

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 113**

51 Int. Cl.:

H01L 31/048 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2008 E 08012423 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 2144301**

54 Título: **Módulo fotovoltaico que comprende una capa de aislamiento con grupos silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.12.2013

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
IZD Tower Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**SULTAN, BERNT-AKE y
WAHNER, UDO**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Luis Alfonso

ES 2 436 113 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

Módulo fotovoltaico que comprende una capa de aislamiento con grupos silano

5 La presente invención se refiere a un módulo fotovoltaico que comprende un elemento de célula solar y un material de aislamiento laminado sobre, como mínimo, un lado del elemento de célula solar, a un proceso para la producción de dicho módulo fotovoltaico y a la utilización de un copolímero de olefina como material de aislamiento para elementos de célula solar.

10 La generación de energía fotovoltaica mediante la utilización de una célula solar o módulos fotovoltaicos está ganando un creciente interés debido a las propiedades únicas de este modo de generación de energía que no produce ruido, emisiones perjudiciales o gases contaminantes.

15 Los elementos que generan energía en esos módulos a través de la conversión de luz en energía eléctrica son los elementos de célula solar que comprenden materiales semiconductores, tales como silicio, galio-arsénico y cobre-indio-selenio.

20 Dado que los materiales utilizados para elementos de célula solar son quebradizos y sensibles, deben estar mecánicamente soportados y protegidos contra influencias medioambientales perjudiciales, tales como lluvia, granizo, condensación y evaporación de agua, polvo, viento, etc. Además, debe conseguirse un aislamiento eléctrico fiable de los elementos de célula solar.

25 Estas funciones, que deben mantenerse durante toda la vida útil de un módulo fotovoltaico que es habitualmente de 20 a 30 años, son proporcionadas por una estructura laminada del módulo que comprende una cubierta frontal protectora transparente y un sustrato protector inferior, con los elementos de célula solar estando fijados entre capas de estos materiales protectores mediante la utilización de capas de un material de aislamiento. Habitualmente, el módulo está protegido y soportado, además, por un marco de aluminio.

30 El material de aislamiento para elementos de célula solar también se denomina algunas veces como "encapsulación", "inclusión", "adhesivo" o "sellante".

35 Las principales funciones de las capas de aislamiento en el módulo fotovoltaico son garantizar una transmisión de energía segura dentro de la célula solar y el módulo. Para hacer esto, tiene que proporcionar soporte estructural y posicionamiento para el conjunto de circuitos de la célula solar, aislar física y eléctricamente los elementos de célula solar, es decir impedir el daño de los elementos por influencias externas y cortocircuitos, proporcionar conducción térmica y, como mínimo, para la capa de aislamiento superior que está expuesta a la luz solar, conseguir y mantener el acoplamiento óptico máximo entre los elementos de célula solar y la radiación solar incidente, es decir proporcionar y mantener una transmisión máxima para la luz solar a los elementos de célula solar para maximizar el rendimiento energético.

40 Actualmente, son conocidos varios tipos de materiales de aislamiento, tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) reticulados por peróxido (véase, por ejemplo, el documento EP 1 857 500), copolímeros de bloque de poliestireno-polibutadieno-poliestireno (SBS) (véase, por ejemplo, el documento US 4.692.557), ionómeros (véase, por ejemplo, el documento US 6.320.116) y poliuretanos (véase, por ejemplo, el documento DE 20 220 444).

45 El documento WO 2007/061030 da a conocer un dispositivo fotovoltaico que incluye material de aislamiento del extremo que contiene olefina.

50 No obstante, el material de aislamiento más común es, de lejos, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) reticulados por peróxido que, para su utilización en módulos fotovoltaicos, son extrudidos como una lámina a partir de una composición de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) que comprende un peróxido orgánico como agente reticulante y habitualmente un antioxidante. La reticulación del copolímero de etileno-acetato de vinilo es necesaria para proporcionar a la capa de aislamiento la resistencia suficiente a temperaturas más elevadas, dado que durante el uso, habitualmente, la temperatura del módulo fotovoltaico está entre 40 y 80°C.

55 El módulo fotovoltaico laminado se produce en un proceso de laminación al vacío. En este proceso, los componentes del módulo después de haber sido ensamblados se colocan en un aparato de laminación al vacío, en el que, mediante aplicación de una temperatura aumentada de aproximadamente 100 a 180°C, habitualmente 150°C, y presión aumentada durante un tiempo de aproximadamente 15 a 30 minutos el laminado se forma al vacío.

60 Es un primer inconveniente de la utilización de EVA reticulado por peróxido como material de aislamiento que se necesitan temperaturas comparativamente elevadas y tiempos de laminación largos, que son causados por la necesidad de descomponer el agente reticulante de peróxido orgánico en la capa de aislamiento y de realizar y finalizar la reticulación del mismo. Por lo tanto, la velocidad de producción del módulo fotovoltaico es comparativamente baja.

65

La utilización de EVA reticulado por peróxido como capa de aislamiento presenta, sin embargo, inconvenientes adicionales. Es bien conocido que los módulos fotovoltaicos muestran una pérdida de rendimiento del 1 al 10% por año, y una contribución significativa a esa pérdida se atribuye a la degradación de las capa de EVA reticulado que puede producirse como una decoloración de las películas transparentes originalmente incoloras (véase, por ejemplo, el artículo de A.W. Czanderna y F.J. Pern, "Encapsulation of PV modules using ethylene vinyl Acetate copolymer as a pottant: A critical review", Solar Energy Materials and Solar Cells 43 (1996) 101-181). Además, se han descrito otros problemas, tales como delaminación en interfaces, penetración de agua líquida, cortocircuitos y arcos eléctricos, agrietamiento de los elementos de célula debido a tensiones de expansión/contracción, fallos para interconectar células, carbonización y fusión de soldadura de zonas sobreexpuestas, ensuciamiento y degradación a la intemperie excesivos.

