



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102067331 B

(45)授权公告日 2016.10.05

(21)申请号 200980123339.8

(22)申请日 2009.06.10

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 102067331 A

(43)申请公布日 2011.05.18

(30)优先权数据

08012423.3 2008.07.09 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2010.12.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/004192 2009.06.10

(87)PCT国际申请的公布数据

W02010/003503 EN 2010.01.14

(73)专利权人 博里利斯股份公司

地址 奥地利维也纳

(72)发明人 伯恩特-奥克·苏丹 乌多·韦纳

(74)专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司 11012

代理人 黄泽雄 何可

(51)Int.Cl.

H01L 31/048(2014.01)

(56)对比文件

CN 101019240 A,2007.08.15,

CN 101019240 A,2007.08.15,

WO 95/17463 A1,1995.06.29,

WO 2007/120197 A2,2007.10.25,

CN 101115787 A,2008.01.30,

审查员 严艳

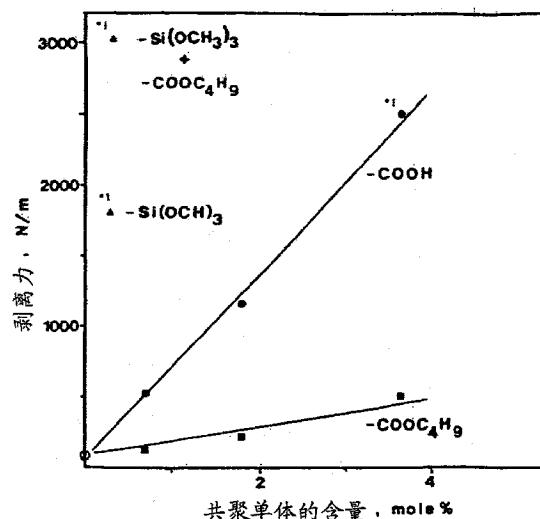
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54)发明名称

包含具有硅烷基团的绝缘层的光伏组件

(57)摘要

本发明涉及一种光伏组件,包括太阳能电池元件和层压到所述太阳能电池元件的至少一侧的绝缘材料,其中所述绝缘材料包括一种包括含硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物,涉及制备所述光伏组件的方法,还涉及包括含硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物制备所述光伏组件的绝缘层的用途。



1. 一种光伏组件, 包括太阳能电池元件和层压到所述太阳能电池元件的至少一侧的绝缘材料, 其中所述绝缘材料包括一种包括0.1-10wt%的含有硅烷基团的单体单元、10-45wt%的极性共聚单体单元、以及乙烯单体单元的乙烯三元共聚物, 包括含有硅烷基团的单体单元的乙烯三元共聚物通过共聚获得, 其中, 所述极性共聚单体单元选自丙烯酸酯和烷基丙烯酸酯, 并且乙烯三元共聚物在绝缘材料中的量为至少50wt%。

2. 根据权利要求1所述的光伏组件, 其中所述硅烷基团是至少部分交联的。

3. 根据权利要求1所述的光伏组件, 其中所述极性共聚单体单元选自丙烯酸C₁-到C₆-烷基酯和甲基丙烯酸C₁-到C₆-烷基酯。

4. 根据权利要求1所述的光伏组件, 其中所述极性共聚单体单元包括丙烯酸甲酯和/或烷基丙烯酸甲酯。

5. 根据权利要求1所述的光伏组件, 其中所述绝缘材料进一步包括硅醇缩合催化剂。

6. 根据权利要求5所述的光伏组件, 其中所述硅醇缩合催化剂是一种磺酸。

7. 制备一种光伏组件的方法, 该方法包括将绝缘材料板层压至太阳能电池元件, 所述绝缘材料包括一种包括0.1-10wt%的含有硅烷基团的单体单元、10-45wt%的极性共聚单体单元、以及乙烯单体单元的乙烯三元共聚物, 包括含有硅烷基团的单体单元的乙烯三元共聚物通过共聚获得, 其中, 所述极性共聚单体单元选自丙烯酸酯和烷基丙烯酸酯, 并且乙烯三元共聚物在绝缘材料中的量为至少50wt%。

8. 一种包括0.1-10wt%的含有硅烷基团的单体单元、10-45wt%的极性共聚单体单元、以及乙烯单体单元的乙烯三元共聚物作为太阳能电池元件的绝缘材料的用途, 包括含有硅烷基团的单体单元的乙烯三元共聚物通过共聚获得, 其中, 所述极性共聚单体单元选自丙烯酸酯和烷基丙烯酸酯, 并且乙烯三元共聚物在绝缘材料中的量为至少50wt%。

包含具有硅烷基团的绝缘层的光伏组件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种光伏组件,包括太阳能电池元件和层压到所述太阳能电池元件的至少一侧的绝缘材料,涉及制备所述光伏组件的方法,还涉及一种烯烃共聚物作为太阳能电池元件的绝缘材料的用途。

背景技术

[0002] 利用太阳能电池或光伏组件光伏发电正在获得越来越多的关注,这是因为这种发电模式具有不会产生噪音、有害排放或污染性气体的独特性能。

[0003] 在这些组件中通过将光转换成电能产生电力的元件是所述的太阳能电池元件,所述太阳能电池元件包括如硅、镓-砷和铜-铟-硒的半导体材料。

[0004] 因为用于太阳能电池元件的材料是脆性的和敏感的,它们必须被机械支撑和保护起来抵抗如雨水、冰雹、水的冷凝和蒸发、尘埃、风等有害环境的影响。此外,必须实现所述太阳能电池元件的可靠的电气隔离。

