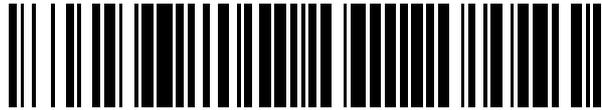


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 548 427**

51 Int. Cl.:

B32B 5/16 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2011 E 11810432 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2595802**

54 Título: **Dispositivo electrónico sellado herméticamente que usa escamas de vidrio revestido**

30 Prioridad:

22.07.2010 US 366568 P

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

16.10.2015

73 Titular/es:

**FERRO CORPORATION (100.0%)
6060 Parkland Boulevard
Mayfield Heights, Ohio 44124, US**

72 Inventor/es:

**KHADILKAR, CHANDRASHEKHAR S.;
BLONSKI, ROBERT P.;
SRIDHARAN, SRINIVASAN;
DAVIS, JACKIE D.;
MALONEY, JOHN J.;
WALKER, JAMES D. y
ROHN, JR., ANDREW M.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 548 427 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

Dispositivo electrónico sellado herméticamente que usa escamas de vidrio revestido

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a un sistema de sellado hermético híbrido a base de escamas de vidrio útil en células solares a base de silicio, sistemas orgánicos, y células solares de capa fina así como otros dispositivos electrónicos tales como LED orgánicos (OLED).

2. Descripción de la técnica relacionada

15 La formación convencional de sellos herméticos de dispositivos electrónicos tales como células solares de capa fina u OLED supone la aplicación de pastas o cintas orgánicas en los bordes del dispositivo seguido de ciclos de curado inducido térmicamente, por luz ultravioleta o químicamente. Los sellantes orgánicos no son completamente herméticos y a veces contienen captadores para mitigar su falta de hermeticidad. Los sellos verdaderamente herméticos se pueden fabricar a partir de sistemas basados en vidrio mediante impresión y cocción de una
20 composición de pasta que incluye una frita de vidrio y un disolvente orgánico/sistema aglutinante. Los inconvenientes de dichos sistemas incluyen la necesidad de cocer a temperaturas extremadamente elevadas, por ejemplo, 800 °C, y el problema del atrapamiento de restos orgánicos y el agotamiento incompleto del sistema aglutinante (tal como etilcelulosa) dentro del sello hermético. Dicho atrapamiento provoca una contaminación no deseable de las capas activas selladas, tales como células solares u OLED, dentro del sello hermético.

25 Por consiguiente, son necesarias mejoras en la técnica del sellado hermético.

Los sistemas de matriz orgánica de agentes de relleno de plaquetas inorgánicas híbridas se han usado para producir mejores capas de barrera para gases principalmente en la industria del envasado de alimentos. Los ejemplos
30 incluyen la patente de Estados Unidos 4.618.528 en la que el agente de relleno de plaquetas preferentemente es talco, la patente de Estados Unidos 4.818.782 en la que el agente de relleno de plaquetas es mica y el documento de Estados Unidos 2011/0081538 en el que el agente de relleno de plaquetas son escamas de vidrio.

Miyauchi et al., han desvelado materiales sin plomo para sellantes de vidrio de las industrias electrónicas, en particular un material compuesto de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) y escamas de vidrio (Miyauchi et al., "gas barrier and adhesion properties of EVOH/glass composite for glass sealing", PMSE Preprints, Volumen 98, Spring 2008). Se demostró que las propiedades de barrera para gases y de adhesión no solo dependen de la forma y el contenido de las escamas de vidrio sino también de la condición de laminación, que puede afectar a la estructura polimérica del EVOH.

40 **Breve resumen de la invención**

La presente invención proporciona materiales, diseños de sellos, geometrías y etapas de procesamiento para la fabricación de sellos herméticos, y la simplificación de la fabricación de sellos herméticos que se usan para proteger
45 capas activas de dispositivos electrónicos tales como células solares, LED, OLED, y paneles de pantallas de plasma.

Varios sustratos que incluyen los fabricados de vidrio, metal, compuestos cerámicos, y plásticos, así como los que constituyen dispositivos activos se pueden sellar juntos mediante esta invención para crear un sello hermético en dispositivos tales como dispositivos de pantalla (pantallas planas, pantallas de LED, pantallas de LCD, paneles de pantallas de plasma), diodos orgánicos de emisión de luz (OLED), células solares y paredes de células solares, e incluso ventanas tanto para aplicaciones arquitectónicas como automovilísticas. Los sustratos se pueden recubrir con un revestimiento tal como vidrio revestido conductor, óxido de indio y estaño, óxido de zinc dopado con aluminio, metales pulverizados catódicamente, revestimientos antirreflectantes, revestimientos de SiN_x, revestimientos de Si₃N₄, y sus combinaciones.

Los sellantes orgánicos son de por sí permeables a gases y vapores. Aunque su permeabilidad se puede reducir significativamente en órdenes de magnitud mediante formulación y procesos de curado, no han alcanzado el punto de hermeticidad adecuada para algunas de las aplicaciones más exigentes.

60 La falta de hermeticidad adecuada puede ser debida a mecanismos de difusión en cualquiera de las dos interfases del sustrato-sellante, o a través del propio material sellante. Muchos de los sustratos tales como el vidrio, compuestos cerámicos, y metal normalmente tienen un revestimiento de óxido que es de naturaleza polar, y con frecuencia está hidroxilado en cierta medida. Por tanto, estas interfases proporcionan una vía natural para la migración de humedad a través del sello. La permeabilidad de los sellantes orgánicos se debe muy probablemente a la falta de una estructura tridimensional fuertemente unida, con el enlace de Van der Waals más débil que es más
65

susceptible a la difusión gaseosa.

Esta invención tiene por objeto mitigar la permeabilidad para producir un sello de calidad superior con un mayor grado de hermeticidad. Un sello hermético constituido por un sistema orgánico que contiene una gran carga de escamas de vidrio puede reducir la permeabilidad de un sistema orgánico puro, tanto al reducir el porcentaje de la fracción permeable del sello como al crear la denominada trayectoria tortuosa para la migración de gases, en el que la longitud de la trayectoria de difusión se incrementa en varios órdenes de magnitud.

Esta invención también incluye procesos que mitigan la difusión de interfase para incrementar adicionalmente la hermeticidad del sello. La incorporación de aditivos para formar enlaces covalentes a los sustratos, así como a las escamas de vidrio y a otros componentes inorgánicos, elimina las zonas unidas débilmente y las vías polares. Aunque las escamas de vidrio proporcionan una barrera extremadamente impermeable, sus superficies normalmente no se humectan bien o se unen bien a los sistemas orgánicos y presentan una vía polar. El pretratamiento y la funcionalización de las superficies de escamas de vidrio permiten unas buenas propiedades de dispersión y de unión hermética después del curado.

Por tanto, un sello hermético híbrido orgánico-inorgánico constituido por un sistema orgánico muy cargado con escamas de vidrio mitiga el efecto de una hermeticidad insatisfactoria de un sistema orgánico puro y al mismo tiempo evita el ciclo de procesamiento a temperaturas relativamente elevadas necesario para fundir un sello de borde basado en una fritada de vidrio tradicional maximizando la carga inorgánica del sello de borde al tiempo que también añade una trayectoria de difusión tortuosa para componentes atmosféricos deletéreos tales como el oxígeno y el vapor de agua.

La matriz orgánica puede estar basada en polímeros termoplásticos así como en polímeros termoendurecidos. Por ejemplo, compuestos orgánicos tales como termoplásticos, termoendurecidos, ionómeros, elastómeros, polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, politetrafluoroetileno, acrílicos, poliésteres, siliconas, poliuretanos, plásticos halogenados, plásticos de condensación, plásticos de poliadición, plásticos de reticulación, PVB, PI, SRP, TPI, PAI, HTS, PFSA, PEEK, PPSU, PEI, PESU, PSU, polímeros fluorados, LCP, PARA, HPN, PPS, poliamidas PPA, policarbonatos, PC, PPC, COC, PMMA, ABS, aleaciones de PVC, PEX, PVDC, PBT, PET, POM, nailones UHMWPE, HDPE, LDPE, caucho, caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de neopreno, y sus combinaciones.

Las escamas de vidrio se pueden fabricar mediante diversos métodos conocidos. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 5.017.207 y en la patente publicada PCT N° WO 2004/056716, ambas expedidas a Watkinson se describe un método de fabricación de escamas de vidrio. Las escamas de vidrio normalmente son delgadas y en general planas, con un espesor inferior a 10 μm (micras), preferentemente inferior a 5 μm (micras), y lo más preferentemente inferior a 2 μm (micras). La longitud y anchura de las escamas de vidrio puede oscilar entre 0,1 y 2000 μm (micras), y posiblemente entre 5-1000 μm (micras), 10-500 μm (micras), 20-400 μm (micras), 25-250 μm (micras), 30-200 μm (micras), de manera alternativa 0,5-100 μm (micras), o 1-100 μm (micras), 5-90 μm (micras), y 10-80 μm (micras). La relación de anchura a espesor deseada puede ser superior a cinco, preferentemente superior a 10, más preferentemente superior a 20, incluso más preferentemente superior a 50, y de forma alternativa de 2-50, 5-100 y 10-20.

