

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101517750 B

(45) 授权公告日 2011.06.29

(21) 申请号 200780034917.1

(22) 申请日 2007.09.19

(30) 优先权数据

60/826,319 2006.09.20 US

60/865,953 2006.11.15 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.03.20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/078845 2007.09.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/036707 EN 2008.03.27

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 拉詹·M·帕特尔 吴绍富

马克·T·伯纽斯

穆罕麦德·埃塞吉尔

罗伯特·L·麦吉 迈克尔·H·马佐

约翰·诺莫维茨

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

H01L 31/048 (2006.01)

H01L 23/31 (2006.01)

(56) 对比文件

US 2006/0199907 A1, 2006.09.07, 全文.

CN 1799147 A, 2006.07.05, 全文.

JP 特开 2001-326371 A, 2001.11.22, 全文.

JP 特开 2001-44460 A, 2001.02.16, 全文.

JP 特开 2001-119047 A, 2001.04.27, 全文.

US 6077907 A, 2000.06.20, 说明书第 2 栏第 45 行 - 第 57 行、第 10 栏第 38 行 - 第 47 行、第 11 栏第 15 行 - 第 38 行.

US 6077907 A, 2000.06.20, 说明书第 2 栏第 45 行 - 第 57 行、第 10 栏第 38 行 - 第 47 行、第 11 栏第 15 行 - 第 38 行.

审查员 李晓明

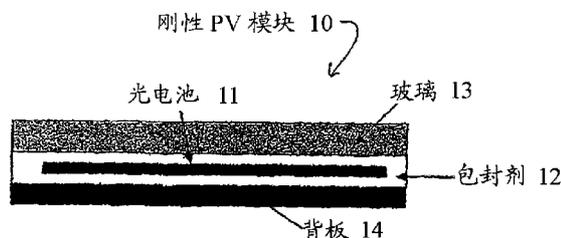
权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

包括乙烯多嵌段共聚物的电子器件模块

(57) 摘要

一种电子器件模块,包括:A.至少一个电子器件,例如,太阳能电池,和B.与所述电子器件的至少一个表面密切接触的聚合物材料,所述聚合物材料包括乙烯多-嵌段共聚物。通常,聚烯烃材料是乙烯多嵌段共聚物,其密度小于约0.90克每立方厘米(g/cc)。聚合物材料可完全包封所述电子器件,或者可将它层压到器件的一个表面上。任选地,聚合物材料还可包括焦化抑制剂,并且所述共聚物可保持未交联的或者它可为交联的。



1. 一种电子器件模块,其包括:
 - A. 至少一个电子器件,和
 - B. 与上述电子器件的至少一个表面密切接触的聚合物材料,所述聚合物材料包括(1) 乙烯多嵌段共聚物,所述乙烯多嵌段共聚物的特征在于(a) 大于 1.3 的分子量分布,(b) 小于 0.90g/cc 的密度,(c) 小于 150 兆帕 (MPa) 的 2% 割线模量,通过 ASTM D-882-02 测得,(d) 小于 125°C 的熔点,(e) 至少 10 重量%和小于 80 重量% (wt%) 的 α - 烯烃含量,基于共聚物的重量,和 (f) 小于 -35°C 的 Tg,(2) 任选的自由基引发剂,和 (3) 任选的活性助剂。
2. 权利要求 1 的模块,其中所述电子器件是太阳能电池。
3. 权利要求 2 的模块,其中所述自由基引发剂存在的量为至少 0.05wt%,基于共聚物的重量。
4. 权利要求 3 的模块,其中所述活性助剂存在的量为至少 0.05wt%,基于共聚物的重量。
5. 权利要求 4 的模块,其中所述自由基引发剂是过氧化物。
6. 权利要求 1 的模块,其中所述聚烯烃共聚物是交联的,从而使得所述共聚物含有小于 70% 的二甲苯可溶的可萃取物,根据 ASTM 2765-95 测得。
7. 权利要求 1 的模块,其中所述聚合物材料是与上述电子器件的至少一个表面密切接触的单层膜的形式。
8. 权利要求 1 的模块,其中所述聚合物材料还包括焦化抑制剂,其量为 0.01 至 1.7wt%。
9. 权利要求 1 的模块,还包括至少一个玻璃盖片。
10. 权利要求 1 的模块,其中所述聚合物材料还包括包括接枝有不饱和的有机化合物的聚烯烃聚合物,所述不饱和的有机化合物含有至少一个烯属不饱和度和至少一个羰基基团。
11. 权利要求 10 的模块,其中所述不饱和的有机化合物是马来酸酐。
12. 权利要求 1 的模块,其中所述乙烯多嵌段共聚物进一步的特征在于以下特征的至少一个:(i) 当使用 TREF 进行分级时在 40°C 和 130°C 之间洗提的分子级分,特征在于所述级分具有至少 0.5 和至多 1 的区段指数和大于 1.3 的 MWD,和 (ii) 大于零和至多 1.0 的平均区段指数和大于 1.3 的 MWD。
13. 一种电子器件模块,其包括:
 - A. 至少一个电子器件,和
 - B. 与上述电子器件的至少一个表面密切接触的聚合物材料,所述聚合物材料包括(1) 乙烯多嵌段共聚物,所述乙烯多嵌段共聚物具有以下至少一种性质(a) 大于 1.3 的分子量分布,(b) 小于 0.90g/cc 的密度,(c) 小于 150 兆帕 (MPa) 的 2% 割线模量,通过 ASTM D-882-02 测得,(d) 小于 125°C 的熔点,(e) 至少 10 和小于 80wt% 的 α - 烯烃含量,基于共聚物的重量,和 (f) 小于 -35°C 的 Tg,(2) 乙烯基硅烷,其量为至少 0.1wt%,基于共聚物的重量,(3) 自由基引发剂,其量为至少 0.05wt%,基于共聚物的重量,和 (4) 任选的活性助剂。
14. 权利要求 13 的模块,其中所述电子器件是太阳能电池。
15. 权利要求 14 的模块,其中所述活性助剂存在的量为至少 0.05wt%,基于共聚物的

重量。

16. 权利要求 15 的模块,其中所述自由基引发剂是过氧化物。

17. 权利要求 16 的模块,其中所述乙烯基硅烷是乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三甲氧基硅烷中的至少一种。

18. 权利要求 13 的模块,其中所述聚烯烃共聚物是交联的,从而使得所述共聚物含有小于 70%的二甲苯可溶的可萃取物,根据 ASTM 2765-95 测得。

19. 权利要求 13 的模块,其中所述聚合物材料是与所述电子器件的至少一个表面密切接触的单层膜的形式。

20. 权利要求 13 的模块,其中所述聚合物材料还包括焦化抑制剂,其量为 0.01 至 1.7wt%。

21. 权利要求 13 的模块,其中所述聚合物材料还包括接枝有不饱和的有机化合物的聚烯烃聚合物,所述不饱和的有机化合物含有至少一个烯属不饱和度和至少一个羰基基团。

22. 权利要求 21 的模块,其中所述不饱和的有机化合物是马来酸酐。

23. 权利要求 13 的模块,其中所述乙烯多嵌段共聚物进一步的特征在于以下特征的至少一个:(i) 当使用 TREF 分级时在 40°C 和 130°C 之间洗提的分子级分,其特征在于所述级分具有至少 0.5 和至多 1 的区段指数和大于 1.3 的 MWD,和 (ii) 大于零和至多 1.0 的平均区段指数和大于 1.3 的 MWD。

24. 权利要求 1 的模块,其特征不在于所述聚合物材料具有 (i) 在 400 至 1100 纳米的波长范围内大于或等于 92%的透射率,和 (ii) 小于 50 克每平方米每天 ($\text{g}/\text{m}^2\text{-天}$) 的水蒸汽传输速率。

包括乙烯多嵌段共聚物的电子器件模块

[0001] 相关申请的交叉参考

[0002] 本申请要求 2006 年 9 月 20 日提交的美国临时申请 60/826,319 和 2006 年 11 月 15 日提交的美国临时申请 60/865,953 的权益。

发明领域

[0003] 本发明涉及电子器件模块。一方面,本发明涉及电子器件模块,其包括电子器件,例如,太阳能电池或光伏(PV)电池,和保护性聚合物材料,而另一方面,本发明涉及电子器件模块,其中所述保护性聚合物材料是乙烯多嵌段共聚物。又一方面,本发明涉及制备电子器件模块的方法。

[0004] 发明背景

[0005] 聚合物材料通常用于制备包括一个或多个电子器件的模块,所述电子器件包括但不限于太阳能电池(也称为光电池),液晶面板,场致发光器件和等离子显示器单元。所述模块常常包括电子器件与一个或多个基板的组合,所述基板例如一个或多个玻璃盖片,常常置于两个基板之间,其中所述基板的一个或两个包括玻璃,金属,塑料,橡胶或另一材料。所述聚合物材料通常用作模块的包封剂或密封剂,或者根据模块的设计,用作模块表层组件,例如太阳能电池模块中的背表面(backskin)。用于这些目的的典型的聚合物材料包括有机硅树脂,环氧树脂,聚乙烯缩丁醛树脂,醋酸纤维素,乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)和离聚物。

