

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 397 210**

51 Int. Cl.:

H01L 31/048 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C09C 1/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2009 E 09831907 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2012 EP 2357674**

54 Título: **Película de resina fluorada y uso de la misma**

30 Prioridad:

08.12.2008 JP 2008312736

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.03.2013

73 Titular/es:

**ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED (100.0%)
Shin-Marunouchi Building, 1-5-1 Marunouchi,
Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405 , JP**

72 Inventor/es:

ARUGA, HIROSHI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 397 210 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

Película de resina fluorada y uso de la misma.

La presente invención se refiere a una película de resina fluorada, a un método de uso de una película de resina fluorada, a una lámina posterior para un módulo de células solares, y a un módulo de células solares.

5 Una célula solar es una fuente de energía no contaminante y semipermanente que usa la luz solar, mientras que los combustibles fósiles aumentan el dióxido de carbono en el aire y deterioran mucho el entorno global. Por consiguiente, se intenta el mayor desarrollo de diferentes células solares como una fuente de energía importante. Una célula solar normalmente se usa como un módulo de células solares que tiene un elemento de célula solar sellado mediante EVA (copolímero de etileno/acetato de vinilo) y su superficie delantera y su superficie trasera están insertadas entre un sustrato de vidrio transparente y una lámina posterior (laminado del lado trasero).

10 Se proporciona una lámina posterior para proteger el EVA y el elemento de célula solar y es necesaria una película para usar como la capa más externa (una película para usar en un módulo de células solares en el lado en contacto con el aire, en lo sucesivo denominada en la presente memoria "la película más externa") para tener una propiedad de aislamiento eléctrico (resistividad volumétrica: al menos $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) y una propiedad de resistencia a la humedad (permeabilidad al vapor de agua a 40°C con una humedad relativa de 90% como máximo de $1 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ h}$) suficientes.

15 Además, puesto que un módulo de células solares está expuesto al exterior durante un periodo de tiempo largo, es necesario que la película más externa de la lámina posterior tenga una resistencia a la intemperie y resistencia al calor suficientes. Específicamente, puesto que la exposición a un dispositivo medidor climático de luz solar (SWM, por sus siglas en inglés *sunshine weather meter*) de lámpara de arco de carbono durante de 250 a 500 horas corresponde a la exposición al exterior durante un año, se requiere que la película tenga una propiedad tal que se suprima la disminución de la resistencia por la exposición al SWM durante 5.000 h (correspondiente a 10 a 20 años) para que sea como máximo la mitad de la resistencia inicial (resistencia a la intemperie). Además, puesto que la temperatura de una célula solar cuando se usa en la práctica está en un nivel como máximo de 90°C , es necesario que la película tenga una resistencia al calor tal que la disminución de la resistencia por el uso a 90°C durante 20 años se aceptable en la práctica.

20 Como película más externa que tiene dichas propiedades, se conoce una película de resina fluorada que usa una resina fluorada tal como ETFE (copolímero de etileno/tetrafluoroetileno), PVF (poli(fluoruro de vinilo)) o PVdf (poli(fluoruro de vinilideno)). Entre ellas, la película de ETFE y la película de PVdF no tienen ninguna disminución de la resistencia por hidrólisis, incluso en condiciones de 85°C en una humedad relativa de 85% durante 1.000 h. Además, una película de ETFE es excelente en cuanto a la resistencia a la resistencia a la humedad y la resistencia al calor, puesto que la temperatura a la que la elongación disminuye a la mitad por un ensayo de resistencia al calor durante 100.000 h (aproximadamente 10 años) es de aproximadamente 150 a aproximadamente 160°C .

25 Puesto que una película de ETFE es relativamente flexible, cuando se usa para la película más externa, se aplica a la superficie grabado en relieve de modo que se suprime el brillo de la superficie y las abrasiones no son apreciables.

30 En los últimos años, es menos común instalar el módulo de células solares en un sistema integrado en el tejado y se instala en particular con frecuencia inclinado un ángulo óptimo de modo que el sustrato de vidrio transparente está orientado al sol dependiendo de la latitud en el sitio de la instalación. En dicho método de instalación, una gran cantidad de luz reflejada de la luz solar es aplicada a la lámina posterior en el lado trasero del módulo de células solares, y por lo tanto, es necesario que la película más externa tenga una resistencia al calor y resistencia a la intemperie excelentes.

35 Además, para la lámina posterior, se usa un método de laminación de una película de resina fluorada y una lámina de aluminio o una lámina de plástico resistente a la humedad para prevenir que el vapor de agua entre en el módulo de células solares, ya que la permeabilidad al vapor de agua no se puede eliminar suficientemente solo con una película de resina fluorada (películas más externa). En dicho caso, con vistas a proteger la lámina de plástico y un adhesivo que se usa para la laminación, frente a la luz solar, es necesario que la película de resina fluorada tenga una transmitancia de rayos ultravioletas a una longitud de onda como máximo de 360 nm , inferior a 1%. Además, la reducción de la transmitancia de la luz ultravioleta a una longitud de onda como máximo de 360 nm se puede lograr dispersando un pigmento blanco tal como óxido de titanio en la película de resina fluorada.

40 Con respecto a la mejora en la resistencia a la intemperie de una película de ETFE que se va a usar en invernaderos agrícolas y estructuras de membrana, hay una técnica para mejorar la resistencia a la intemperie de la película, dispersando óxido de titanio en una resina de ETFE. Sin embargo, puesto que el óxido de titanio tiene fotoactividad, la resina fluorada se descompone por la fotoactividad cuando es irradiada con luz. Por consiguiente, se ha propuesto una película que tiene óxido de titanio recubierto con una gran cantidad de óxido de silicio u óxido de titanio recubierto con óxido de cerio para controlar la fotoactividad en una resina de ETFE (documento de patente 1).

45 El documento de patente 2 propone una reducción de la diferencia ($\Delta_{300-100}$) del contenido de agua de Karl Fischer

del óxido de titanio recubierto con óxido de silicio entre 300°C y 100°C, para reducir la cantidad de agua que forma burbujas, para así eliminar la formación de vetas de burbujas por el burbujeo de agua en el momento de la formación, en una composición de resina que tiene óxido de titanio incorporado.

5 Para la película más interna (una película en el lado en contacto con una carga tal como EVA) en la lámina posterior se prefiere usar una película que tenga una reflectancia solar alta con el fin de que la luz del sol que se filtra al lado de la lámina posterior por el elemento de la célula solar en la carga sea reflejada, y la luz reflejada sea devuelta al elemento de célula solar otra vez por el sustrato de vidrio transparente en la superficie. Por consiguiente, se ha propuesto incorporar un pigmento blanco tal como óxido de titanio en la película de resina fluorada más interna de la lámina posterior, con el fin de mejorar la reflectancia solar (por ejemplo, documentos de patente 3 y 4). Sin embargo, esta propuesta es para la película más interna de la lámina posterior, y por lo tanto, no es conocida la incorporación de óxido de titanio en la película más externa.

Documento de patente 1: JP-A-8-259731

Documento de patente 2: JP-A-2006-37090

Documento de patente 3: JP-A-2008-085293

15 Documento de patente 4: JP-A-2008-053510

El documento WO 2007/148754 A1 describe una lámina de sellado de la superficie posterior de una célula solar.

La película descrita en el documento de patente 1 para invernaderos agrícolas, estructuras de membrana, etc., es una película que tiene un espesor de 100 a 250 μm que es traslúcida o transparente, a través de la cual se transmiten al menos 40% de los rayos visibles, y la concentración de óxido de titanio contenido en la película es menor de 5% en masa. Por otra parte, es necesario que la película más externa de la lámina posterior sea como máximo de 50 μm de delgada con vistas a la eficacia económica. Además, es necesario que la película más externa de la lámina posterior tenga una resistencia a la intemperie igual o mayor que la de una película para invernaderos agrícolas, etc., y además es necesario que tenga propiedades de bloqueo y protección frente a la luz ultravioleta. Por consiguiente, en el caso de la película más externa de la lámina posterior, es necesario dispersar óxido de titanio en una cantidad mayor por unidad de volumen. Sin embargo, se ha encontrado que si el óxido de titanio necesario en una cantidad grande para la película más externa de la lámina posterior se cubre con óxido de silicio y está contenido en una gran cantidad en la película, es probable que se formen vetas de burbujas por el burbujeo del agua contenida en la capa de recubrimiento que comprende el óxido de silicio.

Por consiguiente, como se describe en el documento de patente 2, se ha estudiado dispersar el óxido de titanio recubierto con óxido de silicio, con una diferencia ($\Delta_{300-100}$) del contenido de agua de Karl Fischer entre 300°C y 100°C, en la película de resina fluorada como película más externa. Se ha encontrado que aunque se puede eliminar la formación de vetas de burbujas mediante dicho método, no se puede obtener una resistencia a la intemperie suficiente de la película de resina fluorada.

Por las razones anteriores, se ha encontrado que mediante técnicas convencionales es difícil lograr la ausencia de vetas de burbujas en la película, suprimir el deterioro de la resina fluorada que forma la película, e incorporar óxido de titanio en una cantidad suficiente, en la película más externa de la lámina posterior.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar una película de resina fluorada en la que no se formen vetas de burbujas incluso aunque se incorpore óxido de titanio en una cantidad suficiente, en la cual se suprima el deterioro de la resina fluorada, y que tenga una transmitancia baja de la luz ultravioleta a una longitud de onda como máximo de 360 nm y que tenga resistencia al calor y resistencia a la intemperie excelentes, como película para una lámina posterior de un módulo de células solares.

Además, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para usar una película de resina fluorada en la que no se formen vetas de burbujas incluso aunque contenga óxido de titanio en una cantidad suficiente, en la cual se suprima el deterioro de la resina fluorada, y que tenga una transmitancia baja de la luz ultravioleta a una longitud de onda como máximo de 360 nm y que tenga excelentes resistencia al calor y resistencia a la intemperie.

Además, la presente invención también proporciona una lámina posterior para un módulo de células solares que tiene excelentes resistencia al calor y resistencia a la intemperie y que puede proteger un módulo de células solares de forma estable a lo largo de un periodo de tiempo largo, y un módulo de células solares equipado con dicha lámina posterior.

50 La película de resina fluorada de la presente invención es una película de resina fluorada que contiene un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno como componente principal para la capa más externa de una lámina posterior de un módulo de células solares, que contiene las siguientes partículas compuestas de óxido de titanio y tiene una rugosidad media aritmética Ra como estipula la norma JIS B0601 de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire, como máximo de 3 μm :

partículas compuestas de óxido de titanio: partículas compuestas de óxido de titanio obtenidas sometiendo las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie, a tratamiento de hidrofobización mediante un agente hidrofobizante, que satisfacen los siguientes puntos (a) a (c):

5 (a) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la cantidad de la capa de recubrimiento de sílice, calculada como SiO_2 , es de 1,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio;

(b) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la diferencia ($\Delta_{300-100}$) del contenido de agua de Karl Fischer entre 300°C y 100°C es como máximo 5%; y

10 (c) en las partículas compuestas de óxido de titanio, la cantidad de agente hidrofobizante es de 0,5 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice.

Además, en la película de resina fluorada de la presente invención, el contenido de partículas compuestas de óxido de titanio es preferiblemente de 6 a 25% en masa.

15 Además, el tamaño medio de partículas de las partículas compuestas de óxido de titanio es preferiblemente de 0,1 a 0,4 μm .

Además, la solubilidad en ácido de las partículas compuestas de óxido de titanio es preferiblemente de 15 a 50%.

Además, el agente hidrofobizante preferiblemente es un agente de acoplamiento de tipo silano (S1) que tiene un grupo alquilo o un compuesto de silicona (S2).

Además, la película de resina fluorada de la presente invención preferiblemente tiene un espesor de 12 a 100 μm .

20 Además, la rugosidad media aritmética R_a anterior preferiblemente es de 0,5 a 2,5 μm .

Además, preferiblemente contiene un compuesto de cobre en una cantidad de 5 a 500 ppm.

La lámina posterior de un módulo de células solares de la presente invención es una lámina posterior que comprende un laminado que tiene la película de resina fluorada como se ha definido en uno cualquiera de los párrafos anteriores, como la capa más externa.

25 Además, el módulo de células solares de la presente invención comprende un sustrato transparente, una capa de carga que tiene un elemento de célula solar sellado en la misma y la lámina posterior anterior, en este orden.

Además, el método de uso de una película de resina fluorada de la presente invención, es un método que usa una película de resina fluorada que contiene un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno como el componente principal, que contiene las siguientes partículas compuestas de óxido de titanio y que tiene una rugosidad media aritmética R_a como es estipula en la norma JIS B0601 en al menos una superficie de la película, de como máximo 3 μm , como capa más externa de una lámina posterior de un módulo de células solares, de modo que la superficie de película anterior está en contacto con el aire:

35 partículas compuestas de óxido de titanio: partículas compuestas de óxido de titanio obtenidas sometiendo partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie, a tratamiento de hidrofobización mediante un agente hidrofobizante, que satisfacen los siguientes puntos (a) a (c):

(a) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la cantidad de la capa de recubrimiento de sílice, calculada como SiO_2 , es de 1,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio;

40 (b) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la diferencia ($\Delta_{300-100}$) del contenido de agua de Karl Fischer entre 300°C y 100°C es como máximo 5%; y

(c) en las partículas compuestas de óxido de titanio, la cantidad de agente hidrofobizante es de 0,5 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice.

45 La película de resina fluorada de la presente invención es una película para una lámina posterior de un módulo de células solares, que aunque contenga una cantidad suficiente óxido de titanio, no se formarán vetas de burbujas en la película, y se suprime el deterioro de la resina fluorada. Además, tiene una transmitancia de la luz ultravioleta baja a una longitud de onda como máximo de 360 nm, y tiene excelentes resistencia al calor y resistencia a la intemperie.

50 Además, de acuerdo con el método de uso de la presente invención, se usa una película de resina fluorada en la que no se formarán vetas de burbujas aunque contenga una cantidad suficiente óxido de titanio, de la que se suprime el deterioro de la resina fluorada, y la cual tiene una transmitancia de la luz ultravioleta baja a una longitud

de onda como máximo de 360 nm, y tiene excelentes resistencia al calor y resistencia a la intemperie, como lámina posterior para un módulo de células solares, de modo que el módulo de células solares se puede proteger de forma estable durante un periodo de tiempo largo.

5 Además, la lámina posterior para un módulo de células solares de la presente invención tiene excelentes resistencia al calor y resistencia a la intemperie, por el uso de la película de resina fluorada anterior. Por lo tanto, puede proteger un módulo de células solares de forma estable durante un periodo de tiempo largo.

Además, el módulo de células solares de la presente invención se puede usar de forma estable durante un periodo de tiempo largo.

10 La fig. 1 es una vista del corte transversal que ilustra una realización de la lámina posterior para un módulo de células solares de la presente invención.

La fig. 2 es una vista del corte transversal que ilustra otra realización de la lámina posterior para un módulo de células solares de la presente invención.

15 La fig. 3 es una gráfica que ilustra las retenciones de la resistencia a la rotura y del alargamiento de rotura de las películas de resina fluoradas de los ejemplos, después del ensayo de resistencia a la intemperie y el ensayo de resistencia al calor.

Película de resina fluorada

20 La película de resina fluorada de la presente invención es una película para usar para la capa más externa de una lámina posterior de un módulo de células solares. Además, la película de resina fluorada de la presente invención es una película que contiene un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno (ETFE) como componente principal, que contiene partículas compuestas de óxido de titanio obtenidas sometiendo partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie, a tratamiento de hidrofobización por un agente hidrofobizante. Además, la rugosidad media aritmética Ra como es estipula en la norma JIS B0601 de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire, es como máximo de 3 μm .

25 En la película de resina fluorada que contiene ETFE como componente principal, la relación en masa de ETFE por 100% de masa de la resina entera que constituye la película, preferiblemente es al menos 90% en masa, más preferiblemente al menos 98% en masa, en particular preferiblemente 100% en masa.

Copolímero de etileno/tetrafluoroetileno

30 El ETFE tiene unidades que se repiten basadas en tetrafluoroetileno (en lo sucesivo denominadas "TFE") y unidades que se repiten basadas en etileno. La relación molar de estas (TFE/etileno) preferiblemente es de 20/80 a 80/20, más preferiblemente de 30/70 a 70/30, además preferiblemente de 40/60 a 60/40.

El ETFE puede contener, además de las unidades que se repiten basadas en TFE y etileno, unidades que se repiten basadas en otro monómero.

35 Dicho otro monómero puede ser, por ejemplo, fluoroetileno (excluyendo el TFE) tal como $\text{CF}_2=\text{CFCl}$ o $\text{CF}_2=\text{CH}_2$; una perfluoroolefina C_{3-5} tal como hexafluoropropileno (HFP) u octafluorobuteno-1; un polifluoroalquiletileno representado por $\text{X}(\text{CF}_2)_n\text{CY}=\text{CH}_2$ (en el que cada X e Y es un átomo de hidrógeno o un átomo de flúor, y n es un número entero de 2 a 8); un éter perfluorovinílico representado por $\text{R}^f(\text{OCFXCF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ (en el que R^f es un grupo perfluoroalquilo C_{1-6} , X es un átomo de flúor o un grupo trifluorometilo, y m es un número entero de 0 a 5); un éter perfluorovinílico que tiene un grupo capaz de convertirse fácilmente en un grupo ácido carboxílico o un grupo ácido sulfónico, tal como $\text{CH}_3\text{OC}(=\text{O})\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$ o $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}=\text{CF}_2$; un éter perfluorovinílico que tiene un enlace insaturado tal como $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$ o $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_2\text{CF}=\text{CF}_2$; un monómero fluorado que tiene una estructura alicíclica tal como perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD), 2,2,4-trifluoro-5-trifluorometoxi-1,3-dioxol o perfluoro(2-metilen-4-metil-1,3-dioxolano); o una olefina (excluyendo etileno) tal como una olefina C3 (tal como propileno) o una olefina C4 (tal como butileno o isobutileno).

45 En el polifluoroalquiletileno representado por $\text{X}(\text{CF}_2)_n\text{CY}=\text{CH}_2$, n es preferiblemente de 2 a 6, más preferiblemente de 2 a 4. Sus ejemplos específicos incluyen $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$, $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$ y $\text{CF}_2\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$.

50 Los ejemplos específicos del éter perfluorovinílico tal como $\text{R}^f(\text{OCFXCF}_2)_n\text{OCF}=\text{CF}_2$ incluyen éter de metilo y vinilo perfluorado, éter de etilo y vinilo perfluorado (PEVE), éter de propilo y vinilo perfluorado (PPVE), $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_2(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$ y $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_3$.

Otro monómero en el ETFE preferiblemente es el polifluoroalquiletileno anterior, HFP o PPVE, más preferiblemente HFP, PPVE, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ o $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2=\text{CH}$.

Dichos otros monómeros se pueden usar solos o en combinaciones de dos o más.

La proporción de las unidades que se repiten basadas en dicho otro monómero, preferiblemente es como máximo 10% en moles, más preferiblemente como máximo 6% en moles, más preferiblemente como máximo 3% en moles basado en todas las unidades que se repiten (100% en moles) en el ETFE.

5 El peso molecular medio numérico del ETFE no está particularmente limitado, y preferiblemente es de 100.000 a 500.000, más preferiblemente de 200.000 a 400.000. Cuando el peso molecular medio numérico del ETFE es al menos 100.000, la resistencia casi no disminuirá en el ensayo de resistencia al calor. Además, cuando el peso molecular medio numérico del ETFE es como máximo 500.000, será fácil la formación de una película fina en un grado de 10 μm .

10 Un polímero que se puede añadir al ETFE puede ser, por ejemplo, un polímero de fluoruro de vinilo, un polímero de fluoruro de vinilideno, un copolímero de fluoruro de vinilideno/hexafluoropropileno, un copolímero de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno/fluoruro de vinilideno, un copolímero de tetrafluoroetileno/propileno, un copolímero de tetrafluoroetileno/fluoruro de vinilideno/propileno, un copolímero de hexafluoropropileno/tetrafluoroetileno, o un copolímero de éter de alquilo y vinilo perfluorado/tetrafluoroetileno.

15 Partículas compuestas de óxido de titanio

Las partículas compuestas de óxido de titanio son partículas obtenidas sometiendo además las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie, a tratamiento de hidrofobización por un agente hidrofobizante. El óxido de titanio tiene un índice de refracción alto de la luz visible, es mejor en cuanto a la resistencia química que un pigmento blanco tal como carbonato de calcio, óxido de cinc o sulfato de bario, es rápido y puede mejorar la resistencia a la intemperie de la película de resina fluorada.

20 La forma cristalina de las partículas de óxido de titanio preferiblemente es una forma de rutilo que se considera que tiene menor fotoactividad. Además, también se pueden usar partículas de óxido de titanio obtenidas por el método del sulfato de hidrólisis de una disolución de sulfato de titanio o por el método del cloruro sometiendo haluro de titanio a oxidación en fase gaseosa.

25 Aunque las partículas de óxido de titanio son rápidas, como se ha descrito antes, tienen fotoactividad, y por lo tanto descomponen la película de resina fluorada por irradiación con luz. Por consiguiente, las partículas de óxido de titanio se usan en un estado en el que se suprime su fotoactividad formando una capa de recubrimiento de sílice sobre la superficie de las partículas de óxido de titanio. La capa de recubrimiento de sílice preferiblemente comprende dióxido de silicio o su hidrato.

30 En las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la cantidad de la capa de recubrimiento de sílice, calculada como SiO_2 , es de 1,5 a 5 partes en masa, preferiblemente de 2 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de partículas de óxido de titanio. Cuando la relación en masa anterior de la capa de recubrimiento de sílice es al menos 1,5 partes en masa, se puede reducir suficientemente la fotoactividad de las partículas compuestas de óxido de titanio. Además, cuando la relación en masa anterior de la capa de recubrimiento de sílice es como máximo 5 partes en masa, se puede prevenir el burbujeo del agua contenida en la capa de recubrimiento de sílice en el momento de la formación de la película, que conduce a la formación de vetas de burbujas en la superficie de la película de resina fluorada que se puede obtener, conduciendo, por lo tanto, a un aspecto malo.

35 Puesto que la resina de ETFE tiene una temperatura de fusión alta de 300°C o mayor, es necesario el procesamiento a temperatura alta cuando se incorporan las partículas compuestas de óxido de titanio en la resina fluorada. Sin embargo, las partículas de óxido de titanio son muy hidrófilas y en la naturaleza tienen un alto poder absorbente de humedad, y por lo tanto, cuando son procesadas a alta temperatura, el contenido de agua absorbido en las mismas es vaporizado de las partículas de óxido de titanio y forma vetas de burbujas en el momento de la formación de la película, conducido, por lo tanto a un aspecto malo. Además, puesto que la capa de recubrimiento de sílice también tiene poder absorbente de humedad, si hay mucha agua contenida en la capa de recubrimiento de sílice, el agua burbujeará en el momento de formación de la película produciendo el mal aspecto exterior, del mismo modo que las partículas de óxido de titanio.

40 Por las razones anteriores, con respecto a las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice de la presente invención, la diferencia del contenido de agua de Karl Fischer ($\Delta_{300-100}$) entre 300°C y 100°C (en lo sucesivo denominado simplemente "diferencia en el contenido de agua ($\Delta_{300-100}$)") es como máximo 0,5%, preferiblemente como máximo 0,3%. Cuando la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) es como máximo 0,5% se puede prevenir el burbujeo de agua absorbida en la capa de recubrimiento de sílice en el momento de la formación, que conduce al fallo en el aspecto exterior de la película de resina fluorada. Además, cuando la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) es al menos 0,1%, mejorará la productividad de las partículas compuestas de óxido de titanio. En la presente invención, el contenido de agua de Karl Fischer es basa en el % en masa.

55 La capa de recubrimiento de sílice preferiblemente es una capa densa de modo que suprima la fotoactividad de las partículas de óxido de titanio, para así obtener una excelente resistencia a la intemperie de la película. La densidad

de la capa de recubrimiento de sílice se puede confirmar midiendo la siguiente solubilidad en ácido (unidad: %) para la neutralización de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice.

5 Se añaden 0,2 g de una muestra (partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice) en 10 ml de ácido sulfúrico al 98%, se aplica ultrasonidos a la misma durante un minuto para la dispersión, y la dispersión se calienta a 180°C durante 1 h. Después, la muestra se somete a separación de sólido-líquido del ácido sulfúrico mediante un separador centrífugo, se mide la cantidad de óxido de titanio (calculado como TiO_2) en ácido sulfúrico por colorimetría, y se calcula la solubilidad en ácido a partir del valor medido de acuerdo con la siguiente fórmula:

Solubilidad en ácido (%) = (cantidad (g) de óxido de titanio en ácido sulfúrico / 0,2 (g)) x 100

10 Cuanto menor es la solubilidad en ácido, más densa es la capa de recubrimiento de sílice y se obtiene una mejor resistencia a la intemperie, y preferiblemente es de 15 a 50%, más preferiblemente de 15 a 30%.

15 Con respecto a las partículas compuestas de óxido de titanio en la presente invención, las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice más preferiblemente se someten a tratamiento de hidrofobización mediante un agente hidrofobizante. Al someter las partículas a tratamiento de hidrofobización mediante un agente hidrofobizante, se mejora la dispersibilidad de las partículas en la resina fluorada. Como resultado se puede prevenir la aglomeración de partículas, que conduce a la decoloración de la resina fluorada o a la formación de un agujero en la película.

20 El agente hidrofobizante es preferiblemente un agente de acoplamiento de tipo silano (S1) que tiene un grupo alquilo o un compuesto de silicona (S2). Además, en el caso en el que se use el agente de acoplamiento de tipo silano (S1), es probable que avance el curado de la película de resina fluorada cuando se exponga al exterior durante un periodo de tiempo largo, comparado con el caso en el que no se use. Sin embargo, en el caso en el que se use el compuesto de silicona (S2), el curado de la película de resina fluorada casi no avanza incluso por la exposición al exterior durante un periodo de tiempo largo, y es probable que se mantenga la flexibilidad. El agente hidrofobizante es más preferiblemente el compuesto de silicona (S2) frente al agente de acoplamiento de tipo silano (S1). Aunque la razón no se entiende claramente, se cree que el compuesto de silicona tiene un efecto en la supresión de la cristalización de una resina fluorada.

25 El agente de acoplamiento de tipo silano (S1) puede ser, por ejemplo, un trialcoxisilano, tal como isobutiltrimetoxisilano, hexiltrimetoxisilano o (3,3,3-trifluoropropil)trimetoxisilano; un silazano tal como hexametildisilazano, o un clorosilano tal como dimetildiclorosilano. Entre ellos, se prefiere el isobutiltrimetoxisilano.

30 El compuesto de silicona (S2) es un organopolisiloxano que tiene un grupo orgánico. El grupo orgánico preferiblemente es un grupo alquilo que tiene como máximo 4 átomos de carbono o un grupo fenilo. Se puede usar uno de los que se llaman normalmente aceite de silicona.

El aceite de silicona puede ser, por ejemplo, un aceite de silicona lineal tal como aceite de dimetilsilicona o aceite de fenilmetilsilicona; un aceite de silicona modificado por alquilo, un aceite de silicona modificado por alquil-aralquilo o un aceite de silicona modificado por alquilo fluorado. Entre ellos se prefiere el aceite de dimetilsilicona en cuanto al coste, y se prefiere el aceite de fenilmetilsilicona en cuanto a la resistencia al calor.

35 Además, el peso molecular del aceite de silicona es preferiblemente como máximo 1.500 con el fin de que un grupo funcional oxígeno, p. ej., del óxido de silicio, en la capa de recubrimiento de sílice de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, y el aceite de silicona reaccionen con una eficacia alta para formar una película de recubrimiento tratada uniforme y densa, para lograr así una dispersibilidad más favorable en la resina fluorada.

40 Como compuesto de silicona (S2), se pueden usar productos disponibles en el comercio. Como aceite de dimetilsilicona se pueden mencionar por ejemplo SH200 (nombre comercial) fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd., KF96 (nombre comercial) fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., y TSF451 (nombre comercial) fabricado por Toshiba Silicones, que tienen diferentes pesos moleculares (viscosidades). Además como aceite de fenilmetilsilicona se pueden mencionar, por ejemplo, SH510 (nombre comercial), SH550 (nombre comercial) y SH710 (nombre comercial) fabricados por Dow Corning Toray Co., Ltd.

45 En las partículas compuestas de óxido de titanio, la cantidad tratada por el agente hidrofobizante es de 0,5 a 10 partes en masa, preferiblemente de 1 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de óxido de titanio recubierto de sílice. Cuando la cantidad anterior tratada por el agente hidrofobizante es al menos 0,5 partes en masa, se puede evitar la coloración de la resina fluorada. Además, cuando la cantidad anterior tratada por el agente hidrofobizante es como máximo 10 partes en masa, se puede prevenir la formación de las vetas de burbujas de la película de resina fluorada por influencia de la descomposición térmica del agente hidrofobizante, que conduce así al deterioro del aspecto exterior de la película.

50 El tamaño medio de partículas de las partículas compuestas de óxido de titanio preferiblemente es de 0,1 a 0,4 μm , más preferiblemente de 0,15 a 0,30 μm . El tamaño medio de partículas de las partículas compuestas de óxido de titanio en la presente invención es un valor obtenido por medición de los tamaños de las partículas de una pluralidad de partículas compuestas de óxido de titanio seleccionadas aleatoriamente por un microscopio electrónico y haciendo la media de los tamaños de partículas medidos. Si el tamaño medio de partículas de las partículas

compuestas de óxido de titanio es inferior a $0,1 \mu\text{m}$, puesto que la superficie específica de las partículas de óxido de titanio es grande, la cantidad necesaria de capa de recubrimiento de sílice para suprimir la fotoactividad es al menos 15% en masa, basado en todas las partículas compuestas de óxido de titanio, y por lo tanto es difícil preparar óxido de titanio recubierto de sílice que tenga un contenido bajo de agua. Además, si el tamaño medio de partículas de las partículas compuestas de óxido de titanio supera $0,4 \mu\text{m}$, cuando dichas partículas compuestas de óxido de titanio están contenidas en una concentración mayor de 6% en masa para formar una película de resina fluorada que tiene un espesor como máximo de $25 \mu\text{m}$, la película puede tener un agujero.

El contenido de partículas compuestas de óxido de titanio en la película de resina fluorada (100% en masa) es preferiblemente de 6 a 25%, más preferiblemente de 8 a 25% en masa. Cuando el contenido de partículas compuestas de óxido de titanio es al menos 6% en masa, la mayor parte de la luz ultravioleta es absorbida en las partículas compuestas de óxido de titanio en las proximidades de la capa superficial de la película de resina fluorada y es bloqueada, y por lo tanto casi no entra en el interior de la película, y por consiguiente es probable que prevenga que la luz ultravioleta llegue a toda la película para desarrollar el fenómeno inicial de la fotoactividad. El fenómeno inicial de la fotoactividad es un fenómeno de blanqueo de modo que la superficie se convierte en más blanca. Si se produce el fenómeno inicial de la fotoactividad, el poder de unión de la resina fluorada disminuirá y las partículas compuestas de óxido de titanio se moverán a la capa más externa, y por consiguiente se inducen una disminución de la transmitancia ultravioleta y un aumento de la reflectancia solar de la película de resina fluorada, sin una disminución de la resistencia mecánica. Para la lámina posterior de una célula solar, se prefieren una transmitancia ultravioleta baja y una reflectancia solar alta de la película de resina fluorada (película más externa). Además, en vista, por ejemplo, del buen aspecto, los valores de transmitancia ultravioleta y de reflectancia solar preferiblemente no cambian durante el uso. Además, cuando el contenido de partículas compuestas de óxido de titanio es como máximo 25% en masa, es probable que las partículas compuestas de óxido de titanio sean dispersadas en la película de resina fluorada.

La película de resina fluorada de la presente invención puede contener aditivos distintos de las partículas compuestas de óxido de titanio.

Dichos aditivos pueden ser un compuesto de cobre tal como óxido de cobre o yoduro de cobre. Al incorporar el compuesto de cobre mejorará la resistencia al calor de la película de resina fluorada que se puede obtener. El tamaño de partículas del compuesto de cobre es preferiblemente de 1 a $50 \mu\text{m}$.

El contenido del compuesto de cobre en la película de resina fluorada es preferiblemente de 1×10^{-4} a 5×10^{-2} partes en masa (de 1 a 500 ppm), más preferiblemente de 5×10^{-4} a 3×10^{-2} partes en masa (de 5 a 300 ppm), lo más preferiblemente de 1×10^{-3} a 2×10^{-2} partes en masa (de 10 a 200 ppm), por 100 partes en masa de ETFE. Cuando el contenido del compuesto de cobre es al menos 1 ppm, mejorará fácilmente la resistencia al calor de la película de resina fluorada. Además, cuando el contenido del compuesto de cobre es como máximo 500 ppm, es probable que se suprima la disminución de las propiedades eléctricas tales como la resistencia al aislamiento de la película de resina fluorada.

Con respecto a las partículas compuestas de óxido de titanio que va a contener la película de resina fluorada de la presente invención, como se ha descrito antes, se suprime la fotoactividad del óxido de titanio formando la capa de recubrimiento de sílice, y la formación de vetas de burbujas por el burbujeo de agua en el momento de la formación se puede suprimir haciendo que la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) de la capa de recubrimiento de sílice sea como máximo 0,5%.

De acuerdo con estudios de los autores de la presente invención, se ha encontrado que satisfaciendo solo estos dos requisitos no se puede mantener suficientemente el efecto de supresión de la fotoactividad del óxido de titanio y obtener una excelente resistencia a la intemperie. Como resultado de otros estudios, se encontró que la insuficiente resistencia a la intemperie se debe a las siguientes razones. Es decir, que a la película de la capa más externa de la lámina posterior se le aplica grabado en relieve con el fin de que las abrasiones en la superficie no se noten y que se suprima la reflexión normal de la luz solar en la superficie de la película. Sin embargo, si la superficie (la superficie que va a estar en contacto con el aire) de la película de resina fluorada que va a ser la película más externa es demasiado rugosa, se formarán grietas finas en la superficie de la película, y el agua afectará a las partículas compuestas de óxido de titanio expuestas a la parte de la grieta, de modo que la probabilidad de que el óxido de titanio desarrolle fotoactividad será alta. Por consiguiente, en la presente invención se ha examinado la relación entre la rugosidad de la superficie de la película y el efecto de mantener la reducción de la fotoactividad del óxido de titanio, y como resultado se ha encontrado que el efecto de supresión de la fotoactividad del óxido de titanio mediante la formación de la capa de recubrimiento de sílice, se puede mantener suficientemente cuando la rugosidad de la superficie de la película cumple condiciones específicas.

Con respecto a la película de resina fluorada de la presente invención, la rugosidad media aritmética R_a como estipula la norma JIS B0601 (en lo sucesivo denominada simplemente "rugosidad media aritmética R_a ") de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire, es como máximo $3 \mu\text{m}$, preferiblemente de $0,5$ a $3 \mu\text{m}$, más preferiblemente de $0,5$ a $2,5 \mu\text{m}$, lo más preferiblemente de $0,6$ a $1,2 \mu\text{m}$.

Mediante el grabado en relieve que se aplica a una película de resina fluorada de PVF (poli(fluoruro de vinilo)) o

5 PVdf (poli(fluoruro de vinilideno)) blanco que se ha usado para la película más externa de una lámina posterior, la rugosidad media aritmética Ra de la película más externa es de 0,1 a 0,4 μm . La razón de la Ra pequeña es que la propia resina fluorada de PVF y PVdf blanca tiene alargamiento pequeño y por lo tanto el grabado en relieve se aplica con dificultad a la misma, y que la propia resina fluorada es dura y las grietas apenas se notan, y se aplica una Ra correspondiente a dicho nivel.

10 Con respecto al ETFE, mediante la rugosidad media aritmética Ra de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire de 0,5 a 3 μm , se suprime la formación de grietas finas, y se previene el desarrollo de la fotoactividad del óxido de titanio por influencia del agua que se infiltra en las grietas. Además, cuando la rugosidad media aritmética Ra es como mínimo 0,5 μm , incluso aunque se formen grietas en la superficie de la película, las grietas apenas se notan. Además, cuando la rugosidad media aritmética Ra es como máximo 3,0 μm es probable que se suprima la formación de las grietas finas en la película.

La rugosidad media aritmética Ra se puede medir, por ejemplo, mediante un medidor de rugosidad de superficie de contacto (fabricado por Kosaka Laboratory Ltd., SURFCORDER SE-30H).

15 Con respecto a la película de resina fluorada de la presente invención, una superficie de la película (la superficie que va a estar en contacto con el aire) debe cumplir el requisito anterior de la rugosidad media aritmética Ra, y la rugosidad media aritmética Ra de ambas superficies de la película puede ser como máximo 3 μm .

20 Con respecto a la película de resina fluorada de la presente invención, el producto de la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) (%) de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice y el contenido (% en masa) de las partículas compuestas de óxido de titanio en la película de resina fluorada es preferiblemente como máximo 10. Por ejemplo, en el caso de una película de resina fluorada que contiene 25% en masa de partículas compuestas de óxido de titanio, cuando la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) es como máximo 0,4%, la cantidad de partículas compuestas de óxido de titanio se puede aumentar en un estado en el que el contenido total de agua generada a partir de las partículas compuestas de óxido de titanio en el momento de formación de la película de resina fluorada se hace que sea menor, y por consiguiente es probable que se cumpla tanto la excelente resistencia a la intemperie como el aspecto exterior de la película.

30 El espesor de la película de resina fluorada es preferiblemente de 12 a 100 μm , más preferiblemente de 20 a 50 μm . Cuando el espesor de la película de resina fluorada es como mínimo 12 μm , la película de resina fluorada apenas tiene agujeros incluso cuando contiene las partículas compuestas de óxido de titanio. Además, cuando el espesor de la película de resina fluorada es como máximo 100 μm , dicha película de resina fluorada se produce fácilmente a bajo coste.

35 En la película de resina fluorada de la presente invención, un contenido preferido de partículas compuestas de óxido de titanio es de 6 a 25 partes en masa por 100 partes en masa de la resina fluorada. Cuando el contenido de partículas compuestas de óxido de titanio es dicha cantidad, la transmitancia de la luz ultravioleta a una longitud de onda como máximo de 360 nm se controla fácilmente para que sea como máximo 0,1%. Para proteger una lámina de plástico adhesiva y resistente a la humedad de la lámina posterior, la transmitancia de la luz ultravioleta a una longitud de onda como máximo de 360 nm a través de la película más externa es preferiblemente inferior a 1%. De acuerdo con la película de resina fluorada de la presente invención, la lámina de plástico adhesiva y resistente a la humedad anterior se puede proteger suficientemente.

40 Con respecto a la propiedad de aislamiento eléctrico, no es necesario que la propia película de resina fluorada tenga una propiedad de aislamiento alto. Sin embargo, un cambio significativo de la resistividad volumétrica antes y después del ensayo de resistencia a la intemperie o el ensayo de resistencia al calor es desfavorable, y una película con un cambio en el valor de al menos 10 veces normalmente no se puede usar para una lámina posterior para una célula solar. La película de resina fluorada de la presente invención tiene una propiedad de aislamiento eléctrico suficiente de al menos $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, y el valor no cambia significativamente incluso después del ensayo de resistencia a la intemperie o el ensayo de resistencia al calor.

Procedimiento de producción

Ahora se describirá un ejemplo del procedimiento para producir la película de resina fluorada de la presente invención.

50 Como método para formar una capa de recubrimiento de sílice en la superficie de las partículas de óxido de titanio se puede usar un método descrito, p. ej., en los documentos JP-A-53-33228 o JP-A-2006-37090. Por ejemplo, se puede mencionar el siguiente método.

55 Primero, las partículas de óxido de titanio se dispersan en agua para obtener una suspensión acuosa. Para obtener la suspensión acuosa, se puede usar un pulverizador en húmedo tal como un molino de bolas. Además, se prefiere ajustar el pH de la suspensión acuosa para que sea al menos 9, para así dispersar las partículas de óxido de titanio establemente en agua. Para ajustar el pH, se puede usar un compuesto básico tal como un hidróxido, un carbonato o una sal de amonio de un metal alcalino o un metal alcalinotérreo. Entre estos, en la industria se prefiere el

hidróxido sódico. Además, para el propósito de mejorar la dispersibilidad de las partículas de óxido de titanio, se puede usar en combinación un agente dispersante tal como un compuesto de silicato tal como silicato sódico o silicato potásico.

5 La concentración del contenido de sólido de las partículas de óxido de titanio en la suspensión acuosa es preferiblemente de 50 a 300 g/l, más preferiblemente de 100 a 200 g/l. Cuando la concentración del contenido de sólido de las partículas de óxido de titanio es al menos 50 g/l, mejorarán más las propiedades industriales de operación. Además, cuando la concentración del contenido de sólido de partículas de óxido de titanio es como máximo 300 g/l, se suprimirá fácilmente el que la viscosidad de la suspensión acuosa sea demasiado alta, y se obtendrá fácilmente una capa de recubrimiento de sílice uniforme.

10 Después, en la suspensión acuosa preparada de partículas de óxido de titanio, el silicato se neutraliza mediante un compuesto ácido a lo largo de un periodo de al menos 30 min para obtener las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie. Llevando a cabo la neutralización durante un periodo de al menos 30 min, puede conseguir que la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice sea como máximo 0,5%. Además, el tiempo de neutralización preferiblemente es al menos 1 h con vistas a hacer más
15 pequeña la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$).

Además, el pH en el momento de la neutralización es preferiblemente de 4 a 7,5, más preferiblemente de 4,5 a 7, con el fin de que se forme fácilmente una capa de recubrimiento de sílice densa con una diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) pequeña. Además, la temperatura de la suspensión acuosa en el momento de la neutralización es preferiblemente de 80 a 95°C, más preferiblemente de 90 a 95°C, con el fin de que se forme fácilmente una capa de recubrimiento de sílice densa con una diferencia en contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) pequeña.
20

Además, la diferencia en contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice se puede reducir más cociendo las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice a 300°C o más, después de la formación de la capa de recubrimiento de sílice. Además, la cocción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura como máximo de 500°C para así prevenir la degeneración de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice.
25

Como silicato se puede usar, por ejemplo, silicato sódico o silicato potásico. Además, como compuesto ácido se puede usar, por ejemplo, un ácido inorgánico tal como ácido sulfúrico o ácido clorhídrico o un ácido orgánico tal como ácido acético o ácido fórmico.

30 Para el tratamiento de hidrofobización de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice mediante un agente hidrofobizante, se puede usar un método (1) en el que se lleva a cabo previamente el tratamiento de hidrofobización antes de dispersar y amasar las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice en la resina fluorada, y se usa un método (1) con las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice y la resina fluorada. Algunos de los agentes hidrofobizantes son los que se disponen selectivamente en la interfase de la resina fluorada y el óxido de titanio recubierto de sílice solo mediante mezcla, representados por un aceite de silicona. En el caso de dicho agente hidrofobizante, se puede usar un método (2) en el que en una etapa de mezclado de los materiales antes del amasamiento, se incorpora el agente hidrofobizante al mismo tiempo junto con el óxido de titanio recubierto de sílice y la resina fluorada, para la hidrofobización.
35

En el método (1), en el caso del agente de acoplamiento de tipo silano (S1), por ejemplo, se puede usar un método (método de tratamiento en húmedo) en el que se disuelve la cantidad necesaria del agente de acoplamiento de tipo silano (S1) en un disolvente tal como un alcohol, tal como alcohol isopropílico, tolueno o hexano, y después se dispersan las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice en el disolvente, de modo que el agente hidrofobizante es adsorbido en su superficie y reacciona con esta, y se evapora el disolvente a una temperatura de aproximadamente 100°C, seguido de cocción de 140°C a 170°C. Además, en el caso del compuesto de silicona (S2), por ejemplo, se puede usar un método (método de tratamiento en seco) en el que el aceite de silicona se lleva a un estado de nebulización y se pulveriza sobre las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, seguido de secado a aproximadamente 70°C.
40
45

Sea el caso del método (1) o del método (2), con el fin de mejorar más la dispersibilidad de las partículas compuestas de óxido de titanio, se puede añadir un jabón metálico junto con el agente hidrofobizante. Mediante la adición del jabón metálico, se suprimirá la generación de calor por contacto entre una pieza metálica, p. ej., de un tornillo o un cilindro de una extrusora usada para la formación de la película de resina fluorada y un óxido en el agente hidrofobizante, y la película de resina fluorada apenas se colorea de marrón o negro.
50

El jabón metálico puede ser, por ejemplo, sal de cinc, sal de calcio o sal de litio del ácido esteárico.

55 La cantidad que se añade del jabón metálico es preferiblemente de 0,2 a 3 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 1 parte en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice. Cuando la cantidad que se añade del jabón metálico es al menos 0,2 partes en masa, es probable que se obtenga un efecto de mejora de la dispersibilidad de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice por el jabón metálico. Además,

cuando la cantidad que se añade de jabón metálico es como máximo 3 partes en masa, es probable que se suprima la formación de "residuo de resina" (deposición, p. ej., de un producto de peso molecular bajo de la resina fluorada en una superficie de la boquilla) en el momento de formación de la película debido al exceso de jabón metálico, y se llevará a cabo fácilmente la formación continua.

5 El método de amasamiento del ETFE y las partículas compuestas de óxido de titanio y, en el caso en que se requiera, el compuesto de cobre y similares, no está particularmente limitado y se puede usar un método conocido. Por ejemplo, se puede usar un método de mezclamiento de cantidades predeterminadas de ETFE, las partículas compuestas de óxido de titanio y similares y amasamiento por extrusión en una extrusora por dos tornillos.

10 Para dispersar suficientemente las partículas compuestas de óxido de titanio en el ETFE, es necesario el amasamiento a una temperatura de al menos el punto de fusión del ETFE, y la temperatura en el momento del amasamiento preferiblemente es de 300 a 340°C.

15 Además, el método de formación de la película de resina fluorada tampoco está particularmente limitado, y se puede usar un método de formación conocido. Por ejemplo, se puede usar un método de formación por extrusión de un material de resina amasado por el método de amasamiento descrito antes por una extrusora que tiene una boquilla en T.

20 Como método de grabado en relieve de la película de resina fluorada se puede mencionar, por ejemplo, un método para llevar a cabo la formación de la película haciendo que la resina fluorada fundida sea soportada sobre un rodillo de grabado en relieve que lleva arena, p. ej., sobre un caucho de silicio. En este método, puesto que la resina fluorada extruida de una extrusora con boquilla en T se estira rápidamente tras el contacto con el rodillo de grabado en relieve, es probable que la resina fluorada se oriente en la capa de la superficie de la película.

Con respecto a la película de resina fluorada que se puede obtener, la Ra de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire cuando la película se use como una lámina posterior de un módulo de células solares, se puede ajustar ajustando el tamaño de partículas de la arena, la temperatura del rodillo, el espacio de aire (la distancia desde la salida de la boquilla al rodillo) y la temperatura de la resina.

25 Método de uso de la película de resina fluorada

30 El método de uso de la película de resina fluorada de la presente invención es un método de uso de una película de resina fluorada que contiene partículas compuestas de óxido de titanio y que tiene una rugosidad media aritmética Ra como estipula la norma JIS B0601 en al menos una superficie de la película (la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire descrita antes) como máximo de 3 μm , como se ha descrito antes, como la capa más externa de la lámina posterior de un módulo de células solares.

35 En el método de la presente invención, la película de resina fluorada se usa como la capa más externa de la lámina posterior de un módulo de células solares, de modo que la superficie de la película (la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire descrita antes) que tiene una rugosidad media aritmética Ra como estipula la norma JIS B0601 de como máximo 3 μm , está en contacto con el aire, de modo que se suprimirá la formación de grietas finas en la superficie de la película como se ha descrito antes, y se puede prevenir el desarrollo de la fotoactividad del óxido de titanio por influencia del agua que se infiltra en las grietas.

Ahora se describirá la lámina posterior de un módulo de células solares que usa la película de resina fluorada de la presente invención como la capa más externa.

Lámina posterior del módulo de células solares

40 La lámina posterior para un módulo de células solares de la presente invención (en lo sucesivo denominada simplemente una "lámina posterior") comprende un laminado que tiene la película de resina fluorada de la presente invención descrita antes, como la capa más externa. Ahora se describirá con detalle una realización de la lámina posterior de la presente invención. La fig. 1 es una vista que ilustra una lámina posterior 1 de acuerdo con una primera realización, y la fig. 2 es una vista que ilustra una lámina posterior 2 de acuerdo con una segunda
45 realización.

Primera realización

Una lámina posterior 1 de acuerdo con esta realización comprende, como se muestra en la figura 1, una lámina que tiene una película de resina fluorada 11, una capa adhesiva 12 y una capa resistente a la humedad 13, laminadas en este orden.

50 La película de resina fluorada 11 es la capa más externa de la lámina posterior 1 y es una capa en contacto con el aire en el lado trasero de un módulo de células solares. Para la película de resina fluorada 11, se usa la película de resina fluorada de la presente invención. La superficie 11a (la superficie de película que va a estar en contacto con el aire) de la película de resina fluorada 11 se ajusta para tener una rugosidad media aritmética Ra como máximo de 3 μm .

La forma de la película de resina fluorada 11 no está particularmente limitada y se puede seleccionar adecuadamente de acuerdo con la forma del módulo de células solares que se va a usar.

5 El espesor de la película de resina fluorada 11 preferiblemente es de 12 a 100 μm , más preferiblemente de 20 a 50 μm . Cuando el espesor de la película de resina fluorada 11 es al menos 12 μm , es probable que se suprima la formación de un agujero en la película de resina fluorada 11, y tiende a obtenerse un efecto suficiente de protección del elemento de la célula solar o de la resina selladora tal como EVA de un módulo de células solares. Además, cuando el espesor de la película de resina fluorada 11 es como máximo 100 μm , el coste de producción puede ser menor.

10 La capa adhesiva 12 es una capa para unir la película de resina fluorada 11 y la capa de resistencia a la humedad 13.

Como adhesivo para formar la capa adhesiva 12, se puede usar un adhesivo usado habitualmente para la lámina posterior de un módulo de células solares, y un adhesivo de uretano de tipo de dos envases que comprende un agente principal y un agente de curado, con vistas a una excelente resistencia a la hidrólisis.

15 El espesor de la capa de adhesivo 12 preferiblemente es de 1 a 10 μm , más preferiblemente de 2 a 5 μm . El espesor del adhesivo 12 preferiblemente es más fino, sin embargo si el espesor del adhesivo 12 es inferior a 1 μm , la resistencia adhesiva entre la película de resina fluorada 11 y la capa de resistencia a la humedad 13 puede ser insuficiente, y cuando el espesor del adhesivo 12 es al menos 1 μm , se obtendrá una resistencia adhesiva de al menos 3 N/cm.

20 La capa resistente a la humedad 13 tiene la función de reducir la permeabilidad del vapor de agua de la lámina posterior 1, para así mejorar la propiedad de resistencia a la humedad.

La capa resistente a la humedad 13 puede ser, por ejemplo, una lámina de metal tal como una lámina de aluminio o un plástico resistente a la humedad tal como el poli(tereftalato de etileno) resistente a la humedad.

El espesor de la capa resistente a la humedad 13 preferiblemente es de 20 a 250 μm .

25 La capa resistente a la humedad difícilmente tiene una constitución que tiene un efecto de resistencia a la humedad solo, y en muchos casos tiene además una constitución que tiene características de aislante eléctrico. Específicamente, se puede mencionar una que comprende una lámina de aluminio que tiene un espesor en un grado de varios μm a 20 μm y que tiene una película de PET que tiene un espesor en un grado de 25 a 150 μm laminada sobre un lado o ambos lados de la lámina de aluminio, o una que consiste solamente en una lámina de plástico tal como una película de PET resistente a la humedad que tiene un espesor en un grado de 60 a 250 μm ,
30 que no usa una lámina de metal tal como una lámina de aluminio.

Sobre la superficie de la capa resistente a la humedad 13, se puede formar una capa de imprimación con el propósito de mejorar la adherencia, p. ej., a EVA que es una resina selladora para un elemento de célula solar de un módulo de células solares. Un agente de imprimación para formar la capa de imprimación es preferiblemente una imprimación de polímero acrílico, una imprimación de poliéster o un copolímero de etileno/acetato de vinilo.

35 Como método para producir la lámina posterior 1, se puede usar un método conocido. Por ejemplo, se puede mencionar un método para producir la lámina posterior 1 sometiendo la superficie de la película de resina fluorada 11 a tratamiento por descarga por efecto corona o plasma por descarga, y después formando una laminado que comprende la película de resina fluorada 11, la capa adhesiva 12 y la capa resistente a la humedad 13, mediante un método de laminación usando un adhesivo para formar la capa adhesiva 12.

40 Segunda realización

Una lámina posterior 2 de acuerdo con una segunda realización comprende, como se muestra en la figura 2, una película de resina fluorada 11, una capa adhesiva 12, una capa resistente a la humedad 13, una capa adhesiva 14 y una película de resina fluorada 15, laminadas en este orden. La película de resina fluorada 11, la capa adhesiva 12 y la capa resistente a la humedad 13 en la lámina posterior 2 son iguales que las descritas para la lámina posterior 1
45 de acuerdo con la primera realización, y se omite su descripción.

La capa adhesiva 14 es una capa para unir la capa resistente a la humedad 13 y la película de resina fluorada 15.

Como adhesivo para formar la capa adhesiva 14, se puede usar el mismo adhesivo mencionado para la capa adhesiva 12 de acuerdo con la primera realización. Además, el espesor preferido de la capa adhesiva 14 también es el mismo que el de la capa adhesiva 12.

50 La película de resina fluorada 15 tiene la función de mejorar más el efecto de protección del elemento de célula solar o de la resina selladora como EVA de un módulo de células solares.

Para la película de resina fluorada 15, se puede usar la película de resina fluorada de la presente invención de la

misma forma que para la película de resina fluorada 11. Además, también se puede usar una película de resina fluorada blanca o negra que use ETFE, conocida. Además, también se puede usar una película de resina fluorada blanca o negra que comprenda PVF o PVdf, conocida.

5 El espesor de la película de resina fluorada 15 es preferiblemente de 12 a 100 μm , más preferiblemente de 20 a 50 μm . Cuando el espesor de la película de resina fluorada 15 es al menos 12 μm , es probable que se obtenga un efecto de protección de un elemento de célula solar o de una resina selladora tal como EVA de un módulo de células solares. Además, cuando el espesor de la película de resina fluorada 15 es como máximo 100 μm , se puede reducir más el coste de producción.

10 Sobre la superficie de la película de resina fluorada 15, se puede formar una capa de imprimación con el propósito de mejorar la adherencia, p. ej., a EVA como resina selladora de un elemento de célula solar de un módulo de células solares, de la misma forma que en la lámina posterior 1, de acuerdo con la primera realización.

Como método para producir la lámina posterior 2, se puede usar un método conocido, y p. ej. se puede usar un método de producción que usa un método de laminación de la misma forma que en el caso de la lámina posterior 1.

15 La lámina posterior de la presente invención descrita antes, tiene la película de resina fluorada de la presente invención como la capa más externa y por lo tanto tiene una excelente resistencia a la intemperie. Por lo tanto, la calidad de un módulo de células solares se puede mantener durante un periodo de tiempo largo comparado con una lámina posterior convencional. Además, se puede usar de forma adecuada como lámina posterior de un módulo de células solares que se instala inclinado en un ángulo óptimo dependiendo de la latitud del sitio de instalación.

20 La lámina posterior de la presente invención no está limitada a las láminas posteriores mostradas en las figuras 1 y 2, y siempre que sea un laminado que use la película de resina fluorada de la presente invención como capa más externa, se pueden usar varias constituciones conocidas, para otras constituciones diferentes de la película de resina fluorada.

Módulo de células solares

25 El módulo de células solares de la presente invención es un módulo provisto de la lámina posterior descrita antes para un módulo de células solares, y es un módulo que comprende un sustrato transparente, una capa de carga que tiene un elemento de célula solar sellado en el mismo y la lámina posterior descrita antes que tiene la película de resina fluorada como la capa más externa, en este orden, en la que la rugosidad media aritmética R_a de la superficie de la película de resina fluorada que va a estar en contacto con el aire es como máximo 3 μm .

30 Como ejemplo específico, se puede mencionar un módulo de células solares que comprende la lámina posterior 1 o la lámina posterior 2 descritas antes, de modo que la superficie de la película 11a estará en contacto con el aire.

Como sustrato transparente, se puede usar un sustrato usado habitualmente para un módulo de células solares, y por ejemplo se puede mencionar un sustrato de vidrio. El sustrato transparente preferiblemente tiene una transmitancia a una longitud de onda de 400 nm a 1000 nm de al menos 90%.

35 Además, la forma del sustrato transparente no solo no está particularmente limitada sino que se puede seleccionar de forma adecuada dependiendo del propósito de su uso.

Además, el elemento de célula solar es un elemento para convertir la luz solar en energía eléctrica y se puede usar un elemento de célula solar usado habitualmente para un módulo de células solares.

40 Además, la capa de carga para sellar el elemento de célula solar en la misma puede estar formada por una carga usada habitualmente para un módulo de células solares. La carga puede ser, por ejemplo, EVA (copolímero de etileno/acetato de vinilo).

45 Con el módulo de células solares de la presente invención descrito antes, puesto que la rugosidad media aritmética R_a de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire, de la película de resina fluorada como la capa más externa de la lámina posterior es como máximo 3 μm , se puede suprimir la formación de grietas finas en la superficie de la película, y por lo tanto se puede prevenir el desarrollo de la fotoactividad del óxido de titanio en la película de resina fluorada por el efecto del agua que se infiltra en las grietas. Por lo tanto, puesto que el módulo de células solares está protegido con la lámina posterior que tiene excelentes resistencias al calor y resistencia a la intemperie, se puede usar de forma estable durante un periodo de tiempo largo.

EJEMPLOS

50 Ahora, la presente invención se describirá en detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos. Sin embargo, la presente invención no está limitada a los siguientes ejemplos específicos.

Método de evaluación

Ahora se describirán métodos para evaluar las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice en los ejemplos.

Solubilidad en ácido

- 5 Se añaden 0,2 g de una muestra (partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice) a 10 ml de ácido sulfúrico al 98%, y se aplican ondas de ultrasonidos durante 1 minuto para la dispersión, seguido de calentamiento a 180°C durante 1 h. Después, la muestra se somete a separación de sólido-líquido del ácido sulfúrico mediante un separador centrífugo, se mide la cantidad de óxido de titanio (calculado como TiO₂) en ácido sulfúrico por colorimetría, y después se calcula la solubilidad en ácido a partir del valor medido de acuerdo con la siguiente fórmula:

Solubilidad en ácido (%) = (cantidad (g) de óxido de titanio en ácido sulfúrico / 0,2 (g)) x 100 (Contenido de agua de Karl Fischer)

- 10 Se dejó una muestra (partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice) en reposo a temperatura constante y condiciones de humedad constantes a una temperatura de 25°C con una humedad relativa de 55% durante 24 h para lograr un estado de equilibrio, y usando 1 g de la muestra, se midió el contenido de agua de Karl Fischer a las temperaturas de 100°C y 300°C usando un aparato para medir el contenido de agua de Karl Fischer y un aparato de vaporización de agua unido al mismo (ambos fabricados por Mitsubishi Chemical Corporation) para calcular la diferencia ($\Delta_{300-100}$).

Rugosidad media aritmética Ra

Se midió la rugosidad media aritmética Ra de una película de resina fluorada de acuerdo con la norma JIS B0601 usando un medidor de rugosidad de superficie de contacto (fabricado por Kosaka Laboratory Ltd., SURFCORDER SE-30H).

- 20 Ahora se describirán métodos para evaluar la película de resina fluorada en los ejemplos.

Aspecto exterior de la película

Con respecto al aspecto exterior de la película, si aparecieron vetas de burbujas o no se inspeccionó visualmente, basándose en las referencias de evaluación, O: no se formaron vetas de burbujas, X: se formaron vetas de burbujas.

Propiedades óptimas

- 25 Se midió la transmitancia ultravioleta (%) a una longitud de onda de 360 nm como estipula la norma JIS R3106 usando un aparato de medición UV-PC3300 fabricado por Shimadzu Corporation. En el caso en el que la película de resina fluorada de la presente invención se use para la lámina posterior para una célula solar, teniendo en cuenta la protección, por ejemplo, con un adhesivo, se requiere que la transmitancia ultravioleta a 360 nm sea inferior a 1%.

Resistividad volumétrica

- 30 Con respecto a la resistividad volumétrica ($10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$) de la película de resina fluorada obtenida, la resistividad volumétrica después de aplicar un voltaje de 500 V se midió mediante un medidor de resistencia ultraalta/microcorriente digital R8340 (fabricado por ADC Corporation). Además, las resistividades volumétricas se midieron de la misma forma respectivamente después de llevar a cabo un ensayo acelerado de resistencia a la intemperie (SWM (medidor climático de luz solar), 5.000 h) y un ensayo de resistencia al calor a 230°C durante 168 h. Para el ensayo acelerado de resistencia a la intemperie, se usó un aparato de ensayo acelerado de resistencia a la intemperie (fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd., Sunshine 300), y como condiciones de exposición, la temperatura del panel posterior era 63°C.

- 40 Con respecto a la propiedad de aislante eléctrico, no se requiere necesariamente una característica de aislamiento alto para una película de resina fluorada fina de un nivel de 25 μm por sí misma, pero se consideró que no se podía usar una película cuya resistividad volumétrica cambia al menos 10 veces después del ensayo de resistencia a la intemperie o el ensayo de resistencia al calor.

Resistencia a la rotura y alargamiento de rotura

- 45 Usando un horno con rejilla de muestras giratoria (GPHH-101 fabricado por ESPEC Corp.) como aparato de medición, y una muestra de probeta obtenida cortando la película de resina fluorada en un tamaño de 7 cm x 15 cm y perforando en una forma como se define en la norma ASTM D638 tipo V, se midieron la resistencia a la rotura (MPa) y el alargamiento de rotura (%) en dirección longitudinal (dirección MD) y la dirección transversal (dirección TD). La media de los valores en la dirección longitudinal y la dirección transversal se consideraron la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura de la película de resina fluorada.

- 50 Además, de la misma forma que en el caso de la resistividad volumétrica, se midieron la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura después de cada ensayo acelerado de resistencia a la intemperie (SWM, 5.000 h) y ensayo de resistencia al calor a 230°C durante 168 h, para calcular la retención (%) basada en el valor (valor inicial) antes de cada ensayo.

Ensayo de dureza 4B

- 5 En el lado del rodillo del acabado brillante de la película de resina fluorada obtenida, se aplicó una cantidad predeterminada de adhesivo (AD76P1 fabricado por Toyo-Morton, Ltd.) y se secó, y se unió a la misma una película de PET de 150 μm (nombre comercial: Melinex, fabricado por Teijin DuPont Films Japan Limited). Se aplicó una carga de 500 g a la superficie de la película mediante un lápiz de dureza 4B, y se evaluó visualmente si la película tenía o no tenía marcas basándose en las referencias, O (bien): no se observaron marcas y X (mal): se observaron marcas. Sin embargo, no se requiere necesariamente que el resultado del ensayo de dureza 4B sea "O" para la película de resina fluorada de la presente invención.

EJEMPLO 1

- 10 Se mezclaron partículas de óxido de titanio en forma de rutilo que tenían un tamaño medio de partículas de 0,25 μm (CR50 fabricado por Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) con agua, y el pH se ajustó a 10 con hidróxido sódico para preparar una suspensión acuosa que tenía una concentración de óxido de titanio de 250 g/l. Mientras la suspensión se mantenía a 80°C y con agitación, se añadió silicato sódico en una cantidad de 2 partes en masa calculado como SiO₂ por 100 partes en masa de partículas de óxido de titanio. Después, la suspensión acuosa se neutralizó a un pH
- 15 5 mediante ácido sulfúrico durante un periodo de 2 h para formar una capa de recubrimiento de sílice densa para obtener las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice. Las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice obtenidas se recogieron por filtración de la suspensión acuosa, se lavaron y se secaron a 120°C durante 16 h. Después, los aglomerados de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice se pulverizaron con un molino de chorro.
- 20 Se evaluó la solubilidad en ácido de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice y como resultado la solubilidad en ácido era 25%. Además, se midió el contenido de agua de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice por el método de Karl Fischer, y como resultado la diferencia en contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) era 0,25%.

- 25 Después, las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice se añadieron a y se mezclaron con aceite de dimetilsilicona (agente hidrofobizante, nombre comercial: SH200, fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd.) dispersado en alcohol isopropílico (IPA) ajustado de modo que la cantidad de aceite de dimetilsilicona fuera 2 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, seguido de cocción a 140°C durante 2 h, para obtener partículas compuestas de óxido de titanio sometidas a tratamiento de hidrofobización.

- 30 Se mezclaron 5 kg de las partículas compuestas de óxido de titanio anteriores y se mezclaron bien con 20 kg de Fluon C-88AX (resina de ETFE, fabricada por Asahi Glass Company, Limited) como resina fluorada. Después, la mezcla se extruyó en una extrusora por dos tornillos de corrotación de 35 mm (TEM35 fabricada por TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) a una temperatura de 320°C, con una cantidad de descarga de 20 kg por hora, para obtener una mezcla madre blanca que contenía 20% en masa de las partículas compuestas de óxido de titanio.

- 35 La mezcla madre blanca se secó a 150°C durante 1 h, y se diluyó con C-88AX y se formó una película de resina fluorada con un espesor de 25 μm de modo que la cantidad de partículas compuestas de óxido de titanio sería 8,3% en masa. Como condiciones de extrusión, se usó una extrusora por un tornillo de 30 mm que tenía una boquilla en T de 450 mm unidad al extremo como máquina formadora, la película descargada de la boquilla en T se pasó entre un rodillo de superficie brillante mantenido a 150°C y un rodillo de grabado en relieve de silicio mantenido a 100°C,
- 40 mientras que se sujetaba para aplicar una descarga por efecto corona a ambas superficies. Se midió la rugosidad media aritmética Ra de la superficie de la película y como resultado, la Ra en el lado del rodillo de superficie brillante era 0,12 μm , y la Ra en el lado del rodillo de grabado en relieve era 1,32 μm .

EJEMPLOS 2 y 3

- 45 Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que la cantidad de partículas compuestas de óxido de titanio era 16,6% en masa (ejemplo 2) o 20,0% en masa (ejemplo 3).

EJEMPLOS 4 y 5

Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice se obtuvieron usando silicato sódico en una cantidad de 1,5 partes en masa (ejemplo 4) o 5 partes en masa (ejemplo 5) calculado como SiO₂ por 100 partes en masa de partículas de óxido de titanio.

50 EJEMPLO 6

- Las partículas compuestas de óxido de titanio se obtuvieron de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que para obtener las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice la suspensión acuosa se neutralizó a pH 5 con ácido sulfúrico durante un periodo de 1,5 h, para formar una capa de recubrimiento de sílice, y que como agente hidrofobizante se usó isobutiltrimetoxisilano en una cantidad de 7 partes en masa por 100 partes en masa de las
- 55 partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice obtenidas.

Después, las partículas compuestas de óxido de titanio se mezclaron bien con C-88AX, la mezcla se extruyó y amasó en una extrusora por dos tornillos de corrotación de 35 mm (TEM35 fabricada por TOSHIBA MACHINE CO., LTD.) a una temperatura de 320°C, con una cantidad de descarga de 20 kg por hora, y después se llevó a cabo la misma operación que en el ejemplo 1 para formar la película de resina fluorada.

5 EJEMPLO 7

Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que no se llevó a cabo el grabado en relieve mediante el rodillo de superficie brillante y el rodillo de grabado en relieve de silicio.

EJEMPLO 8

10 Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que cuando la mezcla madre blanca se diluyó, se añadió óxido de cobre en una cantidad de 50 ppm.

EJEMPLO 9

Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que cuando la mezcla madre blanca se diluyó, se añadió óxido de cobre en una cantidad de 30 ppm.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

15 Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que no se usaron partículas compuestas de óxido de titanio.

EJEMPLOS COMPARATIVOS 2 A 4

20 Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice se obtuvieron usando silicato sódico en una cantidad de 1 parte en masa (ejemplo comparativo 2), 7 partes en masa (ejemplo comparativo 3) o 10 partes en masa (ejemplo comparativo 4) calculado como SiO₂ por 100 partes en masa de partículas de óxido de titanio.

EJEMPLO COMPARATIVO 5

25 Se formó una película de resina fluorada de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que para obtener las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la suspensión acuosa se neutralizó a pH 5 mediante ácido sulfúrico durante un periodo de 10 min para formar una capa de recubrimiento de sílice.

EJEMPLO COMPARATIVO 6

30 Las partículas compuestas de óxido de titanio se obtuvieron de la misma forma que en el ejemplo 1, excepto que se usó silicato sódico en una cantidad de 3 partes en masa, calculado como SiO₂, por 100 partes en masa de partículas de óxido de titanio, y que para obtener las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice la suspensión acuosa se neutralizó a pH 5 con ácido sulfúrico durante un periodo de 0,5 h para formar una capa de recubrimiento de sílice.

35 Además, las condiciones de extrusión eran casi las mismas que las del ejemplo 1, y la diferencia era que cuando se formó la película por el método de la boquilla en T, la distancia (llamada espacio de aire) entre la boquilla en T y la línea de contacto de los rodillos (punto de contacto del rodillo de superficie brillante y el rodillo de grabado en relieve de silicio) se redujo de 12 cm a 7 cm para llevar a cabo el grabado en relieve en un tiempo más corto, durante el cual la resina se enfriaba con el aire.

40 Los resultados de la evaluación de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice y de las películas de resinas fluoradas de los ejemplos 1 a 9 y los ejemplos comparativos 1 a 6 se muestran en la tabla 1. En la tabla 1, "DMS" representa aceite de dimetilsilicona e "IBS" isobutiltrimetoxisilano. Además, la relación en masa de la capa de recubrimiento de sílice en la tabla 1 es un valor calculado como SiO₂ por 100 partes en masa de partículas de óxido de titanio. Además, la "rugosidad media aritmética Ra [μm]" significa el mayor de los valores de ambas superficies de la película, y normalmente el grabado en relieve se lleva a cabo para dar una mayor Ra en el lado del rodillo de grabado en relieve de silicio que en el lado del rodillo de superficie brillante. Además, en la figura 3 se muestran las retenciones de la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura de cada película de resina fluorada después del ensayo de resistencia a la intemperie y el ensayo de resistencia al calor.

TABLA 1

		Ejemplo									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Partículas compuestas de óxido de titanio	Partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice		2	2	1,5	5	2	2	2	2	
	Capa de recubrimiento de sílice [partes en masa]										
	Diferencia de contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) [%]	0,25	0,25	0,25	0,2	0,35	0,36	0,25	0,25	0,25	
	Solubilidad en ácido [%]	25	25	25	27	37	42	25	25	25	
Agente hidrofobizante [partes en masa]	DMS	2	2	2	2	2	-	2	2	2	
	IBS	-	-	-	-	-	7	-	-	-	
	Contenido [% en masa]	8,3	16,6	20	8,3	8,3	10	8,3	8,3	8,3	
Compuesto de cobre	CuO [ppm]	-	-	-	-	-	-	-	50	-	
	Cul [ppm]	-	-	-	-	-	-	-	-	30	
Película de resina fluorada	Aspecto exterior	O	O	O	O	O	O	O	O	O	
	Rugosidad media aritmética Ra [μm]	1,32	1,4	2,2	1,22	1,36	2,3	0,15	1,4	1,4	
	Ensayo de dureza 4B	O	O	O	O	O	O	O	X	O	
	Propiedades ópticas iniciales	0,04	0	0	0,04	0,04	0,01	0,01	0,03	0,03	
	Resistencia a la rotura	Inicial	450	30	24	400	600	24	450	320	310
		Después de SWM: 5.000 h	450	50	34	410	480	34	450	50	50
		Después de 230°C x 168 h	450	45	11	490	720	11	450	45	45
	Alargamiento de rotura	Inicial [MPa]	65	63	65	65	65	58	65	62	52
		Retención [%] después de SWM: 5.000 h	100	98	92	92	92	80	99	90	98
		Retención [%] después de 230°C x 168 h	73	76	78	78	76	79	73	84	88
Alargamiento de rotura	Inicial [%]	350	310	300	300	310	290	350	300	300	
	Retención [%] después de SWM: 5.000 h	100	100	97	97	97	83	94	98	93	
	Retención [%] después de 230°C x 168 h	88	87	85	85	85	78	88	88	87	

TABLA 1 (Continuación)

		Ejemplo					
		1	2	3	4	5	6
Partículas compuestas de óxido de titanio	Partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice	-	1	7	10	2	3
	Capa de recubrimiento de sílice [partes en masa]	-	0,1	0,68	1,22	0,55	0,4
	Diferencia de contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) [%]	-	52	18	20	56	30
	Solubilidad en ácido [%]	-	2	2	2	2	2
Agente hidrofobizante [partes en masa]	DMS	-	-	-	-	-	-
	IBS	-	-	-	-	-	-
Compuesto de cobre	Contenido [% en masa]	-	8,3	8,3	8,3	8,3	8,3
	CuO [ppm]	-	-	-	-	-	-
	Cul [ppm]	-	-	-	-	-	-
Película de resina fluorada	Aspecto exterior	O	O	X	X	X	O
	Rugosidad media aritmética Ra [μm]	2,2	2,2	1,6	1,7	1,7	3,2
	Ensayo de dureza 4B	X	O	O	O	O	O
	Propiedades ópticas iniciales	87	0,01	0,12	0,28	0,22	0,01
	Resistencia a la rotura						
	Inicial	160	32	2	32	62	25
	Después de SWM: 5.000 h	160	33	5	33	43	35
	Después de 230°C x 168 h	200	23	10	23	53	11
	Inicial [MPa]	64	66	61	56	62	58
	Retención [%] después de SWM: 5.000 h	94	68	77	87	77	72
Retención [%] después de 230°C x 168 h	63	79	56	50	77	78	
Alargamiento de rotura	Inicial [%]	340	290	310	260	300	220
	Retención [%] después de SWM: 5.000 h	88	75	82	86	76	66
	Retención [%] después de 230°C x 168 h	65	77	57	60	78	78

5 Como se muestra en la tabla 1 y la figura 3, las películas de resina fluorada de los ejemplos 1 a 9 que contienen partículas compuestas de óxido de titanio de la presente invención tienen una resistencia a la rotura y alargamiento de rotura después del ensayo de resistencia a la intemperie igual o mayor que las del ejemplo comparativo 1 que no contiene partículas compuestas de óxido de titanio. Además, tenían excelentes resistencia a la rotura y alargamiento de rotura después del ensayo de resistencia al calor y tenían excelente resistencia a la intemperie. Además, las películas de resina fluorada de los ejemplos 8 y 9 que contenían un compuesto de cobre tenían un efecto mayor de mejora de la retención de la resistencia a la rotura comparado con los ejemplos 1 a 3. Además no se formaron vetas de burbujas en la superficie de la película, y se obtuvo un excelente aspecto exterior de la película.

10 Las películas de resina fluorada de los ejemplos 1 a 9 tenían una transmitancia ultravioleta a una longitud de onda de 360 nm como máximo de 0,1% y tenían una propiedad para proteger de forma suficiente un adhesivo y una lámina de plástico resistente a la humedad de una lámina posterior. Además, todas las películas tenían una resistividad volumétrica de al menos $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ y tenían una propiedad de aislamiento eléctrico suficiente, y ninguno de estos valores cambiaba de forma significativa por el ensayo acelerado de resistencia a la intemperie o el ensayo de resistencia al calor.

15 Por otra parte, la película de resina fluorada en el ejemplo comparativo 2 en la que la relación en masa de la capa de recubrimiento de sílice en las partículas compuestas de óxido de titanio era baja, tenía la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura bajos después del ensayo de resistencia a la intemperie comparado con el ejemplo comparativo 1 en el que no se añadieron partículas compuestas de óxido de titanio, y no se obtuvo suficiente resistencia a la intemperie.

20 Además, con respecto a las películas de resina fluoradas de los ejemplos comparativos 3 y 4, en las que la relación en masa de la capa de recubrimiento de sílice en las partículas compuestas de óxido de titanio es alta, la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice es grande, y la resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura son bajos después del ensayo de resistencia al calor. Además, se formaron vetas de burbujas en la superficie de la película, y la película era pobre en cuanto al aspecto exterior. Además, en la película de resina fluorada del ejemplo comparativo 5 en la que la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice cuando se van a obtener partículas compuestas de óxido de titanio es 0,55%, se formaron vetas de burbujas en la superficie de la película y la película tenía un aspecto exterior pobre.

25 La película de resina fluorada del ejemplo comparativo 6 en el que la rugosidad media aritmética Ra de la superficie de la película era 3,2 μm tenía una resistencia a la rotura y el alargamiento de rotura bajos después del ensayo de resistencia a la intemperie y tenía poca resistencia a la intemperie incluso aunque se usaron partículas compuestas de óxido de titanio recubiertas con una cantidad suficiente de sílice y en las que la diferencia del contenido de agua ($\Delta_{300-100}$) de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice era 0,4%. Se cree que esto se debe a que la Ra de la superficie de la película es demasiado grande, de modo que se formaron grietas finas en la película durante el ensayo de resistencia a la intemperie, las partículas compuestas de óxido de titanio expuestas a la parte de la grieta eran afectadas por el agua y se desarrolló la fotoactividad del óxido de titanio.

30 No se forman vetas de burbujas en la película de resina fluorada de la presente invención incluso cuando contiene una cantidad suficiente de óxido de titanio. Además, se puede suprimir el deterioro de la película de resina fluorada. La película de resina fluorada de la presente invención tienen una excelente propiedad de aislamiento eléctrico y resistencia a la intemperie, y la permeabilidad del vapor de agua a través de la película es pequeña, y por consiguiente la película de resina fluorada de la presente invención se puede usar de forma adecuada para una lámina posterior en un módulo de célula solar instalado inclinado en un ángulo óptimo dependiendo de la latitud del sitio de instalación.

SÍMBOLOS DE REFERENCIA

45 1, 2 : lámina posterior, 11: película de resina fluorada, 11a: superficie de la película, 12: capa adhesiva, 13: capa resistente a la humedad, 14: capa adhesiva, 15: película de resina fluorada.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una película de resina fluorada (11, 15) que contiene un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno como el componente principal para la capa más externa de una lámina posterior (1, 2) de un módulo de células solares, que contiene las siguientes partículas compuestas de óxido de titanio y tiene una rugosidad media aritmética Ra como se estipula en la norma JIS B0601 de la superficie de la película que va a estar en contacto con el aire (11a) como máximo de 3 µm:
- partículas compuestas de óxido de titanio: partículas compuestas de óxido de titanio obtenidas sometiendo partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie, a tratamiento de hidrofobización mediante un agente hidrofobizante, que satisface los siguientes puntos (a) a (c):
- 10 (a) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la cantidad de la capa de recubrimiento de sílice, calculada como SiO₂, es de 1,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio;
- (b) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la diferencia ($\Delta_{300-100}$) del contenido de agua de Karl Fischer entre 300°C y 100°C es como máximo 5%; y
- 15 (c) en las partículas compuestas de óxido de titanio, la cantidad de agente hidrofobizante es de 0,5 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice.
- 2.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el contenido de partículas compuestas de óxido de titanio es de 6 a 25% en masa.
- 20 3.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el tamaño medio de partículas de las partículas compuestas de óxido de titanio es de 0,1 a 0,4 µm.
- 4.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la solubilidad en ácido de las partículas compuestas de óxido de titanio es de 15 a 50%.
- 25 5.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el agente hidrofobizante es un agente de acoplamiento de tipo silano (S1) que tiene un grupo alquilo o un compuesto de silicona (S2).
- 6.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que tiene un espesor de 12 a 100 µm.
- 30 7.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la rugosidad media aritmética Ra anterior es de 0,5 a 2,5 µm.
- 8.- La película de resina fluorada (11, 15) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que además contiene un compuesto de cobre en una cantidad de 1 a 500 ppm.
- 9.- Una lámina posterior (1, 2) para un módulo de células solares, que comprende un laminado que tiene la película de resina fluorada (11, 15) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, como la capa más externa.
- 35 10.- Un módulo de células solares, que comprende un sustrato transparente, una capa de carga que tiene un elemento de célula solar sellado en la misma y la lámina posterior (1, 2) como se define en la reivindicación 9, en este orden.
- 40 11.- Un método de uso de una película de resina fluorada (11, 15) que usa una película de resina fluorada (11, 15) que contiene un copolímero de etileno/tetrafluoroetileno como el componente principal, que contiene las siguientes partículas compuestas de óxido de titanio y tiene una rugosidad media aritmética Ra como se estipula en la norma JIS B0601 de al menos una superficie de la película (11a) como máximo de 3 µm, como la capa más externa de una lámina posterior (1, 2) de un módulo de células solares, de modo que la superficie de la película anterior (11a) está en contacto con el aire:
- 45 partículas compuestas de óxido de titanio: partículas compuestas de óxido de titanio obtenidas sometiendo las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, que comprenden partículas de óxido de titanio y una capa de recubrimiento de sílice formada en su superficie, a tratamiento de hidrofobización mediante un agente hidrofobizante, que satisface los siguientes puntos (a) a (c):
- (a) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la cantidad de la capa de recubrimiento de sílice, calculada como SiO₂, es de 1,5 a 5 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio;
- 50

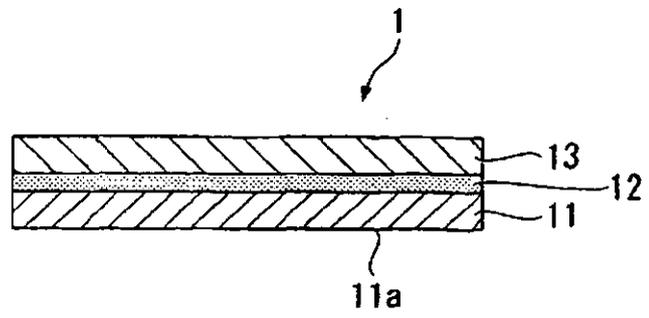
ES 2 397 210 T3

(b) en las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice, la diferencia ($\Delta_{300-100}$) del contenido de agua de Karl Fischer entre 300°C y 100°C es como máximo 5%; y

(c) en las partículas compuestas de óxido de titanio, la cantidad de agente hidrofobizante es de 0,5 a 10 partes en masa por 100 partes en masa de las partículas de óxido de titanio recubiertas de sílice.

5

F i g. 1



F i g. 2

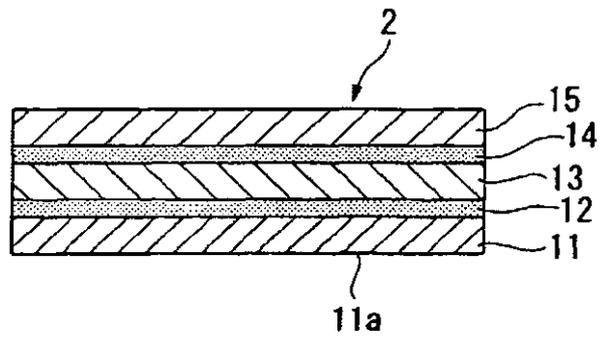


Fig.3

