

(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
22. April 2010 (22.04.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/043641 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
H01L 31/048 (2006.01) **B32B 17/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/063392

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. Oktober 2009 (14.10.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 042 882.5
16. Oktober 2008 (16.10.2008) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **KURARAY EUROPE GMBH** [DE/DE]; Brü-
ningstrasse 50, 65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STEUER, Martin**
[DE/DE]; Platanenweg 18, 65835 Liederbach (DE).
KARPINSKI, Andreas [DE/DE]; Am Pützchen 18,
51519 Odenthal (DE). **KELLER, Uwe** [DE/DE]; Kur-
fürstenallee 74, 53177 Bonn (DE). **STENZEL, Holger**
[DE/DE]; Otterweg 12, 53773 Hennef (DE).

(74) Anwalt: **KISTERS, Michael**; Kuraray Europe, Patents
and Trademarks, Mülheimer Strasse 26, 53840 Troisdorf
(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, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (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, 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: PHOTOVOLTAIC MODULES COMPRISING PLASTICIZED POLYVINYLCETALIC INTERMEDIATE FILM
LAYERS WITH HIGH POLYVINYLCETATE CONTENT

(54) Bezeichnung : PHOTOVOLTAIKMODULE ENTHALTEND PLASTIFIZIERTE ZWISCHENSCHICHT-FOLIEN AUS
POLYVINYLCETALEN MIT HOHEM POLYVINYLCETATGEHALT

(57) Abstract: The invention relates to the use of polyvinylacetal-based films comprising softeners, said films comprising polyvi-
nylacetal at a polyvinylacetate content of more than 3 wt %, for the manufacture of photovoltaic modules.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Foli-
en, welche Polyvinylacetal mit einem Polyvinylacetatgehalt von mehr als 3 Gew.% aufweisen, zur Herstellung von Photovoltaik-
modulen.



WO 2010/043641 A1

Beschreibung

Photovoltaikmodule enthaltend plastifizierte Zwischenschicht-Folien aus Polyvinylacetalen mit hohem Polyvinylacetatgehalt

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft die Herstellung von Photovoltaikmodulen unter Verwendung von weichmacherhaltigen Folien auf Basis von Polyvinylacetal mit hohem Polyvinylacetatgehalt.

Stand der Technik

- [0002] Photovoltaikmodule bestehen aus einer photosensitiven Halbleiterschicht, die zum Schutz gegen äußere Einflüsse mit einer transparenten Abdeckung versehen wird. Als photosensitive Halbleiterschicht können monokristalline Solarzellen oder polykristalline, dünne Halbleiterschichten auf einem Träger eingesetzt werden. Dünnschicht-Solarmodule bestehen aus einer photosensitiven Halbleiterschicht, die auf ein Substrat wie z.B. eine transparente Platte oder eine flexible Trägerfolie z.B. durch Aufdampfen, Gasphasenabscheidung, Sputtern oder Nassabscheidung aufgebracht ist.
- [0003] Beide Systeme werden häufig zwischen eine Glasscheibe und eine rigide, hintere Abdeckplatte z.B. aus Glas oder Kunststoffen mit Hilfe eines transparenten Klebers laminiert.
- [0004] Der transparente Kleber muss die photosensitive Halbleiterschicht und deren elektrische Verbindungsleitungen vollständig umschließen, UV-stabil und Feuchtigkeitsunempfindlich sein und nach dem Laminierprozess vollständig blasenfrei sein.
- [0005] Als transparente Kleber werden häufig aushärtende Gießharze oder vernetzbare, auf Ethylenvinylacetat (EVA) basierende Systeme eingesetzt, so wie beispielsweise in DE 41 22 721 C1 oder DE 41 28 766 A1 offenbart.
- [0006] Eine Alternative zu aushärtenden Klebesystemen ist der Einsatz von weichmacherhaltigen Folien auf Basis von Polyvinylacetalen wie das aus der Verbundglasherstellung bekannte Polyvinylbutyral (PVB). Die Solarzelleneinheiten werden mit einer oder mehreren PVB-Folien bedeckt und diese unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mit den

gewünschten Abdeckmaterialien zu einem Laminat verbunden.

- [0007] Verfahren zur Herstellung von Solarmodulen mit Hilfe von PVB-Folien sind z. B. durch DE 40 26 165 C2, DE 42 278 60 A1, DE 29 237 70 C2, DE 35 38 986 C2 oder US 4,321,418 bekannt. Die Verwendung von PVB-Folien in Solarmodulen als Verbund-sicherheits-verglasungen ist z.B. in DE 20 302 045 U1, EP 1617487 A1, und DE 35 389 86 C2 offenbart. Diese Schriften enthalten aber keine Information über die mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der verwendeten PVB-Folien.
- [0008] Die Herstellung des für Zwischenschichtfolien üblicherweise eingesetzten Polyvinylbutyrals erfolgt im industriellen Maßstab durch Verseifung von Polyvinylacetat zu Polyvinylalkohol mit einem gewünschten Restacetatgehalt und dessen nachfolgende Umsetzung mit einem Aldehyd zum entsprechenden Polyvinylacetal mit dem gewünschten Acetalisierungsgrad.
- [0009] Polyvinylalkohol wird aus Polyvinylacetat durch direkte Hydrolyse oder durch Alkoholyse hergestellt. Die Reaktion kann durch starke Säuren oder Basen katalysiert werden (vgl. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, New York 1989, Vol 17). Im industriellen Maßstab ist die Alkoholyse von Polyvinylacetat mit Methanol unter alkalischer Katalyse unter Bildung von Methylacetat und Polyvinylalkohol bevorzugt. Überschüssiges Lösungsmittel sowie Methylacetat werden nach Erreichung des angestrebten Hydrolysegrades abdestilliert. Der Hydrolysegrad des Polyvinylalkohols kann über Verweilzeit, Katalysatorkonzentration und Temperatur eingestellt werden. Die Herstellungskosten von Polyvinylalkohol nehmen generell mit steigendem Hydrolysegrad zu, da zum einen die Ausbeute an Polyvinylalkohol bezogen auf Polyvinylacetat abnimmt und zum anderen Katalysatormenge, Verweilzeit sowie die Menge der zu destillierenden Lösungsmittel zunimmt.
- [0010] Je höher der Hydrolysegrad des Polyvinylalkohols, desto höher sind auch die Prozesskosten bei Herstellung eines Polyvinylacetals. Dies liegt zum einen an den mit dem Hydrolysegrad steigenden Kosten des Polyvinylalkohols selbst. Zum anderen nimmt die erforderliche Menge an

Aldehyd zur Erreichung eines vorgegebenen Gehalts an OH-Gruppen (ausgedrückt als Polyvinylalkoholgehalt des Polyvinylacetals in Gewichtsprozent) mit dem Hydrolysegrad zu.

