



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 001 502 A1** 2009.11.05

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 001 502.4**

(22) Anmeldetag: **30.04.2008**

(43) Offenlegungstag: **05.11.2009**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C08L 29/14** (2006.01)  
**H01L 31/048** (2006.01)

(71) Anmelder:  
**Kuraray Europe GmbH, 65929 Frankfurt, DE**

(72) Erfinder:  
**Karpinski, Andreas, Dipl.-Ing., 51519 Odenthal, DE; Keller, Uwe, Dr., 53177 Bonn, DE; Stenzel, Holger, Dr., 53773 Hennef, DE; Steuer, Martin, Dr., 65835 Liederbach, DE**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

(54) Bezeichnung: **Photovoltaikmodule mit Kieselsäure-haltigen plastifizierten Zwischenschicht-Folien**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Verwendung von weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien, die SiO<sub>2</sub> enthalten, zur Herstellung von Photovoltaikmodulen.

**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die Erfindung betrifft die Herstellung von Photovoltaikmodulen unter Verwendung von weichmacherhaltigen Folien auf Basis von Polyvinylacetal, die SiO<sub>2</sub> enthalten, zur Vermeidung von Korrosion an den photosensitiven Halbleiterschichten.

## Stand der Technik

**[0002]** Photovoltaikmodule bestehen aus einer photosensitiven Halbleiterschicht, die zum Schutz gegen äußere Einflüsse mit einer transparenten Abdeckung versehen wird. Als photosensitive Halbleiterschicht können monokristalline Solarzellen oder polykristalline, dünne Halbleiterschichten auf einem Träger eingesetzt werden. Dünnschicht-Solarmodule bestehen aus einer photosensitiven Halbleiterschicht, die auf ein Substrat wie z. B. eine transparente Platte oder eine flexible Trägerfolie z. B. durch Aufdampfen, Gasphasenabscheidung, Sputtern oder Nassabscheidung aufgebracht ist.

**[0003]** Beide Systeme werden häufig zwischen eine Glasscheibe und eine rigide, hintere Abdeckplatte z. B. aus Glas oder Kunststoffen mit Hilfe eines transparenten Klebers laminiert.

**[0004]** Der transparente Kleber muss die photosensitive Halbleiterschicht und deren elektrische Verbindungsleitungen vollständig umschließen, UV-stabil und Feuchtigkeitsunempfindlich sein und nach dem Laminierprozess vollständig blasenfrei sein.

**[0005]** Als transparente Kleber werden häufig aushärtende Gießharze oder vernetzbare, auf Ethylvinylacetat (EVA) basierende Systeme eingesetzt, so wie beispielsweise in DE 41 22 721 C1 oder DE 41 28 766 A1 offenbart. Diese Klebesysteme können im ungehärteten Zustand so niedrigviskos eingestellt werden, dass sie die Solarzelleneinheiten blasenfrei umschließen. Nach Zugabe eines Härters oder Vernetzungsmittels wird eine mechanisch widerstandsfähige Klebeschicht erhalten. Nachteilig diesen Klebesystemen ist, dass beim Aushärteprozess häufig aggressive Substanzen wie Säuren freigesetzt werden, die die photosensitiven Halbleiterschichten, insbesondere Dünnschichtmodule, zerstören können. Zudem neigen einige Gießharze nach einigen Jahren zur Blasenbildung bzw. Delamination durch UV-Strahlung.

**[0006]** Eine Alternative zu aushärtenden Klebesystemen ist der Einsatz von weichmacherhaltigen Folien auf Basis von Polyvinylacetalen wie das aus der Verbundglasherstellung bekannte Polyvinylbutyral (PVB). Die Solarzelleneinheiten werden mit einer oder mehreren PVB-Folien bedeckt und diese unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur mit den gewünschten Abdeckmaterialien zu einem Laminat verbunden.