Es un objetivo de la presente invención dar a conocer un material de aislamiento con el que puedan evitarse los inconvenientes de las tecnologías conocidas, especialmente de la utilización de copolímeros de EVA reticulados por peróxido como material de aislamiento. En particular, es un objetivo de la presente invención dar a conocer un material de aislamiento que permita mejorar y facilitar el proceso de producción del módulo fotovoltaico, por ejemplo, acortando el tiempo necesario para la laminación del módulo y, al mismo tiempo, tenga una menor tendencia a degradarse y proporcione una protección mejorada para los elementos de célula solar frente a influencias externas perjudiciales.

La presente invención se basa en el descubrimiento de que los objetivos anteriores pueden conseguirse y dicho material de aislamiento puede proporcionarse, si en el material de aislamiento están presentes grupos silano reticulables.

La presente invención da a conocer, por lo tanto, un módulo fotovoltaico, según la reivindicación 1.

Son ventajas especiales del módulo fotovoltaico de la presente invención que puede fabricarse en un tiempo más corto en comparación con los módulos habituales que comprenden EVA que contiene peróxido y, por lo tanto, la productividad del proceso de laminación del módulo se incrementa. Esto se debe a que, por ejemplo, la reticulación de los grupos silano tiene lugar ya en condiciones ambiente. Por consiguiente, pueden aplicarse temperaturas más bajas durante la laminación y, dado que la reticulación por silanos tiene lugar "automáticamente" después del proceso de laminación, no es necesario ningún tiempo de residencia para el proceso de reticulación durante la etapa de laminación.

Tiempos de residencia correspondientes para los materiales de aislamiento de EVA en base al 1,47% en peso del peróxido utilizado habitualmente 2,5-bis(tert-butildioxi)-2,5-dimetilhexano (Lupersol 101) para alcanzar un contenido de gel del 70% en función de la temperatura son, por ejemplo, 45 minutos a 140°C, 15 minutos a 150°C o 6 minutos a 160°C (Datos tomados de Paul B Willis, "Investigation of materials and processes for solar cell encapsulation", JPL Contract 954527 S/L Project 6072: 1, 1986).

Las temperaturas de laminación reducidas hacen posible utilizar una gama más amplia de cubiertas frontales y láminas posteriores. Por ejemplo, la reticulación de silano permitirá sustituir el vidrio como cubierta frontal por materiales más ligeros, por ejemplo, policarbonato, dado que el proceso de laminación puede tener lugar fácilmente por debajo de 130°C. Como material que soporta la carga el policarbonato puede combinar propiedades como elevada rigidez con peso bajo y elevada tenacidad. Estas propiedades facilitarán la construcción de tejados, rebajarán los residuos por rotura y reducirán los costes de fabricación, transporte e instalación.

Es una ventaja adicional que, durante la reticulación del material de aislamiento, no se forman un subproducto corrosivo y otros subproductos que pueden dañar las células fotovoltaicas. Los subproductos de las descomposiciones del peróxido son, además, volátiles y para evitar la formación de vacío durante el proceso de laminación, es necesario mantener la presión hasta que el laminado se ha enfriado por debajo de los puntos de ebullición de los productos de descomposición volátiles, habitualmente por debajo de 80°C.

Además, antes de la laminación se produce una película fina que habitualmente tiene 0,5 mm de grosor. Para compuestos reticulables por peróxido, el proceso de extrusión de la película debe realizarse a temperaturas de extrusión mucho menores que la óptima para la extrusión de películas, reduciendo el rendimiento. Incluso a baja temperatura de extrusión se produce precurado (reticulación prematura) que se ve como un contenido de gel de las películas incrementado. Geles más grandes dan como resultado roturas de la película. Los geles formados también afectan negativamente a la transmisión de la luz y reducen las propiedades de aislamiento.

Los compuestos reticulables de silano no presentan estas limitaciones y el rendimiento puede elevarse debido a la posibilidad de utilizar temperaturas de extrusión de película más habituales, que también dan como resultado una mayor libertad para diseñar la viscosidad del fundido inicial del polímero. La calidad de la película y el módulo fotovoltaico se elevan debido al riesgo reducido de precurado, especialmente si se utilizan aditivos retardantes de la reticulación prematura apropiados, tal como se perfilan, por ejemplo, en los documentos EP 449 939 o US 5.350.812.

El periodo de vida de un material polimérico depende de la estabilidad del polímero como tal, pero para resistir la temperatura elevada y la irradiación solar en un módulo fotovoltaico, es esencial añadir estabilizantes al calor y los rayos UV. Los radicales formados durante el proceso de reticulación por peróxido destruyen gran parte de estos aditivos. Dado que en el curado de silano no están implicados radicales, este tipo de interacciones no se producirán.

5 Para proteger al elemento de célula solar de la penetración de agua, es esencial conseguir una buena adhesión entre el elemento de célula solar y la capa de aislamiento. Los grupos silano han demostrado reaccionar covalentemente con superficies polares como vidrio, hormigón, aluminio etc. Por consiguiente, los grupos silano incorporados tienen dos funciones, concretamente reticulación y promoción de la adhesión.

10 Preferentemente, los grupos silano presentes en el material de aislamiento están, como mínimo, parcialmente reticulados.

15 En esta realización, la capa de aislamiento no solamente se beneficia de la adhesión aumentada al módulo de la célula solar debido a la presencia de los grupos silano, sino también de las ventajas del proceso de reticulación del grupo silano.

20 El copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano preferentemente es un copolímero de etileno o propileno, más preferentemente es un copolímero de etileno.

En una realización preferente, el copolímero de olefina comprende unidades comonoméricas adicionales diferentes de las unidades monoméricas de olefina principales y las unidades monoméricas que contienen un grupo silano.

25 En esta realización, el copolímero de olefina puede estar provisto de propiedades mejoradas, tales como blandura y adhesividad beneficiosas para su utilización como material de aislamiento.