[0006] 美国专利申请公开 2001/0045229 A1 确定了意图用于电子器件模块的结构任何聚合物材料中所需要的许多性质。这些性质包括(i)保护所述器件不暴露,尤其是长时间地暴露于外部环境,例如,水份和空气,(ii)保护其抗机械冲击,(iii)与电子器件和基板的强粘着力,(iv)容易加工,包括密封,(v)良好的透明度,尤其是在光或其它电磁辐射是重要的应用中,例如,太阳能电池模块,(vi)短的固化时间,保护电子器件不受由固化过程中聚合物收缩导致的机械应力的损害,(vii)高电阻,具有很小的(如果存在的话)导电性,和(viii)低成本。在任何特定的应用中都没有一种聚合物材料能够具有所有这些性质的最大性能,常常要做出折中来使在对特定应用最重要的性质的性能最大化,例如,透明度和免于受到环境损害,代价是对该应用不重要的次要性质,例如,以固化时间和成本为代价。也以共混物或者以模块的单独组分的形式使用聚合物材料的组合。

[0007] 具有高含量(28至35wt%)源自乙酸乙烯酯单体的单元的EVA共聚物通常用于制备用于光伏(PV)模块中的包封剂膜。参见例如,WO 95/22844,99/04971,99/05206和2004/055908。EVA树脂通常用紫外(UV)光添加剂稳定化,并且通常在太阳能电池层压工艺过程中使用过氧化物使它们交联,从而将耐热性和耐蠕变性(heat and creep resistance)提高至约80至90°C的温度。但是,因为几个原因,EVA树脂并不是理想的PV电池包封膜材料。例如,EVA膜在强烈阳光下逐渐变黑,这是由于EVA树脂在UV光的影响下化学降解。这种变色在少至4年暴露于环境之后能够导致太阳能模块的功率输出的损失大于30%。EVA树脂也吸收湿气并且会分解。

[0008] 此外和如上所述,通常用 UV 添加剂使 EVA 树脂稳定化,和在太阳能电池层压和 / 或包封方法的过程中使用过氧化物使其交联,从而改善耐热性和在高温例如 80 至 90°C 的蠕变。但是,因为吸收 UV 辐射的 EVA 分子结构中的 C = O 键以及固化之后在体系中存在残余的过氧化物交联剂,所以使用添加剂包来使 EVA 对 UV- 诱导的降解稳定化。认为残余的过氧化物是负责产生发色团的主要氧化剂(例如,USP 6,093,757)。添加剂例如抗氧化剂,UV- 稳定剂,UV- 吸收剂和其它物质可使 EVA 稳定化,但是同时,所述添加剂包也可阻断低于 360 纳米 (nm) 的 UV- 波长。

[0009] 光伏模块效率取决于光电池效率和穿过包封剂的太阳光波长。对太阳能电池的效率最重要的限制之一是它的半导体材料的带隙 (band gap),即,将电子从束缚的价带 (valence band) 激发到活动的导带 (conduction band) 中所需的能量。具有比带隙低的能量的光子通过模块而不被吸收。具有比带隙高的能量的光子被吸收,但是它们超过的能量被浪费掉了(作为热耗散了)。为了增加光电池效率,使用“串联的”电池或者多连接电池 (multi-junction cells) 来拓宽能量转化的波长范围。此外,在许多薄膜技术中,例如非晶硅,碲化镉,或铜铟镓的硒化物 (copper indium gallium selenide),半导体材料的带隙与单晶硅的不同。这些光电池将会将波长低于 360nm 的光转化成电。对于这些光电池,需要能够吸收低于 360nm 波长的包封剂来保持 PV 模块的效率。

[0010] 美国专利 6,320,116 和 6,586,271 教导这些聚合物材料,尤其是在太阳能电池模块的结构中使用的那些材料的另一重要性质。这些性质是抗热蠕变性 (thermal creep resistance),即,作为温度的结果在一段时间之后聚合物抗永久变形的能力。抗热蠕变性通常与聚合物的熔融温度成正比。设计用于建筑应用的太阳能电池模块常常需要显示出优良的在 90°C 或更高的温度下对热蠕变的耐性。对于具有低熔融温度的材料,例如, EVA,常常需要使聚合物材料交联,从而赋予它更高的抗热蠕变性。

[0011] 交联尤其是化学交联在解决一个问题例如热蠕变时,可能产生其它问题。例如, EVA (在太阳能电池模块的结构中使用的普通的聚合物材料,并且其具有较低的熔点) 常常使用有机过氧化物引发剂交联。虽然这解决了热蠕变问题,但是它产生了腐蚀问题,即,全部交联很少(如果说存在的话)完全获得,这在 EVA 中留下了残余的过氧化物。这种剩余的过氧化物能够例如通过在电子器件模块寿命中释放乙酸,来加速 EVA 聚合物和 / 或电子器件的氧化和降解。此外,添加有机过氧化物到 EVA 中需要小心的温度控制来避免过早交联。

[0012] 过氧化物引发的交联的另一潜在的问题是在这些加工设备的金属表面上产生交联的材料的堆积。在挤出运行过程中,在所有的金属流动表面经历了高的停留时间。在较长的挤出时间里,可能在金属表面形成交联的物质,而需要清洁设备。目前的实践是使凝胶的形成最小化,即,使聚合物在加工设备的金属表面上的这种交联最小化,要使用低的加工温度,这进而又降低了挤出产品的生产率。

[0013] 在选择聚合物材料用于制造电子器件模块时可能重要的另一性质是热塑性,即,软化、模塑和成型的能力。例如,如果要将聚合物材料用作无框架模块中的背表面层,那么它应该在层压过程中显示出热塑性,如美国专利 5,741,370 中所述。但是这种热塑性必须不是通过以有效的抗热蠕变性为代价获得的。

发明内容

[0014] 在一种实施方式中,本发明是一种电子器件模块,其包括:

[0015] A. 至少一个电子器件,和

[0016] B. 与所述电子器件的至少一个表面密切接触的聚合物材料,所述聚合物材料包括 (i) 乙烯多嵌段共聚物, (ii) 任选的自由基引发剂,例如,过氧化物或偶氮化合物,或光引发剂,例如,二苯甲酮,其量为至少约 0.05wt%,基于共聚物的重量,和 (iii) 任选的活性助剂,其量为至少约 0.05wt%,基于所述共聚物的重量。

[0017] 在另一实施方式中,本发明是电子器件模块,其包括:A. 至少一个电子器件,和 B. 与所述电子器件的至少一个表面密切接触的聚合物材料,所述聚合物材料包括 (i) 乙烯多嵌段共聚物,和 (ii) 乙烯基硅烷,例如,乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷,其量为至少约 0.1wt%,基于共聚物的重量, (iii) 自由基引发剂,例如,过氧化物或偶氮化合物,或光引发剂,例如,二苯甲酮,其量为至少约 0.05wt%,基于共聚物的重量,和 (iv) 任选的活性助剂,其量为至少约 0.05wt%,基于共聚物的重量。

[0018] “密切接触”等术语是指聚合物材料与器件或其它制品的至少一个表面接触,方式类似于涂层与基板的接触,例如,在聚合物材料和器件的表面之间存在很小的间隙或空隙(如果存在的话),并且所述材料显示出与器件表面的良好-优异的粘着力。在将所述聚合物材料挤出或通过其它方法施用至所述电子器件的至少一个表面之后,所述材料通常形成和/或固化成膜,所述膜可以或者为透明的或者为不透明的,并且可为或者柔性的或者刚性的。如果电子器件是需要具有无阻隔地或者最小阻隔地获取阳光或者使用户从它读取信息的太阳能电池或其它器件,例如,等离子显示器单元,那么覆盖所述器件的活动或“事务”表面的材料部分是高度透明的。

[0019] 所述模块还可包括一个或多个其它组件,例如一个或多个玻璃盖片,并且在这些实施方式中,聚合物材料通常以夹心的构型位于电子器件和玻璃盖片之间。如果将聚合物材料作为膜施用到与电子器件相对的玻璃盖片的表面上,那么与玻璃盖片的表面接触的该膜的表面可以为光滑的或者不平坦的,例如,压花的或者纹理化的。

[0020] 通常,乙烯多嵌段共聚物是乙烯/ α -烯烃共聚物,其具有 (a) 当使用温度升高流出物分级方法 (TREF) 进行分级时在约 40°C 和约 130°C 之间洗提的分子级分 (molecular fraction),特征在于所述级分具有至少 0.5 和至多约 1 的区段指数 (block index) 和大于约 1.3 的分子量分布 (PDI, M_w/M_n , MWD),或 (b) 大于零和至多约 1.0 的平均区段指数和大于约 1.3 的 MWD。此外,乙烯多嵌段共聚物通常具有至少一种以下性质:(i) 大于约 1.3 的分子量分布, (ii) 小于约 0.90g/cc 的密度, (iii) 小于约 150 兆帕 (mPa) 的 2% 割线模量,通过 ASTM D-882-02 测得, (iv) 小于约 125°C 的熔点, (v) 至少约 10 和小于约 80wt% 的 α -烯烃含量,基于共聚物的重量, (vi) 小于约 -35°C 的 T_g ,和 (vii) 小于约 100 克每 10 分钟 (g/10min) 的熔体指数 (MI)。所述聚合物材料可完全包封所述电子器件,或者它可仅与电子器件的一部分密切接触,例如,部分包封所述器件或层压到器件的一个表面上。此外,可将至少一个另外的膜插入到聚合物材料和电子器件之间。任选地,所述聚合物材料还可包括焦化抑制剂,并且根据所述模块的目的应用,共聚物的化学组成和其它因素,共聚物可保持为未交联的或被交联。如果被交联,那么将其交联,使得它含有小于约 70% 的二甲苯可溶的可萃取物,根据 ASTM 2765-95 测得。