**[0007]** Verfahren zur Herstellung von Solarmodulen mit Hilfe von PVB-Folien sind z. B. durch DE 40 26 165 02, DE 42 278 60 A1, DE 29 237 70 C2, DE 35 38 986 C2 oder US 4,321,418 bekannt. Die Verwendung von PVB-Folien in Solarmodulen als Verbundsicherheitsverglasungen ist z. B. in DE 20 302 045 U1, EP 1617487 A1, und DE 35 389 86 C2 offenbart. Diese Schriften enthalten aber keine Information über die mechanischen, chemischen und elektrischen Eigenschaften der verwendeten PVB-Folien.

**[0008]** Insbesondere die elektrischen Eigenschaften der Folien werden mit zunehmender Leistungsfähigkeit der photosensitiven Halbleiterschichten und der weltweiten Verbreitung von Solarmodulen immer wichtiger. Ladungsverluste oder gar Kurzschlüsse der Halbleiterschicht müssen auch unter extremen Witterungsbedingungen wie tropische Temperaturen, hohe Luftfeuchtigkeit oder starke UV-Strahlung über die gesamte Lebensdauer des Moduls vermieden werden. Photovoltaikmodule werden nach IEC 61215 einer Vielzahl von Tests unterzogen (Dampfgestanktest, wet leakage current test) um Verlustströme der Module zu reduzieren.

**[0009]** Es ist bekannt, dass der elektrische Widerstand von PVB-Folien mit steigendem Feuchtegehalt steil abfällt, was das Auftreten von Leckströmen in Photovoltaikmodulen stark begünstigt. Im Randbereich des Photovoltaikmoduls sind die Folien als Einkapselungsmaterial zur Umgebung offen und den Umweltbedingungen wie z. B. hohen Umgebungsfeuchten ausgesetzt. Hierdurch kann der Wassergehalt der Folien im Randbereich stark zunehmen und Werte bis zur Gleichgewichtsfeuchte (ca. 3 Gew.%) annehmen. Der erhöhte Wassergehalt im Randbereich der Folie reduziert deren elektrischen Widerstand in diesem Bereich stark. Der Wassergehalt nimmt zwar zur Folienmitte wieder ab, aber zur Vermeidung von Leckströmen können die photosensitiven Halbleiterschichten daher nicht bis in den Randbereich der Folie bzw. des Moduls verlegt werden. Dies reduziert die Flächenbelegung und damit die Stromausbeute des Moduls.

**[0010]** Solarzellen, insbesondere photosensitive Halbleiterschichten von Dünnschicht-Solarmodulen, z. B. auf Basis von CIS (Copper/Indium/(di)Selenit) oder Copper/Indium/Gallium/Sulphide/Selenit (CIGS) oder die als elektrischer Leiter eingesetzten dünnen Schichten (TCO, „transparent conductive Oxide“) sind chemisch korrosionsanfällig. Das Einkapselungsmaterial muss daher weitestgehend chemisch inert sein und darf keine aggressiven chemischen Additive wie Vernetzer, Grosslinker oder Primer enthalten. Weiterhin ist die Anwesenheit von Wasser oder Säurespuren zu vermeiden.

#### Aufgabe

**[0011]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, weichmacherhaltige Folien auf Basis von Polyvinylacetal mit geringer Korrosionsneigung gegenüber photosensitiven Halbleiterschichten oder den verwendeten elektrischen Leitern bereit zu stellen.

**[0012]** Es wurde gefunden, dass Folien auf Basis von Polyvinylacetalen die  $\text{SiO}_2$  enthalten eine verringerte Korrosionsneigung gegenüber photosensitiven Halbleiterschichten oder den verwendeten elektrischen Leitern aufweisen.

**[0013]** Ohne an die Richtigkeit dieser Theorie gebunden zu sein, ist die verringerte Korrosionsneigung möglicherweise drauf zurückzuführen, dass eindiffundierte Feuchtigkeit von den  $\text{SiO}_2$ -Partikeln absorbiert und für eine Spaltung der Restacetatgruppen des Polyvinylacetals in Essigsäure und Polyvinylalkoholgruppen nicht zur Verfügung steht.