Dichas unidades comonoméricas adicionales pueden seleccionarse entre comonomeros polares y no polares.

30 Por ejemplo, los comonomeros no polares pueden seleccionarse entre etileno y alfa-olefinas que tienen tres o más átomos de carbono, que tienen preferentemente de 2 a 20 átomos de carbono y que tienen más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Son ejemplos preferentes de alfa-olefinas propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 4-metil-1-penteno, y compuestos de vinilo aromáticos, tales como estireno y alfa-etilestireno.

35 Sin embargo, preferentemente, las unidades comonoméricas adicionales son unidades comonoméricas polares, de modo que un copolímero de olefina que incluye unidades monoméricas polares adicionales se utiliza en la capa de aislamiento, principalmente en vista de la buena transparencia y adhesión a los elementos de célula solar y otros materiales protectores.

40 Dichos comonomeros incluyen (a) ésteres de carboxilato de vinilo, tales como acetato de vinilo y pivalato de vinilo, (b) acrilatos y acrilatos de alquilo, tales como acrilato de metilo y metacrilato de metilo, acrilato de etilo y metacrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de butilo, (c) ácidos carboxílicos insaturados olefinicamente, tales como ácido acrílico y ácidos alquilacrílicos, tales como ácido metacrílico, ácido maleico y ácido fumárico, (d) derivados de ácido acrílico y ácido alquilacrílico, tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo, y amida acrílica y amida metacrílica, (e) éteres vinílicos, tales como éter vinilmetílico y éter vinilfenílico.

45 Es preferente que el comonomero polar se seleccione entre el grupo de acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆, ácido acrílico, ácido metacrílico y acetato de vinilo, y más preferente el comonomero polar se selecciona entre el grupo de acrilatos de alquilo C₁ a C₄, tal como metilo, etilo, propilo o butilo, o acetato de vinilo.

50 Aún más preferentemente, el comonomero polar se selecciona entre el grupo de acrilato de butilo, acrilato de etilo, acrilato de metilo, acrilatos de butilalquilo, acrilatos de etilalquilo y acrilatos de metilalquilo, especialmente entre acrilato de butilo, acrilato de etilo y acrilato de metilo.

55 Un comonomero polar particularmente preferente comprende, o está constituido por, acrilato de metilo y acrilatos de metilalquilo, especialmente acrilato de metilo, debido a la baja tendencia de degradación de olefina/acrilato de metilo y olefina acrilatos de metilalquilo, especialmente copolímeros de etileno-acrilato de metilo (EMA).

60 Preferentemente, el contenido de las unidades comonoméricas adicionales en el copolímero de olefina es del 2 al 60% en peso, más preferentemente es del 5 al 50% en peso, aún más preferentemente es del 10 al 45% en peso, y de la forma más preferente es del 20 al 40% en peso.

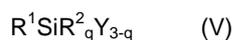
65 Además, es preferente que el contenido de las unidades comonoméricas adicionales en el copolímero de olefina sea del 2 al 30% molar, más preferentemente es del 4 al 25% molar, aún más preferentemente es del 6 al 20% molar, y de la forma más preferente es del 8 al 18% molar.

El copolímero de olefina del material de aislamiento comprende grupos silano hidrolizables.

Los grupos silano hidrolizables pueden introducirse en la poliolefina mediante copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómeros que contienen un grupo silano, o mediante injerto, es decir mediante modificación química del polímero mediante adición de grupos silano en su mayoría en una reacción radical. Ambas técnicas son bien conocidas en la técnica, por ejemplo, de los documentos US 4.413.066, US 4.297.310, US 4.351.876, US 4.397.981, US 4.446.283 y US 4.456.704.

La reticulación puede realizarse mediante condensación de grupos silanol contenidos en la poliolefina que se obtienen mediante hidrolización de grupos silano.

La copolimerización se lleva a cabo preferentemente con un compuesto de silano insaturado representado mediante la fórmula



en la que

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi hidrocarbilo etilénicamente insaturado,

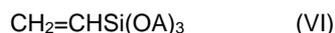
R^2 es un grupo hidrocarbilo saturado alifático,

Y que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 ó 2.

Son ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado aquellos en los que R^1 es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilamino o arilamino; y R^2 , si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado preferente se representa mediante la fórmula



en la que A es un grupo hidrocarbilo que tiene 1-8 átomos de carbono, preferentemente 1-4 átomos de carbono.

Los compuestos más preferentes son viniltrimetoxisilano, vinilbismetoxietoxisilano, viniltrietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y vinitriacetoxisilano.

La copolimerización de la olefina, por ejemplo, etileno, el compuesto de silano insaturado y, opcionalmente, monómeros adicionales puede llevarse a cabo en condiciones adecuadas cualesquiera que den como resultado la copolimerización de los monómeros.

La cantidad de las unidades monoméricas que contienen un grupo silano en el copolímero de olefina preferentemente es del 0,1 al 10% en peso, más preferentemente es del 0,2 al 8% en peso, y de la forma más preferente es del 0,5 al 5% en peso.

El copolímero de olefina tiene preferentemente un MFR₂ (ISO 1133, 2,16 kg/190°C) de 0,5 a 100 g/10 min, más preferentemente de 2,5 a 50 g/10 min.

Para reticulación de copolímeros de olefina que comprenden unidades monoméricas con grupos silano, se utiliza preferentemente un catalizador de condensación de silanol, de modo que, en el módulo fotovoltaico de la presente invención, la reticulación de los grupos silano del copolímero de olefina se ha realizado preferentemente mediante la utilización de un catalizador de condensación de silanol.

Por lo tanto, preferentemente, la composición utilizada para la producción de la capa de aislamiento del módulo fotovoltaico de la presente invención comprende un catalizador de condensación de silanol.

Los catalizadores convencionales son, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño, tales como dilaurato de dibutilestaño (DBTDL).

