



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103765611 A

(43) 申请公布日 2014. 04. 30

(21) 申请号 201280041452. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 08. 28

H01L 31/18 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 31/048 (2014. 01)

2011-187249 2011. 08. 30 JP

C09D 183/02 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 02. 25

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/071650 2012. 08. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/031752 JA 2013. 03. 07

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

申请人 东丽薄膜先端加工株式会社

(72) 发明人 龟田俊辅 荒井崇 网冈孝夫

芦田由佳

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 李照明 段承恩

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模块

(57) 摘要

本发明提供一种太阳能电池模块的制造方法,将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在基材膜的至少一面,而形成硅氧化物层,使该硅氧化物层与硅氧烷密封胶层接合。提供与硅氧烷密封胶的接合力和耐气候性优异的太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模块。

1. 一种太阳能电池模块的制造方法,将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在基材膜的至少一面上,而形成硅氧化物层,使该硅氧化物层与硅氧烷密封胶层接合。

2. 如权利要求 1 所述的太阳能电池模块的制造方法,所述正硅酸酯为正硅酸丁酯。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池模块的制造方法,所述基材膜含有无机类颜料。

4. 如权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的太阳能电池模块的制造方法,所述基材膜的与形成有所述硅氧化物层的面相反侧的面上具有含有紫外线吸收剂的树脂层。

5. 如权利要求 1 ~ 4 的任一项所述的太阳能电池模块的制造方法,所述基材膜具有含有紫外线吸收剂的树脂层,形成有所述硅氧化物层的面是该树脂层侧。

6. 一种太阳能电池背面密封片,具有硅氧化物层,所述硅氧化物层是通过将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在基材膜的至少一面上而形成的。

7. 一种太阳能电池模块,其中,权利要求 6 记载的硅氧化物层与硅氧烷密封胶层直接层叠在一起。

太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模块

技术领域

[0001] 本发明涉及在严酷的户外环境中长期使用时耐用、与硅氧烷（silicone，也称聚硅氧烷）密封胶的接合力和耐气候性优异的太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模块。

背景技术

[0002] 近年来，以石油、煤炭为代表的化石燃料濒于枯竭，因而，当务之急是开发能够确保这些化石燃料的代替能源的技术。为此研究了核发电、水力发电、风力发电、太阳能发电等各种方法，已经在实际中应用。将太阳光能直接变为电能的太阳能发电，是半永久性的，作为无公害的新型能源已经被实用化，在实际应用中的性价比提高显著，所以作为清洁能源备受人们期待。

[0003] 太阳能发电中使用的太阳能电池，构成了将太阳光的能量直接变为电能的太阳光发电系统的核心部，由以硅等为代表的半导体构建。其结构如下：将太阳能电池元件（下文中称作“单电池”）串联、并联连线，为了能够在 20 年左右的长期间对单电池加以保护，带上各种包壳而被单元化。在该包壳中装入的单元被称作“太阳能电池模块”，通常用玻璃覆盖被太阳光照射的面，用主要由热塑性树脂形成的密封胶填埋间隙，用密封片保护背面。因此，太阳能电池模块一般由玻璃、含有单电池的密封胶层、背面密封片依次层叠而构成。

[0004] 作为主要由热塑性树脂形成的密封胶，由于透明性高、耐湿性也优异的理由，多使用乙烯-乙酸乙烯酯共聚树脂（下文中称作“EVA 树脂”）。但是在用 EVA 树脂密封单电池时热固化耗时间，此外在长时间暴露在紫外线下时有可能会变色，因而多在其中混入紫外线吸收剂，由此就使得入射进的光受到限制，发电效率被抑制。作为克服这样的课题的密封胶，可以列举出硅氧烷。硅氧烷具有优异的耐环境性、透光性，所以有可能比使用 EVA 树脂的情况能够提高发电效率。此外通过使用具有热固性的液状硅氧烷，能够比 EVA 树脂以更短时间进行热固化，因而有助于太阳能电池模块的生产性提高。

[0005] 另一方面，对于背面密封片，不仅要求机械强度、耐热性、耐水性、耐化学药品性、光反射性、水蒸气阻断性、与密封胶的热接合性、美观性、最外层的与端子盒连接用硅氧烷系树脂之间的接合力之类的特性，而且由于要暴露在紫外线下，因而还要求耐气候性优异。

[0006] 作为密封胶使用 EVA 树脂的背面密封片用膜，可以例示白色的聚氟乙烯膜（デュポン社、商品名：“テドラー”（注册商标）），用该膜将聚酯膜夹在中间的层叠构造的背面密封片在该用途中广为应用。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 作为密封胶使用 EVA 树脂的背面密封片用膜，可以例示层叠耐气候性、气体阻绝性优异的聚酯类膜的结构（专利文献 1）。