- [0011] Die im Stand der Technik beschriebenen Systeme enthalten Polyvinylacetale mit niedrigem Restacetatgehalt, d.h. die Polyvinylacetale werden aus hochverseiften Polyvinylalkoholen hergestellt. Dies ist aus den o.g. energetischen und ökonomischen Gründen ungünstig.
- [0012] Es ist zudem bekannt, dass der spezifische Durchgangswiderstand von PVB-Folien mit steigendem Feuchtegehalt steil abfällt, was das Auftreten von Leckströmen in Photovoltaikmodulen stark begünstigt. Im Randbereich des Photovoltaikmoduls sind die Folien als Einkapselungsmaterial zur Umgebung offen und den Umweltbedingungen wie z.B. hohen Umgebungsfeuchten ausgesetzt. Hierdurch kann der Wassergehalt der Folien im Randbereich stark zunehmen und Werte bis zur Gleichgewichtsfeuchte (ca. 3 Gew. %) annehmen. Der erhöhte Wassergehalt im Randbereich der Folie reduziert deren elektrischen Widerstand in diesem Bereich stark. Der Wassergehalt nimmt zwar zur Folienmitte wieder ab, aber zur Vermeidung von Leckströmen können die photosensitiven Halbleiterschichten daher nicht bis in den Randbereich der Folie bzw. des Moduls verlegt werden. Dies reduziert die Flächenbelegung und damit die Stromausbeute des Moduls.
- [0013] Klebefolien für Photovoltaikmodule müssen daher einen möglichst hohen spezifischen Durchgangswiderstand aufweisen. Hierzu beschreibt DE 102007000816.5 Klebefolien aus Polyvinylacetalen mit erhöhtem spezifischen Durchgangswiderstand und erniedrigtem Weichmachergehalt, die Glasübergangstemperaturen T_g von mehr als 20°C aufweisen.
- [0014] Nachteilig an derartigen Systemen sind die erhöhten Produktkosten, da der Weichmacher in der Regel preiswerter als das Polyvinylacetal ist. Weiterhin verschlechtert sich durch die Reduktion des Weichmachergehaltes die Fließfähigkeit der Folie, wodurch Probleme bei der Laminierung der Photovoltaikmodule resultieren können.
- [0015] Weiterhin nimmt mit steigender Glasübergangstemperatur der Klebfolien

auch die Tendenz zur Versprödung bei niedrigen Umgebungstemperaturen zu. Dies führt bei niedrigen Außentemperaturen und gleichzeitiger mechanischer Belastung von Photovoltaikmodulen zu einer erhöhten Bruchgefahr der Module.

Aufgabe

- [0016] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, preisgünstig herzustellende weichmacherhaltige Folien auf Basis von Polyvinylacetal mit hohem spezifischen Durchgangswiderstand zur Herstellung von Photovoltaikmodulen bereit zu stellen.
- [0017] Es wurde gefunden, dass Polyvinylacetale mit einem hohen Polyvinylacetatgehalt diese Anforderungen erfüllen.

Darstellung der Erfindung

- [0018] Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Photovoltaikmodule, umfassend ein Laminat aus
- a) einer transparenten Frontabdeckung
 - b) einer oder mehreren photosensitiven Halbleiterschichten
 - c) mindestens eine weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierenden Folie und
 - d) einer rückwärtigen Abdeckung wobei das Polyvinylacetal einen Polyvinylacetatgehalt von mehr als 3 Gew.% aufweist.
- [0019] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Folien bei einer Umgebungsfeuchte von 85% rF bei 23°C einen spezifischen Widerstand von mindestens $5E+11 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, bevorzugt mindestens $1E+12 \text{ ohm} \cdot \text{cm}$, bevorzugt mindestens $5E+12$ auf. Diese Werte sollten an jeder Stelle der Folie erreicht werden, insbesondere im Randbereich des Moduls.
- [0020] Die Glasübergangstemperatur T_g der erfindungsgemäß eingesetzten Folien beträgt weniger als 20 °C, insbesondere bevorzugt maximal 19,5°C, besonders bevorzugt maximal 18°C, insbesondere maximal 16 °C oder maximal 14 °C. Als Untergrenze für die Glasübergangstemperatur T_g kann 0°C angegeben werden.
- [0021] Zur Herstellung von Polyvinylacetal wird Polyvinylalkohol mit einem für das herzustellende Polyvinylacetal entsprechenden Polyvinylacetatgehalt in Wasser gelöst und mit einem Aldehyd wie Butyraldehyd unter Zusatz

eines Säurekatalysators acetalisiert. Das ausgefallene Polyvinylacetals wird abgetrennt, neutral gewaschen, ggf. in einem alkalisch eingestellten wässrigen Medium suspendiert, danach erneut neutral gewaschen und getrocknet.

- [0022] Die zur Acetalisierung eingesetzte Säure muss nach erfolgter Reaktion wieder neutralisiert werden. Wird hier ein Überschuss an Base (z.B. NaOH, KOH oder $Mg(OH)_2$) eingesetzt, so erhöht sich der Alkalititer und es kann, wie im folgenden noch beschrieben, ganz oder teilweise auf die Zugabe einer basischen Substanz verzichtet werden.
- [0023] Der Polyvinylalkoholgehalt des Polyvinylacetals kann durch die Menge des bei der Acetalisierung eingesetzten Aldehyds eingestellt werden.
- [0024] Es ist auch möglich, die Acetalisierung mit anderen oder mehreren Aldehyden mit 2-10 Kohlenstoffatomen (z.B. Valeraldehyd) durchzuführen.
- [0025] Die auf weichmacherhaltigem Polyvinylacetal basierenden Folien enthalten bevorzugt unvernetztes Polyvinylbutyral (PVB), das durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Butyraldehyd gewonnen wird.
- [0026] Der Einsatz von vernetzten Polyvinylacetalen, insbesondere vernetztem Polyvinylbutyral (PVB) ist ebenso möglich. Geeignete vernetzte Polyvinylacetale sind z.B. in EP 1527107 B1 und WO 2004/063231 A1 (thermische Selbstvernetzung von Carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetalen), EP 1606325 A1 (mit Polyaldehyden vernetzte Polyvinylacetale) und WO 03/020776 A1 (mit Glyoxylsäure vernetzte Polyvinylacetale) beschrieben. Auf die Offenbarung dieser Patentanmeldungen wird vollumfänglich Bezug genommen.
- [0027] Als Polyvinylalkohol können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Terpolymere aus hydrolysierten Vinylacetat/Ethylen-Copolymeren eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind in der Regel zu mehr als 93 Mol% hydrolysiert und enthalten 1 bis 10 Gew. auf Ethylen basierende Einheiten (z.B. Typ „Exceval“ der Kuraray Europe GmbH).
- [0028] Als Polyvinylalkohol können im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin auch hydrolysierte Copolymere aus Vinylacetat und mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer eingesetzt werden.
- [0029] Die Polyvinylalkohole können im Rahmen der vorliegenden Erfindung rein

