



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101933164 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 01

(21) 申请号 200980103520. 2

(22) 申请日 2009. 02. 02

(30) 优先权数据

08001990. 4 2008. 02. 02 EP

08001991. 2 2008. 02. 02 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 07. 29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2009/000665 2009. 02. 02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/095274 EN 2009. 08. 06

(73) 专利权人 雷诺丽特比利时股份有限公司

地址 比利时奥德纳尔德

(72) 发明人 F·鲁门斯 J·巴苏特

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01L 31/048 (2006. 01)

B32B 17/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2008/0023064 A1, 2008. 01. 31, 全文.

US 2008/0023063 A1, 2008. 01. 31, 全文.

US 2006/0166023 A1, 2007. 07. 27, 全文.

US 6114046 A, 2000. 09. 05, 全文.

CN 101088169 A, 2007. 12. 12, 全文.

审查员 朱永全

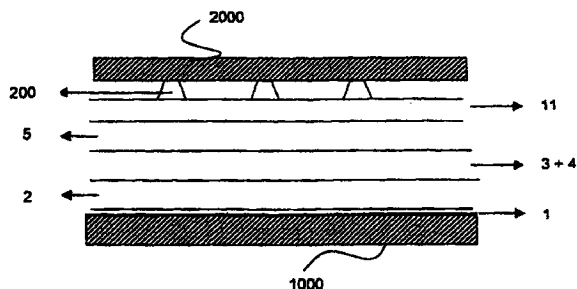
权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

光电组件及制造方法

(57) 摘要

具有良好外部耐火性能的柔性光电组件(1), 其包含塑料基材上的电池(1c)和电池下的塑性片或粘结剂层(1d), 其基于聚烯烃和/或乙烯或丙烯与乙酸乙烯酯或(甲)丙烯酸或中和的丙烯酸(离聚物)的共聚物。塑料片或粘结剂层含有至少50(优选100)g/cm²的卤化(优选溴化)阻燃剂。当组件着火时, 塑料片上方的层允许从塑性片释放阻燃物质。



1. 在单步方法中层叠的集成光电组件 (110), 其包含:

- 基材 (10)
- 热塑性粘结剂层 (5)
- 至少两个互连电池 (4), 及
- 覆盖层

其特征在于, 基材 (10) 包含热塑性聚烯烃膜片或层, 且粘结剂层 (5) 是基于聚烯烃共聚物的连接层或共挤塑连接层 / 热塑性聚烯烃, 其包含基于聚烯烃共聚物的连接层和热塑性聚烯烃层, 其中连接层 / 热塑性聚烯烃的热塑性聚烯烃与基材 (10) 的热塑性聚烯烃膜片的至少下方层相比具有较高 MFI, 和 / 或连接层 / 热塑性聚烯烃的热塑性聚烯烃与基材 (10) 的热塑性聚烯烃膜片的至少下方层相比具有较低熔化温度, 且其中粘结剂层 (5) 的热塑性聚烯烃选自柔性 PP 或其与 LLDPE、VLDPE、OBC 的掺混物, 其中基材 (10) 的热塑性聚烯烃膜片或层基于柔性 PP。

2. 权利要求 1 的集成光电组件 (110), 其中互连电池 (4) 构建于塑料膜 (3) 上或在塑料膜上传递。

3. 权利要求 1 或 2 的集成光电组件 (110), 其中互连电池 (4) 受到覆盖层的保护, 该覆盖层由透明粘结剂层 (2) 和柔性含氟聚合物前端片 (1) 构成。

4. 权利要求 1 或 2 的集成光电组件 (110), 其中粘结剂层 (5) 和基材 (10) 是共挤塑或挤压层叠的复合体。

5. 权利要求 1、2、或 3 的集成光电组件 (110), 其在电池基材 (4) 下含有至少 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化阻燃剂。

6. 权利要求 1、2、或 3 的集成光电组件 (110), 其在电池基材 (4) 下含有至少 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化阻燃剂。

7. 权利要求 5 的集成光电组件 (110), 其中粘结剂层 (5) 是连接层 / 热塑性聚烯烃, 其含有至少 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化阻燃剂。

8. 权利要求 6 的集成光电组件 (110), 其中粘结剂层 (5) 是连接层 / 热塑性聚烯烃, 其含有至少 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化阻燃剂。

9. 权利要求 5 的集成光电组件 (110), 其中卤化阻燃剂是溴化阻燃剂。

10. 权利要求 6 的集成光电组件 (110), 其中卤化阻燃剂是溴化阻燃剂。

11. 权利要求 7 或 8 的集成光电组件 (110), 其中卤化阻燃剂是溴化阻燃剂。

12. 权利要求 1-3 中任一项的集成光电组件 (110), 其特征在于, 电池 (4) 上方的粘结剂层 (2) 是透明的连接层 / 热塑性聚烯烃 / 连接层粘结剂。

13. 权利要求 1-3 中任一项的集成光电组件 (110), 其是在双带压机中制备的。

14. 权利要求 1-3 中任一项的集成光电组件 (110), 其具有密封边缘 (6)。

15. 权利要求 1-3 中任一项的集成光电组件 (110), 其中热塑性聚烯烃层含有除酸剂。

16. 根据权利要求 1-3 中任一项的集成光电组件 (110), 其中至少一个连接层含有在层叠期间原位从临近层迁移出的 HALS 和 / 或紫外吸收剂和 / 或除酸剂。

17. 权利要求 1-3 中任一项的集成光电组件 (110), 其中基材 (10) 含有迁移性紫外吸收剂和迁移性 HALS 以改善边缘 (6) 的稳定性。

18. 权利要求 1 或 2 的集成光电组件, 其中基材 (10) 是玻璃增强的塑料片, 其中互连电

池 (4) 受到覆盖层的保护,该覆盖层由透明粘结剂层 (2) 和柔性前端片 (1) 构成。

19. 权利要求 18 的集成光电组件,其中粘结剂层 (5) 是连接层 / 热塑性聚烯烃,其含有至少 $50\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化阻燃剂。

20. 权利要求 18 的集成光电组件,其中粘结剂层 (5) 是连接层 / 热塑性聚烯烃,其含有至少 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化阻燃剂。

21. 权利要求 19 或 20 的集成光电组件,其中卤化阻燃剂是溴化阻燃剂。

22. 权利要求 3 的集成光电组件 (110),其中粘结剂层 (5) 和基材 (10) 是共挤塑或挤压层叠的复合体。

23. 权利要求 1 的集成光电组件 (110),其中柔性 PP 选自 PP/EPR 反应器掺混物树脂或弹性体 PP 树脂,或具有少量扩展油的热塑性硫化橡胶,或其掺混物。

光电组件及制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及制造用于消费者和防护用途的集成光电组件的制品及成本有效的制造方法。

背景技术

[0002] 为了获得成本有效的光电应用,需要将组件集成在应用场合中和/或加速生产步骤和/或使用成本有效方法及材料。

[0003] 对于防护用途,光电集成防护膜片(membrane)已经存在,且记载于DE 29824045U1和W02004066324A2中:为了获得防护体(光电组件与之连接),使用在其顶上具有工厂层叠的柔性轻重量的光电(PV)组件的耐水膜片作为耐水膜片。由例如美国的SIT(Solar Integrated)或德国的Alwitra的公司制造了这样的PV集成耐水膜片。它们由例如United Solar Ovonic(Uni-Solar modules PVL 136)供应的若干狭长的柔性组件构成,所述组件在金属箔上含有平行粘合到聚合物耐水膜片上的电池。因为所述电池构建于金属片上,因此它们在外部的耐火和耐水膜片之间形成防火体。因此,这样的光电耐水膜片满足防护用途的耐火需求。

[0004] EP 0 769 818 A2和EP 1 458 035 A2披露了在金属箔上含有电池的狭长柔性组件的典型制品。还通过光电显微术和红外分析对商购的叠层(例如Uni-Solar PVL 136)进行了分析,这些叠层是与专利申请EP 0 769 818 A2和EP 1 458 035 A2所述的相同制品。检测到了以下的层:

[0005] -50 μm ETFE

[0006] -含有EVA(高乙酸乙烯酯含量,过氧化物交联的,具有粘结促进剂)的最大800 μm 的玻璃纤维或玻璃球(bead)。800 μm 是允许获得优异易燃性的最大厚度。

[0007] -支撑活性层的120 μm 不锈钢箔(三界面)

[0008] -150 μm EVA(高乙酸乙烯酯含量,过氧化物交联的,具有粘结促进剂)

[0009] -100 μm 低乙酸乙烯酯含量的EVA

[0010] -几微米的PUR粘合剂

[0011] -50 μm PET介电层叠膜

[0012] -几微米的PUR粘合剂

[0013] -100 μm 低乙酸乙烯酯含量的EVA。

[0014] PET膜需要电安全性。用PUR粘结剂将“EVA低乙酸乙烯酯”层粘合到PET膜。获得EVA和PET之间良好粘结并非简单任务。PET膜触及组件的另外边缘。在这样的组件浸入80°C的水中4星期后,在PET界面确实观察到分层,导致潜在安全问题。

[0015] 尽管不锈钢箔是明显的防火体(根据EP 0 769 818 A2和EP 1 458035),然而,不锈钢箔上方的塑料膜的厚度因易燃性原因而限于800 μm 。

