本发明的实施例2中,如下述(表2)所示,作为基材薄膜,使用使厚度75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、以及蒸镀数十nm氧化硅或氧化铝的厚度12 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜(东洋纺织株式会社制、商品名「エコシール VE500」),隔着设置厚度5 μm 的烷氧基硅烷系粘接(3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷)层粘接而成的多层薄膜。另外,作为液状体,准备了与实施例1使用的液状体相同的液状体。

[0134] 在上述基材薄膜的双面涂布上述液状体,对其涂膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分钟,使水系溶剂气化而干燥。

[0135] 对得到的干燥涂膜在100 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分钟,使构成涂膜的未反应单体聚合,得到了三元共聚物层(涂层)。得到的薄膜的厚度为20 μm 。

[0136] 由此,得到了在厚度92 μm 的基材薄膜的双面层叠有20 μm 厚的涂层(三元共聚物层)而成的片材(太阳能电池用背面保护片)。

[0137] 汇集上述三元共聚物层的红外线全反射吸收光谱,为与图6示出的光谱相同的光谱。

[0138] (实施例3)

[0139] 本发明的实施例3中,如下述(表2)所示,作为基材薄膜,使用使厚度75 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、和厚度50 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜,隔着厚度5 μm 的烷氧基硅烷系粘接(3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷)层粘接而成的多层薄膜。另外,作为液状体,准备了与实施例1使用的液状体相同的液状体。

[0140] 在上述基材薄膜的双面涂布上述液状体,并对其涂膜在80 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分钟,使水系溶剂气化而干燥。

[0141] 对得到的干燥涂膜在100 $^{\circ}\text{C}$ 加热10分钟,使构成涂膜的未反应单体聚合,得到了三元共聚物层(涂层)。得到的薄膜的厚度为20 μm 。

[0142] 由此,得到了在厚度130 μm 的基材薄膜的双面层叠有20 μm 厚的涂层(三元共聚物层)而成的片材(太阳能电池用背面保护片)。

[0143] 汇集上述三元共聚物层的红外线全反射吸收光谱,为与图6示出的光谱相同的光谱。

[0144] (实施例4)

[0145] 本发明的实施例4中,如下述(表2)所示,作为基材薄膜准备了厚度125 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜。

[0146] 作为液状物,准备了相对于シヤラストーMK的主剂15重量份,配合了3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷(1重量份)的物质。

[0147] 在上述基材薄膜的双面涂布上述液状体,并对其涂膜在 80℃加热 10 分钟,使水系溶剂气化而干燥。

[0148] 对得到的干燥涂膜在 100℃加热 10 分钟,使构成涂膜的未反应单体聚合,得到了三元共聚物层(涂层)。得到的薄膜的厚度为 20 μm。

[0149] 由此,得到了在厚度 125 μm 的基材薄膜的双面层叠有 20 μm 厚的涂层(三元共聚物层)而成的片材(太阳能电池用背面保护片)。

[0150] 上述三元共聚物层的红外线全反射吸收光谱示于图 7。由图 7 可看出,显示了以波数(wavenumber)3450 ~ 3200 (cm⁻¹)、1760 ~ 1690 (cm⁻¹)、1150 ~ 1025 (cm⁻¹)、1100 ~ 1000 (cm⁻¹) 为代表的峰。首先,3450 ~ 3200 (cm⁻¹) 为来自含有具有反应性官能团(Y)的烷氧基硅烷系单体的异氰酸酯基(NCO)与具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的羟基(OH)反应生成的聚氨酯键的单元部分的NH的吸收。另外,1760 ~ 1690 (cm⁻¹) 为来自含有不具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的酯(COOR)的单元部分、以及含有具有反应性官能团(Y)的烷氧基硅烷系单体的异氰酸酯基与具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的OH基反应得到的聚氨酯键的单元部分的C=O的吸收。另外,1150 ~ 1025 (cm⁻¹) 为来自含有不具有反应性官能团(X)的丙烯酸系单体的酯(COOR)或醚(COC)的单元部分的C-O-C的吸收。另外,1100 ~ 1000 (cm⁻¹) 为来自含有通过烷氧基硅烷系单体的硅烷醇基之间的脱水缩合反应产生的硅氧烷键(Si-O)的单元部分的Si-O-Si的吸收。

