



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103502366 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201080067708. 9 *C08F 283/00* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 06. 25 *C08F 283/01* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *H01L 31/048* (2014. 01)
2012. 12. 25
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2010/060884 2010. 06. 25
(87) PCT国际申请的公布数据
W02011/161826 JA 2011. 12. 29
(71) 申请人 理研科技株式会社
地址 日本东京都
申请人 巴斯夫欧洲公司
(72) 发明人 田坂道久 管野弘康
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 贾成功

(51) Int. Cl.

C09D 4/06 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书28页

(54) 发明名称

太阳能电池背板用涂料组合物及太阳能电池背板

(57) 摘要

本发明的太阳能电池背板用涂料组合物, 含有: (a) 乙烯基酯树脂或不饱和聚酯树脂 10 ~ 40 质量%, (b) 乙烯基单体及/或(甲基)丙烯酸酯单体 30 ~ 60 质量%, (c) 改性剂 5 ~ 40 质量%(其中, 上述成分 (a) ~ (c) 的合计为 100 质量%) 及 (d) 紫外线固化剂、其相对于上述成分 (a) ~ (c) 合计 100 质量份为 0. 1 ~ 15 质量份, (e) 白色着色剂、其相对于 (a) ~ (c) 合计 100 质量份为 5 ~ 20 质量份。

1. 一种太阳能电池背板用涂料组合物,其含有:
 - (a) 乙烯基酯树脂或不饱和聚酯树脂 10 ~ 40 质量 %,
 - (b) 乙烯基单体及 / 或 (甲基)丙烯酸酯单体 30 ~ 70 质量 %,
 - (c) 改性剂 5 ~ 40 质量 %、其中所述成分 (a) ~ (c) 的合计为 100 质量 %,及
 - (d) 紫外线固化剂、其相对于所述成分 (a) ~ (c) 合计 100 质量份为 0.1 ~ 15 质量份,
 - (e) 白色着色剂、其相对于 (a) ~ (c) 合计 100 质量份为 5 ~ 20 质量份。
2. 如权利要求 1 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (a) 为环氧 (甲基)丙烯酸酯。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (b) 为具有 N- 乙烯基的单体。
4. 如权利要求 1 ~ 3 的任一项所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c) 为选自自由羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的多元醇 (c-1)、羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的多元醇 (c-2)、改性橡胶 (c-3)、环氧当量为 150 ~ 700g/ 摩尔的化合物 (c-4) 组成的组中的至少一种。
5. 如权利要求 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c-1) 为选自自由羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-1-1)、羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的聚丁二烯系多元醇 (c-1-2)、及羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的聚异戊二烯系多元醇或其氢化物 (c-1-3) 组成的组中的至少一种。
6. 如权利要求 5 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c-1) 为羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的芳香族系蓖麻油系多元醇 (c-1-1-1)。
7. 如权利要求 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c-2) 为羟基值 40 ~ 330mgKOH/g、且酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-2-1)。
8. 如权利要求 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c-3) 为酸改性聚丁二烯或酸改性聚异戊二烯。
9. 如权利要求 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c-4) 为环氧当量为 150 ~ 250g/ 摩尔的聚环氧化合物 (c-4-1)。
10. 如权利要求 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,所述成分 (c-4) 为环氧当量为 500 ~ 700g/ 摩尔的具有饱和骨格的聚合物 (c-4-2)。
11. 如权利要求 1 ~ 10 的任一项所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,粘附体为选自乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物及聚酯系树脂的至少一种。
12. 一种太阳能电池背板,其含有权利要求 1 ~ 11 的任一项所述的太阳能电池背板用涂料组合物的层 (A) 和由聚酯系树脂构成的层 (B)。

太阳能电池背板用涂料组合物及太阳能电池背板

技术领域

[0001] 本发明涉及太阳能电池背板用涂料组合物及太阳能电池背板,特别是涉及与乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及聚酯系树脂的粘接性优异,水蒸气阻隔性、耐候性、阻燃性优异的太阳能电池背板用涂料组合物及太阳能电池背板。

背景技术

[0002] 近年来,石油、煤等的化石能源来源的枯竭成为问题、而且由它们燃烧时产生的CO₂的增加所引起的地球变暖现象等的环境破坏成了重要的问题。在这样的状况下,太阳光发电,作为利用取之不尽的太阳辐射能的绿色的替代能源来源正在被实用化。太阳能电池构成将太阳光能直接变成电能的太阳光发电系统的核心部,可以由晶体硅、多晶硅、非晶硅、铜铟硒酸盐、化合物半导体等的光电动势元件来形成。作为其结构,不使用原状态下的光电动势元件单体,通常将数个~数十个的光电动势元件进行串联、并联地配线,为了长时间地保护元件而进行各种封装,作为太阳能电池组件而单元化。

[0003] 太阳能电池组件的基本的功能在于,将太阳的辐射能更有效地导入光电动势元件、同时以可以长期地耐得住残酷的自然环境的方式保护光电动势元件及内部配线。太阳能电池组件,一般而言,将太阳光照射的面的由玻璃或透明的塑料等构成的上部透明材料、由乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(以下称为EVA)等的热塑性树脂构成的密封材料层、作为光电动势元件的多个太阳能电池元件、和与上述密封材料层相同的密封材料层、太阳能电池背板以该顺序进行层叠,通过真空加热层合法等进行一体成型。

[0004] 太阳能电池背板中,为了保护太阳能电池元件和导线等的内面,要求机械强度优异、耐候性、耐热性、耐水性、耐光性、耐化学品性等特性的优异,特别是防止水分及氧气等的侵入的高气体阻隔性。对于阻隔性的维持而言,材质自身的阻隔性能、同时与EVA等的密封材料层的密合性·粘接稳定性是重要的。这是因为:由于水分从界面的透过而引起密封材料层的剥离、变色、配线的腐蚀,恐怕影响组件的输出功率本身。进而,从有助于发电效率提高的方面考虑,要求内面为白色。

[0005] 以往,作为太阳能电池背板,使用聚氟乙烯(PVF)、聚偏氟乙烯(PVDF)等的耐候性、阻燃性而且与作为填充剂而良好使用的EVA具有良好的粘接性的氟树脂。但是,氟树脂单体片材具有水蒸气阻隔性、透明性、耐候性、阻燃性等课题。

[0006] 因此,为了解决这些课题,作为太阳能电池背板而使用聚酯系膜的技术得到许多提案。例如:在专利文献1中公开有由用氯法制造的含有氧化钛的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)膜的层叠体构成的太阳能电池用背面密封用膜。但是,与PET相比,虽然改善了水解性而显示取得了平衡的物性,但存在与EVA等的密封材料层的粘接性差这样的问题点。在这样的以往的技术中,不能得到与由EVA构成的密封材料层具有良好粘接性且水蒸气阻隔性、透明性、耐候性、阻燃性优异的太阳能电池背板。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献 1 :特开 2007-129204 号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的课题

[0011] 本发明是鉴于上述的问题点而进行的发明,课题是提供以下的太阳能电池背板用涂料组合物及太阳能电池背板:太阳能电池背板用涂料组合物及太阳能电池背板由于对作为太阳能电池元件密封材料的 EVA 及聚酯系树脂的粘接性良好,因此可以直接涂布,同时水蒸气阻隔性、耐候性、阻燃性、光反射性、光扩散性等各特性优异,成本低,设计性优异、保护能力高。

[0012] 用于解决课题的手段

[0013] 本发明者进行了潜心研究,结果发现,以特定的量的关系含有下述成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及 (e) 的组合物、可以解决上述课题,完成本发明。

[0014] 即:本发明如下。

[0015] 1、一种太阳能电池背板用涂料组合物,其含有:

[0016] (a) 乙烯基酯树脂或不饱和聚酯树脂 10 ~ 40 质量%

[0017] (b) 乙烯基单体及 / 或 (甲基)丙烯酸酯单体 30 ~ 70 质量%

[0018] (c) 改性剂 5 ~ 40 质量%

[0019] (其中,上述成分 (a) ~ (c) 的合计为 100 质量%) 及

[0020] (d) 紫外线固化剂,相对前述成分 (a) ~ (c) 的合计 100 质量份为 0.1 ~ 15 质量份、

[0021] (e) 白色着色剂,相对于 (a) ~ (c) 的合计 100 质量份为 5 ~ 20 质量份。

[0022] 2、如上述 1 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (a) 为环氧(甲基)丙烯酸酯。

[0023] 3、如上述 1 或 2 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (b) 为具有 N- 乙烯基的单体。

[0024] 4、如上述 1 ~ 3 的任一项所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c) 为选自由羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的多元醇 (c-1)、及羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的多元醇 (c-2)、改性橡胶 (c-3)、环氧当量为 150 ~ 700g/ 摩尔的化合物 (c-4) 组成的组中的至少一种。

[0025] 5、如上述 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c-1) 为选自由羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-1-1)、羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的聚丁二烯系多元醇 (c-1-2)、及羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的聚异戊二烯系多元醇或其氢化物 (c-1-3) 组成的组中的至少一种。

[0026] 6、如上述 5 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c-1) 为羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的芳香族系蓖麻油系多元醇 (c-1-1-1)。

[0027] 7、如上述 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c-2) 为羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 且酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-2-1)。

[0028] 8、如上述 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c-3) 为酸改性聚丁二烯或酸改性聚异戊二烯。

[0029] 9、如上述 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c-4) 为环氧当量 150 ~ 250g/ 摩尔的聚环氧化合物 (c-4-1)。

[0030] 10、如上述 4 所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,上述成分 (c-4) 为环氧当量为 500 ~ 700g/ 摩尔的具有饱和骨架的聚合物 (c-4-2)。

[0031] 11、如上述 1 ~ 10 的任一项所述的太阳能电池背板用涂料组合物,其特征在于,粘附体为选自乙烯-乙酸乙烯酯共聚物及聚酯系树脂的至少一种。

[0032] 12、一种太阳能电池背板,其含有上述 1 ~ 11 的任一项所述的太阳能电池背板用涂料组合物的层 (A) 和由聚酯系树脂构成的层 (B)。

[0033] 发明的效果

[0034] 本发明的太阳能电池背板用涂料组合物,以具有特定的量的关系含有上述成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及 (e),因此可以提供由于与太阳能电池元件的密封材料的 EVA 等的粘接性良好而可以直接涂布,且水蒸气阻隔性、耐候性、阻燃性、光反射性、光扩散性等各特性优异,为低成本,设计性优异、保护能力高的太阳能电池背板。

[0035] 另外本发明的太阳能电池背板,含有太阳能电池背板用涂料组合物的层 (A) 和由聚酯系树脂构成的层 (B),因此与太阳能电池元件密封材料 EVA 等粘接性良好,同时上述层 (A) 及层 (B) 间的粘接性也良好,且水蒸气阻隔性、耐候性、阻燃性、光反射性、光扩散性等各特性优异、为成本低,设计性优异,保护能力高。

具体实施方式

[0036] 以下,进一步详细地说明本发明。

[0037] (a) 乙烯基酯树脂或不饱和聚酯树脂

[0038] 本发明的涂料组合物的成分 (a),为乙烯基酯树脂或不饱和聚酯树脂。

[0039] 作为乙烯基酯树脂,具体而言,为可选自氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂、环氧(甲基)丙烯酸酯树脂、聚酯(甲基)丙烯酸酯树脂的树脂,更优选的是,从对于作为太阳能电池元件的密封材料的 EVA 等及聚酯系树脂的粘接性(以下,有时称为对粘附体的粘接性或者简称粘接性)、耐候性优异的方面考虑,环氧(甲基)丙烯酸酯树脂为宜。予以说明的是,本发明中所谓(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯。

[0040] 作为这样的氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂,优选为通过多元醇、多异氰酸酯及 1 分子中具有 1 个以上的羟基的(甲基)丙烯酸酯的反应而得到的树脂,也可以为 1 分子中具有 2 个以上的(甲基)丙烯酰基的树脂。

[0041] 作为上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂中使用的多元醇,优选数均分子量为 200 ~ 3000、特优选为 400 ~ 2000。

[0042] 对于该多元醇而言,代表性地可以举出聚醚多元醇、聚酯多元醇、聚碳酸酯多元醇、聚丁二烯多元醇等,这些可以单独使用或将 2 种以上并用。

[0043] 在此所谓聚醚多元醇,除了含聚乙二醇、聚丙二醇、聚四亚甲基二醇等的聚环氧烷以外,也可含有在双酚 A 及双酚 F 上加成了上述烯化氧的多元醇。

[0044] 另外,所谓的聚酯多元醇,为二元酸类和多元醇类的缩聚物或如聚己酸内酯这样的环状酯化物的开环聚合物。所谓在此使用的二元酸类,可以举出例如邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、卤化邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、四氢化邻苯二甲酸、四氢化邻苯二

甲酸酐、六氢化邻苯二甲酸、六氢化邻苯二甲酸酐、六氢化对苯二甲酸、六氢化间苯二甲酸、琥珀酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、1,12-十二烷二羧酸、2,6-萘二羧酸、2,7-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸、2,3-萘二羧酸酐、4,4'-联苯二羧酸、另外他们的二烷基酯等。另外,所谓的多元醇类,可以举出例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、新戊二醇、氢化双酚A、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、双酚A和环氧丙烷或环氧乙烷的加成物、1,2,3,4-四羟基丁烷、甘油、三羟甲基丙烷、1,3-丙二醇、1,2-环己二醇、1,3-环己二醇、1,4-环己二醇、1,4-环己二烷二甲醇、对苯二甲醇、二环己基-4,4'-二醇、2,6-萘烷二醇、2,7-萘烷二醇等。

[0045] 作为在上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂中使用的多异氰酸酯,可以举出:2,4-TDI及其异构体或异构体的混合物、MDI、HDI、IPDI、XDI、氢化XDI、二环己基甲烷二异氰酸酯、联甲苯胺二异氰酸酯、萘二异氰酸酯、三苯基甲烷三异氰酸酯等,这些可以单独使用或将2种以上混合使用。

[0046] 作为在上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂中使用的1分子中具有1个以上羟基的(甲基)丙烯酸酯(含有羟基的(甲基)丙烯酸酯),可以举出例如(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯等的单(甲基)丙烯酸酯类、三(羟乙基)异氰脲酸二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等的多元(甲基)丙烯酸酯类等。

[0047] 如果举出上述氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯树脂的制造方法,则可以举出(1)首先将多异氰酸酯和多元醇优选按 $\text{NCO}/\text{OH}=1.3\sim 2$ 的比例进行反应,生成末端异氰酸酯化合物,然后将含有羟基的(甲基)丙烯酸酯以羟基相对于异氰酸酯基为几乎等量地与其进行反应的方法;(2)将多异氰酸酯化合物和含有羟基的(甲基)丙烯酸酯按 $\text{NCO}/\text{OH}=2$ 以上的比例反应,生成单末端异氰酸酯化合物,然后,加入多元醇进行反应的方法等。

[0048] 另外,作为乙烯基酯树脂使用的环氧(甲基)丙烯酸酯树脂,优选为1分子中具有2个以上的(甲基)丙烯酰基的树脂、将环氧树脂和不饱和一元酸在酯化催化剂的存在下反应得到的树脂。

[0049] 在此如果举出所述的环氧树脂的例子,为单独的双酚型或酚醛清漆型的环氧树脂,或将双酚型和酚醛清漆型的环氧树脂混合而成的树脂等,其平均环氧当量优选为150~450的范围。

[0050] 在此,如果举出作为上述双酚型环氧树脂的代表性的例子,则有通过环氧氯丙烷和双酚A或者双酚F的反应得到的实质上1分子中具有2个以上的环氧基的缩水甘油醚型的环氧树脂、通过甲基环氧氯丙烷和双酚A或者双酚F的反应得到的甲基缩水甘油醚型的环氧树脂、或由双酚A的烯化氧加成物和环氧氯丙烷或者甲基环氧氯丙烷得到的环氧树脂等。另外,作为上述酚醛清漆型环氧树脂的代表性例子,有通过苯酚酚醛清漆或甲酚酚醛清漆和环氧氯丙烷或甲基环氧氯丙烷的反应得到的环氧树脂等。

[0051] 另外,在作为在环氧(甲基)丙烯酸酯树脂中使用的不饱和一元酸而的代表性的例子中,可以举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸、丁烯酸、马来酸单甲酯、马来酸单丙酯、单(2-乙基己基)马来酸酯或山梨酸等。予以说明的是,这些不饱和一元酸可以单独使用,也可以2种以上混合使用。上述环氧树脂和不饱和一元酸的反应,优选在60~140℃、特别

优选在 80 ~ 120℃ 的温度下使用酯化催化剂来进行。

[0052] 作为上述的酯化催化剂,可以直接使用例如三乙胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基苄胺或者二氮环辛烷等的叔胺、三苯基磷化氢或二乙胺盐酸盐等的公知的催化剂。

[0053] 所谓作为乙烯基酯树脂使用的聚酯(甲基)丙烯酸酯树脂,为 1 分子中具有 2 个以上的(甲基)丙烯酰基的饱和或者不饱和聚酯,在饱和或者不饱和聚酯的末端上使(甲基)丙烯酸类化合物反应而生成的树脂。作为这样的树脂的数均分子量,优选为 500 ~ 5000。

[0054] 所谓本发明中使用的饱和聚酯,为通过饱和二元酸类和多元醇类的缩合反应得到的化合物,另外,所谓的不饱和聚酯为通过含有 α , β -不饱和二元酸的二元酸类和多元醇类的缩合反应得到的化合物。予以说明的是,在不饱和聚酯的末端使(甲基)丙烯酸化合物反应而生成的树脂,本发明中包含在乙烯基酯树脂中,和下述说明的不饱和聚酯树脂有区别。

[0055] 所谓在此所述的饱和二元酸类,可以举出上述的聚酯多元醇的项中所示的化合物,作为 α , β -不饱和二元酸,可以举出马来酸、马来酸酐、富马酸、衣康酸、衣康酸酐等。另外,对于多元醇类,可以举出上述的聚酯多元醇的项中所示的化合物。

[0056] 另外,作为乙烯基酯树脂使用的聚酯(甲基)丙烯酸酯树脂的(甲基)丙烯酸类化合物,为不饱和缩水甘油基化合物、如丙烯酸或甲基丙烯酸的各种的不饱和一元酸及其缩水甘油酯类等。优选的是,期望使用(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。

[0057] 所谓的不饱和聚酯树脂,为通过公知的方法使酸成分与醇成分缩聚而得到,只要是作为热固性树脂而已知的种类就没有特别限定。作为酸成分,可以使用例如马来酸酐、马来酸、富马酸、衣康酸等的不饱和二元酸。另外可根据需要使用邻苯二甲酸、邻苯二甲酸酐、间苯二甲酸、对苯二甲酸、琥珀酸、己二酸、癸二酸等的饱和二元酸;苯甲酸、偏苯三酸等的二元酸以外的酸等。作为醇成分,可以举出上述的聚酯多元醇的项中所示的多元醇类。

[0058] 成分 (b) 乙烯基单体及 / 或(甲基)丙烯酸酯单体

[0059] 本发明的太阳能电池背板用涂料组合物的成分 (b),为乙烯基单体及 / 或(甲基)丙烯酸酯单体。作为具体的例子,可以举出例如三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三羟乙基(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯三(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸酯二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0060] 除此之外,还可以举出(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸异戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、丁氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸环己酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇单(甲基)丙

烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯、甲氧基乙二醇(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、双环戊二烯(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯、双环戊烯基(甲基)丙烯酸酯、三环癸基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、冰片基(甲基)丙烯酸酯、二丙酮(甲基)丙烯酰胺、异丁氧基甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、叔辛基(甲基)丙烯酰胺、二甲基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、7-氨基-3,7-二甲基辛基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N'-二甲基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酰基吗啉、为乙烯基醚类的羟丁基乙烯基醚、月桂基乙烯基醚、十六烷基乙烯基醚、2-乙基己基乙烯基醚等。

[0061] 本发明的太阳能电池背板用涂料组合物的成分(b)乙烯基单体及/或(甲基)丙烯酸酯单体,从高硬度显现性、速干性、粘接性、无变黄性、低粘度显现性的方面考虑,优选为选自具有环状结构及1个烯属不饱和基团的化合物(b-1)及二丙烯酸酯化合物(b-2)的至少1种单体,进一步优选将该(b-1)及(b-2)组合使用。

[0062] (b-1)具有环状结构及1个烯属不饱和基团的化合物

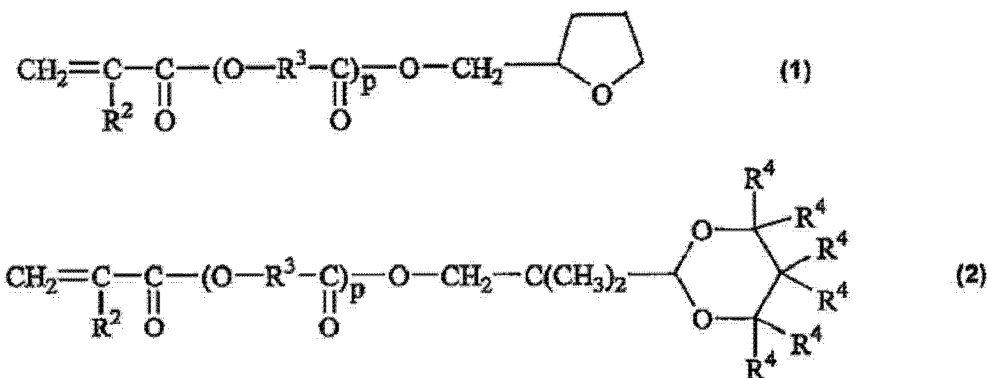
[0063] 本发明中使用的成分(b-1),为具有环状结构及1个烯属不饱和基团的化合物。

[0064] 作为成分(b),可以举出例如异冰片基(甲基)丙烯酸酯、冰片基(甲基)丙烯酸酯、三环癸基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸三环[5.2.1.0^{2,6}]癸-8-基酯(甲基)丙烯酸酯等的含有脂环式结构的(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸苄酯、4-丁基环己基(甲基)丙烯酸酯、丙烯酰基吗啉、乙烯基咪唑、乙烯基吡啶等。

[0065] 进而,可以举出由下式(1)~(3)所示的化合物。

[0066] [化学式1]

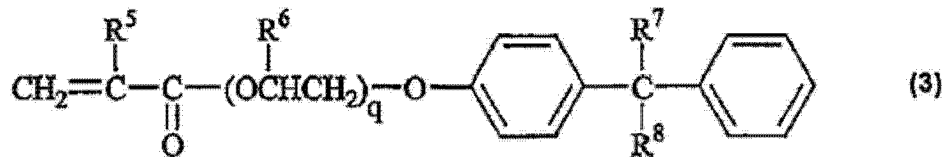
[0067]



[0068] (式中, R^2 表示氢原子或甲基, R^3 表示碳数2~8、优选2~5的亚烷基, R^4 表示氢原子或甲基,p表示优选1~4的数)。

[0069] [化学式2]

[0070]



[0071] (式中, R^5 、 R^6 、 R^7 及 R^8 相互独立地为 H 或 CH_3 , q 为 1 ~ 5 的整数)。

[0072] 另外, 作为成分 (b), 从高硬度显现性、速干性、粘接性、无变黄性、低粘度显现性优异的方面考虑, 可以举出具有 N- 乙烯基的单体, 可以举出例如 N- 乙烯基吡咯烷酮、N- 乙烯基己内酰胺、N- 乙烯基甲酰胺、N- 乙烯基咪唑、N- 乙烯基呋唑等。其中, N- 乙烯基己内酰胺, 从粘接性、低粘度显现性优异的方面考虑, 优选。

[0073] 本发明中使用的 (b-2) 成分为二丙烯酸酯单体。

[0074] 作为本发明中使用的二丙烯酸酯单体, 可以举出乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)、1, 6- 己二醇二丙烯酸酯 (HDDA)、1, 4- 丁二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)、PO 改性新戊二醇二丙烯酸酯、改性双酚 A 二丙烯酸酯等。在高硬度显现性、速干性、无变黄性的方面中, 优选二丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯。

[0075] 在将该 (b-1) 及 (b-2) 组合使用的情况下, 对于其配合比例而言, 当 (b-1)+(b-2)=100 质量份时, (b-1) 为 80 ~ 20 质量份, 优选为 75 ~ 25 质量份, (b-2) 为 20 ~ 80 质量份, 优选为 25 ~ 75 质量份。

[0076] 在将成分 (b) 和成分 (e) 以上述比例并用的情况下, 白色度和粘接性的平衡优异。

[0077] (c) 改性剂

[0078] 本发明中使用的成分 (c) 为改性剂。

[0079] 成分 (c) 改性剂, 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中具有粘接性提高、体积收缩抑制的功能。对于对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 及聚酯系树脂的粘接性提高的帮助显著。

[0080] 作为改性剂 (c), 例如可以举出选自由羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的多元醇 (c-1); 及羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的多元醇 (c-2); 改性橡胶 (c-3); 环氧当量为 150 ~ 700g/ 摩尔的化合物 (c-4) 组成的组中的至少一种。

[0081] (i) 对于羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的多元醇 (c-1) 进行说明。

[0082] 成分 (c) 的羟基值, 有助于对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 (EVA) 及聚酯系树脂 (粘附体) 的选择性粘接力提高。

[0083] 另外, 作为 (i) 羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的多元醇 (c-1), 可以举出芳香族类、脂肪族类、聚丁二烯系、蓖麻油系、聚异戊二烯系等, 但是只要是羟基值在上述范围无论哪一类型对粘附体的选择性的粘接力都良好。

[0084] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g, 从选择性的粘接力的方面考虑, 是优选的, 进一步优选为 150 ~ 300mgKOH/g。

[0085] 作为 (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的多元醇 (c-1), 从对粘附体的选择性粘接力的方面考虑, 优选的是, 可以举出:

[0086] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-1-1)

[0087] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的聚丁二烯系多元醇 (c-1-2)

[0088] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的聚异戊二烯系多元醇或其加氢物 (c-1-3)

[0089] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的环氧多元醇树脂 (c-1-4)。

[0090] 在本发明中,成分 (c) 的多元醇,可以根据需要混合使用 2 种以上。

[0091] 对于 (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-1-1) 进行说明。

[0092] 上述“蓖麻油”,为含有蓖麻醇酸和甘油的三酯化合物的油脂。通常为天然油脂或天然油脂加工物,但是如果含有上述化合物,也可为合成油脂。该蓖麻油中所含的构成三酯化合物的蓖麻醇酸,优选含有构成整个三酯化合物的脂肪酸中的 90 摩尔 % 以上。另外,该蓖麻油也可以为加氢物(通常,对蓖麻醇酸骨架中的碳原子间不饱和键的加氢)等的加工品。通常,在蓖麻油中,上述三酯化合物(为氢化物的情况下,上述三酯化合物的加氢物)含有全部油脂的 90 摩尔 % 以上(包括 100 摩尔 %)。

[0093] 上述“蓖麻油系多元醇”,为蓖麻醇酸及 / 或氢化蓖麻醇酸与多元醇的酯化合物。如果具有该构成,可以为以蓖麻油作为起始原料而得到的多元醇,也可以为以蓖麻油以外的原料作为起始原料而得到的多元醇。对该多元醇没有特别限定。

[0094] 作为蓖麻油系多元醇,可以举出由蓖麻油衍生的多元醇、将蓖麻油改性而得到的多元醇。

[0095] 所谓由蓖麻油衍生的多元醇,可以举出该甘油酯的蓖麻醇酸的一部分取代成油酸的化合物、将对蓖麻油进行皂化而得到的蓖麻醇酸和三羟甲基丙烷以外的短分子多元醇进行酯化了的化合物、这些与蓖麻油的混合物等、来自蓖麻油的脂肪酸酯系多元醇。

[0096] 作为将蓖麻油改性而得到的多元醇,可以举出例如植物油改性多元醇、具有芳香族骨架(例如双酚 A 等)的改性多元醇等。植物油改性多元醇为将甘油酯的蓖麻醇酸的一部分取代为由其它植物得到的脂肪酸、例如由大豆油、菜籽油、橄榄油等得到的亚油酸、亚麻油酸、油酸等的高级脂肪酸而得到的多元醇。

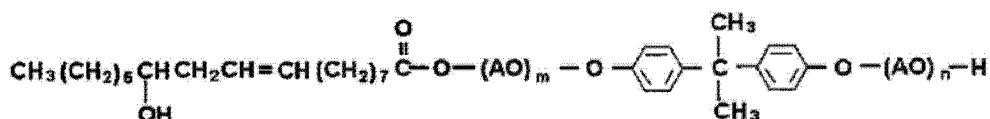
[0097] 即使在蓖麻油系多元醇中,从本发明效果的方面考虑,优选上述成分 (i) 羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-1-1)。

[0098] 进而,在使粘接层的强韧性(耐撞击性)、柔软性及粘接性的方面考虑,优选 (i) 羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的芳香族系蓖麻油系多元醇 (c-1-1-1)。更优选为 150 ~ 240mgKOH/g。

[0099] 上述成分 (c-1-1-1),为具有芳香族骨架(例如双酚 A 等)的由蓖麻油衍生的改性多元醇。该成分 (c-1-1-1),被市售,可以举出例如“URICAC 系列”(伊藤制油(株))等。其中,在蓖麻醇酸中加成了聚亚烷基二醇和双酚 A 的加成物,对粘附体的粘接性优选,例如可以由下式 (4) 表示。

[0100] [化学式 3]

[0101]



(4)

[0102] 式 (4) 中, m 表示平均 2 ~ 5 的数, n 表示平均 2 ~ 5 的数。

[0103] 由上式 (4) 所示的由蓖麻油衍生的改性多元醇,例如作为商品名 URIC AC-005(羟

基值 194 ~ 214mgKOH/mg、粘度 700 ~ 1500mPa·s/25℃)、AC-006(羟基值 168 ~ 187mgKOH/mg、粘度 3000 ~ 5000mPa·s/25℃)、AC-008(羟基值 180mgKOH/mg、粘度 1600mPa·s/25℃)、AC-009(羟基值 225mgKOH/mg、粘度 1500mPa·s/25℃) 可从伊藤制油(株)获得。

[0104] 对于(i)羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的聚丁二烯系多元醇(c-1-2)进行说明。

[0105] 作为本发明中使用的聚丁二烯系多元醇,例如可以举出 1,2-聚丁二烯多元醇、1,4-聚丁二烯多元醇等的均聚物;聚(戊二烯·丁二烯)多元醇、聚(丁二烯·苯乙烯)多元醇、聚(丁二烯·丙烯腈)多元醇等的共聚物;在这些多元醇中加成了氢的氢化聚丁二烯系多元醇。

[0106] 聚丁二烯系多元醇,在市场上被出售,例如可以举出出光兴产(株式会社)制的“Poly bd R-15HT(羟基值 102.7mgKOH/mg、Mw1200)”、“Poly bd R-45HT(羟基值 46.6mgKOH/mg、Mw2800)”等。

[0107] 另外,从本发明的效果的方面考虑,(c-1-2)聚丁二烯系多元醇的羟基值优选为 40 ~ 330mgKOH/g,进一步优选为 40 ~ 110mgKOH/g。

[0108] (c-1-2)聚丁二烯系多元醇的重均分子量(GPC法)优选为 50 ~ 3000,进一步优选为 800 ~ 1500。

[0109] 对(i)羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 的聚异戊二烯系多元醇或其氢化物(c-1-3)进行说明。

[0110] 作为这样的成分(c-1-3),可以举出例如出光社的 Poly ip(注册商标)(羟基末端液状聚异戊二烯)。“Poly ip(注册商标)”(羟基值 46.6mgKOH/mg、Mn2500)为在分子末端具有反应性高的羟基的聚异戊二烯型的液状聚合物。

[0111] 作为氢化物,可以举出出光社的艾泡路(エポール)(注册商标)(羟基末端液状聚烯烃)。“艾泡路(注册商标)”(羟基值 50.5mgKOH/mg、Mn2500)为对“Poly ip(注册商标)”加氢而得到的液状的聚烯烃。在分子内几乎不残留双键。

[0112] (i)羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的环氧多元醇树脂(c-1-4)。

[0113] 本发明中使用的(i)羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的环氧多元醇树脂(c-1-4),为使活性氢化合物与环氧树脂反应而得到的。

[0114] 作为在此使用的环氧树脂,可以举出例如对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、间苯三酚等的单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;二羟基萘、双酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺基双酚、氧代双酚、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、双酚A酚醛清漆、双酚F酚醛清漆、萘烯二苯酚等的多核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;上述单核多元苯酚化合物或多核多元苯酚化合物的环氧乙烷及/或环氧丙烷加成物的聚缩水甘油醚化合物;上述单核多元苯酚化合物的加氢物的聚缩水甘油醚化合物;乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚A-环氧乙烷加成物等的多元醇类的聚缩水甘油醚;马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、桥亚甲基

四氢苯二甲酸等的脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯类及甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物或共聚物；N,N-二缩水甘油苯胺、双(4-(N-甲基-N-缩水甘油氨基)苯基)甲烷等的具有缩水甘油氨基的环氧化合物；乙烯基环己烯二环氧化物、双环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等的环状烯烃化合物的环氧化物；环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等的环氧化共轭二烯聚合物、三缩水甘油异氰脲酸酯等的杂环化合物。另外,这些环氧树脂也可以通过末端异氰酸酯的预聚物进行内部交联。

[0115] 在这些环氧树脂中,使用双酚、亚甲基双酚(双酚F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚(双酚AD)、异亚丙基双酚(双酚A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)等的聚缩水甘油醚化合物等的双酚型环氧树脂,可以形成粘接力、装饰性等优异的涂膜,因此优选。

[0116] (i) 羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的环氧多元醇树脂(c-1-4),为上述环氧树脂的环氧基和羧酸化合物、多元醇、氨基化合物等的活性氢化合物反应而得到的。

[0117] 作为上述羧酸化合物,可以举出乙酸、丙酸、2,2-二羟甲基丙酸、12-羟基硬脂酸、乳酸、丁酸、辛酸、蓖麻油酸、月桂酸、苯甲酸、甲苯酸、肉桂酸、苯基乙酸、环己烷羧酸等的脂肪族、芳香族或脂环式单羧酸;马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、二聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、六氢酸(ヘキサヒドロ酸)、羟基聚羧酸等。

[0118] 作为上述多元醇,例如可以举出乙二醇、二乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,2-丁二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、2,2,4-三甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、2-乙基-1,6-己二醇、1,2-辛二醇、1,8-辛二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,9-壬二醇、1,10-癸二醇、1,12-十八烷二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇等的低分子多元醇。

[0119] 作为上述氨基化合物,可以举出二丁胺、二辛胺等的二烷基胺化合物;甲基乙醇胺、丁基乙醇胺、二乙醇胺、二异丙醇胺、二甲基氨基丙基乙醇胺等的烷醇胺化合物;吗啉、哌啶、4-甲基哌嗪等的杂环式胺化合物。

[0120] 上述活性氢化合物中,优选二乙醇胺等的烷醇胺化合物。

[0121] 另外,用单乙醇胺、单异丙醇胺等的具有2个以上活性氢基的化合物可以将环氧树脂进行链延长。

[0122] 使上述活性氢化合物与上述环氧树脂反应时,可以采用将活性氢化合物加成于环氧树脂的通常的方法,例如:可以使用在叔胺化合物、磷盐等的众所周知的催化剂的存在下将两者加热至 60 ~ 200°C、使其反应 3 ~ 10 小时的方法。

[0123] (i) 羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的环氧多元醇树脂(c-1-4)的优选羟基值,从本发明的效果的方面考虑,为 100 ~ 140mgKOH/g。

[0124] 作为上述(i)羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 的环氧多元醇树脂(c-1-4)的例子,可以举出DIC株式会社制造的EPICLON U-125-60BT(羟基值为 100 ~ 140mgKOH/g)。

[0125] 对(i)羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且(ii)酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的多元醇(c-2)进行说明。

[0126] 作为(i)羟基值 40 ~ 330mgKOH/g 且(ii)酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的多元醇(c-2),

尽管是芳香族系、脂肪族系或蓖麻油系,通过满足 (i) 的羟基值、(ii) 的酸值,对粘附体的选择性的粘接力提高。

[0127] (i) 的羟基值进一步优选为 230 ~ 300mgKOH/g。

[0128] (ii) 的酸值进一步优选为 4 ~ 15mgKOH/g。

[0129] 满足 (i) 且 (ii) 的情况下:

[0130] 作为 (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且 (ii) 酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的多元醇 (c-2),可以举出:

[0131] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且 (ii) 酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-2-1)。

[0132] (i) 羟基值为 40 ~ 330mgKOH/g 且 (ii) 酸值为 2 ~ 20mgKOH/g 的蓖麻油系多元醇 (c-2-1),为来自蓖麻油的多元醇,例如,如特开 2005-89712 号公报中公开的那样,也可以使用含有由蓖麻醇酸衍生的蓖麻油系多元醇、总碳数 12 为以上的酸性磷酸酯化合物、根据需要的萜烯酚类的多元醇组合物。这些例如可以以商品名 URIC H-1262、H2151U 的形式从伊藤制油(株)获得。

[0133] 上述伊藤制油的 URIC H-1262,是含有蓖麻油系多元醇和总碳数为 12 以上的酸性磷酸酯化合物的多元醇(粘度:3,500 ~ 8,500mPa·s/25°C、羟基值:240 ~ 290(单位 mgKOH/g)、酸值:4 ~ 15(单位 mgKOH/g)),对于粘附体的粘接性优异,特别是金属粘接性、耐水解性优异。

[0134] 另外,上述伊藤制油的 URIC H-2151U,是含有蓖麻油系多元醇和总碳数为 12 以上的酸性磷酸酯化合物和萜烯酚类的多元醇(粘度:3,500 ~ 8,500mPa·s/25°C、羟基值:240 ~ 290(单位 mgKOH/g)、酸值:4 ~ 15(单位 mgKOH/g)),对粘附体的粘接性优异,特别是金属粘接性、耐水解性优异。

[0135] 对于改性橡胶 (c-3) 进行说明。

[0136] 作为本发明使用的改性橡胶 (c-3),可以举出 (c-3-1) 液状的羧基化聚异戊二烯及 (c-3-2) 羧基化聚丁二烯。

[0137] (c-3-1) 羧基化聚异戊二烯

[0138] 本发明中使用的羧基化聚异戊二烯 (c-3-1),实现使粘附体表面的可湿性提高、使密合性提高的功能。

[0139] 作为成分 (c-3-1),例如作为马来化聚异戊二烯可以举出可乐丽(クラレ)公司制的 LIR-420。

[0140] (c-3-2) 羧基化聚丁二烯

[0141] 本发明中使用的羧基化聚丁二烯 (c),具有提高对粘附体粘接性的作用。

[0142] 成分 (c-3-2),为聚丁二烯中的主链的微结构包含乙烯基 1,2-键型、反式 1,4-键型、顺式 1,4-键型的、在室温下为透明的液状的聚合物。在此,乙烯基 1,2-键优选为 30 重量%以下,乙烯基 1,2-键超过 30 重量%时,得到的太阳能电池背板用涂料组合物的储存稳定性恶化,因此不优选。另外,顺式 1,4-键优选为 40 重量%以上,顺式 1,4-键低于 40 重量%时,得到的太阳能电池背板用涂料组合物的粘接性降低,因此不优选。

[0143] 羧基化聚丁二烯 (c-3-2) 成分,通过使羧基导入化合物与液状聚丁二烯反应而得到,构成液态聚丁二烯的 1,3-丁二烯和羧基导入化合物的比率优选 1,3-丁二烯为 80 ~ 98

重量%、羧基导入化合物为 2 ~ 20 重量%。

[0144] 反应中使用的液状聚丁二烯,作为数均分子量优选为 500 ~ 10,000,更优选为 1,000 ~ 7,000,期望分子量的分布宽广。另外,液状聚丁二烯,依照 DIN53241 基准测定的碘值更优选具有碘 30 ~ 500g/物质 100g。进而,液状聚丁二烯,优选具有顺式-双键 70 ~ 90%、反式-双键 10 ~ 30% 及乙烯基双键 0 ~ 3% 的分子结构。

[0145] 作为羧基导入化合物,可以使用烯属不饱和二羧基化合物,例如烯属不饱和二羧酸、其酸酐或单酯。作为具体的化合物,可以举出马来酸、富马酸、衣康酸、3,6-四氢邻苯二甲酸、衣康酸酐、1,2-二甲基马来酸酐、马来酸单甲酯或马来酸单乙酯等。这些中从安全性、经济性及反应性的理由考虑,优选马来酸酐(优选马来化聚丁二烯)。

[0146] 由聚丁二烯和马来酸酐构成的聚丁二烯/马来酸酐-加成物的制造可以用公知的方法来进行。

[0147] 另外,马来化液状聚丁二烯的依照 DIN ISO3682 基准的酸值,优选 50 ~ 120(mgKOH/g),更优选为 70 ~ 90(mgKOH/g)。当酸值低于 50(mgKOH/g)时,得到的太阳能电池背板用涂料组合物的粘接性下降,当超过 120(mgKOH/g)时,得到的太阳能电池背板用涂料组合物的粘度变高,操作性下降。

[0148] 进而,马来化液状聚丁二烯的马来化率具有与粘度的兼顾,但优选 6 ~ 20%,更优选 6 ~ 15%,进一步优选为 7 ~ 10%。

[0149] 另外,马来化液状聚丁二烯的依照 DIN53214 基准测定的粘度(20℃)优选 3 ~ 16Pa·s,更优选 5 ~ 13Pa·s,进一步优选为 6 ~ 9Pa·s。

[0150] 进而,马来化液状聚丁二烯的乙烯基-双键为 30% 以下、顺式-双键在上述范围,与顺式-双键低于上述下限的液状聚丁二烯相比,具有高的柔软性和如上述的高的马来化率(酸值)。为此得到的太阳能电池背板用涂料组合物富有粘接性,被充分赋予了极性,因此可以更加柔软化,柔软性的调整是容易的。

[0151] 顺式-双键低于上述下限的液状聚丁二烯,在马来化率上述的同时粘度急剧上升,但是,顺式-双键在上述范围,粘度上升少。由于粘度如上述范围那样低,因此反应性变高,操作性提高。另外,得到的太阳能电池背板用涂料组合物,可以在聚酯系树脂上直接 UV 涂布,因此在操作性·工作量减少的方面上优异。

[0152] 作为马来化液状聚丁二烯的市售品,例如可以举出德固赛(デグサ)公司制 POLYVEST OC800S(注册商标)、1200S。

[0153] 对环氧当量为 150 ~ 700g/摩尔的化合物(c-4)进行说明。

[0154] 在本发明中使用的环氧当量为 150 ~ 700g/摩尔的化合物(c-4)的一种方式,为环氧当量为 150 ~ 250g/摩尔的聚环氧化合物(c-4-1)。

[0155] 作为本发明的涂料组合物中的环氧当量为 150 ~ 250g/摩尔的聚环氧化合物(c-4-1),例如可以举出对苯二酚、间苯二酚、邻苯二酚、间苯三酚等的单核多元酚化合物的聚缩水甘油醚化合物;二羟基萘、双酚、亚甲基双酚(双酚 F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚 A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚 A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺基双酚、氧代双酚、苯酚酚醛清漆、邻甲酚酚醛清漆、乙基苯酚酚醛清漆、丁基苯酚酚醛清漆、辛基苯酚酚醛清漆、间苯二酚酚醛清漆、萘烯苯酚等的多核多

元苯酚化合物的聚缩水甘油醚化合物；乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、聚乙二醇、硫二甘醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、双酚 A-环氧乙烷加成物等的多元醇类的聚缩水甘油醚；马来酸、富马酸、衣康酸、琥珀酸、戊二酸、辛二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、二聚酸、三聚酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、偏苯三酸、均苯三酸、均苯四甲酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸等的脂肪族、芳香族或脂环族多元酸的缩水甘油酯类及缩水甘油甲基丙烯酸酯的均聚物或共聚物；N,N-二缩水甘油苯胺、双(4-(N-甲基-N-缩水甘油氨基)苯基)甲烷、二缩水甘油基邻甲苯胺等的具有缩水甘油氨基的环氧化物；乙烯基环己烯二环氧化物、双环戊二烯二环氧化物、3,4-环氧环己基甲基-3,4-环氧环己烷羧酸酯、3,4-环氧-6-甲基环己基甲基-6-甲基环己烷羧酸酯、双(3,4-环氧-6-甲基环己基甲基)己二酸酯等的环状烯烃化合物的环氧化物；环氧化聚丁二烯、环氧化苯乙烯-丁二烯共聚物等的环氧化共轭二烯聚合物、三缩水甘油基异氰脲酸酯等的杂环化合物等。

[0156] 作为本发明中使用的环氧当量为 150 ~ 250g/摩尔的聚环氧化物(c-4-1)，例如，双酚、亚甲基双酚(双酚 F)、亚甲基双(邻甲酚)、亚乙基双酚、异亚丙基双酚(双酚 A)、异亚丙基双(邻甲酚)、四溴双酚 A、1,3-双(4-羟基枯基苯)、1,4-双(4-羟基枯基苯)、1,1,3-三(4-羟基苯基)丁烷、1,1,2,2-四(4-羟基苯基)乙烷、硫代双酚、磺基双酚、氧代双酚、萘烯二苯酚等的双酚化合物的聚缩水甘油醚，从粘接性的方面考虑进一步优选。

[0157] 作为环氧当量为 150 ~ 250g/摩尔的双酚化合物的聚缩水甘油醚的例子，可以例示阿代卡来基恩(アデカレジン)EP-4100E(旭电化工业制；双酚 A 二缩水甘油醚、环氧当量 190)。

[0158] 本发明中使用的环氧当量为 150 ~ 700g/摩尔的化合物(c-4)的另一种方式为环氧当量为 500 ~ 700g/摩尔的聚烯烃系聚合物(c-4-2)。优选的是，为在单末端具有羟基且导入了环氧基的聚烯烃系聚合物。进一步优选为液状。

[0159] 作为环氧当量为 150 ~ 700g/摩尔的聚合物(c-4)的具体的例子有可乐丽公司制 L-207(与 KRATON LIQUID(商标)L-207POLYMER 相同)。所谓 L-207，为环氧当量为 590g/摩尔、羟基当量为 7000g/摩尔、玻璃化转变温度 -53℃的具有完全饱和骨架(环氧化亚乙基·亚丙基-亚乙基·亚丁基-OH 结构)的聚合物，作为在本发明中使用的理由，从粘接性方面考虑是优选的。

[0160] (d) 紫外线固化剂

[0161] 本发明的太阳能电池背板用涂料组合物，将(d)紫外线固化剂作为必须成分。

[0162] 本发明的涂料组合物，由于低聚物成分(例如乙烯基酯树脂、不饱和聚酯树脂(a))具有(甲基)丙烯酰基等的双键，因此如果添加紫外线固化剂，则通过使用了紫外线荧光灯或高压水银灯等的紫外线照射而可以容易地在短时间使其固化。

[0163] 作为紫外线固化剂，例如可以举出二苯甲酮、2,4-二羟基二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、苯乙酮、苯偶姻、苯偶姻乙醚、苯偶姻正丙醚、苯偶姻异丙醚、苯偶姻正丁醚、苯偶姻异丁醚、苄基-1-(4-异丙基苯基)-2-羟基-2-甲基丙烷-1-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苄基硫醚、噻吨酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化磷及 2-氯噻吨酮(クロロチキサント)等。

[0164] (e) 白色着色剂

[0165] 本发明的太阳能电池背板用涂料组合物,将(e)白色着色剂作为必须成分。

[0166] 作为成分(e),例如可以举出碱式碳酸铅、碱式硫酸铅、碱式硅酸铅、氧化锌(比重5.47~5.61)、硫化锌(比重4.1)、锌钡白、三氧化铋(比重5.5~5.6)、二氧化钛(比重4.2)、石墨(比重3.3)等。这些成分可以使用1种也可以将2种以上混合使用。

[0167] 作为成分(e),优选使用二氧化钛或硫化锌作为主成分。特别优选为二氧化钛。二氧化钛通过其晶体点阵的差异,分类成正方晶型和斜方晶型。正方晶型中进而可以举出锐钛矿型(低温型)和金红石型(高温型),作为斜方晶型,可以举出板钛矿型。在本发明中,优选使用光催化剂作用惰性化了的金红石型的二氧化钛。

[0168] 成分(e)的形状,可以为球状结构,也可以为椭圆状结构、针状结构、多角体结构、无定形结构。

[0169] 成分(e)的粒径,只要比固化后的涂料的厚度小即可,没有特别限制,例如,固化后涂料的厚度为10~30 μm 左右时,通过使粒径为0.01~3.0 μm 左右,可合适地维持对粘附体的粘接性。

[0170] (太阳能电池背板用涂料组合物的配合比例)

[0171] 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中,从水蒸气阻隔性、粘接性、透明性、低粘度显现性的观点考虑,成分(a)配合10~40质量%。进一步优选的成分(a)的配合比例,从水蒸气阻隔性、粘接性的方面考虑,为15~35质量%。

[0172] 成分(a)的配合量超过40质量%时,粘度、粘接性恶化。低于10质量%时,粘接性、耐水性恶化。

[0173] 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中,从低粘度显现性、粘接性、透明性的观点考虑,成分(b)配合30~70质量%。进一步优选的成分(b)的配合量,从低粘度显现性、粘接性、透明性方面考虑,为40~65质量%。

[0174] 成分(b)的配合量超过70质量%时,粘接性下降。另外,低于30质量%时,粘度恶化。

[0175] 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中,从粘接性、透明性、低粘度显现性的观点考虑,成分(c)配合5~40质量%。进一步优选的成分(c)的配合比例,从粘接性、低粘度显现性方面考虑,为10~30质量%,特别优选为10~25质量%。

[0176] 成分(c)的配合量超过40质量%时,粘接性、透明性、粘度恶化。另外,低于5质量%时,粘接性下降。

[0177] 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中,从实用的光固化时间(照射强度500 mJ/cm^2 下照射10秒以下)的观点考虑,成分(d)相对于上述成分(a)~(c)的合计100质量配合0.1~15质量份。进一步优选的成分(d)的配合量,从进一步实用的光固化时间(照射强度500 mJ/cm^2 下照射3秒以下)的观点考虑,为1~10质量份,特别优选为2~5质量份。

[0178] 成分(d)的配合量超过15质量份时,透明性、体积收缩下降。另外,低于0.1质量份时,光固化不充分,因此粘接性、水蒸气阻隔性劣化。

[0179] 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中,对于成分(e)而言,从利用太阳光反射的能量效率的观点考虑,相对于上述成分(a)~(c)的合计100质量配合5~20质量份。

- [0180] 超过 20 质量份时,涂饰性、粘接性、固化性、耐水性恶化。
- [0181] 低于 5 质量份时,太阳光的反射效率恶化。
- [0182] 在本发明的太阳能电池背板用涂料组合物中,可以根据需要配合各种添加剂。
- [0183] 其中优选的任意成分为阻燃剂。
- [0184] 作为阻燃剂,可以举出例如磷系阻燃剂、溴系阻燃剂、氯系阻燃剂、其它的氢氧化铝、硼酸锌等。
- [0185] 使用阻燃剂的情况下,其配合量相对于上述成分 (a) ~ (c) 的合计 100 质量份为 50 ~ 160 质量份,优选为 80 ~ 140 质量份。
- [0186] 本发明的涂料可以直接涂布在聚酯系树脂基材(膜)上。如果成本等的问题允许,如果具有底涂层,可得到更强力的粘接力。
- [0187] 另外,本发明的太阳能电池背板用涂料组合物的 25℃ 下的粘度没有特别限定,但是优选为 3,000mPa·s 以下,更优选为 100 ~ 2,000mPa·s。如果粘度在该范围,则可以得到经时变化时不分离的稳定的贮藏稳定性,难以产生气泡,可以得到平滑的表面性。予以说明的是,粘度可以通过 B 型粘度计测定。
- [0188] 作为本发明的太阳能电池背板用涂料组合物的调制方法,例如,在具备搅拌机的容器中添加成分 (a)、作为反应性稀释剂的成分 (b) 及 (c)。作为添加方法,首先,在成分 (a) 中添加成分 (b),在常温下充分地搅拌。粘度过高的情况下在 100℃ 以下一边加温一边搅拌也无妨。超过 100℃ 时,成分 (b) 的蒸汽发生变得显著,在作业环境方面不优选。其后,加入成分 (c) 搅拌后,在液温变成常温的时刻添加成分 (d),进行充分搅拌以使得溶解不残留。予以说明的是,成分 (e) 的添加的时间没有特别限制,但是,在最后进行添加,从可以均匀地分散成分 (e) 方面考虑,是优选的。
- [0189] 当添加其它成分的情况下,在最后进行添加、充分地搅拌。
- [0190] 搅拌而得到的太阳能电池背板用涂料组合物,迅速地进行加工,或冷暗的地方进行保存。
- [0191] 本发明的太阳能电池背板,含有太阳能电池背板用涂料组合物的层 (A) 与、由聚酯系树脂构成的层 (B)。在优选的方式中,本发明的太阳能电池背板,在由作为聚酯系树脂的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 构成的层 (B) 上具有太阳能电池背板用涂料组合物的层 (A)。
- [0192] 本发明的太阳能电池背板的制造方法,可以依照以往以来公知的制造方法,没有特别限定,例如,首先在由聚酯系树脂(优选聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET) 构成的层 (B) 上,涂布太阳能电池背板用涂料组合物的层 (A)。作为涂布方法,可优选应用旋涂法、(刮刀)刮涂法、微凹版涂布法、直接凹版涂布法、照相凹版法、反转凹版法、反转辊涂布法、(迈耶)棒涂法、模涂法、喷涂法、浸涂法等的方法。例如作为旋涂法的装置可以举出玛牛阿路思皮哪(マニユアルスピナー)(株式会社)艾以布路(エイブル)制 ASS-301 型。
- [0193] 涂料组合物的层 (A) (固化涂膜) 的厚度,没有特别限定,可以为 2 μm ~ 50 μm,优选为 5 μm ~ 30 μm,更优选为 8 μm ~ 20 μm 左右。(本发明的涂料组合物在无溶剂(挥发性)下进行配合的情况下,固化时的收缩少,因此涂布厚度与固化后的膜厚没有大的差异。通过调整该涂膜厚度,使透明性优异,缓和由固化收缩引起的树脂成型体的翘曲的强度,另外可防止由粘结剂树脂成分的未固化引起的表面硬度的下降。

[0194] 然后,通过紫外线照射使涂料组合物的层(A)固化,调制太阳能电池背板。

[0195] 接着,在制作太阳能电池组件的情况下,在本发明的太阳能电池背板上,形成由EVA构成的密封材料层。密封材料层中含有太阳能电池元件。作为密封材料层的形成方法,可以依照以往以来公知的方法,没有特别限定,以强化玻璃/EVA片材/太阳能电池元件/EVA片材/本发明的太阳能电池背板的顺序进行层叠,使用真空层合法进行加热粘接。

[0196] 予以说明的是,上述的太阳能电池背板的调制方法及太阳能电池组件的制备方法,仅举出一例,本领域的技术人员可作各种变更。

[0197] 实施例

[0198] 以下,通过实施例及比较例进一步说明本发明,但是,本发明不受下述例的限定。

[0199] 实施例及比较例中使用的原料如下所示。

[0200] 成分(a-1) 乙烯基酯树脂

[0201] (i) 氨基甲酸酯丙烯酸酯

[0202] 沙多玛(サトマ)公司制 CN963B80 氨基甲酸酯丙烯酸酯(HDDA混合物),型=聚酯、60℃粘度=1,100、官能团数=2

[0203] (ii) 聚酯丙烯酸酯

[0204] 沙多玛公司制 CN292 聚酯丙烯酸酯,类型=脂肪族聚酯、25℃粘度=630、官能团数=4

[0205] (iii) 环氧丙烯酸酯

[0206] 沙多玛公司制 CNUVE151 环氧丙烯酸酯,类型=聚酯、25℃粘度=150,000、官能团数=2

[0207] (iv) 脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯

[0208] 沙多玛公司制 CN966J75 脂肪族氨基甲酸酯丙烯酸酯(IBOA共混物),类型=聚酯、60℃粘度=4,240、25℃粘度=105,000、官能团数=2

[0209] 成分(a-2) 不饱和聚酯树脂

[0210] 昭和高分子公司制, RIGOLAC 21E-A-2(商标)

[0211] 成分(b) 具有环状结构及1个烯属不饱和基团的化合物

[0212] (i) 日本触媒公司制, N- 乙烯基吡咯烷酮

[0213] 分子量:111.14

[0214] 沸点 219℃

[0215] 蒸气压(24℃)0.10mm Hg

[0216] 闪点 98℃

[0217] 粘度(25℃)2cps

[0218] 熔点 13℃

[0219] (ii) BASF 公司制, N- 乙烯基己内酰胺

[0220] 沸点 117℃(10mm Hg)

[0221] 蒸气压<0.1mm Hg(20℃)

[0222] 闪点 110℃

[0223] 熔点 35℃

[0224] 粘度 3.5cps(40℃)

- [0225] 成分 (c) 改性剂
- [0226] (c-1-2) 聚丁二烯系多元醇
- [0227] 出光兴产公司制, Poly bd R-15HT
- [0228] 粘度 :1.5Pa·s/30℃、羟基值 :102.7mgKOH/g
- [0229] (c-1-1-1) 芳香族系蓖麻油系多元醇
- [0230] 伊藤制油公司制URIC(商标)AC-006, 上式(4)所示的来自蓖麻油的多元醇、粘度 :0.7 ~ 1.5Pa·s/25℃、羟基值 :194 ~ 214mgKOH/g
- [0231] (c-1-3) 聚异戊二烯系多元醇
- [0232] 出光兴产公司制, Poly ip(注册商标)在分子末端具备反应性高的羟基的聚异戊二烯型的液状聚合物(羟基值 46.6mgKOH/mg、数均分子量 Mn=2500)
- [0233] (c-2-1) 蓖麻油系多元醇
- [0234] 伊藤制油 URIC H-1262
- [0235] 含有蓖麻油系多元醇和总碳数 12 以上的酸性磷酸酯化合物的多元醇粘度 :3,500 ~ 8,500Pa·s/25℃、酸值 :4 ~ 15(单位 mgKOH/g)、羟基值 :240 ~ 290(单位 mgKOH/g)
- [0236] (c-2-1) 蓖麻油系多元醇
- [0237] 伊藤制油 URIC H-2151U
- [0238] 含有蓖麻油系多元醇、总碳数为 12 以上的酸性磷酸酯化合物和萜烯酚类的多元醇粘度 :3,500 ~ 8,500Pa·s/25℃、酸值 :4 ~ 15(单位 mgKOH/g)、羟基值 :240 ~ 290(单位 mgKOH/g)
- [0239] (c-1-3) 聚异戊二烯系多元醇的氢化物
- [0240] 出光兴产公司制 艾泡路(商标)羟基末端液状聚烯烃
- [0241] (粘度 (Pa·s/30℃)75、羟基值 (mgKOH/g)50.5、数均分子量 2500)
- [0242] (c-3-1) 马来化聚异戊二烯
- [0243] 可乐丽公司 LIR-420(酸值 (mgKOH/g)40)
- [0244] (c-3-2) 马来酸改性聚丁二烯
- [0245] SARTOMER 公司制 Ricon130MA8(粘度 (Pa·s/30℃)6.5、酸值 (mgKOH/g)46、数均分子量 2700)
- [0246] (c-3-2) 马来酸改性聚丁二烯
- [0247] 赢创工业集团 (EVONIK) 公司制 POLYVEST(商标)0C800S(聚丁二烯中的 1,4-顺式双键 :75%、1,4-反式双键 :24%、乙烯基键 :1%、马来化率 :7.5%、数均分子量 :3300(GPC)、重均分子量 :13,600(GPC)、粘度 (20℃) :6 ~ 9Pa·s(用 DIN53214 测定)、酸值 :70 ~ 90mgKOH/g、碘值 :380 ~ 420g/100g、(用齐格勒-纳塔催化剂聚合))
- [0248] (c-1-4) 环氧多元醇树脂
- [0249] DIC 株式会社 EPICLON(商标)U-125-60BT
- [0250] (粘度 (Pa·s/30℃)70、羟基值 (mgKOH/g)120)
- [0251] (c-4-1) 环氧当量为 150 ~ 250g/ 摩尔的聚环氧化合物
- [0252] 阿代卡来基恩 EP-4100E(旭电化工业制;双酚 A 二缩水甘油醚、环氧当量 190)
- [0253] (c-4-2) 环氧当量为 500 ~ 700g/ 摩尔的具有饱和骨架的聚合物

[0254] 可乐丽公司制 L-207 (与 KRATON LIQUID (商标) 了-207 POLYMER 相同) (环氧当量为 590g/摩尔、羟基当量为 7000g/摩尔、玻璃化转变温度 -53℃、具有完全饱和骨架 (环氧化亚乙基·亚丙基-亚乙基·亚丁基-OH 结构) 的聚合物)

[0255] 各多元醇的特性,按如下方式测定。

[0256] • 粘度测定方法

[0257] 粘度计,依照 JIS K7117-1 使用单圆筒型旋转粘度计 (B 形 TVC--5) 进行测定。

[0258] 1. 测定器使用 500ml 烧杯 (标准)。

[0259] 2. 标准转子,从作为低·中粘度用的 M1 ~ M4 转子、作为中·高粘度用的 H1 ~ H7 转子的 2 种选择

[0260] • 羟基值测定方法

[0261] 所谓羟基值,为将试样 1g 中所含的 OH 基进行乙酰化所需要的氢氧化钾的 mg 数。基于 JIS K1557-1,使用乙酸酐将试样中的 OH 基乙酰化,用氢氧化钾溶液滴定没有使用的乙酸。

[0262] [数学式 1]

[0263]

$$\text{羟基值} = \frac{(A-B) \times f \times 28.05}{\text{试样(g)}} + \text{酸值}$$

[0264] A :空白试验中使用的 0.5mol/l 氢氧化钾乙醇溶液的量 (ml)

[0265] B :滴定中使用的 0.5mol/l 氢氧化钾乙醇溶液的量 (ml)

[0266] f :因数

[0267] • 酸值测定方法

[0268] 用将试样油 1g 中所含的酸性成分进行中和所需要的氢氧化钾的 mg 数来表示。基于 JIS K1557-5。

[0269] (1) 终点 pH 的测定

[0270] 在 200mL 烧杯中采取 10mL 缓冲贮藏液 B,加入 100mL 滴定溶剂而浸入电极,将 30 秒中 0.1pH 以内的变化的 pH 作为缓冲的终点。

[0271] (2) 酸值的测定

[0272] 1. 在 200mL 烧杯中正确地称量试样 20g。

[0273] 2. 加入甲苯·2-丙醇·纯水混合溶剂 125mL,用 0.1mol/L 氢氧化钾滴定液进行滴定。

[0274] 将 (1) 的结果 11.72pH 设定为终点,用下式求出酸值。另外,以相同顺序求出空白值。

[0275] 酸值 (mgKOH/g) = (D - B) × K × F × M / S

[0276] D :滴定值 (mL)

[0277] B :空白值 (0.085mL)

[0278] K :KOH 的分子量 (56.1)

[0279] F :滴定液的因数 (1.000)

[0280] M :滴定液的摩尔浓度 (0.1mol/L)

- [0281] S:试样采取量(g)
- [0282] 成分(d) 紫外线固化剂
- [0283] (i) 光聚合引发剂
- [0284] CIBA 公司制、IRGACURE(商标)819、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦
- [0285] 成分(e) 白色着色剂
- [0286] 氧化钛 石原产业公司制 CR-90(制品名)
- [0287] 任意成分 阻燃剂
- [0288] 磷系阻燃剂 大八化学公司制 PX-200(制品名)、缩合型磷酸酯、磷酸酯二聚物
- [0289] 实施例 1~22、比较例 1~6
- [0290] 在下表 1~7 中所示的配合比例(质量份)中,在具备搅拌机的容器中加入成分(a),接着添加成分(b),在常温下充分地搅拌,其后,加入成分(c)搅拌后,在液温成常温的时刻,添加成分(d),充分地搅拌使溶解不残留,最后,添加成分(e)而搅拌,得到太阳能电池背板用涂料组合物。测定得到的太阳能电池背板用涂料组合物的 25℃下的粘度(mPa·s)。即,使用便携式的数字粘度计 TVC-7 型粘度计(东机产业公司),使用与粘度适合的适当的转子(0号~5号),测定 25℃粘度。将结果一并示于表 1~7。
- [0291] 接着,在聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET(东洋纺织公司制商品名 EMC307)(尺寸:150mm×25mm×厚度 1mm)上,通过旋涂法涂布涂料组合物(涂布厚度 15~20 μm),将其在空气下照射 500mJ/cm² 的能量的紫外线而使其固化,调制层叠体。
- [0292] 另外,在乙烯-乙酸乙烯酯共聚物 EVA(住友化学公司制,商品名 KA-30、乙酸乙烯酯含量 28%)(尺寸:150mm×25mm×厚度 1mm)上,通过旋涂法涂布涂料组合物(涂布厚度 15~20 μm),将其在空气下照射 500mJ/cm² 能量的紫外线而使其固化,调制层叠体。
- [0293] 对于得到的层叠体,进行以下的棋盘格胶带试验。
- [0294] (密合性试验:棋盘格胶带试验)
- [0295] 基于日本工业规格 K5400 中记载的棋盘格胶带试验法,如下进行测定。
- [0296] 棋盘格胶带试验(Cross-cut Test、涂布厚度 15~20 μm(旋涂法)):在试验面(涂料组合物的层(A)侧)上用切割刀切出 1×1mm 四方的棋盘格的切伤。使用切割导向装置。棋盘格的数形成纵向 10 个×横向 10 个=100 个。在形成了棋盘格处强力压接玻璃纸胶带,将胶带的端部以 45° 的角度快速进行剥离,查看棋盘格的状态(没有剥离而残留的棋盘格的个数)。
- [0297] 将结果一并示于表 1~7。
- [0298] (耐水性试验)
- [0299] 对于上述得到的层叠体,将样品在沸水中(纯水)浸 1 小时后,在室内使其自然干燥,对于硬涂层的外观的恶化的有无进行目视观察。
- [0300] ○:无剥离、裂纹的发生(浸 1 小时)
- [0301] ×:有剥离、裂纹的发生(浸 1 小时)
- [0302] • 不同材质粘接试验(聚酯系树脂对乙烯-乙酸乙烯酯共聚物)
- [0303] 通过以下所示的剪切粘接力测定进行不同材质间的粘接试验。将结果示于表 1~7。
- [0304] 在尺寸 150mm×1mm 厚×25mm 宽的聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET(东洋纺织公司制

商品名 EMC307) 的层 (B1) 上, 用旋涂法涂布上述涂料组合物 (涂布厚 $15 \sim 20 \mu\text{m}$), 形成涂料组合物的层 (A), 进而在其上面压接表 1 ~ 8 中所示的与上述 (B1) 相同尺寸的乙烯 - 乙酸乙烯酯共聚物 EVA (住友化学公司制, 商品名 KA-30、乙酸乙烯酯含量 28%) 的层 (B2), 从层 (B1) 侧进行 UV 照射 (波长: 325nm 、累积照射强度: $50\text{mJ}/\text{cm}^2$) 使其 UV 固化, 调制层叠体。其后, 将层 (B2) 在与层 (A) 的接合面平行的方向上拉伸, 测定破断时的拉伸强度。将其结果作为 PET 对 EVA 而示于表 1 ~ 7。

[0305] (耐候性试验)

[0306] 对于在密合性试验中制作的层叠体, 使用阳光耐气候试验箱, 在黑板温度 63°C 、降雨 12 分钟、干燥 48 分钟的循环下暴露 2000 小时后, 进行外观评价。将结果示于表 1 ~ 7。

[0307] ○: 无外观变化

[0308] ×: 有白化、变黄、剥离

[0309] (阻燃性试验)

[0310] 燃烧试验, 根据保险人实验室 (UNDERWRITERS LABORATORIES) 公司的安全标准 UL94 (○: 燃烧时间 10 秒以内、Δ: 10 秒以上燃烧、×: 全烧) 进行测定。将结果示于表 1 ~ 7。

[0311] [表 1]

[0312]

表 1		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
成分						
(a-1) (i)	沙多玛公司制 CN975 氨基甲酸酯丙烯酸酯					30
(a-1) (ii)	沙多玛公司制 CN292 聚酯丙烯酸酯					
(a-1) (iii)	沙多玛公司制 CNUVB151 环氧丙烯酸酯	30	30	30	30	
(a-1) (iv)	沙多玛公司制 CN963B80 氨基甲酸酯丙烯酸酯					
(a-2)	昭和高分子公司制 LIGOLAC21E-A-2					
(b-1) (i)	N-乙烯基己内酰胺	60	40	40	20	60
(b-2) (i)	二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)		20		40	
(b-2) (ii)	三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)			20		
(c-1-2)	聚丁二烯系多元醇 Poly bd R-15HT					
(c-1-1-1)	芳香族类蓖麻油系多元醇 URIC AC-006	10	10	10	10	10
(c-1-3)	聚异戊二烯系多元醇 Poly ip					
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-1262					
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-2151U					
(c-1-3)	羟基末端液状聚烯烃 艾泡路					
(c-3-1)	马来化聚异戊二烯 LIR-420					
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 Ricon130MA8					
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 POLYVEST OC 800 S					
(c-1-4)	环氧多元醇 EPICLON U-125-60BT					
(c-4-1)	聚环氧化合物 阿代卡来基恩 EP-4100E					
(c-4-2)	L-207					
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	5
(e)	氧化钛 石原产业公司制 CR-90(制品名)	10	10	10	10	10
(f)	磷系阻燃剂 大八化学公司制 PX-200	100	100	100	100	100
	成分(a)~(d)的合计(质量份)	105	105	105	105	105
评价结果	粘度 mPa · S (25℃)	1300	1600	1600	1000	1050
	密合性试验					
	EVA	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100
	耐水性试验					
	EVA	○	○	○	○	○
	PET	○	○	○	○	○
	不同材质粘接试验					
	PET对EVA	7.8	7.2	7.1	6.9	7.2
	耐候性试验	○	○	○	○	○
阻燃性	○	○	○	○	○	

[0313] [表 2]

成分	实施例 6	实施例 7
(a-1) (i)		
(a-1) (ii)		
(a-1) (iii)		
(a-1) (iv)	30	30
(a-2)		
(b-1) (i)	30	30
(b-2) (i)	30	
(b-2) (ii)		30
(c-1-2)		
(c-1-1-1)	10	10
(c-1-3)		
(c-2-1)		
(c-2-1)		
(c-1-3)		
(c-3-1)		
(c-3-2)		
(c-3-2)		
(c-1-4)		
(c-4-1)		
(c-4-2)		
(d) (i)	5	5
(e)	10	10
(f)	100	100
成分(a) ~ (d)的合计(质量份)	105	105
评价结果		
粘度 mPa · S(25℃)	1000	1000
密合性试验		
EVA	100	100
PET	100	100
耐水性试验		
EVA	○	○
PET	○	○
不同材质粘接试验		
PET对EVA	7.5	7.4
耐候性试验	○	○
阻燃性	○	○

[0314]

[0315] [表 3]

[0316]

成分	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	
(a-1) (i)	沙多玛公司制 CN975 氨基甲酸酯丙烯酸酯					
(a-1) (ii)	沙多玛公司制 CN292 聚酯丙烯酸酯	30				
(a-1) (iii)	沙多玛公司制 CNUVB151 环氧丙烯酸酯		30	30	30	
(a-1) (iv)	沙多玛公司制 CN963B80 氨基甲酸酯丙烯酸酯	30				
(a-2)	昭和高分子公司制 LIGOLAC21E-A-2					
(b-1) (i)	N-乙烯基己内酰胺	60	60	60	60	
(b-2) (i)	二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)					
(b-2) (ii)	三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)					
(c-1-2)	聚丁二烯系多元醇 Poly bd R-15HT					
(c-1-1-1)	芳香族类蓖麻油系多元醇 URIC AC-006	10	10			
(c-1-3)	聚异戊二烯系多元醇 Poly ip			10		
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-1262			10		
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-2151U				10	
(c-1-3)	羟基末端液状聚烯烃 艾泡路					
(c-3-1)	马来化聚异戊二烯 LIR-420					
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 Ricon130MA8					
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 POLYVEST OC 800 S					
(c-1-4)	环氧多元醇 EPICLON U-125-60BT					
(c-4-1)	聚环氧化合物 阿代卡来基恩 EP-4100E					
(c-4-2)	L-207					
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	
(e)	氧化钛 石原产业公司制 CR-90 (制品名)	10	10	10	10	
(f)	磷系阻燃剂 大八化学公司制 PX-200	100	100	100	100	
	成分 (a) ~ (d) 的合计 (质量份)	105	105	105	105	
评价结果	粘度 mPa · S (25℃)	340	1350	1350	1400	1380
	密合性试验					
	EVA	100	100	100	100	100
	PBT	100	100	100	100	100
	耐水性试验					
	EVA	○	○	○	○	○
	PBT	○	○	○	○	○
	不同材质粘接试验					
	PET 对 EVA	7.2	7.5	6.9	6.9	6.8
	耐候性试验	○	○	○	○	○
	阻燃性	○	○	○	○	○

[0317] [表 4]

成分	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17
(a-1) (i)					
(a-1) (ii)					
(a-1) (iii)	30	30	30	30	30
(a-1) (iv)					
(a-2)					
(b-1) (i)	60	60	60	60	60
(b-2) (i)					
(b-2) (ii)					
(c-1-2)					
(c-1-1-1)					
(c-1-3)					
(c-2-1)					
(c-2-1)					
(c-1-3)	10				
(c-3-1)		10			
(c-3-2)			10		
(c-3-2)				10	
(c-1-4)					10
(c-4-1)					
(c-4-2)					
(d) (i)	5	5	5	5	5
(e)	10	10	10	10	10
(f)	100	100	100	100	100
成分(a) ~ (d)的合计(质量份)	105	105	105	105	105
评价结果					
粘度 mPa · S (25℃)	1350	1350	1400	1350	1350
密合性试验					
EVA	100	100	100	100	100
PET	100	100	100	100	100
耐水性试验					
EVA	○	○	○	○	○
PET	○	○	○	○	○
不同材质粘接试验					
PET对EVA	6.8	7.3	7.8	7.2	7.5
耐候性试验	○	○	○	○	○
阻燃性	○	○	○	○	○

[0318]

[0319] [表 5]

[0320]

成分	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	
(a-1) (i)	沙多玛公司制 CN975 氨基甲酸酯丙烯酸酯					
(a-1) (ii)	沙多玛公司制 CN292 聚酯丙烯酸酯					
(a-1) (iii)	沙多玛公司制 CNUVB151 环氧丙烯酸酯	30	30	30	30	
(a-1) (iv)	沙多玛公司制 CN963B80 氨基甲酸酯丙烯酸酯					
(a-2)	昭和高分子公司制 LIGOLAC21E-A-2			30		
(b-1) (i)	N-乙烯基己内酰胺	60	60	60	40	
(b-2) (i)	二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)					
(b-2) (ii)	三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)					
(c-1-2)	聚丁二烯系多元醇 Poly bd R-15HT					
(c-1-1-1)	芳香族类蓖麻油系多元醇 URIC AC-006			10	10	
(c-1-3)	聚异戊二烯系多元醇 Poly ip					
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-1262					
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-2151U					
(c-1-3)	羟基末端液状聚烯烃 艾泡路					
(c-3-1)	马来化聚异戊二烯 LIR-420					
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 Ricon130MA8					
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 POLYVEST OC 800 S					
(c-1-4)	环氧多元醇 EPICLON U-125-60BT					
(c-4-1)	聚环氧化合物 阿代卡来基恩 EP-4100E	10				
(c-4-2)	L-207		10			
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5	
(e)	氧化钛 石原产业公司制 CR-90(制品名)	10	10	10	10	
(f)	磷系阻燃剂 大八化学公司制 PX-200	100	100	100	0	
	成分(a)~(d)的合计(质量份)	105	105	105	105	
评价结果	粘度 mPa·S (25℃)	1300	1400	1580	1450	1750
	密合性试验					
	EVA	100	100	100	100	100
	PET	100	100	100	100	100
	耐水性试验					
	EVA	○	○	○	○	○
	PET	○	○	○	○	○
	不同材质粘接试验					
	PET对EVA	7.6	7.5	7.5	8.9	8.2
	耐候性试验	○	○	○	○	○
阻燃性	○	○	○	×	×	

[0321] [表 6]

[0322]

表 6		比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4
成分					
(a-1) (i)	沙多玛公司制 CN975 氨基甲酸酯丙烯酸酯				
(a-1) (ii)	沙多玛公司制 CN292 聚酯丙烯酸酯				
(a-1) (iii)	沙多玛公司制 CNUVE151 环氧丙烯酸酯	15	45	40	25
(a-1) (iv)	沙多玛公司制 CN963B80 氨基甲酸酯丙烯酸酯				
(a-2)	昭和高分子公司制 LIGOLAC21E-A-2				
(b-1) (i)	N-乙烯基己内酰胺	75	45	60	50
(b-2) (i)	二丙二醇二丙烯酸酯 (DPGDA)				
(b-2) (ii)	三丙二醇二丙烯酸酯 (TPGDA)				
(c-1-2)	聚丁二烯系多元醇 Poly bd R-15HT				
(c-1-1-1)	芳香族类蓖麻油系多元醇 URIC AC-006	10	10		50
(c-1-3)	聚异戊二烯系多元醇 Poly ip				
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-1262				
(c-2-1)	蓖麻油系多元醇 URIC H-2151U				
(c-1-3)	羧基末端液状聚烯烃 艾泡路				
(c-3-1)	马来化聚异戊二烯 LIR-420				
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 Ricon130MA8				
(c-3-2)	马来酸改性聚丁二烯 POLYVEST OC 800 S				
(c-1-4)	环氧多元醇 EPICLON U-125-60BT				
(c-4-1)	聚环氧化合物 阿代卡来基恩 EP-4100E				
(c-4-2)	L-207				
(d) (i)	IRGACURE 819	5	5	5	5
(d) (ii)	帕海可撒 25B (パーヘキサ 25B)				
(e)	氧化钛 石原产业公司制 CR-90(制品名)	10	10	10	10
(f)	磷系阻燃剂 大八化学公司制 PX-200	100	100	100	100
	成分(a)~(d)的合计(质量份)	105	105	105	130
评价结果	粘度 mPa · S (25℃)	600	1500	1250	1550
	密合性试验				
	EVA	33	56	44	44
	PBT	56	56	56	56
	耐水性试验				
	EVA	×	△	△	×
	PBT	×	△	△	×
	不同材质粘接试验				
	PBT对EVA	4.8	5.1	5.8	5.8
	耐候性试验	○	○	○	○
阻燃性	○	○	○	○	

[0323] [表 7]

成分	比较例 5	比较例 6	
(a-1) (i)			
(a-1) (ii)			
(a-1) (iii)	30	30	
(a-1) (iv)			
(a-2)			
(b-1) (i)	60	60	
(b-2) (i)			
(b-2) (ii)			
(c-1-2)			
(c-1-1-1)	10	10	
(c-1-3)			
(c-2-1)			
(c-2-1)			
(c-1-3)			
(c-3-1)			
(c-3-2)			
(c-3-2)			
(c-1-4)			
(c-4-1)			
(c-4-2)			
(d) (i)	0.05	20	
(d) (ii)			
(e)	10	10	
(f)	100	100	
	成分(a)~(d)的合计(质量份)	100.05 120	
评价结果	粘度 mPa·S (25℃)	1050	1050
	密合性试验	-	
	EVA	-	47
	PET	-	56
	耐水性试验		
	EVA	-	×
	PET	-	×
	不同材质粘接试验		
	PET对EVA	-	5.6
	耐候性试验	-	×
阻燃性	-	×	

[0324]

[0325] 由表可清楚地看出,在本发明的实施例 1~21 中,将成分 (a)、(b)、(c)、(d) 及 (e) 以特定的量的关系进行配合,因此可以提供对作为太阳能电池元件的密封材料的 EVA 及聚酯系树脂的粘接性良好、同时水蒸气阻隔性、耐候性、阻燃性、光反射性、光扩散性等各特性优异,为低成本且设计性优异,保护能力高的太阳能电池背板用涂料组合物。

[0326] 另一方面,比较例 1 的成分 (a) 的配合量低于本发明中规定的下限,且成分 (b) 的配合量超过了本发明中规定的上限,因此对粘附体的粘接性恶化,另外,不同材质的粘接性、耐水性也恶化。

[0327] 比较例 2 的成分 (a) 的配合量超过本发明中规定的上限,因此粘度变高,对粘附体的粘接性恶化,另外,不同材质的粘接性、耐水性也恶化。

[0328] 比较例 3 不配合成分 (c),因此粘度变高,对粘附体的粘接性恶化,另外,不同材质的粘接性、耐水性也恶化。

[0329] 比较例 4 的成分 (c) 的配合量超过本发明中规定的上限,因此粘度上升,对粘附体

的粘接性恶化,不同材质的粘接性、耐水性也恶化。

[0330] 比较例 5 的成分 (d) 的配合量低于本发明中规定的下限,因此不固化。

[0331] 比较例 6 的成分 (d) 的配合量超过本发明中规定的上限,因此对粘附体的粘接性恶化,另外,不同材质的粘接性、耐水性、耐候性、阻燃性也恶化。