[0016] 在下文中,在透明粘结剂的上下文中,EVA将表示具有大量乙酸乙烯酯(>24%)的EVA,除非另外指明。

[0017] 这些光电耐水膜片具有若干缺陷。它们是昂贵的,因为它们是在两个步骤(在第一步骤中制造 PV 组件且在第二步骤中层叠)中制造的。此外,组件也是昂贵的:它们基于金属基材上的电池的互连的(具有旁路二极管)矩形工件,对其组装和包封都是昂贵的。在 EP 1 458035 A2 和 EP 0 769 818 A2 及 Handbook of Photovoltaic Science and Engineering(Antonio Luque and Steven Hegedus,特别是第 12 章)中记载了这样的组件和电池:这些电池构建于典型 120 μm 厚的不锈钢箔上。将该箔切割成典型 40cm $\times$ 30cm 的矩形,且与金属带状物串连,并包封以获得 PV 组件。需要旁路二极管,以避免在阴影覆盖电池时电池变为电阻性的。在金属箔下方还需要绝缘膜(PET)以降低电击穿和电冲击的风险。

[0018] 互连的矩形金属工件(用于 PV 电池的基材)将延展和收缩,导致不同的膨胀问题,意指在塑料膜和金属工件之间的内张力。金属基材阻碍水蒸气扩散出结构内部,导致 PV 组件特别是粘合剂(粘结性 PET/PUR/EVA)的包封材料的水解劣化。与内张力组合,这可导致 PV 组件的内部分层(PET 介电叠层的水解,PET 从 EVA 层失粘)或从耐水片分层(PUR 粘合剂水解等)。

[0019] US 6,729,081 披露了轻重量光电组件,其是自粘结的,且可粘合在金属片如铝片上。然后将这样的片(例如 **Kalzip®** AluPlusSolar 产品)安装在铝波纹防护体上。需要若干制备步骤:

[0020] - 制备昂贵的组件

[0021] - 用自粘结剂层叠

[0022] - 层叠在金属片(铝片)上

发明内容

[0023] 因此,需要用可以在单步方法中制成 PV 膜片的成本有效的电池及材料开发集成 PV 的方法。通过由如下构成的集成光电组件解决了该问题:基材、具有丙烯酸类和/或马来酞官能团的热塑性粘结剂层、互连的电池(4)及覆盖层(superstrate),将其在单步方法中层叠在一起。

[0024] 本发明允许在单步方法中实现制造廉价的集成光电组件(如光电耐水膜片或刚性光电面板),其优选基于成本有效的塑料 PV 电池以及例如辊对辊法的工艺,允许容易地使用/安装并允许满足防护用途如耐火需求、安全性和耐久性的需求。

[0025] 用于本发明的光电电池优选是沉积于不锈钢或塑料膜上的薄膜光电电池。

[0026] 成本有效的“在塑料膜上的单块互连电池”(还在文中称为“(一个或多个)塑料(PV)电池”)因其成本与绝缘性质(介电)而成为优选的,且目前由若干集团和公司制造。在例如 WO 98/13882 及 Handbook of Photovoltaic Science and Engineering(Antonio Luque and Steven Hegedus,特别是第 12 章))中记载了这样的膜。

[0027] 塑料膜相对于不锈钢箔具有不良的耐火性能,这是一个需要解决的问题。

[0028] 用于本发明的(一个或多个)PV 电池可由如下构成:

[0029] - 基础塑料膜如典型 20-250 μm **Kapton®**或 PEN(聚萘二甲酸乙二醇酯)或 PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜或不锈钢膜(具有用于单块集成的绝缘层)

[0030] - 在此膜上,在廉价的辊对辊法中,沉积或传递如下:

[0031] i) 背电极(铝等)

[0032] ii) 一个或多个活性 PV 层

[0033] iii) 透明前电极, 如透明导电氧化物。

[0034] 如果需要, 可在 a) 下方和 c) 上方添加酸、氧和水蒸气的阻挡层。有用的阻挡是具有杂化聚合物 (**Ormocers®**) 的 SiO_x 或 Al_2O_3 层或通过原子层沉积等获得的层。

[0035] 例如, 通过提升、激光刻划、刻蚀和 Ag 膏的丝印连续方法等进行层 a)、b) 和 c) 层的互连。它们形成典型 5-25mm 宽度的互连电池的带状物。这样的塑料 PV 电池相对于现有技术中已知的构建于金属箔上的 PV 电池是廉价的。

[0036] 活性层可以是: a-Si 电池、级联电池 (a-Si、a-Si 或 a-Si、多晶硅等)、三界面 a-Si/a-SiGe/a-SiGe、有机光电 (OPV)、CIGS 等。

[0037] 优选将所述电池串连成约 5-25mm 的带状物, 如 WO 98/13882 (例如通提升、激光、刻蚀和 Ag 膏的丝印方法等) 所述, 或如 Handbook of Photovoltaic Science and Engineering (特别参见第 12 章) 所述。

[0038] 理论上, 电池是无边的, 但可以例如按每 3-30m 进行中断以允许切割在包封后获得的组件。

[0039] 可以处理基材膜和电池以改善对粘结剂层 (连接层) 的粘结。有用的技术是电晕放电、火焰处理、常压等离子体活化、常压或低压等离子体沉积 (气溶胶辅助等) 和 / 或聚合反应、金属如铝 (Al_2O_3) 的 (反应性) 溅射、原子层沉积等。可将所述技术进行结合并用来使用阻挡层涂覆电池 / 膜。

[0040] 改善对本发明的连接层的粘结的有用技术是反应性溅射 Al_2O_3 。通常将溅射用于涂覆塑料膜及背电极 (铝), 并产生 (bring) 前电极 (透明导电氧化物例如 ITO)。在这些操作中, 容易地在塑料膜的背侧和透明导电层 (例如 ITO) 上方的顶侧添加 Al_2O_3 的纳米 (nanometric) 层。通常在涂覆以改善溅射层的粘结之前进行塑料膜的原位射电频率 O_2 化学刻蚀, 这是本领域技术人员所公知的。

[0041] 可以在多个专利和专利申请如 EP 0769 818A2、WO 2006/089044、WO 98/13882 以及来自如下公司的专利中找到关于轻重量的柔性光电电池和组件 (及在例如真空层叠器中将它们层叠的方法) 的更多细节:

[0042] -Konarka (有机光电和 Graetzel 电池及组件)

[0043] -VHF-Flexcell (a-Si:H 电池和组件)

[0044] -Helianthos/AKZO NOBEL (a-Si:H 电池和组件)

[0045] -Powerfilm (Iowa Thin Film) (a-Si:H 电池和组件)

[0046] -Canon, (a-Si:H 电池和组件)

[0047] -Fugi, (a-Si:H 电池和组件)

[0048] -United Solar Ovonic, (a-Si:H 和三接面的电池和组件)

[0049] 如对于耐水用途所例证的, 本发明特别通过如下方式实现了上述目标: 提供了优选的增强的耐水膜片如 TP0 耐水片 (PP 或 PE 基) 或金属片 (如铝片) 或另一优选为卷或圈形式的适当基材, 进行包封并在层叠机中在 TP0 耐水膜片或金属片或另一基材上用密封边缘用以下一组优选的柔性层来层叠优选的 (一个或多个) 塑料 PV 电池:

[0050] a) 优选的含氟聚合物膜 (典型为 20-200 μm 的 ETFE、FEP、PVDF/ 丙烯酸等, 如果需要含有稳定剂和可能的长效紫外吸收剂) 的透明前端片。将该膜进行表面处理以改善其

在层 b) 上的粘结。

[0051] b) 透明粘结剂层 (例如基于 EVA、离聚物、有机硅、有机硅-脲嵌段聚合物、连接层、连接层/透明 TPO/连接层等;总厚度 50-2000 μm) 或多个层。

[0052] c) 优选的塑料 PV 电池,可用阻挡层对其进行预先涂覆和/或对其进行表面处理以改善对层 b) 和 d) 的粘结。

[0053] d) 连接层或共挤塑层 (连接层/TPO;连接层 1/TPO/连接层 2),其优选是不透明的或在需要时为阻燃的,以对最终产品例如 PV TPO 耐水膜片提供合格的外部耐火性能。

[0054] e) 基材:例如金属片或阻燃的 TPO 耐水膜片。

[0055] 连接层/TPO 的 TPO 将改善对于 TPO 膜片的粘结。对连接层 2 进行设计以对金属片 (例如铝) 提供粘结。

[0056] 然后,将所得的 PV 耐水膜片安装在本身已知的防护体上 (例如,无 PV 元件的片状物 (flap) 用于将 PV 耐水膜片机械地附着在防护体上且用于焊接操作)。借助于例如螺钉将具有集成 PV 电池的金属片安装在例如金属防护体上或安装在具有插入件的塑料型材上 (无活性电池的片状物用于机械地连接 PV 金属片且可进行皱纹化或弯折)。

[0057] 将层 a、b、c) 称为“覆盖层”。或者,用具有 PV 电池 (前电极/活性层/背电极,典型为铝) 的玻璃板对它们进行替代。

[0058] 合适的层叠机是真空层叠器、膜片压机和等压双带压机 (辊对辊法),这对于层叠领域的技术人员是公知的。

[0059] 由 Etimec 以商标名 Vistasolar 486.10 (厚度 = 460 μm) 提供了合适的 EVA 膜。例如在 WO 99/27588 中披露了有用的 EVA 膜配制剂。用于 EVA 膜的典型层叠温度为 155°C (15 分钟)。