[0151] (比较例 1)

[0152] 另外,作为比较例 1 使用了市售的太阳能电池背面保护片。如下述(表 3)所示,比较例 1 的片材为如下构成:在厚度 125 μm 的 PET 薄膜的单面形成厚度 20nm 的 SiO₂ 蒸镀膜作为阻气层,并在由此而成的层叠薄膜(基材)的双面使用粘接剂贴合厚度 25 μm 的氟树脂薄膜(PVF)而成。

[0153] (评价)

[0154] 作为实施例 1 ~ 4 和比较例 1 的各太阳能电池用背面保护片的性能评价,对基于阳光炭弧灯式耐候性试验机(SUGA 试验机株式会社制,商品名“WEL-300L”)的紫外线照射前后的水蒸汽透射量、拉伸轻度保持率、和绝缘耐电压进行测定。进而,对于下述R弯曲(柔软性)耐久试验后的水蒸汽透射量、拉伸强度保持率、和绝缘耐电压进行测定。该结果一并记于(表 2、3)中。

[0155] (R 弯曲(柔软性)耐久试验)

[0156] 由用上述方法作成的片状样品(A4 大小)切下 15cm 见方,握住切下的片材的相对着的两个端部,使片材中央部进行 R 弯曲直至两个端部对接的程度。对该弯曲反复进行 100 次。

[0157] 上述水蒸汽透射量的测定基于 JIS 的 Z0208,在温度 40℃、湿度 90% RH 的条件下,利用 CUP 法进行了测定。另外,拉伸强度的测定可基于 JISK7127,使用株式会社岛津制作所制的万能试验机(商品名“UH-500kNI”来进行)。

[0158] 【表 2】

[0159] (表 2)

[0160]

评价项目		实施例 1	实施例 2	实施例 3
层叠结构		三元共聚物层 (20 μm)/ PET(125 μm)/ 三元共聚物层 (20 μm)	三元共聚物层 (20 μm)/ PET(75 μm)/ 烷氧基硅烷系粘接剂 (5 μm)/ SiO ₂ 蒸镀膜 PET(12 μm)/ 三元共聚物层 (20 μm)	三元共聚物层 (20 μm)/ PET(75 μm)/ 烷氧基硅烷系粘接剂 (5 μm)/ PET(50 μm)/ 三元共聚物层 (20 μm)
初期特性	水蒸气透射量 (g/m ² ·24h)	0.86	0.01	1.35
	拉伸强度保持率 (%)	100	100	100
	绝缘耐电压 (kV)	10以上	10以上	10以上
R 弯曲 耐久试验	水蒸气透射量 (g/m ² ·24h)	0.88	0.02	1.45
	拉伸强度保持率 (%)	100	100	100
	绝缘耐电压 (kV)	10以上	10以上	10以上
耐候性试验 (1000h 后)	水蒸气透射量 (g/m ² ·24h)	0.96	0.01	1.87
	拉伸强度保持率 (%)	97	97	98
	绝缘耐电压 (kV)	10以上	10以上	10以上

[0161] 【表 3】

[0162] (表 3)

[0163]

评价项目		实施例 4	比较例 1
层叠结构		三元共聚物层 (20 μm)/ PET(125 μm)/ 三元共聚物层 (20 μm)	PVF(25 μm)/ PET(125 μm)/ SiO ₂ 蒸镀膜 (0.2 μm)/ PVF(25 μm)
初期特性	水蒸气透射量 (g/m ² ·24h)	0.73	0.99
	拉伸强度保持率 (%)	100	100
	绝缘耐电压 (kV)	10以上	10以上
R 弯曲 耐久试验	水蒸气透射量 (g/m ² ·24h)	0.72	3.25
	拉伸强度保持率 (%)	100	100
	绝缘耐电压 (kV)	10以上	10以上
耐候性试验 (1000h 后)	水蒸气透射量 (g/m ² ·24h)	0.74	2.02
	拉伸强度保持率 (%)	99	65
	绝缘耐电压 (kV)	10以上	10以上