#### Darstellung der Erfindung

**[0014]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Photovoltaikmodule, umfassend ein Laminat aus

- a) einer transparenten Frontabdeckung
- b) einer oder mehreren photosensitiven Halbleiterschichten
- c) mindestens eine weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierende Folie und
- d) einer rückwärtigen Abdeckung

wobei die weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierende Folie c) 0,01–5 Gew.%  $\text{SiO}_2$  (bezogen auf die Folienmischung) enthält.

**[0015]** Weiterhin kann die möglicherweise vom Wassergehalt der Folie abhängende Innenbeweglichkeit und damit der spezifische Widerstand durch den Zusatz von  $\text{SiO}_2$ , insbesondere von pyrogenem  $\text{SiO}_2$  beeinflusst werden. Bevorzugt enthalten die weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien 0,01 bis 2,5 Gew.%, bevorzugt 0,01 bis 1 Gew.%  $\text{SiO}_2$ .

**[0016]** Durch den Zusatz von  $\text{SiO}_2$  sollte sich die Transparenz der Folie nicht wesentlich verschlechtern. Erfindungsgemäße Folien weisen daher eine Lichtdurchlässigkeit TL (380–780 nm) nach EN 410 von mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95% auf.

**[0017]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Folien bei einer Umgebungsfeuchte von 85% rF bei 23°C einen spezifischen Widerstand von mindestens  $1\text{E}+11$  ohm·cm, bevorzugt mindestens  $5\text{E}+11$  ohm·cm, bevorzugt  $1\text{E}+12$  ohm·cm, bevorzugt  $5\text{E}+12$  ohm·cm, bevorzugt  $1\text{E}+13$ , bevorzugt  $5\text{E}+13$  ohm·cm, bevorzugt  $1\text{E}+14$  ohm·cm auf.

**[0018]** Zur Herstellung von Polyvinylacetal wird Polyvinylalkohol in Wasser gelöst und mit einem Aldehyd wie Butyraldehyd unter Zusatz eines Säurekatalysators acetalisiert. Das ausgefallene Polyvinylacetals wird abgetrennt, neutral gewaschen, ggf. in einem alkalisch eingestellten wässrigen Medium suspendiert, danach erneut neutral gewaschen und getrocknet.

**[0019]** Die zur Acetalisierung eingesetzte Säure muss nach erfolgter Reaktion wieder neutralisiert werden. Wird hier ein Überschuss an Base (z. B. NaOH, KOH oder  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) eingesetzt, so erhöht sich der Alkalität und es kann ganz oder teilweise auf die Zugabe der basischen Substanz verzichtet werden.

**[0020]** Der Polyvinylalkoholgehalt des Polyvinylacetals kann durch die Menge des bei der Acetalisierung eingesetzten Aldehyds eingestellt werden.

**[0021]** Es ist auch möglich, die Acetalisierung mit anderen oder mehreren Aldehyden mit 2–10 Kohlenstoffatomen (z. B. Valeraldehyd) durchzuführen.

**[0022]** Die auf weichmacherhaltigem Polyvinylacetal basierenden Folien enthalten bevorzugt unvernetztes Polyvinylbutyral (PVB), das durch Acetalisierung von Polyvinylalkohol mit Butyraldehyd gewonnen wird.

**[0023]** Der Einsatz von vernetzten Polyvinylacetalen, insbesondere vernetztem Polyvinylbutyral (PVB) ist ebenso möglich. Geeignete vernetzte Polyvinylacetale sind z. B. in EP 1527107 B1 und WO 2004/063231 A1 (thermische Selbstvernetzung von Carboxylgruppenhaltigen Polyvinylacetalen), EP 1606325 A1 (mit Polyaldehyden vernetzte Polyvinylacetale) und WO 03/020776 A1 (mit Glyoxylsäure vernetzte Polyvinylacetale) beschrieben. Auf die Offenbarung dieser Patentanmeldungen wird vollumfänglich Bezug genommen.

**[0024]** Als Polyvinylalkohol können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Terpolymere aus hydrolysierten Vinylacetat/Ethylen-Copolymeren eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind in der Regel zu mehr als 98 Mol% hydrolysiert und enthalten 1 bis 10 Gew. auf Ethylen basierende Einheiten (z. B. Typ „Exceval“ der Kuraray Europe GmbH).