[0060] 连接层优选基于具有丙烯酸或接枝有马来酐的聚烯烃共聚物。

[0061] 为了改善若干层之间的粘结,可通过如电晕放电 (在 O_2/N_2 下或在 N_2 或 N_2/CO_2 或 N_2/NH_3 下等)、火焰处理、常压等离子体活化、常压或低压等离子体沉积 (气溶胶辅助) 和/或聚合反应、金属如铝 (Al_2O_3) 的 (反应性) 溅射、化学刻蚀 (NaOH 等) 等技术对它们进行处理。阻挡层可包括在内。

[0062] 适合用作本发明的基材的金属片可以典型是:

[0063] -0.5 ~ 2mm 的单片金属型材,如用 Al55/Zn45 型涂覆钢 (Aluzinc, Galvalume、Galval、Zincalume)、具有例如环氧树脂涂层的 AZ185 制成

[0064] -0.5 ~ 2mm 的铝片 (可能进行涂覆以进一步改善在侵蚀性环境中的耐腐蚀性)。

[0065] 可将金属片进行部分皱纹化以改善其抗挠刚度。用于改善金属片对聚合物膜的粘结性的涂层可以是基于 PVC-Vac、PUR、环氧树脂、丙烯酸类等的涂层。

[0066] TPO 耐水膜片通常是多层的层叠片,且用聚酯的斯克林布 (scrim) 或织物 (典型 2×2 , 1100dTex) 和/或玻璃纤维 (典型 $50\text{g}/\text{m}^2$) 对其进行增强,且可具有聚酯背衬以将片连接到绝缘面板 (使用粘合剂或箍圈与套圈系统 (hook and loop system))。可以优选更刚性的增强体 (重的玻璃斯克林布,如 3×3 , 1360dTex, 等) 以降低在暴风雨期间 PV 电池的变形。相对于下方层, TPO 膜片的上方层可具有较低的熔点或较高的流动性。片的总厚度典型为 0.8-4mm, 优选 1.2-3mm。

[0067] 对于制备不透明的 TPO (热塑性聚烯烃) 层 (包括与连接层接触的 TPO) 有用的

TPO 组合物基于（或为其掺混物）：

[0068] - 柔性 PP (FPP) :PP/EPR 反应器掺混树脂（如由 Basell 供应的 Hifax CA 10, Hifax CA 12, Hifax CA 02, Hifax CA 60 等）或弹性体 PP 树脂（如由 Dow 以商标名 Versify 2300.01 或 2400.01 供应的，与例如无规 PP 共聚物的混合物）或 TPV（具有少量扩展油（extensionoil）的热塑性硫化橡胶：聚烯烃热塑性橡胶等）

[0069] -LLDPE、VLDPE（如由 Dexcelstomers 供应的 Exact 0201 或 8201）、OBC（来自 Dow 的 Infuse）等或共聚物（如 EVA（乙烯乙酸乙烯酯）、EEA（乙酸乙烯酯）、EBA（乙烯丁基酯）、离聚物等）。

[0070] 相对于 TPO 膜片（的至少下方层），连接层 /TPO 的 TPO 将优选具有较高的 MFI 和 / 或较低的熔点以便优化粘结。所述层还含有颜料、紫外光稳定剂和热稳定剂及阻燃剂。

[0071] 对于制备连接层有用的树脂是：

[0072] -EAA（聚乙烯丙烯酸）聚合物

[0073] - 接枝有马来酐的 PO（聚烯烃如 PE 或 PP）。

[0074] Primacor 1321 和 Primacor 1410 是 EAA 树脂的例子，且由 Dow Chemical 供应。Orevac C314-2 是由 Arkema 供应的接枝有马来酐的 PP (MAH-PP) 的例子。可将树脂进行混合以适应连接层的流变学和熔点。为了改善例如 Primacor 1321 和 1410 的透明性和柔软性，可在这样的树脂的聚合反应步骤期间添加共聚物如丙烯酸丁酯。这终究会降低熔点。澄清剂主要用于 MAH-PP。还对它们进行稳定化以改善耐久性。

[0075] 连接层还可以是由如下构成的共挤塑或共层叠的 A/B/C 3 层膜：

[0076] -TPO 内层或芯层（B 层）

[0077] -2 个薄的外连接层（A 层和 C 层），其由上述组合物（EAA、EMA、含有马来酐接枝的聚合物的组合物）组成。

[0078] 外部层（A 和 C）优选是薄的层（ $< 150 \mu\text{m}$ ，优选 $< 50 \mu\text{m}$ ，典型为 A/B/C 膜总厚度的 1/5），且主要是未交联的，但因小的厚度而足够透明，即使具有高熔点（即 $> 95^\circ\text{C}$ ）的共聚物也是如此。EAA 或 EMA 树脂可以是部分中和的（对于离聚物生产是公知的），或与离聚物混合以获得物理可逆的交联。

[0079] TPO 内层可以是交联的，允许使用透明的柔软共聚烯烃（具有大于 28% VAc 的 VLDPE、EVA），其具有低熔点（ $< 85^\circ\text{C}$ ）但具有低结晶性（crystallinity）（即良好透明性）。在挤压步骤后将进行交联（即在后固化烘炉中，在释放带之间的过氧化物交联；在湿气下的硅烷交联，等）。

[0080] 透明 TPO 层通常是如下的混合物：

[0081] -30-60 重量%的聚丙烯和乙烯的无规共聚物（RCP）

[0082] -40-70 重量%的 VLDPE（如 Exact 8201）以降低无规共聚物的刚度并改善耐冲击性

[0083] - 迁移性和非迁移性的 Hals 和紫外吸收剂，如 Tinuvin 123, Tinuvin 770, Chimassorb 2020 和二苯酮，

[0084] - 澄清剂（以改善透明性）

[0085] 或者，透明 TPO 层可以是如下的混合物：

[0086] -60-80%的 ULDPE（如 Attane SL 4102- 来自 Dow）

[0087] -20-40% Versify 2400 (Dow)。

[0088] 迁移性和非迁移性的 Hals 和紫外吸收剂, 如 Tinuvin 123, Tinuvin770, Chimassorb 2020 和二苯酮,

[0089] -澄清剂 (以改善透明性)

[0090] 塑料膜和层通常得到稳定化 (用 HALS 和抗氧化剂, 及可能用紫外吸收剂), 且可含有颜料 (不透明层) 且可用通常的阻燃剂进行阻燃。可将澄清剂用于改善透明性。抗酸剂 (除酸剂, 如水滑石和 / 或金属硬脂酸盐) 用于芯层 (TPO) 中。

[0091] 可添加粘结促进剂 (硅烷等) (以改善对玻璃纤维、连接层、TCO (透明导电氧化物) 等的粘结)。可添加硅烷交联剂或过氧化物交联剂以提高膜特别是内部层如 VLDPE、EVA 或 (F)PP/EVA 柔软和透明内部层的热畸变温度。还可以使用其它交联技术 (γ 、X 射线、EBC、紫外光、太阳光) 和适当交联剂与引发剂 (如光引发剂)。

[0092] 必须注意, 在挤压步骤期间, 通过添加反应性添加剂使连接层的反应性共聚单体 (丙烯酸类) 或接枝单体 (马来酐) 中和。优选在芯层中添加这些添加剂。低分子量添加剂是有用的, 因为它们在层叠步骤期间 (即在已获得例如 Al_2O_3 上的连接层的酸基粘结反应时) 可迁移到连接层。

[0093] 为了降低使用中的组件温度, 可借助于型材在层下安装具有金属片的组件。为此目的, 通过焊接、粘合或机械固定 (如钉子、螺钉或箍圈与套圈系统) 之一将型材连接到防护体。将组件连接在型材上, 组件下具有空气循环。这允许以高安全余量使用基于 EAA 如 Primacor1321 或甚至 1410 的连接层, 如本领域技术人员基于如下数据所知:

[0094] Primacor 1321 1410

[0095] Tm(DSC $^{\circ}C$) 101 96

[0096] Vicat($^{\circ}C$) 90 81

[0097] 共聚单体 (%) 6.5 9.7

[0098] EP 0769 818 A2 表明了金属片上方获得具有塑料膜的厚层 ($> 800 \mu m$) 的 PV 组件的难度。

[0099] 为了获得含有“塑料电池”的低易燃性的光电 TPO 耐水膜片 (或柔性组件), 优选在透明粘结剂层 (不同于 EP 0769 818 A2 的教导) 中消除玻璃纤维, 同时还提供背部层 (即在塑料电池下), 该背部层含有通过卤化 (优选溴化) 阻燃剂而阻燃的片或膜, 且片或膜应具有低的成炭或形成防火材料的趋势。阻燃剂分解产物可得到释放且到达火焰以妨碍它, 这确实是必要的。因此, 可基于如下对这些片或膜以及这些片或膜上方的片或膜进行选择: 它们具有很低或不具有成炭或形成防火层用以将阻燃剂分解产物释放到火焰的趋势。因此, 应该不包含玻璃纤维, 或至少需要在透明粘结剂层中不包含玻璃纤维, 且电池下的层应含有基于 TPO 树脂和 / 或具有足够共聚单体 (乙烯乙酸酯、丙烯酸酯、中和的丙烯酸类等) 的聚乙烯的层, 其优选含有溴化阻燃剂、因其低成炭趋势而为人所知的材料。已发现, 如果将足够的优选的溴化阻燃剂添加到背部层中, 即使 1mm 厚 ($> 0.8mm$) 的 EVA 透明层也可用于前端片。实现了足够的易燃性以及改善的机械性质 (较厚的保护性 EVA 透明粘结剂)。

