



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103897265 B

(45) 授权公告日 2016. 08. 03

(21) 申请号 201210582651. 7

CO8L 67/00(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 12. 28

B29C 47/92(2006. 01)

H01L 31/049(2014. 01)

(73) 专利权人 苏州度辰新材料有限公司

地址 215121 江苏省苏州市苏州工业园区唯
亭镇夷陵山街 36 号

(56) 对比文件

CN 101921425 A, 2010. 12. 22,

CN 101565525 A, 2009. 10. 28,

CN 102569451 A, 2012. 07. 11,

CN 101531770 A, 2009. 09. 16,

CN 102650354 A, 2012. 08. 29,

CN 101688046 A, 2010. 03. 31,

(72) 发明人 罗吉江 符书臻

(74) 专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有
限公司 32103

代理人 陶海锋 陆金星

审查员 杜超

(51) Int. Cl.

CO8L 23/12(2006. 01)

CO8L 53/00(2006. 01)

CO8L 51/06(2006. 01)

CO8F 255/02(2006. 01)

CO8K 13/02(2006. 01)

CO8K 3/34(2006. 01)

CO8K 3/22(2006. 01)

CO8L 77/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

用于太阳能背板基材的树脂组合物以及制备
方法

(57) 摘要

本发明公开了一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,以质量份计,包括如下组分:组分 A100 份、硅烷接枝聚乙烯增韧剂 20~100 份、填料 1~100 份,组分 A 为均聚聚丙烯、嵌段共聚聚丙烯或两者的混合物;所述硅烷接枝聚乙烯增韧剂由如下组分通过接枝反应制备得到:组分 B100 份、硅烷 0. 2~5 份、引发剂 0. 05~0. 5 份,其中,组分 B 为均聚聚乙烯、共聚聚乙烯或两者的混合物。本发明开发了一种新的用于太阳能背板基材的树脂组合物,获得的最终产品在具有优良的耐低温冲击性的同时,也具有耐老化,尤其是耐高温湿热老化的性能,同时具有低饱和吸水率、低水蒸气透过率以及优异的电绝缘性,可用于制造太阳能背板。

1. 一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,其特征在于,以质量份计,包括如下组分:

组分A	100份
硅烷接枝聚乙烯增韧剂	20~100份
填料	1~100份

所述组分A为均聚聚丙烯、嵌段共聚聚丙烯或两者的混合物;

所述硅烷接枝聚乙烯增韧剂由如下组分通过接枝反应制备得到:

组分B	100份
硅烷	0.2~5份
引发剂	0.05~0.5份

其中,所述组分B为均聚聚乙烯、共聚聚乙烯或两者的混合物;

所述组分A的DSC熔点为160~165℃,熔体流动速率为1~2 g/10min;所述组分B的DSC熔点为120~125℃,熔体流动速率为1~2 g/10min;所述硅烷为乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷;

所述树脂组合物的制备方法包括如下步骤:

(1) 按上述配比将组分B、硅烷和引发剂混合均匀,经螺杆熔融挤出加工,制备得到硅烷接枝聚乙烯增韧剂;

(2) 按配比将余下组分加入到上述硅烷接枝聚乙烯增韧剂中并混合均匀,经螺杆熔融加工,即可得到所述树脂组合物。

2. 根据权利要求1所述的用于太阳能背板基材的树脂组合物,其特征在于:所述引发剂为二叔丁基过氧化物或过氧化二异丙苯。

3. 根据权利要求1所述的用于太阳能背板基材的树脂组合物,其特征在于:所述填料为无机填料或高分子填料;所述无机填料为云母、硅灰石或钛白粉;所述高分子填料为聚酰胺或聚酯。

4. 根据权利要求1所述的用于太阳能背板基材的树脂组合物,其特征在于:所述树脂组合物还包括抗氧剂和抗紫外剂。

5. 一种如权利要求1所述的用于太阳能背板基材的树脂组合物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 按权利要求1所述的配比将组分B、硅烷和引发剂混合均匀,经螺杆熔融挤出加工,制备得到硅烷接枝聚乙烯增韧剂;

(2) 按配比将余下组分加入到上述硅烷接枝聚乙烯增韧剂中并混合均匀,经螺杆熔融加工,即可得到所述树脂组合物。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(1)中的螺杆熔融挤出加工的反应挤出温度为150~220℃。

7. 采用权利要求1所述的树脂组合物制得的太阳能背板基材膜。

用于太阳能背板基材的树脂组合物以及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于太阳能背板基材的树脂组合物以及制备方法,可以用来制备太阳能电池的背板。

背景技术

[0002] 太阳能是资源最丰富的可再生能源,具有独特的优势和巨大的开发利用潜力。太阳能发电是太阳能利用途径中一项新技术,其发电原理是利用硅等半导体的量子效应,直接把太阳光的光能转化为电能。然而,硅晶片若直接暴露大气中,其光电转化功能会衰减。因此,现有技术中一般都是采用EVA(乙烯醋酸乙烯共聚物)胶膜作为封装材料将硅晶片进行包封,并和上层保护材料(如低铁钢化玻璃)、下层保护材料背板粘合为一体,构成太阳能电池。其中,太阳能背板是太阳能电池组件的结构性封装材料,对于延长太阳能电池的使用寿命起到的很大的作用。太阳能背板用于太阳能电池板的衬底,对太阳能电池起到很好的保护作用,其主要作用为密封、绝缘、防水,并保持与EVA有良好的粘结性。

[0003] 目前,太阳能背板的制作工艺主要有如下2种:(1)覆膜法:将两张聚氟乙烯(PVF)薄膜通过粘合剂复合到聚酯膜(BOPET)基材上、或者在聚酯膜的一边复合聚偏二氟乙烯(PVDF)膜,另一边淋膜聚乙烯(PE)树脂或EVA树脂;(2)涂布法:将氟碳涂料(FEVE)涂布到PET薄膜上。由上述工艺可见,现有的背板均为多层复合结构。

[0004] 从背板的材料上来看,现有的背板一般都是以聚酯膜(BOPET)为基材,覆合含氟材料如聚氟乙烯膜(PVF)、聚偏二氟乙烯膜(PVDF)或者涂布氟碳树脂(FEVE)等制造而成的,主要类型有双面含氟背板和单面含氟背板。还有一类无氟背板,是由聚酯基材膜和其他材料复合而成的。日本专利特开2001-148497号公报、日本专利特开2001-257372号公报、日本专利特开2003-60218号公报都提出了这类结构的技术方案。日本专利特开2002-100788号公报、日本专利特开2002-134770号公报、日本专利特开2002-134771号公报提出了使用高分子量的聚对苯二甲酸乙二醇酯的技术方案,日本专利特开2007-007885号公报、日本专利特开2006-306910号公报提出了使用含2,6-萘二羧酸的聚酯膜的技术方案。但是由于聚酯是不耐水解的聚合物,即使采用这些经过改良的技术,也仍难以达到太阳能背板的耐湿热老化性能要求。中国发明专利申请CN102365172A中又提出了一种新型的添加了金红石型氧化钛粒子的层压聚酯膜,但其与相邻的EVA胶膜的粘结力无法保证,并且仍存在着如下问题:一方面含氟膜层价格昂贵,另一方面结构中仍存在聚酯膜,改变不了这种太阳能背板不耐湿热,吸水率高,电绝缘性差,容易脆化的问题。综上所述,迄今作为光伏背板基材材料的聚酯膜(PET)或聚酰胺膜(PA),由于材料结构特征,难以克服吸水率高,耐湿热老化性能差(脆化)的缺陷。

[0005] 另一方面,聚丙烯是一种通用的高分子材料,其具有优良的电绝缘性、低吸水率、低水蒸气透过率等特点,但其耐寒性差,低温易脆断。若其直接作为太阳能背板基材的材料,则无法满足其低温抗冲击性能。

[0006] 此外,对于太阳能背板基材的材料而言,还需要满足太阳能电池背板的耐老化性,

尤其是耐高温湿热老化的性能。

发明内容

[0007] 本发明目的是提供一种用于太阳能背板基材的树脂组合物以及制备方法。

[0008] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,以质量份计,包括如下组分:

[0009] 组分A 100份

[0010] 硅烷接枝聚乙烯增韧剂 20~100份

[0011] 填料 1~100份

[0012] 所述组分A为均聚聚丙烯、嵌段共聚聚丙烯或两者的混合物;

[0013] 所述硅烷接枝聚乙烯增韧剂由如下组分通过接枝反应制备得到:

[0014] 组分B 100份

[0015] 硅烷 0.2~5份

[0016] 引发剂 0.05~0.5份

[0017] 其中,所述组分B为均聚聚乙烯、共聚聚乙烯或两者的混合物。

[0018] 上述技术方案中,所述组分A的DSC熔点为160~165℃,熔体流动速率为1~2 g/10min。

[0019] 上述技术方案中,所述组分B的DSC熔点为120~125℃,熔体流动速率为1~2 g/10min。

[0020] 上述技术方案中,所述硅烷为乙烯基三甲氧基硅烷或乙烯基三乙氧基硅烷。

[0021] 上述技术方案中,所述引发剂为二叔丁基过氧化物(DTBP)或过氧化二异丙苯(DCP)。

[0022] 上述技术方案中,所述填料为无机填料或高分子填料;所述无机填料为云母、硅灰石或钛白粉;所述高分子填料为聚酰胺或聚酯。即聚酰胺(PA)和聚酯(PET)。

[0023] 上述技术方案中,所述树脂组合物还包括抗氧剂和抗紫外剂。

[0024] 本发明同时请求保护上述用于太阳能背板基材的树脂组合物的制备方法,包括如下步骤:

[0025] (1) 按权利要求1所述的配比将组分B、硅烷和引发剂混合均匀,经螺杆熔融挤出加工,制备得到硅烷接枝聚乙烯增韧剂;

[0026] (2) 按配比将余下组分加入到上述硅烷接枝聚乙烯增韧剂中并混合均匀,经螺杆熔融加工,即可得到所述树脂组合物。

[0027] 所述步骤(2)中的树脂组合物是具有交联网状结构的树脂组合物。

[0028] 上述技术方案中,所述步骤(1)中的螺杆熔融挤出加工的反应挤出温度为150~220℃。

[0029] 本发明同时请求保护由上述树脂组合物制备的太阳能背板基材膜。该背板基材膜可以通过一种片材挤出机组制备得到,即先将本发明的树脂组合物加入单螺杆挤出机熔融挤出,然后经T型模头流延、冷却、牵引、卷取等工序,得到厚度0.25 mm,宽度1000 mm的聚丙烯背板基材膜。

[0030] 本发明的聚丙烯背板基材膜可以通过覆膜法和涂布法制备得到太阳能背板。

[0031] 本发明的工作机理是：本发明依据高分子合金化最新理论即高分子自增溶理论设计制造的PP/PE合金，由于引入了高分子交联元素因而制品在获得优良的耐低温冲击性的同时，也获得耐老化，尤其是耐高温湿热老化的性能。本发明采用熔点(DSC)大于150℃的聚丙烯或聚丙烯共聚物或其共混物作为本发明的主要材料的原因之一是其能满足太阳能电池板的加工要求。在本发明中，硅烷、引发剂均为现有技术，其关键是由于硅烷引进使部分PE交联，形成类似于橡胶类的交联的网状结构，以增韧聚丙烯，使其获得优异的抗低温冲击的性能和耐高温湿热老化性能。通过测试(测试标准ASTM D6110)，其简支梁缺口冲击(-20℃)可以达到15 KJ/m²，远远高于普通聚丙烯材料的2.55 KJ/m²，因而可以用作太阳能背板基材。另外，本发明的树脂组合物的低温脆化温度都小于-40℃，未经增韧改性的嵌段共聚聚丙烯的低温脆化温度只有-30℃，将线性低密度聚乙烯加入嵌段共聚聚丙烯共混改性的树脂组合物其低温脆化温度只能达到-20℃。

[0032] 由于上述技术方案的采用，与现有技术相比，本发明具有如下优点：

[0033] 1. 本发明开发了一种新的用于太阳能背板基材的树脂组合物，以组分A的聚丙烯树脂为主体，以硅烷接枝聚乙烯增韧剂进行增韧，获得的最终产品在具有优良的耐低温冲击性的同时，也具有耐老化，尤其是耐高温湿热老化的性能，同时具有低饱和吸水率、低水蒸气透过率以及优异的电绝缘性，可用于制造太阳能背板。

[0034] 2. 本发明的制备方法简单易行，成本较低，适于推广应用。

具体实施方式

[0035] 下面结合实施例对本发明作进一步描述：

[0036] 实施例一：

[0037] 一种用于太阳能背板基材的树脂组合物，其制备方法如下：

[0038] (1) 增韧剂A208的制备

[0039] 将100份(质量份)LLDPE7042(北京燕山石化公司，其190℃/2.16公斤的熔体流动速率为2.0 克/10min)、2份乙烯基三甲氧基硅烷A151(美国道康宁公司)、0.2份DCP引发剂(天津阿克苏公司)分别计量后加入混合器中进行混合均化，均化两小时后投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒；(双螺杆采用排气螺杆，螺杆直径为75毫米，长径比33，螺杆温度控制在160~220℃，螺杆转速控制为100转/分，物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟；)冷却切粒得到颗粒状增韧剂A208，其190℃/2.16公斤的熔体流动速率为0.2克g/10min；

[0040] 所述LLDPE7042(北京燕山石化公司)为线性低密度聚乙烯，其DSC熔点为125℃，熔体流动速率2g/10min(190℃，2.16公斤)，数均分子量17000，重均分子量100000，拉伸强度12MPa，断裂伸长率500%；

[0041] (2) 将33份(质量份)A208和67份嵌段共聚聚丙烯K8303(北京燕山石化公司，其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为2.0 克/10min)，以及10份硅灰石分别计量后均匀混合，投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒；双螺杆采用排气螺杆，螺杆直径为75毫米，长径比33，螺杆温度控制在160~220℃，螺杆转速控制为100转/分，物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟；物料经冷却切粒干燥后即为成品S1，其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为0.8克g/10min，材料性能测试见表1。

[0042] 上文中，所述嵌段共聚聚丙烯K8303为北京燕山石化公司生产的嵌段共聚聚丙烯

产品,其DSC熔融温度163℃,熔体流动速率2g/10min(230℃,2.16公斤),数均分子量29000,重均分子量38000,拉伸屈服强度22MPa,断裂伸长率22%,洛氏硬度75R,悬臂梁冲击强度23℃时为480J/M,-20℃时为40J/M。

[0043] 实施例二:

[0044] 一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,其制备方法如下:

[0045] (1) 增韧剂A208的制备,参见实施例一;

[0046] (2) 将25份A208和75份嵌段共聚聚丙烯K8303,以及10份硅灰石分别计量后均匀混合,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒;双螺杆采用排气螺杆,螺杆直径为75毫米,长径比33,螺杆温度控制在160~220℃,螺杆转速控制为100转/分,物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟;物料经冷却切粒干燥后即为成品S2,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为1.0克g/10min,材料性能测试见表1。

[0047] 实施例三:

[0048] 一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,其制备方法如下:

[0049] (1) 增韧剂A208的制备,参见实施例一;

[0050] (2) 将33份A208和67份聚丙烯1300(北京燕山石化公司,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为1.5克/10min),以及10份硅灰石分别计量后均匀混合,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒;双螺杆采用排气螺杆,螺杆直径为75毫米,长径比33,螺杆温度控制在160~220℃,螺杆转速控制为100转/分,物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟;物料经冷却切粒干燥后即为成品S3,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为0.9克g/10min,材料性能测试见表1。

[0051] 所述聚丙烯1300为北京燕山石化公司生产的均聚聚丙烯,DSC熔点166℃,熔体流动速率1.5g/10min(230℃,2.16公斤),数均分子量31000,重均分子量40000,拉伸屈服强度32MPa,断裂伸长率500%,洛氏硬度100R。

[0052] 实施例四:

[0053] 一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,其制备方法如下:

[0054] (1) 增韧剂A208的制备,参见实施例一;

[0055] (2) 将50份A208和50份嵌段共聚聚丙烯K8303,以及10份硅灰石分别计量后均匀混合,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒。双螺杆采用排气螺杆,螺杆直径为75毫米,长径比33,螺杆温度控制在160~220℃,螺杆转速控制为100转/分,物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟。物料经冷却切粒干燥后即为成品S4,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为0.6克g/10min,材料性能测试见表1。

[0056] 实施例五

[0057] 一种用于太阳能背板基材的树脂组合物,其制备方法如下:

[0058] (1) 增韧剂A208的制备,参见实施例一;

[0059] (2) 将33份A208、33份嵌段共聚聚丙烯K8303、34份聚丙烯1300和10份硅灰石分别计量后均匀混合,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒;双螺杆采用排气螺杆,螺杆直径为75毫米,长径比33,螺杆温度控制在160~220℃,螺杆转速控制为100转/分,物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟。物料经冷却切粒干燥后即为成品S5,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为0.6克g/10min,材料性能测试见表1。

[0060] 对比例一：

[0061] 采用原料嵌段共聚聚丙烯K8303,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为2.0克g/10min,成品记为B1,其材料性能测试见表1。

[0062] 对比例二：

[0063] 将33份线性低密度聚乙烯7042和67份嵌段共聚聚丙烯K8303分别计量后均匀混合,投入双螺杆挤出机中进行熔融挤出造粒;双螺杆采用排气螺杆,螺杆直径为75毫米,长径比33,螺杆温度控制在160~220℃,螺杆转速控制为100转/分,物料在螺杆内的停留时间为2~4分钟;物料经冷却切粒干燥后即成为成品B2,其230℃/2.16公斤的熔体流动速率为3.5克g/10min,材料性能测试见表1。

[0064] 表1、各种树脂组合物的表征

	S1	S2	S3	S4	S5	B1	B2
熔体流动速率, 克 (10min/ 230℃, 2.16 公斤)	0.8	1.0	0.9	0.6	0.3	1.9	3.5
拉伸强度, MPa	28	26.9	27.6	28	28.4	26.3	25.7
断裂伸长率, %	560	195	191	158	375	579	580
弯曲强度, MPa	30	29.7	29.7	27.6	31.5	35.3	27.2
弯曲模量, MPa	950	870	812	781	920	1036	518
悬臂梁缺口冲击, J/m (20℃)	620	374	417.3	381.9	677.6	194.9	89.9
简支梁缺口冲击, KJ/m ² (20℃)	88	73	74	77	88	85.4	66.2
简支梁缺口冲击, KJ/m ² (-20℃)	15	5.44	6.23	6.88	15.8	3.55	3.16
脆化温度, ℃	<-40	<-40	<-40	<-40	<-40	-30	-20

[0065] 实施例六：

[0067] 将实施例一制得的树脂组合物S1加入T-型模头挤出机熔融挤出,然后经流延、冷却、牵引、卷取等工序,得到厚度0.25mm,宽度1000mm的聚丙烯背板基材膜。

[0068] 挤出机螺杆直径90毫米,长径比35,螺杆温度180~230℃,螺杆转速100转/分钟,T-型模头宽度1200mm,冷却水温度60~70℃,牵引速度3~4米/分钟。

[0069] 实施例七

[0070] 将实施例五的聚丙烯树脂组合物S5加入T-型模头挤出机熔融挤出,然后经流延、冷却、牵引、卷取等工序,得到厚度0.25mm,宽度1000mm的聚丙烯背板基材膜。

[0071] 挤出机螺杆直径90毫米,长径比35,螺杆温度180~230℃,螺杆转速100转/分钟,T-型模头宽度1200mm,冷却水温度60~70℃,牵引速度3~4米/分钟。

[0072] 对比例三

[0073] 对比例三为市购的聚酯基材膜(广东佛山东方公司,0.25mm BOPET膜)。对照检测

结果见表2。

[0074] 表2、各种基材膜的表征

		实施例六	实施例七	对比例三
收缩率, % (150℃, 30min)		纵向=1.2 横向=0.5	纵向=1.0 横向=0.6	纵向=0.6 横向=0.3
饱和吸水率, % (23℃, 24hr)		0.35	0.3	1.5
水蒸气透过率, g/m ² .24h (23℃, 85%湿度)		0.5	0.6	2.0
[0075] 热空气老化 (110℃, 24hr)		颜色不变	颜色不变	颜色不变
湿热老化, (120℃、 85%湿度、 48hr)	断裂伸长保持 率, %	纵向≥75 横向≥75	纵向≥75 横向≥75	纵向=0 横向=0 已脆化
	黄变	颜色不变	颜色不变	颜色发黄
体积电阻率, Ω.m		5.2×10 ¹⁴	6.5×10 ¹⁴	5.0×10 ¹⁴

[0076] 上述各实施例及对比例中的表征方法采用如下标准:

[0077] 熔体流动速率 ASTM D1238 热塑性塑料熔体流动速率的标准测试方法;

[0078] 拉伸强度 ASTM D638塑料拉伸性能的标准试验方法;

[0079] 断裂伸长率 ASTM D638塑料拉伸性能的标准试验方法;

[0080] 弯曲强度 ASTM D790未加强和加强塑料弯曲性能测试;

[0081] 简支梁缺口冲击强度 ASTM D6110塑料缺口试样耐冲击试验方法;

[0082] 悬臂梁缺口冲击强度 ASTM D256塑料及电绝缘材料的抗冲击性的测试方法;

[0083] 脆化温度 ASTM D746 塑料和弹性体冲击法脆化温度的测定;

[0084] 收缩率 GB/T 13541电气用塑料薄膜试验方法

[0085] 饱和吸水率 GB/T 1034 塑料吸水性试验方法

[0086] 水蒸气透过率 GB/T 21529 塑料薄膜和薄片水蒸气透过率的测定

[0087] 热氧老化 GB/T7141 塑料热老化试验方法

[0088] 湿热老化 GB/T 2423.40 电工电子产品环境试验 第二部分:试验方法 试验Cx:未饱和和高压蒸汽恒定湿热

[0089] 体积电阻率 GB/T 1410固体绝缘材料体积电阻率和表面电阻率试验方法。