**[0025]** Als Polyvinylalkohol können im Rahmen der vorliegenden Erfindung weiterhin auch hydrolysierte Copolymere aus Vinylacetat und mindestens einem weiteren ethylenisch ungesättigten Monomer eingesetzt werden.

**[0026]** Die Polyvinylalkohole können im Rahmen der vorliegenden Erfindung rein oder als Mischung von Polyvinylalkoholen mit unterschiedlichem Polymerisationsgrad oder Hydrolysegrad eingesetzt werden.

**[0027]** Polyvinylacetale enthalten neben den Acetaleinheiten noch aus Vinylacetat und Vinylalkohol resultierende Einheiten. Die erfindungsgemäß verwendeten Polyvinylacetale weisen bevorzugt einen Polyvinylalkoholanteil von weniger als 22 Gew.%, 20 Gew.% oder 18 Gew.%, weniger als 16 Gew.% oder 15 Gew.% und insbesondere weniger als 14 Gew.% auf. Ein Polyvinylalkoholanteil von 12 Gew.% sollte nicht unterschritten werden.

**[0028]** Der Polyvinylacetatgehalt des erfindungsgemäß eingesetzten Polyvinylacetals liegt bevorzugt unter 3 Gew.% oder unter 1 Gew.%, besonders bevorzugt unter 0,75 Gew.%, ganz besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.% und insbesondere unter 0,25 Gew.%.

**[0029]** Aus dem Polyvinylalkoholanteil und dem Restacetatgehalt kann der Acetalisierungsgrad rechnerisch ermittelt werden.

**[0030]** Bevorzugt weisen die Folien einen Weichmachergehalt von maximal 40 Gew.%, 35 Gew.%, 32 Gew.%, 30 Gew.%, 28 Gew.%, 26 Gew.%, 24 Gew.% oder 22 Gew.% auf, wobei ein Weichmachergehalt von 15 Gew.% aus Gründen der Verarbeitbarkeit der Folie nicht unterschritten werden sollte (jeweils bezogen auf die gesamte Folienformulierung). Erfindungsgemäße Folien bzw. Photovoltaikmodule können einen oder mehrere Weichmacher enthalten.

**[0031]** Geeignete Weichmacher für die erfindungsgemäß eingesetzten Folien sind eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus den folgenden Gruppen:

- Ester von mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Säuren, z. B. Dialkyladipate wie Dihexyladipat, Dioctyladipat, Hexylcyclohexyladipat, Mischungen aus Heptyl- und Nonyladipaten, Diisononyladipat, Heptylnonyladipat sowie Ester der Adipinsäure mit cycloaliphatischen oder Etherbindungen enthaltenden Esteralkoholen, Dialkylsebazate wie Dibutylsebazat sowie Ester der Sebazinsäure mit cycloaliphatischen oder Etherbindungen enthaltenden Esteralkoholen, Estern der Phthalsäure wie Butylbenzylphthalat oder Bis-2-butoxyethylphthalat
- Ester oder Ether von mehrwertigen aliphatischen oder aromatischen Alkoholen oder Oligoetherglykolen mit einem oder mehreren unverzweigten oder verzweigten aliphatischen oder aromatischen Substituenten, wie z. B. Estern von Di-, Tri- oder Tetraglykolen mit linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Carbonsäuren; Als Beispiele für letztere Gruppe können dienen Diethylenglykol-bis-(2-ethylhexanoat), Triethylenglykol-bis-(2-ethylhexanoat), Triethylenglykol-bis-(2-ethylbutanoat), Tetra-ethylenglykol-bis-n-heptanoat, Triethylenglykol-bis-n-heptanoat, Triethylenglykol-bis-n-hexanoat, Tetraethylenglykol-dimethylether und/oder Dipropylenglykolbenzoat
- Phosphate mit aliphatischen oder aromatischen Esteralkoholen wie z. B. Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TOF), Triethylphosphat, Diphenyl-2-ethylhexylphosphat, und/oder Trikresylphosphat
- Ester der Zitronensäure, Bernsteinsäure und/oder Fumarsäure