[0021] 在另一实施方式中,本发明是上述两个实施方式中所述的电子器件模块,所不同的是与上述电子器件的至少一个表面密切接触的聚合物材料是共挤出的材料,其中至少一个外部表层 (i) 不含有用于交联的过氧化物,和 (ii) 是将要与所述模块密切接触的表面。通常,这种外部表层显示出对玻璃的良好粘着力。共挤出材料的这种外表层可包括许多不同聚合物的任何一种,但是通常是与上述含过氧化物的层的聚合物相同的聚合物,但是不含有过氧化物。本发明的这种实施方式容许使用较高的加工温度,这进而又使得能够获得更快的生产率,而不在包封的聚合物中由于与加工设备的金属表面的长时间接触而产生不期望的凝胶。在另一实施方式中,挤出的产品包括至少三个层,其中与上述电子模块接触的所述表层不含过氧化物,而含有过氧化物的层是芯层。

[0022] 在另一实施方式中,本发明是制造电子器件模块的方法,所述方法包括以下步骤:

[0023] A. 提供至少一个电子器件,和

[0024] B. 使所述电子器件的至少一个表面与聚合物材料接触,所述聚合物材料包括 (i) 乙烯多嵌段共聚物, (ii) 任选的自由基引发剂,例如,过氧化物或偶氮化合物,或光引发剂,例如,二苯甲酮,其量为至少约 0.05wt%,基于共聚物的重量,和 (iii) 任选的活性助剂,其量为至少约 0.05wt%,基于所述共聚物的重量。

[0025] 在另一实施方式中,本发明是一种制造电子器件的方法,所述方法包括以下步骤:

[0026] A. 提供至少一个电子器件,和

[0027] B. 使所述电子器件的至少一个表面与聚合物材料接触,所述聚合物材料包括 (i) 乙烯多嵌段共聚物, (ii) 乙烯基硅烷,例如,乙烯基三乙氧基硅烷或乙烯基三甲氧基硅烷,其量为至少约 0.1wt%,基于共聚物的重量, (iii) 自由基引发剂,例如,过氧化物或偶氮化合物,或光引发剂,例如,二苯甲酮,其量为至少约 0.05wt%,基于共聚物的重量,和 (iv) 任选的活性助剂,其量为至少约 0.05wt%,基于共聚物的重量。

[0028] 在这两种方法实施方式的变体中,所述模块还包括远离所述器件的一个表面设置的至少一个半透明的盖层,所述聚合物材料以密封的关系置于所述电子器件和所述盖层之间。所述盖层可为刚性的,例如,玻璃,或柔性的,例如,聚合物膜。“以密封的关系”以及类似的术语是指所述聚合物材料同时良好地粘结到盖层和电子器件,通常粘结至每个的至少一个表面,并且它将盖层和电子器件粘结到一起,在两个模块组件之间具有很少的(如果说存在任何缝隙或间隔的话)缝隙或间隔(除了作为以下因素的结果聚合物材料和盖层之间可存在的任何缝隙或间隔之外:将聚合物材料以压花的或纹理化的膜的形式施用到盖层上或者盖层本身是压花的或纹理化的)。

[0029] 此外,这两种方法实施方式中,所述聚合物材料还可包括焦化抑制剂,并且所述方法可任选地包括将所述共聚物交联的步骤,例如,或者使电子器件和/或玻璃盖片与聚合物材料在交联条件下接触,或者将所述模块在模块形成之后暴露于交联条件,从而使得所述聚烯烃共聚物含有小于约 70%的二甲苯可溶的可萃取物,根据 ASTM 2765-95 测得。交联条件包括热(例如,至少约 160°C 的温度),辐射(例如,如果使用的是电子束则至少约 15 兆拉德(mega-rad),或者如果使用的是 UV 光则为 0.05 焦耳/cm²),湿气(例如,至少约 50% 的相对湿度),等。

[0030] 在这两个方法实施方式的另一变体中,所述电子器件被包封在所述聚合物材料中,即,完全位于或者包围在聚合物材料中。在这些实施方式的另一变体中,所述盖层用硅烷偶联剂,例如, γ -氨基丙基三乙氧基硅烷处理。在这些实施方式的又一变体中,所述聚合物材料还包括接枝聚合物,以提高它对于所述电子器件和盖层之一或二者的粘合性。所述接枝聚合物通常简单地通过用含有羰基基团的不饱和有机化合物例如马来酸酐来接枝所述乙烯多嵌段共聚物来原位制备。

附图说明

[0031] 图1是本发明的电子器件模块的一种实施方式,即,刚性光伏(PV)模块的示意图。

[0032] 图2是本发明的电子器件模块的另一实施方式的,即,柔性PV模块的示意图。

具体实施方式

[0033] 术语“聚合物”包括常规的均聚物,也即,由单一单体制备的均质聚合物,和共聚物(可以互换地称为互聚物),是指通过由至少两种单体的反应制备的聚合物,或者含有化学上不同的片段或嵌段(即使是由单一单体形成也是这样)。更具体地,术语“聚乙烯”包括乙烯的均聚物和乙烯与一种或多种 C_{3-8} α -烯烃的共聚物,其中乙烯占至少50mol%。术语“结晶性”在使用时是指具有差式扫描量热(DSC)或等价的技术测得的一阶转换(first order transition)或结晶性熔点(T_m)的聚合物。该术语可与“半结晶性”互换地使用。术语“无定形的”是指缺乏通过DSC或等价技术测得的结晶性熔点的聚合物。

[0034] “多嵌段共聚物”、“嵌段共聚物(segmented copolymer)”等术语是指包括两个或多个化学上不同的区域或链段(称为“嵌段”)优选以线型的方式接合的聚合物,也即,包括化学上不同的单元的聚合物,所述单元相对于聚合的烯属官能团而首尾接合,而不是悬垂(pendent)或接枝的形式。在优选的实施方式中,所述嵌段在以下方面是不同的:加入到其中的共聚单体的量和类型、密度、结晶度的量、可归属于这种组成的聚合物的微晶尺寸(crystallite size)、立构规整度(全同立构或间同立构)的类型和程度,区域规整性(regio-regularity)或区域不规整性(regio-irregularity),支化的量(包括长链支化或超支化),均匀性或任何其它化学或物理性质。与现有技术的嵌段共聚物,包括通过顺序的单体添加,微分催化剂(fluxional catalyst),或阴离子聚合反应技术制备的共聚物相比,在本发明的实践中使用的多嵌段共聚物的特征在于聚合物多分散性(PDI或 M_w/M_n 或MWD)、嵌段长度分布,和/或嵌段数目分布的独特分布,这在优选的实施方式中是由于在制备它们时穿梭剂(shuttling agent)与多种催化剂的组合的效果导致的。更具体地,当在连续方法中制备时,该聚合物理想地具有1.7至3.5,优选1.8至3,更优选1.8至2.5,最优选1.8至2.2的PDI。当在分批或半分批方法中制备时,该聚合物理想地具有1.0至3.5,优选1.3至3,更优选1.4至2.5,和最优选1.4至2的PDI。

[0035] 术语“乙烯多嵌段共聚物”是指多嵌段共聚物,其包括乙烯和一种或多种可聚合的共聚单体,其中乙烯在所述聚合物的至少一个嵌段或链段中构成多个聚合的单体单元,优选占该嵌段的至少90,更优选至少95,最优选至少98mol%。基于总聚合物重量,在本发明的实践中使用的乙烯多嵌段共聚物优选的乙烯含量为25至97,更优选40至96,甚至更优选55至95,最优选65至85%。

[0036] 因为由两种或更多种单体形成的各个可区分的链段或嵌段联合成单一的聚合物链,所以不能使用标准选择性萃取技术将聚合物完全分级。例如,含有相对结晶性(较高密度链段)的区域和相对无定形的(较低密度链段)的区域的聚合物不能使用不同的溶剂选择性萃取或分级。在优选的实施方式中,可使用二烷基醚或烷烃溶剂萃取的聚合物的量为聚合物总重量的小于10,优选小于7,更优选小于5,最优选小于2%。

[0037] 此外,在本发明的实践中使用的多嵌段共聚物理想地具有服从 Schutz-Flory 分布而不是 Poisson 分布的 PDI。使用 WO 2005/090427 和 USSN11/376,835 中描述的聚合方法得到具有多分散嵌段分布以及嵌段尺寸的多分散分布的产物。这导致形成具有改善的和可区分的物理性质的聚合物产物。多分散嵌段分布的理论优点已经在以下文献中做了模拟和论述:Potemkin, Physical Review E(1998)57(6), pp. 6902-6912, 和 Dobrynin, J. Chem. Phys. (1997)107(21), pp 9234-9238。

[0038] 在进一步的实施方式中,本发明的聚合物,尤其是在连续溶液聚合反应的反应器中制备的那些,具有嵌段长度的概率最大的分布。在本发明的实践中使用的最优选的聚合物是含有4个或更多个嵌段或链段(包括端嵌段)的多嵌段共聚物。在本发明的一种实施方式中,乙烯多嵌段共聚物定义为具有以下性质:

[0039] (a) 约1.7至约3.5的 M_w/M_n , 至少一个熔点, T_m (以摄氏度计), 和密度, d (克/立方厘米), 其中 T_m 和 d 的数值对应于以下关系:

[0040] $T_m > -2002.9 + 4538.5(d) - 2422.2(d)^2$, 或者

[0041] (b) 约1.7至约3.5的 M_w/M_n , 并且特征在于熔解热, ΔH (以 J/g 计), 和 Δ 量(delta quantity), ΔT (以摄氏度计, 定义为最高的 DSC 峰值和最高的 CRYSTAF 峰值之间的温度差), 其中 ΔT 和 ΔH 的数值具有以下关系:

[0042] 对于 ΔH 大于0和至多130J/g的情况, $\Delta T > -0.1299(\Delta H) + 62.81$

[0043] 对于 ΔH 大于130J/g的情况, $\Delta T > 48^\circ\text{C}$,

[0044] 其中所述 CRYSTAF 峰值使用至少5%的累积聚合物(cumulative polymer)测定, 而如果小于5%的聚合物具有可确定的 CRYSTAF 峰值, 那么该 CRYSTAF 温度为 30°C ; 或者

[0045] (c) 在300%应变(strain), 1个循环下使用乙烯/ α -烯烃互聚物的压缩模塑的膜所测得的弹性回复率, Re (以百分比计), 并且具有密度, d (以克/立方厘米计), 其中当乙烯/ α -烯烃互聚物基本上不含交联的相时 Re 和 d 的数值满足以下关系:

[0046] $Re > 1481 - 1629(d)$; 或

[0047] (d) 具有当使用 TREF 进行分级时在约 40°C 和约 130°C 之间洗提的分子量级分, 特征在于所述级分的摩尔共聚单体含量比在相同的温度范围内洗提的类似无规乙烯互聚物级分的摩尔共聚单体含量高至少5%, 其中所述类似无规乙烯互聚物具有相同的共聚单体, 并且熔融指数, 密度和摩尔共聚单体含量(基于整个聚合物)在所述乙烯/ α -烯烃互聚物的相应性质的 $\pm 10\%$ 以内; 或者

[0048] (e) 在 25°C 的储能模量, G' (25°C), 和在 100°C 的储能模量, G' (100°C), 其中所述 G' (25°C) 与 G' (100°C) 的比为约 1:1 至约 9:1。

[0049] 所述乙烯/ α -烯烃互聚物也可具有以下性质:

[0050] (a) 当使用 TREF 进行分级时在约 40°C 和约 130°C 之间洗提的分子级分, 特征在于所述级分具有至少0.5和至多约1的区段指数和大于约1.3的分子量分布, M_w/M_n ; 或者

[0051] (b) 大于 0 和至多约 1.0 的平均区段指数,和大于约 1.3 的分子量分布, M_w/M_n 。

[0052] 在本发明的实践中使用的用于制备所述乙烯多嵌段共聚物的合适单体包括乙烯和一种或多种除乙烯之外的可加成聚合的单体。合适的共聚单体的实例包括 3 至 30, 优选 3 至 20 个碳原子的直链或支化的 α -烯烃, 如丙烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 3-甲基-1-丁烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 3-甲基-1-戊烯, 1-辛烯, 1-癸烯, 1-十二碳烯, 1-十四碳烯, 1-十六碳烯, 1-十八碳烯和 1-二十碳烯; 3 至 30, 优选 3 至 20 个碳原子的环-烯烃, 如环戊烯, 环庚烯, 降冰片烯, 5-甲基-2-降冰片烯, 四环十二碳烯, 和 2-甲基-1,4,5,8-二亚甲基-1,2,3,4,4a,5,8,8a-八氢萘; 二-和多烯烃, 例如丁二烯, 异戊二烯, 4-甲基-1,3-戊二烯, 1,3-戊二烯, 1,4-戊二烯, 1,5-己二烯, 1,4-己二烯, 1,3-己二烯, 1,3-辛二烯, 1,4-辛二烯, 1,5-辛二烯, 1,6-辛二烯, 1,7-辛二烯, 乙叉降冰片烯, 乙烯基降冰片烯, 二环戊二烯, 7-甲基-1,6-辛二烯, 4-乙叉-8-甲基-1,7-壬二烯, 和 5,9-二甲基-1,4,8-十三碳烯; 芳族乙烯基化合物例如单-或多烷基苯乙烯(包括苯乙烯, 邻甲基苯乙烯, 间甲基苯乙烯, 对甲基苯乙烯, 邻, 对-二甲基苯乙烯, 邻-乙基苯乙烯, 间乙基苯乙烯和对乙基苯乙烯), 和含有官能团的衍生物, 例如甲氧基苯乙烯, 乙氧基苯乙烯, 乙烯基苯甲酸, 乙烯基苯甲酸甲酯, 乙酸乙烯基苄基酯, 羟基苯乙烯, 邻氯苯乙烯, 对氯苯乙烯, 二乙烯基苯, 3-苯基丙烯, 4-苯基丙烯, α -甲基苯乙烯, 乙烯基氯, 1,2-二氟乙烯, 1,2-二氯乙烯, 四氟乙烯, 和 3,3,3-三氟-1-丙烯。

[0053] 可在本发明的实践中使用的其它乙烯多嵌段共聚物是乙烯、 C_{3-20} α -烯烃, 尤其是丙烯, 和, 任选地, 一种或多种二烯单体的弹性互聚物。对于本发明的该实施方式优选使用的 α -烯烃由式 $CH_2 = CHR^*$ 表示, 其中 R^* 是 1 至 12 个碳原子的线型或支化的烷基。合适的 α -烯烃的实例包括但不限于丙烯, 异丁烯, 1-丁烯, 1-戊烯, 1-己烯, 4-甲基-1-戊烯, 和 1-辛烯。一种特别优选的 α -烯烃是丙烯。基于丙烯的聚合物通常称为 EP 或 EPDM 聚合物。用于制备这些聚合物, 尤其是多嵌段 EPDM 类型的-聚合物的合适的二烯包括含有 4 至 20 个碳原子的共轭的或非共轭的, 直链的或支链的-, 环-或多环二烯。优选的二烯包括 1,4-戊二烯, 1,4-己二烯, 5-乙叉-2-降冰片烯, 二环戊二烯, 环己二烯, 和 5-丁叉-2-降冰片烯。一种特别优选的二烯是 5-乙叉-2-降冰片烯。

[0054] 因为所述含有二烯的聚合物含有交替的链段或嵌段, 所述交替的链段或嵌段含有较大或较少量的二烯(包括没有)和 α -烯烃(包括没有), 可减少二烯和 α -烯烃的总量, 而不损失得到的聚合物性质。也即, 因为将二烯和 α -烯烃单体优先结合到聚合物的一种类型的嵌段中, 而不是均匀地或随机地添加到整个聚合物中, 所以它们得到了更加有效的利用, 并且因此能够更好地控制聚合物的交联密度。这种可交联的弹性体和固化产物具有有利的性质, 包括较高的抗拉强度和更好的弹性回复。

[0055] 理想的是, 所述乙烯多嵌段共聚物使用结合了不同量的共聚单体的两种催化剂制备, 这些共聚物的嵌段的重量比为 95 : 5 至 5 : 95。弹性聚合物理想地具有 20 至 90% 的乙烯含量, 任选的 0.1 至 10% 的二烯含量, 和 10 至 80% 的 α -烯烃含量, 基于聚合物的总重量。还优选的是, 该实施方式的多嵌段弹性聚合物具有 60 至 90% 的乙烯含量, 0.1 至 10% 的二烯含量, 和 10 至 40% 的 α -烯烃含量, 基于聚合物的总重量。优选的聚合物是高分子量聚合物, 其重均分子量 (M_w) 为 10,000 至约 2,500,000, 优选 20,000 至 500,000, 更优选 20,000 至 350,000; 多分散性小于 3.5, 更优选小于 3.0; 和 Mooney 粘度 (ML(1+4) 125°C) 为

1 至 250。更优选地,这些聚合物的乙烯含量为 65 至 75%,二烯含量为 0 至 6%,和 α -烯炔含量为 20 至 35%。

[0056] 在本发明的实践中有用的乙烯多嵌段共聚物的密度为小于约 0.90,优选小于约 0.89,更优选小于约 0.885,甚至更优选小于约 0.88,甚至更优选小于约 0.875g/cc。所述乙烯多嵌段共聚物通常的密度大于约 0.85,更优选大于约 0.86g/cc。密度通过 ASTM D-792 的方法测得。低密度乙烯多嵌段共聚物通常的特征在于是无定形的,柔性的并且具有良好的光学性质,例如,可见和 UV- 光的高透射率和低雾度。

[0057] 在本发明的实践中有用的乙烯多嵌段共聚物的 2%割线模量为小于约 150,优选小于约 140,更优选小于约 120,甚至更优选小于约 100mPa,根据 ASTM D-882-02 的方法测得。该乙烯多嵌段共聚物通常的 2%割线模量为大于 0,但是模量越低,共聚物就更好地适用于本发明。割线模量是通过应力-应变图的原点并且与该曲线在感兴趣的点相交的线的斜率,它用于描述材料在该图的非弹性区域的刚性。低模量乙烯多嵌段共聚物特别好地适用于本发明,这是因为它们提供在应力下的稳定性,例如,在应力或收缩时更加不易于碎裂。