Es conocido, además, que el proceso de reticulación se lleva a cabo ventajosamente en presencia de catalizadores ácidos de condensación de silanol. En contraste con los catalizadores orgánicos de estaño convencionales, los catalizadores ácidos permiten que la reticulación tenga lugar rápidamente y a temperatura ambiente. Dichos catalizadores ácidos de condensación de silanol se dan a conocer, por ejemplo, en el documento WO 95/17463.

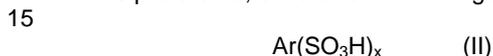
El catalizador de condensación de silanol de la composición de poliolefina más preferentemente es un ácido de Brønsted, es decir es una sustancia que actúa como donador de protones.

Los ácidos de Brönsted pueden comprender ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, ácido esteárico, ácido acético, ácido sulfónico y ácidos alcanóicos como ácido dodecanoico, o un precursor de cualquiera de los compuestos mencionados.

5 Preferentemente, el ácido de Brönsted es un ácido sulfónico, más preferentemente un ácido sulfónico orgánico.

Aún más preferentemente, el ácido de Brönsted es un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, más preferentemente 12 átomos de C o más, y de la forma más preferente 14 átomos de C o más, comprendiendo además el ácido sulfónico, como mínimo, un grupo aromático que puede ser, por ejemplo, un grupo benceno, naftaleno, fenantreno o antraceno. En el ácido sulfónico orgánico, pueden estar presentes uno, dos o más grupos de ácido sulfónico, y el grupo o grupos de ácido sulfónico pueden estar unidos a un grupo no aromático o preferentemente a uno aromático, del ácido sulfónico orgánico.

Más preferente, el ácido sulfónico orgánico aromático comprende el elemento estructural:



con Ar siendo un grupo arilo que puede estar sustituido o sin sustituir, y siendo x como mínimo 1.

20 El catalizador de condensación de silanol de ácido sulfónico aromático orgánico puede comprender la unidad estructural, según la fórmula (II), una o más veces, por ejemplo, dos o tres veces. Por ejemplo, dos unidades estructurales, según la fórmula (II), pueden estar enlazadas entre sí mediante un grupo puente, tal como un grupo alquileo.

25 Preferentemente, Ar es un grupo arilo que está sustituido por, como mínimo, un grupo hidrocarbilo de C₄ a C₃₀, más preferentemente un grupo alquilo de C₄ a C₃₀.

El grupo arilo Ar preferentemente es un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos fusionados, tales como fenantreno y antraceno.

30 Preferentemente, en la fórmula (II) x es 1, 2 ó 3, y más preferentemente x es 1 ó 2.

Además, preferentemente, el compuesto utilizado como catalizador de condensación de silanol de ácido sulfónico aromático orgánico tiene de 10 a 200 átomos de C, más preferentemente de 14 a 100 átomos de C.

35 En una realización preferente, Ar es un grupo arilo sustituido por hidrocarbilo y conteniendo el compuesto total de 14 a 28 átomos de carbono, y aún más preferente, el grupo Ar es un anillo de benceno o naftaleno sustituido por hidrocarbilo, conteniendo el radical o los radicales hidrocarbilo de 8 a 20 átomos de carbono en el caso del benceno y de 4 a 18 átomos en el caso del naftaleno.

40 Es más preferente que el radical hidrocarbilo sea un sustituyente alquilo que tiene de 10 a 18 átomos de carbono y aún más preferente que el sustituyente alquilo contenga 12 átomos de carbono y se seleccione entre dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial, es más preferente que el grupo arilo sea un grupo sustituido por benceno con un sustituyente alquilo que contiene 12 átomos de carbono.

45 Los compuestos más preferentes actualmente son ácido dodecibencenosulfónico y ácido tetrapropilbencenosulfónico.

50 El catalizador de condensación de silanol también puede ser precursor del compuesto de ácido sulfónico, incluyendo todas sus realizaciones preferentes mencionadas, es decir un compuesto que se convierte por hidrólisis en dicho compuesto. Dicho precursor es, por ejemplo, el anhídrido del ácido de un compuesto de ácido sulfónico, o un ácido sulfónico al que se le ha proporcionado un grupo protector hidrolizable, tal como, por ejemplo, un grupo acetilo, que puede eliminarse mediante hidrólisis.

55 En una segunda realización preferente, el catalizador de ácido sulfónico se selecciona entre los descritos en los documentos EP 1 309 631 y EP 1 309 632, concretamente

a) un compuesto seleccionado entre el grupo de

60 (i) un ácido naftalenomonosulfónico alquilado sustituido con de 1 a 4 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con de 5 a 40 carbonos, con cada grupo alquilo siendo igual o diferente y en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 20 a 80 carbonos;

65 (ii) un ácido arilalquilsulfónico en el que el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido por de 1 a 4 grupos alquilo en el que cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con de 5 a 40 carbonos, con cada grupo alquilo

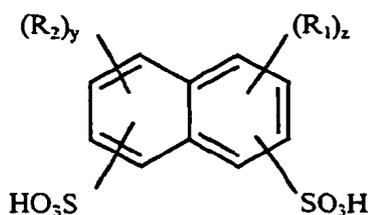
siendo igual o diferente y en el que el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el intervalo de 12 a 80;

5 (iii) un derivado de (i) o (ii) seleccionado entre el grupo que comprende un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado por epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al ácido alquilnaftalenomonosulfónico o el ácido arilalquilsulfónico correspondiente;

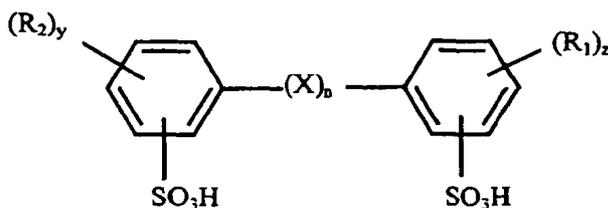
10 (iv) una sal metálica de (i) o (ii) en la que el ión metálico se selecciona entre el grupo que comprende cobre, aluminio, estaño y zinc; y

b) un compuesto seleccionado entre el grupo de

(i) un ácido arildisulfónico alquilado seleccionado entre el grupo que comprende la estructura (III):



