



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102844905 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 26

(21) 申请号 201180013965. 9

代理人 宋莉

(22) 申请日 2011. 01. 07

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

H01L 51/52 (2006. 01)

1050227 2010. 01. 14 FR

H01L 51/44 (2006. 01)

H01L 31/048 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 09. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FR2011/050026 2011. 01. 07

(87) PCT申请的公布数据

W02011/086308 FR 2011. 07. 21

(71) 申请人 阿克马法国公司

地址 法国科隆布

(72) 发明人 D. 普利 D. 朱赛特 F. 贝厄姆

A. 邦内特

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于光伏用途的由氟化聚合物和无机氧化物制成的防潮膜

(57) 摘要

本发明涉及多层结构体,其包括:组合物层,所述组合物包括氟化聚合物和氧化锌(ZnO)以及存在于所述层的主体中和/或表面处的粘附促进剂,所述 ZnO 以小于 1% 的质量比例以颗粒形式存在于所述组合物中,所述 ZnO 颗粒具有 10-100nm 的尺寸;至少一个氧化物(MO_x)层,选自氧化硅和氧化铝且厚度为 20-200nm。所述结构体具有可见光范围内透明的优异性能、对 UV 射线不透明的优异性能、以及良好的力阻和抗老化性,同时具有优异的防潮性质。因此,所述结构体可有利地用在光伏面板的前表面中或用于保护有机发光二极管。

1. 多层结构体,包括:

●组合物层,所述组合物包括氟化聚合物和氧化锌(ZnO)以及存在于所述层的主体中和/或表面处的粘附促进剂,所述ZnO以小于1%的质量比例以颗粒形式存在于所述组合物中,所述ZnO颗粒具有10-100nm的尺寸;

●至少一个氧化物(MO_x)层,选自氧化硅和氧化铝且厚度为20-200nm。

2. 如权利要求1的所述结构体,其中ZnO的质量比例为0.1%-0.95%,且优选为0.6%-0.9%。

3. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中所述ZnO颗粒的尺寸为25-40nm,且优选为30-35nm。

4. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中所述ZnO颗粒具有表面处理,例如它们被硅烷涂覆。

5. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中所述组合物不含丙烯酸类聚合物。

6. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中所述氟化聚合物为偏二氟乙烯均聚物或偏二氟乙烯与至少一种其它氟化单体的共聚物。

7. 如前述权利要求中一项的所述结构体,包括PVDF和ZnO,所述ZnO颗粒具有30-35nm的尺寸且该填料的质量含量为0.5%-6%。

8. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中所述组合物层具有10-100 μm、有利地为15-90 μm和优选为20-80 μm的厚度。

9. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中所述MO_x层具有70-110nm的厚度。

10. 如前述权利要求中一项的所述结构体,其中将至少一个MO_x层直接沉积在所述氟化聚合物组合物层上。

11. 如前述权利要求中一项的所述结构体,包括沉积在不同于氟化聚合物和ZnO的组合物的载体聚合物的层上的MO_x层(聚合物-MO_x),所述载体聚合物可为氟化聚合物或聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯。

12. 如前述权利要求中一项的所述结构体,特征在于其包括n个(聚合物-MO_x)层的堆叠,其中n为2-10。

13. 如前述权利要求中一项的所述结构体,还包括透明、刚性的聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯的层。

14. 如前述权利要求中一项的所述结构体,还包括包含选自聚烯烃的聚合物的层。

15. 如前述权利要求中一项的所述结构体,特征在于所述粘附促进剂是极性官能化聚合物,例如Kynar ADX,以所述层的质量的1%-50%的比例存在于所述层中。

16. 如前述权利要求中一项的所述结构体,特征在于包括氟化聚合物、氧化锌和粘附促进剂的上述组合物层还包括硅烷例如缩水甘油基环氧硅烷,以所述层的质量的0.01%-0.5%的比例存在于所述层中。

17. 如前述权利要求中一项的所述结构体,特征在于它还包括包含聚酰胺接枝的聚合物的层,该聚酰胺接枝的聚合物包括含有至少一种不饱和单体(X)的残基的聚烯烃主干和至少一种聚酰胺接枝,其中:

●所述聚酰胺接枝经由所述不饱和单体(X)的残基而连接到所述聚烯烃主干上,所述不饱和单体(X)包括能够通过缩合反应与聚酰胺反应的官能团,所述聚酰胺携带至少一个

胺末端和 / 或至少一个羧酸末端,

●通过接枝或共聚将所述不饱和单体 (X) 的残基连接到所述主干上,

所述聚酰胺接枝的聚合物包括:

● 50%-95% 质量的包括所述不饱和单体 (X) 的聚烯烃主干,

● 5%-50% 质量的聚酰胺接枝,

且该聚酰胺接枝的聚合物的流动温度大于或等于 75°C, 该流动温度定义为所述聚酰胺接枝和所述聚烯烃主干的熔点 T_f 和玻璃化转变温度 T_g 中的最高温度, 相对于所述层的总质量, 所述层包括小于 20% 质量的增粘性树脂。

18. 如权利要求 15 的所述结构体, 特征在于包括所述聚酰胺接枝的聚合物的层邻接所述氧化层 (MO_x), 使得后者层在包括氟化聚合物、氧化锌 (ZnO) 和粘附促进剂的组合物层与包括所述聚酰胺接枝的聚合物的层之间。

19. 包括前述权利要求中一项的所述结构体的膜, 其中总的膜厚度为 10-1500 μm 。

20. 光伏面板, 其中前板由权利要求 1-18 中一项的所述结构体或权利要求 19 中的所述膜组成。

21. 权利要求 1-18 中一项的所述结构体或权利要求 19 中的所述膜在用于保护光伏面板中的前板或用于保护有机发光二极管中的用途。

用于光伏用途的由氟化聚合物和无机氧化物制成的防潮膜

技术领域

[0001] 本发明涉及包括如下的多层结构体：组合物层，所述组合物包括氟化聚合物、纳米尺寸的氧化锌和粘附促进剂；以及至少一个氧化硅或氧化铝层，其具有非常好的粘附性能。由于它们在可见区内的透明性和对于 UV 辐射的不透明性以及它们优异的阻水性能和阻氧性能，这些结构体特别地意图用作光伏电池中的前板（前膜，frontsheet）或用作有机发光二极管的保护层。

背景技术

[0002] 光伏电池由夹在两个金属电极之间的半导体材料组成，整体被前板和背板（背膜，backsheet）所保护。光伏电池的前板应当主要保护所述电池的元件免受任何机械侵袭。它还应当防止由特别是通过 UV 辐射、水和氧气所引起的老化而导致的影响。为了尽可能有效地利用日光，毫无疑问光伏电池的所述前板在某一光谱范围内必须具有高透射率，对于基于晶体硅的电池，所述光谱范围例如从 400nm 延伸到 1100nm。

[0003] 用由玻璃制成的前板制造光伏电池是已知的实践，玻璃是廉价且可广泛得到的材料，也具有高的机械强度。然而，玻璃前板具有多个缺点：在 400-1100nm 范围内的最高透射率为 92%、大的重量和低冲击强度，在光伏电池的运输、安装和使用期间需要特别的防范。

[0004] 塑料前板克服了这些缺点中的一些。特别地，存在具有比玻璃高的透射率、更轻并具有令人满意的冲击强度的塑料。

[0005] 因此，使用总体的氟化聚合物且特别是 PVDF（聚偏二氟乙烯 VDF 氟化物）以制备用于保护物体和材料的膜是已知的实践，这是因为它们对恶劣天气、UV 辐射和可见光以及化学产品的非常好的耐受性。对于经受严峻的气候条件（下雨、寒冷、炎热）的外部应用或在高温（>130℃）下进行的转化（transformation）工艺，这些膜具有非常好的耐热性。

[0006] 由例如为 DuPont、Asahi Glass、Saint-Gobain 和 Rowland Technologies 的公司出售的基于氟化聚合物（乙烯和四氟乙烯的共聚物或 ETFE；PVDF；乙烯和丙烯的共聚物或 FEP 等）的单层膜已经用作光伏电池的前板。

[0007] 然而，这些膜可能具有不足的阻水性能。在申请 US 2001/0009160 中描述了用于改善这些阻水性能的一个解决方案。所述文献描述了用于光伏电池的前板，所述前板包括抗 UV 氟化聚合物膜和防潮膜，所述防潮膜包括其上形成无机氧化物层的透明膜。为了使所述氟化聚合物具有抗 UV 性能，其描述了 UV 吸收剂不是必要的。然而，所述结构体不能完全满足意图用于长时间暴露于光辐射的光伏电池的前板，因为其 UV 强度仍是不足的。

[0008] 通常，为了保护聚合物膜免受由于 UV 射线导致的降解，向其中引入有机 UV 吸收剂和 / 或无机填料。对于所述背板，已知当在高温下的熔体中进行混合以分散填料时，将无机填料如 TiO_2 、 SiO_2 、 CaO 、 MgO 、 CaCO_3 、 Al_2O_3 等加入氟化聚合物如偏二氟乙烯聚合物或共聚物中可导致相当剧烈的降解且产生 HF（氟化氢）。用于将这些填料与例如 PVDF 一起使用的一种路线在于使用丙烯酸母料引入这些无机填料。为此目的，将所述无机填料分散在甲基丙烯酸甲酯聚合物或共聚物（PMMA）中，且然后将该母料与熔融 PVDF 混合。与纯 PVDF 相比，

PMMA 的存在引起例如差 UV 稳定性的缺点。例如,在文献 WO 2009/101343 中描述了包括氟化聚合物 / 丙烯酸类聚合物 / 无机填料三重组合物的层的这样的膜。

[0009] 有机 UV 吸收剂是吸收和散射 UV 辐射的惰性材料。然而,它们的用途由于它们的缺点受到限制,即有限的光谱范围、它们由于老化的降解和它们伴随渗出的迁移。例如,由本申请人在文献 EP 1382640 中提议了在于限制 UV 吸收剂的含量的一种解决方案,所述文献描述了对可见光透明且对 UV 辐射不透明的膜,所述膜由两层组成,其中一层包括 PVDF、PMMA、丙烯酸类弹性体和 UV 吸收剂。当 15 μ m 厚的膜在炉中保持 7 天时,呈现实施例 1-5 中的结果显示未观察到渗出。然而,在所述文件中的 UV 吸收剂的含量范围不能适合意图用于更长时间使用(如光伏电池的情况)的膜的制造。

[0010] 因此,期望具有包括允许如下膜的制造的组合物层的防潮结构体:所述膜具有良好的在可见区透明性能、对 UV 辐射的不透明性和良好的在不同层之间的粘附性、机械强度和抗老化性。

发明内容

[0011] 本申请人的研究使得精确开发这样的结构体成为可能。

[0012] 本发明的一个主题是多层结构体,其包括:

[0013] ●组合物层,所述组合物包括氟化聚合物和氧化锌(ZnO)以及存在于所述层的主体中和/或表面处的粘附促进剂,所述 ZnO 以小于 1% 的质量比例以颗粒形式存在于所述组合物中,所述 ZnO 颗粒具有 10-100nm 的尺寸;

[0014] ●至少一个氧化物层(MOx),选自氧化硅和氧化铝和厚度为 20-200nm 且优选为 70-110nm。

[0015] 这些特定层的组合在对 UV、可见光、化学产品的耐受性、机械强度和抗刮擦性,以及阻氧和阻水性能方面给予了所述结构体优异的性能。根据本发明特别有利的效果,定义的所述结构体非常良好地抵受由于老化的层离。此外,所述结构体在可见区具有优异的透明度。这些纳米填料的另一个优点是它们的作用不同于有机 UV 吸收剂的作用:它们未被消耗、不迁移且不从所述组合物中渗出,这允许所述性能的长期保持。这些性能合起来使得它有利地用作用于光伏面板的前板或作为用于有机发光二极管的保护层。

[0016] 特定的纳米尺寸允许所述颗粒在所述聚合物主体(mass)内的良好分散,而不降低所述组合物的透明度,并允许优异的 UV 稳定性,即使是在低比例下。

[0017] 有利地, ZnO 的质量比例为 0.1%-0.95% 和优选为 0.6%-0.9%。对于显著高于 1% 的含量,本申请人实际上观测到在可见区中的透射率显著降低。所述 ZnO 颗粒的尺寸可为 25-40nm 和优选为 30-35nm。

[0018] 所述 ZnO 颗粒可有利地使用表面处理进行覆盖(cover),例如用硅烷涂覆。这增加了与所述氟化聚合物的相容性,并导致随时间推移而稳定的均匀悬浮液的产生,而同时限制其使用期间所述氟化聚合物组合物的降解。

[0019] 此外,对于本发明有用的氟化聚合物和 ZnO 的所述组合物可不含丙烯酸类聚合物,这消除了转化期间产生难闻的气味的风险。为了产生粘附,加入促进剂,如极性-官能化的氟化聚合物和任选地硅烷。应当理解,所述官能化氟化聚合物如下加入到所述层中:如通过混合,或作为在意图接触所述氧化层(MOx)的表面(face)上的低厚度涂层而存在。

[0020] 优选地,所述氟化聚合物是偏二氟乙烯均聚物或偏二氟乙烯与至少一种其它氟化单体的共聚物。

[0021] 所述组合物层有利地具有 10-100 μm 、有利地 15-90 μm 和优选 20-80 μm 的厚度。

[0022] 根据本发明的第一实施方式,将至少一个 MO_x 层直接沉积在所述氟化聚合物的组合物层上。

[0023] 根据本发明的第二实施方式,将至少一个 MO_x 层沉积在载体聚合物层上(聚合物- MO_x),所述载体聚合物不同于氟化聚合物、粘附促进剂和 ZnO 的组合物,所述载体聚合物可为氟化聚合物或聚酯如聚对苯二甲酸乙二醇酯。

[0024] 依据该第二实施方式,所述结构体可包括 n 个(聚合物- MO_x)堆叠(stack), n 为 2-10。

[0025] 应当指出,这两种方法可组合,如 MO_x 层可沉积在氟化聚合物、粘附促进剂和 ZnO 的所述组合物上和另一聚合物层上。

[0026] 根据本发明的结构体还可包括透明的、刚性聚合物如聚甲基丙烯酸甲酯或聚碳酸酯的层。

[0027] 根据本发明的所述结构体可包括含有选自聚烯烃的聚合物的层。

[0028] 根据本发明提供的一种可能性,所述粘附促进剂是极性官能化聚合物如 **Kynar ADX[®]**,其以所述层质量的 1%-50% 的比例存在于所述层中。**Kynar ADX[®]**是通过将可接枝化合物辐射-接枝到氟化聚合物上获得的改性氟化聚合物。该组分的实例可特别在文献 FR 2876626 中找到。

[0029] 有利地,包括氟化聚合物、氧化锌和粘附促进剂的所述组合物层还包括硅烷例如缩水甘油基环氧硅烷,其以所述层质量的 0.01%-0.5% 的比例存在于所述层中。

[0030] 根据本发明,所述多层结构体可为膜的形式,如其总厚度为 10-1500 μm 。

[0031] 本发明的另一个方面是光伏面板,其中前板由根据本发明的所述结构体或膜组成。本发明还涉及根据本发明的所述结构体或膜用于光伏面板中的前板制造或用于保护有机发光二极管的用途。

附图说明

[0032] 根据随后的详细说明和附图 1,将更清楚地理解本发明及其提供的优点,其中:

[0033] - 图 1a 是根据本发明的所述结构体的第一变型的横截面视图;

[0034] - 图 1b 是根据本发明的所述结构体的第二变型的横截面视图;

[0035] - 图 1c 是根据本发明的所述结构体的第三变型的横截面视图;

[0036] - 图 1d 是根据本发明的所述结构体的第四变型的横截面视图;

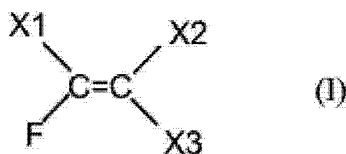
具体实施方式

[0037] 由本申请人进行的、指向改善基于氟化聚合物的已知膜(所述膜在可见区是透明的和对 UV 辐射是不透明的)的研究已经将其导向多层结构体的开发,所述多层结构体包括组合物层和至少一个氧化硅或氧化铝层,所述组合物包括氟化聚合物和纳米尺寸的氧化锌,所述纳米尺寸的氧化锌包括在所述无机氧化物上的粘附促进剂。

[0038] 包括在根据本发明组合物中的氟化聚合物通过一种或多种式 (I) 单体的聚合而

制备：

[0039]



[0040] 其中：

[0041] ● X_1 表示 H 或 F；

[0042] ● X_2 和 X_3 表示 H、F、Cl、式 $C_nF_mH_p-$ 的氟烷基或氟烷氧基 $C_nF_mH_pO-$ ， n 为 1-10 的整数， m 为 1 到 $(2n+1)$ 的整数， p 等于 $2n+1-m$ 。

[0043] 可提及的单体实例包括六氟丙烯 (HFP)、四氟乙烯 (TFE)、偏二氟乙烯 (VDF, $CH_2=CF_2$)、三氟氯乙烯 (CTFE)、全氟烷基乙烯基醚如 $CF_3-O-CF=CF_2$ 、 $CF_3-CF_2-O-CF=CF_2$ 或 $CF_3-CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ 、1-氢五氟丙烯、2-氢五氟丙烯、二氯二氟乙烯、三氟乙烯 (VF_3)、1, 1-二氯氟乙烯及其混合物；包括氟的二烯烃，例如，诸如全氟二烯丙基醚和全氟-1, 3-丁二烯的二烯烃。

[0044] 可提及的氟化聚合物的实例包括：

[0045] —TFE 均聚物或共聚物，尤其是 PTFE (聚四氟乙烯)、ETFE (乙烯-四氟乙烯共聚物) 以及 TFE/PMVE (四氟乙烯-全氟(甲基乙烯基)醚共聚物)、TFE/PEVE (四氟乙烯-全氟(乙基乙烯基)醚共聚物)、TFE/PPVE (四氟乙烯-全氟(丙基乙烯基)醚共聚物)、E/TFE/HFP (乙烯-四氟乙烯-六氟丙烯三元共聚物) 共聚物；

[0046] —VDF 均聚物或共聚物，尤其是 PVDF 和 VDF-HFP 共聚物；

[0047] —CTFE 均聚物或共聚物，尤其是 PCTFE (聚三氟氯乙烯) 和 E-CTFE (乙烯-三氟氯乙烯共聚物)。

[0048] 优选地，所述氟化聚合物是 VDF 均聚物或共聚物。

[0049] 有利地，可与 VDF 共聚的所述氟化共聚单体例如选自氟化乙烯；三氟乙烯 (VF_3)；三氟氯乙烯 (CTFE)；1, 2-二氟乙烯；四氟乙烯 (TFE)；六氟丙烯 (HFP)；全氟(烷基乙烯基)醚如全氟(甲基乙烯基)醚 (PMVE)、全氟(乙基乙烯基)醚 (PEVE) 和全氟(丙基乙烯基)醚 (PPVE)；全氟(1, 3-间二氧杂环戊烯)；全氟(2, 2-二甲基-1, 3-间二氧杂环戊烯) (PDD)，以及它们的混合物。

[0050] 优选地，所述氟化共聚单体选自氯三氟乙烯 (CTFE)、六氟丙烯 (HFP)、三氟乙烯 (VF_3) 和四氟乙烯 (TFE)，以及它们的混合物。所述共聚单体有利地为 HFP，因为它与 VDF 良好地共聚并提供优异的热机械性能。优选地，所述共聚物仅包括 VDF 和 HFP。

[0051] 优选地，所述氟化聚合物是 VDF 均聚物 (PVDF) 或 VDF 共聚物如 VDF-HFP，所述 VDF-HFP 包括至少 50% 质量的 VDF，有利地至少 75% 质量的 VDF 和优选至少 90% 质量的 VDF。可提及的实例更特别地包括 VDF 均聚物或包括大于 75%VDF 且剩余为 HFP 的共聚物，如下：Arkema 公司出售的 Kynar[®] 710、Kynar[®] 720、Kynar[®] 740、Kynar Flex[®] 2850、Kynar Flex[®] 3120。

[0052] 有利地，所述 VDF 均聚物或共聚物具有 100Pa. s-3000Pa. s 的粘度，使用毛细管流变仪于 $100s^{-1}$ 的剪切速率在 230℃ 下测量所述粘度。特别地，该类型聚合物非常适合于挤出。优选地，所述聚合物具有 500Pa. s-2900Pa. s 的粘度，使用毛细管流变仪于 $100s^{-1}$ 的剪

切速率在 230℃下测量所述粘度。

[0053] 包括在根据本发明组合物中的所述氧化锌用作 UV 区 (185-400nm) 内的不透明剂 (opacifier), 和用作遮光剂 (sunscreen), 使得由根据本发明的所述组合物而制备的膜是不透明膜, 主要通过散射 / 反射 UV 射线。

[0054] 所述填料颗粒的尺寸在 10-100nm、例如 25-40nm 和优选 30-35nm 的范围内。无机填料在所述组合物中的质量含量小于 1% 质量, 例如为 0.1%-0.95% 和优选为 0.6%-0.9%。该含量和所述小的颗粒尺寸确保了从根据本发明的所述组合物制备的膜在可见区 (400-700nm) 中的良好透明度性能。

[0055] 例如, 可通过根据标准 ISO 13321:1996 的光子相关光谱法来测量所述颗粒尺寸。有利地, 在根据本发明的所述组合物中, 所述 ZnO 颗粒具有表面处理, 该处理可使得所述颗粒是疏水的。在配混和转化步骤期间, 这具有防止所述氟化聚合物尤其是 PVDF 的降解的效果。它们可用疏水涂层进行涂覆。

[0056] 根据一个实施方式, 所述 ZnO 颗粒用硅烷或基于硅烷的化合物进行涂覆。该类型的实例由 Umicore 公司以名称 **Zano[®]20 Plus** 出售的 ZnO 粉末组成。

[0057] 可通过包括在熔体中将所述纳米填料直接引入所述氟化聚合物中的步骤的方法而制得所述氟化聚合物组合物。该制备方法确保了所述纳米 ZnO 颗粒的良好分散, 从而给予由所述组合物制得的所述结构体良好的 UV 不透明性, 同时保存在可见区内的良好透明度。在所述熔融路线的操作过程中, 引入相对于待形成的所述层为 1%-50% 质量的 Kynar **ADX[®]** (氟聚合物树脂) 和任选地最高达 0.5% 的硅烷 (相对于所述层质量的质量), 所述硅烷的实例是缩水甘油基环氧硅烷。

[0058] 包括在按照本发明的所述结构体内的氟化聚合物组合物层可为膜的形式。

[0059] 该膜对 UV 辐射是不透明的且在可见区中是透明的, 同时在用于前板或背板和随后的光伏面板的制备的温度下保持非常好的尺寸稳定性性能。此外, 所述氟化聚合物组合物层的膜具有长期稳定性。

[0060] 根据第一实施方式, 通过在 240-260℃ 温度下吹胀薄膜挤塑而制得所述氟化聚合物组合物层的所述膜。该工艺在于通常从底部到顶部将热塑性聚合物共挤出通过圆型口模 (die)。同时, 所述挤出物被拉伸装置 (通常为辊) 纵向拉伸, 并用所述口模、拉伸系统和所述膜的壁之间捕集的恒定体积的空气进行吹塑。通常通过口模出口处的吹气环 (airblowing ring) 将吹塑膜冷却。

[0061] 无论是通过挤出的膜或通过吹塑的膜, 包括所述 ZnO 颗粒的所述氟化层都可为单层或双层。在后一种情况中, 所述层中的一层包括粘附促进剂。

[0062] 有利地, 存在于用来制备所述膜的所述组合物中的无机填料颗粒的小尺寸, 以及这些填料的性质使得可在 240-260℃ 温度下通过挤出吹塑成型技术获得所述膜, 而不引起存在于所述组合物中的所述氟化聚合物的任何降解。这使得可保持该聚合物的特定性能完好无缺, 即其对恶劣天气、对 UV 辐射和对氧气的良好耐受性。

[0063] 根据另一个实施方式, 根据如下步骤而制得该膜:

[0064] - 在 220-260℃、优选 240℃ 的温度下, 在压延机上将所述纳米 ZnO 混入具有粘附促进剂的熔融氟化聚合物中;

[0065] 一将该混合物进行热压 (在 220-230℃ 的温度下) 以首先获得较厚的膜 (例如

150 μm 厚),并随后再次压制成各种厚度的较薄膜,例如 20–80 μm 。

[0066] 根据本发明的所述结构体还包括 MO_x 层, M 选自铝和硅。有利地, x 为 1–2, 例如 1.3–1.7。

[0067] 可通过物理气相沉积 (PVD) 或通过化学气相沉积 (CVD) 生产该沉积物。所述沉积物还可为化学 – 物理混合物 (hybrid)。

[0068] 可提及的物理气相沉积是阴极溅射。其通常在真空下、例如在数十毛或几毛的压力下进行。

[0069] 可在大气压下、在真空或高真空下等离子体 – 辅助地实施化学气相沉积以与聚合物的热稳定性相容。用于形成所述 MO_x 层的反应物可为液体形式或为气溶胶形式。可通过激光、紫外线或通过等离子体 (例如微波等离子体 CVD 或等离子增强的 CVD (PECVD) 技术) 来帮助所述化学沉积。优选地, 通过 PECVD 来产生沉积物。

[0070] 对于 PVD, 可使用基于 SiO_2 和 / 或 Si 的前体。

[0071] 对于 CVD, 使用反应物如 SiH_4 或六甲基二硅氧烷 (特别地用于 PECVD)。

[0072] 这些沉积技术对本领域熟练技术人员来说是公知的, 其可例如参考下列的参考出版物: Depla, D. 和 Mahieu, S. 的 “Reactive Sputtering Deposition”, 2008, Springer; 或 Rossnagel, S. M., Cuomo, J. J. 和 Westwood 的 “Handbook of Plasma Processing Technology”, 1990, William Andrew Publishing/Noyes。

[0073] 如图 1a 中所示, 根据本发明的第一变型, 可将 MO_x 氧化物层 12 直接沉积在氟化聚合物组合物层 11 上。

[0074] 根据本发明的第二变型, 可将 MO_x 氧化物层沉积在另一聚合物层上。可通过粘合剂, 例如丙烯酸类或氨基甲酸酯型而结合各层。

[0075] 例如、图 1b 描述了本发明的结构体的变型, 其中使用粘合剂 (未显示) 将氟化聚合物组合物的层 21 层压到多层膜 22 上, 所述多层膜 22 由其上沉积了 MO_x 层 222 的第一聚合物膜 221、用于粘合第二聚合物膜 224 的粘合剂 223 组成。

[0076] 在其中在不同于所述氟化聚合物组合物的另一聚合物的层上实施沉积的情况下, 可在另一透明聚合物层上实施所述沉积以形成聚合物 – MO_x , 所述透明聚合物为例如已列出的所述氟化聚合物中的一种或聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯。在其中其为氟化聚合物的情况下, 其优选为 ETFE 或 PVDF。

[0077] 优选地, 所述聚合物为聚酯。优选地, 所述透明聚合物层为 5–20 μm 。

[0078] 可通过层压来制得这些组件。

[0079] 有利地, 所述结构体包括 n 个聚合物 – MO_x 层的堆叠, n 为 2–10。例如, 图 1c 的结构体描述了其中 n 等于 2 的本发明的结构体变型, 其中将 MO_x 氧化物层 32 直接沉积在氟化聚合物组合物层 31 上, 并使用粘合剂 (未显示) 层压到多层膜 33 上, 所述多层膜 33 由其上沉积了 MO_x 层 332 的第一聚合物膜 331、用于粘合其上还沉积了另一 MO_x 层 335 的第二聚合物膜 334 的粘合剂 333、使得可粘合第三聚合物膜 337 的粘合剂 336 组成。

[0080] 例如, PET– SiO_x 由公司 Alcan 出售。

[0081] 为了改善所述结构体的机械强度, 所述结构体还可包括刚性的、透明聚合物如聚碳酸酯或聚甲基丙烯酸甲酯的层。具有该刚性的、透明聚合物的层, 所述结构体可用来制备刚性面板。优选地, 所述刚性聚合物层的厚度为 500–4000 μm 。

[0082] 所述结构体还可包括能够封装光伏电池或有机发光二极管的聚合物的层。例如，该聚合物可为聚烯烃如乙烯和乙酸乙烯酯的共聚物或在专利申请 FR 2930556 中描述的用聚酰胺接枝的聚烯烃（即包括聚酰胺接枝的聚合物的层），该聚酰胺接枝的聚合物包括含有至少一种不饱和单体 (X) 的残基 (residue) 的聚烯烃主干和至少一种聚酰胺接枝，其中：

[0083] ●所述聚酰胺接枝经由所述不饱和单体 (X) 的残基而连接 (attach) 到所述聚烯烃主干上，所述不饱和单体 (X) 包括能够通过缩合反应与聚酰胺反应的官能团，所述聚酰胺携带至少一个胺末端和 / 或至少一个羧酸末端，

[0084] ●通过接枝或共聚将所述不饱和单体 (X) 的残基连接到所述主干上，

[0085] 所述聚酰胺接枝的聚合物包括：

[0086] ● 50%-95% 质量的包括所述不饱和单体 (X) 的聚烯烃主干，

[0087] ● 5%-50% 质量的聚酰胺接枝，

[0088] 且该聚酰胺接枝的聚合物的流动温度为大于或等于 75°C，该流动温度定义为所述聚酰胺接枝和所述聚烯烃主干的熔点 T_f 和玻璃化转变温度 T_g 中的最高温度，相对于所述层的总质量，所述层包括小于 20% 质量的增粘性树脂。有利地，包括所述聚酰胺接枝的聚合物的层邻接所述氧化层 (MOx)，使得后者层在包括氟化聚合物、氧化锌 (ZnO) 和粘附促进剂的组合物层与包括所述聚酰胺接枝的聚合物的层之间。

[0089] 它还可包括偶合剂和 / 或有机过氧化物。

[0090] 该聚合物层的厚度优选为 20-700 μm ，例如为 50-500 μm 。该结构体的优点在于它可直接层压在光伏电池或发光二极管上。这对于发光二极管或光伏面板的制备是特别有利的：特别地，加入封装剂的第一层和接着的保护层通常是常规地。使用该特别的结构体，制备方法可简单化。该结构体的优点是可直接层压在光伏电池或发光二极管上。

[0091] 例如，图 1d 中的结构体描述了其中将 MOx 氧化物层 42 直接沉积在氟化聚合物组合物膜 41 上的结构体变型，使用粘合剂（未显示）将该膜层压到刚性的、透明聚合物的层 43 的一面上，和将封装聚合物的层 44 施加到所述刚性聚合物的另一面上。

[0092] 根据本发明的所述结构体可为膜的形式，即其可具有 10-1500 μm 的总膜厚度。

[0093] 根据本发明的所述结构体或所述膜可用作光伏面板的前板保护。优选地，所述结构体的氟化聚合物、粘附促进剂和 ZnO 的组合物与外部环境接触。可使用任何类型的传感器来制备面板的光伏电池，所述传感器例如基于单晶硅或多晶掺杂的“标准”传感器；也可使用例如由非晶硅、碲化镉、二硒化 (diselenide) 铜 - 铟或有机材料制得的薄层传感器。

[0094] 所述面板还可包括封装聚合物层和保护性背板。

[0095] 为了组装不同的层和形成所述面板，可使用任何类型的压制技术，例如热压、真空压制或层压，特别是热层压。本领域技术人员将容易地确定制备条件。

[0096] 所述结构体还可用于保护有机发光二极管。

[0097] 在阅读随后的执行实施例时，本发明的其它特征和优势将显现出来。

[0098] 系列 -1：膜的制备

[0099] 在下列条件下，在同向旋转双螺杆挤出机（直径 27mm，L/D=44）上制备包括在 Kynar 1000HD 中的 7.5% “表面处理的纳米 ZnO (Zano20Plus)” 的母料：将填料引入熔融区中，标称温度 230°C，螺杆速度 250rpm，流速 20kg/h。获得了光滑的白色棒，然后进行造粒。

颗粒可具有在中心处的收缩气泡,但没有细小的降解气泡。然后通过干混颗粒而将该母料引入到 Kynar 1000HD 或 Kynarflex 3120-50 中,以分别得到混合物 S2-A(在 Kynar 1000HD 中)和混合物 S2-B 至 S2-F(在 Kynarflex 3120-50 中)。所述母料的混入程度定义了如下表中所示的纳米 ZnO 在最终混合物中的含量。

[0100] 在相同装置中于类似条件下制备了 Kynar ADX[®]和 0.25% 缩水甘油基环氧硅烷的混合物。Kynar ADX[®]是包括马来酸酐型(5000ppm)的极性官能团的聚偏二氟乙烯氟化物(PVDF)。

[0101] 然后在以下条件下,将这些颗粒混合物在单螺杆膜挤出机(螺杆直径 30mm, L/D=25, 口模直径、50mm, 间隙 1.2mm)中挤出为吹塑膜:温度 250℃, 拉伸速度 5.4m/min, BUR 2.55。

[0102] 获得了透明外观的膜。

[0103] 然后通过粘附促进剂侧使用六甲基二硅氧烷的 PECVD 将 SiO_x 沉积在所获得的膜上。相对于没有沉积物的膜,用 SiO_x 处理的该膜具有改善的阻隔性能。

[0104] 系列 -2 : UV 吸光度和在可见光区中的透明度的测量

[0105] 所获得的膜具有接近 50 μm 的厚度,并在吸光度和透射率方面进行分析。在装有积分球(integration sphere)(具有 8° 的角度)的 Varian Cary 300 分光光度计上测量这些膜的吸光度和透射率。将膜支架(holder)安置在所述球的入口并将标准白板(Spectralon)置于反射样品支架上。在所述膜支架是空的情况下记录基线(base line)。在如下参数下获得了所述膜的 UV 光谱:

[0106] 一光谱模块(spectral module)

[0107] 一范围:200-800nm

[0108] 一速度:12nm/min

[0109] 一光源改变(lamp change):350nm

[0110] 一模式:透射率

[0111] 一SBW:2.0nm

[0112] 选择比较在 340nm 处(对应于具有纳米 ZnO 的所述混合物在 UV 区中的吸光度最小值的波长)的吸光度值。为了便于比较和因为所述吸光度随着厚度线性变化,将所测量的吸光度值通过对厚度的 3 的规则(rule)外推到 50 μm 的理论膜厚度。

[0113] 对于所有的混合物,在 450nm 处进行了透射率比较。

[0114] 将结果整理在下表 1 中。

[0115] 表 1

[0116]

实施例	% ZnO	Kynar 基体	SiO _x 的存在	吸光度(340 nm) -系列 2	%T(透射率)(450 nm) -系列 2
S2-A	1	1000HD	否	1.34	72.2
S2-B	1	3120-50	否	1.46	77.4
S2-C	0.9	3120-50	否	1.1	84
S2-D	0.8	3120-50	否	1.01	85
S2-E	0.7	3120-50	否	0.88	84
S2-F	0.6	3120-50	否	0.72	87.5
S2-G	0.6	3120-50	是	0.77	85.5

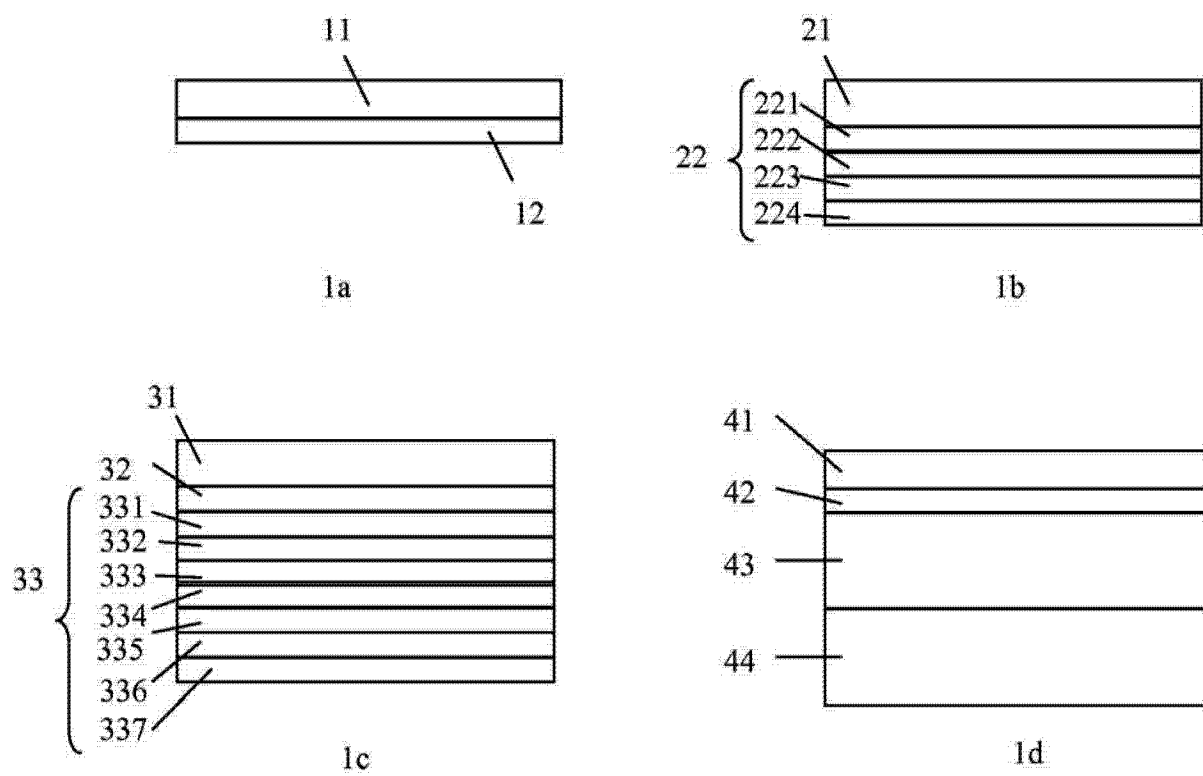


图 1

专利名称(译)	用于光伏用途的由氟化聚合物和无机氧化物制成的防潮膜		
公开(公告)号	CN102844905A	公开(公告)日	2012-12-26
申请号	CN201180013965.9	申请日	2011-01-07
[标]申请(专利权)人(译)	阿克马法国公司		
申请(专利权)人(译)	阿克马法国公司		
当前申请(专利权)人(译)	阿克马法国公司		
[标]发明人	D 普利 D 朱赛特 F 贝厄姆 A 邦内特		
发明人	D.普利 D.朱赛特 F.贝厄姆 A.邦内特		
IPC分类号	H01L51/52 H01L51/44 H01L31/048		
CPC分类号	H01L31/0481 H01L51/448 Y02E10/50 H01L51/5237 Y02E10/549 H01L51/5253 Y10T428/24975 Y10T428/256		
代理人(译)	宋莉		
优先权	2010050227 2010-01-14 FR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及多层结构体，其包括：组合物层，所述组合物包括氟化聚合物和氧化锌(ZnO)以及存在于所述层的主体中和/或表面处的粘附促进剂，所述ZnO以小于1%的质量比例以颗粒形式存在于所述组合物中，所述ZnO颗粒具有10-100nm的尺寸；至少一个氧化物(MO_x)层，选自氧化硅和氧化铝且厚度为20-200nm。所述结构体具有可见光范围内透明的优异性能、对UV射线不透明的优异性能、以及良好的力阻和抗老化性，同时具有优异的防潮性质。因此，所述结构体可有利地用在光伏面板的前表面中或用于保护有机发光二极管。