oder als Mischung von Polyvinylalkoholen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad oder Hydrolysegrad eingesetzt werden.

- [0030] Polyvinylacetale enthalten neben den Acetaleinheiten noch aus Vinylacetat und Vinylalkohol resultierende Einheiten. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylacetale weisen bevorzugt einen Polyvinylalkoholanteil von weniger als 18 Gew.%, weniger als 17 Gew.%, weniger als 16 Gew.% oder 15 Gew.% und insbesondere weniger als 14 Gew.% auf. Ein Polyvinylalkoholanteil von 10 Gew.% sollte nicht unterschritten werden.
- [0031] Der Polyvinylacetatgehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetals liegt bevorzugt über 5 Gew.%, besonders bevorzugt über 7 Gew.%, und insbesondere über 8 Gew. %. Als Obergrenze kann jeweils 15 Gew.% angegeben werden. Ein bevorzugter Bereich liegt zwischen 8 und 14 Gew.% Polyvinylacetatgehalt.
- [0032] Aus dem Polyvinylalkoholanteil und dem Restacetatgehalt kann der Acetalisierungsgrad rechnerisch ermittelt werden.
- [0033] Bevorzugt weisen die Folien einen Weichmachergehalt von maximal 40 Gew.%, 35 Gew.%, 32 Gew.%, 30 Gew.%, 28 Gew.%, 26 Gew.%, 24 Gew.% oder 22 Gew.% auf, wobei ein Weichmachergehalt von 15 Gew.% aus Gründen der Verarbeitbarkeit der Folie nicht unterschritten werden sollte (jeweils bezogen auf die gesamte Folienformulierung). Erfindungsgemäße Folien bzw. Photovoltaikmodule können einen oder mehrere Weichmacher enthalten.
- [0034] Geeignete Weichmacher für die erfindungsgemäß eingesetzten Folien sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Gruppen:
- [0035] Ester von mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren, z.B. Dialkyladipate wie Dihexyladipat, Dioctyladipat, Hexylcyclohexyladipat, Mischungen aus Heptyl- und Nonyl-adipaten, Diisononyladipat, Heptylnonyl-adipat sowie Ester der Adipinsäure mit cycloaliphatischen oder Etherbindungen enthaltenden Esteralkoholen, Dialkylsebazate wie Dibutylsebazat sowie Ester der Sebazinsäure mit cycloaliphatischen oder Etherbindungen enthaltenden Esteralkoholen, Estern der Phthalsäure wie

Butylbenzylphthalat oder Bis-2-butoxyethylphthalat

- [0036] Ester oder Ether von mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Alkoholen oder Oligoetherglykolen mit einem oder mehreren unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Substituenten, wie z.B. Estern von Di-, Tri- oder Tetraglykolen mit linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren; Als Beispiele für letztere Gruppe können dienen Diethylenglykol-bis-(2-ethyl-hexanoat), Triethylenglykol-bis-(2-ethyl-hexanoat), Tri-ethylen-glykol-bis-(2-ethylbutanoat), Tetra-ethylen-glykol-bis-n-heptanoat, Triethylenglykol-bis-n-heptanoat, Triethylenglykol-bis-n-hexanoat, Tetraethylen-glykol-dimethyl-ether und/oder Dipropylenglykolbenzoat
- [0037] Phosphate mit aliphatischen oder aromatischen Esteralkoholen wie z.B. Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TOF), Triethylphosphat, Diphenyl-2-ethylhexylphosphat, und/oder Trikresylphosphat
- [0038] Ester der Zitronensäure, Bernsteinsäure und/oder Fumarsäure
- [0039] Besonders geeignet als Weichmacher für die erfindungsgemäß eingesetzten Folien sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgende Gruppe Di-2-ethylhexylsebacat (DOS), Di-2-ethylhexyladipat (DOA), Dihexyladipat (DHA), Dibutylsebacat (DBS), Triethylenglykol-bis-n-heptanoat (3G7), Tetraethylenglykol-bis-n-heptanoat (4G7), Triethylenglykol-bis-2-ethylhexanoat (3GO bzw. 3G8) Tetraethylenglykol-bis-n-2-ethylhexanoat (4GO bzw. 4G8) Di-2-butoxy-ethyl-adipat (DBEA),
- [0040] Di-2-butoxyethoxyethyladipat (DBEEA) Di-2-butoxyethylsebacat (DBES), Di-2-ethylhexylphthalat (DOP), Di-isononylphthalat (DINP) Triethylenglykol-bis-isononanoat, Triethylenglykol-bis-2-propylhexanoat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TOF) 1,2 Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH) und Dipropylenglykolbenzoat.
- [0041] Ganz besonders geeignet als Weichmacher für die erfindungsgemäß eingesetzten Folien sind Weichmacher, deren Polarität, ausgedrückt durch

die Formel $100 \times O/(C+H)$ kleiner/gleich 9,4 ist, wobei O, C und H für die Anzahl der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im jeweiligen Molekül steht. Die nachfolgende Tabelle zeigt erfindungsgemäß einsetzbare Weichmacher und deren Polaritätswerte nach der Formel $100 \times O/(C+H)$.