**[0032]** Besonders geeignet als Weichmacher für die erfindungsgemäß eingesetzten Folien sind eine oder

mehrere Verbindungen ausgewählt aus der folgende Gruppe Di-2-ethylhexylsebacat (DOS), Di-2-ethylhexyladipat (DOA), Dihexyladipat (DHA), Dibutylsebacat (DBS), Triethylenglykol-bis-n-heptanoat (3G7), Tetraethylenglykol-bis-n-heptanoat (4G7), Triethylenglykol-bis-2-ethylhexanoat (3G0 bzw. 3G8) Tetraethylenglykol-bis-n-2-ethylhexanoat (4G0 bzw. 4G8) Di-2-butoxyethyladipat (DBEA), Di-2-butoxyethoxyethyladipat (DBEEA) Di-2-butoxyethylsebacat (DBES), Di-2-ethylhexylphthalat (DOP), Di-isononylphthalat (DINP) Triethylenglykol-bis-isononanoat, Triethylenglykol-bis-2-propylhexanoat, Tris(2-ethylhexyl)phosphat (TOF) und Di-propylenglykolbenzoat.

**[0033]** Ganz besonders geeignet als Weichmacher für die erfindungsgemäß eingesetzten Folien sind Weichmacher, deren Polarität, ausgedrückt durch die Formel  $100 \times O/(C+H)$  kleiner/gleich 9,4 ist, wobei O, C und H für die Anzahl der Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im jeweiligen Molekül steht.

**[0034]** Die nachfolgende Tabelle zeigt erfindungsgemäß einsetzbare Weichmacher und deren Polaritätswerte nach der Formel  $100 \times O/(C+H)$ .

Name	Abkürzung $100 \times O/(C+H)$
Di-2-ethylhexylsebacat (DOS)	5,3
Di-2-ethylhexyladipat (DOA)	6,3
Di-2-ethylhexylphthalat (DOP)	6,5
Triethylenglykol-bis-2-propylhexanoat	8,6
Triethylenglykol-bis-i-nonanoat	8,6
Di-2-butoxyethylsebacat (DBES)	9,4
Triethylenglykol-bis-2-ethylhexanoat (3G8)	9,4

**[0035]** Zur Verbesserung der Transparenz kann auch  $\text{SiO}_2$  eingesetzt werden, das geringe Mengen an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  und/oder  $\text{MgO}$  in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.% (bezogen auf das  $\text{SiO}_2$ ) enthält. Durch diesen Zusatz wird der Brechungsindex des  $\text{SiO}_2$  an den des weichmacherhaltigen Polyvinylacetals angenähert. Materialien dieser Art sind von der Degussa GmbH erhältlich.

**[0036]** Eine weitere Möglichkeit, die Korrosionsneigung der erfindungsgemäß eingesetzten Folien gegenüber photosensitiven Halbleiterschichten zu verringern, ist die Vermeidung von Säurespuren.

**[0037]** Eine weitere Möglichkeit, die Korrosionsneigung der erfindungsgemäß eingesetzten Folien gegenüber photosensitiven Halbleiterschichten zu verringern, ist die Vermeidung von Säurespuren bei der Herstellung des Materials. Folien dieser Art werden in der Regel durch Extrusion unter erhöhten Temperaturen hergestellt, wodurch eine thermische Zersetzung des polymeren Materials bzw. des Weichmachers auftreten kann. Weiterhin kann durch eindiffundiertes Wasser eine Spaltung der Restacetatgruppen des Polyvinylalkohols auftreten, wodurch Essigsäure freigesetzt wird. In beiden Fällen resultieren Säurespuren, die die photosensitiven Halbleiterschichten angreifen können.

**[0038]** Bevorzugt weisen die erfindungsgemäß eingesetzten Folien daher eine gewisse Basizität, ausgedrückt als Alkali-Titer auf, der über 5 oder 10, bevorzugt über 15 und insbesondere über 20, 30 oder 40 liegen sollte. Ein maximaler Alkali-Titer von 100 sollte nicht überschritten werden.

**[0039]** Der Alkali-Titer wird, wie im folgenden beschrieben, durch Rücktitration der Folie bestimmt und kann durch Zugabe von basischen Substanzen, wie z. B. Metallsalze von organischen Carbonsäuren mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, insbesondere Alkali- oder Erdalkalisalze wie Magnesium- oder Kaliumacetat eingestellt werden. Die basische Verbindung wird üblicherweise in einer Konzentration von 0,005 bis 2 Gew.% insbesondere 0,05 bis 1 Gew.%, bezogen auf die gesamte Mischung eingesetzt.

**[0040]** Weiterhin können die erfindungsgemäßen Folien zusätzlich auch übliche Additive, wie zum Beispiel Oxidationsstabilisatoren, UV-Stabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente sowie Antihafmittel enthalten.

**[0041]** Die prinzipielle Herstellung und Zusammensetzung von Folien auf Basis von Polyvinylacetalen ist z. B. in EP 185 863 B1, EP 1 118 258 B1 WO 02/102591 A1, EP 1 118 258 B1 oder EP 387 148 B1 beschrieben.

**[0042]** Die Herstellung der Photovoltaikmodule erfolgt durch Laminierung der transparenten Frontabdeckung a), den photosensitiven Halbleiterschichten b) und der rückwärtigen Abdeckung d) mittels mindestens einer weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folie c) unter Verschmelzung der Folien, so dass ein blasen- und schlierenfreier Einschluss der photosensitiven Halbleiterschicht erhalten wird.

**[0043]** In dieser Variante der erfindungsgemäßen Photovoltaikmodule werden die photosensitiven Halbleiterschichten zwischen zwei Folien c) eingebettet und so mit den Abdeckungen a) und d) verklebt.

**[0044]** Die Dicke der auf weichmacherhaltigem Polyvinylacetal basierenden Folien liegt üblicherweise bei 0.38, 0.51, 0.76, 1.14, 1.52 oder 2.28 mm.

**[0045]** Insbesondere bei Dünnschicht-Solarmodulen ist die photosensitive Halbleiterschicht direkt auf einen Träger aufgebracht (z. B. durch Aufdampfen, Gasphasenabscheidung, Sputtern oder Nassabscheidung). Eine Einkapselung ist hier nicht möglich. In einem solchen erfindungsgemäßen Modul ist daher eine oder mehrere photosensitive Halbleiterschicht b) auf eine transparente Frontabdeckung a) oder eine rückwärtige Abdeckung d) aufgebracht und durch mindestens einer weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folie c) miteinander verklebt.

**[0046]** In der Regel wird bei Dünnschicht-Modulen die photosensitive Halbleiterschicht ganzflächig auf den Träger aufgebracht d. h. bis zum Rand des Trägers. Anschließend wird am Rand ein Teil der photosensitiven Halbleiterschicht wieder entfernt, sodass zu Isolationszwecken ein Halbleiter-freier Randbereich übrig bleibt (sog. Randentschichtung). Durch die hohen Widerstandswerte der erfindungsgemäß eingesetzten Folie kann dieser Randbereich mit bevorzugt unter 3 cm, ganz besonders unter 2 cm und insbesondere unter 1 cm sehr schmal ausfallen.

**[0047]** Erfindungsgemäß eingesetzte Folien füllen während des Laminierprozesses die an den photosensitiven Halbleiterschichten bzw. deren elektrischen Verbindungen vorhandenen Hohlräume aus.

**[0048]** Die transparente Frontabdeckung besteht in der Regel aus Glas oder PMMA. Die rückwärtige Abdeckung des erfindungsgemäßen Photovoltaikmoduls kann aus Glas, Kunststoff oder Metall oder deren Verbünden bestehen, wobei mindestens einer der Träger transparent sein kann. Es ist ebenfalls möglich, einen oder beide Abdeckungen als Verbundverglasung (d. h. als Laminat aus mindestens zwei Glasscheiben und mindestens einer PVB-Folie) oder als Isolierverglasung mit einem Gaszwischenraum auszuführen. Selbstverständlich ist auch die Kombination dieser Maßnahmen möglich.

**[0049]** Die in den Modulen eingesetzten photosensitiven Halbleiterschichten müssen keine besonderen Eigenschaften besitzen. Es können mono-, polykristalline oder amorphe Systeme eingesetzt werden.

**[0050]** Zur Laminierung der so erhaltenen Schichtkörpers können die dem Fachmann geläufigen Verfahren mit und ohne vorhergehende Herstellung eines Vorverbundes eingesetzt werden.

**[0051]** So genannte Autoklavenprozesse werden bei einem erhöhten Druck von ca. 10 bis 15 bar und Temperaturen von 130 bis 145°C über ca. 2 Stunden durchgeführt. Vakuumsack- oder Vakuumringverfahren z. B. gemäß EP 1 235 683 B1 arbeiten bei ca. 200 mbar und 130 bis 145°C

**[0052]** Vorzugsweise werden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Photovoltaikmodule Vakuumlaminatoren eingesetzt. Diese bestehen aus einer beheizbaren und evakuierbaren Kammer, in denen Verbundverglasungen innerhalb von 30–60 Minuten laminiert werden können. Verminderte Drücke von 0,01 bis 300 mbar und Temperaturen von 100 bis 200°C, insbesondere 130–160°C haben sich in der Praxis bewährt.

**[0053]** Alternativ kann ein so oben beschrieben zusammengelegter Schichtkörper zwischen mindestens einem Walzenpaar bei einer Temperatur von 60 bis 150°C zu einem erfindungsgemäßen Modul verpresst werden. Anlagen dieser Art sind zur Herstellung von Verbundverglasungen bekannt und verfügen normalerweise über mindestens einen Heizzunnel vor bzw. nach dem ersten Presswerk bei Anlagen mit zwei Presswerken.

**[0054]** Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung die Verwendung von weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien c), die 0,01 bis 5 Gew.% SiO<sub>2</sub> enthalten, bzw. mit den genannten bevorzugten Ausführungsformen zur Herstellung von Photovoltaikmodulen.

**[0055]** Erfindungsgemäße Photovoltaikmodule können als Fassadenbauteil, Dachflächen, Wintergartenabdeckung, Schallschutzwand, Balkon- oder Brüstungselement oder als Bestandteil von Fensterflächen verwendet werden.

## Messmethoden:

**[0056]** Die Messung des spezifischen Durchgangswiderstandes der Folie erfolgt gemäß DIN IEC 60093 bei definierter Temperatur und Umgebungsfeuchte (23°C und 85% rLF) nachdem die Folie wenigstens 24h bei diesen Bedingungen konditioniert wurde. Zur Durchführung der Messung wurde eine Plattenelektrode Typ 302 132 von der Firma Fetronic GmbH sowie ein Widerstandsmessgerät ISO-Digi 5kV von der Firma Amprobe verwendet. Die Prüfspannung betrug 2,5 kV, die Wartezeit nach Anlegen der Prüfspannung bis zur Messwertfassung 60 sek. Damit ein ausreichender Kontakt zwischen den flachen Platten der Messelektrode und der Folie gewährleistet ist, sollte deren Oberflächenrauigkeit  $R_z$  bei Messung nach DIN EN ISO 4287 nicht größer als 10 µm sein, d. h. gegebenenfalls muss die Originaloberfläche der PVB-Folie vor der Widerstandsmessung durch thermisches Umprägen geglättet werden.

**[0057]** Der Polyvinylalkohol- und Polyvinylalkoholacetatgehalt der Polyvinylacetale wurde gemäß ASTM D 1396-92 bestimmt. Die Analyse des Metallionengehaltes erfolgte durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

**[0058]** Der Wasser- bzw. Feuchtegehalt der Folien wird mit der Karl-Fischer-Methode bestimmt. Diese Methode kann sowohl an der unlaminierten Folie als auch an einem laminierten Photovoltaikmodul in Abhängigkeit vom Abstand zum Rand der Folie durchgeführt werden.