[0005] 必须在光伏组件通常为20到30年的整个工作寿命期间保持的这些功能由所述组件的层状结构提供,所述组件包括透明的保护性前盖和底部的保护性基底,通过使用绝缘材料层将太阳能电池元件固定在这些保护性材料的层之间。通常,所述组件还额外由铝框支撑和保护。

[0006] 太阳能电池元件的绝缘材料有时也称为“封装剂”、“包埋剂”、“粘合剂”或“灌封剂”。

[0007] 在所述光伏组件中的绝缘层的主要功能是确保在所述太阳能电池和组件中安全的能量传输。为了做到这一点,必须为太阳能电池电路组装件提供结构支撑和定位,物理地和电气地隔离所述太阳能电池元件,即防止外界影响和短路损坏所述元件,提供热传导,并且至少对于暴露在阳光下的上部绝缘层,实现和保持所述太阳能电池元件和入射的太阳辐射之间最大程度的光学耦合,即提供并保持阳光向所述太阳能电池元件的最大传输以使能量产率最大化。

[0008] 如今,已知多种类型的绝缘材料,如过氧化物交联的乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物(参见如EP 1857500)、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯(SBS)嵌段共聚物(参见如US 4692557)、离聚物(参见如US 6320116)和聚氨酯(参见如DE 20220444)。

[0009] 然而,迄今为止最常见的绝缘材料是过氧化物交联的乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物,为了用于光伏组件,将其从一种乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物组合物中挤出成为板材,所述乙烯-醋酸乙烯酯共聚物组合物包括作为交联剂的有机过氧化物,通常还包括抗氧化剂。所述乙烯-醋酸乙烯酯共聚物的交联是必须的以提供在较高温度下具有足够强度的绝缘层,因为在使用时,通常所述光伏组件的温度在40到80℃之间。

[0010] 所述层压的光伏组件在真空层压工艺中制备。在该工艺中,所述组件的部件在组装后装入真空层压设备,其中应用约100到180℃,通常150℃的升高的温度和升高的压力约15到30分钟,在真空下形成所述层压板。

[0011] 使用过氧化物交联的EVA作为绝缘材料的第一个缺点是需要相对高的温度和相对长的层压时间,这是因为需要分解在所述绝缘层中的所述有机过氧化物交联剂并实现和终止其交联。因此,所述光伏组件的生产速度较低。

[0012] 但是,过氧化物交联的EVA作为绝缘层的使用还具有其它缺点。众所周知,光伏组件显示出每年1到10%的性能损失,而造成此损失的主要原因是所述交联的EVA层的降解,这可能会出现原本无色透明的膜发生变色(参见如A.W.Czanderna和F.J.Pern的文章“用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物作为灌封剂封装光伏组件:重要的综述(Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl Acetate copolymer as a pottant:A critical review)”,太阳能材料和太阳能电池(Solar Energy Materials and Solar Cells)43(1996)101-181)。此外,也报道了其它问题,如在界面分层、液体水渗透、短路和电弧、所述太阳能电池元件因膨胀/收缩应力开裂、电池连接失败、在热点的焊料炭化和熔化、过多的污物和风化。

发明内容

[0013] 本发明的目的是提供一种绝缘材料,其避免了已知技术的缺点,特别是使用过氧化物交联的EVA共聚物作为绝缘材料的缺点。特别地,本发明的目的是提供一种绝缘材料,其得以改善和促进所述光伏组件的生产工艺,如缩短所述组件层压所需的时间,同时,具有更低的降解倾向并为所述太阳能电池提供改善的保护使其免遭外界不利影响。

[0014] 本发明基于这样的发现:如果在绝缘材料中存在可交联的硅烷基团,则可以实现上述目的并可提供这样的绝缘材料。

[0015] 因此,本发明提供了一种光伏组件,包括太阳能电池元件和层压到所述太阳能电池元件的至少一侧的绝缘材料,其中所述绝缘材料包括一种包括含硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物。

[0016] 本发明的光伏组件的独特优势是与包括含过氧化物的EVA的普通组件相比它可以在更短的时间内生产,因此所述组件层压工艺的生产力提高。这是由于例如所述硅烷基团的交联在环境条件下已经发生。因此,在层压时可使用更低的温度,而且,因为硅烷交联在层压工艺后“自动”发生,因此在所述层压步骤中不需要针对交联工艺的停留时间。

[0017] 对于基于1.47wt%的常用过氧化物2,5-双(叔丁基二氧)-2,5-二甲基己烷(Lupersol 101)的EVA绝缘材料,作为温度的函数达到70%的凝胶量,相应的停留时间是例如,在140℃下45分钟、150℃下15分钟、或160℃下6分钟(数据来自Paul B Willis,“太阳能电池封装的材料和工艺的调查(Investigation of materials and processes for solar cell encapsulation)”,JPL合同954527S/L项目6072:1,1986)。

[0018] 降低的层压温度有可能使用更宽范围的前盖和后板。例如,硅烷交联将开辟更轻的材料例如聚碳酸酯取代玻璃作为前盖,因为层压工艺可以轻松地在130℃以下发生。作为承重材料聚碳酸酯可以将如低重量、高韧性和高硬度的性能结合在一起。这些性能有助于防护建造、降低破损浪费以及降低制造、运输和安装成本。

[0019] 其它优势是在所述绝缘材料的交联中没有形成可能损害所述光伏电池的腐蚀性和其它副产物。所述过氧化物分解的副产物更是挥发性的,并且为了避免在层压过程中形成空洞,需要保持压力直到层压板已经冷却到所述挥发性分解产物的沸点以下,一般80℃