[0042]

Tabelle 1

Name	Polaritätswert
Di-2-ethylhexylsebacat (DOS)	5,3
Diisononylcyclohexandicarbonsäureester (DINCH)	5,4
Di-2-ethylhexyladipat (DOA)	6,3
Di-2-ethylhexylphthalat (DOP)	6,5
Dihexyladipat (DHA)	7,7
Dibutylsebacat (DBS)	7,7
Triethylenglykol-bis-2-propylhexanoat	8,6
Triethylenglykol-bis-i-nonanoat	8,6
Di-2-butoxyethylsebacat (DBES)	9,4
Triethylenglykol-bis-2-ethylhexanoat (3G8)	9,4

[0043] Weiterhin kann die möglicherweise vom Wassergehalt der Folie abhängende Ionenbeweglichkeit und damit der spezifische Widerstand durch den Zusatz von SiO_2 , insbesondere pyrogener Kieselsäure beeinflusst werden. Bevorzugt enthalten die weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien 0.001 bis 15 Gew.%, bevorzugt 2 bis 5 Gew.% SiO_2 .

[0044] Die Vermeidung von Säurespuren bei der Herstellung des Folienmaterials ist eine Möglichkeit, die Korrosionsneigung der erfindungsgemäß eingesetzten Folien gegenüber photosensitiven Halbleiterschichten zu verringern. Folien dieser Art werden in der Regel durch Extrusion unter erhöhten Temperaturen hergestellt, wodurch eine thermische Zersetzung des polymeren Materials bzw. des Weichmachers auftreten kann. Weiterhin kann durch eindiffundiertes Wasser eine Spaltung der Restacetatgruppen des Polyvinylalkohols auftreten, wodurch Essigsäure freigesetzt wird. In beiden Fällen resultieren Säurespuren, die die

photosensitiven Halbleiterschichten angreifen können.

- [0045] Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Folien daher eine gewisse Basizität, ausgedrückt als Alkali-Titer auf, der über 5 oder 10, bevorzugt über 15 und insbesondere über 20, 30 oder 40 liegen sollte. Ein maximaler Alkali-Titer von 100 sollte nicht überschritten werden.
- [0046] Der Alkali-Titer wird, wie im folgenden beschrieben, durch Rücktitration der Folie bestimmt und kann durch Zugabe von basischen Substanzen, wie z.B. Metallsalze von organischen Carbonsäuren mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalisalze wie Magnesium- oder Kaliumacetat eingestellt werden. Die basische Verbindung wird üblicherweise in einer Konzentration von 0,005 bis 2 Gew.% insbesondere 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf die gesamte Mischung eingesetzt.
- [0047] Weiterhin können die erfindungsgemäßen Folien zusätzlich auch übliche Additive, wie zum Beispiel Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente sowie Antihafmittel enthalten.
- [0048] Die prinzipielle Herstellung und Zusammensetzung von Folien auf Basis von Polyvinylacetalen ist z. B. in EP 185 863 B1, EP 1 118 258 B1 WO 02/102591 A1, EP 1 118 258 B1 oder EP 387 148 B1 beschrieben.
- [0049] Die Laminierung der Photovoltaikmodule erfolgt unter Verschmelzung der Folien, so dass ein blasen- und schlierenfreier Einschluss der photosensitiven Halbleiterschicht mit den Folien erhalten wird.
- [0050] In einer Variante der erfindungsgemäßen Photovoltaikmodule werden die photosensitiven Halbleiterschichten auf die Abdeckung d) aufgebracht (z.B. durch Aufdampfen, Gasphasenabscheidung, Sputtern oder Nassabscheidung) und durch eine Folie c) mit der transparenten Frontabdeckung a) verklebt.
- [0051] In einer anderen Variante werden die photosensitiven Halbleiterschichten auf die transparente Frontabdeckung a) aufgebracht und durch die Folie c) mit der rückwärtigen Abdeckung d) verklebt.
- [0052] Alternativ können die photosensitiven Halbleiterschichten zwischen zwei Folien c) eingebettet und so mit den Abdeckungen a) und d) verklebt werden.

- [0053] Die Dicke der auf weichmacherhaltigem Polyvinylacetal basierenden Folien liegt üblicherweise bei 0.38, 0.51, 0.76, 1.14, 1.52 oder 2.28 mm.
- [0054] Erfindungsgemäß eingesetzte Folien füllen während des Laminierprozesses die an den photosensitiven Halbleiterschichten bzw. deren elektrischen Verbindungen vorhandenen Hohlräume aus.
- [0055] Die transparente Frontabdeckung a) besteht in der Regel aus Glas oder PMMA. Die rückwärtige Abdeckung d) (sog. Backsheet) des erfindungsgemäßen Photovoltaikmoduls kann aus Glas, Kunststoff oder Metall oder deren Verbünden bestehen, wobei einer der Träger transparent sein kann. Es ist ebenfalls möglich, einen oder beide Abdeckungen als Verbundverglasung (d. h. als Laminat aus mindestens zwei Glasscheiben und mindestens einer PVB-Folie) oder als Isolier-verglasung mit einem Gaszwischenraum auszuführen. Selbstverständlich ist auch die Kombination dieser Maßnahmen möglich.
- [0056] Die in den Modulen eingesetzten photosensitiven Halbleiterschichten müssen keine besonderen Eigenschaften besitzen. Es können mono-, polykristalline oder amorphe Systeme eingesetzt werden.
- [0057] Bei Dünnschicht-Solarmodulen ist die photosensitive Halbleiterschicht direkt auf einen Träger aufgebracht. Eine Einkapselung ist hier nicht möglich. Daher wird der Schichtkörper aus einem Träger (z.B. der rückwärtigen Abdeckung) mit der photosensitiven Halbleiterschicht und der transparenten Frontabdeckung durch mindestens eine zwischen gelegte, auf weichmacherhaltigem Polyvinylacetal basierende erfindungsgemäße Folie zusammengelegt und durch diese bei erhöhter Temperatur verklebt. Alternativ kann die photosensitive Halbleiterschicht auf die transparente Frontabdeckung als Träger aufgebracht und mit der der rückwärtigen Abdeckung durch mindestens eine zwischen gelegte, auf weichmacherhaltigem Polyvinylacetal basierende erfindungsgemäße Folie verklebt sein.
- [0058] Zur Laminierung des so erhaltenen Schichtkörpers können die dem Fachmann geläufigen Verfahren mit und ohne vorhergehende Herstellung eines Vorverbundes eingesetzt werden.
- [0059] So genannte Autoklavenprozesse werden bei einem erhöhten Druck von

ca. 10 bis 15 bar und Temperaturen von 130 bis 145 °C über ca. 2 Stunden durchgeführt. Vakuumsack- oder Vakuumring-verfahren z.B. gemäß EP 1 235 683 B1 arbeiten bei ca. 200 mbar und 130 bis 145 °C