## Alkali-Titer

**[0059]** 3 bis 4 gr. des weichmacherhaltigen Polyvinylacetal-Films wird in 100 ml einer Mischung von Ethanol/THF (80:20) in einem Magnetrührer über Nacht gelöst. Hierzu werden 10 ml einer verdünnten Salzsäure ( $c = 0,01$  mol/Liter) gegeben und anschließend potentiometrisch mit einer Lösung von Tetrabutylammoniumhydroxid (TBAH) in 2-Propanol ( $c = 0,01$  mol/Liter) mit einem Titroprozessor gegen eine Leerprobe potentiometrisch titriert. Der Alkali-Titer berechnet sich wie folgt:

Alkali-Titer = ml HCl pro 100 gr einer Probe = (Verbrauch TBAH  
Leerprobe – TBAH Probe × 100 durch Gewicht der Probe in gr.)

## ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

### Zitierte Patentliteratur

- DE 4122721 C1 [0005]
- DE 4128766 A1 [0005]
- DE 402616502 [0007]
- DE 4227860 A1 [0007]
- DE 2923770 C2 [0007]
- DE 3538986 C2 [0007, 0007]
- US 4321418 [0007]
- DE 20302045 U1 [0007]
- EP 1617487 A1 [0007]
- EP 1527107 B1 [0023]
- WO 2004/063231 A1 [0023]
- EP 1606325 A1 [0023]
- WO 03/020776 A1 [0023]
- EP 185863 B1 [0041]
- EP 1118258 B1 [0041, 0041]
- WO 02/102591 A1 [0041]
- EP 387148 B1 [0041]
- EP 1235683 B1 [0051]

### Zitierte Nicht-Patentliteratur

- IEC 61215 [0008]
- EN 410 [0016]
- DIN IEC 60093 [0056]
- DIN EN ISO 4287 [0056]
- ASTM D 1396-92 [0057]



**Patentansprüche**

1. Photovoltaikmodul, umfassend ein Laminat aus
  - a) einer transparenten Frontabdeckung
  - b) einer oder mehreren photosensitiven Halbleiterschichten
  - c) mindestens einer weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folie und
  - d) einer rückwärtigen Abdeckung**dadurch gekennzeichnet**, dass die weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierende Folie c) 0,01 bis 5 Gew.% SiO<sub>2</sub> enthält.
2. Photovoltaikmodul nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien c) einen Weichmachergehalt von maximal 40 Gew.% aufweisen.
3. Photovoltaikmodul nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, dass das die weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien c) in einem Umgebungsklima von 85% rF/23°C einen elektrischen Durchgangswiderstand von mehr als 1E11 Ohm·cm aufweisen.
4. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, dass die weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien c) einen Alkali-Titer von mehr als 5 aufweisen.
5. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 4 dadurch gekennzeichnet, dass das Polyvinylacetal einen Polyvinylalkoholanteil von weniger als 22 Gew.% aufweist.
6. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, dass die weichmacherhaltigen auf Polyvinylacetal basierenden Folien c) ein Metallsalz einer Carbonsäure mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen als basische Verbindung enthalten.
7. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, dass das Polyvinylacetal einen Restacetatgehalt von weniger als 3 Gew.% aufweist.
8. Photovoltaikmodul nach einem der Ansprüche 1 bis 7 dadurch gekennzeichnet, dass eine oder mehrere photosensitive Halbleiterschichten b) auf eine transparente Frontabdeckung a) oder eine rückwärtige Abdeckung d) aufgebracht werden und durch mindestens eine weichmacherhaltige, auf Polyvinylacetal basierende Folie c) miteinander verklebt sind.
9. Verwendung von weichmacherhaltigen, auf Polyvinylacetal basierenden Folien, die 0,01 bis 5 Gew.% SiO<sub>2</sub> enthalten, zur Herstellung von Photovoltaikmodulen.
10. Verwendung von Photovoltaikmodulen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Fassadenbauteil, Dachflächen, Wintergartenabdeckung, Schallschutzwand, Balkon- oder Brüstungselement oder als Bestandteil von Fensterflächen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen