



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110023437 A

(43)申请公布日 2019.07.16

(21)申请号 201680027491.6

(22)申请日 2016.03.11

(30)优先权数据

1504291.4 2015.03.13 GB

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2016/050685 2016.03.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/146982 EN 2016.09.22

(71)申请人 杜邦帝人薄膜美国有限公司

地址 美国弗吉尼亚州

(72)发明人 罗伯特·伊夫森 罗伯特·哈钦斯

朱莉安·尼尔·鲁滨逊

莫伊拉·泰勒

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240

代理人 张英 沈敬亭

(51)Int.Cl.

G09J 7/25(2018.01)

B32B 7/12(2006.01)

B32B 27/08(2006.01)

B32B 27/30(2006.01)

B32B 27/36(2006.01)

H01L 31/048(2014.01)

H01L 31/049(2014.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54)发明名称

PV电池及背板聚酯膜

(57)摘要

描述了包括背板的光伏电池及用于形成其的方法,该背板包括聚酯膜和衍生自乙烯乙酸乙酯共聚物和噁唑啉交联剂的粘附涂层。

1. 一种包括透明的前板、不透明的背板和封装树脂的光伏电池,其中所述背板是包括聚酯膜基板(B)和粘附涂层(A)的聚酯膜,其中所述粘附涂层衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物,其中将所述封装树脂和聚酯膜设置在所述光伏电池中使得所述层(A)与所述封装树脂接触。

2. 一种用于生产包括透明的前板和封装树脂的光伏电池的方法,包括将包括聚酯膜基板(B)和粘附涂层(A)的聚酯膜直接层压到所述封装树脂,其中所述聚酯膜形成所述光伏电池中的不透明的背板,并且所述粘附涂层衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物。

3. 一种包括聚酯膜基板(B)和粘附涂层(A)的聚酯膜,其中所述粘附涂层衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物。

4. 一种用于制造聚酯膜的方法,包括:

(i) 将在液体载体中包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的粘附涂层组合物设置到聚酯膜基板的表面上;

(ii) 干燥所述粘附涂层组合物;以及

(iii) 加热干燥的所述粘附涂层组合物以形成固化的粘附涂层。

5. 根据权利要求4所述的方法,其中在用所述粘附组合物涂覆之前已经在在一个方向上拉伸了所述聚酯膜基板。

6. 根据权利要求5所述的方法,其中在用所述粘附组合物涂覆之前已经在机械方向上拉伸了所述聚酯膜基板。

7. 根据权利要求4、5和6中任一项所述的方法,包括在步骤(iii)之后且在步骤(iv)之前拉伸涂覆的膜的进一步的步骤。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中在横向方向上拉伸所述涂覆的膜。

9. 组合物用于将膜的聚酯膜基板粘附至封装树脂的用途,所述组合物包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂作为所述聚酯膜中的粘附涂层(A),所述聚酯膜包括所述聚酯膜基板(B)和所述粘附涂层。

10. 根据权利要求9所述的用途,其中所述粘附涂层(A)与所述封装树脂接触。

11. 根据权利要求10所述的用途,其中将所述聚酯膜层压到所述封装树脂。

12. 根据权利要求9至11中任一项所述的用途,其中所述聚酯膜是光伏电池中的不透明的背板,并且所述光伏电池进一步包括透明的前板和所述封装树脂。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述封装树脂是EVA。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述聚酯膜基板(B)包含PET。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述聚酯膜基板(B)包含水解稳定剂。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中基于干燥所述粘附组合物之前的EVA和交联剂的总重量,衍生所述粘附涂层(A)的所述组合物包含按重量计至少5%的EVA。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中基于干燥所述

粘附组合物之前的EVA和交联剂的总重量,衍生所述粘附涂层(A)的所述组合物包含10至80wt%的乙烯乙酸乙烯酯和90至20wt%的交联剂。

18.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中衍生所述粘附涂层(A)的所述组合物中的EVA与噁唑啉交联剂的干质量比是至少1:1。

19.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中衍生所述粘附涂层(A)的所述组合物中的EVA与噁唑啉交联剂的干质量比是至少2:1。

20.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中双轴取向所述膜。

21.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述膜是白色的。

22.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述膜表现出作为线性平均负荷、优选地在85°C和85%相对湿度下加速老化至少500小时之后测量的至少40N/cm的所述膜的所述粘附层(A)对封装材料的粘附强度。

23.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述膜表现出作为线性平均负荷、优选地在85°C和85%相对湿度下加速老化至少1000小时之后测量的至少17N/cm的所述膜的所述粘附层(A)对封装材料的粘附强度。

24.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中所述膜表现出作为线性平均负荷、优选地在85°C和85%相对湿度下加速老化至少2000小时之后测量的至少12N/cm的所述膜的所述粘附层(A)对封装材料的粘附强度。

25.根据前述权利要求中任一项所述的光伏电池、方法、膜或用途,其中在85°C和85%相对湿度下加速老化至少500小时、优选地至少1000小时之后,所述膜的所述粘附层(A)对封装材料的粘附强度是初始粘附强度的至少25%。

PV电池及背板聚酯膜

技术领域

[0001] 本发明涉及光伏(PV)电池、用于生产其的过程和可用于其生产的聚酯膜。聚酯膜可特别适用作PV电池中的背板。

背景技术

[0002] 聚酯膜的有利的机械性质、尺寸稳定性和光学性质是公知的,并且在许多技术领域中使用。为了定制对特定应用的聚酯膜的性质,已经提出了聚酯膜的许多适应。然而,改善聚酯膜在一方面的性能的适应可以对另一方面的膜的性能不利。例如,改善膜的光学性质的改性可以对膜的机械性质具有不利影响。因此,往往难以得到具有合适的期望性质的组合的聚酯膜。

[0003] 为了改善聚酯膜的性能,已知提供具有互补性质的多层膜以形成复合结构。在一些情况下,为了改善膜的机械强度或加强薄膜的其他功能性质,多层膜可以包括两个或更多个相同类型的膜。可替换地,多层膜可以包括两个或多个不同类型的膜,从而使能够同时实现不同聚酯膜的性质。例如,通过将一个或多个具有期望功能性质的膜设置在具有期望机械性质的基底膜(base film)上,已经使用多层聚酯膜来改善功能聚酯膜的处理性质(handling properties)。通过共挤出、涂覆或层压技术可以合适地制备层压的聚酯膜。

[0004] 聚酯膜的机械性质、尺寸稳定性、柔韧性、重量、耐冲击性和光学性质提供它们用于制造电子或光电子设备如电致发光(EL)显示设备(特别是有机发光二极管显示(OLED)设备)、电泳显示器(电子纸)、光伏(PV)电池和半导体器件(如通常的有机场效应晶体管、薄膜晶体管和集成电路)的用途的优势。在电子设备中使用柔性的聚酯膜作为层允许以卷对卷过程制造这些设备,从而降低成本。

[0005] 光伏电池通常包括前板(或前板材);前侧封装材料;电极支撑基板上的光活性材料;后侧封装物;后背板(或背板材);和各种组件来收集和管理电荷。在PV电池的各层例如前板、背板、电极支撑层的制造中已经提出了聚酯膜。常见地根据使用的活性光伏材料分类经常由许多光伏电池组成的光伏模块。这些包括晶体硅、砷化镓(GaAs)、非晶硅(a-Si)、碲化镉(CdTe)、铜铟镓(二)硒化物(CIGS)、染料敏化的或有机电池。包含砷化镓、非晶硅、碲化镉、铜铟镓(二)硒化物、染料敏化的或导电的有机材料的光伏电池经常被称为薄膜光伏电池(TFPV电池),其可以或不可以是柔性的。染料敏化的PV电池是特别令人感兴趣的,其中活性吸光层包含通过吸收入射光激发的染料。其他薄膜硅PV电池包括原晶、纳米晶(nc-Si或nc-Si:H)和黑色硅PV电池。通过使用各种沉积方法和各种基板将光伏材料的一个或多个薄层沉积在基板上制造薄膜光伏电池,薄层的厚度范围在1或2纳米至几十微米变化。

[0006] 背板具体地必须表现出良好的热尺寸稳定性。这对于聚合物材料典型地是重要的问题,聚合物材料趋向于表现出比光质量玻璃或石英差的尺寸稳定性。在PV电池中,通常聚合物层的不良的尺寸稳定性可能导致相邻的封装材料破裂,且特别在设备制造中在升高的温度(典型地130至160°C;典型地持续长达30分钟)以及通常还有经历的低压期间。例如,观察到现有技术的膜在PV设备制造期间表现出褶皱和移动。

[0007] 背板还应表现出良好的UV稳定性。在暴露于太阳光时缺乏UV稳定性可能使膜本身出现黄化、雾化和裂缝,从而降低PV电池的有效使用寿命。

[0008] 封装材料是保护光活性和电极层并提供对气体和溶剂渗入的高耐性的屏障材料。如本领域已知的,典型地以自支撑膜或板材的形式利用封装屏障材料,使用层压技术、典型地在真空下将其应用于包含光活性和电极层的复合材料。然后将封装的复合材料夹在前板和背板之间。

[0009] 现有技术设备的问题是需要一个或多个另外的底漆层或表面处理来改善背板和封装物之间的粘附。具体地,必须用第一粘合剂内层然后第二粘附层涂覆背板,其中第二粘附层是对PV电池的封装物具有高粘附性的材料或是与封装物相同的材料。期望省却应用它们所需的这些另外的粘附层和另外的过程步骤两者以提高制造效率和降低成本。另外,期望相对于现有技术设备改善背板和封装物之间的粘附,特别是通过在长期操作中保持良好的粘附性。