- [0060] Vorzugsweise werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Photovoltaikmodule Vakuumlaminatoren eingesetzt. Diese bestehen aus einer beheizbaren und evakuierbaren Kammer, in denen Verbund-verglasungen innerhalb von 30 - 60 Minuten laminiert werden können. Verminderte Drücke von 0,01 bis 300 mbar und Temperaturen von 100 bis 200 °C, insbesondere 130 – 160 °C haben sich in der Praxis bewährt.
- [0061] Alternativ kann ein so oben beschrieben zusammengelegter Schichtkörper zwischen mindestens einem Walzenpaar bei einer Temperatur von 60 bis 150 °C zu einem erfindungsgemäßen Modul verpresst werden. Anlagen dieser Art sind zur Herstellung von Verbundverglasungen bekannt und verfügen normalerweise über mindestens einen Heiztunnel vor bzw. nach dem ersten Presswerk bei Anlagen mit zwei Presswerken.
- [0062] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien, deren Polyvinylacetal einen Polyvinylacetatgehalt von mehr als 3 Gew.% aufweist, bzw. mit den genannten bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung von Photovoltaikmodulen.
- [0063] Erfindungsgemäße Photovoltaikmodule können als Fassadenbauteil, Dachflächen, Wintergartenabdeckung, Schallschutzwand, Balkon- oder Brüstungselement oder als Bestandteil von Fensterflächen verwendet werden.

Messmethoden:

- [0064] Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur der Folie erfolgt mittels Dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) gemäß DIN 53765 unter Verwendung einer Heizrate von 10K/min im Temperaturintervall -50 °C – 150°C. Es wird eine erste Heizrampe, gefolgt von einer Kühlrampe, gefolgt von einer zweiten Heizrampe gefahren. Die Lage der Glasübergangstemperatur wird an der der zweiten Heizrampe zugehörigen Messkurve nach DIN 51007 ermittelt. Der DIN-Mittelpunkt (T_g)

DIN) ist definiert als Schnittpunkt einer Horizontalen auf halber Stufenhöhe mit der Messkurve. Die Stufenhöhe ist durch den vertikalen Abstand der beiden Schnittpunkte der Mitteltangente mit den Basislinien der Messkurve vor und nach Glasumwandlung definiert.

- [0065] Die Bestimmung des Fließverhaltens der Folie erfolgt als Schmelzindex (Massenfluss: MFR) nach ISO 1133 auf einem entsprechenden Gerät, z.B. der Firma Göttfert, Modell MI2. Der MFR-Wert wird bei 100 °C mit der 2 mm Düse bei Gewichtsbelastung von 21,6 kg in Gramm pro 10 Minuten (g/10 min) angegeben.
- [0066] Zur Bestimmung des Alkali-Titers werden 3 bis 4 gr. des weichmacherhaltigen Polyvinylacetal-Films in 100 ml einer Mischung von Ethanol/THF (80:20) in einem Magnetrührer über Nacht gelöst. Hierzu werden 10 ml einer verdünnten Salzsäure ($c=0,01$ mol/Liter) gegeben und anschließend potentiometrisch mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) in 2-Propanol ($c=0,01$ mol/Liter) mit einem Titroprozessor gegen eine Leerprobe potentiometrisch titriert. Der Alkali-Titer berechnet sich wie folgt:
- [0067] $\text{Alkali-Titer} = \text{ml HCl pro 100 gr. einer Probe} = (\text{Verbrauch TBAH Leerprobe} - \text{TBAH Probe} \times 100 \text{ durch Gewicht der Probe in gr.})$
- [0068] Die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes der Folie erfolgt gemäß DIN IEC 60093 bei definierter Temperatur und Umgebungsfeuchte (23 °C und 85% rLF) nachdem die Folie wenigstens 24h bei diesen Bedingungen konditioniert wurde. Zur Durchführung der Messung wurde eine Plattenelektrode Typ 302 132 von der Firma Fetronic GmbH sowie ein Widerstandsmessgerät ISO-Digi 5kV von der Firma Amprobe verwendet. Die Prüfspannung betrug 2,5kV, die Wartezeit nach Anlegen der Prüfspannung bis zur Messwerterfassung 60 sek. Damit ein ausreichender Kontakt zwischen den flachen Platten der Messelektrode und der Folie gewährleistet ist, sollte deren Oberflächenrauigkeit R_z bei Messung nach DIN EN ISO 4287 nicht größer als 10 mm sein, d.h. gegebenenfalls muss die Originaloberfläche der PVB-Folie vor der Widerstandsmessung durch thermisches Umprägen geglättet werden.
- [0069] Der Polyvinylalkohol- und Polyvinylalkoholacetatgehalt der

Polyvinylacetale wurde gemäß ASTM D 1396-92 bestimmt. Die Analyse des Metallionengehaltes erfolgte durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

- [0070] Der Wasser- bzw. Feuchtegehalt der Folien wird mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt. Zur Simulation des Auffeuchteverhaltens unter humiden Bedingungen wird die Folie zuvor 24h bei 23 °C und 85% rF gelagert. Die Methode kann sowohl an der unlaminierten Folie als auch an einem laminierten Photovoltaikmodul in Abhängigkeit vom Abstand zum Rand der Folie durchgeführt werden.

Beispiele:

Herstellung von Polyvinylacetalen mit unterschiedlichem Restacetatgehalt

- [0071] PVB1: 100 Gewichtsteile des Polyvinylalkohols Mowiol 28-99 (Handelsprodukt von Kuraray Europe GmbH) wurden in 1075 Gewichtsteilen Wasser unter Erwärmen auf 90 °C gelöst. Es wurden bei einer Temperatur von 40 °C 56,8 Gewichtsteile n-Butyraldehyd und bei einer Temperatur von 12 °C unter Rühren 75 Gewichtsteile 20 %ige Salzsäure zugegeben. Die Mischung wurde nach Ausfällen des Polyvinylbutyrals (PVB) auf 69°C erwärmt und bei dieser Temperatur für 2 Stunden gerührt. Das PVB wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 20,2 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 1,3 Gew.% erhalten.
- [0072] PVB 2: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 1, wobei 59,8 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 18,2 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 1,7 Gew.% erhalten.
- [0073] PVB 3: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 1, wobei 63,2 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 16 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 1,7 Gew.% erhalten.
- [0074] PVB 4: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 1, wobei 100 Gewichtsteile des Polyvinylalkohols Mowiol 30-92 (Handelsprodukt von Kuraray Europe GmbH) und 52,3 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt

wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 16,7 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 9,2 Gew.% erhalten.