[0010] 此外,作为提高接合强度的对策,已经提出了设置苯乙烯·烯烃共聚物树脂的热接合层(热熔粘接剂层)(专利文献2)。

[0011] 专利文献1:日本特开2002-026354号公报(段落[0008]~[0010])

[0012] 专利文献2:日本特开2003-060218号公报(段落[0008]~[0010])

发明内容

[0013] 发明要解决的课题

[0014] 专利文献1中公开的、密封胶使用EVA树脂了的背面密封片用膜,在层叠耐气候性、气体阻绝性优异的聚酯系膜而作为背面密封片用膜使用的情况,通常存在以聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂为代表的聚酯膜和EVA树脂的接合性不太高的问题。

[0015] 专利文献2中公开的、设置有苯乙烯·烯烃共聚物树脂的热接合层(热熔粘接剂层)的背面密封片用膜,尽管接合强度提高,但其强度不能说是充分,此外强度的耐久性也有顾虑。

[0016] 另一方面,密封胶使用硅氧烷时,由于所述背面密封片用膜与硅氧烷的接合性不足,所以需要开发适合硅氧烷密封胶的新的背面密封片。此外前述用聚氟乙烯膜夹持聚酯膜的结构的背面密封片,尽管耐气候性优异,但价格昂贵,所以在太阳能电池模块的低价格化方面存在障碍。

[0017] 本发明的目的是克服上述课题,提供对硅氧烷密封胶的接合力和耐气候性优异的太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模块。

[0018] 解决课题的手段

[0019] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,为了解决上述课题,具有以下设计。即、

[0020] 一种太阳能电池模块的制造方法,将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在基材膜的至少一面上,而形成硅氧化物层,使该硅氧化物层与硅氧烷密封胶层接合。

[0021] 本发明的太阳能电池背面密封片,为了解决上述课题而具有以下设计。即、

[0022] 一种太阳能电池背面密封片,具有硅氧化物层,所述硅氧化物层是通过将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在基材膜的至少一面上而形成的。

[0023] 本发明的太阳能电池模块,为了解决上述课题,具有以下设计。即、

[0024] 一种太阳能电池模块,其中,所述硅氧化物层与硅氧烷密封胶层直接层叠在一起。

[0025] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,优选所述正硅酸酯为正硅酸丁酯。

[0026] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,优选所述基材膜含有无机类颜料。

[0027] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,优选所述基材膜的与形成所述硅氧化物层的面相反侧的面上具有含有紫外线吸收剂的树脂层。

[0028] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,优选所述基材膜具有含有紫外线吸收剂的树脂层,形成有所述硅氧化物层的面是该树脂层侧。

[0029] 发明效果

[0030] 本发明能够得到在严酷的户外环境中长期使用时耐用的、对硅氧烷密封胶的接合力和耐气候性优异的太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模

块。

具体实施方式

[0031] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,其特征在于,将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在基材膜的至少一面上,而形成硅氧化物层,使该硅氧化物层与硅氧烷密封胶层接合。通过使用这样的制造方法,能够得到基材膜和硅氧烷密封胶层之间优异的接合力,进而得到耐气候性优异的太阳能电池模块。

[0032] [基材膜]

[0033] 本发明的太阳能电池背面密封片,作为在将与硅氧烷密封胶层相接的那一侧面上配置的硅氧化物层的形成之际的基材膜,可以使用各种树脂膜。具体地说,以列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯树脂膜、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯、聚乙烯等树脂膜、这些树脂混合而成的树脂膜。其中,由于强度、尺寸稳定性、热稳定性优异而优选聚酯树脂膜,进而由于价格低廉,特别优选PET、PEN等聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。此外,聚酯系树脂也可以是共聚物,作为共聚成分,可以使用例如丙二醇、二甘醇、新戊二醇、环己烷二甲醇等二醇成分、间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸和其酯形成性衍生物等二羧酸成分等。

[0034] 本发明的太阳能电池背面密封片,从在直接暴露在大气的环境中使用的观点,作为基材膜,优选耐水解性优异的树脂膜、即耐水解性膜。通常、聚酯树脂膜,是以由单体缩聚而成的所谓的聚合物作为原料进行制膜的,但含有位于单体和聚合物的中间位置的低聚物1.5~2质量%左右。低聚物的代表是环状三聚体,其含量多的膜在户外等长期暴露中,会发生机械强度降低,雨水等造成水解、随之发生龟裂、破损等。与此相对,耐水解性膜,是通过固相聚合合法聚合得到的、环状三聚体的含量为1.0质量%以下的聚酯树脂作为原料来制造聚酯树脂膜,从而能够抑制高温高湿度下的水解,进而能够得到耐热性和耐气候性优异的膜。上述环状三聚体含量的测定用以下方法求出:例如使用将聚合物100mg溶解在邻氯苯酚2mL中的溶液,用液相色谱测定,从而求出环状三聚体相对于树脂质量的含量(质量%)。