发明内容

[0010] 因此,本发明的一个目的是省去在现有的制造过程中使用的另外的粘附层和底漆层以通过提供合适作为PV电池中的背板的聚酯膜将作为背板的聚酯膜合并到PV电池中,该聚酯膜表现出直接对封装材料的粘附性。

[0011] 本发明提供了包括透明的前板、不透明的背板和封装树脂的光伏电池,其中背板是包括聚酯膜基板(B)和粘附涂层(A)的聚酯膜,其中粘附涂层衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物,其中封装树脂和聚酯膜设置在光伏电池中使得层(A)与封装树脂接触。

[0012] 有利地,在根据本发明的PV电池中,在不需要另外的粘附层或底漆层的情况下,形成背板的聚酯膜直接粘附至封装树脂。这是令人期望的,因为其减少生产PV电池所需的制造步骤数。

[0013] 因此,在进一步的方面,本发明提供了用于生产包括透明的前板和封装树脂的光伏电池的方法,包括将包括聚酯膜基板(B)和粘附层(A)的聚酯膜直接层压至封装树脂,其中聚酯膜形成光伏电池中不透明的背板并且粘附涂层衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物。

[0014] 通过提供用仔细选择的粘附组合物涂覆的聚酯膜,可以在不需要另外的粘附层或底漆层的情况下有利地将聚酯膜直接粘附至封装树脂。在这点上,在进一步的方面,本发明提供了包括聚酯膜基板(B)和粘附涂层(A)的聚酯膜,其中粘合剂衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物。

[0015] 因此,本发明人出乎意料地发现通过提供具有仔细选择的粘附涂层的基底聚酯膜,可以在不需要另外的粘附层和/或底漆层的情况下将聚酯膜直接粘附至封装树脂,该聚酯膜形成光伏电池中的背板。他们出乎意料地发现分别在粘附涂层和聚酯膜以及粘附涂层和封装树脂之间形成的粘合足够强使得至聚酯膜和封装树脂两者的优异的粘附性得到保持,即使在延长的时间周期内延长暴露于水分,具体是在湿润的条件和/或升高的温度下。这在PV电池领域是特别有利的,PV电池在使用中容易经受这些条件。不再需要另外的粘合剂和/或底漆的事实意味着制造过程简化且在经济上可以被优化。

具体实施方式

[0016] 聚酯膜基板(B)是自支撑膜或板材,其是指在没有支撑基底的情况下能够独立存在的膜或板材。优选地,聚酯膜是双轴取向的聚酯膜。

[0017] 如在本文中使用的术语聚酯是指衍生自一种或多种二醇、一种或多种芳香族二羧酸以及可选地一种或多种具有通式 $C_nH_{2n}(CO_2H)_2$ 的脂肪族二羧酸(其中n是0至8)的聚酯或共聚酯。

[0018] 聚酯膜基底优选地是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜或聚2,6-萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜,更优选地是聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。作为一种或多种共聚单体,PET或PEN聚酯可以可选地包含相对少量的、优选地按重量计小于20%、按重量计小于10%或按重量计小于5%的一种或多种衍生自其他二羧酸和/或二醇的残基。其他二羧酸包括间苯二甲酸、邻苯二甲酸、1,4-、2,5-、2,6-或2,7-萘二甲酸、4,4'-二苯基二羧酸、六氢对苯二甲酸、1,10-癸烷二羧酸以及通式 $C_nH_{2n}(COOH)_2$ 的脂肪族的二羧酸,其中,n是2至8,如丁二酸、戊二酸、癸二酸、己二酸、壬二酸、辛二酸或庚二酸。其他的二醇包括脂肪族的和脂环族的二醇,如二甘醇、丙二醇、二丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和1,4-环己烷二甲醇。优选地,聚酯仅包含一种二羧酸,即对苯二甲酸或2,6-萘二羧酸,优选地对苯二甲酸。优选地,聚酯仅包含一种二醇,即乙二醇。

[0019] 聚酯的特性粘度优选地是至少约0.60、优选地至少约0.65、优选地至少约0.70、优选地至少约0.75以及优选地至少约0.80。优选地,聚酯的特性粘度不大于0.85,优选地不大于0.83。具有相对高的特性粘度的聚酯的使用提供了改善的水解稳定性,但是过高的粘度可以导致膜制造困难和/或需要专门化的、更稳健的膜形成设备。例如,为了实现稳定的薄膜生产,过高地增强粘度可能意味着适当地降低产出(即,降低每单位时间的PET量,其导致更少的经济性工艺)或为了降低熔体的粘度而升高挤出温度(其进而可能导致聚合物的热降解以及相关性质的损失)。

[0020] 以已知的方式通过缩合或酯交换,通常在最高约295°C的温度下,方便地完成聚酯的形成。在优选的实施方式中,使用在本领域中熟知的常规技术,例如使用流化床如氮气流化床或使用旋转的真空干燥器的真空流化床,可以使用固态聚合以将特性粘度增加至期望值。

[0021] 聚酯是聚酯膜基板的主要组分,并且构成聚酯膜基板的总重量的按重量计至少50%、优选地至少60%、更优选地至少70%以及优选地至少80%。例如,聚酯可以构成聚酯膜基板的总重量的按重量计至少85%、至少90%或至少95%。

[0022] 聚酯层膜基板可进一步地包含常规用于聚酯膜制造中的任何其他添加剂。因此,视情况可以合并添加剂如UV吸收剂、抗氧化剂、水解稳定剂、填料、交联剂、染料、颜料、空隙剂、润滑剂、自由基清除剂、热稳定剂、阻燃剂和抑制剂、防阻塞剂、表面活性剂、滑动助剂、光泽改良剂、降解助剂、粘度改进剂以及分散稳定剂。可以将这些组分以常规方式引入到该聚合物中。例如,通过与衍生聚酯的单体反应物混合,或通过滚动或干燥共混或通过挤出机中混合,可以将组分与聚合物混合,随后是冷却,且通常地粉碎成粒料或碎片。

[0023] 聚酯膜基板(B)优选地包含粒状填料材料。粒状填料可以用于改善制造期间聚酯膜的处理和卷绕性质。在本发明的上下文中,在聚酯膜基板(B)中使用粒状填料主要调节其

光学性质。粒状填料优选地是粒状无机填料,例如金属氧化物或非金属氧化物,如氧化铝、二氧化钛、滑石和二氧化硅(尤其是沉淀的或含硅藻的二氧化硅和硅胶)、煅烧瓷土和碱金属盐(如钙和钡的碳酸盐和硫酸盐)。存在的无机填料可以是精细分离的,且其体积分布中值粒径(在与体积%对颗粒直径有关的累积分布曲线上读取的相当于所有颗粒的体积的50%的当量球径—经常称为“D(v,0.5)”值)优选地在0.01至5 μm 、更优选地0.05至1.5 μm 、以及特别地0.15至1.2 μm 的范围内。按体积计优选地至少90%、更加优选地至少95%的无机填料颗粒在 $\pm 0.8\mu\text{m}$ 、以及特别地在 $\pm 0.5\mu\text{m}$ 的体积分布中值粒径的范围内。可通过电子显微镜、库尔特粒度仪、沉降分析法以及和静态或动态光散射测定填料颗粒的粒径。优选的是基于激光衍射的技术。可以通过绘制代表在选择的粒径以下的颗粒体积的百分比的累积分布曲线并测量第50个百分位确定中值粒径。

[0024] 基于层中的聚酯的重量,存在于聚酯膜基板(B)中的粒状填料的量优选地在按重量计约0.1至约30%的范围内、优选地按重量计约0.3至约30%的范围内、优选地按重量计约2.0至约25%的范围内,优选地按重量计至少约3%以及优选地按重量计不超过约20%。粒状填料的量尤其取决于填料的特性。因此,在将粒状填料选择为 BaSO_4 时,基于层中的聚酯的重量,存在的填料的量是按重量计10%至约20%、优选地约15%至约20%。在将粒状填料选择为 TiO_2 时,基于层中的聚酯的重量,存在的填料的量优选地是0.3%至约15%、优选地按重量计约0.5%至约10%、优选地约1%至约8%、优选地约3%至约7%。

[0025] 优选地,将粒状填料用作遮光剂以增加聚酯膜基板(B)的不透明性,使得聚酯膜基板(B)是不透明的并优选地表现出至少0.3、优选地至少0.4、优选地至少0.5、优选地至少0.6、优选地至少0.7、优选地至少1.0和优选地至少1.5、以及在一个实施方式中优选地至少2.0、优选地至少3.0和优选地至少4.0的透射光密度(TOD)。在一些实施方式中,选择粒状填料使得聚酯膜基板(B)是白色、灰色或黑色。

[0026] 优选地,选择粒状填料使得聚酯膜基板(B)是不透明的白色的层。根据本发明的该实施方式的膜优选地表现出至少约0.3、优选地至少约0.4、优选地至少0.5、优选地至少0.6、优选地至少0.7以及典型地不超过约1.75范围的TOD。具有白化效果的优选的粒状填料包括粒状无机填料,优选二氧化钛和/或硫酸钡,并优选地二氧化钛或硫酸钡中的任一种,且这些优选地以上文所描述的量存在。如在本文中描述测量的,白色膜优选地表现出在约60至约120个单位的范围的白度指数(whiteness index)。

[0027] 在一个可替换的实施方式中,选择粒状填料使得聚酯膜基板(B)是不透明的灰色或黑色的层。根据本发明的该实施方式的膜典型地表现出至少2.0、更典型地至少3.0、更典型地至少4.0的TOD。具有暗化效果层的优选的粒状填料包括炭黑和金属填料如铝粉。炭黑是优选的遮光剂。在黑色或灰色的基底层(B)的情况下,基于层中聚酯的重量,存在于聚酯膜基板(B)中的填料的量典型地是在按重量计约0.3%至约10%、优选地按重量计0.5%至7%、特别地按重量计1%至5%、以及尤其按重量计2%至4%的范围内。遮光剂合适地具有在0.01至1.5 μm 、特别地0.02至0.05 μm 的范围内。

