



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106795341 B

(45)授权公告日 2019.12.06

(21)申请号 201580046989.2

(22)申请日 2015.09.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106795341 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(30)优先权数据
14185398.6 2014.09.18 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.03.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2015/071056 2015.09.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/041940 EN 2016.03.24

(73)专利权人 博里利斯股份公司
地址 奥地利维也纳

(72)发明人 弗朗西斯·科斯塔
马蒂亚斯·布尔奎斯特
斯蒂芬·赫尔斯特罗姆

贝尔特·博若德斯

吉里什·苏雷什·加尔加利

伯恩特-阿克·苏丹

塔尼亚·皮尔 帕特·维尔赫尤利

杰伦·奥德尔柯克

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事
务所(普通合伙) 11201

代理人 宋融冰

(51)Int.Cl.

G08L 23/08(2006.01)

G08L 23/26(2006.01)

H01L 31/048(2014.01)

(56)对比文件

CN 102067331 A,2011.05.18,

WO 2013/159942 A2,2013.10.31,

CN 102067328 A,2011.05.18,

CN 103392238 A,2013.11.13,

审查员 吕晓琴

权利要求书2页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

用于层元件的层的聚合物组合物

(57)摘要

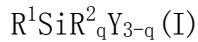
本发明涉及一种聚合物组合物,涉及一种包括聚合物组合物的层元件、优选地涉及包括聚合物组合物的光伏模块的至少一个层元件,和涉及一种制品,其优选地为层元件的所述至少一个层,优选地为光伏模块的层元件的至少一个层。

1. 一种聚合物组合物, 包括
 - i) 具有极性共聚单体的乙烯的聚合物 (a), 其中
 - 通过定量核磁共振光谱进行定量时, 所述极性共聚单体在所述乙烯的聚合物 (a) 中以 4.5 至 18 摩尔% 的量存在, 和
 - 所述极性共聚单体选自丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的组, 和其中
 - 所述乙烯的聚合物 (a) 任选地带有除了所述极性共聚单体之外的含有官能团的单元,
 - ii) 含有硅烷基团的单元 (b), 和
 - iii) 添加剂, 所述添加剂选自抗氧化剂、UV 光稳定剂、成核剂、澄清剂、增白剂、除酸剂、加工剂和增滑剂,其中所述聚合物组合物具有
 - 当根据 ISO 15106-3:2003 在 38°C 下测量时的 20000mg-mm/(m²-天) 以下的透水性, 和
 - 其中所述聚合物组合物不含有硅烷醇缩合催化剂。
2. 根据权利要求 1 所述的聚合物组合物, 其中在所述乙烯的聚合物 (a) 中存在的所述极性共聚单体的含量为 5.0 至 18.0 摩尔%。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当通过折光仪 Anton Paar Abbemat 以 589.3nm 的波长和 10°C 的步长测量时, 所述聚合物组合物的在 10 至 70°C 的温度范围内的折射率的差异小于 0.0340。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当通过配备有 150mm 积分球的 Perkin Elmer Lambda 900UV/VIS/NIR 光谱仪测量时, 所述聚合物组合物具有至少 88.2% 的透光率。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当根据 ISO 标准 6721-1 和 6721-10 测量时, 所述聚合物组合物具有 10.0 至 35.0 的剪切稀化指数 SHI_{0.05/300}。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当根据 ISO 1133 在 190°C 和 2.16kg 的载荷下测量时, 所述聚合物组合物的 MFR₂ 为 13 至 70g/10min。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当根据 ISO 标准 6721-1 和 6721-10 测量时, 所述聚合物组合物具有 2000 至 5000kPa 的 5kPa 下的 G'。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当根据 ISO 16014-4:2003 和 ASTM D 6474-99 的凝胶渗透色谱法测定时, 所述乙烯的聚合物 (a) 具有至少 70000 的重均分子量 Mw。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中当根据 ASTM D 882-A 测量时, 所述聚合物组合物具有 1) 6 至 30MPa 的拉伸模量 MD 和/或 2) 5 至 30MPa 的拉伸模量 TD。
10. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中所述乙烯的聚合物 (a) 的密度为 930 至 957kg/m³。
11. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中具有所述极性共聚单体的所述乙烯的聚合物 (a) 为具有丙烯酸甲酯共聚单体的乙烯的聚合物和任选地, 具有所述极性共聚单体的所述乙烯的聚合物 (a) 带有含有官能团的单元。
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的聚合物组合物, 其中具有所述极性共聚单体的所述乙烯的聚合物 (a) 带有含有官能团的单元。
13. 根据权利要求 12 所述的聚合物组合物, 其中具有所述极性共聚单体的所述乙烯的聚合物 (a) 带有作为所述含有官能团的单元的含有硅烷基团的单元 (b)。

14. 根据权利要求13所述的聚合物组合物,其中所述乙烯的聚合物(a)中的所述含有硅烷基团的单元(b)的量为0.01至1.00摩尔%。

15. 根据权利要求13所述的聚合物组合物,其中作为含有官能团的单元的所述含有硅烷基团的单元(b)以共聚单体单元的形式存在于所述乙烯的聚合物(a)中。

16. 根据权利要求13所述的聚合物组合物,其中作为含有硅烷基团的单元(b)的含有硅烷基团的共聚单体单元或化合物为下式所代表的可水解的不饱和硅烷化合物,



其中

R^1 为烯键不饱和烃基基团、烯键不饱和烃氧基基团或烯键不饱和(甲基)丙烯酰氧基烃基基团,

每个 R^2 独立地为脂肪族饱和烃基基团,

Y可以相同或不同的,其为可水解的有机基团,和

q为0、1或2。

17. 根据权利要求1或2所述的聚合物组合物,其中具有所述极性共聚单体的所述乙烯的聚合物(a)为乙烯与丙烯酸甲酯共聚单体和可水解的含有硅烷基团的共聚单体的共聚物。

18. 一种制品,包括根据前述权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物。

19. 根据权利要求18所述的制品,其中所述制品为层元件,其中所述层元件包括至少一个层,所述至少一个层包括根据前述权利要求1至17中的任一项所述的聚合物组合物。

20. 根据前述权利要求18或19所述的制品,其中所述制品为包括至少一个光伏元件和至少一个层元件的光伏模块,所述至少一个层元件包括至少一个层,其中所述至少一个层包括根据前述权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物。

21. 一种光伏模块,包括至少一个光伏元件和至少一个层元件,所述至少一个层元件为包括根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物的单层元件或包括两个以上的层的多层元件,其中至少一个层包括根据前述权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物。

22. 根据权利要求21所述的光伏模块,其中所述至少一个层元件为包括根据权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物的封装单层元件或包括至少一个层的封装多层元件,所述至少一个层包括根据前述权利要求1至17中任一项所述的聚合物组合物。

用于层元件的层的聚合物组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物组合物,涉及一种包括聚合物组合物的层元件、优选地涉及包括聚合物组合物的光伏模块的至少一个层元件,和涉及一种制品,其优选地为层元件的所述至少一个层,优选地为光伏模块的层元件的至少一个层。

背景技术

[0002] 光伏模块,也称为太阳能电池模块,由光产生电,并且用于本领域中众所周知的多种应用中。光伏模块的类型可以变化。模块通常具有多层结构,即具有不同功能的多个不同的层元件。光伏模块的层元件可以对于层材料和层结构变化。最终的光伏模块可以是刚性的或柔性的。刚性光伏模块可以例如含有刚性玻璃顶部元件,前封装层元件,与连接件一起的光伏电池的至少一个元件,后封装层元件,背板(backsheet)层元件和例如铝框架。所有所述术语在本领域中具有公知的含义。在柔性模块中,顶层元件可以是例如由聚氟乙烯(PVF)或聚偏二氟乙烯(PVDF)聚合物制成的氟化层。封装层通常由乙烯乙酸乙烯酯(EVA)制成。

[0003] 上述示例性层元件可以是单层元件或多层元件。此外,在元件的层之间或在不同的层元件之间可以存在粘合剂层。

[0004] 为满足发展和进一步开发光伏模块工业中所需的多种需求,对光伏模块的层元件的新型聚合物组合物有持续的需求。

附图说明

[0005] 图1示意性描述了光伏模块的一个示例。

发明内容

[0006] 因此,本发明提供了一种聚合物组合物,包括

[0007] i) 具有极性共聚单体的乙烯的聚合物(a),其中

[0008] -根据“测定方法”如下所描述的“共聚单体含量”,极性共聚单体在乙烯的聚合物(a)中以4.5至18摩尔%的量存在,和

[0009] -极性共聚单体选自丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的组,和其中

[0010] -乙烯的聚合物(a)任选地带有除了极性共聚单体之外的含有官能团的单元,和

[0011] ii) 含有硅烷基团的单元(b),

[0012] 其中所述聚合物组合物具有

[0013] -当根据以下“测定方法”下“透水性”方法中的描述的ISO 15106-3:2003在38°C下测量时的20000mg-mm/(m²-天)以下的透水性。

[0014] 本发明的聚合物组合物对于层元件的至少一个层是高度有利的。

[0015] 上下文中所限定的本发明的聚合物组合物在本文中还可简短地称为“聚合物组合物”或“组合物”。在上文、下文或权利要求中所限定的“具有极性共聚单体的乙烯的聚合物

(a)”在本文中还可简短地称为“乙烯的聚合物(a)”或“极性聚合物”。

[0016] 表述“具有极性共聚单体”在本文中可表示乙烯可含有一种极性共聚单体或多种不同的极性共聚单体。

[0017] 乙烯的聚合物(a)优选地含有一种作为极性共聚单体的极性共聚单体。

[0018] 众所周知，“共聚单体”表示可共聚的共聚单体单元。

[0019] 令人惊奇地发现，如在权利要求中或下文中所限定的包括具有要求保护的极性共聚单体含量的乙烯的聚合物(a)和另外地包括含有硅烷基团的单元(b)的聚合物组合物具有预料不到地有利的透水性，这使聚合物组合物非常适于诸如薄膜层的层的应用，优选为适于光伏模块的层元件的层的应用。

[0020] 该性能平衡在工业上是高度适宜的，并且不能从现有技术中预测。

[0021] 另外令人惊奇的是，本发明的聚合物组合物优选地提供光学性能、机械性能和粘合性能之间的意料不到的性能平衡，这对于例如光伏模块应用是非常有利的。

[0022] 此外，本发明的聚合物组合物还可以提供非常有利的存储稳定性，因为无需进行任何通过引入任意作为交联剂的常规使用的缩合催化剂或过氧化物的另外的交联步骤，就可提供高度有利的性能平衡(如果需要)。

[0023] 优选地，具有极性聚合物的本发明的聚合物组合物还具有良好的流变性能。

[0024] 此外，与非极性乙烯共聚物相比，具有极性聚合物的本发明的聚合物组合物优选地具有在所有温度下出人意料地好并且甚至可以在更高的温度下改善的电性能，以例如体积电阻率来表明。

[0025] 本发明还提供了包括上文、下文或权利要求中所限定的本发明的聚合物组合物的制品。该制品优选地包括层元件，该层元件包括至少一个层，该至少一个层包括上文、下文或在权利要求中所限定的本发明的聚合物组合物。该层元件可以为单层元件或多层元件。此外，该制品可包括多于一个的层元件。

[0026] 层元件的“至少一个层”的表述是指多层元件可以包括本发明的聚合物组合物的多于一个的层，也可以表示多于一个的层元件，如果在制品中存在，可含有本发明的聚合物组合物的层。此外，显而易见的是，在可选的单层元件的情况下，至少一个层形成了(是)所述任选的单层元件。

[0027] 本发明的层元件的至少一个层通常是单层膜或多层膜元件的至少一个膜层。

[0028] 本发明的聚合物组合物对于光伏模块应用是非常有用的，优选地对于光伏模块的层元件的至少一个层是非常有用的。

[0029] 因此，本发明的优选制品是包括光伏元件和包括至少一个层的层元件的光伏模块，至少一个层包括上文、下文或权利要求中所限定的本发明的聚合物组合物，优选地由上文、下文或权利要求中所限定的本发明的聚合物组合物组成。所述优选的光伏模块的层元件可以是单层元件或多层元件。光伏模块通常包括一个或多个光伏元件和一个或多个层元件，其中至少一个层元件是本发明的层元件。

[0030] 本发明的“至少一个层”有助于PV模块的层元件所期望或需要的性能，优选地有助于机械、光学、电(例如绝缘或导电)或阻燃性能中的任何一种或多种。

[0031] 在本发明的优选实施方案中，至少一个层是封装元件的层或背板元件的层，优选为封装元件的层。

[0032] 应当理解的是,在多层元件的任意两个层之间或在两个功能不同的层元件之间可以存在粘合剂层(也称为例如连结层(tie layer,或称为粘结层)或密封层),其分别用于增强相邻的层或者相邻的元件的粘合力。这种粘合剂层通常包括本领域公知的接枝的马来酸酐(MAH)的聚合物组分。本文中,粘合剂层不包括在“至少一个层”的含义内。因此,本发明的“至少一个层”不同于包括MAH接枝聚合物组分的所述粘合剂层。

[0033] 优选地,本发明的至少一个层的厚度为至少100 μm 。本发明的至少一个层的厚度通常为100 μm 至2mm。

[0034] 光伏模块还可以包括不是本发明的“至少一个层”的层或不含有本发明的“至少一个层”的层元件。例如,光伏模块可以包括在层元件中或在两个层元件之间的层元件或粘合剂层的层,该层也可以包括通过用MAH基团接枝进一步改性的本发明的聚合物组合物。

[0035] “光伏元件”是指该元件具有光伏活性。光伏元件可以是例如光伏电池的元件,其具有本领域中公知的含义。硅基材料,例如晶体硅,是用于光伏电池中的材料的非限制性示例。结晶硅材料可以对于结晶度和晶体尺寸变化,这是本领域技术人员熟知的。可选地,光伏元件可以是基底层,在其一个表面上实现具有光伏活性的另一层或沉积物(例如玻璃层),其中在光伏元件的一侧上印刷有光伏活性的墨材料,或在基底层的一侧沉积具有光伏活性的材料。例如,在公知的薄膜中,光伏元件的溶液,例如具有光伏活性的墨印刷在基底一侧,通常为玻璃基底的一侧上。因此,本发明的至少一个层还可以是基于薄膜的光伏模块的任意层元件中的层。

[0036] 光伏元件最优选是光伏电池的元件。

[0037] “光伏电池”在本文中是指如上所述的光伏电池的层元件以及连接件。

[0038] 包括硅烷基团的单元(b)和乙烯的聚合物(a)可以作为单独的组分,即作为共混物,存在于本发明的聚合物组合物中,或含有硅烷基团的单元(b)中可以作为乙烯的聚合物(a)的共聚单体或作为化学接枝到乙烯的聚合物(a)的化合物存在。

[0039] 在共混物(乙烯的聚合物(a)和含有硅烷基团的单元(b))的情况下,组分(化合物)可以至少部分地进行化学反应,例如采用任选的例如自由基形成剂(诸如过氧化物)进行接枝。这种化学反应可以在本发明的制品、优选为层的制备过程之前或期间进行。

[0040] 乙烯的聚合物(a)优选地带有含有官能团的单元。

[0041] 优选地,含有硅烷基团的单元(b)存在于乙烯的聚合物(a)中。因此,最优选地,乙烯的聚合物(a)带有含有官能团的单元,其中所述含有官能团的单元是所述含有硅烷基团的单元(b)。

[0042] 该含有硅烷基团的单元(b)优选为包括可交联的可水解的含有硅烷基团的单元。

[0043] 如果需要,聚合物组合物,优选为乙烯的聚合物(a)可以通过含有硅烷基团的单元(b)进行交联,该含有硅烷基团的单元(b)在乙烯的聚合物(a)中作为所述的任选的和优选的含有官能团的单元存在。

[0044] 任选的交联在常规硅烷醇缩合催化剂(SCC)的存在下进行。因此,在任选的交联期间,存在于乙烯的聚合物(a)中的优选的可水解的含有硅烷基团的单元(b)在水的影响下在硅烷醇缩合催化剂(SCC)的存在下进行水解,造成了醇的分裂和硅烷醇基团的形成,然后在随后的缩合反应中进行交联,其中水被分解并且在所述乙烯的聚合物(a)中存在的其它水解的硅烷基团之间形成Si-O-Si键。硅烷交联技术是已知的并描述在US 4,413,066、US

4,297,310、US 4,351,876、US 4,397,981、US 4,446,283和US 4,456,704中。交联的聚合物组合物具有典型的网络,即共聚体交联键(桥),正如本领域所公知的。适用于本发明的硅烷醇缩合催化剂(SCC)是公知的和可商购的,或者可以根据或类似于本领域中所描述的文献进行制备。

[0045] 如果存在的话,硅烷醇缩合催化剂(SCC)优选地选自金属(诸如锡、锌、铁、铅和钴)的羧酸盐类;和带有可水解为布朗斯台德酸(Brønsted acid)(优选地,如在EP10166636.0的EP申请中所描述的)的基团的钛化合物或芳族有机酸类(诸如芳族有机磺酸类)的组C。硅烷醇缩合催化剂(SCC)(如果存在)更优选地选自二月桂酸二丁基锡(DBTL)、二月桂酸二辛基锡(DOTL)、特别为DOTL;和如上所定义的带有可水解为布朗斯台德酸的基团的钛化合物;或具有公知含义的芳族有机磺酸。

[0046] 如果存在的话,硅烷醇缩合催化剂(SCC)的量通常为0.00001至0.1mol/kg聚合物组合物,优选为0.0001至0.01mol/kg聚合物组合物,更优选0.0005至0.005mol/kg聚合物组合物。SCC及其可行的量的选择取决于最终应用并且在本领域技术人员的技术范围内。

[0047] 应当理解的是,聚合物组合物可以在其用于形成制品、优选为层元件的至少一个层、优选为光伏模块的层元件的至少一个层之前就包括SCC,或者SCC可以在制品、优选为层元件的至少一个层、优选为光伏模块的层元件的至少一个层形成之后引入到聚合物组合物中。例如,所述至少一个层为多层元件的一部分,其中SCC存在于与本发明的至少一个层相邻并直接接触的层中,其中SCC在所形成的制品的交联步骤中迁移到本发明的至少一个层中。

[0048] 在最优选的实施方案中,在最终制品、优选为光伏模块的层元件的至少一个层中的聚合物组合物没有(即不含有)如上定义的任何SCC,优选地没有选自上述优选的组C的交联催化剂。

[0049] 此外,优选的是,最终制品、优选为光伏模块的层元件的至少一个层中的聚合物组合物不使用如上所定义的SCC(优选为选自优选的组C的交联催化剂SCC,该SCC通常作为硅烷交联剂被使用或熟知)进行交联,即非交联。在一个实施方案中,最终制品、优选为光伏模块的层元件的至少一个层中的聚合物组合物不使用过氧化物或适当地选自上述组C的SCC交联,即非交联。

[0050] 聚合物组合物可以含有不同于乙烯的聚合物(a)和任选的添加剂和/或填料的其它组分,诸如其它聚合物组分。

[0051] 对于任选的添加剂,本发明的聚合物组合物优选地含有用于光伏模块应用的常规添加剂,包括但不限于抗氧化剂、UV光稳定剂、成核剂、澄清剂、增白剂、除酸剂、加工剂以及增滑剂,优选为至少选自抗氧化剂、UV光稳定剂、成核剂、澄清剂、增白剂、除酸剂、加工剂和增滑剂的组A的一种或多种添加剂。添加剂可以以常规量进行使用。

[0052] 根据(优选为取决于层元件的)本发明的制品,本发明的聚合物组合物还可以包括不同于所述添加剂的填料。通常,填料的量高于如上所定义的添加剂的量。作为非限制性示例,例如阻燃剂(FR)、炭黑和氧化钛可被提出。作为所述填料的阻燃剂的示例,例如氢氧化镁和多磷酸铵可被提出。优选地,任选的填料选自FR的组F中的一种或多种,其优选为氢氧化镁和多磷酸铵、氧化钛和炭黑中的一种或两种。如对于技术人员所显而易见的是,填料的量通常取决于填料的性能和所需的最终应用。

[0053] 这样的添加剂和填料通常是市售的,并且描述在例如Hans Zweifel的“Plastic Additives Handbook”,第5版,2001中。在EP 1254923中公开有作为用于稳定含有可水解硅烷基团的聚烯烃的添加剂的合适的抗氧化剂的示例,所述聚烯烃用硅烷醇缩合催化剂、特别是酸性硅烷醇缩合催化剂进行交联。其它优选的抗氧化剂公开于WO 2005003199A1中。此外,上述添加剂不包括在硅烷缩合催化剂(SCC)的定义中。

[0054] 如上定义的添加剂和填料可具有几种功能活性,诸如有助于稳定、着色、澄清、成核或交联活性中的任何一种或多种。

[0055] 因此,在一个实施方案中,本发明的聚合物组合物优选地包括上述添加剂,则基于聚合物组合物的总量(100重量%),本发明的聚合物组合物包括:

[0056] -85至99.99重量%的乙烯的聚合物(a),

[0057] -含有硅烷基团的单元(b),其以下面定义的量优选地存在于乙烯的聚合物(a)中,作为优选的含有官能团的单元,和

[0058] -0.01至15重量%的添加剂。

[0059] 基于聚合物组合物的总量(100重量%),任选的和优选的添加剂的总量优选为0.1至10重量%,更优选为0.2至10重量%,更优选为0.4至10重量%,更优选0.5至10重量%。

[0060] 如上所述,除了如上定义的任选的和优选的添加剂之外,本发明的聚合物组合物还可任选地包括填料,诸如FR、氧化钛或炭黑,则基于聚合物组合物的总量(100重量%),本发明的聚合物组合物包括:

[0061] -15至94.99重量%的乙烯的聚合物(a),

[0062] -含有硅烷基团的单元(b),其以下面定义的量优选地存在于乙烯的聚合物(a)中,作为优选的含有官能团的单元,

[0063] -0.01至15重量%的添加剂,和

[0064] -5至70重量%的任选填料。

[0065] 基于聚合物组合物的总量(100重量%),任选的填料的总量优选为10至70重量%,更优选为20至60重量%。

[0066] 在本发明的优选实施方案中,聚合物组合物包括添加剂(优选为上述组A中的至少一种或多种添加剂)和任选的填料。

[0067] 更优选地,聚合物组合物包括添加剂(优选为上述组A中的至少一种或多种添加剂)并且不含填料。因此,在更优选的实施方案中,填料,优选为上述组F中的填料,不存在于聚合物组合物中。

[0068] 基于存在于聚合物组合物中的聚合物组分的总量,在本发明的聚合物组合物中的乙烯的聚合物(a)的量优选为至少35重量%,优选为至少40重量%,优选为至少50重量%,优选至少75重量%,优选为80至100重量%,优选为85至99.99重量%,优选为90至99.9重量%,更优选为90至99.8重量%,更优选为90至99.6重量%,更优选为90至99.5重量%。优选的聚合物组合物由作为唯一的聚合物组分的乙烯的聚合物(a)组成。该表述是指聚合物组合物不包括其它聚合物组分,仅包括作为唯一的聚合物组分的乙烯的聚合物(a)。然而,在本文中应理解,聚合物组合物可包括除乙烯的聚合物(a)组分以外的其它组分,诸如可任选地加入到所谓的母料(MB)中的优选的添加剂和/或填料,该母料为与载体聚合物一起的添加剂和/或填料的混合物。如果任何与载体聚合物一起的添加剂或填料作为MB加入,则载

体聚合物的量分别计算为添加剂的总量或填料的总量。也就是说,任选的MB的载体聚合物的量不计算为聚合物组分的量。

[0069] 在优选的实施方案中,聚合物组合物包括(优选为上面给出的量的)乙烯的聚合物(a)、含有硅烷基团的单元(b)和添加剂,优选地由(优选为上面给出的量的)乙烯的聚合物(a)、含有硅烷基团的单元(b)和添加剂组成,其中含有硅烷基团的单元(b)作为优选的含有官能团的单元存在于乙烯的聚合物(a)中,添加剂优选为组A中的至少一种或多种添加剂。

[0070] 在本发明的最优选的实施方案中,至少一个层为光伏层元件的至少一个层、优选为封装元件的至少一个层,其中所述至少一个层包括聚合物组合物,该聚合物组合物包括(优选为上面给出的量的)乙烯的聚合物(a)和含有硅烷基团的单元(b)和添加剂,优选地由(优选为上面给出的量的)乙烯的聚合物(a)和含有硅烷基团的单元(b)和添加剂组成,其中含有硅烷基团的单元(b)作为优选的含有官能团的单元存在于乙烯的聚合物(a)中,添加剂优选为组A中的至少一种或多种添加剂。

[0071] 聚合物组合物及其组分(即乙烯的聚合物(a))和包括它们的优选实施方案的制品的以下优选的实施方案、性能和亚组(subgroup)是可独立概括的,使得它们可以以任何顺序或组合进行使用以进一步限定本发明的聚合物组合物和制品的优选实施方案。此外,除非另有说明,明显的是,乙烯的聚合物(a)的上下文中的性能、性能的优选范围和优选亚组适用于任选的交联之前的聚烯烃。

[0072] 聚合物组合物、乙烯的聚合物(a)和含有硅烷基团的单元(b)

[0073] 本发明的聚合物组合物包括:

[0074] i) 具有极性共聚单体的乙烯的聚合物(a),其中

[0075] -根据如下在“测定方法”下所描述的“共聚单体含量”,极性共聚单体在乙烯的聚合物(a)中以4.5至18摩尔%的量存在,和

[0076] -极性共聚单体选自丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸甲酯的组,和其中

[0077] -乙烯的聚合物(a)任选地带有除了极性共聚单体之外的含有官能团的单元,和

[0078] ii) 含有硅烷基团的单元(b),

[0079] 其中所述聚合物组合物(优选为乙烯的聚合物(a))具有

[0080] -当根据以下“测定方法”下“透水性”方法中的描述的ISO 15106-3:2003在38°C下测量时的20000mg-mm/(m²-天)以下的透水性。

[0081] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“共聚单体含量”测量时,在乙烯的聚合物(a)中存在的极性共聚单体的含量优选为5.0至18.0摩尔%,优选为6.0至18.0摩尔%,优选为6.0至16.5摩尔%,更优选为6.8至15.0摩尔%,更优选为7.0至13.5摩尔%。

[0082] 聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物(a)优选地具有20000mg-mm/(m²-天)以下、优选为100至18000mg-mm/(m²-天)、更优选为200至15000mg-mm/(m²-天)的透水性。

[0083] 优选地,聚合物组合物具有有利的折射性能。当根据如下在“测定方法”下所描述的“折射率”测量时,在10至70°C的温度范围内的聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物(a)的折射率(RI)的差异小于0.0340,优选地小于0.0330,优选地小于0.0320,更优选为从0.0100至0.0310。RI具有熟知的含义并且确定光进入材料时弯曲或折射的程度。折射率还确定了例如达到界面时反射的光的量,以及对于全内反射的临界角。

[0084] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“透光率”测量时,聚合物组合物、优选为乙

烯的聚合物 (a) 优选地具有至少88.2%、优选为至少88.3%至95.0%、88.3%至92.0%、88.3%至91.0%、88.4%至90.0%的透光率。

[0085] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“流变性能:动态剪切测量(扫频测量)”测量时,聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物 (a) 优选地具有10.0至35.0、优选为10.0至30.0、更优选为11.0至28.0、最优为12.0至25.0的剪切稀化指数 $SHI_{0.05/300}$ 。

[0086] 聚合物组合物、优选为所述乙烯的聚合物 (a) 的 MFR_2 优选为13至70g/10min,优选为13至50g/10min,优选为13至45g/10min,更优选为15至40g/10min(根据ISO1133,在190°C和2.16kg的载荷下)。优选的 MFR 范围有助于有利的流变性能。

[0087] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“流变性能:动态剪切测量(扫频测量)”测量时,聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物 (a) 优选地具有2000至5000kPa、优选为2500至4000kPa、优选为2400至3800kPa、更优选为2500至3600kPa的 G' (在5kPa下)。

[0088] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“分子量、分子量分布(M_n 、 M_w 、 MWD) -GPC”测量时,乙烯的聚合物 (a) 具有至少70000、优选为80000至300000、优选为90000至200000、更优选为91000至180000、最优为92000至150000的重均分子量 M_w 。要求保护的 M_w 范围与乙烯的聚合物 (a) 的长链分支的存在一起有助于有利的流变性能。

[0089] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“拉伸模量,ASTM D 882-A”测量时,聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物 (a) 优选地具有1) 6至30MPa的拉伸模量 MD 或2) 5至30MPa的拉伸模量 TD ,优选地具有1) 6至30MPa的拉伸模量 MD 和2) 5至30MPa的拉伸模量 TD 。

[0090] 当根据如下在“测定方法”下所描述的ISO3146测量时,乙烯的聚合物 (a) 优选地具有70°C或更高、优选为75°C或更高、更优选为78°C或更高的熔体温度。优选地,熔体温度的上限为100°C或更低。

[0091] 此外,聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物 (a) 优选具有在宽的温度范围下出人意料地好的表示为体积电阻率的电性能,即类似于非极性乙烯聚合物的体积电阻率性能。此外,与非极性乙烯聚合物相比,聚合物组合物、优选为乙烯的聚合物 (a) 的体积电阻率在更高的温度下甚至可以更高。与非极性乙烯聚合物相比,所谓的表面电阻率也令人惊讶地高。用于确定体积电阻率的电压为1000V。样品的预处理在低于5%的相对湿度、环境温度下,在干燥条件下进行48小时。

[0092] 具有极性共聚单体和任选地具有除所述极性共聚单体之外的含有官能团的单元的乙烯的聚合物 (a) 最优为具有丙烯酸甲酯的乙烯的聚合物,并且任选地带有含有官能团的单元。

[0093] 优选地,在极性聚合物中存在不超过一种如上文、下文或权利要求中所限定的极性共聚单体。因此,最优地,极性共聚单体是丙烯酸甲酯。以上文、下文或权利要求中所限定的一定量的具有另外的含有硅烷基团的单元的极性聚合物中的优选的丙烯酸甲酯促进了意想不到的良好的光学性能,诸如透光率和折射率,和意想不到的良好的流变性能。

[0094] 如上所述,极性聚合物优选地带有不同于如上或如下定义的所述极性共聚单体的含有官能团的单元。该含有官能团的单元可以通过共聚含有官能团的共聚单体或通过接枝含有官能团的化合物引入到极性聚合物中。

[0095] 在优选的实施方案中,所述极性聚合物为乙烯与丙烯酸甲酯共聚单体的聚合物,优选地具有含有官能团的单元。

[0096] 如上所述,最优选地,聚合物组合物的含有硅烷基团的单元(b)存在于乙烯的聚合物(a)中,作为优选的含有官能团的单元。因此,具有极性共聚单体、优选为具有如上文或在权利要求中所限定的一种极性共聚单体的所述乙烯的聚合物(a),另外带有含有官能团的单元,其为所述的含有硅烷基团的单元(b)。该含有硅烷基团的单元(b)可以通过使乙烯与极性共聚单体和含有硅烷基团的共聚单体进行共聚或通过使乙烯与极性共聚单体进行共聚,然后使用含有硅烷基团的化合物将所得的极性聚合物接枝而掺入到极性聚合物中。接枝是通过添加通常在本领域中公知的自由基反应中的含有硅烷基团的化合物使聚合物化学改性。

[0097] 优选的是,含有硅烷基团的单元(b)以共聚的共聚单体单元的形式存在于乙烯的聚合物(a)中。与相同单元的接枝相比(通过接枝,单元的所得支链的长度变长了一个碳原子的长度),共聚提供了单元(b)的更均匀的掺入,并且所得侧支链在立体上较少受阻。

[0098] 作为任意的和优选的含有官能团的单元的含有硅烷基团的单元(b)以接枝化合物的形式或者更优选以共聚的共聚单体单元的形式存在于优选的极性聚合物中,该含有硅烷基团的单元(b)在如下所述的硅烷醇缩合催化剂和以本领域已知的方式存在的H₂O的存在下通过水解和随后的缩合优选为可水解的和可交联的。

[0099] 此外,存在于乙烯的聚合物(a)中的含有硅烷基团的单元(b)优选为可水解的硅烷化合物的形式,或优选为如下所定义的式(I)的可水解的硅烷共聚单体单元形式。甚至更优选地,存在于乙烯的聚合物(a)中的式(I)的所述优选的可水解的含有硅烷基团的单元为可水解的硅烷化合物的形式或,优选地为如下所述的可水解的硅烷共聚单体单元(包括优选的亚组和其实施方案)的形式。

[0100] 用于接枝作为任意的和优选的乙烯的聚合物(a)的官能团的含有硅烷基团的单元(b)可水解的含有硅烷基团的化合物,或优选的用于将作为含有官能团的单元的含有硅烷基团的单元(b)与乙烯的聚合物(a)进行共聚的可水解的含有硅烷基团的共聚单体单元,优选地为不饱和的硅烷化合物或优选式(I)的共聚单体单元



[0102] 其中

[0103] R¹为烯键(ethylenically)不饱和烃基、烃氧基或(甲基)丙烯酰氧基烃基基团,

[0104] 每个R²独立地为脂肪族饱和烃基基团,

[0105] Y可以相同或不同的,其为可水解的有机基团,和

[0106] q为0、1或2。

[0107] 不饱和硅烷化合物的具体示例为那些化合物,其中R¹为乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己基或γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基;Y是甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基或烷基氨基或芳基氨基基团;和,R²(如果存在)为甲基、乙基、丙基、癸基或苯基。

[0108] 其它合适的硅烷化合物或优选的共聚单体是例如γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、γ-(甲基)丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷,或它们中的两种或更多种的组合。

[0109] 作为式(I)的单元的优选亚组是不饱和硅烷化合物或优选的式(II)的共聚单体,



[0111] 其中每个A独立地是具有1至8个碳原子、优选为1至4个碳原子的烃基基团。

[0112] 优选的式(II)的共聚单体/化合物是乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基二甲氧基乙氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷,乙烯基三甲氧基硅烷是最优选的。

[0113] 当根据如下在“测定方法”下所描述的“共聚单体含量”测量时,在聚合物组合物中、优选在乙烯的聚合物(a)中存在的含有硅烷基团的单元(b)(优选存在于乙烯的聚合物(a)中作为优选的含有官能团的单元)的量为0.01至1.00摩尔%,优选为0.05至0.80摩尔%,更优选为0.10至0.60摩尔%,进一步优选为0.10至0.50摩尔%。

[0114] 优选的是,作为所述优选的含有官能团的单元的含有硅烷基团的单元(b)作为共聚单体与乙烯和极性共聚单体进行共聚。也就是说,如下文或权利要求书中所定义的作为优选的含有官能团的单元的含有硅烷基团的单元(b)是以共聚单体的形式存在于乙烯的聚合物(a)中的。

[0115] 优选地含有作为任选的和优选的含有官能团的单元的含有硅烷基团的单元(b)的最优选的极性聚合物为乙烯与丙烯酸甲酯共聚单体和与在上文或权利要求中所限定的含有硅烷基团的共聚单体、优选地与为乙烯基三甲氧基硅烷共聚单体的含有硅烷基团的共聚单体的聚合物。

[0116] 优选的是,本发明的极性聚合物、优选为制品(优选为光伏模块)的层元件的至少一个层的极性聚合物,没有(即不含)含有马来酸酐(MAH)接枝的官能团的单元,优选地没有任何含有接枝的官能团的单元。

[0117] 适用于本发明的制品、优选为层的本发明的极性聚合物可以是例如可商购的,或可根据或类似于在化学文献中所述的已知聚合方法进行制备。

[0118] 优选的是,本发明的乙烯的聚合物(a)通过在高压(HP)方法中采用在一种或多种引发剂存在下的自由基聚合和任选地采用链转移剂(CTA)以控制聚合物的MFR,使乙烯与一种或多种极性共聚单体(优选为一种极性共聚单体),优选地使乙烯与如上所限定的所述含有硅烷基团的共聚单体进行聚合来制备。HP反应器可以是例如公知的管式或高压釜反应器或其混合反应器,优选为管式反应器。根据所需的最终应用的高压(HP)聚合和用于进一步调节聚烯烃的其它性能的方法条件的调节是公知的并且描述在文献中,并且可以容易地被本领域技术人员使用。合适的聚合温度范围高达400°C,优选为80至350°C,压力为70MPa,优选为100至400MPa,更优选为100至350MPa。高压聚合通常在100至400MPa的压力和80至350°C的温度下进行。这样的方法是公知的,在文献中有详细记载,并将在下面进一步描述。

[0119] 极性共聚单体和任选的和优选的可水解的含有硅烷基团的共聚单体(以及任选的其它共聚单体)的掺入和共聚单体进料的控制(以获得所需的所述(可水解的)含有硅烷基团的单元的最终含量)可以以已知的方式实现并且在本领域技术人员的技能范围内。

[0120] 通过高压自由基聚合制备乙烯(共)聚合物的进一步细节可以在下列文献中找到: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,第6卷(1986),第383-410页和 Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 2001 Elsevier Science Ltd.: “Polyethylene: High-pressure, R. Klimesch, D. Littmann and F.-Mäling 第7181-7184页。

[0121] 该HP聚合产生所谓的低密度聚乙烯(LDPE),其具有如上所定义的极性共聚单体和任选的和优选的作为含有硅烷基团的单元(b)的含有硅烷基团的共聚单体)。术语LDPE在聚合物领域中具有公知的含义,并且描述了在HP中生产的聚乙烯的性能,即典型的特征,诸如不同的支化结构,以区分LDPE和在烯烃聚合催化剂存在下制备的PE(也称为配位催化剂)。

虽然术语LDPE是低密度聚乙烯的缩写,但是该术语被理解为不限制密度范围,而是覆盖具有低、中和较高密度的LDPE类HP聚乙烯。

[0122] 本发明最优的极性聚合物是乙烯与丙烯酸甲酯共聚单体和共聚单体形式的含有硅烷基团的单元(b)的聚合物,该含有硅烷基团的单元(b)作为优选的含有官能团的单元,优选为乙烯基三甲氧基硅烷共聚单体,其中聚合物通过高压聚合(HP)进行制备。

[0123] 如上文或权利要求中所限定的,最优选地,极性聚合物是乙烯与丙烯酸甲酯共聚单体和可水解的含有硅烷基团的共聚单体的三元共聚物。优选的是,所述三元共聚物通过更高的高压聚合进行制备。

[0124] 通常,并且优选地,乙烯的聚合物(a)的密度高于 $860\text{kg}/\text{m}^3$ 。优选地,根据如下在“测定方法”下所述的ISO 1872-2,该LDPE聚合物的密度不高于 $970\text{kg}/\text{m}^3$,优选为 920 至 $960\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0125] 在本发明的一个合适的实施方案中,乙烯的聚合物(a)的密度为 930 至 $957\text{kg}/\text{m}^3$,合适地为 940 至 $957\text{kg}/\text{m}^3$ 。

[0126] 聚合物组合物的最终用途

[0127] 光伏模块

[0128] 本发明的优选的制品为包括至少一个光伏元件和包括至少一个层的层元件的光伏模块,至少一个层包括在上文、下文或权利要求中限定的本发明的聚合物组合物,优选地由该聚合物组合物组成。所述优选的光伏模块的层元件可以是单层元件或多层元件。

[0129] 在一个优选实施方案中,包括聚合物组合物,优选地由聚合物组合物组成的光伏模块的层元件的所述至少一个层为层叠的单层元件或层叠的多层元件。

[0130] 在另一个同样优选的实施方案中,包括聚合物组合物,优选由聚合物组合物组成的光伏模块的层元件的所述至少一个层是挤出的、任选为共挤出的单层元件或多层元件。

[0131] 优选的是,包括聚合物组合物的所述至少一个层为光伏模块的封装元件的层。更优选地,所述至少一个层是光伏模块的封装元件的层并且由本发明的聚合物组合物组成。

[0132] 包括本发明的所述至少一个层的封装元件可以是前封装元件或后封装元件,或是前封装元件和后封装元件。

[0133] 包括本发明的所述至少一个层、优选地由本发明的所述至少一个层组成的封装元件最优选为包括本发明的聚合物组合物、优选由本发明的聚合物组合物组成的前封装单层元件和/或后封装单层元件。包括本发明的聚合物组合物、优选由本发明的聚合物组合物组成的所述前封装单层元件和/或后封装单层元件优选地挤出或层叠到相邻层元件或与相邻层元件的层共挤出。

[0134] 最优选地,本发明的光伏模块包括前封装元件和后封装元件,优选为前封装单层元件和后封装单层元件,它们包括由本发明的聚合物组合物,优选地由本发明的聚合物组合物组成。

[0135] 如本领域技术人员已知的,优选的封装单层或多层元件的厚度可以根据光伏模块的类型而变化。优选地,封装单层或多层元件的厚度为至少 $100\mu\text{m}$,更优选为至少 $150\mu\text{m}$,甚至更优选为 0.02 至 2mm ,更优选为 0.1 至 1mm ,更优选为 0.2 至 0.6mm ,最优选为 0.3 至 0.6mm 。

[0136] 众所周知,本发明的光伏模块的元件和层结构可以根据模块的所需类型而变化。光伏模块可以是刚性的或柔性的。图1示出了本发明的一个优选的光伏模块,其包括保护性

顶部元件(例如玻璃前板(玻璃前盖))、前封装元件(前封装件)、光伏电池元件(光伏电池+连接件)、后封装元件(后封装件)、背板元件(优选为背板多层元件)、和任选的保护盖,如金属框架,诸如铝框架(具有接线盒)。此外,上述元件可以是单层元件或多层元件。优选地,所述前封装元件或后封装元件中的至少一个或优选为前封装元件和后封装元件包括至少一个层,其包括本发明的聚合物组合物,优选地由本发明的聚合物组合物组成。更优选地,所述前封装元件或后封装元件的至少一个或优选为前封装元件和后封装元件为单层元件,其包括本发明的聚合物组合物,优选地由本发明的聚合物组合物组成。众所周知,除了上述元件之外,上述光伏模块可以具有另外的层元件。

[0137] 此外,任何层元件可以是多层元件并且还包括如上所述的粘合剂层,该粘合剂层用于改善多层元件的层的粘合力。在不同元件之间也可以有粘合剂层。如已经提到的,本发明的至少一个层并不表示任何包括MAH接枝的乙烯的聚合物(a)的任选的粘合剂层。然而,本发明的光模块(photomodule)可另外地包括粘合剂层,该粘合剂层包括例如本发明的马来酸酐(MAH)接枝的组合物。

[0138] 除了本发明的聚合物组合物的至少一个层之外,用于玻璃板、光电元件和任选的层元件(例如背板元件)的层的材料是例如在光伏模块领域中公知的,并且是可商购的或者可以根据或类似于光伏模块领域的文献中已知的方法来制备。

[0139] 本发明的光伏模块可以以光伏模块领域中公知的方式进行制备。聚合物层元件可以例如通过挤出、优选为通过流延膜挤出,使用常规挤出机和成膜设备以常规方式进行制备。任何多层元件的层和/或两个层元件之间的任何相邻的层可部分地或完全地进行共挤出或层叠。

[0140] 光伏模块的不同元件通常通过常规装置组装在一起以制备最终的光伏模块。如本领域所公知的,元件可以单独地提供给该组装步骤或例如两个元件可以完全地或部分地以集成的形式存在。然后,可以使用本领域中的常规层叠技术通过层叠将不同的元件部件连接在一起。光伏模块的组装在光伏模块领域是公知的。

具体实施方式

[0141] 测试方法

[0142] 除非在说明书或实验部分中另有说明,否则以下方法用于聚合物组合物、极性聚合物和/或它们的任何样品制备的性能测定,正如本文或实验部分中所说明的。

[0143] 熔体流动速率

[0144] 熔体流动速率(MFR)根据ISO 1133测定并以g/10min表明。MFR是聚合物的流动性并由此加工性的表征。熔体流动速率越高,聚合物的粘度越低。聚乙烯的MFR在190°C的温度下测定。MFR可在不同的诸如2.16kg(MFR₂)或5kg(MFR₅)的不同载荷下测定。

[0145] 密度

[0146] 低密度聚乙烯(LDPE):聚合物的密度根据ISO1183-2进行测量。样品的制备根据ISO1872-2表3Q(压塑)进行。

[0147] 分子量、分子量分布(M_n、M_w、MWD)-GPC

[0148] 配备有折射计(RI)、四个在线毛细管桥粘度计(PL-BV 400-HT)和15°角和90°角的双光散射检测器(PL-LS15/90光散射检测器)的PL 220(Agilent)GPC被采用。在160°C和

1mL/min的恒定流速下将来自Agilent的3×0lexis和1×0lexis Guard柱作为固定相,并将1,2,4-三氯苯(TCB,用250mg/L的2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚稳定)作为流动相。每次分析注入200μL的样品溶液。在160℃连续轻微震荡下,所有样品通过将8.0至12.0mg聚合物在(160℃下)10mL稳定的TCB(与流动相相同)中溶解2.5小时(PP)或3小时(PE)而制备。以下述方式测定160℃下的聚合物溶液的注射浓度($c_{160^\circ\text{C}}$)。

$$[0149] \quad c_{160^\circ\text{C}} = \frac{w_{25}}{V_{25}} * 0,8772 .$$

[0150] 具有: w_{25} (聚合物重量)和 V_{25} (TCB在25℃下的体积)。

[0151] 用摩尔质量为132900g/mol和粘度为0.4789d1/g的窄PS标准物(MWD=1.01)测定相应的检测器常数以及检测器间延迟体积。在TCB中使用的PS标准物的相应 dn/dc 为0.053cm³/g。使用Cirrus Multi-Offline SEC-软件3.2版(Agilent)进行计算。

[0152] 通过使用15°光散射角计算每个洗脱片(elution slice)的摩尔质量。使用Cirrus Multi SEC-软件3.2版进行数据收集、数据处理和计算。使用Cirrus软件“样品计算选项子域片MW数据来自(sample calculation options subfield slice MW data from)”中的“采用LS15角度(use LS15angle)”的选项计算分子量。用于测定分子量的 dn/dc 通过由RI检测器的检测器常数、样品的浓度 c 、分析样品的检测器响应的面积来进行计算。

[0153] 在每个片的分子量在低角度下以如C. Jackson和H.G. Barth(C. Jackson和H.G. Barth, “Molecular Weight Sensitive Detectors”, Handbook of Size Exclusion Chromatography and related techniques, C.-S. Wu, 第二版, Marcel Dekker, New York, 2004, 第103页)所描述的进行计算。对于分别获得LS检测器或RI检测器的较少信号的低分子区域和高分子区域,使用线性拟合将洗脱体积与相应的分子量相关联。根据样品调整线性拟合的区域。

[0154] 分子量平均数(M_n 、 M_w 和 M_z),分子量分布(MWD)和其宽度(由多分散指数, $PDI = M_w/M_n$ 描述(其中 M_n 为数均分子量和 M_w 为重均分子量))由根据ISO 16014-4:2003和ASTM D 6474-99的凝胶渗透色谱法(GPC)采用下式进行测定:

$$[0155] \quad M_n = \frac{\sum_{i=1}^N A_i}{\sum(A_i/M_i)} \quad (1)$$

$$[0156] \quad M_w = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i)}{\sum A_i} \quad (2)$$

$$[0157] \quad M_z = \frac{\sum_{i=1}^N (A_i \times M_i^2)}{\sum(A_i/M_i)} \quad (3)$$

[0158] 对恒定洗脱液体积间隔 ΔV_i ,其中 A_i 和 M_i 为由GPC-LS测定的色谱峰片面积(slice area)和聚烯烃分子量(MW)。

[0159] 共聚单体含量:

[0160] 在聚合物中存在的极性共聚单体的含量(重量%和摩尔%)和在聚合物组合物中(优选在聚合物中)存在的含有硅烷基团的单元(优选为共聚单体)的含量(重量%和摩尔%)

[0161] 采用定量核磁共振(NMR)光谱来量化在上下文中给出的聚合物组合物或聚合物

的共聚单体含量。

[0162] 采用以400.15兆赫下操作的Bruker Advance III 400NMR光谱仪在溶液状态中记录定量的¹H NMR光谱。所有光谱使用标准宽带反向5mm探头在100℃下记录,对所有气动装置使用氮气。采用作为稳定剂的二叔丁基羟基甲苯 (BHT, CAS128-37-0) 将约200mg的材料溶解在1,2-四氯乙烷-d₂ (TCE-d₂) 中。利用30度脉冲、3秒的弛豫延迟和无样品旋转来应用标准单脉冲激发。采用2个虚拟扫描使每个光谱获取共16个瞬变。停留时间为60μs,每个FID收集共32k个数据点,这对应于大约20ppm的光谱窗口。然后将FID零填充到64k个数据点,并且指数窗口函数使用0.3Hz线宽化。选择这种设置主要为了分解当存在于相同聚合物中时由丙烯酸甲酯和乙烯基三甲基硅氧烷共聚产生的定量信号的能力。

[0163] 使用定制光谱分析自动化程序对定量的¹H NMR光谱进行处理、积分和定量性能测定。所有化学位移内部地参照5.95ppm处的残留质子化溶剂信号。

[0164] 当存在时,在各种共聚单体序列中观察到掺入乙酸乙烯酯 (VA)、丙烯酸甲酯 (MA)、丙烯酸丁酯 (BA) 和乙烯基三甲基硅氧烷 (VTMS) 时产生的特征性信号 (Randell189)。所有共聚单体含量根据存在于聚合物中的所有其它单体进行计算。

[0165] 考虑每个共聚单体的记录核的数目,并校正当存在时来自BHT的OH质子的重叠,使用属于*VA位点的4.84ppm处的信号的积分来定量乙酸乙烯酯 (VA) 的掺入:

$$[0166] \quad VA = (I_{*VA} - (I_{ArBHT})/2)/1$$

[0167] 考虑每个共聚单体的记录核的数目,使用属于1MA位点的3.65ppm处的信号的积分来定量丙烯酸甲酯 (MA) 的掺入:

$$[0168] \quad MA = I_{1MA}/3$$

[0169] 考虑每个共聚单体的记录核的数目,使用属于4BA位点的4.08ppm处的信号的积分来定量丙烯酸丁酯 (BA) 的掺入:

$$[0170] \quad BA = I_{4BA}/2$$

[0171] 考虑每个共聚单体的记录核的数目,使用属于1VTMS位点的3.56ppm处的信号的积分来定量乙烯基三甲基硅氧烷的掺入:

$$[0172] \quad VTMS = I_{1VTMS}/9$$

[0173] 观察到由作为稳定剂的BHT的另外使用产生的特征信号。考虑每个分子的记录核的数目,使用归属于ArBHT位点的6.93ppm处的信号的积分来定量BHT含量:

$$[0174] \quad BHT = I_{ArBHT}/2$$

[0175] 使用0.00至3.00ppm之间的本体脂族 (本体) 信号的积分来定量乙烯共聚单体含量。该积分可以包括来自单独的乙酸乙烯酯掺入的1VA (3) 和αVA (2) 位点,来自单独的丙烯酸甲酯掺入的*MA和αMA位点,来自单独的丙烯酸丁酯掺入的1BA (3)、2BA (2)、3BA (2)、*BA (1) 和αBA (2) 位点,来自单独的乙烯基硅烷掺入的*VTMS和αVTMS位点和来自BHT的脂肪族位点以及来自聚乙烯序列的位点。总乙烯共聚单体含量基于本体积分和对观察到的共聚单体序列和BHT进行补偿来进行计算:

$$[0176] \quad E = (1/4) * [I_{\text{本体}} - 5*VA - 3*MA - 10*BA - 3*VTMS - 21*BHT]$$

[0177] 应当注意的是,本体信号中的α信号的一半表示乙烯而不是共聚单体,并且由于无法对没有相关分支位点的两个饱和链端 (S) 进行补偿,因而会引入不显著的误差。

[0178] 聚合物中给定单体 (M) 的总摩尔分数计算如下:

[0179] $fM = M / (E + VA + MA + BA + VTMS)$

[0180] 以标准方式由摩尔分数计算以摩尔百分比计的给定单体 (M) 的总共聚单体掺入量:

[0181] $M[\text{摩尔}\%] = 100 * fM$

[0182] 以标准方式由摩尔分数和单体的分子量 (MW) 计算以重量百分比计的给定单体 (M) 的总共聚单体掺入:

[0183] $M[\text{重量}\%] = 100 * (fM * MW) / ((fVA * 86.09) + (fMA * 86.09) + (fBA * 128.17) + (fVTMS * 148.23) + ((1 - fVA - fMA - fBA - fVTMS) * 28.05))$

[0184] randall89

[0185] J.Randall, Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys. 1989, C29, 201.

[0186] 如果观察到来自其它特定化学物质的特征信号,则定量和/或补偿的逻辑可以以相似的方式延伸至对特别描述的化学物质所使用的那种特征信号。即,识别特征信号、通过特定信号或多个信号的积分进行定量、对所记录的核的数目进行缩放和本体积分和相关计算中进行补偿。尽管该方法对所讨论的特定化学物质是特定的,但是该方法基于聚合物的定量的NMR光谱的基本原理,因此可以根据需要由本领域技术人员进行实施。

[0187] 粘合力:

[0188] 膜样品制备:

[0189] 具有50mm的宽度和0.45mm的厚度的尺寸的试验聚合物组合物(发明示例和对比例)的带(膜)在Collin teach-line E 20T挤出机上挤出用于粘合力测量。带在下列设定温度150/150/150°C和50rpm下进行制备。

[0190] 粘合力测量:

[0191] 将厚度为0.45mm的获得的挤出膜的试验样品用于粘合力测量。在标准窗口玻璃上测量粘合强度。粘合样品通过以玻璃和膜之间的特氟隆条在玻璃板(尺寸为30×300×4mm (b*1*d))上层叠两个膜来制备,用于粘合试验测量。层叠前,两个膜的顶部上还置有背板。使用全自动PV模块层压机P.Energy L036LAB在150°C下进行15分钟并且在800mbar的压力下完成层叠。在层叠后,从宽度为15mm的样品玻璃中切出试样,用于剥离强度测量。在Alwetron TCT 25拉伸机上以90度的剥离角和100mm/min的剥离速度测量粘合力。

[0192] 透光率

[0193] 膜样品制备:

[0194] 具有50mm的宽度和0.45mm的厚度的尺寸的试验聚合物组合物(发明示例和对比例)的带(膜)在Collin teach-line E 20T挤出机上挤出用于透光率测量。带在下列设定温度150/150/150°C和50rpm下进行制备。

[0195] 透光率测量:

[0196] 使用配备有150mm积分球的Perkin Elmer Lambda 900UV/VIS/NIR光谱仪记录400nm和1150nm之间的透光率。使用如IEC 60904-3中给出的参考光谱光子辐照度,根据草案标准IEC 82/666/NP使用式1计算400nm和1150nm之间的太阳能加权透光率。

[0197] 透光率可以看作是通过样品的光的总量,包括散射和平行透光率(直接)。

[0198] 拉伸模量, ASTM D 882-A

[0199] 膜样品制备:

[0200] 具有50mm的宽度和0.45mm的厚度的尺寸的试验聚合物组合物(发明示例和对比例)的带(膜)在Collin teach-line E 20T挤出机上挤出用于拉伸模量测量。带在下列设定温度150/150/150℃和50rpm下进行制备。

[0201] 拉伸模量测量:根据ASTM D 882-A进行测量。试验速度为5mm/min。试验温度为23℃。膜的宽度为25mm。

[0202] 折射率(RI)

[0203] 膜样品制备:

[0204] 具有50mm的宽度和0.45mm的厚度的尺寸的试验聚合物组合物(发明示例和对比例)的带(膜)在Collin teach-line E 20T挤出机上挤出用于RI测量。带在下列设定温度150/150/150℃和50rpm下进行制备。

[0205] RI测量

[0206] 设备:折光仪Anton Paar Abbemat

[0207] 条件:

[0208] • 波长:589.3nm

[0209] • 每个膜测量3次

[0210] • 温度范围:10至70℃,步长为10℃

[0211] 流变性能

[0212] 动态剪切测量(扫频测量)

[0213] 上下文中给出的聚合物组合物或聚合物的熔体通过动态剪切测量的表征符合ISO标准6721-1和6721-10。该测量是在Anton Paar MCR501应力受控旋转流变仪中进行的,该流变仪配有25mm平行板几何体。测量在压塑板上进行,使用氮气气氛并设置线性粘弹性机制内的应变。振荡剪切试验在190℃下完成,应用的频率范围在0.01rad/s到600rad/s之间并设定间隙为1.3mm。

[0214] 在动态剪切实验中,探针在正弦变化的剪切应变或剪切应力(应变和应力分别控制模式)下经历均匀变形。在可控应变实验中,探针受到的正弦应变可被表达为

$$[0215] \quad \gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

[0216] 如果应用的应变在线性粘弹性机制内,导致的正弦应力响应可给出为

$$[0217] \quad \sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

[0218] 其中

[0219] σ_0 和 γ_0 分别是应力和应变的振幅,

[0220] ω 是角频率,

[0221] δ 是相位移(在应用的应变和应力响应之间的损耗角),

[0222] t 是时间。

[0223] 动态试验结果通常通过几种不同的流变函数表达,即,剪切储能模量 G' ,剪切损耗模量 G'' ,复数剪切模量 G^* ,复数剪切粘度 η^* ,动态剪切粘度 η' ,复数剪切粘度的非同相分量 η'' 和损耗正切 $\tan\delta$,可表示如下:

$$[0224] \quad G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos\delta \text{ [Pa]} \quad (3)$$

$$[0225] \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin\delta \text{ [Pa]} \quad (4)$$

$$[0226] \quad G^* = G' + iG'' [\text{Pa}] \quad (5)$$

$$[0227] \quad \eta^* = \eta' - i\eta'' [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (6)$$

$$[0228] \quad \eta' = \frac{G''}{\omega} [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (7)$$

$$[0229] \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad (8)$$

[0230] 除了上面提到的流变函数,也确定其他流变参数,如所谓的弹性指数EI(x)。弹性指数EI(x)是对于损耗模量G''的值为x kPa确定的储能模量G'的值,可通过等式9来描述。

$$[0231] \quad EI(x) = G' \text{ 对于 } (G'' = x \text{ kPa}) [\text{Pa}] \quad (9)$$

[0232] 例如,EI(5kPa)通过对于G''的值等于5kPa确定的储能模量G'的值限定。

[0233] 剪切稀化指数(SHI_{0.05/300})限定为在频率0.05rad/s和300rad/s下测量的两个粘度的比 $\mu_{0.05}/\mu_{300}$ 。

[0234] 参考文献:

[0235] [1]“Rheological characterization of polyethylene fractions”,Heino, E.L.,Lehtinen,A.,Tanner J.,Seppälä,J.,Neste Oy,Porvoo,Finland, Theor.Appl.Rheol.,Proc.Int.Congr.Rheol,11th(1992),1,360-362.

[0236] [2]“The influence of molecular structure on some rheological properties of polyethylene”,Heino,E.L.,Borealis Polymers Oy,Porvoo,Finland, Annual Transactions of the Nordic Rheology Society,1995.

[0237] [3]“Definition of terms relating to the non-ultimate mechanical properties of polymers”,Pure&Appl.Chem.,第70卷,第3期,第701-754页,1998.

[0238] 透水性

[0239] 膜样品制备

[0240] 具有40mm的宽度和0.45mm的厚度的尺寸的试验聚合物组合物(发明示例和对比例)的带(膜)在battenfield 60挤出机的流延膜挤出生产线上挤出。带在下列设定温度50/120/130℃和112rpm下进行制备。

[0241] 透水性测量:根据标准ISO 15106-3:2003测量。

[0242] 设备:Mocon Aquatran

[0243] 温度:38℃±0.3℃。

[0244] 相对湿度:0/100%

[0245] 样品面积:5cm²

[0246] 体积电阻率

[0247] 在相对湿度(RH)<5%下干燥处理48小时后,在20℃下根据IEC 60093从带样品上测量。

[0248] 实验部分

[0249] 示例的制备

[0250] 发明示例1、2和3的聚合物和对比例1的聚合:

[0251] 本发明的聚合物和对比例聚合物采用常规的过氧化物引发剂以常规方式在高压管式反应器中进行制备。将乙烯单体、如表1所示的极性共聚单体和乙烯基三甲氧基硅烷

(VTMS) 共聚单体 (含有硅烷基团的共聚单体 (b)) 以常规方式加入到反应器系统中。如本领域技术人员熟知的, CTA 用于调节 MFR。

[0252] 乙烯基三甲氧基硅烷单元 VTMS (= 含有硅烷基团的单元) 的量、MA 的量和 MFR₂ 在表 2 中给出。

[0253] 如下所表明的, 下表中的性质是从反应器中得到的聚合物或从聚合物的膜样品中测量到的。

[0254] 表 1: 发明示例和对比例的方法条件和产物性质

[0255]

试验聚合物	发明示例 1	发明示例 2	发明示例 3	对比例 1
聚合条件				
压力, MPa	250	250	250	250

[0256]

最大温度	285	285	285	285
从反应器得到的聚合物的性能				
MFR _{2,16} , g/10 min	16	20	18	7
丙烯酸酯含量, 摩尔%	MA 8.0	MA 9.8	MA 10.4	BA 4.4
熔体温度, °C	89	86	85	96
VTMS 含量, 摩尔%	0.23	0.23	0.45	0.35
密度, kg/m ³	945	951	955	927
Mw*	93 000	98 000	96 350	86 000
MWD*	5.1	6.9	4.6	5.1
从聚合物的膜样品测量的性能				
拉伸模量 MD, MPa	20.8	14.1	11.1	-
拉伸模量 TD, MPa	19.3	12.8	9.8	-
20°C 下体积电阻率, Ω-cm	2,24E+16	9,36E+15	9,93E+15	

[0257] *Mw 和 MWD 在制备一周后测量

[0258] 在上表 1 中, 分别地, MA 表示在聚合物中存在的丙烯酸甲酯共聚单体的含量, BA 表示在聚合物中存在的丙烯酸丁酯共聚单体的含量。VTMS 含量表示在聚合物中存在的乙烯基三甲氧基硅烷的含量。

[0259] 表 2: 从试验聚合物的膜样品中测量的透光率性能

[0260]

聚合物的膜样品	透光率 (%)
对比例1	88.1
发明示例1	88.5
发明示例2	88.8
发明示例3	88.9

[0261] 可以看出,发明示例的聚合物的MFR的增加和较高的共聚单体含量中导致了较高的透光率。

[0262] 表3:在10至70°C的温度范围内的折射率的差异

温度, °C	10	20	30	40	50	60	70
[0263] 聚合物的试验膜样品	折射率(RI)						
[0264] 对比例 2	1,4892	1,4847	1,4800	1,4735	1,4664	1,4600	1,4540
发明示例 1	1,498	1,494	1,490	1,485	1,479	1,473	1,468
发明示例 2	1,495	1,492	1,487	1,482	1,476	1,471	1,465

[0265] 对比例2:乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)参考共聚物具有33重量%的乙酸乙烯酯含量和40g/10min的MFR₂。

[0266] 在10、20、30、40、50、60和70°C的温度下从试验膜样品测量RI。发明示例的聚合物的在10至70°C的温度范围内的折射率的差异明显小于对比例2的差异。

[0267] 发明示例的聚合物的RI也高于EVA的RI。

[0268] 表4:透水性

[0269]

试验膜聚合物	RH*	透水性
	%	mg-mm/[m ² -天]
发明示例2	0/100	13706
发明示例1	0/100	11391
对比例2	0/100	21603

[0270] *相对湿度

[0271] 存储稳定性:

[0272] 以下存储稳定性测量和流变学数据从反应器获得的发明示例3和发明示例4的聚合物中测定。

[0273] 发明示例4如发明示例1-3进行制备,以公知的方式调节聚合条件得到12.3摩尔%的MA含量、0.48摩尔%的硅烷含量、34g/10min的MFR₂、960kg/m³的密度、81°C的T_m。在20°C下发明示例4的聚合物的体积电阻率为2.59E+15 Ω-cm。发明示例4的聚合物以常规量与常规抗氧化剂(CAS号32687-78-8)和UV稳定化受阻胺化合物(CAS号71878-19-8,70624-18-9(美国))进行复合,并且由复合的聚合物组合物制备用于粘合试验的膜样品。

[0274] 在制备后,在14周的时间内分析试验示例聚合物的存储稳定性。采用三重检测器(RI-粘度计-光散射或如在测定方法下所定义的)以GPC测量的Mn、Mw和Mz值和分散性是湿度20%和温度22℃下测量的,并如下所示。表5分别给出了发明示例4和发明示例3的聚合物的14周期间的GPC分析。表5显示了在14周内Mn、Mw和Mz没有显著差异。

[0275] 表5:GPC分析

	制备后的周数	Mn	Mw	Mz
[0276] 发明示例 4	1	18676	101609	1166050
	2	18777	96632	728317
	3	19500	113000	2320000
	4	18800	109000	2048000
	7	19300	92000	937000
	10	19100	96000	1055000
	14	19400	97000	1045000
RSTD (%)		3.7	6.1	28.6

[0277] 表6:试验聚合物的流变数据

聚合物样品/在聚合物从反应器获得后的测量时间	$\eta_{a-0.05\text{rad/s}}$ [Pa.s]	$\eta_{a-300\text{rad/s}}$ [Pa.s]	SHI (0.05/300)
[0278] 发明示例 3	2269	147	15,43
发明示例 4	1888	105	17,98
对比例 1	3793	208,00	18,23

[0279] 表7:发明示例3的流变学分析显示的存储稳定性

试验聚合物/在聚合物从反应器获得后的测量时间	$\eta_{a-0.05\text{rad/s}}$ [Pa.s]	$\eta_{a-300\text{rad/s}}$ [Pa.s]	SHI (0.05/300)	MFR ₂ g/10min	G' 5 kPa
发明示例 3 从反应器获得后	2269	147	15,43	17,67	2610
发明示例 3 1 周	2712	148	18,32	18,01	
发明示例 3 2 周	2429	147	16,52	17,79	
发明示例 3 3 周	2326	146	15,93	18,21	
发明示例 3 4 周	2332	147	15,86	17,47	
发明示例 3 7 周	2368	138	17,15	18,03	
发明示例 3 9 周	2465	147	16,76	16,74	
发明示例 3 11 周	2507	149	16,82	16,87	
发明示例 3 15 周	2668	148,00	18,02	16,65	

[0280]

[0281]

[0282] 表8:发明示例4的流变学分析显示的存储稳定性

[0283]

试验聚合物/在聚合物从反应器获得后的测量时间	$\eta_{-0.05\text{rad/s}}$ [Pa.s]	$\eta_{-300\text{rad/s}}$ [Pa.s]	SHI (0.05/300)	MFR g/10min
发明示例 4 从反应器获得后	1888	105	17,98	34,31
发明示例 4 1 周	1489	102	14,54	33,51
发明示例 4 2 周	1704	95	17,93	32,17
发明示例 4 3 周	1718	102	16,81	33,37
发明示例 4 4 周	1391	100	13,92	33,22
发明示例 4 7 周	1458	98	14,95	33,3
发明示例 4 8 周	1379	108	12,76	29,65
发明示例 4 11 周	1434	103	13,92	29,41
发明示例 4 14 周	1670	107,00	15,60	30,4

[0284] 表9: 试验聚合物的膜样品的粘合性能

[0285]

聚合物	发明示例1	发明示例2	发明示例3	对比例4
粘合性能	>150	>150	>150	<50

[0286] 对比例4是商业参考,其为具有0.35摩尔%的硅烷(源自VTMS共聚单体单元)含量和1g/10min的MFR₂的乙烯硅烷共聚物。

[0287] 从结果可以看出,与非极性乙烯硅烷共聚物相比,发明示例具有优异的粘合性能。

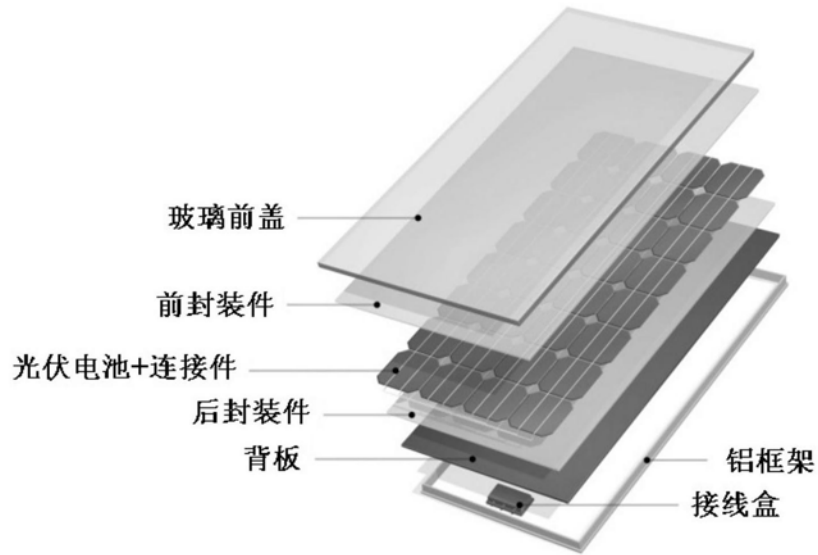


图1