15 y la estructura (IV):



20 en las que cada uno de R_1 y R_2 es igual o diferente y es un grupo alquilo lineal o ramificado con de 6 a 16 carbonos, y es de 0 a 3, z es de 0 a 3 con la condición de que $y + z$ sea de 1 a 4, n es de 0 a 3, X es un resto divalente seleccionado entre el grupo que comprende $-C(R_3)(R_4)-$, en el que cada uno de R_3 y R_4 es H o independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 carbonos y n es 1; $-C(=O)-$, en el que n es 1; $-S-$, en el que n es de 1 a 3 y $-S(O)_2-$, en el que n es 1; y

25 (ii) un derivado de (i) seleccionado entre el grupo que comprende los anhídridos, ésteres, ésteres de ácido sulfónico bloqueados con epoxi, acetilatos y sales de amina de los mismos que es hidrolizable al ácido arildisulfónico alquilado, junto con todas las realizaciones preferentes de esos ácidos sulfónicos, tal como se describe en las patentes europeas mencionadas.

30 Preferentemente, en la composición de poliolefina utilizada para la producción del material de aislamiento del módulo fotovoltaico, el catalizador de condensación de silanol está presente en una cantidad del 0,0001 al 6% en peso, más preferentemente del 0,001 al 2% en peso y de la forma más preferente del 0,02 al 0,5% en peso.

35 Preferentemente, en el material de aislamiento final, el copolímero de olefina está reticulado a un grado de, como mínimo, el 50%, más preferentemente, como mínimo, el 60%, y de la forma más preferente, como mínimo, al 70%.

El material de aislamiento final preferentemente tiene una transmisión de luz hemisférica total mayor del 90% de la luz incidente a 400-1100 nm.

40 Preferentemente, el material de aislamiento final tiene una temperatura de transición vítrea por debajo de -40°C .

Además, preferentemente el material de aislamiento final tiene una absorción de agua de $<0,5\%$ en peso a $20^\circ\text{C}/100\%$ de humedad relativa.

45 Además, el material de aislamiento final preferentemente tiene un módulo de tracción de 100 MPa o menos, más preferentemente de 50 MPa o menos, aún más preferentemente de 30 MPa o menos y de la forma más preferente de 25 MPa o menos (ISO 527-2, 1 mm/min).

Finalmente, el material de aislamiento final preferentemente tiene una temperatura de fragilización de -40°C o menos.

5 En el módulo fotovoltaico de la presente invención, la capa o capas de aislamiento preferentemente tienen un grosor de 0,1 a 5 mm, más preferentemente de 0,2 a 3 mm, y de la forma más preferente de 0,3 a 1 mm.

10 En la composición utilizada para la producción de la capa de aislamiento, además del copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano y el catalizador de condensación de silanol, pueden estar presentes componentes adicionales.

15 Sin embargo, es preferente que el copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano esté presente en la composición para fabricar la capa de aislamiento en una cantidad, como mínimo, del 30% en peso, más preferentemente, como mínimo, el 50% en peso y de la forma más preferente, como mínimo, el 90% en peso.

Los aditivos preferentes presentes en la composición utilizada para la producción de la capa de aislamiento son absorbedores de UV, estabilizantes frente a UV y/o antioxidantes.

20 Además, preferentemente un agente retardante de la reticulación prematura está presente en la composición.

La cantidad de aditivos, preferentemente de absorbedores de UV, estabilizantes frente a UV, antioxidantes y/o agente retardante de la reticulación prematura, que están presentes en la composición para fabricar la capa de aislamiento, preferentemente es del 5% en peso o menos, más preferentemente del 3% en peso o menos.

25 El módulo fotovoltaico de la presente invención preferentemente comprende además una cubierta frontal protectora transparente. Puede utilizarse cualquier tipo habitual de cubierta frontal, tal como hecha de vidrio, resinas acrílicas, resinas de policarbonato, resinas de poliéster y polímeros que contienen flúor.

Habitualmente, el grosor de la cubierta frontal es de 1 a 10 mm, más preferentemente de 2 a 6 mm.

30 La capa o capas de aislamiento que comprenden un copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente son muy adecuadas para su utilización junto con cubiertas frontales de policarbonato, dado que puede utilizarse una temperatura menor en el proceso de laminación para producir el laminado del módulo fotovoltaico. Por lo tanto, en una realización del módulo fotovoltaico de la presente invención, el módulo comprende una cubierta frontal que comprende o está constituida por una resina de policarbonato.

35 El módulo fotovoltaico de la presente invención preferentemente comprende además una cubierta posterior o inferior. Puede utilizarse cualquier tipo de cubierta posterior, tal como una lámina metálica o una monoestratificada o multiestratificada, tal como una película de una resina termoplástica. Los ejemplos del material protector de la cubierta posterior incluyen metales, tales como estaño, aluminio y acero inoxidable, materiales inorgánicos, tales como vidrio y materiales protectores monoestratificados o multiestratificados de poliéster, poliésteres metalizados con material inorgánico, resinas que contienen flúor y poliolefinas. Una cubierta posterior utilizada habitualmente es un laminado de tres capas fabricado a partir de una primera capa de fluoruro de polivinilo (PVF), una capa barrera para el vapor de agua, tal como un metal, por ejemplo, una capa de aluminio o una capa de tereftalato de polietileno, y una segunda capa de fluoruro de polivinilo (PVF). Dicha película de tres capas que comprende tereftalato de polietileno como capa intermedia se denomina también como película TPT.