- [0075] PVB 5: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 4, wobei 56 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 14,8 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 9 Gew.% erhalten.
- [0076] PVB 6: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 4, wobei 60,3 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 13,1 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 9,2 Gew.% erhalten.
- [0077] PVB 7: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 4, wobei 66 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 12 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 9,1 Gew.% erhalten.
- [0078] PVB 8: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 1, wobei 100 Gewichtsteile des Polyvinylalkohols Mowiol 26-88 (Handelsprodukt von Kuraray Europe GmbH) und 60 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 11,9 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 12,7 Gew.% erhalten.
- [0079] PVB 9: Die PVB-Herstellung erfolgte gemäß PVB 8, wobei 66 Gewichtsteile n-Butyraldehyd eingesetzt wurden. Es wurde ein PVB mit einem Polyvinylalkoholgehalt von 10,7 Gew.% und einem Polyvinylacetatgehalt von 13,2 Gew.% erhalten.
- [0080] In Tabelle 2 sind die chemischen Zusammensetzungen der o.g. Polyvinylbutyrale sowie der eingesetzten Polyvinylalkohole aufgeführt.
- [0081]

Tabelle 2

PVB	Polyvinyl- alkohol- gehalt PVB [Gew. %]	Polyvinyl- acetat- gehalt PVB [Gew. %]	Acetalisie- rungsgrad (Butyral- gehalt) [Gew. %]	Polyvinyl- alkohol- gehalt PVB [Mol %]	Polyvinyl- acetat- gehalt PVB [Mol %]	Acetali- sierungs- grad (Butyral- gehalt) [Mol %]
1	20,2	1,3	78,5	29,1	1	70
2	18,2	1,7	80,1	26,5	1,3	72,2
3	16	1,7	82,3	23,6	1,3	85,1
4	16,7	9,2	84,1	24,8	7	68,2
5	14,8	9	76,2	22,2	6,9	70,9
6	13,1	9,2	77,7	19,9	7,1	73
7	12	9,1	78,9	18,3	7,1	74,6
8	11,9	12,7	75,4	18,3	10	71,7
9	10,7	13,2	76,1	16,6	10,5	73

[0082] Aus Tabelle 3 sind die ökonomischen Vorteile erkennbar, die beim Einsatz eines Polyvinylalkohols mit erniedrigtem Hydrolysegrad resultieren (höhere Ausbeute bezogen auf Polyvinylacetat, reduzierte Aldehydmenge zur Erzielung eines vergleichbaren Gehalts an OH-Gruppen des Polyvinylacetals).

[0083]

Tabelle 3

PVB	Eingesetzter Polyvinyl- alkohol (PVA)	Hydrolys egrad PVA [mol %]	Ausbeute PVA, bezogen auf 100 Teile Polyvinyl- acetat [%]	Butyr- aldehyd [Gewichts- teile pro 100 GT PVA]	Polyvinyl- alkohol- gehalt des PVB [w %]
1	Mowiol 28-99	99,2	51,5	56,8	20,2
2	Mowiol 28-99	99,2	51,5	59,8	18,2
3	Mowiol 28-99	99,2	51,5	63,2	16
4	Mowiol 30-92	93,1	54,5	52,3	16,7
5	Mowiol 30-92	93,1	54,5	56	14,8

PVB	Eingesetzter Polyvinyl-alkohol (PVA)	Hydrolysegrad PVA [mol%]	Ausbeute PVA, bezogen auf 100 Teile Polyvinyl-acetat [%]	Butyr-aldehyd [Gewichtsteile pro 100 GT PVA]	Polyvinyl-alkohol-gehalt des PVB [w%]
6	Mowiol 30-92	93,1	54,5	60,3	13,1
7	Mowiol 30-92	93,1	54,5	66	12
8	Mowiol 26-88	87,8	57,1	60	11,9
9	Mowiol 26-88	87,8	57,1	66	10,7

Herstellung von weichmacherhaltigen Folien auf Basis von Polyvinylacetal

[0084]

Vergleichsbeispiel 1

[0085] 290 g PVB 1, 100 g Weichmacher 3G8 und 10 g Weichmacher DBEA wurden in einem Labormischer (Hersteller: Brabender, Modell 826801) gemischt. Die erhaltene Mischung wurde zu Flachfolie mit einer Dicke von 0,8 mm extrudiert. Die Extrusion erfolgte auf einem Doppelschneckenextruder mit gegenlaufenden Schnecken (Hersteller: Haake, System Rhecord 90), ausgerüstet mit Schmelzepumpe und Breitschlitzdüse. Die Zylindertemperatur des Extruders betrug 220 °C, die Düsentemperatur betrug 150°C.

Vergleichsbeispiele 2 - 4

[0086] Bei der Extrusion wurden jeweils 304 g PVB 1 bzw. 2 und 3 und 96 g Weichmacher DOA eingesetzt. Das sonstige Vorgehen erfolgte gemäß Vergleichsbeispiel 1.

Beispiele 1 - 6

[0087] Bei der Extrusion wurden jeweils 304 g PVB 4 bzw. 5, 6, 7, 8 und 9 und 96 g Weichmacher DOA eingesetzt. Das sonstige Vorgehen erfolgte gemäß Vergleichsbeispiel 1.

[0088] Es wurden Folien der in den Tabellen 4-6 aufgeführten Zusammensetzung hergestellt und auf ihre Glasübergangstemperatur T_g , den Wassergehalt und den spezifischen Durchgangswiderstand untersucht.

[0089] Es bedeuten:

DBEEA: Di-2-butoxyethoxyethyladipat

3G8: Triethylenglykol-bis-2-ethylhexanoat

DOA: Di-2ethylhexyladipat

MFR 100 Schmelzindex MFR 100 der Folie in [g/10min]

Wassergehalt Wassergehalt der Folie nach Konditionierung bei
85% r.F./23°C in [w%]

Durchgangswiderstand Spezifischer elektrischer Durchgangswiderstand
nach Konditionierung bei 85% r.F./23°C in
[Ohm*cm]

Tg Glasübergangstemperatur Tg, DIN (DSC) in [°C]

- [0090] Es zeigt sich, dass Folien aus dem Standard-PVB 1 mit mittlerem Weichmacheranteil (VB1) einen für Photovoltaikanwendungen zu niedrigen Durchgangswiderstand aufweisen. Folien aus PVB aus vollverseiftem PVOH mit erniedrigtem Weichmacheranteil weisen bis zu einem PVOH-Gehalt von mindestens 16 Gew.% zwar einen hohen Durchgangswiderstand aber auch eine hohe Glasübergangstemperatur Tg von über 20 °C auf (VB2 - 4).
- [0091] Die Verringerung des PVOH-Gehaltes bewirkt bei PVB aus teilverseiften Polyvinylalkoholen eine deutliche Absenkung der Glasübergangstemperatur unter 20 °C bei ausreichend hohem spezifischen Durchgangswiderstand (Beispiele 1 bis 6).
- [0092] Bsp. 1 bis 6 zeigen, dass durch die erfindungsgemäß eingesetzten Folien unter Verwendung von preisgünstig herstellbarem PVB eine Kombination von hohem spezifischen Durchgangswiderstand und niedriger Glasübergangstemperatur erreicht werden kann. Folien dieser Art sind für Photovoltaikanwendungen besonders geeignet.

[0093]

Tabelle 4

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
PVB-Typ	4	5	6
Zusammensetzung Folie			
PVB [w%]	76	76	76
Weichmacher 3G8 [w%]	-	-	

	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3
Weichmacher DBEEA [w%]	-	-	-
Weichmacher DOA [w%]	24	24	24
Weichmacher gesamt [w%]	24	24	24
Charakterisierung			
PVOH-Gehalt des Polyvinylbutyrals [w%]	16,7	14,8	13,1
PVAc-Gehalt des Polyvinylbutyrals [w%]	9,2	9	9,2
MFR 100	0,38	0,45	0,44
Wassergehalt	2,29	2,01	1,84
Durchgangswiderstand	2,3E+12	2,9E+12	5,7E+12
Tg	18,3	14	12,8

[0094]

Tabelle 5

	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
PVB-Typ	7	8	9
Zusammensetzung Folie			
PVB [w%]	76	76	76
Weichmacher 3G8 [w%]	-	-	-
Weichmacher DBEEA [w%]	-	-	-
Weichmacher DOA [w%]	24	24	24
Weichmacher gesamt [w%]	24	24	24
Charakterisierung			
PVOH-Gehalt des Polyvinylbutyrals [w%]	12	11,9	10,7
PVAc-Gehalt des Polyvinylbutyrals [w%]	9,1	12,7	13,2
MFR 100	0,55	0,88	1,12
Wassergehalt	1,7	1,62	1,49

	Bsp. 4	Bsp. 5	Bsp. 6
Durchgangswiderstand	6,4E+12	5,5E+12	8,7E+12
T _g	11,8	12,8	11,3

[0095]

Tabelle 6

	VB 1	VB 2	VB 3	VB 4
PVB-Typ	1	1	2	3
Zusammensetzung Folie				
PVB [w%]	72,5	76	76	76
Weichmacher 3G8 [w%]	25	-	-	-
Weichmacher DBEEA [w%]	2,5	-	-	-
Weichmacher DOA [w%]	-	24	24	24
Weichmacher gesamt [w%]	27,5	24	24	24
Charakterisierung				
PVOH-Gehalt des Polyvinylbutyrals [w%]	20,2	20,2	18,1	16
PVAc-Gehalt des Polyvinylbutyrals [w%]	1,3	1,3	1,7	1,7
MFR 100	0,26	0,12	0,40	0,66
Wassergehalt	2,48	1,3	2,06	1,84
Durchgangswiderstand	1,5E+11	3,1E+12	4E+12	6,6E1 2
Glasübergangstemperatur	18,6	25,6	22,6	20,6

Ansprüche

1. Photovoltaikmodul, umfassend ein Laminat aus
 - a) einer transparenten Frontabdeckung
 - b) einer oder mehreren photosensitiven Halbleiterschichten
 - c) mindestens einer weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folie und
 - d) einer rückwärtigen Abdeckung**dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyvinylacetal einen Polyvinylacetatgehalt von mehr als 3 Gew.% aufweist.
2. Photovoltaikmodul nach Anspruch 1 **dadurch gekennzeichnet, dass** die weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien c) einen Weichmachergehalt von maximal 40 Gew.% aufweisen.
3. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 2 **dadurch gekennzeichnet, dass** die Folie c) eine Glasübergangstemperatur T_g von weniger als 20 °C aufweist.
4. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyvinylacetal einen Polyvinylalkoholanteil von weniger als 18 Gew.% aufweist.
5. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 4 **dadurch gekennzeichnet, dass** als Weichmacher eine oder mehrere Verbindungen eingesetzt werden, deren Polarität, ausgedrückt durch die Formel $100 \times O/(C+H)$ kleiner/gleich 9.4 ist, wobei O, C und H für die Anzahl der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im jeweiligen Molekül steht.
6. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 5 **dadurch gekennzeichnet, dass** die weichmacherhaltigen auf Polyvinylacetal basierenden Folien c) ein Metallsalz einer Carbonsäure mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen als basische Verbindung enthalten.
7. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet, dass** die weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierende Folie 0.001 bis 5 Gew.% SiO_2 enthält.
8. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 7 **dadurch gekennzeichnet, dass** eine oder mehrere photosensitive Halbleiterschichten b) auf eine transparente Frontabdeckung a) oder eine rückwärtige Abdeckung d)

aufgebracht werden und durch mindestens eine weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierende Folie c) miteinander verklebt sind.

