



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109705745 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(21)申请号 201811516519.X

(22)申请日 2018.12.12

(71)申请人 江苏瑞德新能源科技有限公司

地址 214400 江苏省无锡市江阴市周庄镇
东风路西侧

(72)发明人 戈士勇

(74)专利代理机构 无锡坚恒专利代理事务所
(普通合伙) 32348

代理人 杜兴

(51)Int.Cl.

C09J 4/02(2006.01)

C09J 4/06(2006.01)

C09J 9/02(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种太阳能电池叠瓦组件导电胶及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种太阳能电池叠瓦组件导电胶,其原料组成包括导电银粉、活性单体、改性丙烯酸树脂、分子量为100~5000的丙烯酸酯低聚物、第一引发剂;还包括含氟丙烯酸酯基微凝胶粉。本发明太阳能电池叠瓦组件导电胶的组分中加入了含氟丙烯酸酯基微凝胶粉,微凝胶表面和内部的基团与导电胶基材发生交联,所得导电胶具有良好的强度和柔顺性;利用氟碳基团在聚合物中迁移的特点,形成具有一定疏水性能的胶体表面,导电胶具有较好的抗湿热性能和耐高低温性能,有利于改善银迁移现象,适于太阳能电池叠瓦组件的制造。本发明还公开了一种太阳能电池叠瓦组件导电胶的制备方法。

1. 一种太阳能电池叠瓦组件导电胶, 其特征在于, 其原料组成包括导电银粉、活性单体、改性丙烯酸树脂、分子量为100~5000的丙烯酸酯低聚物、第一引发剂; 还包括含氟丙烯酸酯基微凝胶粉。

2. 根据权利要求1所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶, 其特征在于, 含氟丙烯酸酯基微凝胶粉由多官能单体、含氟丙烯酸类单体与反应型乳化剂经第二引发剂引发乳液聚合和冷冻干燥制得, 多官能单体为含有羟甲基和/或乙氧基和/或丙氧基的多官能单体。

3. 根据权利要求2所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶, 其特征在于, 按重量百分比计, 其原料组成包括导电银粉40~90%、丙烯酸酯单体1~20%、改性丙烯酸树脂5~30%、丙烯酸酯低聚物0.1~5%、引发剂0.01~5%、含氟丙烯酸酯基微凝胶粉0.1~5%。

4. 根据权利要求3所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶, 其特征在于, 多官能单体为选自3(丙氧基)丙三醇三丙烯酸酯、3(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、6(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的一种或两种以上的组合; 含氟丙烯酸类单体为选自(甲基)丙烯酸三氟乙酯和(甲基)丙烯酸六氟乙酯中的一种或两种以上的组合。

5. 根据权利要求3所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶, 其特征在于, 其原料组成中还包气相二氧化硅0.1~2%。

6. 如权利要求1至5中任意一项所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶的制备方法, 包括原料真空搅拌混匀、研磨分散、真空脱泡步骤, 还包括含氟丙烯酸酯基微凝胶粉的制备步骤: 将反应型乳化剂、占总量1/3~1/2的多官能单体以及占总量1/2~2/3的第二引发剂溶解于水中形成混合溶液, 加热至60~80℃氮气保护下高速搅拌20~30min, 然后滴加剩余的多官能单体、含氟丙烯酸类单体和第二引发剂, 反应体系在氮气保护下继续保温反应3~5h, 冷冻干燥得到含氟丙烯酸酯基微凝胶粉。

7. 根据权利要求6所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶的制备方法, 其特征在于, 第二引发剂为过硫酸铵, 反应体系中过硫酸铵的加入量占反应体系的重量百分比为0.8~1.7%。

8. 根据权利要求6所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶的制备方法, 其特征在于, 反应型乳化剂为烯丙基醚类磺酸盐, 反应体系中反应型乳化剂的加入量占反应体系的重量百分比为1.2~2.5%。

9. 根据权利要求6所述的太阳能电池叠瓦组件导电胶的制备方法, 其特征在于, 多官能单体和含氟丙烯酸类单体的摩尔比为(2~3):1, 反应体系中多官能单体和含氟丙烯酸类单体的加入量之和占反应体系的重量百分比为1.3~2.5%。

一种太阳能电池叠瓦组件导电胶及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及导电胶粘剂技术领域,具体涉及一种太阳能电池叠瓦组件导电胶及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳能电池叠瓦组件导电胶是一种干燥或固化后具有导电性能的胶粘剂,相比于传统的Pb/Sn金属合金焊料具有以下优势:分辨率高,自身密度小,符合产品微型化、轻量化的要求;可有效地减小疲劳与应力开裂的问题;柔性和耐疲劳性优良,可粘接的基材较多;工艺简单,可明显降低成本;对人体、环境的污染大大降低;能有效的对填充材料起到防腐保护作用。

[0003] 导电胶通常以基体树脂和导电填料为主要组成成分,除此之外还包括固化剂、稀释剂、增韧剂、分散剂和其他一些助剂,以银粉作为导电填料的丙烯酸系导电胶在实际使用中存在以下缺陷:丙烯酸树脂基材的吸湿性会加剧银粉在潮湿环境中的电迁移现象,即在电场的作用下,银离子从高电位向低电位迁移,并形成絮状或枝蔓状扩展,在高低电位相连的边界上形成黑色氧化银,导致导电胶的可靠性降低,沉降稳定性变差。另外,丙烯酸树脂的粘度和柔性受温度变化影响明显。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于克服现有技术中存在的缺陷,提供一种太阳能电池叠瓦组件导电胶,导电胶的原料组成中包括含氟丙烯酸酯基微凝胶粉,导电胶具有良好的抗湿热和耐高低温性能。

[0005] 为实现上述技术效果,本发明的技术方案为:一种太阳能电池叠瓦组件导电胶,其特征在于,其原料组成包括导电银粉、活性单体、改性丙烯酸树脂、分子量为100~5000的丙烯酸酯低聚物、第一引发剂;还包括含氟丙烯酸酯基微凝胶粉。

[0006] 微凝胶胶粒的粒径通常小于导电银粉,由于微凝胶粉基材为丙烯酸酯聚合物,与导电胶的其他组分具有良好的相容性,氟碳链段容易自迁移到导电胶的表面形成迁移堆积,使导电胶的表面能降低,表现出一定的疏水性能,有助于提高导电胶的抗湿热性能,改善湿热条件下的银迁移。利用含氟丙烯酸酯基微凝胶与基材之间的缠结作用,提高胶体固化后的柔性和应力吸收性能,。

[0007] 进一步的,活性单体为选自N,N'-二甲基丙烯酰胺、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、丙烯酸四氢呋喃酯、丙烯酸乙氧基乙氧基乙基酯、丙烯酸月桂酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯中的一种或两种以上的组合;改性丙烯酸树脂为选自脂肪族聚氨酯丙烯酸酯、三级胺丙烯酸酯、二官能团聚氨酯丙烯酸酯、四官能团丙烯酸酯、六官能团丙烯酸酯、改性环氧丙烯酸树脂、聚酯丙烯酸酯中的一种或两种以上的组合。

[0008] 优选的技术方案为,含氟丙烯酸酯基微凝胶粉由多官能单体、含氟丙烯酸类单体

与反应型乳化剂经第二引发剂引发乳液聚合和冷冻干燥制得,多官能单体为含有羟甲基和/或乙氧基和/或丙氧基的多官能单体。多官能单体中的甲氧基、乙氧基和丙氧基赋予含氟丙烯酸酯基微凝胶粉较好的柔顺性,进而改善导电胶的柔韧性和应力吸收性能。

[0009] 优选的技术方案为,按重量百分比计,其原料组成包括导电银粉40~90%、丙烯酸酯单体1~20%、改性丙烯酸树脂5~30%、丙烯酸酯低聚物0.1~5%、引发剂0.01~5%、含氟丙烯酸酯基微凝胶粉0.1~5%。

[0010] 优选的技术方案为,多官能单体为选自3(丙氧基)丙三醇三丙烯酸酯、3(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、6(乙氧基)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯的一种或两种以上的组合;含氟丙烯酸类单体为选自(甲基)丙烯酸三氟乙酯和(甲基)丙烯酸六氟乙酯中的一种或两种以上的组合。氟碳短链更有利于形成均匀的交联结构,即氟碳长链的引入会导致微凝胶与导电胶基材之间局部的交联网络密度下降。

[0011] 优选的技术方案为,其原料组成中还包括气相二氧化硅0.1~2%。气相二氧化硅与微凝胶内羟基发生多级氢键缔合,对导电胶具有协同增韧作用。

[0012] 本发明的目的之二在于提供上述的太阳能电池叠瓦组件导电胶的制备方法,包括原料真空搅拌混匀、研磨分散、真空脱泡步骤,还包括含氟丙烯酸酯基微凝胶粉的制备步骤:将反应型乳化剂、占总量1/3~1/2的多官能单体以及占总量1/2~2/3的第二引发剂溶解于水中形成混合溶液,加热至60~80℃氮气保护下高速搅拌20~30min,然后滴加剩余的多官能单体、含氟丙烯酸类单体和第二引发剂,反应体系在氮气保护下继续保温反应3~5h,冷冻干燥得到含氟丙烯酸酯基微凝胶粉。

[0013] 优选的技术方案为,第二引发剂为过硫酸铵,反应体系中过硫酸铵的加入量占反应体系的重量百分比为0.8~1.7%。

[0014] 优选的技术方案为,反应型乳化剂为烯丙基醚类磺酸盐,反应体系中反应型乳化剂的加入量占反应体系的重量百分比为1.2~2.5%。

[0015] 优选的技术方案为,多官能单体和含氟丙烯酸类单体的摩尔比为(2~3):1,反应体系中多官能单体和含氟丙烯酸类单体的加入量之和占反应体系的重量百分比为1.3~2.5%。

[0016] 本发明的优点和有益效果在于:

[0017] 本发明太阳能电池叠瓦组件导电胶采用的组分中加入了含氟丙烯酸酯基微凝胶粉,微凝胶表面和内部的基团与导电胶基材发生交联,所得导电胶具有良好的强度和柔韧性;

[0018] 利用氟碳基团在聚合物中迁移的特点,形成具有疏水性能的胶体表面,导电胶具有较好的抗湿热性能和耐高低温性能,有利于改善银迁移现象,提高太阳能电池叠瓦组件的可靠性。

具体实施方式

[0019] 下面结合实施例,对本发明的具体实施方式作进一步描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本发明的技术方案,而不能以此来限制本发明的保护范围。

[0020] 第一引发剂

[0021] 第一引发剂的可选范围包括过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物、异丙苯过氧化氢、

过氧化月桂酰、叔丁基过氧化苯甲酸酯、偶氮二异丁腈、过氧化环己酮、过氧化二碳酸二环己酯、过氧化二碳酸(双-2-苯氧乙基酯)、过氧化二碳酸二(2-乙基己酯)、过氧化二碳酸二异丙酯。

[0022] 导电银粉

[0023] 导电银粉的组成与其粒径和形状相关,具体的为片状或球形银粉单独或搭配使用,平均粒径<3微米。

[0024] 添加剂

[0025] 除上述的导电胶主要组成外,导电胶组分还包括添加剂,添加剂包括但不限于促进剂、稳定剂、环氧树脂固化剂、偶联剂、阻聚剂、抗氧剂。具体的,促进剂(NA-22、四甲基硫脲、乙酰丙酮钒、乙酰丙酮、三苯基膦、正丁醛-苯胺缩合物808、苄基二甲胺)、稳定剂(邻甲基对苯二酚)、铵封闭路易斯酸盐(环氧树脂固化剂)。

[0026] 实施例

[0027] 实施例1-4和对比例1的组成见下表:

[0028]

组分/%	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	对比例1
导电银粉	53	55	65	70	57.4
丙烯酸酯单体	10	5	4	5	10
改性丙烯酸树脂	27	30	20	17	27

[0029]

丙烯酸酯低聚物	4	5	3.5	5	4
引发剂	1.6	2.1	2.5	1.5	1.6
含氟丙烯酸酯基微凝胶粉	4.4	2.9	5	1.5	0

[0030] 实施例1-4中含氟丙烯酸酯基微凝胶粉的制备过程为:将反应型乳化剂、占总量1/3的多官能单体以及占总量1/2的第二引发剂溶解于水中形成混合溶液,加热至70℃氮气保护下高速搅拌20min,然后滴加剩余的多官能单体、含氟丙烯酸类单体和第二引发剂,反应体系在氮气保护下继续保温反应3h,冷冻干燥得到含氟丙烯酸酯基微凝胶粉。

[0031] 反应型乳化剂为烯丙基醚类磺酸盐、多官能单体为3(丙氧基)丙三醇三丙烯酸酯,含氟丙烯酸类单体为丙烯酸三氟乙酯,第二引发剂为过硫酸铵,反应体系中过硫酸铵的加入量占反应体系的重量百分比为1.7%;反应型乳化剂为烯丙基醚类磺酸盐,反应体系中反应型乳化剂的加入量占反应体系的重量百分比为2%;多官能单体和含氟丙烯酸类单体的摩尔比为2:1,反应体系中多官能单体和含氟丙烯酸类单体的加入量之和占反应体系的重量百分比为1.3%。

[0032] 实施例1-4中的丙烯酸酯单体为三乙二醇二丙烯酸酯,改性丙烯酸树脂为双酚A型改性环氧丙烯酸树脂(平均分子量为7500)、丙烯酸酯低聚物为甲基丙烯酸甲酯低聚物(平

均分子量为1300)；引发剂采用偶氮二异丁腈。

[0033] 导电胶的制备过程为：将改性丙烯酸树脂、丙烯酸酯低聚物、丙烯酸酯单体、引发剂、含氟丙烯酸酯基微凝胶粉(对比例中不含有)、导电银粉依次加入双行星动力混合釜中，开启公转搅拌和高速分散，持续真空搅拌3小时，使体系混合均匀，接着使用三辊研磨机研磨分散；然后将研磨好的导电胶测试粘度、固化速度和固化后性能，然后真空脱泡，包装成品。

[0034] 各实施例和对比例所制得的导电胶在固化条件为175℃的烘箱内放置1小时。测量导电胶的体积电阻率1、剪切强度、玻璃化转变温度和储能模量，湿热条件下(85℃，湿度85%的条件下处理200h)测量导电胶的体积电阻率2，实测值见下表：

[0035]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	对比例1
玻璃化转变温度(℃)	-30	-27	-26	-23	-20
剪切强度(MPa)	8	9.6	9.1	11	12.3
体积电阻率1($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.0025	0.0034	0.0021	0.0020	0.0024
体积电阻率2($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.0028	0.0038	0.0025	0.0026	0.0037
储能模量(25℃,MPa)	650	641	650	643	635

[0036] 由上表数据可知，实施例1与对比例1形成对照，加入含氟丙烯酸酯基微凝胶粉的玻璃化转变温度下降，导电胶的柔韧性表现更好；经高温潮湿处理后的导电胶体积电阻率增加，与对比例1相比，实施例1-4的电阻率增加幅度较小，表明加入含氟丙烯酸酯基微凝胶粉的导电胶具有良好的抗湿热性能和耐温性能，实施例1-4的导电胶对于电路连接是可靠的。

[0037] 实施例5-9

[0038] 实施例5-9基于实施例1，区别在于：

[0039] 实施例5中含氟丙烯酸类单体为甲基丙烯酸六氟乙酯；

[0040] 实施例6中多官能单体为三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；

[0041] 实施例7中改性丙烯酸树脂为脂肪族聚氨酯丙烯酸酯EBECRYL264(平均分子量为2000)；

[0042] 实施例8中活性单体为甲基丙烯酸异冰片酯；

[0043] 实施例9中其原料组成中还包括气相二氧化硅2%，改性丙烯酸树脂的重量百分比为25%。

[0044] 实施例5-9导电胶的体积电阻率1、体积电阻率2、剪切强度、玻璃化转变温度和储能模量见下表：

[0045]

	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9
玻璃化转变温度 (°C)	-25	-28	-29	-27	-32
剪切强度 (MPa)	9.1	8.3	8.7	8.9	9.2
体积电阻率1 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.0028	0.0026	0.0027	0.0028	0.0025
体积电阻率2 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	0.0031	0.0029	0.003	0.0033	0.0029
储能模量 (25°C, MPa)	645	645	643	647	657

[0046] 实施例9中气相二氧化硅的加入有助于进一步改善导电胶的柔性,与实施例1相比,玻璃化转变温度降低,储能模量增加,实施例5导电胶具有较好的应力吸收性能。改性丙烯酸树脂分子量增加,;多官能单体的替换,导电胶的耐湿热性能影响不明显。

[0047] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明技术原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。