



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104995745 B

(45)授权公告日 2017. 03. 08

(21)申请号 201480008774.7

(22)申请日 2014.02.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104995745 A

(43)申请公布日 2015.10.21

(30)优先权数据
2013-027654 2013.02.15 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.08.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2014/053247 2014.02.13

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/126121 JA 2014.08.21

(73)专利权人 日本聚乙烯株式会社
地址 日本东京都

(72)发明人 前山智明 上野真宽

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家

(51)Int.Cl.
H01L 31/048(2014.01)
C08L 23/08(2006.01)
C08K 5/3435(2006.01)
C08K 5/14(2006.01)

(56)对比文件
WO 2012/066923 A1, 2012.05.24,
CN 101065438 A, 2007.10.31,
审查员 丁光炜

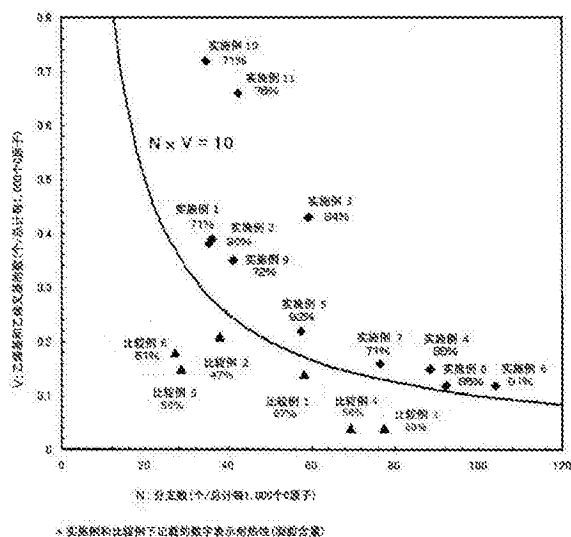
权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

太阳能电池密封材料用树脂组合物、及使用
其的太阳能电池密封材料和太阳能电池组件

(57)摘要

提供的是:太阳能电池密封材料用树脂组合物,其包含乙烯/ α -烯烃共聚物并具有良好的交联性、耐热性、透明性和耐冲击性;使用该树脂组合物的太阳能电池密封材料;和太阳能电池组件。太阳能电池密封材料用树脂组合物,其特征在于,包含具有以下特性(a1)至(a3)的(A)乙烯/ α -烯烃共聚物和(B)有机过氧化物。(a1)乙烯/ α -烯烃共聚物中共聚单体的分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的总数(V)满足式(1): $N \times V \geq 10$ 。(该关系中,N和V为由NMR测定的主链和侧链中总计每1,000个碳原子的数。)(a2)MFR(190℃下,21.18N载荷下)为0.1~100g/10min。(a3)密度为0.860~0.920g/cm³。



1. 一种太阳能电池密封材料用树脂组合物,其包括以下组分A和组分B:

组分A:具有以下特性(a1)至(a3)的乙烯/ α -烯烃共聚物:

(a1) 所述乙烯/ α -烯烃共聚物中源于共聚单体的分支数N和乙烯基与乙烯叉基的总数V满足以下表达式(1)的关系,且V为0.17以上:

表达式(1): $N \times V \geq 10$

其中N和V为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数,

(a2) 在190℃、21.18N载荷下的MFR为0.1-100g/10min,和

(a3) 密度为0.860-0.920g/cm³,

组分B:有机过氧化物。

2. 根据权利要求1所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中所述组分A为进一步具有以下特性(a4)的乙烯/ α -烯烃共聚物:

(a4) 所述乙烯/ α -烯烃共聚物中源于共聚单体的分支数N满足以下表达式(2)的关系:

表达式(2): $0 < N < 54.0$

其中N为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数。

3. 根据权利要求1或2所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中所述组分B的含量相对于100重量份的所述组分A为0.2-5重量份。

4. 根据权利要求1或2所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其进一步包括以下组分C:

组分C:受阻胺系光稳定剂。

5. 根据权利要求4所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中所述组分C的含量相对于100重量份的所述组分A为0.01-2.5重量份。

6. 根据权利要求1或2所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中所述组分A的 α -烯烃中的碳原子数为8-20。

7. 根据权利要求1或2所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中所述组分A的 α -烯烃为1-辛烯。

8. 一种太阳能电池密封材料,其由根据权利要求1至7任一项所述的太阳能电池密封材料用树脂组合物形成。

9. 一种太阳能电池组件,其使用根据权利要求8所述的太阳能电池密封材料。

太阳能电池密封材料用树脂组合物、及使用其的太阳能电池密封材料和太阳能电池组件

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池密封材料用树脂组合物,并涉及使用其的太阳能电池密封材料和太阳能电池组件。更具体地,本发明涉及包括乙烯/ α -烯烃共聚物和有机过氧化物,且在交联特性、耐热性、透明性和耐冲击性方面是优良的太阳能电池密封材料用树脂组合物,并涉及由其形成的或使用其而获得的各太阳能电池密封材料和太阳能电池组件。

背景技术

[0002] 在强调包括二氧化碳排放增加的全球环境问题的目前情况下,除了水力、风力、地热等的有效利用以外,太阳光发电已再次得到关注。

[0003] 对于太阳光发电,通常使用太阳能电池组件,该太阳能电池组件通过将太阳能电池元件如硅、镓-砷、或铜-铟-硒元素用上部透明保护材料和下部基板保护材料保护,并用树脂制密封材料使太阳能电池元件和各保护材料相互固定,以制作其封装而制造的。由于这类太阳能电池组件可分散地放置在需要电力的场所,尽管与由水力、风力发电等相比规模小,但出于改进性质例如发电效率并减少成本的目的而推进研究和开发。另外,由于国家和市政公司采取补贴安装成本的政策作为住宅用太阳能电池发电系统的导入促进事业,所以该系统逐渐普及。然而,进一步需要普及成本的进一步减少。因此,不仅使用新材料作为传统硅、镓-砷、或其它元素的替代品的太阳能电池元件的研究开发,而且进一步减少太阳能电池组件的制造成本的努力都在稳定地持续。

[0004] 对于作为太阳能电池组件的构成组分的太阳能电池密封材料的要求,从确保太阳光的入射量以致不减少太阳能电池的发电效率的观点,密封材料要求具有令人满意的透明性。同时,太阳能电池组件通常安装在户外,因此由于长时间暴露于太阳光而升温。从避免归因于升温的树脂制密封材料的流动引起组件变形等问题的观点,密封材料必须为具有耐热性的密封材料。此外,薄膜化趋势逐年推进以减少太阳能电池元件的材料成本,并且从电池保护的观点还要求具有优良的耐冲击性的密封材料。

[0005] 例如,从成本、加工性、耐湿性等的观点,通过将有机过氧化物引入具有高醋酸乙烯酯含量的乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA)以赋予交联结构而获得的组合物已常规地用作太阳能电池组件中的密封材料(例如,参见专利文献1)。然而,当长期使用这些乙烯/醋酸乙烯酯共聚物(EVA)系树脂时,遭受劣化或变质如黄变、龟裂和发泡,因而降低耐湿性。因此这些树脂的使用已导致归因于太阳能电池的腐蚀等的发电量降低。这些劣化认为是由于EVA系树脂具有高水解性的酯结构因此易于受太阳光和水的影响。