[0058] 在本发明的实践中有用的乙烯多嵌段共聚物通常具有小于约 125 的熔点。熔点通过 WO 2005/090427 (US2006/0199930) 中所述的差式扫描量热 (DSC) 方法测得。具有低熔点的乙烯多嵌段共聚物常常显示出在本发明的模块的制造中有用的期望的柔性和热塑性性质。

[0059] 在本发明的实践中使用的乙烯多嵌段共聚物和他们的制备和用途更加完全地描述于以下文献中:WO 2005/090427、US2006/0199931、US2006/0199930、US2006/0199914、US2006/0199912、US2006/0199911、US2006/0199910、US2006/0199908、US2006/0199907、US2006/0199906、US2006/0199905、US2006/0199897、US2006/0199896、US2006/0199887、US2006/0199884、US2006/0199872、US2006/0199744、US2006/0199030、US2006/0199006 和 US2006/0199983。

[0060] 由于在本发明的实践中使用的乙烯多嵌段共聚物的独特组成结构,这些材料常常不需要交联来获得保护性聚合物组分在电子器件模块中的期望的性质,尤其是热蠕变和模量。在其中所述乙烯多嵌段共聚物具有特别低的密度(例如,小于约 0.86g/cc)或者熔点(例如,小于约 120°C)的那些环境中,那么这些共聚物通常在接触时固化或交联,或者在构成模块之后(常常是短时间之后)固化或交联。对于低密度和/或低模量聚合物,交联对于它们用于保护电子器件不受环境损害的性能是重要的。具体地,交联提高该聚合物的抗热蠕变性和模块在耐热、抗冲击和耐溶剂方面的耐久性。如果交联是所期望的,那么可通过许多不同的方法中的任何一种进行交联,例如,通过使用热活化的引发剂,例如,过氧化物和偶氮化合物;光引发剂,例如,二苯甲酮;除阳光和 UV 光之外的辐射技术,例如电子束和 x- 射线;乙烯基硅烷,例如,乙烯基三乙氧基或乙烯基三甲氧基硅烷;和湿气固化 (moisture cure)。

[0061] 在本发明的实践中使用的自由基引发剂包括任何热活化的化合物,它是相对不稳定的并且容易分裂成至少两个自由基。代表性的这类化合物是过氧化物,尤其是有机过氧化物,和偶氮引发剂。在用作交联剂的自由基引发剂中,二烷基过氧化物和二过氧缩酮 (diperoxyketal) 引发剂是优选的。这些化合物描述于以下文献中:Encyclopedia of

Chemical Technology, 3rd edition, Vol. 17, pp 27-90. (1982)。

[0062] 在二烷基过氧化物中, 优选的引发剂是: 过氧化二异丙苯, 二-叔丁基过氧化物, 叔丁基枯基过氧化物, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)-己烷, 2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)-己烷, 2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧)己炔-3, 2,5-二甲基-2,5-二(叔戊基过氧)己炔-3, α, α -二[(叔丁基过氧)-异丙基]-苯, 二-叔戊基过氧化物, 1,3,5-三-[(叔丁基过氧)-异丙基]苯, 1,3-二甲基-3-(叔丁基过氧)丁醇, 1,3-二甲基-3-(叔戊基过氧)丁醇和两种或更多种这些引发剂的混合物。

[0063] 在二过氧缩酮引发剂中, 优选的引发剂是: 1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷, 1,1-二(叔丁基过氧)环己烷, 4,4-二(叔戊基过氧)戊酸正丁基酯, 3,3-二(叔丁基过氧)丁酸乙酯, 2,2-二(叔戊基过氧)丙烷, 3,6,6,9,9-五甲基-3-乙氧羰基甲基-1,2,4,5-四氧杂环壬烷, 正丁基-4,4-双(叔丁基过氧)-戊酸酯, 3,3-二(叔戊基过氧)-丁酸乙酯和两种或更多种这些引发剂的混合物。

[0064] 其它过氧化物引发剂, 例如, 00-叔丁基-0-氢-单过氧琥珀酸酯; 00-叔戊基-0-氢-单过氧琥珀酸酯和/或偶氮引发剂例如, 2,2'-偶氮双-(2-乙酰氧基丙烷)也可用于提供交联的聚合物基质。其它合适的偶氮化合物包括美国专利 3,862,107 和 4,129,531 中所述的那些。也可将两种或更多种自由基引发剂的混合物一起用作本发明的范围内的引发剂。此外, 自由基可由剪切能、热或辐射形成。

[0065] 存在于本发明的可交联组合物中的过氧化物或偶氮引发剂的量可宽泛地变化, 但是最小量是足以地赋予期望的交联范围的量。引发剂的最小量通常为至少约 0.05, 优选至少约 0.1, 更优选至少约 0.25wt%, 基于聚合物或要交联的聚合物的重量。这些组合物中所用的引发剂的最大量可宽泛地变化, 它通常通过以下这些因素确定: 成本, 效率和期望的交联度。最大的量通常是小于约 10, 优选小于约 5, 更优选小于约 3wt%, 基于聚合物或要交联的聚合物的重量。

[0066] 也可使用通过电磁辐射, 例如, 阳光, 紫外 (UV) 光, 红外 (IR) 辐射, 电子束, β 射线, γ -射线, x-射线和中子射线的自由基交联引发。认为辐射通过产生聚合物自由基而进行交联, 所述聚合物自由基可结合和交联。前述的 Handbook of Polymer Foams and Technology 在第 198-204 页提供了另外的教导。元素硫可用作含有二烯的聚合物的交联剂, 例如 EPDM 和聚丁二烯。用于使所述共聚物固化的辐射的量将根据共聚物的化学组成, 引发剂的组成和量 (如果存在的话), 辐射的性质等而变化, 但是 UV 光的通常量为至少约 0.05, 更通常约 0.1, 甚至更通常为至少约 0.5J/cm², 电子束辐射的通常量为至少约 0.5, 更通常至少约 1, 甚至更通常至少约 1.5 兆拉德。

[0067] 如果使用太阳光或 UV 光来产生固化或交联, 那么通常和优选使用一种或多种光引发剂。这些光引发剂包括有机羰基化合物例如二苯甲酮, 苯并蒽酮, 苯偶姻及其烷基醚, 2,2-二乙氧基苯乙酮, 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮, 对苯氧基二氯苯乙酮, 2-羟基环己基苯基酮, 2-羟基异丙基苯基酮, 和 1-苯基丙烷二酮-2-(乙氧基羰基)肟。这些引发剂以已知的方式和已知的量使用, 例如, 通常至少约 0.05, 更通常至少约 0.1, 甚至更通常约 0.5wt%, 基于共聚物的重量。

[0068] 如果使用湿气, 即水, 来产生固化或交联, 那么通常和优选使用一种或多种水解/缩合催化剂。这些催化剂包括路易斯酸例如二丁基锡二月桂酸盐, 二辛基锡二月桂酸盐, 辛

酸亚锡,和酸式磺酸盐 (hydrogen sulfonate) 例如磺酸。

[0069] 自由基交联活性助剂,即促进剂或共引发剂,包括多官能乙烯基单体和聚合物,三烯丙基氰尿酸酯 (triallyl cyanurate) 和三甲基丙烯酸三羟甲基丙烷酯,二乙烯基苯,多元醇的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯,烯丙基醇衍生物,和低分子量的聚丁二烯。硫交联剂促进剂包括苯并噻唑基二硫化物 (benzothiazyl disulfide),2- 巯基苯并噻唑,二甲基二硫基氨基甲酸铜,四硫化双五亚甲基秋兰姆 (dipentamethylene thiuram tetrasulfide),二硫化四丁基秋兰姆,二硫化四甲基秋兰姆和一硫化四甲基秋兰姆。

[0070] 这些活性助剂以已知的量和已知的方式使用。活性助剂的最少量通常为至少约 0.05,优选至少约 0.1,更优选至少约 0.5wt%,基于聚合物或要交联的聚合物的重量。用于这些组合物中的活性助剂的最大量可宽泛地变化,并且它通常通过以下这些因素确定:成本,效率和期望的交联度。最大量通常为小于约 10,优选小于约 5,更优选小于约 3wt%,基于聚合物或要交联的聚合物的重量。

[0071] 使用热活化的自由基引发剂促进热塑性材料的交联即固化的一个难点是它们可能在混配和 / 或加工过程中、在整个加工过程中期望固化的实际阶段之前引起过早交联即焦化。在进行常规的混配方法,例如研磨,密炼,或挤出时,当时间-温度关系导致所述自由基引发剂进行热分解的条件,进而又引发能够在混配的聚合物的物质中产生凝胶粒子的交联反应时发生焦化。这些凝胶粒子会有害地影响最终产物的均匀性。此外,过度的焦化也会如此减少材料的塑性性质,从而使得它不能有效地被加工,很有可能整个批料都会损失掉。

[0072] 一种最小化焦化的方法是将焦化抑制剂添加到组合物中。例如,英国专利 1,535,039 披露有机氢过氧化物用作过氧化物-固化的乙烯聚合物组合物的焦化抑制剂。美国专利 3,751,378 披露使用 N-亚硝基二苯基胺或 N,N'-二亚硝基-对苯基胺作为焦化缓速剂添加到多官能丙烯酸酯交联单体中,用于在各种弹性体制剂中提供长的 Mooney 焦化时间。美国专利 3,202,648 披露使用亚硝酸酯(盐)例如亚硝酸异戊基酯,亚硝酸叔癸基酯等作为聚乙烯的焦化抑制剂。美国专利 3,954,907 披露使用单体乙烯基化合物作为抗焦化的保护剂。美国专利 3,335,124 描述使用芳族胺,酚类化合物,巯基噻唑化合物,双(N,N-二取代的-硫基氨基甲酰)硫化物,氢醌和二烷基二硫基氨基甲酸酯化合物。美国专利 4,632,950 披露使用二取代的二硫基氨基甲酸的两种金属盐的混合物,其中一种金属盐是基于铜的。

[0073] 用于含有自由基(尤其是过氧化物)引发剂的组合物中的一种通常使用的焦化抑制剂是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基,也称为硝基氧 2,或 NR1,或 4-氧基哌啶醇(4-oxypiperidol),或 tanol,或 tempol,或 tmpn,或者可能最通常的是,4-羟基-TEMPO 或者甚至更简单的是,h-TEMPO。添加 4-羟基-TEMPO,通过在熔融加工温度"淬灭"可交联的聚合物的自由基交联,最小化了焦化。

[0074] 用于本发明的组合物中的焦化抑制剂的优选量将随着组合物的其它组分(尤其是自由基引发剂)的量和性质而变化,但是通常具有 1.7 重量%(wt%)过氧化物的聚烯烃弹性体的体系中使用的焦化抑制剂的最小量为聚合物重量的至少约 0.01,优选至少约 0.05,更优选至少约 0.1,最优选至少约 0.15wt%。焦化抑制剂的最大量可宽泛地变化,并且它特别取决于成本和效率。具有 1.7 重量%(wt%)过氧化物的乙烯多嵌段共聚物的体系中使用的焦化抑制剂的通常最大量不超过约 2,优选不超过约 1.5,更优选不超过约 1wt%,

基于共聚物的重量。

[0075] 将要有效地接枝到乙烯多嵌段共聚物并且使其交联的任何硅烷都能在本发明的实践中使用。合适的硅烷包括不饱和的硅烷,其包括烯键式不饱和的烃基,例如乙烯基,烯丙基,异丙烯基,丁烯基,环己烯基或 γ -(甲基)丙烯酰氧基烯丙基(γ -(meth)acryloxy allyl group),和可水解基团,例如,炔氧基(hydrocarbyloxy),炔氧基(hydrocarbonyloxy),或烃基氨基基团。可水解的基团的实例包括甲氧基,乙氧基,甲酰氧基,乙酰氧基,丙酰氧基,和烷基氨基或芳基氨基基团。优选的硅烷是能够被交联到聚合物中的不饱和的烷氧基硅烷。这些硅烷和它们的制备方法更加全面地描述于美国专利 5,266,627 中。乙烯基三甲氧基硅烷,乙烯基三乙氧基硅烷, γ -(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷以及这些硅烷的混合物是优选的用于本发明的硅烷交联剂。如果存在填料,那么优选所述交联剂包括乙烯基三乙氧基硅烷。

[0076] 在本发明的实践中使用的硅烷交联剂的量可宽泛地取决于乙烯多嵌段共聚物的性质、硅烷、加工条件、接枝效率、最终应用以及类似的因素而变化,但是通常使用至少 0.1,优选至少 1wt%。方便和经济方面的考虑通常是在本发明的实践中使用的硅烷交联剂的最大量的两个主要限制,并且通常硅烷交联剂的最大量不超过 5,优选它不超过 3wt%,基于乙烯多嵌段共聚物的重量。

[0077] 硅烷交联剂通常在自由基引发剂例如过氧化物和偶氮化合物的存在下通过任何常规的方法,或者通过致电离辐射等接枝到乙烯多嵌段共聚物上。有机引发剂是优选的,例如以上所述的那些(例如过氧化物和偶氮引发剂)的任何之一。引发剂的量可变化,但是它通常以以上所述的用于交联乙烯多嵌段共聚物的量存在。

[0078] 虽然可使用任何常规的方法来将硅烷交联剂接枝到乙烯多嵌段共聚物上,但是一种优选的方法是将所述的两种物质与引发剂在反应器挤出机如 Buss 捏合机的第一阶段中共混。接枝条件可变化,但是熔融温度通常在 160 和 260°C 之间,优选在 190 和 230°C 之间,取决于停留时间和引发剂的半衰期。

[0079] 在本发明的另一实施方式中,聚合物材料还包括接枝聚合物,以将与一个或多个玻璃盖片的粘着力提高到以下程度,该程度使得这些片材成为电子器件模块的组件。虽然所述接枝聚合物可为与所述聚合物材料的乙烯多嵌段共聚物相容、并且不显著损害该共聚物作为模块的组分的性能的任何接枝聚合物,但是通常所述接枝聚合物是接枝聚烯烃聚合物,更通常为,具有与所述聚合物材料的乙烯多嵌段共聚物相同组成的接枝乙烯多嵌段共聚物。通常所述接枝添加剂如下原位制备:简单地通过使乙烯多嵌段共聚物经受接枝试剂和接枝条件,使得至少一部分乙烯多嵌段共聚物与接枝材料接枝。

[0080] 含有至少一个烯属不饱和度(例如,至少一个双键),至少一个羰基基团($-C=O$),并且将会接枝到聚合物,尤其是聚烯烃聚合物,更加尤其是乙烯多嵌段共聚物的任何不饱和的有机化合物,都可用作本发明的该实施方式中的接枝材料。含有至少一个羰基基团的代表性的化合物是羧酸,酐,酯和它们的金属的和非金属的盐。优选地,所述有机化合物含有与羰基基团共轭的烯属不饱和度。代表性的化合物包括马来酸,富马酸,丙烯酸,甲基丙烯酸,衣康酸,巴豆酸, α -甲基巴豆酸,和肉桂酸以及它们的酐,酯和盐衍生物,如果存在的话。马来酸酐是含有至少一个烯属不饱和度和至少一个羰基基团的优选的不饱和的有机化合物。

[0081] 接枝聚合物的不饱和的有机化合物含量为至少约 0.01wt%，优选至少约 0.05wt%，基于聚合物和有机化合物的总重量。不饱和的有机化合物含量的最大量可方便地变化，但是它通常不超过约 10wt%，优选不超过约 5wt%，和更优选它不超过约 2wt%。

[0082] 可通过任何已知的技术如美国专利 3,236,917 和 5,194,509 中教导的那些，将不饱和的有机化合物接枝到聚合物上。例如，在所述的'917 专利中，将聚合物引入到双辊混炼机 (two-roll mixer) 中并在 60°C 的温度混合。然后将不饱和的有机化合物与自由基引发剂例如过氧化苯甲酰一起加入，并且组分在 30°C 混合直到接枝完成。在所述的'509 专利中，方法是类似的，所不同的是反应温度更高，例如为 210 至 300°C，并且没有使用自由基引发剂，或者使用的浓度降低。

[0083] 一种可供选择的和优选的接枝方法教导于美国专利 4,950,541 中，它通过使用双螺杆脱挥发分挤出机作为混合装置而进行接枝。将聚合物和不饱和的有机化合物在所述挤出机中在反应物熔化的温度下和在自由基引发剂的存在下混合并反应。优选地，将不饱和的有机化合物注入到挤出机中的保持在压力下的区域中。

[0084] 本发明的聚合物材料可也包括其它添加剂。例如，这些其它添加剂包括 UV-稳定剂和加工稳定剂如三价磷化合物。UV-稳定剂可用于降低能够被 PV 模块吸收的电磁辐射的波长（例如，降低至低于 360nm），并且包括受阻酚如 Cyasorb UV2908 和受阻胺如 Cyasorb UV 3529, Hostavin N30, Univil4050, Univin 5050, Chimassorb UV 119, Chimassorb 944 LD, Tinuvin 622 LD 等。所述磷化合物包括亚膦酸酯（盐）(phosphonites) (PEPQ) 和亚磷酸酯（盐）(Weston 399, TNPP, P-168 和 Doverphos 9228)。UV-稳定剂的量通常为约 0.1 至 0.8%，并且优选约 0.2 至 0.5%。加工稳定剂的量通常为约 0.02 至 0.5%，并且优选约 0.05 至 0.15%。

[0085] 还有其它的添加剂包括但不限于抗氧化剂（例如，受阻酚（例如，CibaGeigy Corp. 制造的 Irganox® 1010），粘接添加剂，例如，PIB，防粘连剂，防滑剂，颜料和填料（如果透明度对应用是重要的那么它就应该是透明的）。也可使用过程添加剂 (In-process additives)，例如硬脂酸钙，水，等。这些和其它潜在的添加剂的使用方式和用量都与本领域通常已知的相同。

[0086] 本发明的聚合物材料以与本领域已知的包封剂材料相同的方式使用相同的量用于构建电子器件模块，例如，美国专利 6,586,271，美国专利申请公开 US2001/0045229 A1，WO 99/05206 和 WO 99/04971 中所披露的那些。这些材料可用作电子器件的“表层”，即，施用到器件的一个或两个表面，或者作为将器件完全包封在材料中的包封剂。通常，所述聚合物材料通过一种或多种层压技术施用至器件，其中将从聚合物材料形成的膜的层首先施用到器件的一个表面，然后施用至器件的另一表面。在可供选择的实施方式中，可将聚合物材料以熔融的形式挤出到器件上并使其在器件上凝结。本发明的聚合物材料显示出良好的对器件表面的粘着力。

[0087] 在一种实施方式中，所述电子器件模块包括 (i) 至少一个电子器件，通常为排成线型或平面图案的多个该器件，(ii) 至少一个玻璃盖片，通常为在器件的两个表面上的玻璃盖片，和 (iii) 至少一种聚合物材料。所述聚合物材料通常置于所述玻璃盖片和器件之间，并且所述聚合物材料同时显示出良好的与所述器件和片材的粘着力。如果器件需要接触到具体形式的电磁辐射，例如，阳光，红外线，紫外线，等，那么所述聚合物材料显示出良

好的,通常是优异的,对该辐射的透明度性质,例如,透射率 (transmission rates) 超过 90, 优选超过 95,甚至更优选超过 97%,通过测量在约 250-1200 纳米的波长范围中的吸收率的 UV- 可见光谱测得。备选的透明度测量方法是 ASTM D-1003-00 的内部雾度方法 (internal haze method)。如果电子器件的操作不需要透明度,那么所述聚合物材料可含有不透明填料和 / 或颜料。

[0088] 在图 1 中,刚性 PV 模块 10 包括光电池 11,其被包括本发明的实践中使用的乙烯多嵌段共聚物的透明保护性层或包封剂 12 包围或包封。玻璃盖片 13 覆盖置于 PV 电池 11 上的透明保护性层部分的前表面。背表面层或后板 14,例如,第二玻璃盖片或另一任何类型的基板,支撑置于 PV 电池 11 的后表面上的透明保护性层 12 部分的后表面。如果与背表面 14 层相对的 PV 电池的表面在阳光下不反应,那么背表面层 14 就不需要是透明的。在该实施方式中,保护性层 12 包封 PV 电池 11。这些层的厚度,不管是绝对值还是彼此的相对值,在本发明中都不是关键的,并且能够根据模块的总体设计和目的而宽泛地变化。保护性层 12 的典型厚度为约 0.125 至约 2 毫米 (mm),而玻璃盖片和背表面层为约 0.125 至约 1.25mm。电子器件的厚度也可宽泛地变化。

[0089] 在图 2 中,柔性 PV 模块 20 包括薄膜光伏 21,其上层叠有包括在本发明实践中使用的乙烯多嵌段共聚物的透明保护性层或包封剂 22。釉 / 顶层 23 覆盖置于薄膜 PV21 上的透明保护性层部分的前表面。柔性背表面或后板 24,例如,第二保护性层或另一任何类型的柔性基板,支撑薄膜 PV21 的底面。如果背表面层 24 所支撑的薄膜电池的表面在阳光下不反应,那么背表面层 24 就不需要是透明的。在该实施方式中,保护性层 21 不包封薄膜 PV21。典型的刚性或柔性 PV 电池模块的总厚度将通常为约 5 至约 50mm。

[0090] 图 1 和 2 中所述的模块可通过多种不同方法中的任何一种构建,通常为薄膜或片材挤出方法例如吹塑薄膜 (blown-film),改性的吹塑薄膜 (modified blown-film),压延和流延。在一种方法中并参考图 1,保护性层 12 如下形成:首先将乙烯多嵌段共聚物挤出到 PV 电池的顶面上,并且或者是同时或者是在该第一挤出之后,挤出相同的乙烯多嵌段共聚物或不同的聚合物到的 PV 电池的背面上。一旦保护性膜与所述 PV 电池附着,所述玻璃盖片和背表面层就能够以任何方便的方式例如挤出,层压等,而附着到保护性层,其中使用或不使用粘合剂。外表面 (即保护性层的与 PV 电池接触的表面相对的表面) 之一或者两个都能够被压花,或者是进行另外的处理,来提高它与玻璃和背表面层的粘着力。图 2 的模块可以以类似的方式构建,所不同的是背表面层在保护性层与 PV 电池附着之前或之后、在使用或者不使用粘合剂的情况下直接附着到 PV 电池。

[0091] 以下预示性实施例进一步说明本发明。除非另外指出,否则,所有的份数和百分比都是基于重量的。

具体实施方式

[0092] 实施例 A:

[0093] 单层 15mil 厚的保护性流延膜通过包括以下物质的共混物制备:80wt% 的乙烯 /1- 辛烯多嵌段共聚物 (5MI, 0.87g/cc 总密度;30% 的硬嵌段,70% 的密度为约 0.85g/cc 的软嵌段),20wt% 的马来酸酐 (MAH) 改性的乙烯 /1- 辛烯 (ENGAGE® 聚烯烃,接枝水平为约 1wt% 的 MAH,并且具有约 1.25g/10min 的改性后的 MI 和约 0.87g/cc 的密度),0.1wt%

的Chimassorb® 944, 0.2wt%的Naugard® P, 和 0.3wt%的Cyasorb® UV 531。太阳能电池模块使用太阳能电池层压方法在 150°C 制备, 其中所述保护性膜位于透明的上层(通常为玻璃)和太阳能电池之间, 也在太阳能电池和背表面材料之间。

[0094] 实施例 B:

[0095] 单层 15mil 厚的保护性流延膜通过包括以下物质的共混物制备: 90wt% 的乙烯/1-辛烯多嵌段共聚物 (5MI, 0.87g/cc 总密度; 30% 的硬嵌段, 70% 的密度为约 0.85g/cc 的软嵌段), 10wt% 的马来酸酐 (MAH) 改性的乙烯/1-辛烯 (ENGAGE® 聚烯烃, 接枝水平为约 1wt% 的 MAH, 并且具有约 1.25g/10min 的改性后的 MI 和约 0.87g/cc 的密度), 0.1wt% 的 Chimassorb® 944, 0.2wt% 的 Naugard® P, 和 0.3wt% 的 Cyasorb® UV 531。太阳能电池模块使用太阳能电池层压方法在 150°C 制备, 其中所述保护性膜位于透明的上层(通常为玻璃)和太阳能电池之间, 也在太阳能电池和背表面材料之间。

[0096] 配方和加工方法:

[0097] 步骤 1: 使用具有 Adhere Screw 的 ZSK-30 挤出机来混配树脂和具有 Amplify 的添加剂包。

[0098] 步骤 2: 在 100° F 最大值 (使用 W&C 罐干燥机 (canister dryer)) 干燥得自步骤 1 的材料 4 小时。

[0099] 表 1 配方

[0100]

样品号	1
乙烯/1-辛烯多嵌段共聚物(5 Mi, 0.868 密度)	79.3
Amplify GR 216 (1.3MI, 0.879 密度- 1%MAH 接枝的 ENGAGE®)	20
Cyasorb UV 531	0.3
Chimassorb 944 LD	0.1
Tinuvin 622 LD	0.1
Naugard P	0.2
总计	100

[0101] 试验方法和结果:

[0102] 与玻璃的粘着力使用硅烷-处理的玻璃测量。玻璃处理方法由 Gelest, Inc. "Silanes and Silicones, Catalog 3000A" 中的方法改变得到。

[0103] 将约 10mL 醋酸添加到 200mL 的 95% 乙醇中, 以使该溶液呈弱酸性。然后, 在搅拌下添加 4mL 的 3-氨基丙基三甲氧基硅烷, 制得 ~ 2% 的硅烷溶液。该溶液静置 5 分钟, 使得开始进行水解, 然后它被转入玻璃皿中。在温和的搅拌下将每个板浸入该溶液中 2 分钟, 取出, 用 95% 乙醇短暂地冲洗以除去过多的硅烷, 并且使其排干液体 (drain)。将该板在 110°C 的炉中固化 15 分钟。然后, 将它们浸泡在 5% 的碳酸氢钠溶液中 2 分钟, 以将胺的乙酸盐转化成游离胺。将他们用水冲洗, 用纸巾擦干, 并在室温空气干燥过夜。

[0104] 在聚合物和玻璃之间测试粘着强度的方法是 180 剥离试验。这不是 ASTM 标准试验, 但是将它用来检测与用于 PV 模块的玻璃的粘着力。如下制备试验样品: 将未固化的膜置于玻璃的顶部上, 然后使该膜在压缩模塑机中在压力下固化。将模塑的样品在实验室条

件下保持 2 天,然后再进行测定。粘着强度使用 Instron 机器测量。加载速度 (loading rate) 为 2in/min, 试验在环境条件下进行。在观察到稳定剥离区域 (约 2 英寸) 之后, 试验停止。剥离载荷 (peel load) 与膜宽的比记录为粘着强度。

[0105] 固化的膜的几个重要机械性质使用拉伸和动态机械分析 (DMA) 方法进行评价。拉伸试验在环境条件下使用 2in/min 的载荷速度进行。DMA 方法在 -100 至 120°C 进行。

[0106] 光学性质如下测定: 光透射率的百分比通过 UV- 可见光谱进行测量。它测量在 250nm 至 1200nm 的波长中的吸收率。内部雾度使用 ASTM D1003-61 测量。

[0107] 结果记录于表 2 中。EVA 是购自 Etimex 的完全配制的膜。

[0108] 表 2 试验结果

[0109]

关键性质	EVA	1
断裂伸长率 (%)	411.7	1439.3
STDV	17.5	17.7
在 85°C 的抗拉强度 (psi)	51.2	71.5
STDV	8.9	10
在 85°C 的断裂伸长率 (%)	77.1	107.2
STDV	16.3	16.5
与玻璃的粘着力 (N/mm)	7	2
透射率百分比	> 97	> 95
STDV	0.1	0.3
内部雾度	2.8	18.9
STDV	0.4	1.5

[0110] STDV = 标准偏差。

[0111] 如表 2 的数据所示, 与 EVA 聚合物相比, 乙烯 /1- 辛烯多嵌段共聚物提供优异得多的断裂伸长率, 抗拉强度和在 85°C 的断裂伸长率, 对玻璃的粘着强度和光学性质下降很小。

[0112] 实施例 C: 基于嵌段共聚物聚烯烃的包封剂膜

[0113] Dow Chemical Company 开发的乙烯 /1- 辛烯嵌段共聚物用于本实施例。该树脂的密度为 0.877g/cm³, 熔体指数为 5g/10min (基于 ASTM D 1238, 在 190°C /2.16kg 的条件测得)。该树脂含有 1000ppm 的抗氧化剂 Irganox-168。选择几种添加剂来增加官能度或改善树脂的长期稳定性。所述添加剂是 UV 吸收剂 Cyasorb UV 531, UV- 稳定剂 Chimassorb 944LD, 抗氧化剂 Tinuvin622LD, 乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMS), 和过氧化物 Luperox-101。以

重量百分比计的配方描述于表 3 中。

[0114] 表 3 膜配方

[0115]

配方组分	重量百分比
乙烯 /1- 辛烯嵌段共聚物 (Mi 5,0.877 密度)	98.45
Cyasorb UV 531	0.3
Chimassorb 944LD	0.1
Tinuvin 622LD	0.1
Irganox-168	
硅烷 (Dow Corning Z-6300)	1
Luperox-101	0.05
总共	100

[0116] 表 4 乙烯 /1- 辛烯嵌段共聚物组合物

[0117]

总辛烯 (mol %)	软嵌段中的辛烯 (mol%)	硬嵌段中的辛烯 (mol%)	总辛烯 (mol %)	软嵌段中的辛烯 (mol%)	硬嵌段中的辛烯 (mol%)
12.7	17.8	0.8	36.8	46.4	3.1

[0118] 表 5 乙烯 /1- 辛烯嵌段共聚物的物理性质

[0119]

(Killion 单螺杆挤出机, 24- 英寸片材模头) 上进行流延, 并且加工条件总结于表 6 中。

[0122] 表 6 加工条件

[0123]

配方号	RPM	Amp	压头 (psi)	1 区 (F)	2 区 (F)	3 区 (F)	延长的 连接管 (Ext. Ad.) (F)	模头连 接管 (C)	模头 (C)
2	30	20	2600	300	350	360	375	192	180

[0124] 以 5.9ft/min 的速度存储 18-19mil 厚的膜。将膜样品密封在铝包 (aluminum bag) 中, 从而防止 UV- 辐射和湿气。

[0125] 试验方法和结果

[0126] 测试膜的以下关键性质。

[0127] 1. 光学性质:

[0128] 在约 150°C 的温度将最初的流延膜压塑 30 分钟并且然后将膜置于 2 个冷 (20C) 滚筒之间骤冷至室温, 从而获得约 15mils 的膜厚度, 然后膜的光透射率通过 UV- 可见光谱仪 (Perkin Elmer UV-Vis 950, 具有扫描双单色仪 (scanning double monochromator) 和积分球附件 (integrating sphere accessory)) 检测。用于该分析的膜为 15mil 厚。将该膜的 UV- 可见光谱与用于相同应用的已有商用膜 (commercial incumbent film) 作对比。两种膜都在 400 至 1100nm 的波长范围显示出高于 90% 的透射率。

[0129] 2. 对玻璃的粘着力:

[0130] 用于粘着力试验的方法是 180° 剥离试验。这不是 ASTM 标准试验, 但是将它用来检测与用于光伏模块和自动层压玻璃应用的玻璃的粘着力。如下制备试验样品: 在压缩模塑机中在压力下, 将该膜置于玻璃的顶部上。理想的粘着宽度为 1 英寸。将 Teflon 片材置于玻璃和材料之间, 以为了试验设置的目的将玻璃和聚合物分开。玻璃 / 膜样品制备的条件如下所列:

[0131] (1) 在 2000lbs 下, 160°C, 3 分钟

[0132] (2) 在 8000lbs 下, 160°C, 30 分钟

[0133] (3) 在 8000lbs 下, 冷却至室温

[0134] (4) 从槽 (chase) 中除去样品, 并使该材料在粘着力试验之前在室温适应 48 小时。

[0135] 粘着强度使用材料测试系统 (Instron 5581) 测得。加载速度为 2in/min, 试验在环境条件 (24°C 和 50% RH) 下进行。需要稳定剥离区域 (约 2 英寸) 来评价对玻璃的粘着力。稳定的剥离区域中的剥离载荷与膜宽的比记录为粘着强度。

[0136] 使用在热水 (80°C) 中老化 1 星期的样品检测温度和湿气对粘着强度的影响。这些样品在玻璃上模塑, 然后将其浸入热水中 1 星期。然后将这些样品在实验室条件下干燥 2 天, 然后再进行粘着力试验。作为对比, 也评价在相同的条件下商业膜的粘着强度。膜和商业样品的粘着强度示于表 7 中。

[0137] 表 7 对玻璃的粘着力试验结果

[0138]

样品信息	在玻璃上的模塑条件	老化条件	粘着强度 (N/mm)
商业膜 (固化的)	160°C, 1 小时	无	10
商业膜 (固化的)	160°C, 1 小时	80°C 的水中 1 星期	1
本发明的膜	160°C, 30 分钟	无	> 10 (没有分层)
本发明的膜	160°C, 30 分钟	80°C 的水中 1 星期	10

[0139] 3. 水蒸汽传输速率：

[0140] 水蒸汽传输速率 (WVTR) 使用渗透分析设备 (Mocon Permatran W Model101K) 测量。所有的 WVTR 单位以克每 100- 平方英寸每天 ($\text{g}/(100\text{in}^2\text{-天})$) 计, 在 38°C 和 50°C 以及 100% 的相对湿度 (RH) 测得, 为两个样品的平均值。也测试商业膜, 从而比较湿气阻挡性质。实验的膜和商业膜的厚度为 15mil, 两种膜都在 160°C 固化 30 分钟。WVTR 试验的结果示于表 8 中。

[0141] 表 8WVTR 试验结果

[0142]

膜	样品	在 38°C 的 WVTR g/(m ² -天)	在 50°C 的 WVTR g/(m ² -天)	厚度 (mil)	在 38°C 的渗透率 (g-mil)/(m ² -天)	在 50°C 的渗透率 (g-mil)/(m ² -天)
商业膜	A	44.52	98.74	16.80	737	1660
	B	44.54	99.14	16.60	749	1641
	平均值	44.53	98.94	16.70	743	1650
本发明的膜	A	5.31	12.78	18.60	99	238
	B		13.13	18.80		246
	平均值	5.31	12.95	18.70	99	242

[0143] 如表 8 中的数据所示,本发明的膜的 WVTR 膜对水蒸汽的渗透性比商业膜小得多。

[0144] 虽然已经通过前述描述和实施例非常详细地描述了本发明,这些细节是为了说明的目的,不应该解释为是对如所附权利要求所述的本发明的范围的限制。将上述的所有美国专利,公开的专利申请和授权专利申请都通过参考并入本申请。

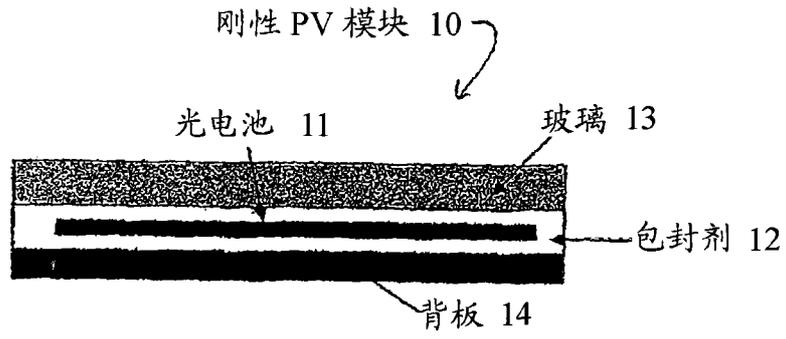


图 1

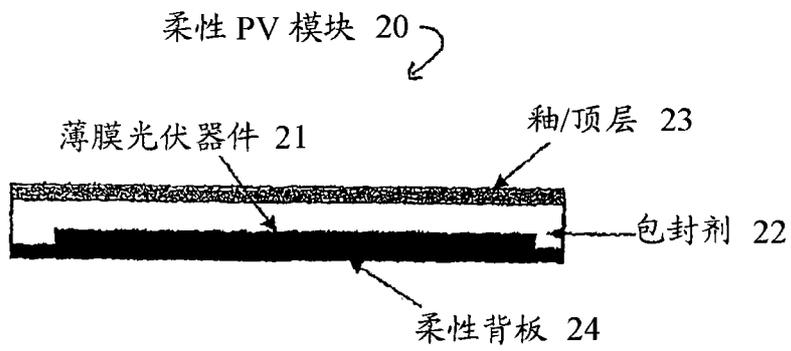


图 2