[0035] 此外,作为构成太阳能电池背面密封片的树脂膜,根据需要,也可以使用在不破坏本发明的效果的限度内添加了例如防静电剂、紫外线吸收剂、稳定剂、抗氧化剂、增塑剂、增滑剂、填充剂、着色颜料等添加剂的树脂膜等。

[0036] 作为添加了添加剂的树脂膜的具体例子,可以列举出在前述的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)或聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯树脂、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、聚丙烯、聚乙烯等的树脂膜、由这些树脂混合而成的树脂膜中,混入白色颜料的树脂原料制成的白色膜。作为白色颜料,优选利用氧化钛、氧化锌等无机类颜料,通过混炼,能够制成白色度为80%以上、不透明度为80%以上的白色膜。白色膜是出于使入射到背片的光反射,促进半导体元件的能量转换的目的而使用的,优选作为靠近单电池的层而配置。作为基材膜优选使用的白色膜,是为了使太阳光发生反射、提高发电效率而使用的。白色膜优选、波长 $\lambda = 550\text{nm}$ 的反射率为30%以上的膜,更优选反射率为40%以上的膜、进而优选反射率为50%以上的膜。尤其是,由于强度、尺寸稳定性、热稳定性优异而优选PET、PEN等聚酯树脂膜,进而由于低廉的价格而特别优选聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。构成聚酯系树脂

膜的聚酯系树脂,以其结构单元的 80 摩尔%以上为对苯二甲酸乙二醇酯的聚对苯二甲酸乙二醇酯、其结构单元的 80 摩尔%以上为萘二甲酸乙二醇酯的聚萘二甲酸乙二醇酯、其结构单元的 80 摩尔%以上为乳酸的聚乳酸膜等为代表,没有特殊限定。此外,聚酯系树脂也可以是共聚物,作为共聚成分,可以使用例如丙二醇、二甘醇、新戊二醇、环己烷二甲醇等二醇成分、间苯二甲酸、己二酸、壬二酸、癸二酸和其酯形成性衍生物等二羧酸成分等。

[0037] 上述太阳能电池背面密封片用的树脂膜的厚度,没有特殊限定,但考虑到密封片的耐电压特性、成本等,优选 $1 \sim 250 \mu\text{m}$ 的范围。

[0038] 此外,作为基材膜,出于赋予水蒸气阻绝性的目的,使用通过蒸镀法等形成至少一层无机氧化物层的水蒸气阻断性膜。本发明中的“水蒸气阻断性膜”是指通过 JIS K7129(2000) 中记载的 B 法测定的水蒸气透过率为 $5\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 以下的树脂膜。作为水蒸气阻断性膜,可以列举出在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)等聚酯树脂膜、或聚丙烯等烯烃类膜的至少一表面上通过蒸镀法等设置至少一层的金属薄膜层或无机氧化物层的膜,但由于作为太阳能电池背面密封片要求电绝缘性,所以优选不是作为导电性层的金属薄膜层,而是无机氧化物层。由于通过蒸镀等设置无机氧化物层的膜的气体阻绝性至少起因于作为基材的聚酯系树脂膜的热尺寸稳定性,所以优选是聚酯系树脂膜沿着双轴方向拉伸过的膜。

[0039] 进而树脂膜,根据需要也可以进行例如电晕放电、等离子体放电等放电处理、或酸处理等表面处理。

[0040] 此外,在树脂膜上,根据需要也可以层叠后述的耐气候·紫外线阻断性树脂层。

[0041] [硅氧化物层]

[0042] 本发明的太阳能电池模块的制造方法,将含有正硅酸酯的水解生成物和二氧化硅微粒中的至少一者的涂料涂布在前面讲述的基材膜的至少一面上而形成硅氧化物层。作为正硅酸酯,优选正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯,更优选正硅酸丁酯。

[0043] 此时使用的涂料,可以溶解在异丙醇、正丁醇、甲苯等溶剂中,将其涂布并干燥而形成硅氧化物层。

[0044] 如此形成的硅氧化物层,相对于密封胶具有易接合层的功能。硅氧化物层,在太阳能电池模块构建之际优选与硅氧烷密封胶层通过热压接的工序进行接合,此外要求即使是在长期暴露在户外的环境中也能够保持其接合强度。因此,密封胶的易接合层优选是具有耐气候性的材料,基于这样的观点,优选使用硅氧化物层。

[0045] 对本发明中的硅氧化物层的厚度没有特殊限定,考虑到生产性和成本,优选在 $0.05 \sim 0.4 \mu\text{m}$ 的范围。

[0046] 在基材膜上形成硅氧化物层的方法,没有特殊限定,可以使用已知的各种涂布手法。例如辊涂法、浸涂法、棒涂法、模涂法和凹版辊涂布法等,或它们组合的方法。其中,凹版辊涂布法,由于能够增加涂层形成组合物的稳定性,所以是优选方法。

[0047] [其他添加剂]

[0048] 进而,在本发明所涉及的含有硅氧化物的涂布液中,在不破坏其特性的限度内,还可以添加热稳定剂、抗氧化剂、强化剂、防老化剂、耐气候剂、阻燃剂、增塑剂、脱模剂、增滑剂、交联助剂、颜料分散剂、消泡剂、流平剂、紫外线吸收剂、光稳定剂、增稠剂、接合改进剂、去光剂等。

[0049] 作为能够使用的热稳定剂、抗氧化剂和防老化剂,可以列举出例如阻酚类、磷化合物、阻胺类、硫化物、铜化合物、碱金属卤化物或它们的混合物。

[0050] 作为能够使用的强化剂,可以列举出例如粘土、滑石、碳酸钙、碳酸锌、硅灰石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、硅酸钙、铝酸钠、硅铝酸钠、硅酸镁、玻璃中空珠、炭黑、氧化锌、沸石、水滑石、金属纤维、金属晶须、陶瓷晶须、钛酸钾晶须、氮化硼、石墨、玻璃纤维、碳纤维等。

[0051] 作为能够使用的紫外线吸收剂,可以例示水杨酸类、二苯甲酮类、苯并三唑类、氰基丙烯酸酯类等紫外线吸收剂。具体地说,可以例示例如水杨酸类的水杨酸对叔丁基苯基酯、水杨酸对辛基苯基酯、二苯甲酮类的 2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、双(2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯基)甲烷、苯并三唑类的 2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H 苯并三唑-2-基)苯酚]、氰基丙烯酸酯类的乙基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯,以及 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧]-苯酚等和它们的改性物、聚合物、衍生物等。

[0052] 作为能够使用的光稳定化剂,可以列举出阻胺类等光稳定化剂。具体地说,可以例示双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)〔3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基〕甲基丁基丙二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、甲基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、癸烷二甲酸双〔2,2,6,6-四甲基-1-辛基氧〕-4-哌啶基〕酯等、以及它们的改性物、聚合物、衍生物等。

[0053] [太阳能电池背面密封片]

[0054] 在基材膜上形成硅氧化物层而得到的片材,可以用作太阳能电池背面密封片。本发明中的太阳能电池背面密封片,也可以是在基材膜的形成硅氧化物层的面相反侧的面上层叠其它树脂膜的形态。作为形成层叠形态的手法,可以通过已知的干式层合法进行贴合。在通过干式层合法进行贴合时,可以使用将主剂和交联剂这 2 种树脂用稀释溶剂稀释而调合的粘接剂。具体地说,优选以聚醚聚氨酯类、聚酯聚氨酯类、聚酯类、聚环氧类树脂等作为主剂,且作为交联剂使用与活性羟基富有反应性、其反应速度和初期接合力发挥快的含异氰酸酯基聚合物。其中,对由这些粘接剂形成的粘接剂层要求:接合强度在长期的户外使用中不发生由老化造成的脱层,不发生会造成光线反射率降低的黄变。基于这些观点,作为粘接剂层的形成中使用的树脂,优选是不含芳香环或其含量少的脂肪族类树脂或脂环族类树脂。此外,作为粘接剂层的厚度,优选在 1~10 μm 的范围。粘接剂层的厚度在该优选范围时,可以得到充分的接合强度,另一方面,生产成本不会提高。

[0055] 对太阳能电池背面密封片要求以水蒸气阻断性、光反射性、长期耐湿热·耐气候耐久性、对密封胶的接合力、电绝缘性等为代表的各种特性。现在、为了满足这些要求特性,与功能上的考虑相应地,与各种功能性膜、蒸镀、湿式涂布等加工技术进行组合,各公司进行了各种各样的片材设计(层叠设计)。

[0056] 本发明,也可以通过在基材膜上层叠具有耐水解性的膜、白色膜、具有无机氧化物蒸镀层的膜、外层侧耐气候·紫外线阻断性树脂层(膜、树脂涂层等)中的 1 者以上,变成满足各种要求特性的太阳能电池背面密封片。优选在太阳能电池背面密封片的基材膜的形

成硅氧化物层的面相反侧的面上具有耐气候・紫外线阻断性树脂层。此外,也可以是基材膜具有耐气候・紫外线阻断性树脂层,在该树脂层侧形成硅氧化物层的结构。特别优选以具有耐水解性的膜作为基材膜、在该基材膜上层叠上形成耐气候・紫外线阻断性树脂层的耐水解性・耐气候性膜的设计,或基材膜具有耐气候・紫外线阻断性树脂层(下文中也有时仅记作“树脂层”)的设计。

[0057] [耐气候・紫外线阻断性树脂层]

[0058] 作为耐气候・紫外线阻断性树脂层,可以列举出含有紫外线吸收剂的树脂层。作为形成含有紫外线吸收剂的树脂层的树脂,可以使用含氟树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂等。具体地说,作为含氟树脂,可以例示出聚四氟乙烯(PTFE)、聚1,1-二氟乙烯(PVDF)、聚氟乙烯(PVF)、乙烯/四氟乙烯共聚树脂(ETFE)、乙烯/三氟氯乙烯共聚树脂(ECTFE)、四氟乙烯/全氟烷基乙烯基醚共聚树脂(PFA)等,作为丙烯酸树脂,可以例示出聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸酯、使用各种交联剂将丙烯酸多元醇树脂交联而成的丙烯酸树脂等,作为聚酯树脂,可以例示出聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)等,作为聚烯烃树脂,可以例示出聚丙烯、聚乙烯、乙烯-乙酸乙烯基酯(EVA)、环状烯烃树脂等,作为聚酰胺树脂,可以例示出尼龙6、尼龙6,6、尼龙11、尼龙12等。

[0059] 下面,作为在这些树脂中配合的紫外线吸收剂,使用无机类紫外线吸收剂、或有机类紫外线吸收剂。作为无机类紫外线吸收剂,可以例示能够作为白色颜料使用的氧化钛、氧化锌、能够作为黑色颜料使用的炭黑等,作为有机类紫外线吸收剂,可以例示水杨酸类、二苯甲酮类、苯并三唑类、氰基丙烯酸酯类等紫外线吸收剂。有机类紫外线吸收剂,具体地说,可以例示例如水杨酸类的水杨酸对叔丁基苯基酯、水杨酸对辛基苯基酯、二苯甲酮类的2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-磺基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮、双(2-甲氧基-4-羟基-5-苯甲酰基苯基)甲烷、苯并三唑类的2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2,2'-亚甲基双[4-(1,1,3,3-四甲基丁基)-6-(2H苯并三唑-2-基)苯酚]、氰基丙烯酸酯类的乙基-2-氰基-3,3'-二苯基丙烯酸酯,以及2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-[(己基)氧]-苯酚等、或它们的改性物、聚合物、衍生物等。由于本发明的用途即太阳能电池模块能够在户外使用20年、有时更长期,所以作为所使用的紫外线吸收剂,从耐久性的观点优选无机类紫外线吸收剂。

[0060] [耐气候・紫外线阻断性树脂层所使用的光稳定化剂]

[0061] 此外,同样、作为上述耐气候・紫外线阻断性树脂层所优选使用的光稳定化剂,可以列举出阻胺类等光稳定化剂。具体地说,可以例示双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)〔[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟基苯基]甲基〕丁基丙二酸酯、双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、甲基(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、癸烷二甲酸双[2,2,6,6-四甲基-1-辛基氧]-4-哌啶基酯等、以及它们的改性物、聚合物、衍生物等。

[0062] 本发明中,在上述记载中,优选在树脂层中使用共聚了紫外线吸收剂和光稳定化剂的丙烯酸多元醇系树脂。此外,将共聚了紫外线吸收剂和光稳定化剂的丙烯酸多元醇系树脂和无机类紫外线吸收剂混合在一起而形成树脂层,这样能够进一步提高紫外线阻断性,所以进而优选。

[0063] [能够在耐气候・紫外线阻断性树脂层中使用的其他添加剂]

[0064] 此外,在上述的耐气候・紫外线阻断性树脂层中,根据需要也可以在不破坏本发明的效果的限度内添加例如防静电剂、稳定剂、抗氧化剂、强化剂、增塑剂、增滑剂、填充剂、着色颜料等添加剂。例如作为热稳定剂、抗氧化剂和防老化剂,可以列举出阻酚类、磷化合物、阻胺类、硫化化合物、铜化合物、碱金属的卤化物或它们的混合物。

[0065] 作为强化剂,可以列举出例如粘土、滑石、碳酸钙、碳酸锌、硅灰石、二氧化硅、氧化铝、氧化镁、硅酸钙、铝酸钠、硅铝酸钠、硅酸镁、玻璃中空珠、炭黑、氧化锌、沸石、水滑石、金属纤维、金属晶须、陶瓷晶须、钛酸钾晶须、氮化硼、石墨、玻璃纤维、碳纤维等。

[0066] 作为耐气候・紫外线阻断性树脂层的方案,可以例示以下的膜、涂层。作为膜,可以例示例如含有氧化钛或炭黑的聚氟乙烯膜、聚 1,1-二氟乙烯膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚乙烯膜、乙烯-乙酸乙烯基酯膜。此外,可以例示使用含有氧化钛或炭黑的四氟乙烯类共聚树脂涂料、含有丙烯酸多元醇树脂和多异氰酸酯类树脂的涂料而形成的涂层。

[0067] 尤其是,作为使太阳能电池背面密封片的制造成本、耐紫线性都得到满足的手段,优选使用含有氧化钛或炭黑的四氟乙烯类共聚树脂涂料、含有丙烯酸多元醇树脂和多异氰酸酯系树脂的涂料而形成的涂层。

[0068] [耐气候・紫外线阻断性树脂层的制造方法]

[0069] 对所述耐气候・紫外线阻断性树脂层的层叠方法没有特殊要求,可以例示,熔融挤出而层叠的方法;涂布含有其他树脂、添加剂的液状涂料,并借助热、光、电子束等进行固化的涂布法;使用含有其他树脂、添加剂的膜和粘接剂,并贴合的前面讲述的干式层合法等。

[0070] 例如在通过涂布法形成的情况,作为涂布液的溶剂,可以例示出例如甲苯、二甲苯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、丁酮、甲基异丁基甲酮、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲醇、乙醇和水等,作为该涂布液的性状,可以为乳液型和溶解型中的任一种。

[0071] 耐气候・紫外线阻断性树脂层的形成方法,并没有特殊限定,可以使用公知的涂布手法。作为涂布手法,可以使用各种方法,可以使用例如辊涂法、浸涂法、棒涂法、模涂法和凹版辊涂布法等,或它们的组合方法。其中,凹版辊涂布法,由于能够增加涂层形成组合物的稳定性而是优选的方法。

[0072] [太阳能电池模块]

[0073] 在将上述那样制作出的太阳能电池背面密封片用于太阳能电池模块中之际,使太阳能电池背面密封片的硅氧化物层与太阳能电池模块的硅氧烷密封胶层接合而组装到太阳能电池模块中。

[0074] 实施例

[0075] 接下来,列举实施例来具体说明本发明的太阳能电池模块的制造方法。实施例中的“份”,如果没有特殊说明,指的就是“质量份”。

[0076] <特性的评价方法>

[0077] 本发明中使用的特性的评价方法如下所述。

[0078] (1) 涂布量测定

[0079] 耐气候・紫外线阻断性树脂层(树脂层)的涂布量按照以下步骤测定。

[0080] 在树脂层形成后切出 500cm² 的面积,将该试片的质量设为质量 A。接下来,将树脂层从该试片上溶解、剥离到丁酮中,再次测定试片的质量,设为质量 B。接下来基于下式计算

出单位面积的涂布量。对 3 个试片测定其涂布量,将其平均值作为涂布量。

[0081] 涂布量 $[\text{g}/\text{m}^2] = (\text{质量 A} - \text{质量 B}) \times 20$

[0082] (2) 与密封胶层的接合强度的测定

[0083] 基于 JIS K6854-2(1999),对各例中制作出的模拟太阳能电池模块试样测定硅氧烷密封胶层与基材膜的接合力。使接合强度试验的试片宽为 10mm,对 2 个试片分别测定 1 次,将 2 个测定值的平均值作为接合强度的值。

[0084] (3) 耐湿热性评价

[0085] 使用エスペック(株)制恒温恒湿烘箱,在 85℃、85% RH 的环境下对模拟太阳能电池模块实施 1000 小时的湿热处理。然后测定密封胶层与背面密封片间的接合强度。

[0086] (4) 耐紫外线性评价

[0087] 使用岩崎电气(株)制アイスーパ UV テスター SUV-W151,在 60℃ × 50% RH 气氛中以紫外线强度 160mW/cm² 向模拟太阳能电池模块从玻璃面侧或从外层面(背面密封片)侧照射紫外线 240 小时。测定照射前后的表色系 b 值。

[0088] [硅氧化物层形成用涂料(涂料 1)的配制]

[0089] 以表 1 的调合液 1 的栏目中所示的配合,将正硅酸丁酯和乙醇混合,搅拌 20 分钟后,在保持 25℃ 以下的情况下少量少量地滴加 0.1N 盐酸,滴加后搅拌 2 小时,然后将容器盖盖保管・陈化 12 ~ 24 小时而得到调合液 1。接下来,在另一容器中以表 1 的调合液 2 的栏目所示的配合,混合异丙醇、正丁醇、甲苯,搅拌 15 分钟后混合東レ・ダウコーニング(株)制“トーレシリコーン”(注册商标)SH190,搅拌 30 分钟而得到调合液 2。将调合液 1 和 2 混合,搅拌 30 分钟而得到固体成分浓度 1 质量%的涂料 1。

[0090] [表 1]

			涂料 1
调和液 1	正硅酸正丁酯	质量份	3.77
	乙醇	质量份	1.86
	0.1N 盐酸	质量份	0.96
调和液 2	异丙醇	质量份	46.60
	正丁醇	质量份	23.40
	甲苯	质量份	23.40
	“トーレシリコーン”(注册商标)SH190	质量份	0.01

[0092] [硅氧化物层形成用涂料(涂料 2)的配制]

[0093] 将(株)菱和制的聚正硅酸酯系涂布剂 DM-30(固体成分浓度:1 质量%)作为涂料 2。

[0094] [耐气候性涂层形成用涂料(涂料 3)的配制]