[0006] 已提出包括具有40%以下的结晶化度的非结晶性或低结晶性 α -烯烃系共聚物的太阳能电池组件的密封材料(参见专利文献2)。专利文献2示出其中将有机过氧化物引入至低结晶性乙烯/丁烯共聚物并使用异形挤出机(profile extruder)在100℃加工温度下由混合物制造片料的实例。然而,存在其中由于低加工温度而无法升高制造效率的问题。

[0007] 作为太阳能电池组件的密封材料,还提出包括满足一个以上的以下要求的聚烯烃

共聚物的聚合物材料：(a) 密度为小于约0.90g/cc，(b) 根据ASTM D-882-02测定的2%正割模量(secant modulus) 为小于约150兆帕(mPa)，(c) 熔点低于约95℃，(d) α -烯烃含量基于聚合物的重量为至少约15重量%且小于约50重量%，(e) T_g为小于约-35℃，和(f) SCBDI为至少约50(参见专利文献3)。

[0008] 太阳能电池组件中，随着太阳能电池元件的薄膜化，太阳能电池密封材料趋于变得更薄。该趋势引发当从太阳能电池密封材料的上部保护材料侧或下部保护材料侧对其施加冲击时太阳能电池组件趋于遭受配线断裂的问题。尽管为了改善该问题而要求增加密封材料的刚性，但是专利文献3的聚合物材料已具有其中增加其刚性导致受损的交联效率的问题。

[0009] 如上所述，通过常规技术并未获得其在交联特性、耐热性、透明性和耐冲击性方面优良的太阳能电池密封材料用树脂组合物。

[0010] 先前技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1：JP-A-58-023870

[0013] 专利文献2：JP-A-2006-210906

[0014] 专利文献3：JP-T-2010-504647(此处所用的术语“JP-T”意指PCT专利申请的公开日本译文)

[0015] 专利文献4：JP-A-2012-009688

[0016] 专利文献5：JP-A-2012-009691

发明内容

[0017] 发明要解决的问题

[0018] 考虑到先前技术的这些问题，本发明的目的为提供：包括乙烯/ α -烯烃共聚物、有机过氧化物等，且在交联特性、耐热性、透明性和耐冲击性方面优良的太阳能电池密封材料用树脂组合物；和使用其的太阳能电池密封材料和太阳能电池组件。

[0019] 用于解决问题的方案

[0020] 为了解决所述问题，本发明人已深入研究。因此，本发明人已发现，通过选择满足关于源于聚合物中的共聚单体的分支数和其中乙烯基和乙烯叉基的数量的特定要求的特定乙烯/ α -烯烃共聚物作为树脂组分，并通过引入有机过氧化物至其中获得其在交联性、耐热性、透明性和耐冲击性方面优良的太阳能电池密封材料用树脂组合物，并发现通过使用该树脂组合物大幅改进太阳能电池组件的制造效率。因此完成本发明。

[0021] 根据本发明的第一方面，提供太阳能电池密封材料用树脂组合物，其包括以下组分(A)和组分(B)。

[0022] 组分(A)：具有以下特性(a1)至(a3)的乙烯/ α -烯烃共聚物：

[0023] (a1) 乙烯/ α -烯烃共聚物中源于共聚单体的分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的总数(V)满足以下表达式(1)的关系：

[0024] 表达式(1)： $N \times V \geq 10$

[0025] 其中N和V为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数，

[0026] (a2) MFR(190℃, 21.18N载荷)为0.1-100g/10min, 和

[0027] (a3) 密度为 $0.860-0.920\text{g/cm}^3$,

[0028] 组分(B):有机过氧化物。

[0029] 根据本发明的第二方面,提供本发明的第一方面的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中组分(A)为进一步具有以下特性(a4)的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0030] (a4) 乙烯/ α -烯烃共聚物中源于共聚单体的分支数(N)满足以下表达式(2)的关系:

[0031] 表达式(2): $0 < N < 54.0$

[0032] 其中N为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数。

[0033] 根据本发明的第三方面,提供本发明的第一或第二方面的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中组分(B)的含量相对于100重量份的组分(A)为0.2-5重量份。

[0034] 根据本发明的第四方面,提供本发明的第一至第三方面任意一项的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其进一步包括以下组分(C)。

[0035] 组分(C):受阻胺系光稳定剂

[0036] 根据本发明的第五方面,提供本发明的第四方面的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中组分(C)的含量相对于100重量份的组分(A)为0.01-2.5重量份。

[0037] 根据本发明的第六方面,提供本发明的第一至第五方面任意一项的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中组分(A)的 α -烯烃中的碳原子数为8-20。

[0038] 根据本发明的第七方面,提供本发明的第一至第六方面任意一项的太阳能电池密封材料用树脂组合物,其中组分(A)的 α -烯烃为1-辛烯。

[0039] 根据本发明的第八方面,提供由根据本发明的第一至第七方面任意一项的太阳能电池密封材料用树脂组合物形成的太阳能电池密封材料。

[0040] 根据本发明的第九方面,提供使用根据本发明的第八方面的太阳能电池密封材料的太阳能电池组件。

[0041] 发明的效果

[0042] 本发明的太阳能电池密封材料用树脂组合物包含满足关于分支数和乙烯基与乙烯叉基的个数的特定要求的乙烯/ α -烯烃共聚物作为主组分,并且在其中已引入有机过氧化物。因此,当将该树脂组合物形成为片料时,乙烯/ α -烯烃共聚物可在比较短的时间内交联。该片料可用作太阳能电池密封材料以易于制作组件,并可达到制造成本的减少。所得的太阳能电池组件在交联特性、耐热性、透明性、耐冲击性等方面优良,且可期待长时间维持稳定的转换效率。

附图说明

[0043] [图1] 图1为示出实施例和比较例中分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的个数(V)之间的关系图。

具体实施方式

[0044] 本发明涉及新型太阳能电池密封材料用树脂组合物,其包括特定的乙烯/ α -烯烃共聚物作为树脂组分和有机过氧化物,并涉及由该树脂组合物形成的或使用其而获得的各太阳能电池密封材料和太阳能电池组件。

[0045] 以下将给出对用于本发明的各组分、所得太阳能电池密封材料用树脂组合、由其形成的太阳能电池密封材料、使用其而获得的太阳能电池组件的详细解释。

[0046] 1. 太阳能电池密封材料用树脂组合

[0047] 本发明的太阳能电池密封材料用树脂组合(下文中还简称为树脂组合)的特征在于,包括其为乙烯/ α -烯烃共聚物的组分(A)和其为有机过氧化物的组分(B)。

[0048] (1) 组分(A)

[0049] 用于本发明的组分(A)为具有以下特性(a1)至(a3)的乙烯/ α -烯烃共聚物。

[0050] (a1) 乙烯/ α -烯烃共聚物中源于共聚单体的分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的总数(V)满足以下表达式(1)的关系:

[0051] 表达式(1): $N \times V \geq 10$

[0052] (其中N和V为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数;个/总计1,000个C原子)

[0053] (a2) 具有0.1-100g/10min的MFR(190℃, 21.18N载荷)和

[0054] (a3) 具有0.860-0.920g/cm³的密度。

[0055] 由于满足这些特性,所以本发明的树脂组合具有令人满意的交联特性、耐热性和透明性。

[0056] (i) 组分(A)的特性

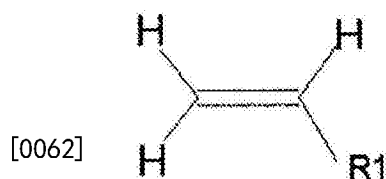
[0057] (a1) 源于共聚单体的分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的个数(V)之间的关系

[0058] 重要的是,用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物中,源于共聚单体的分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的总数(V)满足以下表达式(1)。

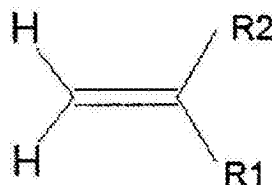
[0059] 表达式(1): $N \times V \geq 10$

[0060] 表达式中,分支数(N)和乙烯基与乙烯叉基的个数(V)为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数(个/总计1,000个C原子)。

[0061] 乙烯基与乙烯叉基的结果如下所示。下式中,R1表示聚合物主链,和R2表示甲基或聚合物主链。



乙烯基



乙烯叉基

[0063] 迄今为止,据报道通过使用具有大量双键的乙烯/ α -烯烃共聚物作为太阳能电池密封材料用树脂组合而获得改进的交联特性(参见专利文献4)。还报道具有大量双键的乙烯/ α -烯烃共聚物具有令人满意的交联特性(参见专利文献5)。

[0064] 可包含在乙烯/ α -烯烃共聚物中的双键包括各种双键(乙烯基、乙烯叉基、顺式-亚乙烯基、反式-亚乙烯基和三元取代的亚乙烯基)。然而,这些文献未提及这些双键的不同种类对任何有利于赋予交联特性的程度的差异的影响。此外,尽管可独立控制乙烯/ α -烯烃共聚物中的分支数和双键数,但是关于赋予交联特性是否必须应当满足其中之一或其两者,这些文献并未提及。

[0065] 因此本发明人深入研究,并从而发现1) 乙烯/ α -烯烃共聚物中包含的双键、乙烯基与乙烯叉基对赋予交联特性是重要的,和2) 如图1所示,在聚合物的乙烯基与乙烯叉基的总数和分支数满足表达式(1)的情况下可达到交联效率的改进。因而完成本发明。

[0066] 专利文献5公开了具有源于共聚单体的分支数(N)的特定数并具有令人满意的交联特性的太阳能电池密封材料用树脂组合物。然而,本发明人发现该组合物具有其中当成型为片料时组合物示出差耐粘连性(non-blocking properties)的问题。

[0067] 因此本发明人进一步研究,因而发现只要乙烯/ α -烯烃共聚物满足密度为0.860–0.920g/cm³,当共聚物满足表达式(1)并且其分支数(N)在由以下表达式(2)所示的范围内时,可获得具有优良的交联特性并示出片料成型时的改进的耐粘连性的树脂组合物。

[0068] 表达式(2): $0 < N < 54.0$

[0069] (表达式中,N为由NMR测定的主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的数。)

[0070] 顺带地,聚合物中源于共聚单体的分支数(N)可根据例如,E.W.Hansen,R.Blom, and O.M.Bade, Polymer, Vol.36, p.4295 (1997), 由¹³C-NMR光谱计算。

[0071] 聚合物中源于共聚单体的分支数(N)可通过改变聚合条件如制造时 α -烯烃的添加量、聚合温度等来调整。

[0072] 乙烯/ α -烯烃共聚物中的乙烯基与乙烯叉基的个数(V)优选0.10(个/总计1,000个C原子)以上,更优选0.12以上,甚至更优选0.17以上,尤其优选0.2以上,只要满足表达式(1)即可。对数(V)的上限没有特别限制。然而,从树脂的热稳定性的观点,数(V)优选5.0以下,更优选3.0以下,尤其优选1.5以下。

[0073] 不特别限制乙烯基量和乙烯叉基的量。然而,乙烯基量和乙烯叉基的量各自优选例如,0.05以上。

[0074] 此处,乙烯基个数和乙烯叉基个数可由¹H-NMR光谱法来测定。聚合物中乙烯基个数和乙烯叉基个数通过¹H-NMR光谱法的检测,按主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的个数来测定。具体地,每1,000个碳原子的乙烯基的个数通过饱和烷基链指定的并出现在0.4–2.8ppm的化学位移范围的峰面积、和乙烯基指定的并出现在4.9ppm附近的峰面积计算。乙烯叉基的个数使用出现在4.7ppm附近的特性峰来计算。

[0075] 乙烯基的个数和乙烯叉基的个数可通过改变制造条件例如聚合温度或通过使用二烯化合物作为共聚单体来调整。

[0076] (a2) MFR

[0077] 用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物具有0.1–100g/10min、优选5–50g/10min、更优选20–40g/10min的MFR。在乙烯/ α -烯烃共聚物的MFR小于0.1g/10min的情况下,该共聚物具有太高的分子量,致使混炼期间挤出变得困难。同时,在其MFR超过100g/10min的情况下,该共聚物具有太低的熔融粘度并示出差的可操作性。乙烯/ α -烯烃共聚物的MFR根据JIS-K6922-2:1997附录(190℃,21.18N载荷)来测量。

[0078] (a3) 密度

[0079] 用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物具有0.860–0.920g/cm³、优选0.865–0.915g/cm³、更优选0.870–0.900g/cm³的密度。在乙烯/ α -烯烃共聚物的密度小于0.860g/cm³的情况下,通过加工获得的片料不期望地遭受粘连(blocking)。同时,在其密度超过0.920g/cm³的情况下,通过加工获得的片料刚性太高以致其可操作性差。

[0080] 对于聚合物的密度的调整,例如,使用其中适当调整 α -烯烃含量、聚合温度、催化剂量等的方法。顺带地,根据JIS-K6922-2:1997附录(在低密度聚乙烯的情况下)测量乙烯/ α -烯烃共聚物的密度(23℃)。

[0081] (ii) 组分(A)的单体构成

[0082] 用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物为乙烯与一种以上的 α -烯烃的无规共聚物,其中源于乙烯的构成单元为主组分。

[0083] 可用作共聚单体的 α -烯烃为具有3-50个碳原子的 α -烯烃,优选具有8-20个碳原子的 α -烯烃。其具体实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯、乙烯基苯、5-乙烯基-2-降冰片烯、1-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-己烯和4,4-二甲基-1-戊烯。其中优选的为1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯和乙烯基苯。尤其优选1-辛烯。

[0084] 太阳能电池组件中,归因于太阳能电池元件的薄膜化趋势,太阳能电池密封材料也需要薄膜化。以当从上部保护材料侧或下部保护材料侧施加冲击时防止发生配线断裂的观点,薄膜化的太阳能电池密封材料需要具有高刚性。

[0085] 从改进耐冲击性的观点,优选用作共聚单体的 α -烯烃应当为具有8-20个碳原子的 α -烯烃。其中,优选使用1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十一碳烯、1-十二碳烯或乙烯基苯等。在使用这些 α -烯烃的情况下,所得共聚物具有增加的拉伸弹性模量并示出优良的耐冲击性。

[0086] 通常,然而,具有大量碳原子的 α -烯烃具有其共聚性差的问题。因此本发明人进行研究,因而发现在当特别地使用1-辛烯作为共聚单体来制造满足表达式(1)和表达式(2)的乙烯/ α -烯烃共聚物的情况下,获得不仅具有改进的交联特性和耐粘连性而且具有升高的刚性的密封材料。

[0087] 而且在本发明的实施例中,在1-辛烯用作共聚单体的情况下,所得共聚物具有优良的交联特性,并且与使用其它共聚单体即1-丙烯、1-丁烯和1-己烯的情况相比,在拉伸弹性模量和耐粘连性方面是优良的。

[0088] 可使用一种 α -烯烃,或可组合使用两种以上的 α -烯烃。

[0089] 可将二烯化合物如1,5-己二烯、1,6-庚二烯、1,7-辛二烯、1,8-壬二烯和1,9-癸二烯作为共聚单体以小量添加至 α -烯烃。这些二烯化合物的添加导致长支链的形成,且这些长支链不仅减少乙烯/ α -烯烃共聚物的结晶性以改进透明性、柔软性、粘着性等,而且用作分子间交联剂,从而提高机械强度。另外,由于这类长支链的末端基团为不饱和基团,所以易于引起共聚物经历与有机过氧化物的交联反应,或经历与包含酸酐基团的化合物或包含环氧基团的化合物的共聚反应或接枝反应。作为以小量添加至 α -烯烃的二烯化合物,可使用环状二烯如5-乙烯基-2-降冰片烯或5-乙叉基-2-降冰片烯。

[0090] 用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物具有优选5-40重量%、更优选10-35重量%、尤其优选15-35重量%的 α -烯烃含量。只要其 α -烯烃含量在该范围内,膜等的柔软性及交联后的耐热性变得优良。

[0091] (iii) 组分(A)的聚合催化剂和聚合方法

[0092] 用于本发明的乙烯/ α -烯烃共聚物可使用催化剂如齐格勒催化剂、钒催化剂或茂金属催化剂等,优选使用钒催化剂或茂金属催化剂,更优选使用茂金属催化剂来制造。制造法的实例包括高压离子聚合法、气相法、溶液法和浆料法(slurry method)。尤其优选利用

高压法如高压离子聚合法。

[0093] 不特别限制茂金属催化剂,且其实例包括由将茂金属化合物如其中将例如具有环戊二烯基骨架的基团配位的锆化合物和助催化剂(promoter)用作催化剂组分构成的催化剂。尤其优选使用茂金属化合物如其中将例如具有环戊二烯基骨架的基团配位的锆化合物。其市售产品的实例包括由Japan Polyethylene Corp.制造的Harmorex系列和Kernel系列;由Prime Polymer Co.,Ltd.制造的Evolue系列;由Sumitomo Chemical Co.,Ltd.制造的Excellen GMH系列和Excellen FX系列;由Dow Chemical Co.制造的Engage系列;和由Exxon Mobil Corp.制造的Exact系列。钒催化剂的实例包括由可溶性钒化合物和有机铝卤化物作为催化剂组分构成的催化剂。

[0094] (2) 组分(B)

[0095] 主要为了将组分(A)交联,使用有机过氧化物作为本发明的组分(B)。

[0096] 作为有机过氧化物,可使用具有70-180℃、特别地90-160℃的分解温度(半衰期为1小时的温度)的有机过氧化物。此类有机过氧化物的实例包括叔丁基过氧异丙基碳酸酯、叔丁基过氧基-2-乙基己基碳酸酯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧化二枯基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷、过氧化二叔丁基、2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己炔-3,1,1-二(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、1,1-二(叔丁基过氧基)环己烷、甲乙酮过氧化物、2,5-二甲基己基-2,5-二过氧化苯甲酸酯、叔丁基过氧化氢(t-butyl hydroperoxide)、对-薄荷烷过氧化氢(p-menthane hydroperoxide)、过氧化苯甲酰、过氧化对-氯苯甲酰、过氧异丁酸叔丁酯、羟基庚基过氧化物(hydroxyheptyl peroxide)、和过氧化环己酮(cyclohexanone peroxide)。

[0097] 相对于100重量份的组分(A),组分(B)的比例优选0.2-5重量份,更优选0.5-3重量份,甚至更优选1-2重量份。在组分(B)的比例少于该范围的情况下,共聚物未交联或需要更多时间交联。同时,在其比例大于该范围的情况下,组分(B)趋于不充分分散且趋于导致交联度不均。

[0098] (3) 组分(C)

[0099] 本发明中优选应当将受阻胺系光稳定剂作为组分(C)引入树脂组合物。受阻胺系光稳定剂用于捕获(scavenge)对聚合物有害的自由基种(radical species)并防止新自由基生成。受阻胺系光稳定剂的实例包括从低分子量到高分子量范围的多种化合物,并且无特别限制可使用常规已知的那些。

[0100] 低分子量受阻胺系光稳定剂的实例包括:由70重量%的在双(2,2,6,6-四甲基-1-(辛氧基)-4-哌啶基)癸二酸酯、1,1-二甲基乙基过氧化氢和辛烷之间的反应的产物(分子量,737)以及30重量%聚丙烯组成的低分子量受阻胺系光稳定剂;双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)[[3,5-双(1,1-二甲基乙基)-4-羟苯基]甲基]丁基丙二酸酯(分子量,685);双(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)癸二酸酯和甲基-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基癸二酸酯的混合物(分子量,509);双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯(分子量,481);四(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯(分子量,791);四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯(分子量,847);2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯和十三烷基(tridecyl)-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯的混合物(分子量,900);和1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯和十三烷基-1,2,3,4-丁烷四羧酸酯的混

合物(分子量,900)。

[0101] 高分子量受阻胺系光稳定剂的实例包括:聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六亚甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}] (分子量,2,000-3,100);丁二酸二甲酯和4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物(分子量,3,100-4,000);N,N',N'',N'''-四(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺(分子量,2,286)与上述丁二酸二甲酯和4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物的混合物;二丁胺、1,3,5-三嗪和N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物(分子量,2,600-3,400);和环状氨基乙烯基化合物与乙烯的共聚物,所述环状氨基乙烯基化合物如4-丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-1-乙基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-1-丙基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丙烯酰氧基-1-丁基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲基丙烯酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲基丙烯酰氧基-1,2,2,6,6-五甲基哌啶、4-甲基丙烯酰氧基-1-乙基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-甲基丙烯酰氧基-1-丁基-2,2,6,6-四甲基哌啶、4-丁烯酰氧基(crotonoyloxy)-2,2,6,6-四甲基哌啶、和4-丁烯酰氧基-1-丙基-2,2,6,6-四甲基哌啶。可单独使用以上列举的一种受阻胺系光稳定剂,或可使用其两种以上的组合。

[0102] 作为受阻胺系光稳定剂,优选使用以上示出的那些中的下列:聚[{6-(1,1,3,3-四甲基丁基)氨基-1,3,5-三嗪-2,4-二基} {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基} 六亚甲基 {(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)亚氨基}] (分子量,2,000-3,100);丁二酸二甲酯和4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物(分子量,3,100-4,000);N,N',N'',N'''-四(4,6-双-(丁基-(N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)氨基)-三嗪-2-基)-4,7-二氮杂癸烷-1,10-二胺(分子量,2,286)与上述丁二酸二甲酯和4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物的混合物;二丁胺、1,3,5-三嗪和N,N'-双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基-1,6-六亚甲基二胺与N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁胺的缩聚物(分子量,2,600-3,400);和环状氨基乙烯基化合物与乙烯的共聚物。这是因为这些光稳定剂可以防止产品使用时的经时渗出。同时,从易于制造组合物的观点,优选使用熔点为60℃以上的受阻胺系光稳定剂。

[0103] 本发明中,期望受阻胺系光稳定剂的含量相对于100重量份的乙烯/ α -烯烃共聚物应当为0.01-2.5重量份,优选0.01-1.0重量份,更优选0.01-0.5重量份,甚至更优选0.01-0.2重量份,最优选0.03-0.1重量份。

[0104] 通过将其含量调整为0.01重量份以上,充分获得稳定效果。通过将其含量调整至2.5重量份以下,树脂可抑制由受阻胺系光稳定剂的过量添加导致的变色。

[0105] 本发明中,将有机过氧化物(B)对受阻胺系光稳定剂(C)的重量比,B/C,调整为从1/0.01至1/10,优选从1/0.02至1/6.5。因此,树脂可显著抑制黄变。

[0106] (4) 交联助剂

[0107] 可将交联助剂引入至本发明的树脂组合物。交联助剂有效于促进交联反应并升高乙烯/ α -烯烃共聚物的交联度。其具体实例包括多不饱和化合物如多烯丙基化合物和多(甲基)丙烯酰氧基化合物。

[0108] 其更具体的实例包括多烯丙基化合物如异氰脲酸三烯丙酯、氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、富马酸二烯丙酯和马来酸二烯丙酯,多(甲基)丙烯酰氧基化合物如乙

二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯或三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯和二乙烯基苯。此类交联助剂可以以相对于100重量份的组分(A)为约0-5重量份的比例被引入。

[0109] (5) 紫外线吸收剂

[0110] 可将紫外线吸收剂引入至本发明的树脂组合物。紫外线吸收剂的实例包括各种类型的紫外线吸收剂,其包括二苯甲酮系、苯并三唑系、三嗪系和水杨酸酯系紫外线吸收剂。

[0111] 二苯甲酮系紫外线吸收剂的实例包括2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-2'-羧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正十二烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正十八烷氧基二苯甲酮、2-羟基-4-苄氧基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基-5-硫代二苯甲酮(sulfobenzophenone)、2-羟基-5-氯二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4,4'-二甲氧基二苯甲酮和2,2',4,4'-四羟基二苯甲酮。

[0112] 苯并三唑系紫外线吸收剂是羟苯基取代的苯并三唑化合物,且其实例包括2-(2-羟基-5-甲基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二甲基苯基)苯并三唑、2-(2-甲基-4-羟苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3-甲基-5-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2-羟基-3,5-二叔戊基苯基)苯并三唑和2-(2-羟基-3,5-二叔丁基苯基)苯并三唑。三嗪类紫外线吸收剂的实例包括2-[4,6-双(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三嗪-2-基]-5-(辛氧基)苯酚和2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己氧基)苯酚。水杨酸酯系吸收剂的实例包括水杨酸苯酯和水杨酸对-辛基苯酯等。

[0113] 期望的是应当以相对于100重量份的乙烯/ α -烯烃共聚物为0-2.0重量份、优选0.05-2.0重量份、更优选0.1-1.0重量份、甚至更优选0.1-0.5重量份、最优选0.2-0.4重量份的量引入这些紫外线吸收剂。

[0114] (6) 硅烷偶联剂

[0115] 本发明的树脂组合物中,主要出于改进对太阳能电池的上部保护材料和对太阳能电池元件的粘合强度的目的,可使用硅烷偶联剂。

[0116] 本发明中硅烷偶联剂的实例包括 γ -氯丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三氯硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 β -(3,4-环氧基环己基)乙基三甲氧基硅烷、 γ -环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、 γ -巯基丙基三甲氧基硅烷、 γ -氨基丙基三甲氧基硅烷、N- β -(氨乙基)- γ -氨基丙基三甲氧基硅烷和3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。优选乙烯基三甲氧基硅烷、 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0117] 这些硅烷偶联剂可使用相对于100重量份的乙烯/ α -烯烃共聚物为0-5重量份的量,并使用优选0.01-4重量份、更优选0.01-2重量份、甚至更优选0.05-1重量份的量。

[0118] (7) 其它添加成分

[0119] 可任意地将其它添加成分引入至本发明的树脂组合物,只要该引入不会明显损害本发明的目的即可。此类任意成分的实例包括用于通常的聚烯烃系树脂材料中的那些,如抗氧化剂、结晶成核剂、透明化剂、润滑剂、着色剂、分散剂、填料、荧光增白剂、紫外线吸收剂和光稳定剂。

[0120] 此外,为了赋予柔软性等,可将由使用齐格勒类或茂金属类催化剂的聚合而获得的结晶性乙烯/ α -烯烃共聚物和/或橡胶系化合物,例如乙烯/ α -烯烃弹性体如EBR或EPR、或

苯乙烯系弹性体如SEBS或氢化苯乙烯嵌段共聚物,以3-75重量份的量引入至本发明的树脂组合物,只要该引入不损害本发明的目的即可。此外,为了赋予熔融张力等,也可以以3-75重量份的量引入高压法低密度聚乙烯。

[0121] 2. 太阳能电池密封材料和太阳能电池组件

[0122] 本发明的太阳能电池密封材料(下文中还称为密封材料)为通过将树脂组合物形成丸粒或片料而获得的那些。

[0123] 通过使用该太阳能电池密封材料将太阳能电池元件与上部保护材料和下部保护材料固定在一起,可制作太阳能电池组件。此类太阳能电池组件的实例包括各种类型的太阳能电池组件。具体地,实例包括:具有其中将太阳能电池元件用密封材料从其两侧夹持的构型的太阳能电池组件,如上部透明保护材料/密封材料/太阳能电池元件/密封材料/下部保护材料;具有其中密封材料和上部透明保护材料形成在形成于下部基板保护材料的内周面上的太阳能电池元件上的构型的太阳能电池组件;和具有其中密封材料和下部保护材料形成在形成于上部透明保护材料的内周面上的太阳能电池元件上的构型的太阳能电池组件,例如,通过溅射等将无定形太阳能电池元件形成在氟树脂系透明保护材料上而获得的结构上的太阳能电池组件。

[0124] 不特别限制太阳能电池元件,且可以使用各种太阳能电池元件,包括硅系如单晶硅、多晶硅和无定形硅,和第III-V族或第II-VI族化合物半导体系如镓-砷、铜-铟-硒和镉-碲。本发明中,优选使用玻璃作为基板的太阳能电池元件。

[0125] 作为太阳能电池组件的构成组分的上部保护材料的实例包括玻璃、丙烯酸树脂、聚碳酸酯、聚酯和氟树脂。

[0126] 下部保护材料为单个材料如金属或各种热塑性树脂膜,或此类材料的多层片。其实例包括单层或多层保护材料如包括如锡、铝和不锈钢等金属和玻璃的无机材料、聚酯、通过气相沉积覆盖有无机物质的聚酯、氟树脂和聚烯烃。为了升高对密封材料的粘着性,可底漆处理此类上部和/或下部保护材料。本发明中,玻璃优选为上部保护材料。

[0127] 尽管本发明的太阳能电池密封材料可用作丸粒,但是密封材料通常以具有约0.1-1mm厚度的片料的形式使用。在其厚度小于0.1mm的情况下,该片料可具有低强度并且可导致不充分的粘合。在其厚度大于1mm的情况下,该密封材料可具有透明性降低而导致问题。其厚度优选0.1-0.8mm。

[0128] 片状太阳能电池密封材料可以通过其中使用T-模挤出机或压延机等已知的片料成型法来制造。例如,将交联剂添加至乙烯/ α -烯烃共聚物,并将该混合物根据需要进行受阻胺系光稳定剂和添加剂如交联助剂、硅烷偶联剂、紫外线吸收剂、抗氧化剂和光稳定剂预先干燥共混。将该组合物通过其料斗进给至T-模挤出机,并在80-150℃挤出温度下挤出成型为片料。由此可获得片状密封材料。干燥共混中,可以以母料的形式使用一些或全部添加剂。此外,在T-模具挤出或压延中,可使用通过单螺杆挤出机、双螺杆挤出机、班伯里混合机或混炼机等将非结晶性 α -烯烃系共聚物与一些或全部添加剂预先熔融混合而获得的树脂组合物。

[0129] 出于促进其贮存和输送的目的,将成型获得的片料卷绕在纸管上。然而,存在卷绕片(wound sheet)自身粘合(粘连)的情况。一旦发生粘连,当片料未卷绕并用于接下来的步骤时,该片料无法稳定地卷绕,导致制造效率的降低。

[0130] 当制造太阳能电池组件时,可使用其中预先形成本发明的密封材料的片料并在密封材料的树脂组合物熔融的温度例如150-200℃下进行加压-粘接 (press-bonding) 的方法。因此,可制作具有如上所述的任何构型的组件。同时,在当采用其中通过挤出涂布施涂本发明的密封材料从而将密封材料层压至太阳能电池元件或上部保护材料或下部保护材料的方法的情况下,可一步制造出太阳能电池组件而不需要片料成型的问题。

[0131] 同时,当制造太阳能电池组件时,可使用其中在使有机过氧化物不大幅分解且本发明的密封材料熔融的温度下将密封材料暂时粘接至太阳能电池元件或保护材料,然后将该暂时粘接的密封材料加热以进行充分粘接并交联乙烯/ α -烯烃共聚物的方法。在这种情况下,从获得具有令人满意的耐热性并包括具有85℃以上的熔点(DSC法)和 10^3 Pa以上的150℃储能模量的密封材料层的太阳能电池组件的观点,期望将共聚物交联以使密封材料层具有约50-98%、优选约70-95%的凝胶含量(通过将1g样品浸入100ml二甲苯,在110℃下加热该二甲苯24小时,随后用20目的金属筛过滤二甲苯,并测量未溶解组分的质量分率来测定)。

[0132] 作为太阳能电池元件的密封方法,存在其中:用本发明的密封材料覆盖太阳能电池元件;随后在不使有机过氧化物分解的温度下将密封材料加热几分钟至约10分钟,从而暂时粘接密封材料;然后在有机过氧化物分解的约150-200℃高温下在炉内加热处理该结构5-30分钟,从而粘接密封材料的方法。

[0133] 由于组分(A)中的分支数(N)和其中乙烯基与乙烯叉基的总数(V)满足如上所述的特定关系,所以本发明的密封材料具有改进的交联特性并且可获得具有优良的耐热性的太阳能电池组件。

[0134] 实施例

[0135] 以下参考实施例将描述本发明,但本发明不应当解释为受限于下列实施例。用于实施例和比较例的评价方法和树脂如下。

[0136] 1. 树脂性质的评价方法

[0137] (1) 熔体流动速率(MFR):如上所述,乙烯/ α -烯烃共聚物的MFR根据JIS-K6922-2:1997附录(190℃,21.18N载荷)测量。

[0138] (2) 密度:如上所述,乙烯/ α -烯烃共聚物的密度根据JIS-K6922-2:1997附录(23℃,在低密度聚乙烯的情况下)测量。

[0139] (3) 分支数和双键数:在以下条件下,分别通过 ^{13}C -NMR光谱和 ^1H -NMR光谱的检测来测定聚合物中的分支数(N)和其中乙烯基与乙烯叉基的个数(V)。按主链和侧链中包含的总计每1,000个碳原子的个数来测定共聚单体量。

[0140] 设备:AVANCE III cryo-400MHz;Bruker Biospin K.K.

[0141] 溶剂:邻-二氯苯/氘化溴苯=8/2混合溶液

[0142] <样品量>

[0143] 460mg/2.3mL

[0144] < ^{13}C -NMR>

[0145] • ^1H 去耦合,及NOE

[0146] • 累积数量:256扫描

[0147] • 倾斜角(Flip angle):90°

[0148] • 脉冲间隔, 20秒

[0149] • AQ(收集时间) = 5.45秒

[0150] • D1(延迟时间) = 14.55秒

[0151] <¹H-NMR>

[0152] • 累积数量: 1,400扫描

[0153] • 倾斜角: 1.03°

[0154] • AQ(收集时间) = 1.8秒

[0155] • D1(延迟时间) = 0.01秒

[0156] 2. 挤出成型物(片料)的评价方法

[0157] (1) 雾度(Haze)

[0158] 在150℃和0kg/cm²的条件下将所得丸粒预先加热3分钟,随后在150℃和100kg/cm²的条件下加压27分钟(在150℃加压成型30分钟),然后用设定为30℃的冷压机在100kg/cm²的压力条件下冷却10分钟,从而制造具有0.7mm厚度的交联片料。根据JIS-K7136-2000检测具有0.7mm厚度的加压成型片。将加压成型片放入填充有液体石蜡(由Kanto Chemical Co. Inc. 制造)的电池内。雾度值越小,片料越好。

[0159] (2) 透光率(luminous transmittance)

[0160] 在150℃和0kg/cm²的条件下将所得丸粒预先加热3分钟,随后在150℃和100kg/cm²的条件下加压27分钟(在150℃加压成型30分钟),然后用设定为30℃的冷压机在100kg/cm²的压力条件下冷却10分钟,从而制造具有0.7mm厚度的交联片料。根据JIS-K7361-1-1997检测具有0.7mm厚度的加压成型片。将加压成型片放入填充有液体石蜡(由Kanto Chemical Co. Inc. 制造)的电池内。

[0161] 其透光率为80%以上,优选85%以上,更优选90%以上。

[0162] (3) 拉伸弹性模量

[0163] 在150℃和0kg/cm²的条件下将所得丸粒预先加热3分钟,随后在150℃和100kg/cm²的条件下加压27分钟(在150℃加压成型30分钟),然后用设定为30℃的冷压机在100kg/cm²的压力条件下冷却10分钟,从而制造具有0.7mm厚度的交联片料。根据ISO 1184-1983检测具有0.7mm厚度的加压成型片。在1mm/分钟的牵引速度、10mm试验片宽度和100mm夹具(chuck)间距离的条件下,测定1%伸长率的拉伸弹性模量。其值越大,刚性和耐冲击性越好。

[0164] (4) 耐热性

[0165] 在150℃和0kg/cm²的条件下将所得丸粒预先加热3分钟,随后在150℃和100kg/cm²的条件下加压27分钟(在150℃加压成型30分钟),然后用设定为30℃的冷压机在100kg/cm²的压力条件下冷却10分钟,从而制造具有0.7mm厚度的交联片料。按凝胶含量评价具有0.7mm厚度的片料的耐热性。凝胶含量越高,交联进行越多;具有高凝胶含量的片料可评定为耐热性高。具有70wt%以上的凝胶含量的片料评定为耐热性“良好”。通过从片料上切出约1-g部分,精确称量该样品,将样品浸入100cc二甲苯,在110℃下处理混合物24小时,过滤混合物,其后干燥残渣,精确称量干燥的残渣,并将其重量除以未处理样品的重量来计算凝胶含量而测定凝胶含量。

[0166] (5) 片料的耐粘连性

[0167] 在100℃和0kg/cm²的条件下将所得丸粒预先加热3分钟,随后在100℃和100kg/cm²的条件下加压2分钟,然后用设定为30℃的冷压机在100kg/cm²的压力条件下冷却3分钟,从而制造具有0.7mm厚度的未交联的片料。评价该具有0.7mm厚度的加压成型片。将片料叠加在自身上并检测片层之间的粘合。片层之间示出无粘合的片料评定为耐粘连性“良好”,片层之间示出轻微粘合的那些评定为耐粘连性“一般”,且片层之间示出显著粘合的那些评定为耐粘连性“差”。

[0168] 3. 使用原料

[0169] (1) 组分(A): 乙烯/ α -烯烃共聚物

[0170] (PE-1): Exact 8230, 由DEX Plastomers制造

[0171] (PE-2): Exact 8210, 由DEX Plastomers制造

[0172] (PE-3): 在下述<PE-3、PE-5、和PE-13至PE-17的制造方法>中描述的制造方法

[0173] (PE-4): Tafmer P-0180, 由Mitsui Chemicals, Inc. 制造

[0174] (PE-5): 在下述<PE-3、PE-5、和PE-13至PE-17的制造方法>中描述的制造方法

[0175] (PE-6): Tafmer P-0275, 由Mitsui Chemicals, Inc. 制造

[0176] (PE-7): Exact 5008, 由Exxon Mobil Corp. 制造

[0177] (PE-8): Tafmer P-0280, 由Mitsui Chemicals, Inc. 制造

[0178] (PE-9): Exact 4041, 由Exxon Mobil Corp. 制造

[0179] (PE-10): Engage 8401, 由The Dow Chemical制造

[0180] (PE-11): Tafmer A-4050S, 由Mitsui Chemicals, Inc. 制造

[0181] (PE-12): Tafmer A-4070S, 由Mitsui Chemicals, Inc. 制造

[0182] (PE-13) 至 (PE-17): 在下述<PE-3、PE-5、和PE-13至PE-17的制造方法>中描述的制造方法

[0183] 顺带地, PE-1至PE-8和PE-13至PE-15用于实施例, 和PE-9至PE-12、PE-16和PE-17用于比较例。

[0184] 其性质如表1所示。

[0185] <PE-3、PE-5、和PE-13至PE-17的制造方法>

[0186] (i) 催化剂的制备

[0187] 将等摩尔量的“N,N-二甲基苯胺基四(五氟苯基)硼酸酯”添加至0.05mol 的由JP-A-10-218921中描述的方法制备的复合物“rac-二甲基亚甲硅烷基联茚基铪二甲基”(“rac-dimethylsilylenebisindenylhafnium dimethyl”)。用甲苯将该混合物稀释至50L, 从而制备催化剂溶液。

[0188] (ii) PE-3的聚合方法

[0189] 使用具有5.0L容积的搅拌式高压釜型连续反应器。在保持反应器的内压力为80MPa的同时, 将乙烯、丙烯和1-己烯作为原料气体以40kg/时的速度连续供给以使乙烯、丙烯和1-己烯的比例分别为34.4重量%、26.3重量%和39.2重量%。此外, 连续供给在“(i) 催化剂的制备”部分中的上述催化剂溶液, 并调整其进给速度以将聚合温度保持在213℃。每小时聚合物制造量为约3.9kg。反应完成之后, 获得具有12.1重量%的丙烯含量、11.3重量%的1-己烯含量、30g/10min的MFR、和0.880g/cm³密度的乙烯/丙烯/1-己烯共聚物(PE-3)。

[0190] (iii) PE-5的聚合方法

[0191] 使用具有5.0L容积的搅拌式高压釜型连续反应器。在保持反应器的内压力为80MPa的同时,将乙烯、丙烯和1-己烯作为原料气体以40kg/时的速度连续供给以使乙烯、丙烯和1-己烯的比例分别为37.8重量%、25.6重量%和36.6重量%。此外,连续供给在“(i) 催化剂的制备”部分中的上述催化剂溶液,并调整其进给速度以将聚合温度保持在165℃。每小时聚合物制造量为约4.0kg。反应完成之后,获得具有11.9重量%的丙烯含量、10.7重量%的1-己烯含量、2.2g/10min的MFR、和0.880g/cm³密度的乙烯/丙烯/1-己烯共聚物(PE-5)。

[0192] (iv) PE-13至PE-17的聚合方法

[0193] 根据上述PE-3和PE-5的聚合方法,通过调整乙烯和1-辛烯的进给速度及聚合温度,获得乙烯/1-辛烯共聚物(PE-13至PE-17)。

[0194] (2) 有机过氧化物:2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(Luperox 101,由ARKEMA Yoshitomi,Ltd.制造)

[0195] (3) 受阻胺系光稳定剂:丁二酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物(TINUVIN 622LD,由BASF A.G.制造)

[0196] (4) 紫外线吸收剂:2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮(CYTEC UV531,由Sun Chemical Company制造)

[0197] [表1]

[0198]

	共聚单体	MFR	密度	分支数(N)	乙烯基	乙烯叉基	乙烯基+ 乙烯叉基(V)	N×V
		g/10min	g/cm ³	个/总计 1,000个C 原子	个/总计 1,000个 C原子	个/总计 1,000个 C原子	个/总计 1,000个C 原子	
PE1	C8	30	0.882	36.1	0.16	0.23	0.39	14.1
PE2	C8	10	0.882	35.3	0.15	0.23	0.38	13.4
PE3	C3/C6	30	0.880	59.2	0.21	0.22	0.43	25.5
PE4	C3	4	0.870	88.4	0.03	0.12	0.15	13.3
PE5	C3/C6	2.2	0.880	57.4	0.11	0.11	0.22	12.6
PE6	C3	3	0.860	103.9	0.02	0.10	0.12	12.5
PE7	C4	10	0.865	76.3	0.05	0.11	0.16	12.2
PE8	C3	3	0.870	92.1	0.03	0.09	0.12	11.1
PE13	C8	33	0.881	41.1	0.14	0.21	0.35	14.4
PE14	C8	25	0.891	34.5	0.33	0.39	0.72	24.8
PE15	C8	36	0.878	42.5	0.25	0.41	0.66	28.0
PE9	C4	3	0.878	58.3	0.05	0.09	0.14	8.2
PE10	C8	30	0.885	37.9	0.06	0.15	0.21	8.0
PE11	C4	3.6	0.860	77.3	0.02	0.02	0.04	3.1
PE12	C4	3.6	0.870	69.3	0.02	0.02	0.04	2.8
PE16	C8	28	0.900	28.6	0.07	0.08	0.15	4.3
PE17	C8	24	0.903	27.2	0.08	0.10	0.18	4.9

[0199] <共聚单体>C3:丙烯,C4:1-丁烯,C6:1-己烯,C8:1-辛烯

[0200] (实施例1)

[0201] 将1.5重量份的2,5-二甲基-2,5-二(叔丁基过氧基)己烷(Luperox 101,由ARKEMA

Yoshitomi, Ltd. 制造) 作为有机过氧化物、0.05重量份的丁二酸二甲酯与4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶乙醇的聚合物 (TINUVIN 622LD, 由BASF A.G. 制造) 作为受阻胺系光稳定剂、和0.3重量份的2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮 (CYTEC UV531, 由Sun Chemical Company 制造) 作为紫外线吸收剂添加至100重量份的乙烯/1-辛烯共聚物 (PE-1)。使用40-mm (直径) 单螺杆挤出机在130℃设定温度和17kg/时的挤出速度的条件下将这些成分充分混合在一起并造粒。

[0202] 将所得丸粒用于评价雾度、透光率、拉伸弹性模量、耐热性和耐粘连性。评价结果如表2所示。

[0203] (实施例2)

[0204] 除了使用PE-2代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0205] (实施例3)

[0206] 除了使用PE-3代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0207] (实施例4)

[0208] 除了使用PE-4代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0209] (实施例5)

[0210] 除了使用PE-5代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0211] (实施例6)

[0212] 除了使用PE-6代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0213] (实施例7)

[0214] 除了使用PE-7代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0215] (实施例8)

[0216] 除了使用PE-8代替PE-1以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0217] (实施例9)

[0218] 除了使用PE-13以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0219] (实施例10)

[0220] 除了使用PE-14以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0221] (实施例11)

[0222] 除了使用PE-15以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0223] (比较例1)

[0224] 除了使用PE-9代替乙烯/1-辛烯共聚物 (PE-1) 以外, 按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0225] (比较例2)

[0226] 除了使用PE-10代替PE-1以外,按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0227] (比较例3)

[0228] 除了使用PE-11代替PE-1以外,按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0229] (比较例4)

[0230] 除了使用PE-12代替PE-1以外,按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0231] (比较例5)

[0232] 除了使用PE-16代替PE-1以外,按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0233] (比较例6)

[0234] 除了使用PE-17代替PE-1以外,按与实施例1相同的方式制造片料。评价结果如表2所示。

[0235] [表2]

	共聚单体	N×V	内部雾度 %	透光率 %	耐热性		拉伸弹性模量 Mps	耐粘连性
					凝胶含量 %	等级		
实施例1	C8	14.1	0.8	91.9	71%	良好	19.0	良好
实施例2	C8	13.4	0.8	91.9	90%	良好	19.9	良好
实施例3	C3/C6	25.5	0.7	92.2	84%	良好	16.2	一般
实施例4	C3	13.3	2.2	91.2	88%	良好	6.7	差
实施例5	C3/C6	12.6	0.8	92.2	92%	良好	17.2	一般
实施例6	C3	12.5	2.3	90.8	91%	良好	5	差
实施例7	C4	12.2	0.5	92.3	71%	良好	6.7	差
实施例8	C3	11.1	2.2	91.2	85%	良好	6.8	差
实施例9	C8	14.4	0.7	92.0	72%	良好	18.2	良好
实施例10	C8	24.8	0.8	92.0	71%	良好	33.8	良好
实施例11	C8	28.0	0.6	92.0	76%	良好	15.3	良好
比较例1	C4	8.2	0.8	91.8	67%	差	16.8	一般
比较例2	C8	8.0	0.6	92.2	47%	差	22.5	良好
比较例3	C4	3.1	10.0	91.1	60%	差	5.2	差
比较例4	C4	2.8	2.2	90.8	58%	差	6.5	差
比较例5	C8	4.3	0.7	92.0	58%	差	55.9	良好
比较例6	C8	4.9	0.8	92.0	51%	差	61.6	良好

[0237] <共聚单体>C3:丙烯,C4:1-丁烯,C6:1-己烯,C8:1-辛烯

[0238] (评价)

[0239] 因此,如表2清晰所示,实施例1至11中,通过150℃下30-分钟交联获得的片料示出比比较例1至6高的凝胶含量值。因此可看出,与比较例的片料相比,实施例的片料具有令人满意的交联特性和高耐热性。

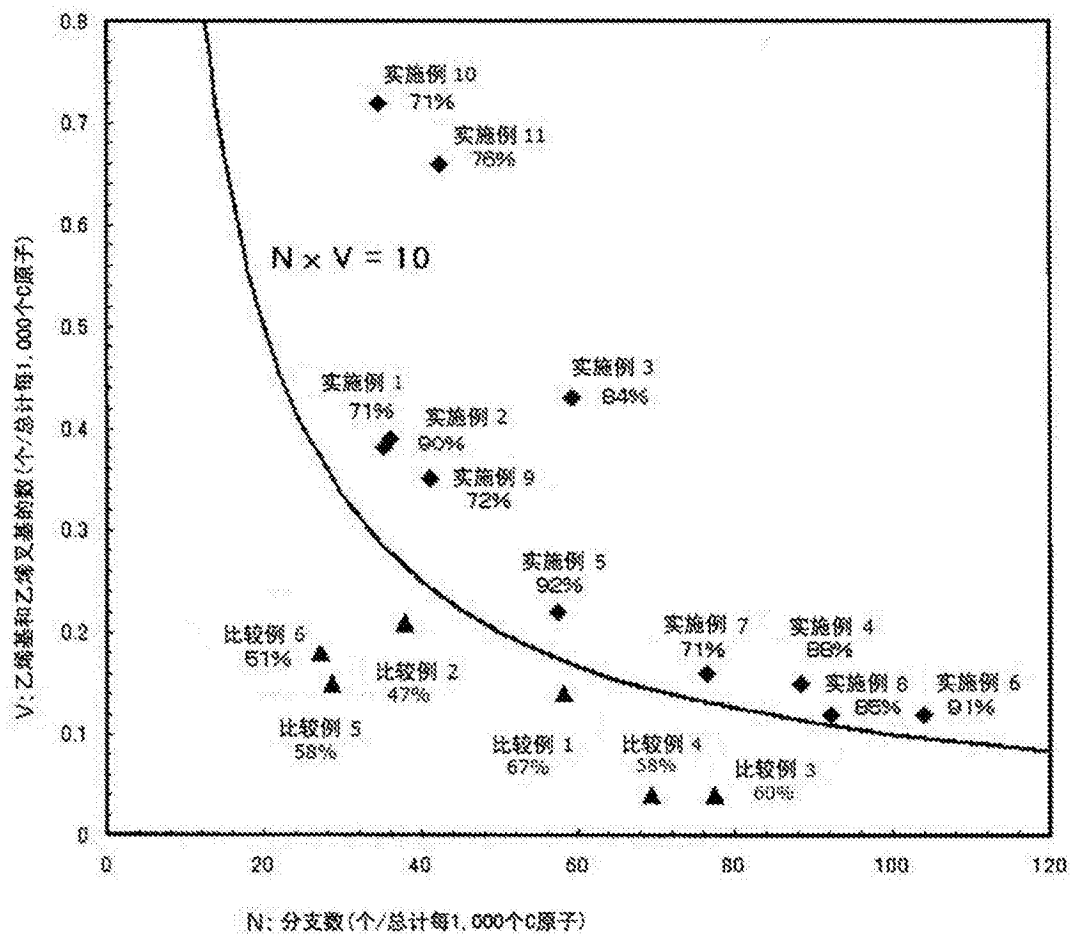
[0240] 全部实施例中,其中1-辛烯(C8)已用作乙烯/ α -烯烃共聚物的 α -烯烃的实施例1、2和9至11中获得的片料与其它实施例的片料相比,具有更高的拉伸弹性模量。这些结果说明由使用1-辛烯(C8)作为共聚单体制造的乙烯/ α -烯烃共聚物而获得的片料在刚性和耐冲击

性方面是优良的。可进一步看出这些片料还在耐粘连性方面是优良的。

[0241] 关于雾度,比较例3具有10.0%的相对高值,然而实施例1至11各自具有2.5%以下的令人满意的值。同时,关于透光率,实施例1至11各自示出90%以上,显示出由本发明获得的片料具有优良的透明性。

[0242] 产业上的可利用性

[0243] 本发明的太阳能电池密封材料用树脂组合物不仅具有令人满意的交联特性和高的耐热性,而且在透明性、耐冲击性等方面是优良的。因此该树脂组合物有利地利用为太阳能电池密封材料。特别地,该树脂组合物有用于薄膜太阳能电池和太阳能电池组件。



* 实施例和比较例下记载的数字表示耐热性(凝胶含量)

图1