[0100] 背部层 (即层 d) 的粘结剂 (EVA、“连接层 / TPO”等) 可配制有卤代化合物和催化剂 (Sb_2O_3), 且将含有至少 $50g/m^2$, 优选 $100g/m^2$ 的卤化 (优选溴化) 阻燃剂, 以便在组件着火时能够将足够的 (卤 / 溴) 原子团释放到火焰中 (以“妨碍”火焰蔓延)。出人意料地

发现,当使用塑料电池基材(塑料上的电池)时,依然可通过纳入这样的粘结剂层获得低的易燃性,即使粘结剂(EVA等)层下的片/箔/膜是成炭型材料如具有成炭阻燃剂的P-PVC或TPO。优选地,与EP 0769 818A2不同,在电池上方的EVA透明粘结剂层中没有玻璃纤维。玻璃纤维将限制卤素原子团进入火焰。

[0101] 卤化阻燃剂优选是溴化阻燃剂,优选与催化剂如 Sb_2O_3 或 Sb_2O_5 结合。可添加其它阻燃剂如Zink Borate等。

[0102] 根据本发明,TPO耐水膜片可在其全厚度中含有卤素阻燃剂。由于TPO膜片通常并非完全被PV电池和其包覆层a.o.例如ETFE所覆盖(以便允许例如膜片的可焊性或取代损坏的PV组件),因此在TPO膜片的上方层中添加卤化阻燃剂将因TPO光氧化而导致将卤代化合物释放到环境中。卤化阻燃剂是较昂贵的,特别是当需要紫外稳定性时。甚至在使用更稳定的卤素阻燃剂时,仍希望降低紫外稳定性。

[0103] 令人惊讶地发现,可以使用其不合卤化阻燃剂的TPO膜片的上方层来获得膜片(具有和不具有PV电池和包封层的区域)的令人满意的耐火性能:阻燃剂分解产物可得到释放并到达火焰以妨碍它,即使在(一个或多个)塑料PV电池水平下也是如此。因此,这样的TPO膜片的紫外老化未受到卤素阻燃剂的影响,且其成本得到降低。

[0104] 此外,本发明提供了连接层/TPO组合物(层d)以改善具有塑料电池的PV TPO耐水膜片的耐火性能,其中TPO耐水膜片含有典型矿物阻燃剂如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 成炭阻燃剂。这样的“连接层/TPO”层d)配制有卤代化合物和催化剂(Sb_2O_3),且含有至少 $50\text{g}/\text{m}^2$,优选至少 $100\text{g}/\text{m}^2$ 的卤化(优选溴化)阻燃剂。

[0105] 出人意料地发现,尽管已知的塑料PV电池和其包封体导致了常规TPO膜片(无卤素的阻燃剂)的耐火性能丧失,然而上述连接层/TPO组合物补偿了耐火性能的损失,这归因于具有透明包封体的(一个或多个)塑料PV电池。

[0106] 当需要优异的机械性能且PV TPO耐水膜片可安装在更关键的防护结构(具有较低耐火性能的防护结构)上时,这样的连接层/TPO制品将允许提高EVA层b)的厚度。

[0107] 还令人惊讶地发现,当将PV电池层叠在厚金属片上时可以获得优异的外部耐火性能:这样的片充当热沉且因此显著降低火焰蔓延。

附图说明

[0108] 还将参考附图进一步说明本发明,所述附图并不意欲将发明范围限制于所示的具体实施方案。所示的优选特征之外的其它优选特征的组合也是可能的且有利的。附图显示了:

[0109] 图1是根据本发明的PV组件(110)的横截面图,例如PV集成的耐水膜片或PV金属片。

[0110] 图2是根据本发明在单步方法中制备的集成PV组件中的横截面图。

[0111] 图3是PV耐水膜片的双带压机的示意图。

[0112] 图4是本发明的组件的防护集成的示意图。

[0113] 图5是用于将图4的组件连接到防护结构的型材的详细图。

[0114] 图6显示了实验室的耐火性测试装置的视图。

具体实施方式

[0115] 在耐水 PV 膜的变体中,在图 1 中所示的层为如下:多层 TPO 耐水膜片 (10) (典型 1.5mm 厚),其具有下方层 (11)、中间层 (12) 和上方层 (13) 与增强体 (14),其典型为聚酯斯克林布或玻璃斯克林布或聚酯 / 玻璃纤维组合垫。上方层 (13) 典型为 0.25mm 厚。TPO 膜片 (10) 可以比 PV 组件宽:为焊接目的 (安装、修复等) 而预见 (foreseen) 区域 (20)。TPO 膜片含有可迁移到层 (5) 的另外热稳定剂和紫外稳定剂,以避免层 (5) 和 (2) (边缘 6) 中稳定剂的任何损耗危险。

[0116] 在 TPO 耐水膜片顶部,例如在典型真空层叠器或在膜片压机 (例如 **WEMHÖNERVARIOPRESS®** - 压机尺寸 $1.7 \times 6\text{m}^2$) 或在例如双带压机中 (半连续方法) 中将以下的层堆垛进行层叠:

[0117] a) 透明前端片 (1)

[0118] b) 透明粘结剂层 (2)

[0119] c) 塑料 (3)PV 电池 (4)

[0120] d) 粘结剂层 (5),其优选是不透明的且为浅颜色的 (高的太阳光反射系数)。

[0121] 层 a)、b) 和 d) 宽于 c),允许塑料 PV 电池 (PET、PEN 等的膜) (4) 的边缘密封 (6),显著降低内部分层的风险,且允许相对于现有技术改善的长期安全性,在现有技术中介电 PET 膜包含在组件 (Uni-Solar 组件) 边缘中。

[0122] 此外,TPO 耐水膜片的颜色可以是白的或浅灰的,限制了在塑料 PV 电池的边缘 (6) 处的温度以及过大温度的风险和例如连接层 /TPO 粘结剂层开始熔合。

[0123] 在 PV 集成金属片的情形中,在图 1 中的层为如下:金属片 (10) (典型 1.5mm 厚),其具有金属基材 (11) (典型为 1mm 的铝),粘合剂层例如连接层 (12) 以及一例如 TPO 上方层 (13)。上方层 (13) 典型为 0.5mm 厚以获得足够的介电强度 (1 千伏特部分放电需求)。TPO 金属片 (10) 可以比 PV 组件 (1-5) 宽:在每侧预见区域 (20) 用于例如皱纹化或弯折金属片 (以获得 2 个刚性化的肋材) 和 / 或用于机械紧固件或用于焊接目的 (与 TPO 安装带状物等连接)。TPO 上方层 (13) 含有可迁移到层 (5) 中的其它热稳定剂和紫外稳定剂,以便避免在层 (2) 和 (5) (边缘 6) 中的稳定剂的任何损耗风险。相同的稳定剂将迁移到层 (12) 中,该层 (12) 为用于金属基材 (11) 的连接层。

[0124] 在 (包括层 (11)、(12) 和 (13)) 的金属片 (10) 顶部,例如在典型真空层叠器或例如在膜片压机 (例如 **WEMHÖNERVARIOPRESS®** - 压机尺寸 $1.7 \times 6\text{m}^2$) 或在例如双带压机中 (半连续方法) 中将以下的层堆垛进行层叠:

[0125] a) 透明前端片 (1)

[0126] b) 透明粘结剂层 (2)

[0127] c) 塑料 (3)PV 电池 (4)

[0128] d) 粘结剂层 (5),其优选是不透明的且为浅颜色的 (高的太阳光反射系数)。

[0129] 层 a)、b) 和 d) 宽于 c),允许塑料 PV 电池 (PET、PEN 等的膜) (4) 的边缘密封 (6),显著降低内部分层的风险,且允许相对于现有技术改善的长期安全性,在现有技术中介电 PET 膜包含在组件边缘中 (Uni-Solar 组件)。

[0130] 此外,金属片 (10) 的颜色可以是白的或浅灰的,限制了在塑料 PV 电池的边缘 (6) 处的温度以及过大温度的风险和例如连接层 /TPO 粘结剂层开始熔合。

[0131] 或者,层 (5)/(13)/(12) 可以是一个共挤塑或共层叠的层,即用于将铝基材 (11) 粘合到塑料 (3)PV 电池基材的连接层 /TP0/ 连接层。

[0132] 图 2 显示了在单步方法中在膜片压机中层叠在金属基材 (11) 上的 PV 组件 (110) 的层堆垛 (1/2/3+4/5),该金属基材具有皱纹化背衬或型材 (200) 以改善 PV 组件的弯曲模量。1000 是压机的加热支撑体,而 2000 是皱纹化后的柔性压缩膜片。该组件具有:粘结剂层 5(例如连接层 /TP0/ 连接层)、一例如塑料膜及电极和活性层 (3+4)、透明塑料粘结剂层 (2)(其可能具有高的阻挡性质)和含氟聚合物顶部膜 (1)。

[0133] 图 3 显示了本发明的集成 PV 组件 (110) 的双带压机制备法的示意图。在双带压机 (1000) 的制备台上,展开复合体 (5/10) 的卷或圈,该复合体 (5/10) 可以是:

[0134] - 聚酯 / 玻璃纤维 TP0 耐水膜片 (10),其例如在耐水膜片 (10) 上挤压连接层 (5) 的涂层的期间已由此而层叠有连接层 (5):

[0135] i) (5) = 具有常规添加剂以及 (如果需要) 阻燃剂的 Orevac C314-2 的 50 μ m 的膜

[0136] ii) (10) = TP0 耐水膜片 (基于 Hifax CA 10A,聚酯和玻璃纤维增强的,含有常规添加剂和阻燃剂)。

[0137] - 金属片 (10) 如铝片,其例如在金属片 (10) 上挤压连接层 /TP0/ 连接层 (5) 的涂层的期间已由此而层叠有连接层 /TP0/ 连接层 (5)。

[0138] 不连续地将塑料膜 PV 电池 (4/3) 供入双带层叠器,即以长矩形 (典型 6m 长;如果需要,以若干平行的矩形) 的形式。为此目的,在双带压机的制备区域上,通过机械手 (用例如吸入装置处理) 将它们平行、顺序连接 (未示出) 放置复合体 (10/5) 上。然后将塑料膜 PV 电池保持与复合体 (10/5) 的良好接触,例如静电 (金属带) 地。在塑料 PV 电池的平行规格体 (format) 之间的长度中,预见 10cm 无电池,以允许切割和边缘密封。

[0139] 还使塑料 PV 电池 (4/3) 层叠有膜 (1/2),该膜 (1/2) 为如下的复合:

[0140] - 典型 ETFE (1),对其表面处理以显示出与 (2) 的良好粘结

[0141] - 连接层 / 透明 TP0/ 连接层 (2),其在 (1) 上的连接层 / 透明 TP0/ 连接层 (2) 的挤压涂覆期间由此而层叠在 (1) 上。

[0142] 将最终叠层切割成规格体。脱离生产线进行电连接 (穿孔 - 接触 - 钎焊)。

[0143] 图 4 显示了本发明的刚性组件 (110) 的防护集成的示意图:在已安装在防护结构上的耐水膜片 (100) 上焊接软型材 (104)。在这些型材 (104) 上,紧固刚性组件 (110),该刚性组件 (110) 是例如具有层 (1/2/4/3/5) 的金属片 (10);典型尺寸 = $6 \times 1\text{m}^2$ 。利用例如自钻孔螺钉,将无电池的区域 (15) 用来将组件连接在型材 (104) 上。可以在组件 (53) 下进行组件 (110) 之间的连接。

[0144] 图 5 显示了用于连接图 4 的组件的型材的细节:软型材 (104) 具有用于将型材焊接在耐水膜片上的片状物 (134)。通过用螺钉对软型材钻孔并紧固入软型材 (104) 内的金属插入件 (105) 中将组件连接到型材 (104)。型材 (104) 是柔软的且可跟随 (follow) 组件 (700) 的膨胀 - 收缩运动。在组件 (110) 下的通风与冷却将限制组件的温度。

[0145] 图 6 显示了用于本发明的实验室的耐火性测试装置的视图,且用于对比目的:测试设备包含 ZIP 引火物 (其是压制的粗松木锯末和石蜡 ($30 \times 30 \times 17\text{mm}$) 的块体)、具有用金属制造的支撑板的测试箱,以及用于鼓风的自由测试容器和尾气排气罩以抽出产生的烟

气,避免在样品上方鼓风。测试样品是具有(110)或不具有塑料电池(10)的耐水膜片,其安装在作为隔离材料的5cm厚的岩棉(501)上,尺寸如下:150mm宽×300mm长。测试工序如下:

[0146] - 在点火前将502(ZIP引火物)牌号(brand)安装在离开样品下边缘50mm距离处,并在左边缘和右边缘中间

[0147] - 测试角 = 45°

[0148] - 对牌号(ZIP引火物)点火

[0149] - 试验的持续期为20分钟

[0150] - 观察并测量烧过的表面。

[0151] 实施方案

[0152] 实施方案1:具有金属基材的组件-展示粘结晶质、耐久性、电安全性和耐火安全性:

[0153] 通过公知的层叠方法例如根据EP 0769818A2制造了组件M3,其包含以下的层堆垛:

[0154] a) 来自Dupont的50 μm的ETFE膜(进行表面处理以附着于EVA)

[0155] b) 两个EVA Vistasolar 486.10膜(厚度+/-460 μm)堆垛

[0156] c) 50 μm PEN膜,其支撑着活性层(例如TCO/销钉/背电极/粘结剂层/对PEN的粘结剂),以及在PEN膜背侧处的Al₂O₃涂层(反应性溅射)

[0157] d) “50 μEAA Primacor 1410/900 μm VLDPE Exact 0203/50 μm EAA Primacor 1410”的共挤塑膜,其含有(平均值,未添加到所有层中以避免丙烯酸官能团的中和)抗氧化剂(0.3%来自Ciba的Irganox B225)、HALS(0.3% Tinuvin 770和0.3% Chimassorb 944)、除酸剂、颜料(5% TiO₂ Kronos 2220)、24% Saytex 8010和8% Sb₂O₃。

[0158] e) 1mm铝板,如果需要对其进行本身已知的涂覆以进一步改善腐蚀/化学抵抗性。

[0159] 层a)、b)、d)和e)比层c)宽和长4cm以获得2cm的密封侧。制备小组件用于浸水和耐火评价。

[0160] 在浸入80℃的水中4周后,没有primacor 1410从EVA分层。组件的电安全性得到保持。通过对比,Uni-solar组件在PET膜和EVA层之间显示了清楚的分层。此外,未观察到腐蚀!

[0161] 为了评价(对比测试)耐火性能,将根据本发明的无光电层的组件以相对于水平的45°角置于框架(30×30cm²)内,并在2分钟内传送到气体燃烧框架(760℃ +/-40℃)。组件的上侧(即通常暴露于太阳的侧)朝向(look to)框架。观测了在组件熄火(estinguished)前的时间(自熄火时间)和损伤表面区域。相对于公知的结构(M4),评价了以下的组件结构(实施方案1.1的变体),其等同于批准用于具有至多60°斜度的倾斜防护体的**Kalzip®** AluPlusSolar产品。将结果总结于下表:

[0162]

层	组件 M1	组件 M2	组件 M3	组件 M4 (=AluPlusSolar)
a)	50 μ m ETFE	50 μ m ETFE	50 μ m ETFE	Uni-solar PVL 136 (*)
b)	660 μ m EVA	920 μ m EVA	920 μ m EVA	
c)	50 μ m PEN-电池	50 μ m PEN-电池	50 μ m PEN-电池	
d)	200 μ m EVA	460 μ m EVA	1000 μ m 连接/TPO/连接 (**)	
e)	1mm 铝板	1mm 铝板	1mm 铝板	1mm 铝板
自熄火	2 分钟	7 分钟	2 分钟	11 分钟
受损表面	8.000mm ²	16.000mm ²	3.500mm ²	7.000mm ²

[0163] (*) 剥落和粘附组件, 其由 50 μ m ETFE/500 μ m 透明 EVA 以及玻璃内部层/120 μ m 不锈钢箔及活性层 / 背衬片 (EVA/PET/EVA)/EPR 粘结剂构成。

[0164] (**) 组件 M3, 根据本发明。

[0165] 在单步方法中, 在具有厚包封层 (电安全性和耐久性) 的铝面板上制备了根据本发明的组件 M3。优异的耐火性能是可能的, 甚至优于现有技术的 (金属箔用作 PV 电池的基材)。

[0166] 组件 M1 表现得与参照组件 M4 (目前成功用于具有高达 60° 斜度的金属防护体) 的水平相同, 甚至更优。这是令人惊讶的, 因为金属片上方的 EVA/PEN/EVA 有机膜的厚度大于 800 μ m。这显示了厚金属片 (> 0.5mm) 的热沉和热导率效果。组件 M3 表现得甚至优于参照组件 M4, 尽管电池上方的 EVA 厚度大于 800 μ m。

[0167] 实施方案 2 : TPO 耐水膜片 (10) 与塑料 PV 电池 (110) 的耐火安全性的展示

[0168] 实施例 1

[0169] 试样 A 是根据本发明的聚酯增强的 1.5mm 多层 TPO 耐水膜片 (10), 其具有卤化阻燃剂。多层膜片的组成如下:

[0170] -300 μ m 的 Hifax CA 10A 的顶部层, 其具有常规稳定剂和颜料以及 25% Saytex BT93 卤化阻燃剂与 10% 的 Sb₂O₃。

[0171] -600 μ m 的 Hifax CA 10A 的中间层, 其具有常规稳定剂和颜料以及 17% Saytex 8010 卤化阻燃剂与 6% 的 Sb₂O₃。

[0172] -2*21100dTEEx 聚酯增强体。

[0173] -600 μ m 的 Hifax CA 10A 的下方层, 其具有常规稳定剂和颜料以及 17% Saytex 8010 卤化阻燃剂与 6% 的 Sb₂O₃。

[0174] 在耐火性测试后的烧过表面是 3200mm²。

[0175] 试样 B 是相同的 TPO 耐水膜片 (10), 在其顶部上层叠有以下的层堆垛:

[0176] a) 50 μ m ETFE, 对其进行表面处理以附着于 b)