[0028] 在一个进一步的实施方式中,聚酯膜基板(B)可以包含具有白化效果的粒状填料和具有暗化效果的粒状填料的组合。合适的填料是如上所述的,以及基于层中的聚酯的重量,聚酯膜基板(B)中的填料的总量优选地在按重量计1%至30%、优选地按重量计2%至20%的范围内。根据本发明的该实施方式的膜典型地表现出至少1.0、更优选地至少2.0以

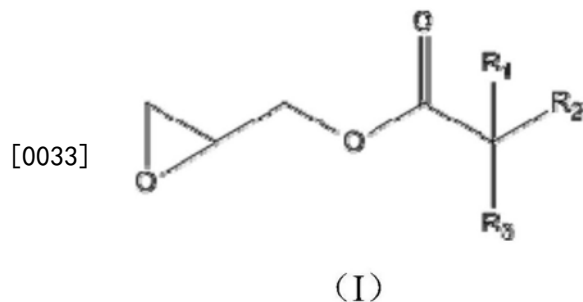
及更优选地至少3.0的TOD。

[0029] 可替换地或除包含粒状填料之外, 聚酯膜基板(B) 优选地包含水解稳定剂。技术人员将熟知合适的水解稳定剂。在一个实施方式中, 水解稳定剂可以是支链单羧酸的缩水甘油酯, 其中单羧酸具有5至50个碳原子, 并且其中所述缩水甘油酯以其与聚酯的至少一些端基的反应产物的形式存在, 由该反应产物形成聚酯膜基板(B)。

[0030] 合适的缩水甘油酯是那些衍生自具有5至50个碳原子、优选地5至25个碳原子、优选地5至15个碳原子、优选地8至12个碳原子、优选地9至11个碳原子、以及在一个实施方式中具有10个碳原子的支链的单羧酸。该单羧酸优选地是饱和的, 即在分子中的碳碳键全部都是单键。特别优选的支链的单羧酸包括其中邻近羧酸基团的碳原子(在下文中称为“ α -碳”原子)是叔碳原子, 即其是经由三个碳碳单键连接至除了羧酸基团的碳原子之外的三个碳原子并且所述三个碳原子各自可能是部分的亚烷基基团或烷基基团的那些。单羧酸优选地是合成材料, 即其是经由根据常规流程(参见例如W0-01/56966-A1)的包括至少一个合成步骤的有机合成制备的, 而不是天然存在的材料(如脂肪酸), 可能需要从天然存在的物质中将其分离。

[0031] 可以通过表氯醇(环氧氯丙烷, epichlorohydrin) 与期望的支链单羧酸的已知反应容易地制造缩水甘油酯。可以使用常规的酸性或碱性催化剂如碱金属碳酸盐和季铵卤化物, 典型地在高温下(典型地是50至120°C范围的温度)进行反应。

[0032] 优选的缩水甘油酯包括具有式(I)的那些:



[0034] 其中:

[0035] R^1 和 R^2 独立地选自烷基,

[0036] R^3 选自氢和烷基, 并优选地选自烷基; 并且

[0037] 其中基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是3至48、优选地3至23、优选地3至13、优选地6至10、优选地7至9, 以及在一个实施方式中是8。

[0038] 在优选的实施方式中, R^1 和 R^2 中的至少一个是甲基。更优选地, R^1 是甲基以及 R^2 是包含至少2个碳原子的烷基基团。

[0039] 在优选的实施方式中, 可以在聚酯膜基板(B)中使用缩水甘油酯的混合物, 其中根据式(I)独立地选择缩水甘油酯中的每种, 并优选地使得混合物的各个缩水甘油酯中的烷基基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数相同。

[0040] 在优选的实施方式中, R^1 是甲基, 以及 R^2 和 R^3 独立地选自烷基基团使得 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是2至47、优选地2至22、优选地2至12、优选地5至9、优选地6至8, 以及在一个实施方式中 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数是7。在进一步的实施方式中, 使用这些优选的缩水甘油酯的混合物, 优选地使得混合物的各个组分中的烷基基团 R^1 、 R^2 和 R^3 中的碳原子的总数相

同。

[0041] 如在本文中使用的,术语“烷基”优选地是指式 $[-C_nH_{2n+1}]$ 的未取代的直链的无环烷基。

[0042] 如上所述的缩水甘油酯包括手性化合物。手性缩水甘油酯可以作为对映异构体或作为对映异构体的混合物存在。通常,任何手性缩水甘油酯将作为外消旋混合物存在。

[0043] 用于聚酯膜基板(B)的缩水甘油酯或缩水甘油酯的混合物具有根据ASTM D445测量的20°C下小于100mPa.s、优选地小于50mPa.s、优选地小于25mPa.s的粘度。

[0044] 当存在时,在本发明中使用的缩水甘油酯在升高的温度下与聚酯反应,典型地在约160°C和300°C之间,并且这样做具有快速的反应时间,典型地在290°C下比1秒少得多。该反应是聚酯的羧基或羟基端基的开环加成至缩水甘油酯的环氧乙烷环并且在改性聚酯的制备期间以及在随后的聚酯膜基板(B)的制造和使用期间两者,发生副产物的零消除。

[0045] 在膜制造过程期间,可以在各个阶段引入缩水甘油酯组分,即:

[0046] 1.通过在由其单体制造聚酯膜基板(B)的期间,添加缩水甘油酯。在这种情况下,优选地在聚合过程最后,紧邻将聚酯挤出为粒料之前添加缩水甘油酯。在一个实施方式中,为了将IV增加至期望的值,然后通过固态聚合进一步处理改性聚酯。

[0047] 2.通过经由熔化粒料、将熔体与添加剂混合、然后再挤出改性的聚酯成粒料使缩水甘油酯与聚酯粒料离线地(off-line)反应。

[0048] 3.通过在将聚酯引入至用于膜制造过程的挤出机之前或期间(例如通过添加缩水甘油酯至在挤出机的料斗中的聚酯),添加缩水甘油酯(典型地作为液体)至聚酯粒料。随着挤出混合物,缩水甘油酯和聚酯在挤出机中反应。优选地,使用双螺杆挤出机。

[0049] 4.通过在挤出过程期间(即一旦聚酯在挤出机、典型地双螺杆挤压机之内是熔融状态,以及典型地在该聚酯已经穿过任何脱挥发(devolatilisation)区域之后)但是在将聚酯浇铸成膜之前,注入缩水甘油酯(典型地作为液体)至熔融的聚酯中。

[0050] 5.通过在由其单体制造聚酯的期间添加缩水甘油酯,其中将聚酯直接挤出为膜。优选地在聚合过程最后以及紧邻将聚酯挤出为膜之前将缩水甘油酯添加到聚酯熔体中。

[0051] 优选地经由以上途径(2)至(5)、优选地经由途径(4)或(5)引入缩水甘油酯。在一个实施方式中,相对于最终的膜中期望的量,通过添加过量的缩水甘油酯生产母料,且这对于途径(2)特别实用。

[0052] 使用过程途径(4)观察到出乎意料地改善的产品性能,且具体地通过该途径制造的膜相对于使用以上途径(2)的母料技术(masterbatch technology)制造的膜表明改善的水解稳定性。据信在膜制造期间,在挤出过程中相对晚的添加缩水甘油酯至聚酯最小化由热降解所引起的羧基端基的增加。另外,例如,途径(4)相对母料途径内的优势是其允许更多地使用回收膜(即来自膜制造过程的废膜,例如,来自于“边缘-修整”,典型地为了提供均匀的膜宽度在展幅阶段之后进行)。相比于新的聚酯碎片,回收的聚酯典型地具有较低的特性粘度以及更高的羧基端基的浓度,并且相对晚的添加缩水甘油酯允许对新的和回收的聚酯两者的端基进行改性。使用较高水平的回收膜同时提供改善的水解稳定性的能力是本发明的特别的优势。

[0053] 本文中将途径(5)的直接挤出过程称为“连接的聚合膜生产(coupled polymerisation-film production)”或“紧密连接的聚合膜生产(一体化的的聚合膜生产,

close-coupled polymerisation-film production)”。该过程省去了粒化中间步骤,且是特别有利的。可以通过聚合反应器和膜模具之间的静态或动态装置运行紧密连接的过程,其中在添加缩水甘油酯之后完成混合。静态和动态混合系统是本领域常见的。在静态的混合装置中,随着熔体流流过混合器,非活动元件的装置连续共混材料。合适的动态混合系统包括挤出机或其他阿基米德螺旋系统(Archimedean screw system)。在本发明的优选的实施方式中,利用静态的混合装置运行紧密连接过程,并且已经出乎意料地观察到仅仅利用静态混合装置可以获得实现本发明利益的充分的混合。出乎意料的是应用于该系统的紧密连接过程能够省去动态混合,而无损于最终的膜性质。在紧密连接的过程中,可以且优选地避免介于其间的固态聚合步骤。紧密连接的过程减少存在于聚合物中的水的量,从而避免在膜形成之前对干燥步骤的需要,以及降低水和缩水甘油酯之间的副反应。水含量减少允许省去介于其间的固态聚合步骤,并在不损失水解稳定性的情况下允许聚酯膜耐受更高的羧基端基含量。因此,在此实施方式中,羧基端基含量通常在约 15×10^{-6} 至约 50×10^{-6} 毫当量/g (meq/g)、更典型地约 20×10^{-6} 至约 40×10^{-6} meq/g的范围内,而典型的SSP过程将羧基端基含量降低到小于约 15×10^{-6} meq/g以及典型地约 10×10^{-6} meq/g。通过在将聚合物溶解在热苺醇中之后用氢氧化钠滴定确定羧基含量。