以下。

[0020] 此外,层压之前,制备通常为0.5毫米厚的薄膜。对于过氧化物可交联化合物,所述薄膜挤出工艺应该在比薄膜挤出的最佳挤出温度要低得多的温度下进行,从而减少产量。即使在低挤出温度下也会发生预固化(焦化),这表明所述薄膜中凝胶含量的增加。更大的凝胶导致所述膜的破裂。形成的凝胶也对光传输产生负面影响并降低绝缘性能。

[0021] 硅烷可交联化合物没有这些限制,因为可能采用更典型的薄膜挤出温度从而提高了产量,也导致在设计聚合物的初始熔体粘度方面更大的自由。因为降低了预固化的风险,特别是当使用如在EP 449939或US5350812中所述的适当的焦化延迟添加剂时,提高了所述膜和光伏组件的质量。

[0022] 高分子材料的寿命长度取决于所述的聚合物的稳定,但为了抵御在光伏组件中的高温和阳光照射,添加热稳定剂和紫外线稳定剂非常重要。在过氧化物交联过程中形成的自由基摧毁这些添加剂中的很大一部分。由于没有自由基参与硅烷固化,这些相互作用将不会发生。

[0023] 为了保护所述太阳能电池元件免遭水渗透,实现所述太阳能电池元件和所述绝缘层之间良好的粘合是非常重要的。硅烷基团已显示出与极性表面如玻璃、水泥、铝等的共价反应。因此,包含的硅烷基团有两个功能,即交联和促进粘合。

[0024] 优选地,在所述绝缘材料中的硅烷基团是至少部分交联的。

[0025] 在该实施方案中,所述绝缘层不仅得益于由于硅烷基团的存在而获得的对所述太阳能电池组件增强的粘合,而且还得益于所述硅烷基团交联工艺的优势。

[0026] 包括含有硅烷基团单体单元的烯烃共聚物优选是乙烯或丙烯共聚物,更优选是乙烯共聚物。

[0027] 在优选的实施方案中,所述烯烃共聚物包括不同于主要的烯烃单体单元和含有硅烷基团的单体单元的额外的共聚单体单元。

[0028] 在该实施方案中,所述烯烃共聚物具有有利于其作为绝缘材料使用的改进的如柔软性和粘合性等性能。

[0029] 这种额外的共聚单体单元可以选自极性和非极性共聚单体。

[0030] 例如,非极性共聚单体可以选自乙烯和有3个或更多个碳原子的 α -烯烃,优选有2到20个碳原子的 α -烯烃,更优选有3到8个碳原子的 α -烯烃。 α -烯烃优选的实例是丙烯、1-丁烯、1-己烯、1-辛烯和4-甲基-1-戊烯和如苯乙烯和 α -乙基苯乙烯的芳香乙烯化合物。

[0031] 然而,优选地,所述额外的共聚单体单元是极性共聚单体单元,这样在所述绝缘层中使用包括额外的极性单体单元的烯烃共聚物,主要是基于良好的透明度和对太阳能电池元件和其它防护材料的粘附性。

[0032] 这些共聚单体包括:(a)羧酸乙烯酯,如醋酸乙烯酯和三甲基乙酸乙烯酯,(b)丙烯酸酯和烷基丙烯酸酯,如丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸丁酯,(c)烯烃性(olefinically)不饱和羧酸,例如丙烯酸,和烷基丙烯酸,如甲基丙烯酸、马来酸和富马酸,(d)丙烯酸和烷基丙烯酸衍生物,如丙烯腈和甲基丙烯腈,和丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺,(e)乙烯基醚,如乙烯基甲基醚和乙烯基苯基醚。

[0033] 优选的是所述极性共聚单体选自由丙烯酸 C_1 -到 C_6 -烷基酯、甲基丙烯酸 C_1 -到 C_6 -烷基酯、丙烯酸、甲基丙烯酸和醋酸乙烯酯组成的组,更优选的是所述极性共聚单体选自由

如甲基、乙基、丙基或丁基的C₁-到C₄-烷基丙烯酸酯或醋酸乙烯酯组成的组。

[0034] 更优选地,所述极性共聚单体选自由丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸甲酯,烷基丙烯酸丁酯、烷基丙烯酸乙酯和烷基丙烯酸甲酯组成的组,特别地选自丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸甲酯。

[0035] 特别优选的极性共聚单体包括或者由下述物质构成:丙烯酸甲酯和烷基丙烯酸甲酯,特别是丙烯酸甲酯,因为烯烃/丙烯酸甲酯和烯烃/烷基丙烯酸甲酯、特别是乙烯丙烯酸甲酯(EMA)共聚物的降解趋势低。

[0036] 优选地,所述额外的共聚单体单元在所述烯烃共聚物中的含量是2到60wt%,更优选5到50wt%,更优选是10到45wt%,和最优选20到40wt%。

[0037] 此外,优选的是所述额外的共聚单体单元在所述烯烃共聚物中的含量是2到30mol%,更优选4到25mol%,更优选是6到20mol%,和最优选8到18mol%。

[0038] 所述绝缘材料的烯烃共聚物包括可水解的硅烷基团。

[0039] 所述可水解的硅烷基团可通过共聚引入所述聚烯烃,例如乙烯单体和包含硅烷基团的共聚单体的共聚,或通过接枝引入所述聚烯烃,即大多通过在自由基反应中添加硅烷基团对所述聚合物的化学改性。这两种技术是本领域众所周知的,例如US 4413066、US 4297310、US 4351876、US 4397981、US 4446283和US 4456704。

[0040] 可通过包含在所述聚烯烃中硅烷基团的缩聚进行交联,这可通过硅烷基团的水解得到。

[0041] 优选地,所述含有硅烷基团的聚烯烃通过共聚获得。

[0042] 优选地,所述共聚利用下式所代表的不饱和硅烷化合物进行:



[0044] 其中

[0045] R¹是乙烯性不饱和烃基(ethylenically unsaturated hydrocarbyl)、烃氧基(hydrocarbyloxy)或(甲基)丙烯酰氧基烷基基团,

[0046] R²是脂肪族饱和烃基基团,

[0047] Y可以是相同或不同的,是可水解有机基团,和

[0048] q是0、1或2。

[0049] 在所述不饱和硅烷化合物特别的实例中,R¹是乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己基或γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基;Y是甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基,或烷基氨基或芳基氨基基团;和如果存在,R²是甲基、乙基、丙基、癸基或苯基基团。

[0050] 优选的不饱和硅烷化合物用下式表示:



[0052] 其中A是有1-8个碳原子,优选1-4个碳原子的烃基基团。

[0053] 最优选的化合物是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基双甲氧基乙氧基硅烷、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、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。

[0054] 所述烯烃如乙烯、所述不饱和硅烷化合物和任选地其它单体的共聚可在导致所述单体共聚的任何适宜条件下进行。

[0055] 所述含有硅烷基团的单体单元在所述烯烃共聚物中的量优选是0.1到10wt%、更

优选0.2到8wt%、并且最优选0.5到5wt%。

[0056] 所述烯烃共聚物优选具有0.5到100g/10min,更优选2.5到50g/10min的MFR₂(ISO 1133,2.16kg/190℃)。

[0057] 对于包括具有硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物的交联,优选使用硅醇缩合催化剂,从而在本发明的光伏组件中优选使用硅醇缩合催化剂实现所述烯烃共聚物的硅烷基团的交联。

[0058] 因此,优选地,用于生产本发明的光伏组件的绝缘层的组合物包括硅醇缩合催化剂。

[0059] 举例,传统的催化剂是有机锡化合物,如二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL)。

[0060] 进一步已知的是,有利地在酸性硅醇缩合催化剂存在下进行交联工艺。与传统的有机锡催化剂相比,所述酸性催化剂使得在室温下就已经能够快速发生交联。这种酸性硅醇缩合催化剂在W0 95/17463中披露。该文件的内容以引用方式并入本申请。

[0061] 所述聚烯烃组合物的硅醇缩合催化剂进一步优选是Bronsted酸,即一种作为质子供体起作用的物质。

[0062] 所述Bronsted酸可包括如硫酸和盐酸的无机酸,和如柠檬酸、硬脂酸、醋酸、磺酸和如十二烷基磺酸的有机酸,或任意上述化合物的前体。

[0063] 优选地,所述Bronsted酸是磺酸,更优选是有机磺酸。

[0064] 更优选地,所述Bronsted酸是包括10个或更多个C原子,更优选12个或更多个C原子,最优选14个或更多个C原子的有机磺酸,所述磺酸还包括至少一个芳香基团,可能是例如苯、萘、菲或蒽基团。在所述有机磺酸中,可能存在一个、两个或更多个磺酸基团,而所述磺酸基团可连接到有机磺酸的非芳香基团,或优选连接到有机磺酸的芳香基团。

[0065] 进一步优选的,所述芳香有机磺酸包括结构元素:

[0066]
$$\text{Ar}(\text{SO}_3\text{H})_x \quad (\text{II})$$

[0067] Ar是芳基,其可能被取代或未被取代,x至少为1。

[0068] 所述有机芳香磺酸硅醇缩合催化剂可包括根据式(II)的结构单元一次或几次,例如两次或三次。例如,两个根据式(II)的结构单元可通过如亚烷基基团的桥基彼此连接。

[0069] 优选地,Ar是被至少一个C₄-到C₃₀-烷基基团、更优选的C₄-到C₃₀-烷基取代的芳基。

[0070] 芳基基团Ar优选是苯基、萘基或包括三个稠环的芳香基团如菲和蒽。

[0071] 优选地,在式(II)中x是1、2或3,更优选x是1或2。

[0072] 此外,优选地,作为有机芳香磺酸硅醇缩合催化剂使用的化合物具有10到200个C原子,更优选14到100个C原子。

[0073] 在一个优选的实施方案中,Ar是烷基取代的芳基基团,并且整个化合物含14到28个碳原子,并进一步优选地,所述Ar基团是烷基取代的苯或萘环,所述烷基自由基在苯的情况下含有8到20个碳原子,在萘的情况下含有4到18个碳原子。

[0074] 进一步优选的是,所述烷基自由基是有10到18个碳原子的烷基取代基,和更优选的是所述烷基取代基含有12个碳原子并选自十二烷基和四丙基。由于商业的可用性,最优选的是所述芳基基团是带有含12个碳原子的烷基取代基的苯取代的基团。

[0075] 目前最优选的化合物是十二烷基苯磺酸和四丙基苯磺酸。

[0076] 所述硅醇缩合催化剂也可以是所述磺酸化合物的前体,包括所有提到的优选实施

方案,即通过水解转换为所述化合物的一种化合物。这样前体是例如磺酸化化合物的酸酐或带有可以通过水解去除的可水解的保护基团如乙酰基的磺酸。

[0077] 在第二个优选实施方案中,所述磺酸催化剂选自EP 1309631和EP1309632中所描述的那些,即

[0078] a)选自自由以下(i)-(iv)组成的组的化合物

[0079] (i)1到4个烷基取代的烷基化的萘单磺酸,其中每个烷基基团是5到40个碳原子的直链或支链的烷基,每个烷基基团可以相同或不同,并且其中烷基基团的碳的总数在20到80个碳原子的范围;