40 Las posibilidades de una temperatura de laminación reducida de la presente invención permiten materiales de utilización más amplia, más ligeros, menos sensibles a la hidrólisis y más baratos, por ejemplo, polietileno y polipropileno de alta densidad que también tienen excelentes propiedades eléctricas y de barrera. Por lo tanto, en una realización, el módulo fotovoltaico de la presente invención comprende una lámina o película como cubierta posterior o inferior protectora que comprende polietileno y/o polipropileno.

45 Habitualmente, el grosor de la cubierta posterior es de 50 a 500 micrómetros, más preferentemente de 80 a 250 micrómetros.

50 Habitualmente, el módulo fotovoltaico de la presente invención comprende, o está constituido por, una cubierta frontal, una primera capa de aislamiento, elementos de célula solar que están interconectados por un material conductor, una segunda capa de aislamiento y una cubierta posterior, opcionalmente soportada por un metal, tal como un marco de aluminio.

55 En el módulo fotovoltaico de la presente invención, como mínimo una, pero preferentemente ambas, capa o capas de aislamiento comprenden un copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano en cualquiera de las realizaciones descritas anteriormente.

60

65

La presente invención también se refiere a un proceso para la producción de un módulo fotovoltaico, según la reivindicación 13.

5 Habitualmente, la composición utilizada para la producción de la capa de aislamiento se extruye en una lámina que tiene el grosor deseado.

10 Es preferente que, durante la extrusión, se evite la reticulación en la medida de lo posible, es decir que no se produzca reticulación prematura. Esto puede proporcionarse mediante la utilización de un agente retardante de la reticulación prematura, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos EP 449 939 o US 5.350.812.

15 La reticulación de la lámina extrudida puede llevarse a cabo parcial o completamente antes de la etapa de laminación para producir el laminado del módulo fotovoltaico final.

Sin embargo, la lámina extrudida también puede reticularse al grado deseado solamente durante o después del proceso de laminación.

El proceso de laminación puede llevarse a cabo en un aparato laminador convencional.

20 Preferentemente, la temperatura durante el proceso de laminación es de 150°C o menos, más preferentemente es de 130°C o menos, y de la forma más preferente es de 100°C o menos.

La presión utilizada durante la laminación habitualmente está por debajo de 2 bar, más preferentemente está por debajo de 1 bar.

25 El tiempo de laminación total preferentemente está por debajo de 30 minutos, más preferentemente está por debajo de 20 minutos, y de la forma más preferente está por debajo de 10 minutos.

La presente invención se refiere, además, a la utilización de un copolímero de olefina según la reivindicación 14.

30 La presente invención se ilustrará adicionalmente por medio de un ejemplo, y en referencia a las siguientes figuras:

Figura 1: Resultados de pruebas de desprendimiento que muestran la influencia de grupos viniltrimetoxi sobre las fuerzas de adhesión al aluminio.

35 Figura 2: Resultados de pruebas de desprendimiento después del envejecimiento en agua que muestra el incremento de la fuerza de adhesión después del tratamiento en agua.

Se produjo una lámina utilizable como capa de aislamiento de un módulo fotovoltaico partiendo de una composición con los componentes, tal como se dan en la tabla 1.

40 Se produjeron tres terpolímeros de etileno (Terpolímeros 1, 2 y 3) constituidos por vinilo-trimetoxisilano-silano (VTMS) y acrilato de metilo (MA) o acrilato de butilo (BA), respectivamente, en reactores tubulares comerciales a de 2800 a 3300 bar y temperaturas máximas de 240 a 280°C.

45 Los polímeros se describen en la tabla 1 y se comparan con el polímero de EVA Elvax 150 (ejemplo comparativo 1), que ha sido el material dominante para aislamiento siguiendo las recomendaciones del "Low cost flat plate silicon array project" llevado a cabo en el Jet Propulsion Laboratory. El proyecto se inició en 1975 y el resultado del proyecto se describe en el documento Paul B Willis, "Investigation of materials and processes for solar cell encapsulation", JPL Contract 954527 S/L Project 6072:1, 1986 (en lo sucesivo en el presente documento denominado como ref. JPL).

50

Tabla 1:

	Método de prueba	Terpolímero 1	Terpolímero 2	Terpolímero 3	Ejemplo comparativo (Elvax 150)
Monómero		Etileno	Etileno	Etileno	Etileno
Comonómero de tipo 1		MA	MA	BA	VA
Cantidad, % en peso		31	20	17	32
Cantidad, % molar		12,7	7,5	4,2	13,2
Comonómero de tipo 2		VTMS	VTMS	VTMS	Ninguno
Cantidad, % en peso		1,0	1,2	1,9	0
MFR _{2,16} , g/10 min (2,16 kg/190°C)	ISO 1133	3,0	10,1	5,3	35
Densidad	ISO 2781	958		928	957
Temperatura de fusión, °C	ISO 3146	70	76	96	63
Punto de ablandamiento Vicat a 10N, °C	ISO 306	<40		<40	36
Dureza Shore A	ISO 868	53		88	65-73
Dureza Shore D	ISO 868	10		28	24
Módulo de tracción, MPa	ISO 527-2, 1 mm/min	2,4	20	31	2,2
Resistencia a la tracción a la rotura, MPa	ISO 37, 50 mm/min	8		13	7,5
Temperatura de fragilización, °C	ISO 812	<-70		<-70	-100
Resistividad volumétrica, Ω-cm a 20°C	IEC 93	1,4x10 ¹⁴		2,5x10 ¹⁶	1x10 ¹⁴
Constante Dieléctrica a 50Hz, 20°C	IEC 250	3,21		2,69	2,6
Factor de potencia a 50Hz,	IEC 250	0,002		0,0009	0,003

5 En la tabla 2 se recoge un resumen de las propiedades clave de materiales de aislamiento para módulos FV en base al descubrimiento en el informe JPL (ref. JPL).