El enlace entre el componente orgánico y las escamas de vidrio y las superficies a sellar es crítico. La escamas de vidrio de forma ventajosa se pretratan y/o se funcionalizan para permitir una buena dispersión y una unión hermética después del curado. Otro pretratamiento adicional útil para crear sellos de bordes herméticos es el uso de un sistema de sellado híbrido que utiliza un compuesto de escamas de vidrio que incluye escamas de vidrio que se han revestido con un revestimiento plástico u orgánico estable que se puede unir por ultrasonidos. Dicho plástico u otro revestimiento orgánico debe ser capaz de soportar un calentamiento moderado, tal como el producido por las vibraciones ultrasónicas. Dicho sistema de sellado híbrido orgánico/inorgánico (escamas de vidrio + revestimiento plástico u orgánico) se puede compactar y orientar en un revestimiento o cinta o junta delgada. Se debe prevenir o minimizar la desgasificación y la permeación de gases, por tanto preferentemente se usan plásticos muy estables.

En cualquier realización, las escamas de vidrio, independientemente de otras funcionalizaciones, se pueden colorear o pigmentar con fines decorativos o para proteger frente a la degradación por luz UV del componente polimérico o para adaptar el índice entre las escamas de vidrio y el componente polimérico. De manera alternativa, o junto con otras realizaciones, las escamas de vidrio se pueden funcionalizar para que tengan al menos un aspecto o comportamiento seleccionado del grupo constituido por un aspecto metálico, fotosensibilidad, dicroísmo, opalescencia, interferencia, difracción, luminiscencia, fosforescencia, y efecto de loto.

El proceso de sellado es crítico para formar sellos herméticos. En general, se prefieren métodos de curado localizados para impedir el calentamiento de los dispositivos sometidos a sellado que con mucha frecuencia son sensibles a la temperatura. Se pueden usar muchos tipos de radiación siempre que se pueda localizar y proporcione una energía suficiente para el curado completo del sello. Entre éstas, esta invención aborda en particular el uso de curado por luz UV, el curado con banda ancha o emisión en el espectro UV, visible, o infrarrojo cercano, y el sellado láser con longitudes de onda en el espectro UV, visible, o infrarrojo cercano. La radiación UV normalmente cura

sistemas poliméricos mediante procesos de polimerización catiónicos o sin radicales que contienen los iniciadores adecuados. Los procesos en el visible e infrarrojo cercano normalmente requieren la adición de un absorbente de radiación adecuado para provocar el curado térmico del sello.

5 Las reivindicaciones definen la presente invención.

Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 muestra la matriz orgánica rellena de escamas de vidrio de la invención y su uso en la formación de un sello entre dos sustratos.

La Figura 2 muestra la formación de un sello hermético entre dos sustratos, uno de los cuales incluye un borde preformado.

La Figura 3 muestra la formación de un sello hermético entre dos sustratos, uno de los cuales incluye una banda lateral preformada.

15 La Figura 4 muestra la formación de un sello hermético entre dos sustratos, al menos uno de los cuales incluye crestas inorgánicas.

La Figura 5 muestra la formación de un sello hermético entre dos sustratos que engloba una conexión pasante entre los mismos.

20 Descripción detallada de la invención

El fin principal de esta invención es la formación de sellos herméticos híbridos, definidos como sellos que contienen tanto componentes orgánicos como inorgánicos. Aunque los sellantes orgánicos son de por sí permeables a gases y vapores, con los años sus permeabilidades se han reducido en varios órdenes de magnitud al optimizar sus formulaciones, aditivos, técnicas de procesamiento, y técnicas de curado. Aun así estos sistemas optimizados tienen permeabilidades al menos dos órdenes de magnitud por encima del nivel ideal para satisfacer la hermeticidad necesaria para algunas de las aplicaciones más exigentes.

30 Los sellos y materiales de la invención se pueden usar para formar, en general, barreras frente a la humedad, sellos herméticos, y juntas. Las barreras frente a la humedad son útiles en la protección de dispositivos eléctricos y electrónicos tales como células solares y módulos de células solares. Las barreras frente a la humedad son especialmente útiles en la protección de dispositivos flexibles o de un grupo de dispositivos cuando el grupo sea flexible. Los sellos herméticos son adecuados para formar cavidades selladas entre sustratos relativamente inflexibles, tales como paneles de vidrio o metálicos, u otros sustratos orgánicos o inorgánicos. Con frecuencia se forman juntas *in situ* entre sustratos u objetos con formas irregulares que se deben sellar juntos.

40 Los inventores del presente documento han identificado algunos de los factores que inhiben la consecución de mayores niveles de hermeticidad para sellantes de base polimérica y han descubierto enfoques, materiales, geometrías de sellado, y procesos que se pueden usar para mejorar la hermeticidad de sellos híbridos orgánicos-inorgánicos. Con unas pocas excepciones, los materiales inorgánicos en general son herméticos, con estructuras densas fuertemente unidas. La adición de componentes inorgánicos reduce la fracción permeable del sello híbrido, incrementando su hermeticidad. La mejora adicional de la hermeticidad se produce cuando estos componentes inorgánicos, en especial partículas con forma de escamas se alinean perpendicularmente a la trayectoria de difusión y se encuentran a una concentración suficientemente elevada para crear un incremento de varios órdenes en la longitud de la trayectoria para los gases que se difunden.