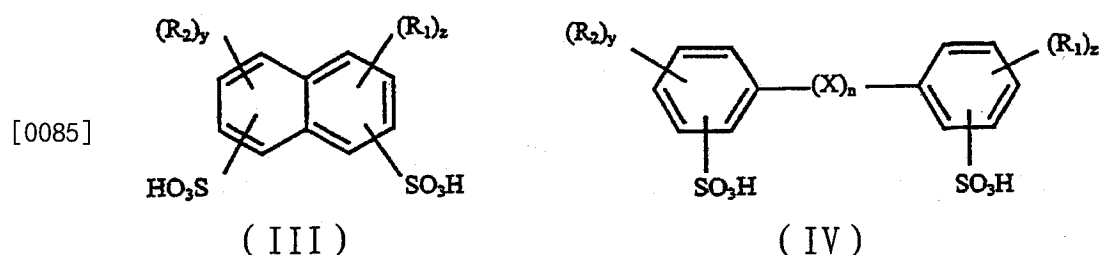
[0080] (ii)芳基烷基磺酸,其中所述芳基是苯基或萘基,并由1到4个烷基取代,其中每个烷基基团是5到40个碳原子的直链或支链的烷基,每个烷基基团可以相同或不同,并且其中烷基基团的碳的总数在12到80个碳原子的范围;

[0081] (iii)(i)或(ii)的衍生物,选自自由其酸酐、酯、乙酰化物、环氧封端酯(epoxy blocked ester)和胺盐组成的组,其可水解为相应的烷基萘单磺酸或芳基烷基磺酸;

[0082] (iv)(i)或(ii)的金属盐,其中所述金属离子选自自由铜、铝、锡和锌组成的组;和

[0083] b)选自自由以下(i)-(ii)组成的组的化合物

[0084] (i)烷基化的芳基二磺酸,选自自由结构(III)和结构(IV)组成的组:



[0086] 其中 R^1 和 R^2 的每一个是相同或不同的,是6到16个碳原子的直链或支链的烷基, y 为0到3, z 是0到3,附带条件是 $y+z$ 是1到4, n 是0到3, X 是选自自由 $-C(R_3)(R_4)-$ (其中的 R_3 和 R_4 的每一个是H或独立地是1到4个碳原子的直链或支链的烷基,并且此时 n 是1)、 $-C(=O)-$ (此时 n 为1)、 $-S-$ (此时 n 为1到3)和 $-S(O)_2-$ (此时 n 为1)组成的组的二价基;以及

[0087] (ii)上述(i)的衍生物,选自自由其酸酐、酯、环氧封端磺酸酯、乙酰化物和胺盐组成的组,其可水解为烷基化的芳基二磺酸,

[0088] 连同所述欧洲专利提到的那些磺酸的所有优选实施方案。

[0089] 优选地,在用于制备所述光伏组件的绝缘材料的聚烯烃组合物中,所述硅醇缩合催化剂的量是0.0001到6wt%,更优选0.001到2wt%,和最优选0.02到0.5wt%。

[0090] 优选地,在最终的绝缘材料中,所述烯烃共聚物交联的程度达到至少50%,更优选至少60%,最优选至少70%。

[0091] 所述最终的绝缘材料优选对于400-1100nm入射光总的半球透光率大于90%。

[0092] 优选地,所述最终的绝缘材料有低于-40℃的玻璃化转变温度。

[0093] 此外,优选地,所述最终的绝缘材料在20℃/100%相对湿度下具有小于0.5wt%的水分吸收。

[0094] 进一步地,所述最终的绝缘材料优选具有100MPa或更低的拉伸模量,更优选50MPa或更低,更优选是30MPa或更低,最优选25MPa或更低(ISO 527-2,1mm/min)。

[0095] 最后,所述最终的绝缘材料优选具有-40℃或更低的脆性温度。

[0096] 在本发明的光伏组件中,所述绝缘层优选有0.1到5毫米,更优选0.2到3毫米,最优选0.3到1毫米的厚度。

[0097] 在用于制备所述绝缘层的组合物中,除了包括含有硅烷的单体单元的烯烃共聚物和所述硅醇缩合催化剂之外,其它组分可能会存在。

[0098] 但是,优选的是所述包括含有硅烷的单体单元的烯烃共聚物在制备所述绝缘层的组合物中的量为至少30wt%,更优选至少50wt%,最优选至少90wt%。

[0099] 在制备所述绝缘层的组合物中存在的优选的添加剂是紫外线吸收剂、紫外线稳定剂,和/或抗氧化剂。

[0100] 此外,优选地,焦化迟延剂存在于所述组合物中。

[0101] 在制备所述绝缘层的组合物中添加剂优选紫外线吸收剂、紫外线稳定剂、抗氧化剂和/或焦化迟延剂的量,优选是5wt%或更少,更优选3wt%或更少。

[0102] 本发明的光伏组件进一步优选包括透明保护性前盖。可以使用任何常见类型的前盖,如由玻璃、丙烯酸树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂和含氟聚合物制成。

[0103] 通常,所述前盖的厚度为1到10毫米,更优选2到6毫米。

[0104] 绝缘层包括在任何上述实施方案中的包括含有硅烷的单体单元的烯烃共聚物,所述绝缘层非常适合与聚碳酸酯前盖一起使用,因为可以在制备光伏组件层压板的层压工艺中使用更低的温度。因此,在本发明的光伏组件的一个实施方案中,所述组件包括前盖,所述前盖包括聚碳酸酯树脂或由聚碳酸酯树脂组成。