Tabla 2:

Característica	Requisito	Fuente
Temperatura de transición vítrea	<-40°C	(1)
Transmisión de luz hemisférica total a 400-1100 nm	Incidente a >90	(1)
Hidrólisis	Ninguna a 80°C, 100% de humedad relativa	(1)
Resistencia a la oxidación térmica	Estable hasta 85°C	
Fluencia mecánica	Ninguna a 90°C	
Módulo de tracción	<20,7 MPa	
Degradación de la absorción de UV	Ninguna a una longitud de onda > 350 nm	
Enturbiamiento o turbidez	Ninguna a 80°C, 100 de humedad relativa	
Olor, peligros para el ser humano	Ninguno	
Contenido de VA	>25% para alcanzar una transmisión óptica aceptable del 89 al 92%	
Contenido de gel	>70% da como resultado resistencia en fluencia térmica con un margen a 110°C	

10 La tabla 1 muestra que la incorporación de VTMS en la cadena del polímero y la sustitución de acetato de vinilo por acrilato de butilo no da como resultado diferencias significativas algunas en la resistencia a la tracción, el módulo de tracción, propiedades eléctricas y de baja temperatura así como en la dureza y el punto de fusión. También se muestra que estas propiedades pueden controlarse mediante la cantidad molar de comonómero 2. Tal como se perfila en la ref. JPL, las propiedades ópticas y el módulo de tracción están controlados por la cristalinidad del polímero y para alcanzar una transmisión óptica aceptable, el contenido de VA debe ser >25% en peso (>9,8% molar).

15

Para controlar las propiedades de reticulación, se produjo una cinta de un grosor de 0,5 mm en una extrusora de cinta Brabender con una relación de longitud/diámetro de 20. El ajuste de temperatura era de 120-150-170°C. Antes de la extrusión, los diferentes terpolímeros se mezclaron con el 5% de una mezcla maestra constituida por el 96,5% en peso de un copolímero de etileno-acrilato de butilo (MFR₂ = 7 g/10 min, contenido de BA = 17% en peso), el 1,5% en peso de ácido dodecibencenosulfónico como catalizador de reticulación y el 2% en peso de 4,4-tiobis(2-tert.butil-5-metilfenol) como estabilizante. Las cintas se almacenaron durante 24 horas y al 50% de humedad relativa a 23°C antes de la determinación de las propiedades de reticulación. El contenido de gel se determinó colocando cintas molidas en decalina en ebullición durante 10 horas.

10

Tabla 3:

	Método de prueba	Terpolímero 1	Terpolímero 2	Terpolímero 3
Contenido en gel, % en peso	Decalina	78	77	82
Prueba en caliente 200°C, elongación a 0,20 MPa	IEC 811-2-1	20	25	15
Deformación permanente		0	0	0

Puede concluirse que todas las cintas a base de cualquiera de los Terpolímeros 1 a 3 dieron grados de reticulación adecuados como aislamiento para módulos fotovoltaicos después del almacenamiento en condiciones ambiente.

15

Para evaluar la resistencia a la hidrólisis de cintas reticuladas, las cintas reticuladas de los Terpolímeros 1 y 3 se almacenaron en agua. Después de la exposición, se evaluaron la resistencia a la tracción a la rotura, la elongación a la rotura según la ISO 37 (velocidad de prueba de tracción = 500 mm/min) y cambios de peso. Los resultados se describen en la tabla 4.

20

Tabla 4:

Muestra	Solución	Temp., °C	Tiempo, Días	Cambio de peso, % en peso	Resistencia a la tracción MPa	Elongación, %
Terpol.1	Ninguna	-	-	-	3,0	210
Terpol.1	Agua	23	30	0,1	3,0	184
Terpol.1	Agua	50	30	0,1	3,6	234
Terpol.1	Agua	100	7	0,7	2,9	166
Terpol.3	Ninguna	-	-	-	4,6	42
Terpol.3	Agua	23	30	0,1	5,5	71
Terpol.3	Agua	50	30	0	4,4	41
Terpol.3	Agua	100	7	0,4	4,9	55

Los resultados muestran que los Terpolímeros 1 y 3 son resistentes a la hidrólisis en condiciones relevantes para módulos fotovoltaicos.

25

Para evaluar la estabilidad térmica de diferentes copolímeros posibles, las siguientes muestras se trataron térmicamente en un analizador termogravimétrico a 333°C en una atmósfera de nitrógeno:

30

EBA-4,3: copolímero de etileno-acrilato de butilo (BA), contenido de BA 17% en peso (4,3% molar), MFR₂ = 6 g/10 min,

35

EEA-4,8: copolímero de etileno-acrilato de etilo (EA), contenido de EA 15% en peso (4,8% molar), MFR₂ = 8 g/10 min,

40

EHEMA-1,8: copolímero de etileno-hidroxilo-metacrilato de etilo (HEMA), contenido de HEMA 8% en peso (1,8% molar), MFR₂ = 1,5 g/10 min,

45

EMA-5,7: copolímero de etileno-acrilato de metilo, contenido de MA 15,6% en peso (4,8% molar), MFR₂ = 15 g/10 min,

50

EMMA-4,9: copolímero de etileno-metacrilato de metilo (MMA), contenido de MMA 14,1% en peso (4,9% molar), MFR₂ = 8 g/10 min,

55

EVA-6,7: copolímero de etileno-acetato de vinilo (VA), contenido de VA 28% en peso (6,7% molar), MFR₂ = 8 g/10 min.

60

Los resultados de las pruebas de estabilidad térmica se muestran en la tabla 5.

Tabla 5:

Muestra	Tiempo a 333°C, min	Pérdida de peso,% en peso
EBA-4,3	120	4,5
EEA-4,8	120	3,8
EHEMA- 1,8	120	4,4
EMMA-4,9	120	2,7
EMA-5,7	120	2,6
EVA-6,7	90	13,1

Es evidente que los grupos más preferentes para el control de la cristalinidad de terpolímeros para el módulo fotovoltaico son acrilato de metilo o metacrilato de metilo.