[0177] b) 460 μ m Etimex Vistasolar 486.10

[0178] c) 仿真 (simulated) 塑料 PV 电池 (PET 膜, 其具有通过 PVD 获得的铝顶涂层; 用常压等离子体处理的背侧, 这对于本领域技术人员是公知的)

[0179] d) 460 μm Etimex Vistasolar 486.10, 其仿真了连接层 /TP0 :

[0180] a. 连接层 = 100 μm Orevac C314-2(MAH 接枝 PP),

[0181] b. TP0 = 360 μm 的 Hifax CA 60, 其具有常规稳定剂和颜料。

[0182] 在耐火性测试后的烧过表面是 1700mm²。令人惊讶地, 层堆垛 a)-d) 没有降低本发明获得的 PV 耐水膜片 (110) 的耐火性能。尽管非阻燃膜 b)、c) 和 d) 的总厚度为 970 μm , 但其仍得到降低。

[0183] 对比例 2

[0184] 试样 C 是常规的基于 Hifax CA 10A 的聚酯增强的 TP0 耐水膜片 (10), 其具有常规添加剂和颜料, 含有高负载量 (45%) 的 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃剂。该耐水膜片需要聚酯增强以补偿机械性能的显著降低。耐火性测试后的烧过表面为 2500mm²。试样的烧过部分显示了矿物壳体 (炭)。试样 C 显示了优于试样 A) 的耐火性能。

[0185] 试样 D 是与 C 相同的 TP0 耐水膜片, 但在其顶部层叠有以下的层堆垛 :

[0186] a) 50 μm ETFE, 对其进行表面处理以附着于 b)

[0187] b) 460 μm Etimex Vistasolar 486.10

[0188] c) 仿真塑料 PV 电池 (PET 膜, 其具有通过 PVD 获得的铝顶涂层 ; 用常压等离子体处理的背侧, 这对于本领域技术人员是公知的)

[0189] d) 460 μm Etimex Vistasolar 486.10, 其仿真了连接层 /TP0 :

[0190] a. 连接层 = 100 μm Orevac C314-2(MAH 接枝 PP),

[0191] b. TP0 = 360 μm 的 Hifax CA 60, 其具有常规稳定剂和颜料。

[0192] 耐火性测试后的烧过表面为 5000mm²。基于 EP 0 769 818 A2 的教导可预计, 层堆垛 a)-d) (非阻燃膜 b)、c) 和 d) 的总厚度为 970 μm) 显著降低了所获得的 PV 耐水膜片 (110) 的耐火性能。

[0193] 实施例 3

[0194] 试样 E 是与 C 相同的 TP0 耐水膜片, 但在其顶部层叠有以下的层堆垛 :

[0195] a) 50 μm ETFE, 对其进行表面处理以附着于 b)

[0196] b) 460 μm Etimex Vistasolar 486.10

[0197] c) 仿真塑料 PV 电池 (PET 膜, 其具有通过 PVD 获得的铝顶涂层 ; 用 N_2/NH_3 常压等离子体处理的背侧用于粘结到 Orevac C314-2, 这对于本领域技术人员是公知的)

[0198] d) 连接层 /TP0 :

[0199] a. 连接层 = 100 μm 的 Orevac C314-2(MAH 接枝 PP),

[0200] b. TP0 = 500 μm 的 Hifax CA 60, 其具有常规稳定剂和颜料以及含有 25% 的 Saytex 8010 和 8% 的 Sb_2O_3 。卤化阻燃剂的量为约 125g/m²。

[0201] 耐火性测试后的烧过表面为 1600mm²。令人惊讶地, 本发明所获得的 PV 耐水膜片 (110) 显示了优异的耐火性能。

[0202] 实施例 4 : 无阻燃剂的顶部层 (13) :

[0203] 将以下多层膜片送至实验室耐火性测试 :

[0204] -300 μm 的 Hifax CA 10A 的顶部层, 具有常规稳定剂和颜料而无阻燃剂。

[0205] -600 μm 的 Hifax CA 10A 的中间层, 其具有常规稳定剂和颜料以及 22% Saytex 8010 卤化阻燃剂与 7% 的 Sb_2O_3 。

[0206] -2*21100dTE_x 聚酯增强体。

[0207] -600 μm 的 Hifax CA 10A 的下方层,其具有常规稳定剂和颜料以及 22% Saytex 8010 卤化阻燃剂与 7%的 Sb₂O₃。

[0208] 令人惊讶地,在耐火性测试后的烧过表面限于 3300mm²。

[0209] 在层叠与试样 B 相同的层 a)-d) 后,在实验室耐火性测试中测试了所获得的 PV TPO 耐水膜片 (或组件) 110。令人惊讶地,在耐火性测试后的烧过表面限于 1800mm²。

[0210] 实施方案 3:制备具有密封边缘、良好耐水性和耐火性质的 PVTPO 耐水膜片 (110):

[0211] 根据 WO 98/13882 制备了光电电池,并将其粘合在塑料膜 (PEN 或 PET)、电池基材上。根据本领域技术人员公知的工序,在真空层叠器中将这种 PEN 或 PET 膜及活性光电层进行包封 (可将释放膜用于 TPO 膜片 - 层 e) 和加热板系统之间),该 PEN 或 PET 膜包含以下的层:

[0212] a) 来自 Dupont 的 50 μm 的 ETFE 膜 (供应用于 PV 用途;进行常规常压等离子体表面处理以附着于 EVA)

[0213] b) 两个 +/-460 μm 的 EVA Vistasolar 486.10 膜

[0214] c) 若干 50 μm 平行排列并互连的 PEN 膜,该 PEN 膜支撑着活性层 (互连 TCO/ 销钉 / 背电极的带状物)。将 PEN 膜的背侧例如进行反应性溅射 (沉积 Al₂O₃ 的纳米层) 以改善对于 Primacor (EAA) 膜的粘结。

[0215] d) 共挤塑以下多层:

[0216] -i) 50 μm 的 Primacor 1410 或 1321

[0217] -ii) 50 μm 的 Exact 0203

[0218] -iii) 50 μm 的 Exact 0203/Hifax CA 60/VersiFY 2400.00,以混合物的形式

[0219] 每个层含有抗氧化剂 (例如 0.3% Irganox B225,来自 Ciba)、HALS 和 UV 吸收剂 (例如 0.3% Tinuvin 770,例如 0.3% Chimassorb944 和例如 0.3% Chimassor 81)、颜料 (例如 5% TiO₂Kronos 2220)、卤化阻燃剂 (例如 30%的 Saytex 8010) 和例如 8%的 Sb₂O₃ 作为催化剂。EAA Primacor 层显示了对于 PEN 膜 (沉积 Al₂O₃ 的纳米层) 的优异粘结。优选地,在挤压步骤 (化合阶段) 中,不将 HALS 添加到 Primacor 1410 或 1321 层而是添加到层 ii) 和 iii),且 HALS 在层叠过程中和陈化期间从这些层迁移到层 i)。Tinuvin 123 比 Tinuvin 770 更优选。可使用其它 NOR-HALS (与酸基团反应性较弱),如本领域技术人员所限定。将抗酸剂仅添加到层 ii) 和 iii)。

[0220] e) 1.2mm 的基于 Hifax CA 10A 的 TPO 片,其具有常规稳定剂,包括除酸剂和颜料和溴化阻燃剂,如 25% Saytex 8010 和 7% Sb₂O₃。TPO 片可含有保留的例如紫外吸收剂的 HALS 稳定剂,其可迁移进入层 a)、b) 和 d)。TPO 片的顶层可含有软化树脂如 Exact 0201, Hifax CA 60 和 / 或 VersiFY 2400.00 以便优化对于层 d), iii) 部分的粘结。

[0221] 层 a)、b)、d) 比层 c) 更长和更宽 (每侧 2cm) 以便有效地密封电池的边缘 (较低的分层风险)。可以将丝绒 (套圈纤维) 或箍圈层叠或粘合在光电 TPO 耐水膜片背侧处 (用作柔性组件)。

[0222] 为了说明耐火性能,将若干上述柔性组件 (尽管“非活性”,即具有层 c) 而无活性层) 逐侧连接 (由铝带状物覆盖片状物 20 或焊接在一起) 在已有的 1.2mm Alkorplan

35176 耐水片（基材＝绝缘面板：6cm，常用作矿棉）上。Alkorplan 35176 耐水膜片装备有 10cm 宽的箍圈带状物（例如轧扁带状物装订在相同的 P-PVC 膜片的带状物上）。将 3 个带状物 / 测量仪 (meter) 平行焊接在 Alkorplan 35176 膜片上。对该结构进行测试，其成功通过了外部耐火性能测试 ENV 1187/115°，这归因于释放到火焰并对其妨碍的卤化阻燃剂。

[0223] 已经意识到，可将柔性组件（光电 TPO 膜片）安装在具有密封周缘且连接到通风型材的大面板上，以限制水在组件下集聚。

[0224] 可以按单层（按光电集成耐水膜片；优选在包括有效的水蒸气阻挡的耐水基材上）形式将柔性组件安装或焊接在已有的 TPO 膜片上（双层系统）。

[0225] 在 3 个月期间，Uni-Solar 组件 PVL 系列、模型 PVL 128 的一种在 60℃ 的水中已经陈化，并对其进行分层测试。Uni-solar 组件在较差 PET 膜（水解的 PUR 粘结剂）水平处显示了分层。在同一测试中，具有密封边缘（2cm）的根据本发明的组件不具有分层的缺陷，因为在层 b) 和 d) 之间的粘结是优异的（对于水解不敏感）。