[0105] 本发明的光伏组件此外优选包括保护性后盖或底盖。可以使用任何类型的后盖,如金属或单层或多层板材,如热塑性树脂薄膜。所述后盖保护性材料的实例包括如锡、铝和不锈钢的金属、如玻璃和单层或多层聚酯防护材料的无机材料、无机材料金属化的聚酯、含氟树脂和聚烯烃。常用的后盖是三层层压板,所述三层层压板由第一聚氟乙烯(PVF)层,水蒸气阻隔层如金属如铝层或聚对苯二甲酸乙二醇酯层,第二聚氟乙烯(PVF)层制成。这种包括聚对苯二甲酸乙二醇酯作为中间层的三层膜也表示为TPT膜。

[0106] 本发明中降低的层压温度的可能性使得可以更广泛地使用更轻、对水解更不敏感、更便宜的材料,如具有优良的电气和阻隔性能的高密度聚乙烯和聚丙烯。因此,在一个实施方案中,本发明的光伏组件包括一张包括聚乙烯和/或聚丙烯的板材或薄膜作为保护性后盖和底盖。

[0107] 通常,所述后盖的厚度是50到500微米,更优选80到250微米。

[0108] 通常,本发明的光伏组件包括或由下述部件组成:前盖、第一绝缘层、通过导电材料相互连接的太阳能电池元件、第二绝缘层和后盖,任选地由金属如铝框支撑。

[0109] 在本发明的光伏组件中,至少一个、但优选两个绝缘层都包括在上述任意实施方案中所述的包括含有硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物。

[0110] 本发明还涉及制备光伏组件的方法,所述方法包括将绝缘材料板层压到太阳能电池元件,所述绝缘材料包括在上述任意实施方案中所述的包括含有硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物。

[0111] 通常,用于生产所述绝缘层的组合物挤出成为具有所需厚度的板材。

[0112] 优选的是在挤出工艺中,交联是尽量避免的,即没有发生焦化。这可通过使用焦化

延迟剂实现,如在EP 449939或US 5350812中所述。

[0113] 在生产所述最终的光伏组件层压板的层压步骤之前,可以部分或完全进行所述挤出的板材的交联。

[0114] 然而,仅在层压工艺中或之后,所述挤出的板材也可以交联到所需的程度。

[0115] 可以在传统的层压设备中进行所述层压工艺。

[0116] 优选地,在层压工艺中温度为150℃或更低,更优选130℃或更低,最优选100℃或更低。

[0117] 所述层压工艺中使用的压力通常低于2Bar,更优选低于1Bar。

[0118] 总层压时间优选低于30分钟,更优选低于20分钟,最优选低于10分钟。

[0119] 本发明还涉及在上述任意实施方案中所述的包括含有硅烷基团的单体单元的烯烃共聚物作为太阳能电池元件的绝缘材料的用途。

附图说明

[0120] 下面通过实施例并参考以下附图进一步说明本发明:

[0121] 图1:剥离试验的结果,显示乙烯基三甲氧基硅烷对粘合到铝上的强度的影响。

[0122] 图2:在水中老化后的剥离试验的结果,显示在水中处理后粘合强度增强。

具体实施方式

[0123] 制备可作为光伏组件的绝缘层使用的板材始于如表1所示的组分的组合物。

[0124] 分别由乙烯基三甲氧基硅烷硅烷(VTMS)和丙烯酸甲酯(MA)或丙烯酸丁酯(BA)的组成的三种乙烯三元共聚物(三元共聚物1、2和3)在2800到3300Bar和240到280℃峰值温度下在商业管式反应器中生产。

[0125] 表1描述了这些聚合物,并与EVA聚合物Elvax150(比较例1)相比较,其根据喷气推进实验室进行的“低成本平板硅阵列项目”的推荐已作为绝缘的主要材料。该项目始于1975年,该项目的成果发表在Paul B Willis“太阳能电池封装的材料和工艺的调查”,JPL合同954527S/L项目6072:1,1986(以下简称文献JPL)。

[0126] 表1:

[0127]

	测试方法	三元共聚物 1	三元共聚物 2	三元共聚物 3	比较例 (Elvax150)
单体		乙烯	乙烯	乙烯	乙烯
共聚单体 1 型		MA	MA	BA	VA
量, wt%		31	20	17	32
量, mol%		12.7	7.5	4.2	13.2
共聚单体 2 型		VTMS	VTMS	VTMS	None
量, wt%		1.0	1.2	1.9	0
MFR _{2.16} g/10min (2.16kg/190℃)	ISO 1133	3.0	10.1	5.3	35
密度	ISO 2781	958		928	957
熔融温度, ℃	ISO 3146	70	76	96	63
10 N 维卡软化点, ℃	ISO306	<40		<40	36
肖氏硬度 A	ISO868	53		88	65-73
肖氏硬度 D	ISO868	10		28	24
拉伸模量, MPa	ISO	2.4	20	31	2.2

[0128]

	527-2, 1mm/min				
拉伸断裂强度, MPa	ISO37, 50mm/min	8		13	7.5
脆性温度, ℃	ISO812	<-70		<-70	-100
体积电阻率, 20℃ 下, Ω-cm	IEC93	1.4 × 10 ¹⁴		2.5 × 10 ¹⁶	1 × 10 ¹⁴
20℃下 50 Hz 介电常数	IEC250	3.21		2.69	2.6
50 Hz 功率因数	IEC250	0.002		0.0009	0.003

[0129] 在表2中, 基于JPL报告(文献JPL)的发现, 汇总了光伏组件的绝缘材料的主要性能。

[0130] 表2:

[0131]