9. Verwendung von weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien, deren Polyvinylacetal einen Polyvinylacetatgehalt von mehr als 3 Gew.% aufweist zur Herstellung von Photovoltaikmodulen.
10. Verwendung von Photovoltaikmodulen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Fassadenbauteil, Dachflächen, Wintergartenabdeckung, Schallschutzwand, Balkon- oder Brüstungselement oder als Bestandteil von Fensterflächen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/063392

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. H01L31/048 B32B17/10

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 24 43 699 A1 (ICI LTD) 20 March 1975 (1975-03-20) page 3, line 2 - page 5, line 12; claims 1-3; examples 1,3	1-4, 6, 8-10
A	Karl Heinz Diefenbach: "The return of laminated glass modules with PVB" PHOTON International April 2005 (2005-04), pages 1-4, XP002563934 Retrieved from the Internet: URL: http://www.photon-magazine.com/News/news_2005-04%20ww%20feat%20PVB%20foils.htm [retrieved on 2010-01-18] the whole document	1,8-10



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 January 2010

Date of mailing of the international search report

03/02/2010

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

Lindner, Thomas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/063392

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 692 557 A (SAMUELSON GAY M [US] ET AL) 8 September 1987 (1987-09-08) column 1, line 13 - column 2, line 17 column 11, line 8 - column 13, line 50; figures 7,8; tables 2-4 -----	1,8-10
A	EP 0 343 628 A2 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 29 November 1989 (1989-11-29) page 6, line 6 - page 7, line 28; figures 10-13; example 4 -----	1,8-10
E	WO 2009/135930 A2 (KURARAY EUROPE GMBH [DE]; KELLER UWE [DE]) 12 November 2009 (2009-11-12) paragraphs [0021], [0031], [0032], [0037], [0038], [0039]; claims 1,2,5,5,7,8,10 -----	1-2,4-10
X,P	WO 2009/047223 A2 (KURARAY EUROPE GMBH [DE]; KARPINSKI ANDREAS [DE]; KELLER UWE [DE]; STE) 16 April 2009 (2009-04-16) page 6, line 6 - line 17; claims 1,2,4,5,8,9 -----	1-2,4-5, 7-10
A	US 2003/139520 A1 (TOYAMA KIYOFUMI [JP] ET AL) 24 July 2003 (2003-07-24) paragraphs [0001], [0039], [0062], [0079], [0098] -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/063392

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2443699	A1	20-03-1975	AU 7331074 A 18-03-1976
		ES 430071 A1 16-10-1976	
		FR 2244266 A1 11-04-1975	
		GB 1473108 A 11-05-1977	
		JP 50078287 A 26-06-1975	
		US 3957537 A 18-05-1976	
		ZA 7405704 A 29-10-1975	
US 4692557	A	08-09-1987	NONE
EP 0343628	A2	29-11-1989	AU 631354 B2 26-11-1992
		AU 3510689 A 30-11-1989	
		DE 68911201 D1 20-01-1994	
		DE 68911201 T2 16-06-1994	
		US 5059254 A 22-10-1991	
WO 2009135930	A2	12-11-2009	DE 102008001654 A1 12-11-2009
WO 2009047223	A2	16-04-2009	DE 102007000818 A1 09-04-2009
US 2003139520	A1	24-07-2003	AU 3605401 A 12-09-2001
		AU 2001236054 B2 05-05-2005	
		BR 0108896 A 24-12-2002	
		CA 2400987 A1 07-09-2001	
		CA 2663858 A1 07-09-2001	
		EP 1281690 A1 05-02-2003	
		WO 0164598 A1 07-09-2001	
		MX PA02008510 A 28-01-2003	
		TW 574161 B 01-02-2004	
		ZA 200207875 A 01-10-2003	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063392

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. H01L31/048 B32B17/10

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 24 43 699 A1 (ICI LTD) 20. März 1975 (1975-03-20) Seite 3, Zeile 2 - Seite 5, Zeile 12; Ansprüche 1-3; Beispiele 1,3	1-4, 6, 8-10
A	Karl Heinz Diefenbach: "The return of laminated glass modules with PVB" PHOTON International April 2005 (2005-04), Seiten 1-4, XP002563934 Gefunden im Internet: URL: http://www.photon-magazine.com/News/news_2005-04%20ww%20feat%20PVB%20foils.htm [gefunden am 2010-01-18] das ganze Dokument ----- -/--	1,8-10

☒ 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

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Januar 2010

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

03/02/2010

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

Lindner, Thomas

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063392

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 692 557 A (SAMUELSON GAY M [US] ET AL) 8. September 1987 (1987-09-08) Spalte 1, Zeile 13 - Spalte 2, Zeile 17 Spalte 11, Zeile 8 - Spalte 13, Zeile 50; Abbildungen 7,8; Tabellen 2-4 -----	1,8-10
A	EP 0 343 628 A2 (ASAHI GLASS CO LTD [JP]) 29. November 1989 (1989-11-29) Seite 6, Zeile 6 - Seite 7, Zeile 28; Abbildungen 10-13; Beispiel 4 -----	1,8-10
E	WO 2009/135930 A2 (KURARAY EUROPE GMBH [DE]; KELLER UWE [DE]) 12. November 2009 (2009-11-12) Absätze [0021], [0031], [0032], [0037], [0038], [0039]; Ansprüche 1,2,5,5,7,8,10 -----	1-2,4-10
X,P	WO 2009/047223 A2 (KURARAY EUROPE GMBH [DE]; KARPINSKI ANDREAS [DE]; KELLER UWE [DE]; STE) 16. April 2009 (2009-04-16) Seite 6, Zeile 6 - Zeile 17; Ansprüche 1,2,4,5,8,9 -----	1-2,4-5, 7-10
A	US 2003/139520 A1 (TOYAMA KIYOFUMI [JP] ET AL) 24. Juli 2003 (2003-07-24) Absätze [0001], [0039], [0062], [0079], [0098] -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/063392

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2443699	A1	20-03-1975	AU 7331074 A 18-03-1976
		ES 430071 A1 16-10-1976	
		FR 2244266 A1 11-04-1975	
		GB 1473108 A 11-05-1977	
		JP 50078287 A 26-06-1975	
		US 3957537 A 18-05-1976	
		ZA 7405704 A 29-10-1975	
US 4692557	A	08-09-1987	KEINE
EP 0343628	A2	29-11-1989	AU 631354 B2 26-11-1992
		AU 3510689 A 30-11-1989	
		DE 68911201 D1 20-01-1994	
		DE 68911201 T2 16-06-1994	
		US 5059254 A 22-10-1991	
WO 2009135930	A2	12-11-2009	DE 102008001654 A1 12-11-2009
WO 2009047223	A2	16-04-2009	DE 102007000818 A1 09-04-2009
US 2003139520	A1	24-07-2003	AU 3605401 A 12-09-2001
		AU 2001236054 B2 05-05-2005	
		BR 0108896 A 24-12-2002	
		CA 2400987 A1 07-09-2001	
		CA 2663858 A1 07-09-2001	
		EP 1281690 A1 05-02-2003	
		WO 0164598 A1 07-09-2001	
		MX PA02008510 A 28-01-2003	
		TW 574161 B 01-02-2004	
		ZA 200207875 A 01-10-2003	