[0095] (i) 主剂的配制

[0096] 以表 2 的主剂的栏目中所示的配合,在(株)日本触媒制的、紫外线吸收剂和光稳定化剂(HALS)与丙烯酸多元醇树脂交联了的涂布剂“ハルスハイブリットポリマー”(注册商标)BK1(固体成分浓度:40 质量%)中一并混合着色颜料和溶剂,使用珠磨机机进行分散。然后,添加增塑剂,得到固体成分浓度为 51 质量%的耐气候・紫外线阻断性树脂层形成用的涂料的主剂。

[0097] (ii) 涂料 3 的配制

[0098] 在上述主剂中配合预先计算出量的作为氰脲酸酯型六亚甲基二异氰酸酯树脂的住化バイエルウレタン(株)制“デスモジュール”(注册商标)N3300(固体成分浓度:100质量%),其量与树脂层形成用主剂涂料的质量比为 100/4 的比,进而量取预先计算出量的稀释剂即乙酸正丙酯,其量能够形成固体成分浓度 20 质量%(树脂固体成分浓度)的涂料,搅拌 15 分钟而得到固体成分浓度 20 质量%(树脂固体成分浓度)的涂料 3。

[0099] 再者,作为上述配制中使用的着色颜料和增塑剂使用下述制品。

[0100] 白色颜料:テイカ(株)制氧化钛粒子 JR-709

[0101] 增塑剂:DIC(株)制聚酯系增塑剂“ポリサイザー”(注册商标)W-220EL

[0102] [表 2]

[0103]

涂料 3			质量份	42.5
主剂	涂布剂	(株)日本触媒制“ハルスハイブリットポリマ”(注册商标)BK1 (固体成分浓度:40质量%)	质量份	42.5
	着色颜料	テイカ(株)制氧化钛粒子 JR-709	质量份	30.0
	增塑剂	DIC(株)制聚酯系增塑剂 “ポリサイザー” W-220EL	质量份	4.0
	溶剂	乙酸乙酯	质量份	23.5
主剂涂料固体成分浓度			质量%	51.0
固化剂	住化バイエルウレタン(株)制“デスモジュール”(注册商标) N3300(固体成分浓度:100质量%)		质量份	4.0
	稀释剂	乙酸正丙酯	质量份	171.0
调和涂料的固体成分浓度			质量%	20.0

[0104] [干式层合用粘接剂的配制]

[0105] 量取以在结构中含有羟基作为与固化剂反应的部位的树脂作为主成分的、DIC(株)制的具有耐湿热性的干式层合剂“デックドライ”(注册商标)TAF-30036 份、以作为固化剂的六亚甲基二异氰酸酯系树脂作为主成分的DIC(株)制TAF ハードナーAH-33 份、和乙酸乙酯 30 质量份,搅拌 15 分钟,从而得到固体成分浓度 30 质量%的干式层合用粘接剂。使用本粘接剂,用干式层合法贴合膜,然后如实施例中的记载,实施陈化,从而使羟基和异氰酸酯基发生交联反应,形成尿烷键。

[0106] (实施例 1)

[0107] 作为基材膜准备东丽(株)制的环状三聚体含量为 1 质量%以下的耐水解性聚对苯二甲酸乙二醇酯膜“ルミラー”(注册商标)X10S(125 μm)。对该基材膜的一面实施电晕处理,进而使用绕线棒涂布涂料 1,在 125℃干燥 60 秒钟,以干燥后涂布量能够变为 0.1g/ m^2 (厚度 0.1 μm)的量形成硅氧化物层。如此就制作出了太阳能电池背面密封片 1(表 3、4 中将其简写成“密封片 1”)。接下来,在厚度 3mm 的半强化玻璃上层叠硅氧烷树脂(拉伸弹性模量 0.09MPa(基于 JIS K7161(1994))、拉伸强度 0.4MPa(基于 JIS K7161(1994))、折射率 1.402(基于 JIS K0062(1992))、比重(25℃)0.97(基于 JIS Z8807(1976))的 2 液固化型树脂),以制作出的太阳能电池背面密封片 1 的内层侧面(基材膜的形成硅氧化物层的面)接触的方式重合,使用真空层合机,在 120℃的加热条件下、抽真空 30 秒后、按压处理 5 分钟,制作出模拟太阳能电池模块。

[0108] (实施例 2)

[0109] 涂布硅氧化物层形成用涂料 2 来代替硅氧化物层形成用涂料 1,并使干燥温度为 80℃,除此以外,与实施例 1 同样地制作出太阳能电池背面密封片 2(表 3、4 中将其简写成“密封片 2”)。除了使用太阳能电池背面密封片 2 以外,与实施例 1 同样地制作模拟太阳能电池模块。

[0110] (实施例 3)

[0111] 对以实施例 1 中记载的方法制作出的太阳能电池背面密封片 1 的形成硅氧化物层的面相反侧的面实施电晕处理,进而使用绕线棒,涂布涂料 3,然后 150℃干燥 30 秒钟而设置耐气候·紫外线阻断性树脂层,使得干燥后涂布量能够为 3.0g/ m^2 ,从而制作出太阳能电池背面密封片 3(表 3、4 中将其简写成“密封片 3”)。除了使用太阳能电池背面密封片 3 以外,与实施例 1 同样地制作模拟太阳能电池模块。

[0112] (实施例 4)

[0113] 作为基材膜使用东丽(株)制白色聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的“ルミラー”(注册商标)E20(125 μm),与实施例 1 同样地形成硅氧化物层。接下来,另外地,作为层合用膜准备东丽(株)制的环状三聚体的含量为 1 质量%以下的耐水解性聚对苯二甲酸乙二醇酯膜“ルミラー”(注册商标)X10S(125 μm)。对该层合用膜的一面实施电晕处理,进而使用绕线棒,涂布涂料 3,然后在 150℃干燥 30 秒钟,而设置耐气候·紫外线阻断性树脂层,使得干燥后涂布量能够为 3.0g/ m^2 。接下来在形成有硅氧化物层的白色膜的形成硅氧化物层的面相反侧的面上,使用绕线棒涂布干式层合用粘接剂,然后在 80℃时干燥 45 秒钟而形成干式层合粘接剂层,使得干燥后涂布量能够为 5.0g/ m^2 (厚度 5 μm)。接下来贴合层合用膜的形成耐气候·紫外线阻断性树脂层的面相反侧的面,进行干式层合,而制作出太阳能电池背面密封片 4(表 3、4 中将其简写成“密封片 4”)。除了使用太阳能电池背面密封片 4 以外,与实

施例 1 同样地制作模拟太阳能电池模块。

[0114] (实施例 5)

[0115] 涂布涂料 3 来代替硅氧化物层形成用涂料 1, 在 150℃干燥 30 秒钟, 而设置耐气候・紫外线阻断性树脂层, 使其干燥后涂布量能够变为 $3.0\text{g}/\text{m}^2$, 进而在该树脂层上使用绕线棒涂布涂料 1, 然后在 125℃干燥 60 秒钟而形成硅氧化物层, 使得干燥后涂布量能够变为 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ (厚度 $0.1\text{ }\mu\text{m}$), 除此以外, 与实施例 1 同样地制作出太阳能电池背面密封片 5 (表 3、4 中将其简写成“密封片 5”)。除了使用太阳能电池背面密封片 5 以外, 与实施例 1 同样地制作模拟太阳能电池模块。

[0116] (比较例 1)

[0117] 除了不形成硅氧化物层、以“ルミラー”(注册商标)X10S(东丽(株)制、 $125\text{ }\mu\text{m}$)作为太阳能电池背面密封片 6 (表 3、4 中将其简写成“密封片 5”)以外, 与实施例 1 同样地、制作模拟太阳能电池模块。

[0118] 针对以上得到的实施例 1 ~ 5、比较例 1 的模拟太阳能电池模块, 通过上述评价方法进行特性评价。结果示于表 3、4。

[0119] [表 3]

[0120]

实施例No.	密封片	密封片构造	硅氧化物层		耐候性涂层	
			涂料	涂布量 [g/m ²]	涂料	涂布量 [g/m ²]
实施例1	密封片1	硅氧化物层1/“ルミラ-”XS10S(125μm)	涂料1	0.1	无	—
实施例2	密封片2	硅氧化物层2/“ルミラ-”XS10S(125μm)	涂料2	0.1	无	—
实施例3	密封片3	硅氧化物层1/“ルミラ-”X10S(125μm) /耐候性涂层	涂料1	0.1	涂料3	3.0
实施例4	密封片4	硅氧化物层1/“ルミラ-”E20(125μm)/ 粘接剂层/“ルミラ-”X10S(125μm)/耐候性涂层	涂料1	0.1	涂料3	3.0
实施例5	密封片5	硅氧化物层/耐候性涂层/“ルミラ-”X10S(125μm)	涂料1	0.1	涂料3	3.0
比较例1	密封片6	“ルミラ-”X10S(125μm)	无	—	无	—

[0121] [表4]

实施例No.	密封片	与硅氧烷密封胶的 接合强度		伴随UV照射试验发生的色调变化	
		初期	湿热试验后	照射玻璃面	照射密封片面
		[N/10mm]	[N/10mm]	Δb	Δb
实施例1	密封片1	1.0	0.7	0.5	29.9
实施例2	密封片2	2.0	0.7	0.5	29.9
实施例3	密封片3	1.0	0.7	0.5	0.8
实施例4	密封片4	2.5	0.7	0.2	0.8
实施例5	密封片5	1.0	0.7	0.1	29.9
比较例1	密封片6	0.1	0.1	1.2	29.9

[0122]

[0123] 产业可利用性

[0124] 本发明的太阳能电池模块的制造方法、太阳能电池背面密封片和太阳能电池模块,对硅氧烷密封胶的接合力和耐气候性优异,所以有用。