5 Para estudiar la influencia de los grupos de vinil trimetoxi silano sobre la adhesión de los polímeros a sustratos polares, se prensaron películas de 200 µm de grosor de Terpolímero 3 y un copolímero de etileno-vinil trimetoxi silano que contiene el 2% en peso VTMS, $MFR_2 = 0,9$ g/10 min, poniendo cada película entre láminas de aluminio de 150 µm de grosor y presionando conjuntamente a 250°C durante 10 segundos a una presión de 1,3 MPa.

10 Después de una semana en condiciones ambiente, la fuerza de adhesividad se ensayó en un dispositivo Instron 1122 mediante una prueba de desprendimiento T-peel a 180°, con una velocidad de desplazamiento del cabezal de 200 mm/min. La anchura de la tira de ensayo era de 25 mm. El mismo procedimiento de ensayo también se realizó en copolímeros de etileno-acrilato de butilo y copolímeros de etileno-ácido acrílico. Se sabe que este último da una
15 excelente fuerza de adhesión a sustratos polares. Los resultados de las pruebas se muestran en la figura 1.

Los laminados que contienen un grupo silano fueron tratados adicionalmente en agua calentada a 85°C durante 37 horas y se compararon con un laminado en el que la película plástica era polietileno de baja densidad (LDPE) tratado en corona. Los resultados de las pruebas se muestran en la figura 2. Las pruebas muestran que los grupos
20 vinil trimetoxi silano tienen una influencia drástica sobre la fuerza de adhesión que incluso aumenta después del tratamiento en agua.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Módulo fotovoltaico que comprende un elemento de célula solar y un material de aislamiento laminado sobre, como mínimo, un lado del elemento de célula solar en el que el material de aislamiento comprende un copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano, con lo que la poliolefina que contiene un grupo silano se ha obtenido mediante copolimerización.
- 10 2. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 1, en el que los grupos silano están, como mínimo, parcialmente reticulados.
3. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el copolímero de olefina comprende unidades comonoméricas adicionales diferentes de las unidades monoméricas de olefina principales y las unidades monoméricas que contienen un grupo silano.
- 15 4. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 3, en el que las unidades comonoméricas adicionales son unidades comonoméricas polares.
- 20 5. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 4, en el que las unidades comonoméricas polares se seleccionan entre ésteres de carboxilato de vinilo, acrilatos y acrilatos de alquilo, ácidos carboxílicos insaturados olefinicamente, derivados de ácido acrílico y ácido alquilacrílico, y éteres vinílicos.
- 25 6. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 5, en el que las unidades comonoméricas polares se seleccionan entre acrilatos de alquilo C₁ a C₆, metacrilatos de alquilo C₁ a C₆, ácido acrílico, ácido metacrílico y acetato de vinilo.
- 30 7. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 6, en el que las unidades comonoméricas polares comprenden un acrilato de metilo y/o un acrilato de metilalquilo.
8. Módulo fotovoltaico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de las unidades monoméricas que contienen un grupo silano en el copolímero de olefina es del 0,1 al 10% en peso.
- 35 9. Módulo fotovoltaico, según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8, en el que la cantidad de unidades comonoméricas adicionales en el copolímero de olefina es del 5 al 60% en peso.
10. Módulo fotovoltaico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero de olefina es un copolímero de etileno.
- 40 11. Módulo fotovoltaico, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de aislamiento comprende, además, un catalizador de condensación de silanol.
- 45 12. Módulo fotovoltaico, según la reivindicación 11, en el que el catalizador de condensación de silanol es un ácido sulfónico.
13. Proceso para la producción de un módulo fotovoltaico que comprende laminar una lámina de un material de aislamiento que comprende un copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano sobre un elemento de célula solar, con lo que la poliolefina que contiene un grupo silano se ha obtenido mediante copolimerización.
- 50 14. Utilización de un copolímero de olefina que comprende unidades monoméricas que contienen un grupo silano como material de aislamiento para elementos de célula solar, con lo que la poliolefina que contiene un grupo silano se ha obtenido mediante copolimerización.

Fig. 1:

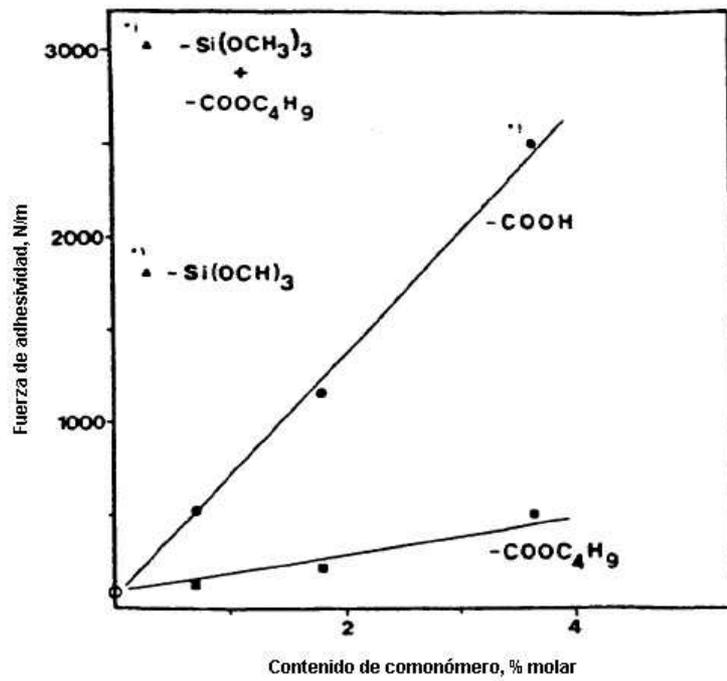


Fig. 2:

