

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 749**

51 Int. Cl.:
H01M 14/00 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01)
H01M 2/08 (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07830612 .3**
96 Fecha de presentación: **26.10.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2099090**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.09.2009**

54 Título: **Célula solar con pigmentos fotosensibles**

30 Prioridad:
10.11.2006 JP 2006304663
19.04.2007 JP 2007110739

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.11.2012

73 Titular/es:
NITTO DENKO CORPORATION (50.0%)
1-2, SHIMO-HOZUMI 1-CHOME
IBARAKI-SHI, OSAKA 567-8680, JP y
ELECTRIC POWER DEVELOPMENT CO., LTD.
(50.0%)

72 Inventor/es:
HASEGAWA, YUKI;
IGARASHI, KAZUMASA;
HIWATASHI, KENICHI y
MASUYAMA, NAOTO

74 Agente/Representante:
PONTI SALES, Adelaida

ES 2 391 749 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Célula solar con pigmentos fotosensibles

5 SECTOR TÉCNICO

10 **[0001]** La presente invención se refiere a una célula solar con pigmentos fotosensibles que incluye sustratos de vidrio cada uno formado con una película de electrodo transparente eléctricamente conductora y adhesivamente sellados en relación de oposición, y una solución de electrolito rellena en un espacio entre los sustratos de vidrio. Más específicamente, la invención se refiere a una célula solar con pigmentos fotosensibles que incluye un elemento de sellado que es altamente resistente a la solución de electrolito y excelente en capacidad de sellado adhesivo y durabilidad.

15 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

20 **[0002]** Una célula solar con pigmentos fotosensibles que incluye un sustrato transparente eléctricamente conductor con una película semiconductor con pigmentos fotosensibles tal como TiO₂, un sustrato de contraelectrodo y una solución de electrolito de tipo redox rellena en un espacio entre estos sustratos es prometedor como célula solar más barata de próxima generación debido a su mayor eficiencia de conversión de luz solar.

25 **[0003]** Sin embargo, si se utiliza una resina de ionómero copolímero de ácido etileno-metacrílico convencionalmente utilizada como material de sellado para una célula solar con pigmentos fotosensibles que incluye una solución de electrolito de tipo redox tal como de yodo o yoduro de litio rellena en un espacio entre sustratos de vidrio o sustratos de película de plástico, es imposible evitar la fuga de la solución electrolítica y absorción de humedad externa. Por lo tanto, la célula solar con pigmentos fotosensibles de este tipo es de durabilidad reducida. Por otro lado, los materiales de sellado de resina epoxi, materiales de sellado de resina de uretano y materiales de sellado de resina de acrílico fotocurables conocidos como materiales de sellado de cristal líquido son susceptibles de hincharse con la solución de electrolito debido a sus estructuras polares. Esto afecta negativamente a la estructura de la célula solar con pigmentos fotosensibles.

30 **[0004]** En vista de esto, se propone utilizar una resina epoxi líquida o una resina de silicona para el sellado de la solución de electrolito (véase el Documento de Patente 1). Por otra parte, se ha propuesto un material de sellado que contiene un agente adhesivo con silano y preparado por polimerización de un polisiloxano organo-hidrógeno y un polímero de poliisopreno que tiene al menos un grupo alqueno en su molécula que se somete a una reacción de hidrosililación en presencia de un catalizador de hidrosililación como un material de sellado que contiene un elastómero excelente en resistencia a la solución de electrolito de la célula solar con pigmentos fotosensibles (Véase el Documento de Patente 2). Documento de Patente: JP-A-2000-30767 Documento de Patente 2: JP-A-2004-95248

40 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

40 PROBLEMAS A RESOLVER POR LA INVENCION

45 **[0005]** Sin embargo, el material de sellado (elemento de sellado), descrito en el Documento de Patente 1 sufre de hinchazón o degradación de la resina con la solución de electrolito durante el uso prolongado de sellado, y tiene propiedades insatisfactorias. El material de sellado que se describe en el Documento de Patente 2 requiere calentamiento de 80 a 150°C para el curado. El calentamiento evapora la solución de electrolito, lo que conduce a la separación del elemento de sellado. Esto da lugar a fugas de la solución de electrolito.

50 **[0006]** En vista de lo anterior, es un objeto de la presente invención proporcionar una célula solar con pigmentos fotosensibles que incluye un elemento de sellado libre de hinchazón y degradación de la estanqueidad durante el uso prolongado y excelente en propiedades de sellado.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

55 **[0007]** Según la presente invención para lograr el objetivo mencionado, se proporciona una célula solar con pigmentos fotosensibles según la reivindicación 1, que incluye un par de sustratos de vidrio que tienen cada uno una película de electrodo transparente eléctricamente conductora y dispuestas enfrentadas y separadas de forma predeterminada con las películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras de estas orientadas hacia dentro, un elemento de sellado dispuesto entre el par de sustratos de vidrio a lo largo de una periferia de región de formación de una película de electrodo transparente eléctricamente conductora para sellar un espacio definido entre el par de sustratos de vidrio, y una solución de electrolito rellena en el espacio sellado, en la que el elemento de sellado está compuesto por un material curado por fotopolimerización de la siguiente composición fotopolimerizable (A), y los sustratos de vidrio tienen cada uno una parte revestida con un agente adhesivo con silano de un (met) acriloxialquilsilano en contacto con el elemento de sellado:

60

(A) una composición fotopolimerizable que comprende esencialmente un derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos.

5 **[0008]** Los inventores de la presente invención realizaron estudios para proporcionar un sellado muy resistente a una solución de electrolito y excelente en adhesividad y durabilidad en una célula solar con pigmentos fotosensibles. En el curso de los estudios, a los inventores se les ocurrió la idea de que las composiciones fotopolimerizables de resina que contienen una resina fotopolimerizable como componente eficaz son útiles como material de sellado, y los estudios llevados a cabo lo demostraron aún más. Como resultado, los inventores
10 encontraron que algunas composiciones de resina fotopolimerizables específicas son útiles, y que no sólo el material de sellado, sino también un tratamiento de las partes de los sustratos de vidrio a sellar con el material de sellado (en contacto con el material de sellado) son esenciales para un sellado efectivo, y llegaron a la presente invención.

15 EFECTOS DE LA INVENCION

[0009] En la célula solar con pigmentos fotosensibles de la invención, el elemento de sellado está compuesto por el material curado por fotopolimerización de la composición fotopolimerizable (A) que comprende esencialmente el derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos, y las partes de los sustratos de vidrio a llevar en contacto con el elemento de sellado están revestidas con el agente adhesivo con silano del (met) acriloxialquilsilano. Esto es, la presente invención evita la necesidad de curado térmico porque el elemento de sellado se compone del material curado por fotopolimerización, de modo que se impide la separación del elemento de sellado lo cual en caso contrario puede producirse debido a la evaporación de la solución de electrolito causada por el calentamiento. El material
20 para el sellado de sellado se cura por fotopolimerización de la composición específica fotopolimerizable (A) y, por lo tanto, está libre de la hinchazón y la degradación con la solución de electrolito durante el uso prolongado de sellado. Además, el efecto sinérgico del mencionado agente adhesivo con silano sobre los sustratos de vidrio proporciona una mayor adherencia y una mayor durabilidad.

[0010] Es decir, el agente adhesivo con silano es (met) acriloxialquilsilano. Con el uso del agente adhesivo con silano, los grupos (met) acrililo fotopolimerizables están presentes en las capas superficiales de revestimiento sobre los sustratos de vidrio, y se someten a la reacción de fotopolimerización junto con los grupos (met) acrililo en la composición fotopolimerizable (A) para proporcionar una firme adhesividad.

[0011] Donde la composición fotopolimerizable (A) contiene un filosilicato o una carga inorgánica aislante y esférica, el elemento de sellado tiene una permeabilidad a la humedad reducida y, por lo tanto, es más excelente en durabilidad con la absorción de humedad de la atmósfera reducida durante el uso prolongado de sellado. Además, la composición fotopolimerizable tiene mayor tixotropía, mejorando así la precisión dimensional de una anchura del sellado.

[0012] Donde se usa 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano como el agente adhesivo con silano, el elemento de sellado tiene además excelentes propiedades adhesivas.

[0013] Donde el derivado de elastómero hidrogenado contiene un polibutadieno hidrogenado o un poliisopreno hidrogenado en su cadena principal, la estructura no polar de la cadena principal mejora la durabilidad contra la solución de electrolito.

[0014] Donde el derivado de elastómero hidrogenado es un derivado de polibutadieno hidrogenado o un derivado de poliisopreno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de polibutadieno hidrogenado y hay un compuesto por hidroximetacrilato entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y el compuesto de hidroximetacrilato empleando un poliisocianato como grupo de enlace, el elemento de sellado tiene además excelentes propiedades adhesivas y excelente durabilidad.

[0015] Donde el derivado de elastómero hidrogenado es un derivado de polibutadieno hidrogenado o un derivado de poliisopreno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por isocianato que contiene (met)acrililo o entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y el compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo, el elemento de sellado tiene además excelentes propiedades adhesivas y excelente durabilidad como en el caso mencionado más arriba.

[0016] Donde la composición fotopolimerizable (A) contiene un compuesto poli(met)acrilato además del derivado de elastómero hidrogenado, se incrementa la densidad de reticulación del material para el sellado de sellado. Por lo tanto, el elemento de sellado es además excelente en durabilidad y, cuando se utiliza un iniciador de fotopolimerización, se mejora la curabilidad frente a los UV.

BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

60 **[0017]** La figura 1 es una vista en sección que ilustra un ejemplo de una célula solar con pigmentos fotosensibles según la invención.

DESCRIPCIÓN DE LOS CARACTERES DE REFERENCIA

[0018]

- 5 1,1': Sustratos de vidrio
 7: Sellado principal (elemento de sellado)
 8: Sellado de extremo (elemento de sellado)
 9: Pieza de vidrio fino

10 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0019] A continuación, se describirá el mejor modo de llevar a cabo la invención.

- 15 **[0020]** Una célula solar con pigmentos fotosensibles según la invención está configurada de modo que su elemento de sellado está compuesto por un material curado por fotopolimerización de una composición fotopolimerizable (A) que contiene esencialmente un derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos, y las partes de sustrato de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con el elemento de sellado están revestidas con un agente adhesivo con silano de un (met) acriloxialquilsilano. En la presente invención, el grupo (met)acrililo significa un grupo acrililo y un grupo metacrililo que se muestran a continuación.

- 20 Grupo acrililo: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}$
 Grupo metacrililo: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$

- 25 **[0021]** La célula solar con pigmentos fotosensibles según la invención tiene típicamente una construcción tal como se muestra en la figura 1. En la figura 1, los caracteres de referencia 1, 1' indican sustratos transparentes de vidrio o similar (denominados en lo sucesivo "sustratos de vidrio"), y los caracteres de referencia 2, 2' indican películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras. Un carácter de referencia 3 indica una película de óxido de titanio, y un carácter de referencia 4 indica un colorante sensibilizador adsorbido sobre la película de óxido de titanio 3. Un carácter de referencia 5 indica una solución de electrolito, y un carácter de referencia 6 indica una película de platino mediante deposición por vapor. Un carácter de referencia 7 indica un sellado principal (elemento de sellado), y un carácter de referencia 8 indica sellados de extremo (elemento de sellado) que sellan las aberturas existentes en el sustrato de vidrio 1' para la inyección de la solución electrolítica. Un carácter de referencia 9 indica piezas delgadas de vidrio que sellan las juntas de extremo.

- 35 **[0022]** En lugar del vidrio, se puede utilizar un material orgánico tal como un material plástico como material para los sustratos de vidrio 1, 1'. Ejemplos del material de plástico incluyen polietilenos (PE), polipropilenos (PP), poliésteres, nylons, tereftalatos de polietileno (PET), naftalatos de polietileno (PEN), cloruro de vinilo, resinas de silicona y las poliimidas.

- 40 **[0023]** Tal como se ha descrito anteriormente, las partes de los sustratos de vidrio 1, 1' que se ponen en contacto con el elemento de sellado 7 están formadas cada una con una película de revestimiento (no mostrada) mediante el recubrimiento con el agente adhesivo con silano del (met) acriloxialquilsilano. Ejemplos del agente adhesivo con silano (met) acriloxialquilsilano incluyen acriloxialquilsilanos y metacriloxialquilsilanos, de entre los cuales se prefieren el 3-acriloxipropiltrimetoxisilano y el 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, y el 3-acriloxipropiltrimetoxisilano que tiene una mayor reactividad de fotopolimerización se prefiere aún más. Estos agentes adhesivos con silano (met) acriloxialquilsilano pueden utilizarse ya sea solos o en combinación. Una solución preparada por disolución de 0,01 a 5,0% en peso de agente adhesivo con silano (met) acriloxialquilsilano en un disolvente orgánico tal como metanol o etanol se aplica sobre las partes de los sustratos de vidrio 1, 1' que se ponen en contacto con el sellado de junta 7, y se calientan las películas de revestimiento resultantes a 60 a 150 °C. De este modo, las partes de los sustratos de vidrio se someten a un tratamiento de revestimiento de la superficie.

- 50 **[0024]** El material de sellado 7 dispuesto entre los sustratos de vidrio 1, 1' se compone de un material curado por fotopolimerización de la composición fotopolimerizable mencionada (A). La composición fotopolimerizable (A) contiene esencialmente el derivado de elastómero hidrogenado. El derivado de elastómero hidrogenado no está particularmente limitado, siempre que tenga al menos un grupo (met) acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos. La cadena principal del derivado de elastómero hidrogenado es preferentemente un polibutadieno hidrogenado o un poliisopreno hidrogenado.

- 55 **[0025]** Ejemplos del polibutadieno hidrogenado como cadena principal del derivado de elastómero hidrogenado incluyen 1, 4-polibutadieno hidrogenado, 1,2-polibutadienos hidrogenados, y copolímeros y similares de 1,4-polibutadienos hidrogenados y 1,2 - polibutadienos hidrogenados. Ejemplos del poliisopreno hidrogenado incluyen 1,4-poliisoprenos hidrogenados, 1,2-poliisoprenos hidrogenados, y copolímeros y similares de 1,4-poliisoprenos hidrogenados y 1,2-poliisoprenos hidrogenados.

- 60 **[0026]** Más preferentemente, el derivado de elastómero hidrogenado es un derivado de polibutadieno hidrogenado (Componente a1) o un derivado de poliisopreno hidrogenado (Componente a2) obtenido mediante una reacción entre un polioliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por hidroximetacrilato o entre un polioliol de poliisopreno hidrogenado y el compuesto de hidroximetacrilato empleando un poliisocianato como grupo de enlace. Además, el derivado de elastómero hidrogenado puede ser un derivado de polibutadieno hidrogenado (Componente a3) o un derivado de poliisopreno hidrogenado (Componente a4) obtenido mediante una reacción entre un polioliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por isocianato que contiene

65

(met)acrililo o entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y el compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo.

[0027] Se describirán los componentes que deben ser empleados para la del derivado de polibutadieno hidrogenado (Componente a1) o el derivado de poliisopreno hidrogenado (Componente a2) a través de la reacción entre el poliol de polibutadieno hidrogenado y el compuesto de hidroximetacrilato o entre el poliol de poliisopreno hidrogenado y el compuesto de hidroximetacrilato empleando el poliisocianato como grupo de enlace.

Grupo acrililo: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}$

Grupo metacrililo: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}$

[0028] El poliol de polibutadieno hidrogenado y el poliol poliisopreno hidrogenado son preferentemente polímeros telequéricos que tienen cada uno grupos funcionales reactivos tales como grupos hidroxilo en opuestos extremos moleculares de los mismos. Ejemplos del poliol de polibutadieno hidrogenado y el poliol de poliisopreno hidrogenado incluyen polibutadienos hidrogenados y poliisoprenos hidrogenados que tienen cada uno grupos hidroxilo en opuestos extremos moleculares de los mismos.

[0029] El poliol de polibutadieno hidrogenado es preferentemente un poliol de polibutadieno hidrogenado líquido que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 5000, y el poliol de poliisopreno hidrogenado es preferentemente a poliol de poliisopreno hidrogenado líquido que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 130000.

[0030] Ejemplos del poliisocianato que sirve como grupo de enlace incluyen diisocianato de hexametileno, diisocianato de norborneno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno hidrogenado, diisocianato de xilileno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de tolieno, diisocianato de difenilmetano y diisocianato de naftaleno, que pueden ser utilizados solos o en combinación. Entre estos poliisocianatos, se prefieren los diisocianatos saturados tales como diisocianato de hexametileno, norborneno, diisocianato de isoforona, diisocianato de xilileno hidrogenado y diisocianato de dicitlohexilmetano.

[0031] Ejemplos del compuesto de hidroximetacrilato incluyen compuestos de hidroximetacrilatos monofuncionales tales como 2-hidroxietil (met)acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato, 2-hidroxibutil (met)acrilato, fosfato de 2-hidroxietil (met)acrilato, ftalatos de 4-butilhidroximetacrilato y 2-(met)acriloyloxi-2-hidroxipropil, compuestos difuncionales de hidroximetacrilato tales como glicerina di(met)acrilato y trimetilolpropano di(met)acrilato, y compuestos multifuncionales de hidroximetacrilatos tales como 2-hidroximetacrilato-1,3-dimetacrilato (glicerina dimetacrilato) y pentaeritritol tri(met)acrilato, entre los cuales los compuesto multifuncionales de hidroximetacrilatos que tienen dos o más grupos funcionales son los preferidos para la mejora de la densidad de reticulación. En la presente invención, los (met)acrilatos significan acrilatos y metacrilatos correspondientes.

[0032] Para la síntesis, las proporciones del poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado, el poliisocianato y el compuesto de hidroximetacrilato son los siguientes:

El poliisocianato se mezcla preferentemente en una proporción de 2 a 10 equivalentes, más preferentemente 4 a 8 equivalentes, por hidroxil equivalente (un peso molecular medio por grupo hidroxilo) del poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado. Si la proporción es menor que 2 equivalentes, se puede producir un polímero lineal de mayor peso molecular. Si la proporción es mayor que 10 equivalentes, tiende a permanecer un mayor número de grupos isocianato sin reaccionar.

[0033] El compuesto de hidroximetacrilato se mezcla preferentemente según una proporción de 1 a 2 equivalentes, más preferentemente 1.1 a 1.3 equivalentes, por equivalente isocianato (un peso molecular por grupo isocianato) del poliisocianato. Si la proporción es menor que 1 equivalente, los grupos isocianato tienden a permanecer. Si la proporción es mayor que 2 equivalentes, tiende a permanecer una mayor cantidad del compuesto de hidroximetacrilato.

[0034] El derivado de polibutadieno hidrogenado (Componente a1) o el derivado de poliisopreno hidrogenado (Componente a2) se sintetiza, por ejemplo, de la manera siguiente. El poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado se hace reaccionar con el poliisocianato en presencia de un catalizador de un metal tal como titanio o estaño o una sal de metal orgánico tal como laurato de dibutilestaño. Después de que los grupos hidroxilo del poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado han reaccionado suficientemente con los grupos isocianato, se añade el compuesto hidroximetacrilato por una reacción con los grupos isocianato residuales. Por lo tanto, se obtiene el derivado de elastómero hidrogenado. Cuando el derivado elastómero hidrogenado resultante es muy viscoso o semisólido, el derivado de elastómero hidrogenado se calienta a 30 a 80 °C, o se añade al sistema de reacción un disolvente tal como tolueno o xileno. Así, la reacción procede sin problemas, facilitando de ese modo la síntesis.

[0035] El grado de reacción de síntesis puede ser determinado midiendo el espectro de absorción infrarroja en una banda de absorción característica atribuible al grupo isocianato (a aproximadamente 2260 cm^{-1}), porque la banda de absorción característica atribuible al grupo isocianato se reduce a medida que transcurre la reacción. La finalización de la reacción de síntesis se determina basándose en el hecho de que la banda de absorción característica atribuible al grupo isocianato se reduce a cero.

[0036] Después de la terminación de la reacción, el producto de reacción se lava con un disolvente tal como acetonitrilo para la extracción de un componente soluble de la misma, y después el disolvente se elimina de una

manera conocida por medio de un evaporador o similar. Por lo tanto, se obtiene el derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos según la presente invención.

[0037] Por otro lado, se describirán los componentes que deben ser empleados para la síntesis del derivado de polibutadieno hidrogenado (componente A3) o el derivado de poliisopreno hidrogenado (componente A4) a través de la reacción entre el poliol de polibutadieno hidrogenado y el (met)acrililo compuesto que contiene isocianato o entre el poliol poliisopreno hidrogenado y ácido (met)acrililo compuesto que contiene isocianato.

[0038] El poliol de polibutadieno hidrogenado y el poliol de poliisopreno hidrogenado son preferentemente polímeros telequéricos que tienen cada uno grupos funcionales reactivos tales como grupos hidroxilo en opuestos extremos moleculares de los mismos. Ejemplos del poliol de polibutadieno hidrogenado y el poliol de poliisopreno hidrogenado incluyen polibutadienos hidrogenados y poliisoprenos hidrogenados que tienen cada uno grupos hidroxilo en opuestos extremos moleculares de los mismos.

[0039] El poliol de polibutadieno hidrogenado es preferentemente un poliol de polibutadieno hidrogenado líquido que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 5000, y el poliol de poliisopreno hidrogenado es preferentemente un poliol de poliisopreno hidrogenado líquido que tiene un peso molecular medio numérico de 500 a 130000.

[0040] Ejemplos del compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo incluyen 2 - (met)acrililoxietil isocianato y 1,1-bis(acrililoximetil) de isocianato de etilo.

[0041] Para la síntesis, las proporciones del poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado y el compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo son las siguientes:

El compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo se mezcla preferentemente según una proporción de 1 a 3 equivalentes, más preferentemente 1.2 a 2 equivalentes, por hidroxil equivalente (un peso molecular medio por grupo hidroxilo) del poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado. Si la proporción es menor que 1 equivalente, los grupos hidroxilo tienden a permanecer. Si la proporción es mayor que 3 equivalentes, tienden a permanecer grupos isocianato sin reaccionar.

[0042] El derivado de polibutadieno hidrogenado (Componente a3) o el derivado de poliisopreno hidrogenado (Componente a4) se sintetiza, por ejemplo, de la manera siguiente. El poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado se hace reaccionar con el compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo en presencia de un catalizador de un metal tal como titanio o estaño o una sal de metal orgánico tal como laurato de dibutilestaño. La reacción entre los grupos hidroxilo del poliol de polibutadieno hidrogenado o el poliol de poliisopreno hidrogenado y los grupos isocianato del compuesto de isocianato que contiene (met)acrililo proporciona el derivado de elastómero hidrogenado. Cuando el derivado resultante elastómero hidrogenado es muy viscoso o semisólido, el derivado de elastómero hidrogenado se calienta a 30 a 80 °C, o se añade al sistema de reacción un disolvente tal como tolueno o xileno. Así, la reacción procede sin problemas, facilitando de ese modo la síntesis.

[0043] El grado de la reacción de síntesis puede ser determinado midiendo el espectro de absorción infrarroja en una banda de absorción característica atribuible al grupo isocianato (a aproximadamente 2260 cm⁻¹), porque la banda de absorción característica atribuible al grupo isocianato se reduce a medida que transcurre la reacción. La finalización de la reacción de síntesis se determina basándose en el hecho de que la banda de absorción característica atribuible al grupo isocianato se reduce a cero.

[0044] Después de la terminación de la reacción, el producto de reacción se lava con un disolvente tal como acetonitrilo para la extracción de un componente soluble del mismo, y después se elimina el disolvente de una manera conocida por medio de un evaporador o similar. Entonces, se obtiene el derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos según la presente invención.

[0045] La proporción del derivado de elastómero hidrogenado es preferentemente de 1 a 99% en peso, más preferentemente 10 a 90% en peso, basado en la cantidad total de la composición fotopolimerizable (A) en la presente invención.

[0046] En la presente invención, la composición fotopolimerizable (A) a utilizar para el elemento de sellado 7 esencialmente contiene cualquiera de los citados diversos derivados de elastómero hidrogenados, y contiene un filossilicato y/o una carga inorgánica aislante y esférica como componentes adicionales. Estos se pueden usar solos o en combinación.

[0047] El filossilicato es un mineral de silicato que incluye cationes interlaminares intercambiables, y puede ser una forma natural de filossilicato o un filossilicato sintetizado. El filossilicato no está particularmente limitado, pero ejemplos del mismo incluyen minerales de arcilla de esmectita tales como montmorillonita, saponita, hectorita, beidellita, estevensita y nontronita, y mica hinchable, vermiculita y halosita, que pueden ser usados ya sea solos o en combinación. Entre estos filossilicatos, se utiliza preferentemente al menos uno de mica hinchable y esmectita lipófila cada uno sometido a un tratamiento orgánico y que tiene afinidad por un disolvente orgánico con sus iones Na interlaminares intercambiados con cationes.

[0048] La forma de la filossilicato no está particularmente limitada, pero el filossilicato son preferentemente partículas cristalinas que tienen una longitud media de 0.005 a 10 μm y un espesor de 0.001 de 5 μm con una relación de aspecto de 10 de 500.

[0049] El filossilicato es un mineral de arcilla laminar que tiene cationes metálicos tales como iones de Na intercalados entre sus capas. El filossilicato es un mineral de arcilla laminar que tiene cationes metálicos tales como iones de Na intercalados entre sus capas. El filossilicato tratado orgánicamente con sus iones Na intercambiados tiene mayor afinidad por la resina y, por lo tanto, puede ser fácilmente dispersado en la resina por medio de una máquina de cizallamiento de alta velocidad dispersante tal como un molino de tres rodillos o un molino de bolas.

[0050] Ejemplos de la carga inorgánica aislante esférica incluyen polvo de sílice, polvo de alúmina, polvo de óxido de titanio, polvo de carbonato de calcio y polvo de silicato de calcio, que pueden utilizarse solos o en combinación. Es posible diseñar el aislante inorgánico de carga esférica de cualquier manera deseada para impartir a superficies del material de carga con una propiedad hidrófoba o hidrófila para obtener una propiedad de dispersión del relleno en el derivado de elastómero hidrogenado. Para facilitar la mejora de la afinidad por el componente de resina, se usa preferentemente el polvo de sílice, y se prefiere particularmente el polvo de sílice fundido esférico.

[0051] El material de relleno inorgánico aislante esférico tiene preferentemente un diámetro medio de partícula de 0,01 a 1 μm y un diámetro máximo de partícula no mayor que 10 μm , más preferentemente un diámetro medio de partícula de 0,05 a 1 μm y un diámetro máximo de partícula no mayor que 1 μm . Si el diámetro medio de partícula es inferior a 0,01 μm , el área superficial específica es demasiado grande, de modo que el efecto de reducir la permeabilidad a la humedad del material curado es insuficiente. Si el diámetro medio de las partículas es mayor que 1 μm , la propiedad de transmisión UV del elemento de sellado se deteriora, de manera que la foto-curabilidad es insatisfactoria. Si el diámetro máximo de las partículas es mayor que 10 μm , la propiedad de transmisión UV se ve afectada, de manera que la foto-curabilidad es insatisfactoria.

[0052] El diámetro medio de partícula y el diámetro máximo de las partículas se miden por medio de analizador de distribución de tamaño de partícula por difracción-dispersión un láser. El diámetro medio de partícula y el diámetro máximo de las partículas son valores determinados con el uso de una muestra arbitraria extraída de una población por medio del analizador antes mencionado.

[0053] Los filossilicatos tratados orgánicamente aparte de los filossilicatos antes mencionados, así como los rellenos aislantes inorgánicos esféricos son preferentemente de superficie modificada químicamente. Esto mejora la afinidad por el componente de resina, tal como el derivado de elastómero hidrogenado, contribuyendo así a la reducción de la viscosidad de la solución sin curar y la mejora de la dispersabilidad del filossilicato y la carga inorgánica aislante y esférica.

[0054] Un compuesto que se utilizará para la modificación química no está particularmente limitado, siempre que sea reactivo con los grupos funcionales tales como grupos hidroxilo y grupos carboxilo presentes en las superficies del filossilicato tratado orgánicamente y la carga inorgánica aislante y esférica. Los ejemplos preferidos de tal compuesto incluyen compuestos de silano reactivos, tales como agentes adhesivos de silano y agentes de sililación, compuestos de titanato y compuestos de isocianato, que pueden usarse solos o en combinación.

[0055] El compuesto para la modificación química se utiliza de la misma forma que en un tratamiento de superficie conocido convencionalmente de una carga inorgánica, por ejemplo, un tratamiento de superficie que se realiza en un disolvente orgánico.

[0056] El agente adhesivo con silano no está particularmente limitado, pero los ejemplos de los mismos incluyen 2 - (3,4-epoxiciclohexil) etiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropilmetildietoxisilano, 3-glicidoxipropiltriethoxisilano, p-stiriltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropilmetildimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacriloxipropiltriethoxisilano, 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-trietoxisilil-N-(1,3-dimetilbutiliden) propilamina, N-fenil-3-aminopropiltriethoxisilano, una sal de ácido clorhídrico de N-(vinilbencil)-2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-ureidopropiltrimetoxi-silano, 3 - cloropropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropil metildimetoxisilano, 3-mercaptopropil trimetoxisilano, bis (triethoxisililpropil) y 3-isocianatopropiltriethoxisilano, que pueden ser utilizados solos o en combinación.

[0057] El agente de sililación no está particularmente limitado, pero ejemplos del mismo incluyen metiltriclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, trimetildiclorosilano, feniltriclorosilano, difenildiclorosilano, trifluoropropiltriclorosilano y hexametildisilazano, que pueden ser usados solos o en combinación.

[0058] El compuesto de titanato no está particularmente limitado, pero los ejemplos de los mismos incluyen compuestos de tetraalquil titanato, tales como titanato de tetraisopropilo y titanato de tetra-n-butilo, y sus productos de condensación de bajo peso molecular, que pueden ser usados ya sea solos o en combinación.

[0059] El compuesto de isocianato no está particularmente limitado, pero los ejemplos de los mismos incluyen compuestos (met) acriloxiisocianato tales como 2-isocianatoetilo, metacrilato de 2-isocianatoetilo y acrilato de 1,1-bis (acriloximetilo) de isocianato de etilo, que se pueden utilizar ya sea solos o en combinación.

[0060] El filossilicato está presente preferentemente en la composición (A) en una proporción de 0,1% en peso a 20, más preferentemente 1 a 10% en peso, basado en la cantidad total del material de sellado. Si la proporción es menor que 0,1% en peso, la permeabilidad a la humedad del material de sellado no se reduce suficientemente. Si la proporción es mayor que 20% en peso, la viscosidad del material de sellado líquido no curado es extremadamente alta, lo que causa un problema en un proceso de recubrimiento.

[0061] La carga inorgánica aislante y esférica está preferentemente presente en la composición (A) en una proporción de 30% en peso a 70, más preferentemente 40 a 60% en peso. Si la proporción es menor que 30% en peso, la permeabilidad a la humedad del material de sellado no queda suficientemente reducida. Si la

proporción es mayor que 70% en peso, la viscosidad del material de sellado líquido no curado es extremadamente alta, lo que provoca un problema en el proceso de recubrimiento.

[0062] Si se requiere, la composición fotopolimerizable (A) contiene un compuesto poli(met)acrilato (Componente b) y un iniciador de fotopolimerización (Componente c) como componentes adicionales.

[0063] El compuesto poli(met)acrilato (Componente b) sirve como diluyente cuando el derivado de elastómero hidrogenado se mezcla en la composición fotopolimerizable (A), y sirve como un agente de reticulación cuando se cura la composición fotopolimerizable (A). Ejemplos del compuesto poli(met)acrilato incluyen (met) acrilatos multifuncionales.

[0064] Los ejemplos de (met) acrilatos multifuncionales incluyen (met) acrilatos difuncionales tales como 1,4-butanodiol di (met) acrilato, 1,6-hexanodiol di (met) acrilato, 1,9-nonano di (met) acrilato, 1,10-decanodiol di (met) acrilato, 1,12-dodecanodiol di (met) acrilato, 1,12-octadecanodiol di (met) acrilato, 2-n-butil-2-etil-1,3-propanodiol di (met) acrilato, tripropilenglicol di (met) acrilato, norborneno di (met) acrilato y dimetiloldiciclopentano di (met) acrilato, trifuncional (met) acrilatos tales como tri (met) acrilato de pentaeritritol y tri (met) acrilato, y otros compuestos poli (met) acrilato, que pueden ser usados ya sea solos o en combinación.

Para compatibilidad con el derivado de elastómero hidrogenado, se utiliza preferentemente dimetiloldiciclopentano di (met) acrilato.

[0065] En la presente invención, se puede usar un (met) acrilato monofuncional en combinación con cualquiera de los anteriores (met) acrilatos multifuncionales como el compuesto de poli (met) acrilato (componente b), siempre que la adherencia del elemento de sellado de la célula solar con pigmentos fotosensibles no se vea afectada.

[0066] Ejemplos de (met) acrilato monofuncional incluyen isobutilo (met) acrilato, t-butilo (met) acrilato, isooctilo (met) acrilato, laurilo (met) acrilato, estirilo (met) acrilato, isobonil (met) acrilato y ciclohexil (met) acrilato, que pueden ser utilizados solos o en combinación.

[0067] La proporción del compuesto de poli(met)acrilato (Componente b) es preferentemente de 1 a 99% en peso, más preferentemente 10 a 90% en peso, basado en la cantidad total de la composición fotopolimerizable (A) en la presente invención.

[0068] Se puede utilizar como iniciador de fotopolimerización (componente c) un conocido generador foto-radical. Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, fenil cetona 1-hidroxiciclohexilo, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona, bis (2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina, que pueden ser utilizados solos o en combinación.

[0069] La proporción del iniciador de fotopolimerización (componente c) es preferentemente de 0,1 a 30% en peso, más preferentemente de 0,5 a 20% en peso, basado en la cantidad total de la composición fotopolimerizable (A) en la presente invención. Si la proporción es menor que 0,1% en peso, el grado de polimerización tiende a ser insuficiente. Si la proporción es mayor que 30% en peso, la cantidad de residuo de descomposición se incrementa, y la durabilidad del elemento de sellado tiende a verse afectada.

[0070] Además de los componentes mencionados anteriormente, otros aditivos tales como un antioxidante, un agente desespumante, un agente tensoactivo, un colorante, una carga inorgánica, una carga orgánica, distanciadores y un disolvente puede ser mezclado en la composición fotopolimerizable (A) para utilizarse como elemento de sellado 7 de acuerdo a la finalidad de uso en la presente invención.

[0071] La composición fotopolimerizable (A) así preparada se irradia con radiación ultravioleta por medio de una lámpara UV o similar y, si se requiere, se realiza post-curado a una temperatura predeterminada.

[0072] En la presente invención, puede emplearse la misma composición fotopolimerizable y el mismo procedimiento de curado que para los otros elementos de sellado 8.

[0073] Los materiales conocidos convencionalmente se utilizan las películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras 2, 2', la película de óxido de titanio 3, el colorante sensibilizador 4, la solución de electrolito 5, la película de platino de deposición de vapor 6 y las piezas de vidrio finas 9 de la figura 1.

[0074] A continuación, se describirá un procedimiento de producción de la célula solar con pigmentos fotosensibles. La célula solar con pigmentos fotosensibles que se muestra en la figura 1 se produce, por ejemplo, de la siguiente manera. En primer lugar, se prepara un sustrato de vidrio 1 que incluye una película de electrodo transparente eléctricamente conductora 2 formada sobre el mismo y una película de óxido de titanio 3 formada sobre una superficie superior de la película de electrodo transparente eléctricamente conductora 2 y que lleva un colorante sensibilizador 4 adsorbido sobre la película de óxido de titanio 3, y una parte del sustrato de vidrio 1 destinado a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado 7 se recubre con el agente adhesivo con silano del (met) acriloxialquilsilano. Por otro lado, se prepara otro sustrato de vidrio 1' que incluye una película de electrodo transparente eléctricamente conductora 2' destinado a quedar dispuesto opuesto al sustrato de vidrio 1, y una película de platino de deposición de vapor 6 se forma sobre una superficie superior de la película de electrodo transparente eléctricamente conductora 2' sobre el sustrato 1' por deposición de vapor. Una parte del sustrato de vidrio 1' destinada a ser llevada en contacto con el elemento de sellado 7 también se recubre con el agente adhesivo con silano del (met) acriloxialquilsilano. Entonces, la composición fotopolimerizable (A) previamente preparada se aplica sobre la parte predeterminada de al menos uno de los sustratos de vidrio 1, 1', de modo que se forma un elemento de sellado no curado 7. Entonces, los sustratos de vidrio 1, 1' se unen entre sí con el elemento de sellado 7 con las películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras 2, 2' orientadas hacia dentro, y el elemento de sellado 7 se irradia con radiación ultravioleta, con lo que se forma un elemento de sellado principal 7. A su vez, se inyecta una solución de electrolito 5 en un espacio definido entre los sustratos de vidrio 1, 1' unidos a través de una abertura formada en el sustrato de vidrio 1', y luego se ponen unas piezas de vidrio delgadas 9 sobre las que se aplica la misma composición que para el elemento de sellado

7 sobre las aberturas respectivamente. La composición se cura por irradiación con radiación ultravioleta para sellar las aberturas (para formar los sellados de extremo 8). Entonces, se obtiene la célula solar con pigmentos fotosensibles mostrada en la figura 1.

[0075] En la célula solar con pigmentos fotosensibles mostrada en la figura 1, la capa de solución de electrolito y los elementos de sellado pueden tener cada uno un espesor adecuado (una distancia entre los sustratos) y una anchura adecuada de acuerdo con la finalidad de uso y aplicación. Típicamente, los elementos de sellado tienen una anchura de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 mm y un espesor de 50 a 500 μm .

[0076] A continuación, se describirán ejemplos de la invención en conjunción con ejemplos comparativos. Sin embargo, se debe entender que la invención no se limita a estos ejemplos de la invención.

EJEMPLOS

[0077] Antes de la aplicación de los ejemplos, se prepararon o sintetizaron los ingredientes para los siguientes componentes.

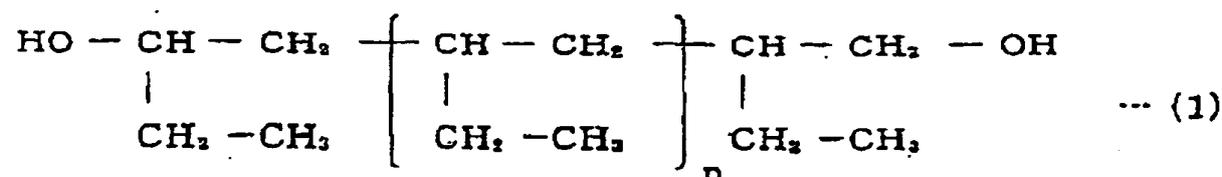
Agente adhesivo con silano (met) acriloxialquilsilano

[0078] Como agente adhesivo con silano (met) acriloxialquilsilano, se prepararon 3-acriloxipropiltrimetoxisilano y 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano.

Síntesis de derivados de elastómeros

(1) Síntesis de derivado de elastómero hidrogenado (a)

[0079] Primero, 15 g (0.01 mol) de un polibutadieno hidrogenado que tiene grupos hidroxilo en sus extremos moleculares opuestos tal como se representa por la siguiente fórmula general (1) (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500, un valor de hidroxilo de 750 KOH mg/g, un valor de yodo de 10 I₂ mg/100g y una viscosidad de 30 Pa·s/25°C), 10,2 g (0,05 mol) de norborneno diisocianato y 20 g de tolueno se introdujeron en un reactor de vidrio, y se calentó a 50 °C en la corriente de gas nitrógeno. A continuación, 0,4 g de una solución de acetato de etilo de 5% en peso de laurato de dibutilestano se añadió a la mezcla resultante, y se dejó transcurrir una reacción a 50 °C durante 6 horas. A partir de entonces, 0,001 g de hidroquinona y 20,7 g (0,09 mol) de 2-hidroxi-1,3-dimetacriloxipropano (dimetacrilato de glicerina) se añadieron a la mezcla resultante, y se dejó transcurrir una reacción a 60 °C durante 6 horas. A su vez, el producto de reacción se vertió en una cantidad en exceso de acetonitrilo y se agitó para ser lavado, y luego se separó un componente sólido de un componente líquido y se secó a una presión reducida. De este modo se obtuvo el derivado de elastómero hidrogenado (a) buscado. La absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo del producto de reacción (medido por un analizador de FT-IR disponible bajo NICOLET IR200 de Thermo Electron KK) fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación de gel (GPC disponible en HLC-8120 de Tosoh Co., Ltd.) era de 6150.



En la que n es un entero positivo.

(2) Síntesis de derivado de elastómero hidrogenado (b)

[0080] Se sintetizó un derivado de elastómero hidrogenado (b) de sustancialmente la misma manera que el derivado de elastómero hidrogenado (a), con la excepción de que 15 g (0.005 mol) de un polibutadieno hidrogenado que tiene grupos hidroxilo en sus extremos moleculares opuestos tal como se representó mediante la anterior fórmula general (1) (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 3000, un valor hidroxilo de 30 KOH mg/g, un valor de yodo de 10 I₂ mg/100g y una viscosidad de 80 Pa·s/ 25°C) se utilizó en lugar del polibutadieno hidrogenado (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500) utilizado para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (a). La absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 7500.

(3) Síntesis de derivado de elastómero hidrogenado (c)

5 **[0081]** Se sintetizó un derivado de elastómero hidrogenado (c) de sustancialmente la misma manera que el derivado de elastómero hidrogenado (a), con la excepción de que 140 g (0.05 mol) de un poliisopreno hidrogenado que tiene grupos hidroxilo en sus extremos moleculares opuestos tal como se representa mediante la fórmula general siguiente (2) (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 2800, un valor hidroxilo de 4 KOH mg/g, un valor de iodo de 40 I₂ mg/100g y una viscosidad de 1500 Pa·s/ 25°C) se utilizó en lugar del polibutadieno hidrogenado utilizado para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (a). La absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 28800. en la que n es un entero positivo.

(4) Síntesis de derivado de elastómero hidrogenado (d)

15 **[0082]** Primero, se añadieron 15 g (0.01 mol) de polibutadieno hidrogenado que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500 para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (a), 7 g (0.03 mol) de 1,1-bis(acriloiloximetil) de isocianato de etilo y 0,3 g de una solución de acetato de etilo de 5% en peso de laurato de dibutilestaño, y se permitió una reacción a 50°C durante 6 horas en la corriente de gas nitrógeno. A su vez, se vertió el producto de reacción en una cantidad en exceso de acetonitrilo y se agitó para lavado, y luego se separó un componente sólido de un componente líquido y se secó a una presión reducida. De este modo, se obtuvo un derivado de elastómero hidrogenado (d) buscado. La absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 5020.

(5) Síntesis de derivado de elastómero hidrogenado (e)

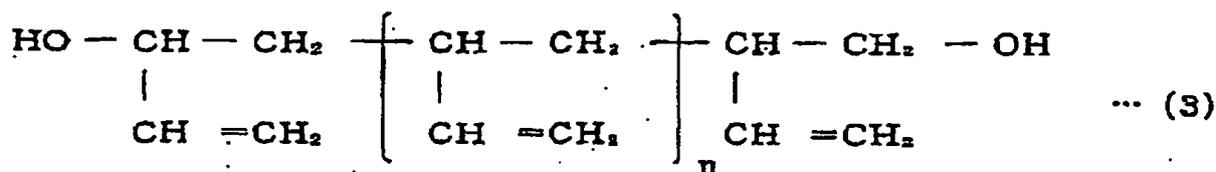
30 **[0083]** Se sintetizó un derivado de elastómero hidrogenado (e) de sustancialmente de la misma manera que el derivado de elastómero hidrogenado (d), con la excepción de que 30 g (0.01 mol) del polibutadieno hidrogenado que tiene un peso molecular medio numérico de 3000 para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (b) se utilizó en lugar del polibutadieno hidrogenado (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500) utilizado para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (d). Una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 7290.

(6) Síntesis de derivado de elastómero hidrogenado (f)

40 **[0084]** Se sintetizó un derivado de elastómero hidrogenado (f) de sustancialmente de la misma manera que el derivado de elastómero hidrogenado (d), con la excepción de que se utilizaron 30 g (0.012 mol) de un poliisopreno hidrogenado que tiene grupos hidroxilo en sus extremos moleculares opuestos tal como se representa mediante la fórmula general anterior (2) (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 2500, un valor hidroxilo de 50 KOH mg/g, un valor de iodo de 5 g/100g y una viscosidad de 75 Pa·s/30°C) en lugar del polibutadieno hidrogenado (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500) utilizado para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (d) y 15 g de tolueno. La absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 9790.

(7) Síntesis de derivado de elastómero insaturado (g)

55 **[0085]** Se sintetizó un derivado de elastómero insaturado (g) de sustancialmente la misma manera que el derivado de elastómero hidrogenado (a), con la excepción de que 30 g (0.02 mol) de un polibutadieno insaturado que tiene grupos hidroxilo en sus extremos moleculares opuestos tal como se representa mediante la fórmula general siguiente (3) (que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500, un valor hidroxilo de 70 KOH mg/g y una viscosidad de 90 Pa·s/25°C) se utilizó en lugar del polibutadieno hidrogenado utilizado para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (a). La absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 5900.



en la que n es un entero positivo.

5 (8) Síntesis de derivado de elastómero insaturado (h)

[0086] Se sintetizó un derivado de elastómero insaturado (h) de sustancialmente la misma manera que el derivado de elastómero hidrogenado (d), con la excepción de que 15 g (0.01 mol) de the polibutadieno insaturado que tiene un peso molecular medio numérico de aproximadamente 1500 para la síntesis del derivado de elastómero insaturado (g) se utilizó en lugar del polibutadieno hidrogenado utilizado para la síntesis del derivado de elastómero hidrogenado (d). Una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato en un espectro de absorción infrarrojo (FT-IR) del producto de reacción fue nulo. Además, el peso molecular medio del producto de reacción medido a partir de una norma de calibración de polistireno mediante un cromatógrafo de permeación al gel (GPC) fue de 4900.

15

Compuesto por poli(met)acrilato

[0087] Se preparó el compuesto de poli(met)acrilato, dimetiloldiciclopentano dimetacrilato y 1,6-hexanodiol diacrilato.

20

Fotoiniciador de polimerización

[0088] Como iniciador de fotopolimerización, se preparó un iniciador foto-radical de polimerización IRGACURE 651 disponible de Chiba Specialty Chemicals Co., Ltd..

25

Filosilicato tratado orgánicamente

(1) Mica hinchable tratada orgánicamente

[0089] Unos iones de Na interlaminares de una mica fueron reemplazados con un compuesto por tetraalquilamonio. Por lo tanto, se preparó una mica tratada orgánicamente hinchable que tiene una longitud media de 5 μm, un espesor de 0,1 a 0,5 μm, una relación de aspecto de 20 a 30 y una gravedad específica de 2.5.

30

(2) Esmectita sintética tratada orgánicamente

35

[0090] Unos cationes intercambiables interlaminares (Na⁺, Mg²⁺, Li⁺ y similares) de una esmectita se sustituyeron con un compuesto por tetraalquilamonio. Por lo tanto, se preparó una esmectita sintética tratada orgánicamente que tiene una longitud de 0.1 a 2 μm, un espesor de 0.001 a 0.025 μm, una relación de aspecto de 80 a 1000 y una gravedad específica de 2.7.

40

Carga inorgánica esférica aislante tratada orgánicamente

(1) Sílice esférica tratada orgánicamente [alfa]

[0091] En primer lugar, 20 g de una sílice esférica sintética que tiene una concentración de grupos hidroxilo superficiales de 0.002 mmol/g, un área superficial específica de 28.6 m²/g, un diámetro medio de partícula de 0.1 μm y un máximo diámetro de partícula de 2 μm, 12,91 g de hexametileno disilazano y 100 g de hexano se pusieron en un matraz de cristal provisto de un tubo de agua de refrigeración, y la mezcla resultante se calentó a reflujo a aproximadamente al punto de ebullición del hexano (65 a 69°C) durante dos horas. Después, la sílice sintética esférica resultante se filtró con un filtro de papel, y se secó a una presión reducida a 40°C durante 6 horas. Por lo tanto, se obtuvo una sílice esférica [alfa] tratada orgánicamente. En el espectro de absorción de infrarrojos (FT-IR) de la sílice esférica [alfa] tratada orgánicamente, la absorción se observó a una banda de absorción característica (alrededor de 2960 cm⁻¹) atribuible al grupo metilo.

45

50 (2) Sílice esférica tratada orgánicamente ®

[

[0092] En primer lugar, 20 g de una sílice esférica sintética con una concentración de grupos hidroxilo superficiales de 0.002 mmol/g, un área superficial específica de 28.6 m²/g, un diámetro medio de partícula de 0.1 μm y un máximo diámetro de partícula de 2 μm, 2.7 g de 3-acriloxipropiltrimetoxisilano, 100 g de metanol y 0.054 g de ácido acético se introdujeron en un matraz de cristal provisto con un tubo de agua de refrigeración, y la

60

mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente (22 a 26°C) durante 12 horas. Después, la sílice sintética esférica resultante se filtró con un filtro de papel, y se secó a presión reducida a 60°C for 12 durante 12 horas en una sombra. Por lo tanto, se obtuvo una sílice esférica tratada orgánicamente ®. En el espectro de absorción de infrarrojos (FT-IR) de la sílice esférica tratada orgánicamente ®, la absorción se observó en las bandas de absorción características (sobre los 1620 cm⁻¹ y sobre los 1720 cm⁻¹) atribuibles al grupo acrililoilo.

(3) Sílice esférica tratada orgánicamente ©

[0093] En primer lugar, 20 g de una sílice esférica sintética con una concentración de grupos hidroxilo superficiales de 0.002 mmol/g, un área superficial específica de 28.6 m²/g, un diámetro medio de partícula de 0.1 µm y un máximo diámetro de partícula de 2 µm, 22.34 g de metacrilato de 2-isocianatoetilo, 100 g de tolueno y 2.3 g de una solución de acetato de etilo de 5 % en peso de laurato de dibutilestaño se pusieron en un matraz de cristal provisto con un tubo de agua de refrigeración, y se provocó una reacción a 50°C durante 6 horas en una sombra. Después, la sílice sintética esférica resultante se filtró con un filtro de papel, y se secó a presión reducida a 60°C durante 12 horas en una sombra. Por lo tanto, se obtuvo una sílice esférica tratada orgánicamente ©. En el espectro de absorción de infrarrojos (FT-IR) de la sílice esférica tratada orgánicamente ©, la absorbancia en una banda característica de absorción (sobre los 2260 cm⁻¹) atribuible al grupo isocianato fue nulo, y la absorción se observó en las bandas de absorción características (sobre los 1620 cm⁻¹ y sobre los 1720 cm⁻¹) atribuibles al grupo acrililoilo.

Ejemplo 1

[0094] Los siguientes materiales (I) y (II) se prepararon, y ensamblaron de la manera siguiente (III).

(I) Preparación de sustratos de vidrio cada uno formado con película de electrodo transparente eléctricamente conductora y que tiene cada uno una parte recubierta de agente adhesivo con silano (met) acriloxialquilsilano destinadas a ser llevadas en contacto con el elemento de sellado

[0095] Se preparó un sustrato de vidrio que tiene una película de electrodo transparente eléctricamente conductora de ITO y una película semiconductor de óxido de titanio formada en una superficie superior del electrodo transparente eléctricamente conductora de ITO y que lleva L-4, 4'-dicarboxi-2, 2'-bipiridilo (colorante N3) adsorbido en la película semiconductor de óxido de titanio, y se aplicó una solución de metanol de 1 % en peso de 3-acriloxipropiltrimetoxisilano sobre una parte del sustrato de vidrio destinado a ser llevado en contacto con un elemento de sellado y se secó a 100°C durante 10 minutos. De este modo, se obtuvo el sustrato de vidrio recubierto con el agente adhesivo con silano.

[0096] Además, se preparó un sustrato de vidrio que tiene una película de electrodo transparente eléctricamente conductora opuesta al sustrato de vidrio mencionado, y se depositó platino por vapor sobre una superficie superior de la película de electrodo transparente eléctricamente conductora de este sustrato. Entonces, se aplicó solución de metanol de 1 % en peso de 3-acriloxipropiltrimetoxisilano sobre una parte del sustrato de vidrio destinada a ser llevada en contacto con el elemento de sellado de sustancialmente la misma manera antes descrita, y se secó a 100°C durante 10 minutos. De este modo, se obtuvo el sustrato de vidrio con recubrimiento de superficie con el agente adhesivo con silano.

[0097] Además, se aplicó una solución de metanol de 1% en peso de 3-acriloxipropiltrimetoxisilano sobre las piezas de vidrio delgadas para ser dispuestas en los elementos de sellado, y se secó a 150°C durante 10 minutos. De este modo, se obtuvieron las piezas de vidrio delgadas recubiertas en la superficie con silano.

(II) Preparación de composición fotopolimerizable que contiene esencialmente derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililoilo en al menos uno de los extremos moleculares opuestos

[0098] Se preparó una composición fotopolimerizable (A) mezclando 3g del derivado de elastómero hidrogenado (a), 7g de dimetiloldiclopentano dimetacrilato y 0.5 g del iniciador foto-radical de polimerización.

(III) Ensamblado de la célula solar con pigmentos fotosensibles

[0099] Se llevó a cabo una operación de sellado principal mediante la aplicación de la composición fotopolimerizable (A) en la porción de uno de los sustratos de vidrio destinados a ser llevados en contacto con el elemento de sellado mediante un dispensador, la unión de los sustratos de vidrio entre sí con sus películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras orientadas hacia dentro, e irradiación de la composición fotopolimerizable (A) con radiación ultravioleta (3J/cm²) en la corriente de nitrógeno. Luego, se inyectó una solución en acetónitrilo de 0,05% en moles de yodo como solución electrolítica en un espacio definido entre los sustratos de vidrio unidos a través de una abertura del sustrato de vidrio. Entonces, se realizó una operación de sellado final sustancialmente de la misma manera que se ha descrito anteriormente mediante la aplicación del material de sellado sobre las piezas de vidrio delgado, colocando las piezas de vidrio delgado sobre las aberturas, y la irradiación del material de sellado con radiación ultravioleta (3J/cm²) en la corriente de nitrógeno. De este modo, se ensambló la célula solar con pigmentos fotosensibles buscada. La célula se sometió a una

prueba de resistencia que se describirá más adelante. En los siguientes ejemplos de la invención y ejemplos comparativos, se produjeron células solares con pigmentos fotosensibles sustancialmente de la misma manera, y se sometieron a la prueba de resistencia.

5 Ejemplo 2

10 **[0100]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se aplicó una solución de metanol de 1 % en peso de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como agente adhesivo con silano sobre partes de sustratos de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado.

Ejemplo 3

15 **[0101]** Se preparó se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que la composición fotopolimerizable (A) mezclando 7 g del derivado de elastómero hidrogenado (a), 3 g de dimetiloldiciclopentano dimetacrilato y 0.5 g del iniciador foto-radical de polimerización.

20 Ejemplo 4

[0102] Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero hidrogenado (b) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (a).

25 Ejemplo 5

30 **[0103]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que la composición fotopolimerizable (A) se preparó mezclando 5 g del derivado de elastómero hidrogenado (a), 5 g de 1,6-hexanodiol diacrilato y 0.5 g del iniciador foto-radical de polimerización.

Ejemplo 6

35 **[0104]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero hidrogenado (c) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (a).

Ejemplo 7

40 **[0105]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero hidrogenado (d) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (a).

45 Ejemplo 8

[0106] Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que se aplicó una solución de metanol de 1 % en peso 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano como agente adhesivo con silano sobre partes de sustratos de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado.

50

Ejemplo 9

55 **[0107]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que la composición fotopolimerizable (A) se preparó mezclando 7 g del derivado de elastómero hidrogenado (d), 3 g de dimetiloldiciclopentano dimetacrilato y 0.5 g del iniciador foto-radical de polimerización.

Ejemplo 10

60 **[0108]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero hidrogenado (e) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (d).

Ejemplo 11

5 **[0109]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que la composición fotopolimerizable (A) se preparó mezclando 5 g del derivado de elastómero hidrogenado (d), 3 g de 1,6-hexanodiol diacrilato y 0.5 g del iniciador foto-radical de polimerización.

Ejemplo 12

10 **[0110]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero hidrogenado (f) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (d).

Ejemplo 13

15 **[0111]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadió 1 g de la mica tratada orgánicamente hinchable a la composición fotopolimerizable (A) del ejemplo 1 y la mezcla resultante se trituró con un molino de tres rodillos (que tiene a espacio de rodillo de 0.1 μm) diez veces.

Ejemplo 14

20 **[0112]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 15 g de la esmectita tratada orgánicamente a la composición fotopolimerizable (A) del ejemplo 1 y la mezcla resultante se trituró con un molino de tres rodillos (que tiene a espacio de rodillo de 0.1 μm) diez veces.

Ejemplo 15

30 **[0113]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 10 g de la sílice esférica tratada orgánicamente a la composición fotopolimerizable (A) del ejemplo 1 y la mezcla resultante se trituró con un molino de tres rodillos (que tiene a espacio de rodillo de 0.1 μm) diez veces.

Ejemplo 16

35 **[0114]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 10 g de la sílice esférica tratada orgánicamente © a la composición fotopolimerizable (A) del ejemplo 1 y la mezcla resultante se trituró con un molino de tres rodillos (que tiene a espacio de rodillo de 0.1 μm) diez veces.

Ejemplo 17

40 **[0115]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se añadieron 10 g de la sílice esférica tratada orgánicamente © a la composición fotopolimerizable (A) del ejemplo 1 y la mezcla resultante se trituró con un molino de tres rodillos (que tiene a espacio de rodillo de 0.1 μm) diez veces.

Ejemplo comparativo 1

50 **[0116]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que partes de sustratos de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado no se sometieron a ningún tratamiento de revestimiento de superficie.

Ejemplo comparativo 2

55 **[0117]** Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que a solución de metanol de 1 % en peso 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano se aplicó como el agente adhesivo con silano sobre partes de sustratos de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado.

Ejemplo comparativo 3

5 [0118] Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 1, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero insaturado (g) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (a).

Ejemplo comparativo 4

10 [0119] Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que partes de sustratos de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado no se sometieron a ningún tratamiento de revestimiento de superficie.

Ejemplo comparativo 5

15 [0120] Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que se aplicó una solución de metanol de 1 % en peso 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano como el agente adhesivo con silano sobre partes de sustratos de vidrio destinadas a ser llevadas en contacto con un elemento de sellado.

20 Ejemplo comparativo 6

[0121] Se ensambló una célula solar con pigmentos fotosensibles de sustancialmente la misma manera que en el ejemplo 7, con la excepción de que se utilizó el derivado de elastómero insaturado (h) en lugar del derivado de elastómero hidrogenado (d).

25 [0122] Se dejaron las células solares con pigmentos fotosensibles obtenidas permanecer en una cámara termostática a 40°C a 90%RH (humedad relativa) durante 50 días para probarlas. A continuación, se llevó a cabo una prueba de resistencia mediante los siguientes métodos. Los resultados de la prueba se muestran a continuación en la Tabla 1.

30 Fuga de líquido

[0123] Una solución de electrolito de relleno del área tal como se ve desde un lado superior de la célula solar con pigmentos fotosensibles se midió inmediatamente después del montaje y después de la prueba. Se determinó un porcentaje de área de la zona de llenado medido después de la prueba con respecto a la zona de llenado medido inmediatamente después del montaje, que se definió como un índice de fuga de líquido. Sin la fuga de líquido, el porcentaje de área es 100%. El grado de fuga de líquido aumenta a medida que disminuye el porcentaje de área. Esta medida se basa en el hecho de que, si hay fugas de solución de electrolito, se crea un espacio correspondientemente, en la que la solución electrolítica no está presente, y la zona de llenado de la solución de electrolito después de la prueba es menor que antes de la prueba.

40 Hinchado

[0124] Si la solución de electrolito (que contiene yodo) penetra en el interior del elemento de sellado en la célula solar con pigmentos fotosensibles ensamblada, se da la coloración con yodo transversalmente al elemento de sellado (desde el interior hacia el exterior de forma paralela a los sustratos). Por lo tanto, se midió la anchura de la coloración con el yodo, que se definió como un índice de hinchazón del elemento de sellado con la solución de electrolito (basado en el hecho de que la hinchazón se produce como resultado de la penetración de la solución de electrolito). Es menos probable que se produzca la hinchazón cuando la anchura de la coloración es menor. Dado que la anchura del elemento de sellado es de 5 mm como máximo, la anchura de la coloración con el yodo también es 5 mm como máximo.

Tabla 1

	Fugas de líquido (zona: %)	Hinchazón (Ancho de coloración: mm)
Ejemplo 1	100	0.3
Ejemplo 2	100	0.3
Ejemplo 3	95	1.8
Ejemplo 4	95	0.5
Ejemplo 5	95	0.4
Ejemplo 6	100	0.3
Ejemplo 7	100	0.3
Ejemplo 8	100	0.3
Ejemplo 9	95	1.8
Ejemplo 10	95	0.5
Ejemplo 11	95	0.4
Ejemplo 12	100	0.3
Ejemplo 13	100	0.2
Ejemplo 14	100	0.2
Ejemplo 15	100	≤ 0.05
Ejemplo 16	100	≤ 0.05
Ejemplo 17	100	≤ 0.05
Ejemplo comparativo 1	0	5.0 (anchura total)
Ejemplo comparativo 2	10	5.0 (anchura total)
Ejemplo comparativo 3	70	5.0 (anchura total)
Ejemplo comparativo 4	0	5.0 (anchura total)
Ejemplo comparativo 5	10	5.0 (anchura total)
Ejemplo comparativo 6	70	5.0 (anchura total)

[0125] La tabla 1 muestra que los productos de los ejemplos de la invención estaban sustancialmente libres de fugas de solución electrolítica con un porcentaje de área de llenado de 95% o mayor como resultado de la medición de la fuga de líquido. Como resultado de la medición de la hinchazón, los productos de los ejemplos 3 y 9 tenían cada uno un ancho de coloración de 1,8 mm, pero los productos de otros ejemplos de la invención tenían poca hinchazón con un ancho de coloración de 0,5 mm o menos. Por lo tanto, las células solares con pigmentos fotosensibles de los ejemplos de la invención tenían excelentes propiedades de sellado.

[0126] Por otra parte, los productos de los ejemplos comparativos sufrían aparentemente de fugas de solución electrolítica con un porcentaje de zona de llenado de 0 a 70% como resultado de la medición de la fuga de líquido. Como resultado de la medición de hinchazón, los productos de los ejemplos comparativos sufrían desventajosamente de hinchazón significativa con un ancho de coloración de 5 mm, que era la máxima anchura de coloración.

[0127]] La fluidez y la precisión dimensional de la anchura del sellado de cada una de las composiciones no curadas fotopolimerizables (A) (correspondientes al componente (II) en el ejemplo 1) para los elementos de sellado de las células solares con pigmentos fotosensibles se midieron por los siguientes métodos. Los resultados se muestran a continuación en la tabla 2.

Fluidez

[0128] La viscosidad de cada una de las composiciones fotopolimerizables (A) (de los Ejemplos 1 y 15 a 17) se midió a 25°C a 5 rpm por medio de un viscosímetro de tipo rotativo EM-disponible de Tokyo Keiki, Inc. Además, se calculó el índice de tixotropía (viscosidad a 0,5 rpm / viscosidad a 5 rpm).

Precisión dimensional de ancho de sellado

[0129] Después de la operación de sellado principal mediante la aplicación de cada una de las composiciones fotopolimerizables (A) (de los Ejemplos 1 y 15 a 17) sobre la parte del sustrato de vidrio que se pone en contacto con el sellado de sellado por medio de un dispensador, de la unión de los sustratos de vidrio entre sí con sus películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras orientadas hacia dentro en relación de oposición, y la irradiación de la composición fotopolimerizable (A) con radiación ultravioleta (3J/cm²) en la corriente de nitrógeno, se midió la anchura del sellado del elemento de sellado.

Tabla 2

	Fluidez		Precisión dimensional de anchura de sellado
	Viscosidad dPa · s at 25°C at 5 rpm	Índice de tixotropía (viscosidad a 0.5 rpm / viscosidad a 5 rpm) a 25°C a 5 rpm	Anchura máxima - Anchura mínima (mm)
Ejemplo 1	100	1.0	3.5
Ejemplo 15	448	3.7	0.4
Ejemplo 16	660	4.9	0.3
Ejemplo 17	752	5.4	0.3

5 [0130] Los resultados mostrados en la tabla 2 indican que las composiciones fotopolimerizables de los Ejemplos 15 a 17 que contienen la aislante de relleno esférico inorgánico tienen cada una una tixotropía particularmente mayor, y se había mejorado en la precisión dimensional de la anchura de sellado. Particularmente, la composición fotopolimerizable del Ejemplo 15 que contiene la sílice esférica tratada orgánicamente < tenía la viscosidad más baja de entre las composiciones fotopolimerizables que contienen la carga inorgánica aislante y esféricas. Por lo tanto, la composición fotopolimerizable del ejemplo 15 fue más excelente en capacidad de revestimiento cuando se realiza una operación de recubrimiento con el uso de un dispensador, proporcionando de ese modo una célula solar con pigmentos fotosensibles que tiene propiedades de sellado excelentes.

10 [0131] Los resultados anteriores muestran que los productos de los ejemplos de la invención eran menos susceptibles a la pérdida de líquido y la hinchazón, y sus elementos de sellado eran excelentes en durabilidad, resistencia a la solución de electrolito y propiedades adhesivas. En particular, los productos de los Ejemplos 15 a 17 se han mejorado en la precisión dimensional de la anchura de sellado. Por lo tanto, las células solares con pigmentos fotosensibles que emplean estas composiciones fotopolimerizables fueron altamente durables durante el almacenamiento y uso prolongado.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

20 [0132] En la célula solar con pigmentos fotosensibles según la invención, el elemento de sellado está compuesto del material curado por fotopolimerización de la composición fotopolimerizable específica, obviando así la necesidad de curado térmico. En consecuencia, la célula solar con pigmentos fotosensibles está libre de separación del elemento de sellado que de lo contrario puede ocurrir debido a la evaporación de la solución de electrolito por calentamiento. Además, el elemento de sellado está libre de la hinchazón y la degradación con la solución de electrolito durante el uso prolongado de sellado. Además, el efecto sinérgico del mencionado agente adhesivo con silano específico en los sustratos de vidrio proporciona una mayor adherencia y una mayor durabilidad. Por lo tanto, la presente invención es ampliamente aplicable a células solares con pigmentos fotosensibles que en particular requieren una mayor durabilidad, y proporciona alta fiabilidad a la célula solar con pigmentos fotosensibles.

30

REIVINDICACIONES

1. Célula solar con pigmentos fotosensibles que comprende:

5 un par de sustratos de vidrio que tienen cada uno una película de electrodo transparente eléctricamente conductora y dispuestas enfrentadas y separadas de forma predeterminada con las películas de electrodo transparente eléctricamente conductoras de estas orientadas hacia dentro; un elemento de sellado dispuesto entre el par de sustratos de vidrio a lo largo de una periferia de región de formación de una película de electrodo transparente eléctricamente conductora para sellar un espacio definido entre el par de sustratos de vidrio; y una solución de electrolito rellena en el espacio sellado, en la que el elemento de sellado está compuesto por un material curado por fotopolimerización de la siguiente composición fotopolimerizable (A), teniendo cada par de sustratos de vidrio una parte revestida con un agente adhesivo con silano de un (met) acriloxialquilsilano en contacto con el elemento de sellado o en contacto con el elemento de sellado a través de una película diferente, el agente adhesivo con silano de un (met) acriloxialquilsilano está en contacto con el sustrato de vidrio o en contacto con el sustrato de vidrio a través de una capa diferente, y el elemento de sellado está en contacto adhesivo con la parte revestida empleando las propiedades adhesivas del elemento de sellado:

20 (A) una composición fotopolimerizable que comprende esencialmente un derivado de elastómero hidrogenado que tiene al menos un grupo (met)acrililo en al menos uno de sus extremos moleculares opuestos.

25 2. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según la reivindicación 1, en la que la composición fotopolimerizable (A) comprende un filosilicato tratado orgánicamente con cationes para el intercambio de iones Na intercalados entre capas.

3. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según la reivindicación 1 o la 2, en la que la composición fotopolimerizable (A) comprende una carga inorgánica aislante y esférica.

30 4. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente adhesivo con silano del (met) acriloxialquilsilano es 3-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano.

35 5. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición (A) comprende un polibutadieno hidrogenado en su cadena principal.

40 6. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición (A) comprende un poliisopreno hidrogenado en su cadena principal.

45 7. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición (A) es un derivado de polibutadieno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por hidroximetacrilato empleando un poliisocianato como grupo de enlace.

50 8. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición (A) es un derivado de poliisopreno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y un compuesto por hidroximetacrilato empleando un poliisocianato como grupo de enlace.

55 9. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición fotopolimerizable (A) es el siguiente componente (a1), y la composición fotopolimerizable (A) también comprende los componentes siguientes (b) y (c):

(a1) un derivado de polibutadieno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por hidroximetacrilato empleando un poliisocianato como grupo de enlace;
 (b) un compuesto poli(met)acrilato; y
 (c) un iniciador de fotopolimerización.

60 10. Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición fotopolimerizable (A) es el siguiente componente (a2), y la composición fotopolimerizable (A) también comprende los componentes siguientes (b) y (c):

(a2) un derivado de poliisopreno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y un compuesto por hidroximetacrilato empleando un poliisocianato como grupo de enlace;

- 5 (b) un compuesto poli(met)acrilato; y
(c) un iniciador de fotopolimerización.

10 **11.** Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición (A) es un derivado de polibutadieno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por isocianato que contiene (met)acrililo.

15 **12.** Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición (A) es un derivado de poliisopreno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y un compuesto por isocianato que contiene (met)acrililo.

20 **13.** Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición fotopolimerizable (A) es el siguiente componente (a3), y la composición fotopolimerizable (A) también comprende los componentes siguientes (b) y (c):

- (a3) un derivado de polibutadieno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de polibutadieno hidrogenado y un compuesto por isocianato que contiene (met)acrililo;
(b) un compuesto poli(met)acrilato; y
(c) un iniciador de fotopolimerización.

25 **14.** Una célula solar con pigmentos fotosensibles según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y 6, en la que el derivado de elastómero hidrogenado de la composición fotopolimerizable (A) es el siguiente componente (a4), y la composición fotopolimerizable (A) también comprende los componentes siguientes (b) y (c):

- 30 (a4) un derivado de poliisopreno hidrogenado obtenido mediante una reacción entre un poliol de poliisopreno hidrogenado y un compuesto por isocianato que contiene (met)acrililo;
(b) un compuesto poli(met)acrilato; y
(c) un iniciador de fotopolimerización.

Fig. 1