[0226] 实施例 4：在单步中在半连续过程中生产 TPO 光电耐水膜片（或柔性组件）

[0227] 在双带（1000-2000）压机（具有带的 **Teflon®** 释放处理）中，将以下的层进行层叠（约 175℃ 的压制温度）：

[0228] I) 通过挤压 a) 上的层 b) 的涂层获得的层 (1/2)：

[0229] a) (1) 100 μm ETFE 膜，其优选具有紫外吸收剂，进行等离子体处理（常压等离子体处理 -N₂/NH₃ 气氛）以附着于

[0230] b) (2) 以下的共挤塑膜（刷制的表面）

[0231] i) 具有常规稳定剂的 25 μm 的 Orevac C314-2（在挤压步骤期间未与 MAH 官能团反应，且允许透明性）

[0232] ii) 300 μm 的透明 TPO 组合物，例如：

[0233] 无规聚丙烯 - 乙烯共聚物和 VLDPE 如 Exact 8201 (60/40 比率) 的混合物，含有迁移性和未迁移性的 Hais 和紫外吸收剂，如 Tinuvin 123, Tinuvin 770, Chimassorb 2020 和二苯酮，以及澄清剂以改善透明性，还具有透明的抗酸剂

[0234] iii) 具有常规稳定剂的 25 μm 的 Orevac C314-2（在挤压步骤期间未与 MAH 官能团反应，且允许透明性）

[0235] II) 塑料 PV 电池规格体 (4/3)：

[0236] c) 塑料 PV 电池规格体（如果需要，则具有阻挡层且在两侧上进行表面处理如溅射 Al₂O₃ 的纳米层用以与 Orevac C314-2 层的 MAH 官能团反应），平行互连

[0237] III) 复合体 (5/10)：

[0238] d) 通过对如下进行生产线内共挤塑 - 层叠生产的复合体：

[0239] iii) (5) 50 μm 的 Orevac C314-2，其具有常规添加剂以及（如果需要）阻燃剂

[0240] iv) (10) TPO 耐水膜片（基于 Hifax CA 10A，聚酯和玻璃纤维增强的）

[0241] 不连续地将塑料 PV 电池 (4/3) 装入双带层叠器中，即是长矩形（典型 6m 长；如果需要，可以是若干平行元件）的形式。为此目的，在双带压机中的制备区域上，将它们平行放置在顺序连接的复合体 d) 上。在塑料 PV 电池的平行规格体之间的长度中，预见了典型 10cm 无电池，以允许切割和边缘密封。优选地，在适当制备过程中已将层 a) 和 b) 进行层叠，例如通过在层 a) 上挤压层 b) 的涂层。连续地将膜 a/b) 和 d) 供入双带压机中。它们