特性	要求	来源
玻璃化转变温度	$< -40^{\circ}\text{C}$	(1)
400-1100nm 总的半球透光率	$> 90\%$ 入射光	(1)
水解	在 80°C 100%相对湿度下没有	(1)
对热氧化的耐性	上至 85°C 稳定	
机械蠕变	在 90°C 没有	
拉伸模量	$< 20.7 \text{ MPa}$	
UV 吸收降解	在 $> 350\text{nm}$ 的波长下没有	
雾度或云状花纹 (clouding)	在 80°C 100%相对湿度没有	
异味, 人类危害	没有	
VA 含量	$> 25\%$ 以达到可接受	

[0132]

	的 89-92%的透光率	
凝胶含量	$> 70\%$ 以产生在 110°C 边缘热蠕变的耐性	

[0133] 表1显示,将VTMS加入所述聚合物链和用丙烯酸丁酯取代醋酸乙烯酯不会导致在拉伸强度、拉伸模量、电气和低温性能以及硬度和熔点方面的任何显著差异。这也表明,这些性能可以通过共聚单体2的摩尔量控制。如文献JPL中列出的,通过所述聚合物的结晶度控制光学性能和拉伸模量,并且为了达到可接受的透光率,VA的含量应 $> 25\text{wt}\%$ ($> 9.8\text{mol}\%$)。

[0134] 为了控制交联性能,在布拉班德带挤出机上以长度/直径比为20生产0.5毫米厚度的带子。温度设定为 $120-150-170^{\circ}\text{C}$ 。在挤出前,所述不同的三元共聚物与5%的母料混合,所述母料由96.5wt%的乙烯丙烯酸丁酯共聚物($\text{MFR}_2=7\text{g}/10\text{min}$, BA含量=17wt%)、作为交联催化剂的1.5wt%的十二烷基苯磺酸和作为稳定剂的2wt% 4,4-硫代双(2-叔丁基-5-甲基苯酚)组成。测定交联性能之前,所述带子在 23°C 50%相对湿度下存放24小时。通过将研磨后的带子放在沸腾的十氢萘(decaline)中煮10小时测定凝胶含量。

[0135] 表三:

[0136]

	测试方法	三元共聚物 1	三元共聚物 2	三元共聚物 3
凝胶含量, wt%	十氢萘	78	77	82
热凝固试验 200℃, 0.20MPa	IEC 811-2-1			
伸长率		20	25	15
永久变形		0	0	0

[0137] 可以得出结论,在室温条件下贮存后作为光伏组件绝缘,基于三元共聚物1至3的所有的带子均给出适当的交联度。

[0138] 为了评价交联的带子的水解耐性,所述三元共聚物1和3的交联的带子储存在水中。暴露后,按ISO 37(拉伸测试速度=500毫米/分钟)评价拉伸断裂强度和断裂伸长率,并评价重量变化。结果公布在表4中。

[0139] 表4:

[0140]

样品	溶液	温度, °C	时间, 天	重量变化, wt%	拉伸强度, MPa	伸长率, %
三元共聚物 1	无	-	-	-	3.0	210
三元共聚物 1	水	23	30	0.1	3.0	184
三元共聚物 1	水	50	30	0.1	3.6	234
三元共聚物 1	水	100	7	0.7	2.9	166
三元共聚物 3	无	-	-	-	4.6	42
三元共聚物 3	水	23	30	0.1	5.5	71
三元共聚物 3	水	50	30	0	4.4	41
三元共聚物 3	水	100	7	0.4	4.9	55

[0141] 结果表明,三元共聚物1和3在与光伏组件有关的条件下耐水解。

[0142] 为了评估各种可能的共聚物的热稳定性,下面的样品在333℃氮气气氛下在热重

分析仪中进行热处理：

[0143] EBA-4,3: 乙烯丙烯酸丁酯(BA)共聚物, BA含量17wt%(4.3mol%), $MFR_2 = 6g/10min$,

[0144] EEA-4,8: 乙烯丙烯酸乙酯(EA)共聚物, EA含量15wt%(4.8mol%), $MFR_2 = 8g/10min$,

[0145] EHEMA-1,8: 乙烯甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)共聚物, HEMA含量8wt%(1.8mol%), $MFR_2 = 1.5g/10min$,

[0146] EMA-5,7: 乙烯丙烯酸甲酯共聚物, MA含量15.6wt%(4.8mol%), $MFR_2 = 15g/10min$,

[0147] EMMA-4,9: 乙烯甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚物, MMA含量14.1wt%(4.9mol%), $MFR_2 = 8g/10min$,

[0148] EVA-6,7: 乙烯醋酸乙烯酯(VA)共聚物, VA含量28wt%(6.7mol%), $MFR_2 = 8g/10min$ 。

[0149] 热稳定性的试验结果见表5。

[0150] 表5:

[0151]

样品	333℃下时间, 分钟	重量损失, wt%
EBA-4,3	120	4.5
EEA-4,8	120	3.8
EHEMA-1,8	120	4.4
EMMA-4,9	120	2.7
EMA-5,7	120	2.6
EVA-6,7	90	13.1

[0152] 有证据表明, 对欲用于光伏组件的三元共聚物的结晶度控制, 最优的组是丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯。

[0153] 为了研究乙烯基三甲氧硅烷基团对聚合物与极性底物粘合的影响, 通过将每个200微米厚的三元共聚物3和含2wt% VTMS、 $MFR_2 = 0.9g/10min$ 的乙烯-乙烯基三甲氧硅烷共聚物的薄膜放在150微米厚的铝箔之间并在1.3MPa 250℃下挤压10秒, 挤压所述薄膜。

[0154] 在环境条件下经过一周后, 通过180° T-剥离试验用200毫米/分钟十字头(crosshead)速度在Instron 1122中测试剥离力。测试条的宽度为25毫米。对乙烯丙烯酸丁酯共聚物和乙烯丙烯酸共聚物进行同样的测试程序。已知后者对极性底物显示出优异的粘合强度。试验的结果显示在图1中。

[0155] 含硅烷基团的层压板进一步在水中加热到85℃处理37小时, 并与其中塑料薄膜是经过电晕处理的低密度聚乙烯(LDPE)的层压板比较。试验的结果显示在图2中。试验表明, 乙烯基三甲氧基硅烷基团对粘合强度有极大的影响, 该粘合强度在水处理后甚至升高。

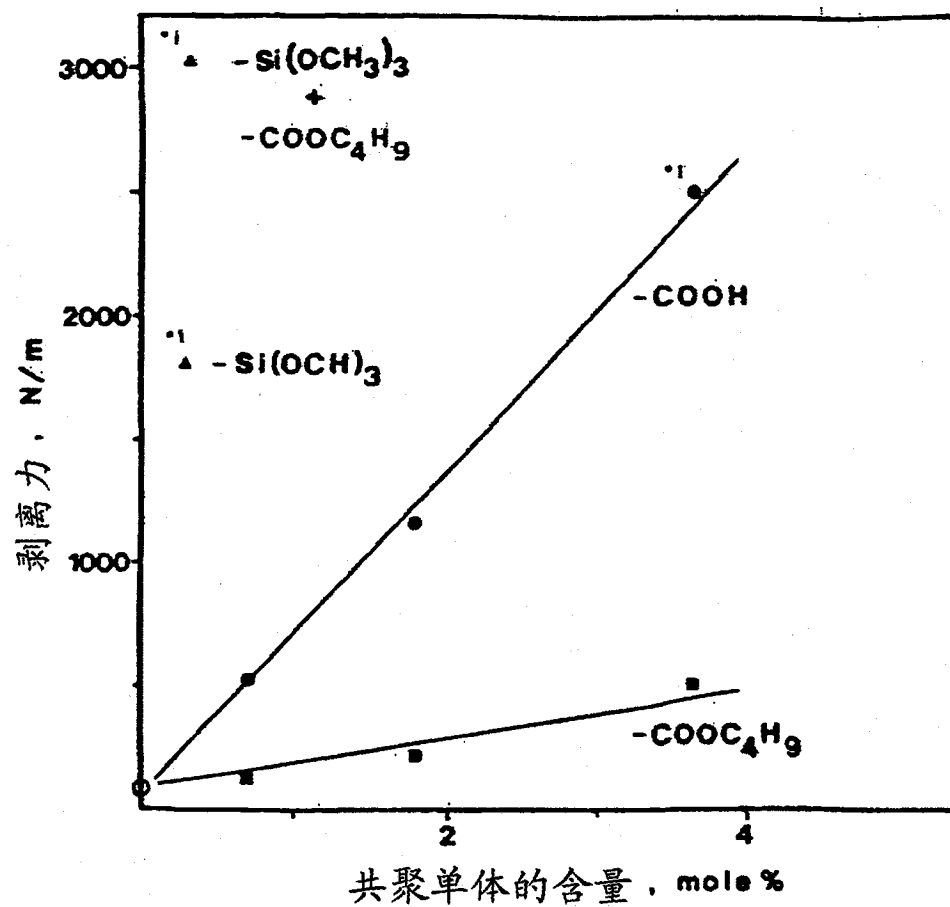


图1

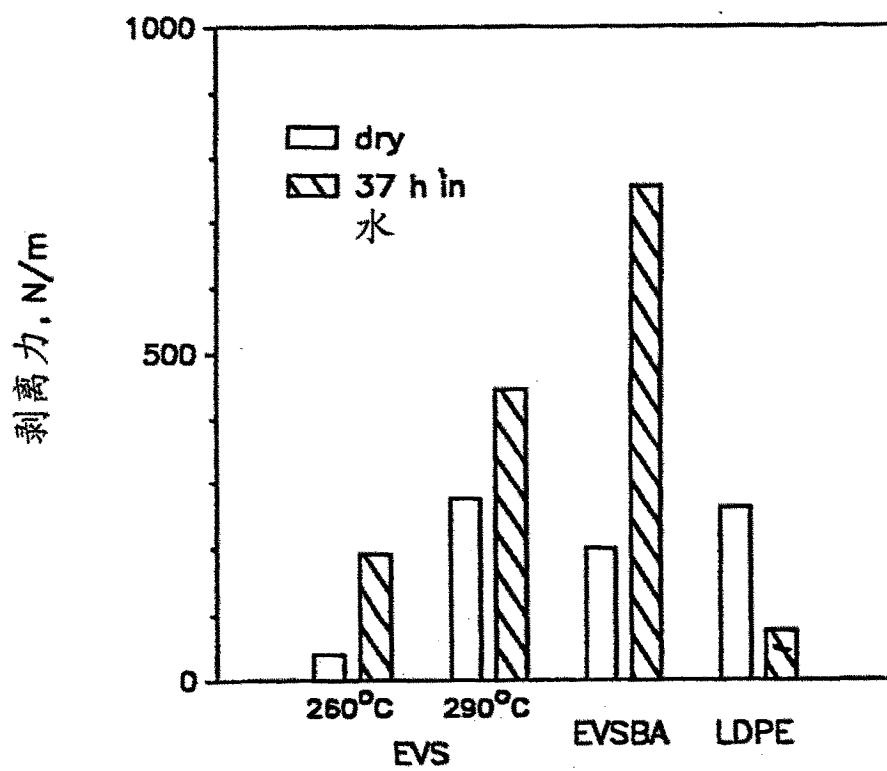


图2