[0164] 实施例 1、3、4 的片材的初期水蒸汽阻气性与使用氧化物蒸镀膜的比较例 1 片材相比较,显示几乎同等的性能,实施例 2 的片材显示非常优异的初期水蒸汽阻隔性。然后,在 1000hr 紫外线照射后的断裂强度中,对于比较例 1 的片材而言,虽然使用耐候性优异的氟树脂薄膜,但拉伸强度保持率中进行了约 35%的劣化。与此相对,对于实施例 1~4 的片材而言,即便 1000hr 紫外线照射后拉伸强度保持率也几乎没有变化。

[0165] 另外,在紫外线照射 1000hr 后,对于比较例 1 的片材而言,水蒸汽的阻气性变差,但实施例 2、4 的片材维持在初期状态,实施例 1、3 的片材也维持良好的值。由此可知,实施例 1~4 的片材,金属醇盐吸收了大气中的湿度或高分子中的水分而发生了水解,进一步形成 M-O 键的网状结构,紫外线 1000hr 照射后也可维持断裂强度,并可维持水蒸汽阻气性。

[0166] 产业上的可利用性

[0167] 由以上可知,根据本发明,可提供水蒸汽阻气性优异、长期耐候性和耐久性优异的太阳能电池用背面保护片。

[0168] 符号说明

[0169] 1 基材薄膜

[0170] 2 涂层

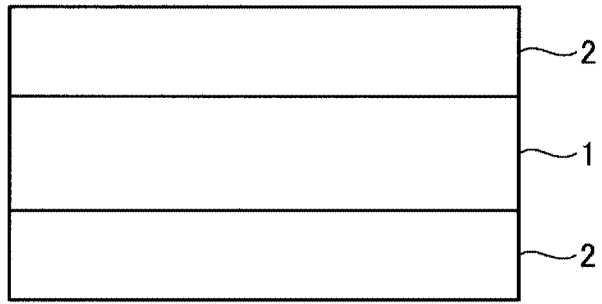
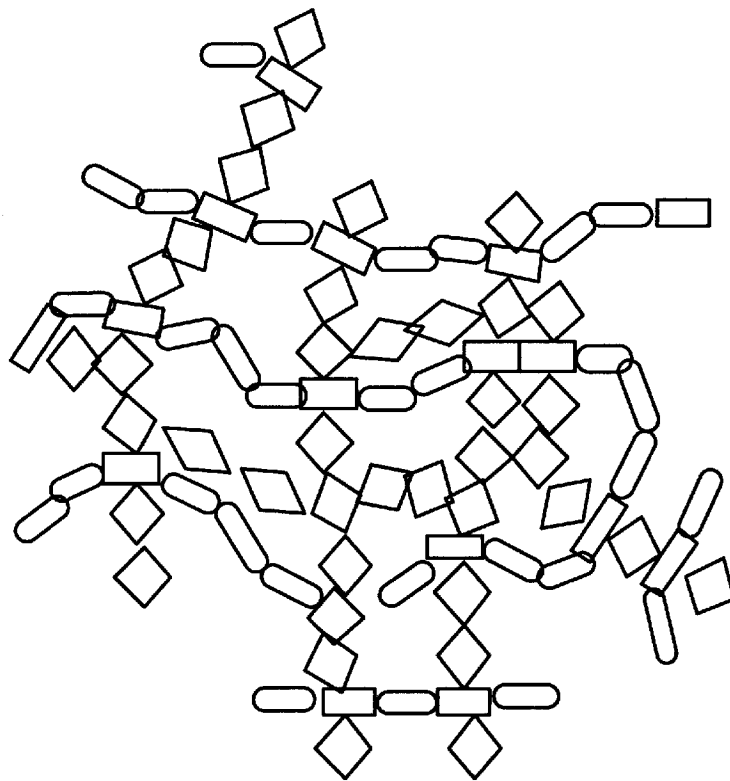


图 1



- 具有反应性官能团 (X) 的丙烯酸单体
- 不具有反应性官能团 (X) 的丙烯酸单体
- ◇ 具有反应性官能团 (X) 的金属醇盐 (例如 :YM(OR)₃)

图 2

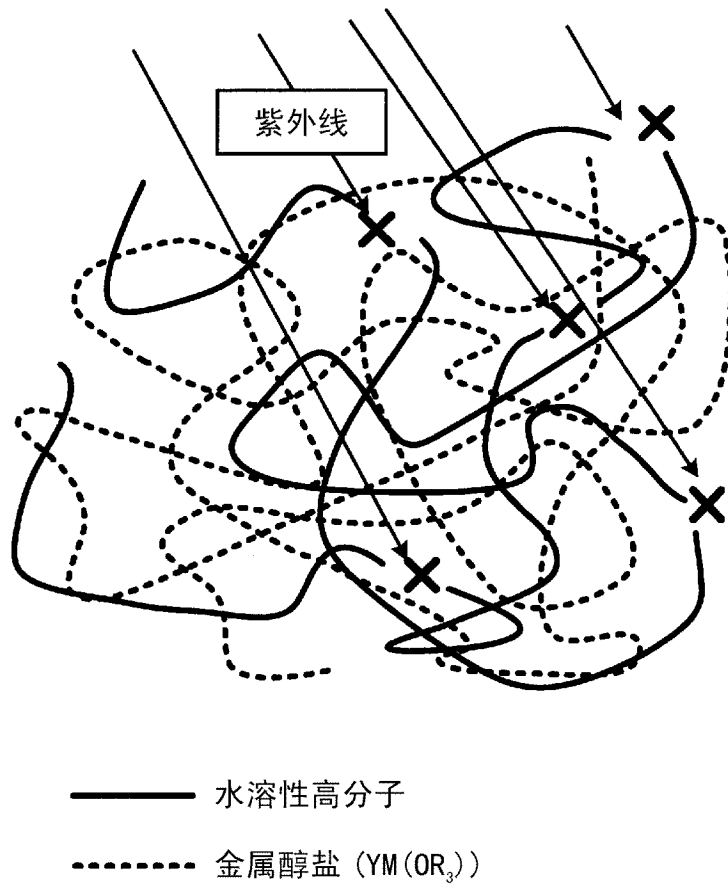


图 3

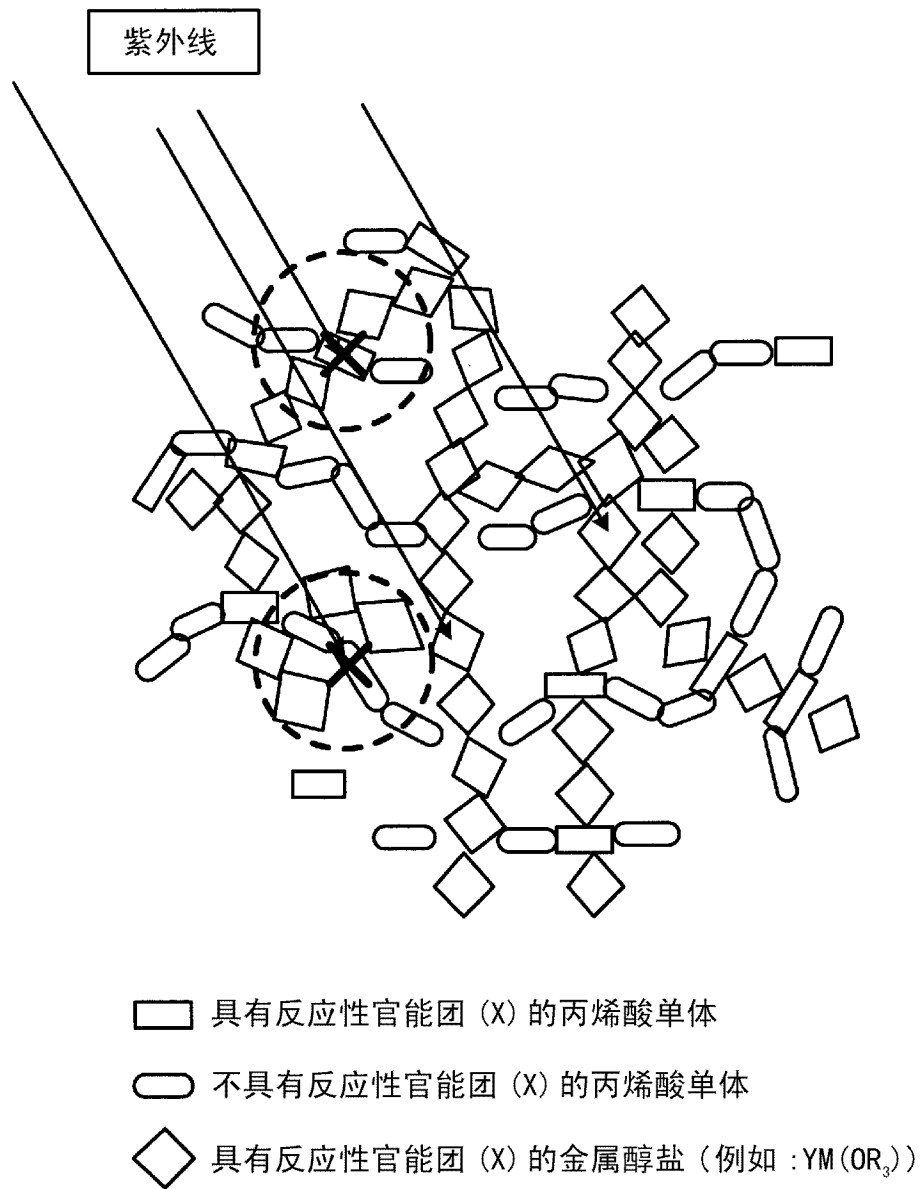


图 4

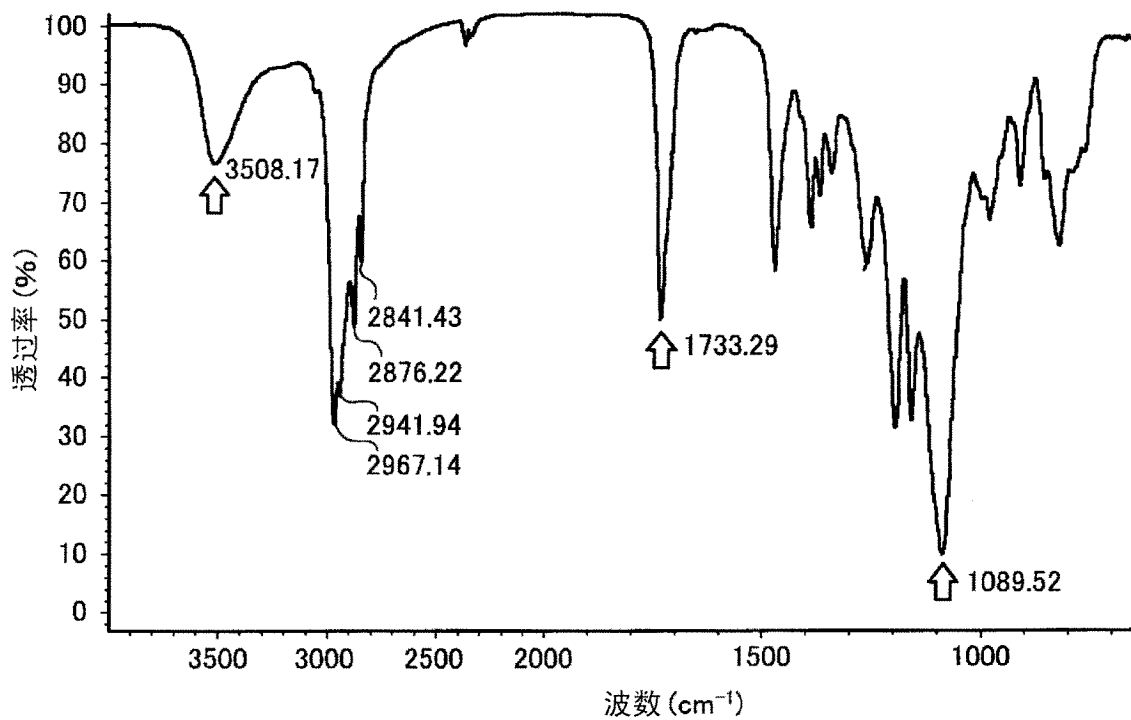


图 5

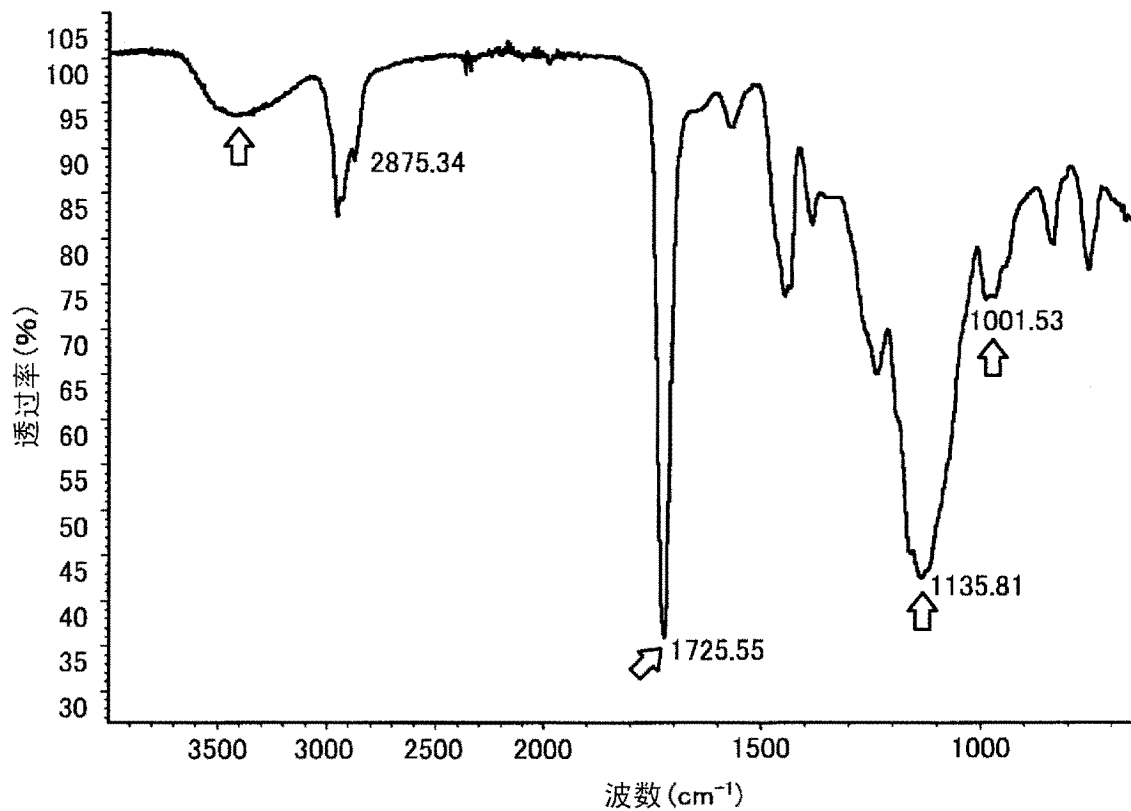


图 6

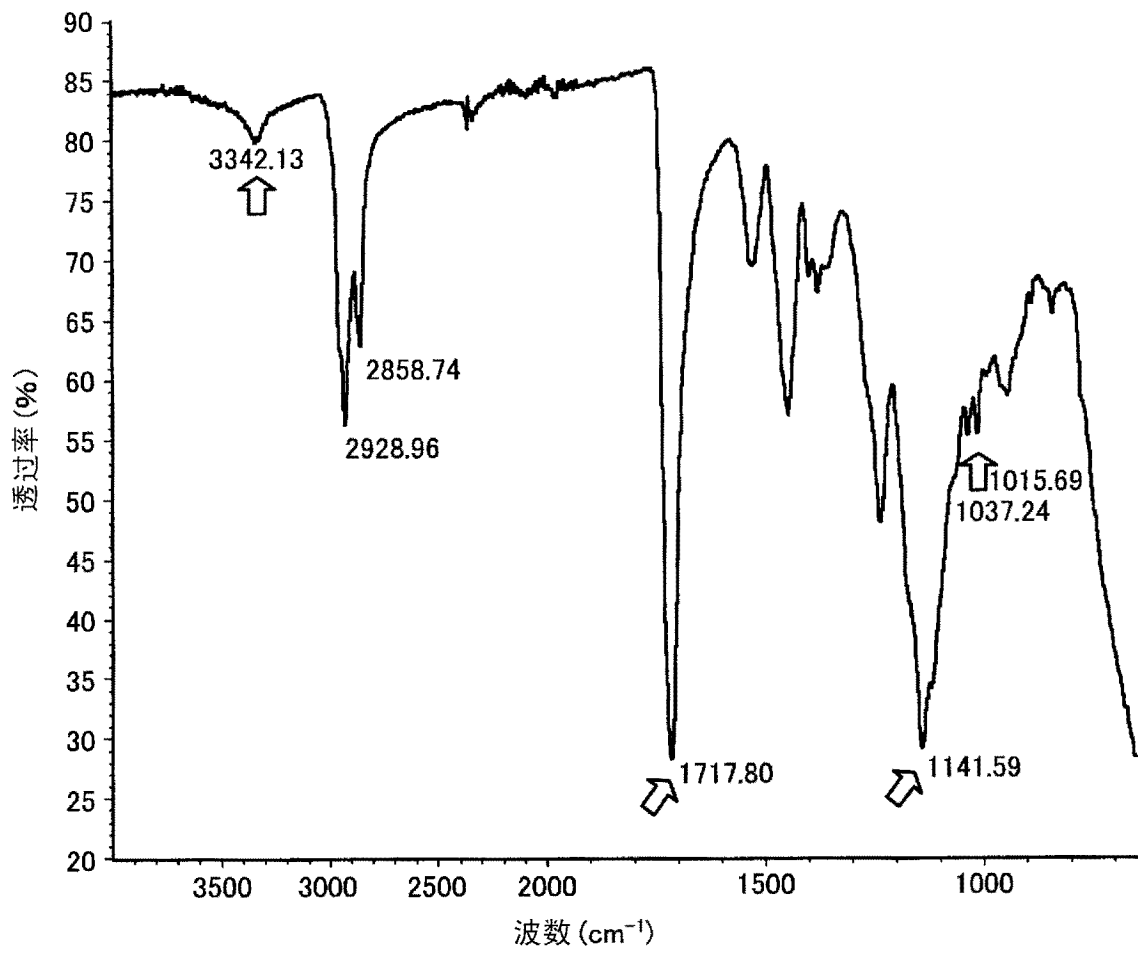


图 7