比塑料电池宽以密封边缘。层 d) 是浅颜色的（高的太阳光反射系数）。将最终叠层切割成规格体。脱离生产线进行电连接（打孔－接触－钎焊）。

[0242] 可理解，上述说明未涵盖所有可能的组合。本领域技术人员可以从本说明书中获得其它组合，且这些组合是有用的。

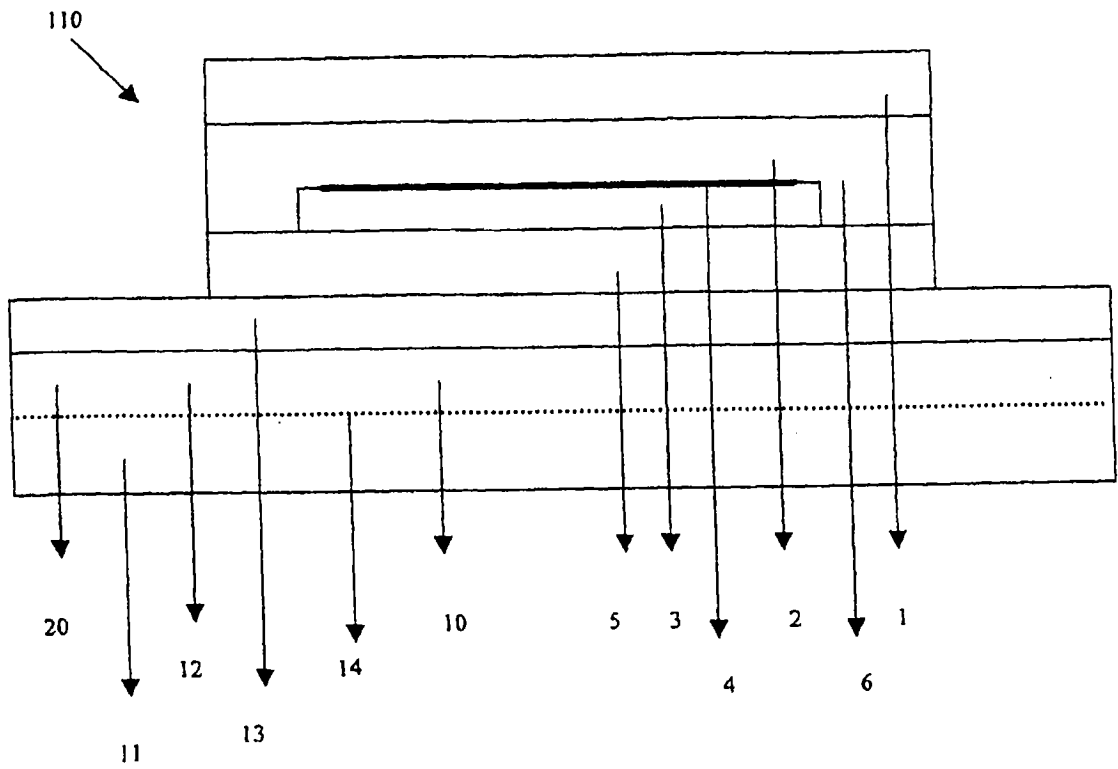


图 1

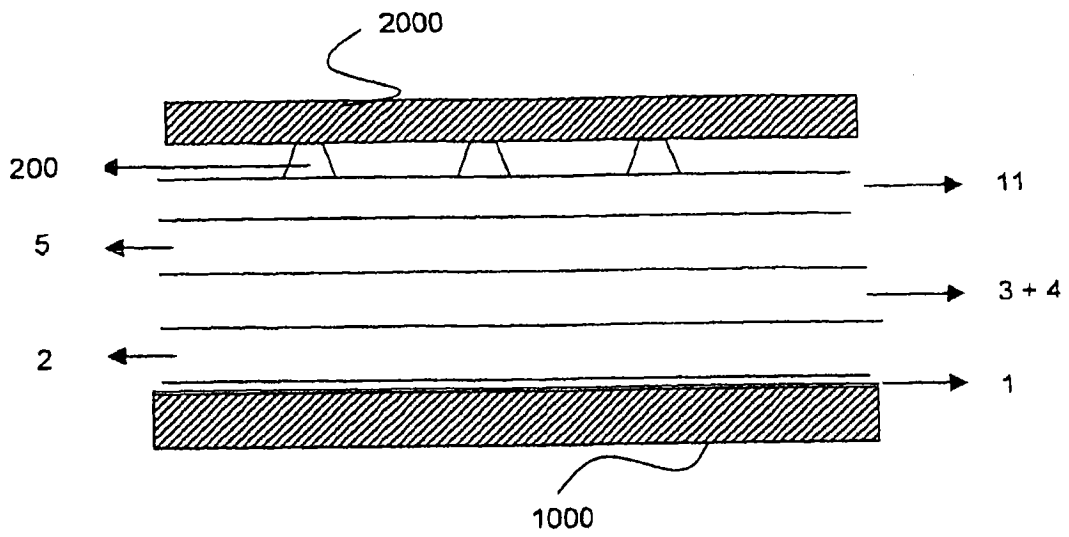


图 2

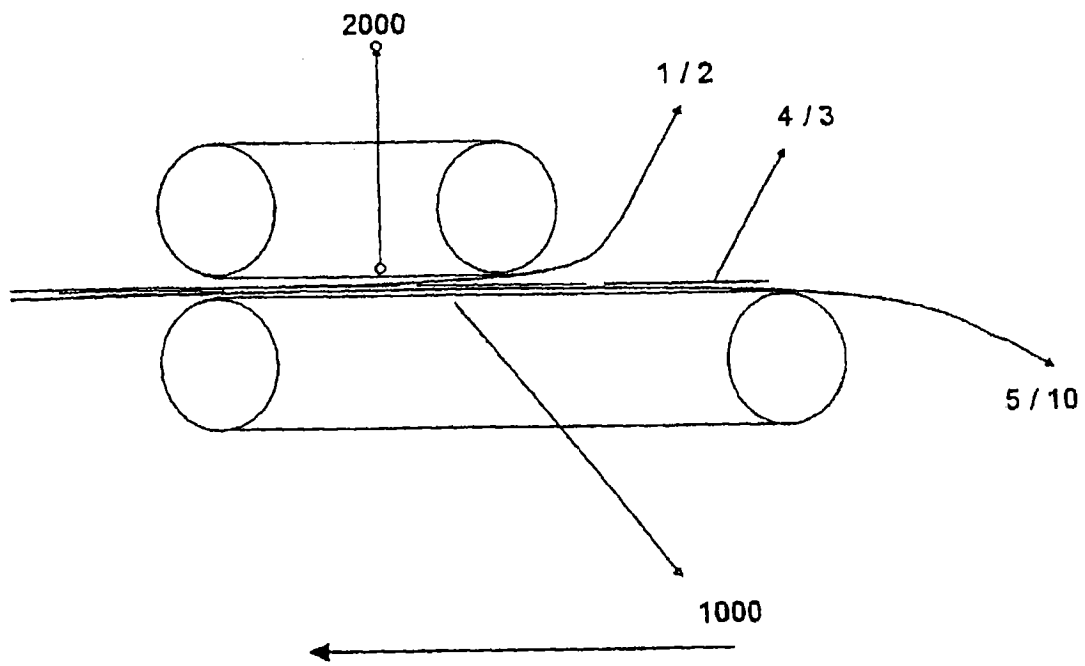


图 3

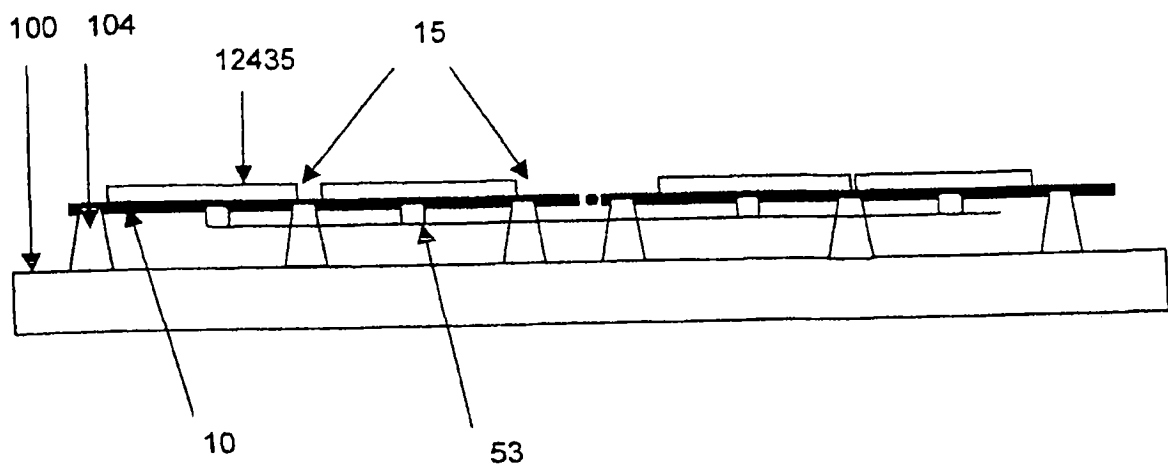


图 4

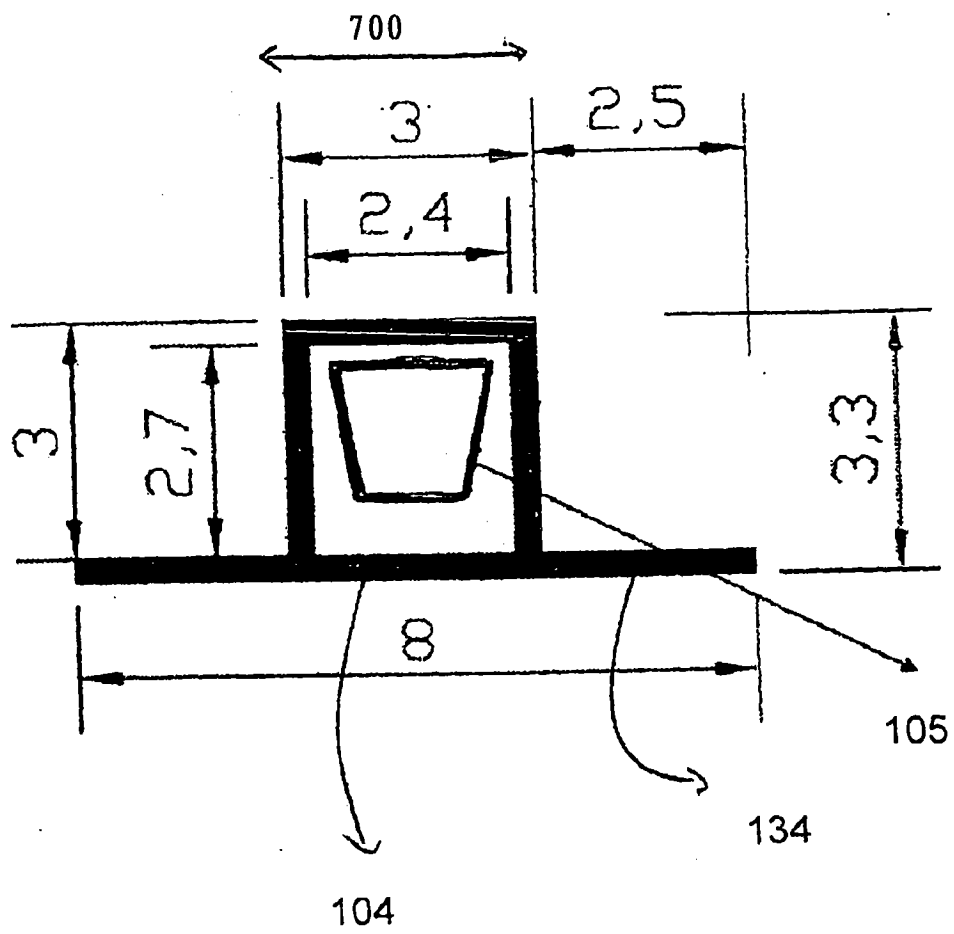


图 5

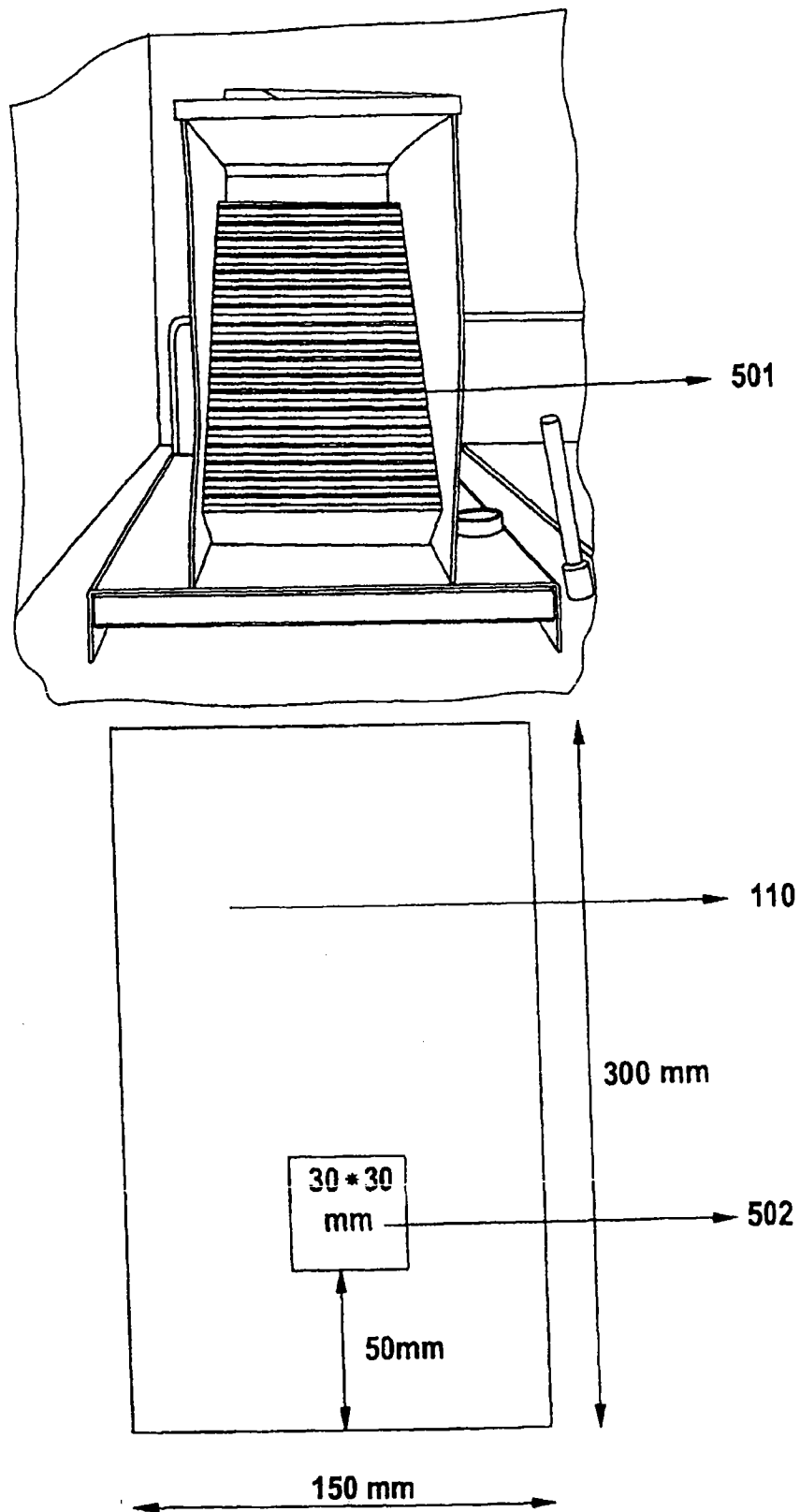


图 6