[0054] 在聚酯膜基板(B)包含如上所述的缩水甘油酯水解稳定剂的情况下,优选地,其还进一步包含选自第I族和第II族金属阳离子组成的组中的至少一种金属阳离子。

[0055] 具体地,优选地在选自第I族和第II族金属阳离子组成的组的至少一种金属阳离子存在的情况下进行缩水甘油酯与聚酯膜基板(B)中的聚酯的反应。

[0056] 金属阳离子合适地以足以催化水解稳定剂和聚酯膜基板(B)中的聚酯的至少一些端基之间的反应的量存在。

[0057] 在一个优选的实施方式中,相对于聚酯的量,在水解稳定剂与聚酯膜基板(B)的聚酯的端基的反应期间存在于聚酯膜基板(B)和/或存在于反应混合物中的金属阳离子的量是按重量计至少10ppm、优选地至少15ppm、至少40ppm、优选地至少45ppm、优选地至少65ppm、优选地至少80ppm、以及优选地至少100ppm。优选地,相对于聚酯的量,金属阳离子的量是不大于约1000ppm、优选地不大于约500ppm、优选地不大于约275ppm、典型地不大于约200ppm,并且在一个实施方式中不大于按重量计约150ppm。优选地,相对于聚酯的量,金属阳离子的量是在按重量计45ppm至500ppm、更优选地65ppm至275ppm、更优选地100ppm至200ppm的范围内。

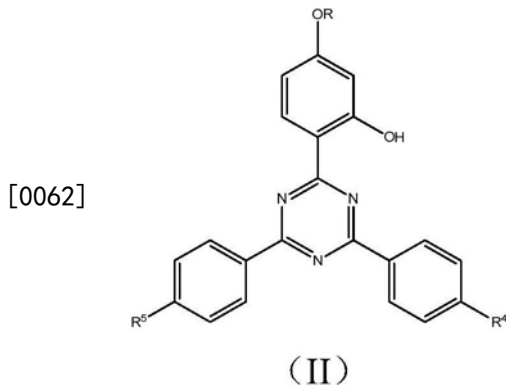
[0058] 如在本文中使用的,术语“第I族”和“第II族”具有它们常规的化学含义并是指元素周期表中的对应的基团。在优选的实施方式中,金属阳离子选自第I族金属阳离子,优选地选自钠和钾,且最优选钠。

[0059] 第I族和第II族的催化效果不取决于相关的阴离子,并因此可以使用任何适当的反离子。在一个实施方式中,阴离子可以选自氢氧根、聚丙烯酸根、碳酸氢根、碳酸根、氯离子、乙酸根、甲酸根和硝酸根。在一个优选的实施方式中,阴离子选自氢氧根或聚丙烯酸根。合适的聚丙烯酸根包括具有约1,000至约10,000分子量的那些。

[0060] 可以在添加缩水甘油酯之前或与之同时将金属阳离子添加到聚酯或其单体中。可替换地,可以在将所述缩水甘油酯添加到聚酯或其单体之前或与之同时将金属阳离子添加到缩水甘油酯中。优选地,将金属阳离子添加到聚酯或其单体中,优选地在将其添加到缩水

甘油酯之前。在一个优选的实施方式中,在聚合反应开始添加金属阳离子来制备聚酯膜基板(B)的聚酯。

[0061] 可替换地或另外,聚酯膜基板可以包含UV稳定剂。适合用作UV稳定剂的化合物具有比聚酯的那些高得多的消光系数,使得大部分入射的UV光被UV稳定剂而不是聚酯吸收。UV稳定剂通常作为热耗散吸收的能量,从而避免聚合物链的降解。典型地,UV稳定剂是一种有机UV稳定剂,并且合适的实例包括在Encyclopaedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, 第三版, John Wiley Sons, 23卷, 615至627页所公开的那些。UV稳定剂的具体实例包括二苯甲酮、苯并三唑(US 4,684,679、US 4,812,498和US 4,681,905)、苯并噁嗪酮(US 4,446,262、US 5,251,064和US 5,264,539)和三嗪(US 3,244,708、US 3,843,371、US 4,619,956、US 5,288,778和WO 94/05645)。可以将UV稳定剂合并到根据本文所描述的一种方法的聚酯膜基板(B)中。在一个实施方式中,可以将UV稳定剂化学地合并并在聚酯链中。例如,EP-A-0006686、EP-A-0031202、EP-A-0031203和EP-A-0076582描述了二苯甲酮到聚酯链中的合并。通过引用将上述有关UV稳定剂的文献的具体教导合并到本文中。在一个特别优选的实施方式中,由三嗪,更优选由羟基苯基三嗪,特别优选式(II)的羟基苯基三嗪提供本发明中的改善的UV稳定剂稳定性:



[0063] 其中R是氢、C₁-C₁₈烷基、卤素或C₁-C₁₂烷氧基取代的C₂-C₆烷基或是苄基,以及R⁴和R⁵独立地选自氢、烷基、烷氧基或苯基。R优选地是C₁-C₁₂烷基或苄基,更优选地是C₃-C₆烷基,以及特别是己基。R⁴和R⁵优选地是氢。尤其优选的UV稳定剂是2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-5-(己基)氧基-苯酚,作为Tinuvin™ 1577由BASF是商业可获得的,并且其是以上式(II)的化合物,其中R是C₆H₁₃并且R⁴和R⁵两者都是H。进一步的特别优选的UV稳定剂是2-(2'-羟基苯基)-4,6-二苯基三嗪,作为Tinuvin™ 1600由BASF是商业可获得的,并且其是以上式(II)的三嗪,其中R是CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉,R⁴是苯基并且R⁵是氢。

[0064] 相对于聚酯膜基板的总重量,合并的UV稳定剂的量优选地在按重量计0.1%至10%、更优选地0.1%至5%、更优选地0.1%至1.5%的范围内。如下文所描述的,UV稳定剂的量尤其取决于UV稳定剂的特性和存在于层中的其他组分的特性,如存在于层中的任何粒状填料的特性。因此,相对于层的总重量,对于Tinuvin™ 1600三嗪的优选的范围是约按重量计0.1至约0.75%,以及对于Tinuvin™ 1577三嗪的优选的范围是约按重量计0.5至约1.2%。对于其中TiO₂(或其他光活性的粒状填料)以下文所描述的优选的量存在于层中的实施方式,那么UV稳定剂的量优选地在上述优选的范围的下半区;以及对于其中BaSO₄(或其他非光活性的粒状填料)以下文所描述的优选的量存在于层中的实施方式,那么存在的UV稳定剂的量优选地是处于至少中间点和优选地在上述优选的范围的上半部分的量。在本

文中将层描述为不包含或基本不包含UV稳定剂时,这是指没有或基本没有有机的UV稳定剂。

[0065] 在一个实施方式中,聚酯膜基板(B)是单层膜。

[0066] 具体地,在第一实施方式E1中,聚酯膜基板(B)包括单层,从而聚酯膜由聚酯膜基板(B)和粘附涂层(A)组成。在此实施方式中,将膜设置在光伏电池中使得朝向封装树脂(即朝向封装的光活性层)设置粘附涂层(A)并在相对的方向上且朝向PV电池的外部设置聚酯膜基板(B),优选其中聚酯膜基板(B)是PV电池的最外层。在此实施方式中,如上述中所描述的,聚酯膜基板(B)优选地包含水解稳定剂和UV稳定剂以及优选地粒状填料。如上文中所描述的,粘附涂层(A)可以包含UV稳定剂和/或粒状填料。

[0067] 可替换地,聚酯膜基板(B)可以是多层膜。在聚酯膜基板(B)是多层膜时,其可以由两个或更多个共挤出层组成的共挤出的层。优选地,每个共挤出的层的聚酯相同,具体是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0068] 在第二实施方式E2中,其中聚酯膜基板(B)是多层膜,聚酯膜包括所述聚酯膜基板(B)和所述粘附涂层(A),并进一步包括在其与粘附涂层(A)相对的侧设置在聚酯膜基板(B)上的聚酯层(C)。在此实施方式中,将膜设置在光伏电池中使得朝向封装树脂(即朝向封装的光活性层)设置粘附涂层(A),并在相反方向上且朝向PV电池的外部设置层(C)。在此实施方式中,优选的是所述聚酯膜基板(B)包含如上文中所描述的水解稳定剂。在此实施方式中,所述层(C)优选地包含上文所描述的UV稳定剂,并可选地进一步包含上文所描述的水解稳定剂。在此实施方式中,优选的是层(B)和层(C)中的至少一个以及优选地仅一个包含粒状填料作为上文对于层(B)所描述的遮光剂,即基于层中的聚酯的重量以及参考优选的粒状填料的量和层(B)的特性优选地包含按重量计约0.3至约30%。在实施方式E2的层(B)包含上文所描述的粒状填料,即基于层中的聚酯的重量按重量计包含约0.3至约30%时,优选的是出于改善处理的目的层(C)不含粒状填料或仅包含少量的粒状填料,基于层中的聚酯的重量优选地不大于按重量计2.5%、优选地按重量计不大于2%、优选地按重量计不大于1%、更优选地按重量计不大于0.6%,以及在一个实施方式中按重量计不大于约0.3%。

[0069] 将了解用于实施方式E1和E2的每个的各层的UV稳定剂和水解稳定剂的量和特性是在上文UV稳定剂和水解稳定剂添加剂的详细描述中提供的那些。

[0070] 实施方式E2中的聚酯层(C)可以包含可结晶的聚酯。

[0071] 在聚酯层(C)包含可结晶的聚酯时,层(C)的聚酯优选地独立地选自上文针对聚酯膜基板(B)所描述的那些聚酯,其中层(C)的聚酯可以与聚酯膜基板(B)的聚酯相同或不同,并优选地选自聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚萘二甲酸乙二醇酯,优选地是聚对苯二甲酸乙二醇酯。聚酯层(C)的聚酯树脂是层的主要组分,且构成层的总重量的按重量计至少50%,优选地层的总重量的按重量计至少65%、优选地至少80%、优选地至少90%、更典型地至少95%。在此实施方式中,层(C)优选地是PV电池的最外层。在此实施方式中,所述层(C)优选地包含上文所描述的UV稳定剂和上文所描述的水解稳定剂。在此实施方式中,基于层中的聚酯的重量,所述层(C)优选地进一步包含按重量计约0.3至约30%的量的粒状填料作为遮光剂,如上文针对聚酯膜基板(B)的优选的粒状填料量和特性所描述的。在此实施方式中,聚酯膜基板层(B)可以包含回收的膜但是在其他方面没有或基本没有将粒状填料添加到层(B)中(其中在该背景下“基本没有”是指基于层中的聚酯的重量,按重量计不大于2.5%、优

选地按重量计不大于2%、优选地按重量计不大于1%、更优选地按重量计不大于0.6%、以及优选地按重量计不大于约0.3%)。

[0072] 在一些实施方式中,聚酯膜基板(B)可以包括高达约35wt%的回收膜(reclaim)(即来自膜制造过程例如产生自典型地在展幅阶段之后进行以提供均匀宽度的膜的“边缘修整”的废弃膜)。在这种情况下,由于存在回收膜,所以聚酯膜基板(B)可以包含添加剂如水解稳定剂、UV稳定剂和/或粒状填料。

[0073] 可以通过本领域众所周知的常规的挤出技术完成聚酯膜的形成。一般地说,该过程包括通过模具常见地在约280℃至约300℃范围的温度下挤出聚酯组合物的步骤,随后是淬火挤出物并取向淬火的挤出物。

[0074] 可以通过本领域中已知的用于生产取向膜的任何过程完成取向,例如,管型膜或平膜过程。可以双轴取向形成本发明中的聚酯膜基板(B)的聚酯膜。通过在膜的平面上以两个相互垂直的方向牵引完成双轴取向,以实现令人满意的机械和物理性质的组合。在管型过程中,可以通过挤出热塑性聚酯管,随后将该热塑性聚酯管淬火、再加热然后由内部的气体压力膨胀以诱导横向取向,且以一定速率拉伸(将诱导纵向取向),完成同时的双轴取向。在优选的平膜过程中,通过狭缝式模口(slot die)挤出成膜聚酯,并迅速在冷冻的流涎鼓(casting drum)上淬火以确保将聚酯淬火成无定形态。然后通过至少在至少一个方向上在高于聚酯的玻璃化转变温度(Tg)的温度下拉伸淬火的挤出物来完成取向。可以通过首先在一个方向上拉伸平的淬火挤出物(常见地纵向,即通过拉膜机向前的方向),然后以横向拉伸来完成顺序取向。在一组旋转辊内或在两对夹辊之间方便地完成挤出物的正向拉伸,然后在拉幅机仪器中完成横向拉伸。通常拉伸会使得取向膜在拉伸方向或每一拉伸方向上的尺寸是其初始尺寸的2至5倍、更优选2.5至4.5倍。典型地,在高于聚酯的Tg、优选地高于Tg约15℃的温度下完成拉伸。如果仅需要在一个方向上的取向,那么可以使用更大的牵引比(例如高达约8倍)。没有必要在纵向和横向上等同地拉伸,但是如果期望平衡性质的话,这是优选的。

[0075] 可以且优选地通过在尺寸载体下在高于聚酯的玻璃化转变温度但低于它们的熔融温度的温度下热定型(heat-setting)使拉伸膜尺寸稳定,以诱导聚酯期望的结晶。根据膜的组成以及它的期望的最终热收缩率改变实际的热定型温度和时间,但不应当选择为使得显著地降低膜的韧度性质,如耐撕裂性。在热定型期间,可以在TD中通过已知为“内倾(toe-in)”的流程进行少量的尺寸松弛。内倾可以包括级2%至4%级别的尺寸收缩率,但是由于要求低的线张力且膜控制和卷绕是成问题的,所以在MD中的类似的尺寸松弛难以实现。

[0076] 可以通过使用在线松弛阶段进一步稳定膜。可替换地,可以离线(off-line)进行松弛处理。在这种另外的步骤中,在低于热定型阶段的那些的温度下加热膜,并且利用降低更多的MD和TD张力。膜经受的张力是低张力,并且典型地小于5kg/m,优选地小于3.5kg/m,更优选在1kg/m至约2.5kg/m的范围内,并且典型地在膜宽度的1.5kg/m至2kg/m的范围内。对于控制膜速度的松弛过程,在膜速度上的降低(且因此应变松弛)典型地是在0%至2.5%、优选地0.5%至2.0%的范围内。在热稳定步骤期间,膜的横向尺寸未增加。用于热稳定步骤的温度可以根据所期望的最终膜的性质的组合而改变,其中较高温度给出较好的(即较低的)残余收缩(residual shrinkage)性质。通常135℃至250℃、优选地150℃至230

℃、更优选地170℃至200℃的温度是所期望的。加热持续时间将取决于所使用的温度,但是一般在10至40秒的范围内,20至30秒的持续时间是优选的。可以通过多种方法进行这种热稳定过程,包括平的和垂直的配置以及作为单独的加工步骤的“离线”或作为连续的膜制造过程的“在线”。由此加工的膜将表现出比在不存在这种后热定型松弛而生产的膜小的热收缩率。

[0077] 聚酯膜基板(B)优选地具有保持在150℃的温度30分钟之后在纵向上的约0.1%至5%、优选地0.3%至1.5%范围内的热收缩率。在将聚酯膜基板保持在150℃的温度下30分钟之后,其优选地具有在横向上在0%至约5%、优选地0.1%至1.2%的范围内的热收缩率。在可替换的优选的实施方式中,特别是其中聚酯膜基板是热稳定的膜(如本文所描述的)的实施方式中,在保持在150℃的温度30分钟之后,膜的热收缩率在纵向上在约0.01%至1%、优选地0.05%至0.5%的范围以及更优选地不大于0.10%,且在横向上优选地不大于0.10%以及更优选地不大于0.05%。

[0078] 聚酯膜基板(B)的厚度优选地是在约5 μm 至约500 μm 的范围内。优选地,厚度不大于约250 μm 、更优选地不大于约150 μm 、以及最优选地不大于约125 μm 。优选地,厚度是至少约12 μm 、更优选地至少约15 μm 、仍更优选地至少约20 μm 、以及最优选地至少约25 μm 。

[0079] 粘附涂层(A)衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物。该组合物可以是包含EVA、噁唑啉交联剂和水的含水组合物。

[0080] EVA共聚物的合适的商业来源包括可以从Dow Chemical Company得到的EVA共聚物分散体。

[0081] 将了解形成粘附涂层(A)的一部分的EVA共聚物由乙烯单体单元和乙酸乙烯酯单体单元组成或基本由其组成。本文中使用的术语“基本由……组成”是指EVA共聚物可以包含高达约5wt%、优选地高达约3wt%、更优选地高达约1wt%的除乙烯单体和乙酸乙烯酯单体之外的一种或多种单体。优选地,低水平的游离羧基部分存在于EVA共聚物中。通过由DIN EN ISO 2114确定的共聚物的酸值(以mg KOH/g计)提供存在于EVA共聚物中的游离的羧基部分的水平指示。在这点上,优选地EVA共聚物具有约5mg KOH/g或更低、优选地约4mg KOH/g或更低、更优选地约3mg KOH/g或更低的酸值。

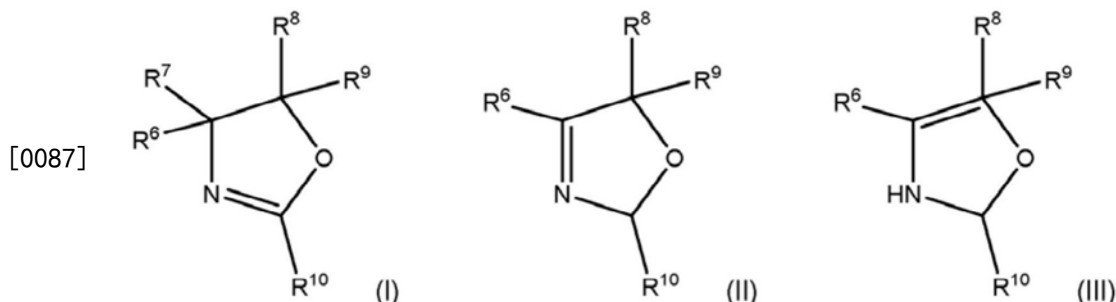
[0082] 涂层组合物优选地具有按重量计至少1%的固体含量,在一个实施方式中按重量计至少2%,在一个实施方式中按重量计至少3%,在一个实施方式中按重量计至少5%,在一个实施方式中按重量计至少10%,在一个实施方式中按重量计至少20%,在一个实施方式中按重量计至少30%。

[0083] 优选地,基于在干燥粘附组合物之前确定的EVA和交联剂的总重量,衍生粘附涂层(A)的组合物包含按重量计至少约5%、优选地按重量计约10%、优选地按重量计约15%、优选地按重量计约20%、优选地按重量计约30%、优选地按重量计约40%的乙烯乙酸乙烯酯共聚物。基于在干燥粘附组合物之前确定的EVA和交联剂的总重量,EVA优选地以按重量计小于80%、优选地按重量计小于70%的量存在于衍生粘附涂层(A)的组合物中。

[0084] 将了解EVA共聚物和交联剂一起优选地构成涂层组合物的固体含量的按重量计至少约85%、优选地按重量计至少约90%、优选地按重量计至少约93%、优选地按重量计至少约95%。

[0085] 粘附涂层(A)进一步包含噁唑啉交联剂。

[0086] 在本文中术语“噁唑啉”用于描述带有噁唑啉反应基团的组分。优选地，噁唑啉交联剂是具有噁唑啉基团的聚合物。可以通过a) 根据以下结构式(I)至(III)的噁唑啉衍生物和b) 至少一种进一步的共聚单体的加成聚合形成合适的聚合物。



[0088] 其中 R^6 、 R^7 、 R^8 和 R^9 可以各自独立地选自由氢、卤素、烷基、芳基烷基、苯基或取代的苯基组成的组；以及

[0089] R^{10} 是包含可聚合的双键的非环状的基团。合适的卤素的实例包括氟、氯、溴和碘，优选氯或溴。

[0090] 合适的烷基基团的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、戊基和己基基团。

[0091] 合适的芳基烷基的实例包括包含 C_{1-5} 烷基基团的那些，例如苄基、苯乙基、二苯甲基和萘甲基基团。

[0092] 合适的取代的苯基基团的实例可以包括氯苯基、溴苯基、甲氧基苯基、乙氧基苯基、甲基氨基苯基、乙基氨基苯基、二甲基氨基苯基、甲基乙基氨基苯基和二乙基氨基苯基。

[0093] 具有可聚合的双键的合适的非环状的基团的实例包括乙烯基和异丙烯基基团。

[0094] 因此，合适的噁唑啉衍生物a)的实例包括2-乙烯基-2-噁唑啉、2-乙烯基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙烯基-5-甲基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-2-噁唑啉、2-异丙烯基-4-甲基-2-噁唑啉和2-异丙烯基-5-乙基-2-噁唑啉。可以单独地或组合使用噁唑啉衍生物(a)制备带有噁唑啉基团的聚合物。优选地，噁唑啉衍生物(a)是2-异丙烯基-2-噁唑啉。

[0095] 可以将可与噁唑啉衍生物(a)共聚的任何化合物用作共聚单体(b)。合适的共聚单体(b)的实例包括甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸2-乙基己基酯，不饱和的羧酸如甲基丙烯酸、衣康酸和丙二酸，不饱和的腈如甲基丙烯腈，不饱和的酰胺如甲基丙烯酰胺和N-羟甲基甲基丙烯酰胺，乙烯酯如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯，乙烯基醚如甲基乙烯基醚、乙基乙烯基醚， α -烯烃如乙烯、丙烯，卤代的 α 、 β -不饱和化合物如氯乙烯、偏二氯乙烯和氟化乙烯，以及 α 、 β -不饱和的芳香族化合物如苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。可以单独地或组合使用提到的共聚单体(b)。

[0096] 可以例如通过将噁唑啉衍生物(a)、至少一种共聚单体(b)和游离的自由基引发剂例如过氧化苯甲酰或偶氮异丁腈添加到合适的与水混溶的有机溶剂中和加热得到的溶液制备包含噁唑啉基团的合适的聚合物。在结束聚合之后，可以添加水并可以通过蒸馏完全或部分地除去有机溶剂以剩余包含噁唑啉基团的聚合物水分散体，其直接适用于本发明的粘附涂层。

[0097] 可替换地，还可以例如通过正丁基锂阴离子聚合噁唑啉衍生物(a)和共聚单体(b)。

[0098] 干燥的聚合物中的噁唑啉基团的含量典型地是0.5至10mmol/g、优选地1.5至8mmol/g。干燥的聚合物的玻璃化转变温度在0和100℃、优选地20至95℃的范围内。

[0099] 包含噁唑啉基团的合适的聚合物水分散体是在名称“EPOCROS®”下由Nippon Shokubai (日本) 商业可获得的。

[0100] 优选地,形成衍生本发明的粘附组合物(A)的组合物的一部分的交联剂是包含噁唑啉基团的聚合物水分散体,具体是在可获得自Nippon Shokubai (日本) 的商标名“EPOCROS®WS”下可获得的一种。

[0101] 基于在干燥粘附组合物之前确定的EVA和交联剂的总重量,噁唑啉交联剂优选地以按重量计至少10%、优选地按重量计至少15%、优选地按重量计至少20%、优选地按重量计至少30%的交联剂存在于衍生粘附涂层(A)的组合物中。基于在干燥粘附组合物之前确定的EVA和交联剂的总重量,噁唑啉交联剂优选地以按重量计小于95%、优选地按重量计小于90%、优选地按重量计小于85%、优选地按重量计小于80%的交联剂存在于衍生粘附涂层(A)的组合物中。在一个实施方式中,基于干燥粘附组合物之前确定的EVA和交联剂的总重量,衍生粘附涂层的组合物包含按重量计10至80%的EVA和按重量计90至20%的噁唑啉交联剂,优选地按重量计20%至70%的EVA和按重量计80%至30%的噁唑啉交联剂。

[0102] 在一个实施方式中,衍生粘附涂层(A)的组合物中的EVA与交联剂的干质量比是至少1:1、优选地至少2:1、优选地至少3:1。有利地,发现相对于存在于粘附组合物中的交联剂的含量增加EVA的含量改善涂层的粘附性的保持力,即使在延长暴露于升高的温度和高湿度条件下之后。

[0103] 粘附涂层优选地具有不大于5.0μm、优选地不大于2.0μm以及更优选地不大于1.5μm的干燥厚度(即最终的膜中的粘附涂层的厚度)。在进一步优选的实施方式中,涂层可以具有不大于1.0μm、不大于0.8μm或不大于0.5μm的厚度。优选地,粘附涂层具有0.03至0.5μm范围内的厚度。

[0104] 可以通过包括以下各项的方法制造本发明的聚酯膜:

[0105] (i) 将在液体载体中包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的粘附涂层组合物设置到聚酯膜基板的表面上;

[0106] (ii) 干燥粘附涂层组合物;以及

[0107] (iii) 加热干燥的粘附涂层组合物以形成固化的粘附涂层。

[0108] 可以使用任何合适的涂覆技术,包括网纹辊涂覆、逆辊涂覆、浸涂、珠涂覆、挤出涂覆、熔融涂覆或静电喷涂将粘附涂层组合物涂覆到聚酯膜基板上。任何涂覆步骤优选地避免使用有机溶剂。

[0109] 优选地在湿涂层厚度下应用涂层组合物以提供不大于5.0μm、优选地不大于2.0μm以及更优选地不大于1.5μm的干燥厚度。在进一步优选的实施方式中,在不大于1.0μm、不大于0.8μm或不大于0.5μm的干燥厚度下应用涂层组合物。优选地,应用涂层组合物以提供0.03至0.5μm范围内的干燥厚度。在该范围内,涂层的厚度是充分的使得观察到对聚酯基板优异的粘附性,以及当用作PV电池中的背板时,观察到封装树脂的优异的和坚固的粘附性,即使在延长暴露于水分和/或湿度之后。

[0110] 在约100℃至约150℃、优选地约120℃至约140℃的温度下的烘箱中适当地干燥涂层组合物。

[0111] 在约150℃至约250℃、优选地约190℃至约250℃、更优选地约200℃至约230℃、以及最优选地约215℃至约230℃温度的烘箱中适当地固化干燥的涂层组合物。

[0112] 将了解可以单独地和连续地进行干燥和固化步骤,或可以与包括适当的加热曲线的单加热处理组合。

[0113] 在一个实施方式中,在约150℃至约250℃、优选地约190℃至约250℃、更优选地约200℃至约230℃、以及最优选地约215℃至约230℃温度下同时进行涂层组合物的干燥和固化。

[0114] 可以在步骤(a)中或“在线地”(即其中在膜制造期间以及在所采用的任何拉伸操作之前、期间或之间进行涂覆步骤)或“离线地”(即在膜制造之后)将涂层组合物设置到聚酯膜的表面上。优选地,在线进行步骤(a)。

[0115] 在双轴取向聚酯基板时,优选地在已经在第一方向上拉伸之后但是在正交方向拉伸之前将粘附涂层组合物涂覆到基板上,即在双轴取向的聚酯膜的制造期间在第一和第二拉伸步骤之间应用粘附涂层组合物。如上所述进行拉伸步骤。在特别优选的实施方式中,在纵向上初始拉伸平的、淬火的聚酯挤出物,然后将粘附涂层组合物施加至单轴拉伸的挤出物。随着膜进入展幅机烘箱,从涂层组合物中去除液体载体(即在含水的粘附涂层组合物的情形中的水),然后在横向上拉伸膜。

[0116] 在横向上拉伸聚酯膜基板优选地在高于聚酯的 T_g 、优选地高于 T_g 约15℃的温度下进行,但不在已经完成拉伸操作之前发生涂层的快速固化的如此高的温度下进行。在这点上,优选地在低于发生交联的温度的温度下完成横向上聚酯膜基板的拉伸。

[0117] 优选地,聚酯膜基板的横向拉伸与干燥涂层组合物同时发生,并且更优选地在约100℃至约150℃、优选地约120℃至约140℃的温度下。

[0118] 膜的热定型优选地与固化涂层同时发生,且更优选地在150℃至250℃、优选地190℃至250℃、更优选地200℃至230℃、以及最优选地215℃至230℃的范围的温度下,并且对于加热持续时间,典型地是在10至40秒、以及优选地20至30秒的范围内。

[0119] 如果期望的话,可以使聚酯膜基板的暴露表面经受化学的或物理的表面改性处理以改善聚酯表面和涂层之间的粘合。例如,可以将基板的暴露表面暴露于伴有电晕放电的高电压电应力。可以在空气中在大气压下通过常规设备利用优选地具有1至100kV电位下1至20kW的电力输出的高频率、高压发电机完成电晕放电。常规地通过使膜以优选地1.0至500m/分钟的线速度通过放电点处的介电支撑辊(dielectric support roller)实现放电。可以距移动膜表面0.1至10.0mm定位放电电极。然而,典型地,不进行这种表面改性处理,而是将上述的涂层组合物直接涂覆到基板的表面上。

[0120] 本发明的膜可以用于制造电子或光电设备如电致发光(EL)显示设备(特别是有机发光二极管显示(OLED)设备)、电泳显示器(电子纸)和半导体器件(如通常的有机场效应晶体管、薄膜晶体管和集成电路)。

[0121] 本发明的膜特别适用于PV电池,并特别适合用作PV电池的背板或存在于其中的层。如以上提到的,PV电池是典型地包括前板、电极和光伏活性层以及背板并进一步包含前侧封装材料和后侧封装材料的多层装配。因此,根据本发明的进一步的方面,提供了包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和选自自由噁唑啉组成的组的交联剂作为聚酯膜中的粘附涂层(A)的组合物,聚酯膜包括聚酯膜基板(B)和用于将膜的聚酯膜基板粘附到封装树脂的粘附

涂层。

[0122] 本文所描述的膜的关键优势在于该膜(以及具体地该膜的粘附层(A))表现出对用于PV电池中的封装材料、特别是乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物树脂出乎意料的好的和改善的粘附性,其中乙酸乙烯酯组分典型地在约28至约33wt%的范围。合适的EVA封装材料包括商业可获得的Elvax®树脂(DuPont,包括等级PV 1410至PV 1650Z)。

[0123] 其他封装材料包括离子聚合物类材料,即主要由非极性重复单元与较低比例(典型地不大于约15wt%)的含盐单元组成的聚合物。典型的离子聚合物包括热塑性羧酸酯离子聚合物,其中非极性共聚单体选自乙烯和苯乙烯(优选地乙烯)并包含较低比例的含盐单元如甲基丙烯酸和/或丙烯酸的金属盐(例如碱金属或锌盐)。示例性的离子聚合物封装材料是被碱金属或锌部分或完全中和的乙烯和甲基丙烯酸和/或丙烯酸的共聚物,例如Surlyn®(DuPont;例如等级1702)。其他封装材料选自也由DuPont商业可获得的聚乙烯醇缩丁醛树脂(例如PV5200系列)和硅酮树脂(例如光学清澈的硅酮封装物的Dow Corning的PV-6100系列)。其他的封装物材料包括聚烯烃,如乙烯的均聚物和共聚物,例如与丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯如甲基丙烯酸和/或丙烯酸的共聚物。

[0124] 通过层压过程将本发明的膜、具体地所述膜的粘附层(A)粘附至封装树脂。因此,本发明进一步提供了用于生产包括透明的前板和封装树脂的光伏电池的方法,包括将包括聚酯膜基板(B)和粘附层(A)的聚酯膜直接层压至封装树脂,其中聚酯膜形成光伏电池中不透明的背板并且粘附涂层衍生自包含乙烯乙酸乙烯酯(EVA)共聚物和噁唑啉交联剂的组合物。

[0125] 本领域技术人员熟知进行这种层压过程的条件。例如,在一个实施方式中,在约150°C的温度和1.2公吨的压力下进行层压过程,在一个实施方式中,在膜的A4区域应用20分钟的时间。

[0126] 出乎意料地发现根据本发明选择的特定的粘合剂提供了对封装树脂如EVA优异的粘附性。本文所描述的封装材料(优选地EVA)和膜的层(A)之间的粘附强度使得如本文所描述的测量的线性平均负荷是至少40N/cm。

[0127] 不仅紧接着在层压至EVA树脂之后粘附性强,而且还发现即使在湿润条件中在升高的温度下暴露于延长之后保持强烈。如在本文中使用的,术语“在湿润条件中在升高的温度下延长的时间”是指在使用期间膜(例如PV电池)经历的环境条件,并优选地如通过加速老化测试使用本文所描述的湿-热测试测量的(85°C和85%相对湿度,在至少500小时、优选地1000小时,在一个实施方式中2000小时的时间内)。

[0128] 发明人出乎意料地发现不仅使用本发明的粘附组合物实现的初始粘附性强于已知的粘附组合物如含乙烯丙烯酸的粘合剂得到的那些,而且其示出了在延长暴露于升高的温度下的湿润条件后与这些已知的粘附涂层相比更久的保持力。

[0129] 在这点上,本发明的膜优选地表现出在85°C和85%相对湿度下加速老化至少500小时之后至少40N/cm(如本文所描述的测量的线性平均负荷)的对封装材料(优选地EVA)的粘附涂层(A)的粘附强度。

[0130] 具体地,本发明的膜优选地表现出在85°C和85%相对湿度下加速老化至少1000小时之后作为线性平均负荷测量的至少17N/cm的膜的粘附涂层对封装材料(优选地EVA)的粘附强度。

[0131] 此外,本发明的膜优选地表现出在85°C和85%相对湿度下加速老化至少2000小时之后作为线性平均负荷测量的至少12N/cm的膜的粘附层(A)对封装材料的粘附强度。

[0132] 在85°C和85%相对湿度下加速老化至少500小时、以及优选地至少1000小时、在一个实施方式中至少2000小时之后,膜的粘附涂层(A)和封装材料之间的粘附强度是初始粘附强度的至少约25%、优选地至少约40%、优选地至少50%。

[0133] 性质测量

[0134] 以下分析用来表征本文中所描述的膜:

[0135] (i) 根据标准试验测试方法ASTM D1003,使用M57D球形浊度仪(Diffusion Systems扩散系统)通过测量穿过膜总厚度的总光透射(TLT)和浊度(散射透射可见光的百分数(%))来评价透明度。

[0136] (ii) 使用Macbeth密度仪TR 927(由Dent and Woods Ltd,Basingstoke,UK得到)在透射模式下测量透射光密度(TOD)。

[0137] (iii) 使用Colorgard系统2000、模型/45(由Pacific Scientific制造)以及ASTM D 313原则测量白度指数。

[0138] (iv) 在25°C下通过使用处于邻氯苯酚中聚酯的按重量计0.5%溶液在Viscotek™ Y-501C相对粘度计上根据ASTM D5225-98(2003)通过溶液粘度测定法(参见例如在American Laboratory中Hitchcock,Hammons&Yau(1994年8月)“The dual-capillary method for modern-day viscometry”)来测量聚酯和聚酯膜的特性粘度(单位为dL/g),并且使用Billmeyer单点法来计算特性粘度:

[0139] $\eta = 0.25\eta_{red} + 0.75(\ln\eta_{rel})/c$

[0140] 其中:

[0141] η = 特性粘度(以dL/g计),

[0142] η_{rel} = 相对粘度,

[0143] c = 浓度(以g/dL计),以及

[0144] η_{red} = 降低的粘度(以dL/g计),其等于 $(\eta_{rel}-1)/c$ (还表达为 η_{sp}/c ,其中 η_{sp} 是比粘度)。

[0145] (v) 也可以通过使膜经受85°C和85%相对湿度下的处理高达1000小时评估耐水解性(“湿-热测试(DHT)”)。将样品放置在设定在上述温度和湿度下的恒温气候室(Binder Constant Climate Chamber)(KBF115(E2)模型)中固定的持续时间。然后可以以各种时间间隔测量与聚合物的老化有关的性质。具体地,可以如以下所描述的测量对封装EVA层的粘附强度。(vi) 使用180°剥离测试评估膜对封装屏障层(460 μ m EVA板材(Evasa Solarcap® FC100011E))的粘附强度。将EVA板材夹在待测试的膜两个样品之间(使得每个膜样品的粘附层(A)与EVA层接触)并在提供板材的A4区域上1.2公吨的压力的压制机中在150°C的热密封温度下持续20分钟将装配层压在一起。将层压材料的A4板材纵向切割成板条(2.54cm宽度)。使用25.4cm/min的剥离速度、83mm的剥离长度和25mm的狭口间隙(jaw gap)进行剥离测试。可以将粘附强度表达为线性峰值负荷或线性平均负荷。以以下方式之一或两者测量膜的粘附强度:

[0146] (1) 作为初始的干燥粘附强度;

[0147] (2) 作为经受以上提到的“湿-热测试”处理之后的粘附强度。

[0148] 在干燥粘附强度上,以及优选地还在湿-热测试中,本发明的膜优选地出现出至少40N/cm(23lbf/in)的线性平均粘附强度。

[0149] (vii) 根据ISO 4892-2测试聚酯膜的耐候性。

[0150] (viii) 评估在相对于膜的纵向和横向的特定方向上切割并标记用于目测的、尺寸为200mm×10mm的膜样品的热收缩率。样品的较长尺寸(即200mm尺寸)对应于要测试收缩率的膜方向,即评估纵向的收缩率的膜方向,将测试样品的200mm尺寸沿着膜的纵向取向。在将试样加热至150℃的预定温度(通过将其放置在该温度的加热烘箱中)并保持30分钟的间隔后,将其冷却至室温并手动再次测量它的尺寸。计算热收缩率并表达为原始长度的百分率。

[0151] (ix) 使用Perkin Elmer DSC 7仪器得到差示扫描量热计(DSC)扫描。将重量为5mg的聚酯膜样品封装到标准的Perkin Elmer铝DSC坩锅中。压平膜和坩锅以保证部分地约束膜以最小化加热期间取向的松弛效果。将试样放置在仪器的样品支架上并在80℃/分钟下从30加热至300℃来记录有关轨迹。使用干燥的惰性的吹扫气体(氮气)。针对实验条件即针对加热速率和气体流速充分地校准DSC仪器的温度和热流动轴线。将峰温度值即吸热高温峰(A)和吸热低温峰(B)当作从各个吸热熔过程开始到各个吸热融化过程最后绘制的基准线以上的最大位移。使用Perkin Elmer软件内的标准分析流程得出峰值温度测量数据。测量数据的精确度和精确性是±2℃。图1示出了样图。

[0152] (x) 可以通过¹H NMR(D2-1,1,2,2-四氯化乙烷作为溶剂;在80℃下的GSX-Delta400仪器)测量最终膜中的水解稳定剂的量。

[0153] 通过参考以下实施例进一步举例说明本发明。实施例不旨在限制如上所述的本发明的范围。

[0154] 实施例

[0155] 在该实施例中,制备涂覆的膜,层压至EVA封装树脂并评估在延长暴露于水分之后粘附的强度。在具体实施例中详细描述了用于每种情形的涂层。

[0156] 如下制备涂覆的膜:

[0157] 熔融挤出聚对苯二甲酸乙二醇酯,将其浇铸到冷却的滚筒上并在150℃的温度下在挤出方向上拉伸至其原始尺寸的约3倍。添加粒状填料(TiO₂,TR28,Huntsman Tioxide)(经由60wt%的PETG类母料)以提供聚酯膜基板(B)中4.5wt%的TiO₂的最终含量。在膜制造过程中以6.6mL/kg的速率将水解稳定剂(Cardura®E10P)添加到聚酯膜基板(B)中。通过将EVA共聚物分散体添加到去矿质水中,随后将噁唑啉交联剂添加到混合物中制备粘附涂层。然后在作为涂层应用于聚酯膜基板的表面之前,搅拌混合物一分钟。以足以提供在该实施例中阐述的最终干燥厚度的量用该实施例中定义的粘附涂层组合物在其上表面上涂覆膜。使涂覆的膜通过120℃温度下的展幅机烘箱,其中干燥膜并在横向上拉伸至其原始尺寸的约3倍。在约200℃的温度下热定形双轴拉伸的膜,同时固化涂层。最终的聚酯基板具有150μm的厚度和以下实施例中阐述的干燥的粘附涂层厚度。

[0158] 然后在150℃的温度和1.2公吨的压力下在板材的A4区域将涂覆膜层压至EVA封装树脂20分钟。开始和在延长暴露于水分之后使用“湿热测试(DHT)”测试膜对封装树脂的粘附强度,以下阐述了其流程。

[0159] 实施例1至6

[0160] 进行实施例1至6以评估存在于用于形成聚酯膜上的粘附涂层(A)的粘附组合物中的乙烯乙酸乙烯酯和交联剂的相对比例对于粘附涂层和封装树脂之间形成的粘合的粘附强度的影响。聚酯膜基板由具有0.79的IV的聚对苯二甲酸乙二醇酯形成。

[0161] 如表1中所阐述的制备包含EVA和交联剂但是比例不同的多种粘附组合物。测试的所有涂层组合物具有按重量计3.5%的固体含量。

[0162] 在这些实施例中,将由Dow Chemical Company可获得的Adcote 37R972 42E,一种水类EVA共聚物树脂,用作EVA共聚物,并将由日本Nippon Shokubai可获得的EPOCROS® WS700用作噁唑啉交联剂。

[0163] 以提供110nm的干燥粘附涂层厚度的量将粘附组合物应用于聚酯基板。

[0164] 表1

[0165]

样品	EVA共聚物:噁唑啉交联剂的干质量比
实施例1	3.3
实施例2	2
实施例3	1
实施例4	0.5
实施例5	0.25
实施例6	0.1

[0166] 在如上所述层压至封装树脂之后,测量干燥粘附强度并使复合结构经受DHT。结果呈现于以下表2中。

[0167] 表2

[0168]

样品	干燥粘附性(N/cm)	100小时DHT粘附性(N/cm)	500小时DHT粘附性(N/cm)	1000小时DHT粘附性(N/cm)	1500小时DHT粘附性(N/cm)	2000小时DHT粘附性(N/cm)
实施例1	52.3	40.6	50.6	26.1	20.1	16.3
实施例2	48.7	48.0	51.5	27.8	24.0	14.2
实施例3	55.1	48.8	52.3	39.7	0	0
实施例4	48.5	48.5	49.7	39.0	0	0
实施例5	52.9	48.8	48.5	17.7	0	0
实施例6	42.7	47.1	52.9	14.2	0	0

[0169] 得到的结果表明本发明的粘附涂层表现出对封装树脂优异的粘附性,其中在所有情况下初始的干燥粘附性在40N/cm以上。此外,随着EVA与交联剂的相对比例升高,长期粘附性改善,即使在升高的温度下的高湿度条件下。具体地,在升高的温度下在高湿度下2000小时之后,实施例1和2示出优异的粘附性。

[0170] 比较例1和2

[0171] 根据实施例1中阐述的流程制备涂覆的膜,除了代替EVA共聚物使用EAA共聚物(来自Dow Chemical Company的Adcote 50C 35E)。在以下表3中阐述了EAA共聚物与噁唑啉交联剂的比例:

[0172] 表3

[0173]

样品	EAA共聚物:噁唑啉交联剂的干质量比
比较例1	3.3
比较例2	1

[0174] 在如上所述层压至封装树脂之后,测量干燥粘附强度并使复合结构经受DHT。结果存在于呈现于以下表4中。

[0175] 表4

[0176]

样品	干燥粘附性 (N/cm)	1000 小时 DHT 粘附性	2000 小时 DHT 粘附性
比较例 1	42	低粘附性-可以用手容易地剥离。没有得到数值	低粘附性-可以用手容易地剥离。没有得到数值
比较例 2	48.7	低粘附性-可以用手容易地剥离。没有得到数值	低粘附性-可以用手容易地剥离。没有得到数值

[0177] 这些结果与表2中阐述的那些的比较清楚地表明在将EVA代替EAA用于粘附组合物的情况下得到改善的粘附性。具体地,分别在比较例1与实施例1和比较例2与实施例3的比较中,清楚的是与EAA相比,在粘附涂层包含EVA的情况下实现的初始干燥粘附性较高。此外,实施例1至6全部示出1000小时DHT之后可量化的(和合理高的)粘附程度,同时对于比较例1和2,该时间点的粘附性太低使得可以用手剥离膜且不能确定数量限值。类似地,涂覆有含EVA的涂层的多种膜表现出良好的粘附性,即使在2000小时DHT之后。

[0178] 实施例7至9

[0179] 根据以上实施例1中阐述的流程制备涂覆膜,除了如以下表5所阐述的将升高水平的增塑剂(Santiciser 261A,由比利时的Ferro商业可获得)添加到衍生粘附组合物的组合物中。

[0180] 在所有情况下,存在于粘附涂层中的EVA与噁唑啉交联剂的干质量比是3.3。

[0181] 表5

[0182]

样品	存在于粘附组合物中的 Santiciser 261A 的含量 (wt%)
实施例 7	0.005
实施例 8	0.05
实施例 9	0.5

[0183] 在如上所述层压至封装树脂之后,测量干燥粘附强度并使复合结构经受DHT。结果呈现于以下表6中。

[0184] 表6

[0185]

样品	干燥粘附性 N/cm	100 小时 DHT 粘附性 N/cm	500 小时 DHT 粘附性 N/cm	1000 小时 DHT 粘附性 N/cm	1500 小时 DHT 粘附性 N/cm	2000 小时 DHT 粘附性 N/cm
实施例 7	44.6	37.2	39.9	31.3	21	15.2
实施例 8	51.1	38.9	42.7	26.1	21.4	17.3
实施例 9	48.8	41.3	44.6	25.9	28.5	18.9
实施例 10	46.2	35.7	42.4	28.7	29.8	22.9

[0186] 结果示出在1000小时和2000小时DHT之后得到良好的粘附性,即使其中存在增塑剂。

[0187] 实施例10

[0188] 根据实施例1中阐述的流程制备涂覆膜,除了应用之前搅拌衍生粘附涂层的组合物3小时。

[0189] 存在于粘附涂层中的EVA与噁唑啉交联剂的干燥比值是3.3。

[0190] 在如上所述层压至封装树脂之后,测量干燥粘附强度并使复合结构经受DHT。结果呈现于以上表6中。

[0191] 结果示出在1000小时和2000小时DHT之后得到良好的粘附性,即使在延长的混合之后,从制造角度延长的混合是重要的,即这些结果表明在形成粘附涂层组合物及其至基板的应用之间可以存在延迟,而不会观察到对长期粘附性的不利影响。

[0192] 实施例11

[0193] 根据实施例1中所阐述的流程制备涂覆膜,除了使用的EVA共聚物是Michem® Emulsion D791(由卢森堡的Michelman S.a.r.l可获得)。在比较例3A至3D中,将三聚氰胺树脂Cymel® 385(可获得自Allnex)用作交联剂。在实施例11A至11D中,将由日本的Nippon Shokubai可获得的EPOCROS® WS700用作噁唑啉交联剂。

[0194] 在两个实施例中,存在于粘附涂层中的EVA与三聚氰胺交联剂的干燥比值是1。

[0195] 涂层组合物具有按重量计3.5%的固体含量。

[0196] 如以上在实施例1中所描述的层压至封装树脂之后,测量干燥粘附强度。在每种情况下,测试四个相同的样品(A至D),且结果呈现于以下表7中。

[0197] 表7

[0198]

样品	干燥粘附性 (N/cm)
比较例3A	3.1
比较例3B	可手动剥离
比较例3C	7.8
比较例3D	可手动剥离
实施例11A	25.6

实施例11B	31.5
实施例11C	30.8
实施例11D	29.5

[0199] 结果示出与三聚氰胺交联剂相比,在使用噁唑啉交联剂的情况下得到更好的干燥粘附性。