50 El uso de niveles elevados de componentes inorgánicos tales como escamas de vidrio en sistemas orgánicos de sellado introduce una cantidad significativa de áreas de interfases adicionales que son más propensas a la permeación, contrarrestando parcialmente las mejoras debidas a la adición. Por tanto, esta invención también incorpora el tratamiento superficial de escamas de vidrio, los sustratos, y otros componentes inorgánicos, cuando sea necesario, para mejorar la unión covalente entre las escamas de vidrio y un sellante orgánico.

55 Los inventores del presente documento han descubierto que escamas de vidrio pre-humectadas y/o revestidas podrían dar lugar a un sello hermético con propiedades de barrera mejoradas en comparación con sellos orgánicos convencionales. Las escamas de vidrio, en particular las que constan de cationes que absorben luz UV tales como titanio, cerio, metales de transición y de las tierras raras, también confieren una protección frente a la luz UV significativa a la matriz orgánica. Las escamas de vidrio también dan lugar a una mejora significativa de las características estructurales y de flexión del sello.

60 El sistema orgánico puede estar basado tanto en polímeros termoplásticos como termoendurecidos. Por ejemplo, plásticos tales como polietileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, politetrafluoroetileno, acrílicos, poliésteres, siliconas, epoxis, poliuretanos, plásticos halogenados, plásticos de condensación, plásticos de poliadición, y plásticos de reticulación, PVB, PI, SRP, TPI, PAI, HTS, PFSA, PEEK, PPSU, PEI, PESU, PSU, fluoropolímeros, LCP, PARA, HPN, PPS, poliamidas PPA, policarbonatos PC, PPC, COC, PMMA, ABS, aleaciones de PVC PEX, PVDC, PBT, ET, POM, nailones UHMWPE PS, PVC PP, HDPE, LDPE y sus combinaciones.

Los materiales orgánicos preferidos en forma de matriz orgánica en la que se mezclan las escamas de vidrio, o en forma de revestimientos funcionales sobre las escamas de vidrio para mejorar su adhesión a los sustratos, incluyen polivinil butiral (PVB) tales como los comercializados con la marca comercial Butvar[®], disponible en Solutia, St. Louis, Missouri, o Liquid Nails[®], disponible en Akzo Nobel, Strongsville, Ohio.

5 Las escamas de vidrio se pueden fabricar mediante diversos métodos conocidos. Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos N° 5.017.207 y en la patente publicada PCT N° WO 2004/056716, ambas expedidas a Watkinson se describe un método de fabricación de escamas de vidrio. Las escamas de vidrio normalmente son delgadas y en general planas, con un espesor inferior a 20 μm (micras), preferentemente inferior a 10 μm (micras), más preferentemente inferior a 5 μm (micras), más preferentemente inferior a 2 μm (micras) y más preferentemente inferior a 1 μm (micras). La longitud y anchura de las escamas de vidrio puede oscilar entre 0,1 y 2000 μm (micras), y posiblemente entre 5-1000 μm (micras), 10-500 μm (micras), 20-400 μm (micras), 25-250 μm (micras), 30-200 μm (micras), o 0,5-100 μm (micras), de manera alternativa 1-100 μm (micras), 5-90 μm (micras), y 10-80 μm (micras). La dimensión más larga normalmente se define como longitud. La relación de aspecto se define en el presente documento como la relación de longitud a espesor (la dimensión más larga a la más corta de una escama). La relación de aspecto deseada es superior a cinco, preferentemente superior a 10, más preferentemente superior a 20, incluso más preferentemente superior a 50, y de forma alternativa de 2-50, 5-100 y 10-20.

20 El compuesto de matriz orgánica de escamas de vidrio híbridas se puede aplicar en forma de pasta o de cinta usando procedimientos de deposición/aplicación convencionales o como pre-forma tal como un sello de junta. Es decir, una preforma del sello se puede preparar por separado de este compuesto de matriz orgánica de escamas de vidrio híbridas. Posteriormente, la preforma se puede colocar en su sitio entre la superficie a sellar para fabricar los sellos. El material orgánico curable cargado con las escamas de vidrio se puede aplicar a al menos un sustrato mediante un procedimiento seleccionado del grupo constituido por moldeo de cinta, rasqueta, aplicación capa a capa, serigrafía, pulverización, impresión por chorro de tinta y sus combinaciones.

30 Una capa activa a proteger mediante los sellos y barreras de la invención incluye una célula solar, un contacto de célula solar, un dispositivo FV orgánico, un dispositivo de pantalla de plasma, un dispositivo de nanocristales, un dispositivo electrocrómico, un sistema de material electrocrómico, un dispositivo de partículas suspendidas, micropersianas, un dispositivo de cristal líquido, ventanas inteligentes, ventanas conmutables, vidrio inteligente, eglass, o tecnologías de visualización tales como LED, SED, FED, OLED, LCD, DLP[®], FLD, IMOD, TDEL, QDLED, TMOS, TPD, LCL, LPD, u OLET. La capa activa 90, 120, 220, 320 es la que en última instancia se encuentra protegida por la barrera, sello hermético, junta, o encapsulante de la invención. Como capas activas o dispositivos activos útiles en la presente invención se contemplan productos que incluyen los comercializados con los nombres o marcas comerciales Sageglass[®] y SunValve[™].

40 Una realización de la invención es un método de formación de una barrera, que comprende: (a) el suministro de un material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, (b) la aplicación del material orgánico curable cargado con escamas de vidrio a al menos un primer sustrato, (c) la puesta en contacto de un segundo sustrato con el al menos un primer sustrato de manera que el material orgánico curable cargado con escamas de vidrio se encuentre entre los mismos, y (d) el curado del material orgánico curable para formar una cavidad protegida por una barrera, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras).

45 Otra realización de la invención es un método de formación de una barrera, que comprende: (a) el suministro de un material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, (b) la aplicación del material orgánico curable cargado con escamas de vidrio a al menos un primer sustrato, y (c) el curado del material orgánico curable para formar una barrera, en el que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras).

50 Una realización de la invención es un ensamblaje sellado que comprende al menos una cavidad, la cavidad formada por al menos dos sustratos sellados junto con una composición curada que comprende, antes del curado (a) al menos un material orgánico curable, y (b) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el % de volumen de material orgánico, en la que las escamas de vidrio tienen una longitud de 0,1-2000 μm (micras) y una relación de aspecto de 2-100.

60 Una realización de la invención es un método de sellado hermético de un objeto, que comprende: (a) el suministro de un material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 40-70 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, (b) la aplicación del material orgánico curable cargado con escamas de vidrio a al menos una parte de la superficie del objeto y (c) el curado del material orgánico curable para formar una película o lámina sobre al menos una parte de la superficie del objeto, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras).

Otra realización más de la invención es un método de formación de un módulo de célula solar que comprende: (a) la estratificación en un bastidor, en orden, de (i) una capa laminar posterior, (ii) una capa de adhesivo, (iii) al menos una célula solar, (iv) una capa no conductora (pottant) transparente y (v) una capa de superestrato transparente, para formar un ensamblaje, en el que (b) al menos una de las capas incluye un material orgánico curable cargado con escamas de vidrio que comprende (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras), y (c) el curado del al menos un material orgánico curable mediante la aplicación de una fuente de energía seleccionada del grupo constituido por curado térmico, infrarrojos de banda ancha, láser, inducción por llama, ultrasonidos, quemadores de gas natural, calefacción de inducción magnética, y corrientes de Foucault.

Otra realización más de la invención es un método para formar un módulo de célula solar que comprende: (a) la estratificación en un bastidor, en orden, de (i) una capa laminar posterior, (ii) una capa no conductora (pottant) transparente, (iii) al menos una célula solar, (iv) una capa de adhesivo y (v) una capa de superestrato transparente, para formar un ensamblaje, en el que al menos una de las capas incluye un material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende: (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras), y (c) el curado del al menos un material orgánico curable mediante la aplicación de una fuente de energía seleccionada del grupo constituido por curado térmico, infrarrojos de banda ancha, láser, inducción por llama, ultrasonidos, quemadores de gas natural, calefacción de inducción magnética, y corrientes de Foucault.

Otra realización adicional de la invención es un método para formar un módulo de célula solar que comprende: (a) la estratificación en un bastidor, en orden, de (i) una capa laminar posterior, (ii) una primera capa encapsulante, (iii) al menos una célula solar, (iv) una segunda capa encapsulante y (v) una capa de superestrato transparente, para formar un ensamblaje, en el que (b) al menos una de las capas incluye un material orgánico curable cargado con escamas de vidrio que comprende (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras), y (c) el curado del al menos un material orgánico curable mediante la aplicación de una fuente de energía seleccionada del grupo constituido por curado térmico, UV, visible, láser, láser de infrarrojos de banda ancha, inducción por llama, ultrasonidos, quemadores de gas natural, calefacción de inducción magnética, y corrientes de Foucault.

Aún otra realización adicional de la invención es un dispositivo herméticamente sellado que comprende: (a) al menos dos sustratos, (b) un material orgánico cargado con escamas de vidrio curado entre al menos una parte de los al menos dos sustratos, el material que comprende (i) al menos un material orgánico curable, y (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, (c) los al menos dos sustratos y el material orgánico curable cargado de escamas de vidrio curadas que forma una cavidad sellada herméticamente, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras).

En general, como se muestra en la Figura 1A, se puede dispersar una pluralidad de escamas de vidrio funcionalizadas 15 en la matriz orgánica (precursores) 20. Las escamas de vidrio 15 y la matriz orgánica 20, que forman una matriz rellena de escamas de vidrio 25 a continuación se aplican a un sustrato inferior 10, por ejemplo, como en la Figura 1B, y las escamas tienden a alinearse más o menos en la misma orientación, con el eje longitudinal de las escamas paralelo al sustrato. Se coloca un sustrato superior 40 sobre las escamas de vidrio. Como se muestra en la Figura 1C, se aplica una fuente de energía de compactación tal como ultrasonidos o presión isotáctica (cualquiera de ellas indicadas por la flecha 80), opcionalmente con calor, para fundir, fluidificar, y curar junta la matriz orgánica en cada escama y alinear adicionalmente las escamas de vidrio 15 paralelas a los sustratos. La matriz rellena de escamas de vidrio curadas 25 resultante sella juntos el sustrato 10 y 40 (opcionalmente de forma hermética) para formar una barrera, como se muestra en la Figura 1D. La Figura 1D también se muestra con la capa activa 90 que puede estar presente con o sin EVA u otra película 95 sobre la misma. La capa activa 90 y la capa de EVA 95 aparecen únicamente en la Figura 1D, pero también se pueden considerar en las etapas de las Figuras 1B y 1C.

Son posibles varias geometrías de sello. Por ejemplo, se puede formar un sello entre un sustrato de vidrio inferior, un borde preformado de un sustrato de vidrio superior y a lo largo de los extremos de una capa activa (tal como un OLED) y una capa de plástico (EVA u otra película) como se muestra en la Figura 1D.

En la Figura 2, se muestra una representación esquemática de una parte de un dispositivo FV generalizado sellado herméticamente. En ella, un sustrato de vidrio inferior 110 incluye un borde preformado integral 115, que se puede añadir mediante fusión o cocción de una parte del sustrato de vidrio inferior 110 o se puede formar cortando convenientemente y conformando un bloque de vidrio suficientemente grueso para hacer que el borde preformado 115 se integre con el sustrato de vidrio inferior 110. De manera alternativa, el material de sello, tal como los descritos anteriormente o un esmalte que se puede cocer se imprime o se aplica de otra forma a al menos un sustrato 110, 140 y a continuación se cuece para sinterizar y formar el borde preformado integral 115. La cocción se puede llevar a cabo durante un ciclo de templado del vidrio.

Se coloca una capa activa 120 en la parte superior del sustrato de vidrio. A continuación, una película polimérica 130 se lamina a al menos una de la capa activa 120 y el sustrato de vidrio superior 140. El sustrato de vidrio superior 140 se pone en contacto íntimo con la capa activa 120. En todas las realizaciones, los términos "superior" e "inferior" son relativos y se pretende que únicamente indiquen oposición. Se contempla cualquier disposición espacial.

5 Se deja una separación 150 entre el borde preformado 115 y los bordes de la capa activa 120, la película de polímero 130 y el sustrato de vidrio superior 140 para permitir que un material de sello 160 la rellene. El material de sello híbrido 160 es una matriz orgánica cargada con polvo o escamas de vidrio. Las escamas de vidrio normalmente son delgadas y en general planas, con un espesor inferior a 20 μm (micras), preferentemente inferior a 10 μm (micras), más preferentemente inferior a 5 μm (micras), más preferentemente inferior a 2 μm (micras) y más preferentemente inferior a 1 μm (micras). La longitud y anchura de las escamas de vidrio puede oscilar entre 0,1 y 2000 μm (micras), y posiblemente entre 5-1000 μm (micras), 10-500 μm (micras), 20-400 μm (micras), 25-250 μm (micras), 30-200 μm (micras), de manera alternativa 1-100 μm (micras), 5-90 μm (micras), y 10-80 μm (micras). La dimensión más larga normalmente se define como longitud. La relación de aspecto se define en el presente documento como la relación de longitud a espesor (la dimensión más larga a la más corta de una escama). La relación de aspecto deseada es superior a cinco, preferentemente superior a 10, más preferentemente superior a 20, incluso más preferentemente superior a 50, aún más preferentemente superior a 100 y de forma alternativa de 2-50, 5-100 y 10-20.

20 De manera alternativa, las escamas de vidrio se pueden considerar partículas caracterizadas por una única dimensión de tamaño, tal como el tamaño de partícula promedio D_{50} . Dicho tamaño se puede determinar en un sistema de dispersión láser suministrado por Horiba Scientific, Kioto, Japón, tal como un sistema de detección de partículas en retícula/enmascarado PR-PD2HR, PR-PDS, PR-PD2 o PR-PD3. El D_{50} de las escamas de vidrio preferentemente entra dentro del intervalo de 20 nm a 50 μm (micras), preferentemente de 50 nm a 20 μm (micras), más preferentemente de 75 nm a 10 μm (micras).

30 En otras realizaciones, el sello híbrido puede contener escamas de vidrio que tienen tamaños de partícula D_{50} de hasta 2000 μm (micras), 1-200 μm (micras), preferentemente 5-90 μm (micras), más preferentemente 10-80 μm (micras), o cualquier valor entremedias. El espesor de las escamas de vidrio puede estar entre 10 μm (micras) y 50 nm, preferentemente entre 5 μm (micras), y 75 nm, y lo más preferentemente entre 2 μm (micras) y 100 nm.

35 Se puede usar una fuente de energía 180 localizada o dispersa para fundir o fluidificar el material de sello 160 para llenar completamente la separación 150 formando así el sello sólido 170. Las fuentes de energía localizada adecuadas incluyen fuentes de curado o calentamiento con luz UV, de luz visible, de infrarrojo de banda ancha, láser, de inducción por llama, o sus combinaciones. Las fuentes de energía dispersa incluyen fuentes de calentamiento por curado térmico, ultrasonidos, quemadores de gas natural, inducción magnética y corrientes de Foucault.

40 En la Figura 3 se muestra una tercera geometría de sello, que es una variación de la representada en la Figura 2. Los números de referencia en la Figura 3 tienen un 100 añadido a los números de referencia de la Figura 2 para aquellas características comunes.

45 Por tanto, la Figura 3 representa una variación de un dispositivo electrónico genérico herméticamente sellado, similar al de la Figura 2. El sustrato de vidrio inferior 210 incluye un borde preformado integral 215 que puede o puede no estar formado de una pieza sólida de vidrio como se describe con respecto la Figura 1. Si no está formado de una única pieza de vidrio, entonces sobre el borde del sustrato de vidrio inferior 210 se puede imprimir un material sellante (esmalte) para formar un borde preformado. Se imprime o se aplica de otra forma un esmalte adecuado al borde de los sustratos de vidrio inferior 210 y superior 240. Los sustratos de vidrio superior 210 e inferior 240 a continuación se cuecen durante un ciclo de templado para formar el borde 215 y la banda del borde 245, respectivamente. Un material termoplástico tal como EVA se lamina al sustrato de vidrio superior 210 que cubre la 50 capa activa 220 y se lamina al sustrato de vidrio inferior 240, ambos cuando se comprimen juntos para formar la capa de película 230. Se deja una separación 250 entre el borde preformado 215 y la banda del borde 245 en la cual se añade un material de sello 260 tal como un sistema de escamas de vidrio híbrido (descrito en otras partes en el presente documento). Se forma un sello 270 mediante el calentamiento del material de sello 260 con una fuente de 55 energía 280 localizada que puede ser cualquiera de las desveladas en el presente documento.

La Figura 4 es otra variación de un sello híbrido que tiene una trayectoria tortuosa adicional construida en forma de crestas inorgánicas 345 formadas tanto sobre el sustrato inferior 310 como sobre el sustrato superior 340. Se forma una o más crestas 345 de material inorgánico, tal como una frita de vidrio, tanto sobre el sustrato inferior 310 como sobre el sustrato superior 340. Se forma una o más crestas 345 de material inorgánico, tal como una frita de vidrio, próxima al borde de los respectivos sustratos (310, 340). Las crestas 345 se forman mediante deposición tal como mediante impresión, y a continuación cocción, de una pasta de una frita de vidrio y un vehículo como se desvela en el presente documento. Muchas de esas crestas se pueden imprimir de forma alternativa a intervalos apropiados sobre sustratos opuestos, tales como 1, 2, 3, 4, 5, o más crestas sobre cada sustrato de modo que cuando los 65 sustratos se ponen muy próximos entre sí las crestas forman una especie de tamiz.

Durante un proceso de ensamblaje similar al descrito en la Figura 1 y el ensayo acompañante, ahora mostrado en la Figura 4, se puede rellenar una matriz 325 rellena de vidrio entre crestas 345 sucesivas y a continuación se pueden comprimir juntos los sustratos 310 y 340. Las crestas 345 unidas al sustrato respectivo (310,340) se pueden poner en contacto o casi en contacto con el respectivo sustrato opuesto (340,310). La matriz 325 se puede curar mediante energía localizada o dispersa como se ha descrito anteriormente para formar un sello polimérico curado 370.

Las ventajas de los esquemas de construcción y calentamiento de las Figuras 2 a 4 son al menos dobles. Debido a que el material sellante es esencialmente inorgánico, no hay necesidad de eliminar una cantidad excesiva de aglutinante orgánico como resulta frecuente en el caso con pastas impresas, secas y cocidas convencionales. En segundo lugar, debido a que el material sellante se calienta localmente, el sustrato no se calienta, y hay poco o ningún problema de sobrecalentamiento y fractura del sustrato.

Como capa activa (90, 120, 220, 320), las células solares se pueden fabricar en módulos, y se pueden sellar juntas con los procesos desvelados en el presente documento. Las células solares en general están fabricadas de materiales semiconductores, tales como silicio (Si), que convierte la luz solar en energía eléctrica útil. Un ensamblaje de célula solar en general está fabricado de obleas delgadas de Si en las que se forma la unión PN necesaria por difusión de fósforo (P) procedente de una fuente de fósforo adecuada en una oblea de Si de tipo P. El lado de la oblea de silicio sobre el cual incide la luz solar en general está revestido con un revestimiento anti-reflectante (ARC) para impedir la pérdida reflectante de luz solar. Este ARC incrementa la eficiencia de la célula solar. Un patrón en rejilla de electrodos bidimensional conocido como contacto frontal conecta con el lado N de silicio, y un revestimiento predominantemente de aluminio (Al) hace conexión con el lado P de silicio (contacto posterior). Además, se imprimen y se cuecen contactos conocidos como contactos traseros de plata, fabricados de una pasta de plata o plata y aluminio, sobre el lado N de silicio para permitir la soldadura de pestañas que conectan eléctricamente una célula con la siguiente en un módulo de célula solar. Estos contactos son las tomas eléctricas de la unión PN a la carga exterior. Para los ensamblajes de células solares de película delgada los elementos activos pueden estar basados en otros semiconductores tales como silicio amorfo, telururos de cadmio, o selenuros de cobre, indio y galio. Con frecuencia, estos sustratos de película delgada están construidos sobre los sustratos de vidrio o metálicos superiores representados como sustrato superior o inferior de las Figuras 2 a 4.

Otra realización es el uso de sellos de junta fabricados con el sistema de sellado híbrido de esta invención. Procesos como la extrusión mejoran la alineación laminar de las escamas, y a continuación las juntas se pueden alinear dentro del sello para permitir una mejora en la hermeticidad mediante la formación de una trayectoria tortuosa.

Una ventaja importante del sello híbrido sobre un sello de vidrio hermético es el uso de una temperatura de curado de los sellos relativamente baja. Esto es especialmente importante para el sellado de dispositivos sensibles a la temperatura tales como células solares de segunda y tercera generación. Como consecuencia del curado a baja temperatura o incluso a temperatura ambiente, la formación de grietas en la superficie y el calentamiento del dispositivo dejan de ser un problema.

La mayoría de materiales orgánicos son susceptibles a la degradación por luz UV, en especial en exposiciones al aire libre tales como las que cabe esperar para células solares, que comprometerían su hermeticidad. Una realización de la presente invención es la incorporación de iones que absorben luz UV, tales como titanio, cerio, y otros óxidos de metales de transición y metales de las tierras raras, en la composición de escamas de vidrio para conferir una protección frente a la luz UV significativa a la fase polimérica continua. Esto sería una ventaja para sistemas poliméricos curados térmicamente por vía directa o indirecta usando absorción de luz visible, infrarrojo próximo, o calentamiento directo.

La Figura 5 representa una realización de la invención, que es un proceso para la producción de una conexión pasante sellada herméticamente. La conexión pasante 420 se pone en contacto con y en general a lo largo del sustrato inferior 410. Sobre el sustrato superior 440 se forma una cresta de polímero relleno de escamas de vidrio 425. Usando presión 480, el sustrato inferior 410 y el sustrato superior 440 se comprimen juntos de forma que el polímero de escamas de vidrio 425 entra en contacto con la conexión pasante 420. Se aplica energía localizada o dispersa para curar el polímero en el mismo formando un sello 470 que tiene una conexión pasante.

Otras realizaciones de la invención suponen la deposición de energía localizada para humectar y fluidificar un material sellante tal como un plástico revestido de escamas de vidrio. Dicha deposición de energía localizada puede incluir el calentamiento por infrarrojos, ultrasonidos y coacción con láser, desvelados en otra parte del presente documento.

Una realización de la invención supone, en particular, un proceso de sellado hermético de una conexión pasante conductora que comprende: (a) el pretratamiento de la conexión pasante conductora para permitir una unión hermética a la matriz orgánica, (b) la encapsulación del conductor en el sellante compuesto híbrido de escamas de vidrio y el procesamiento del sello de borde híbrido hermético como se ha indicado anteriormente. Se puede aplicar presión a al menos uno de los sustratos. Los sustratos adecuados incluyen vidrio, vidrio revestido conductor, óxido de indio y estaño, óxido de zinc dopado con aluminio, metales pulverizados catódicamente, revestimientos antirreflectantes, revestimientos de Si₃N₄, y sus combinaciones.

Otra realización de la invención es un método de formación de una barrera, que comprende: (a) el suministro de un material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende (i) al menos un material orgánico curable, (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, (b) la aplicación del material orgánico curable cargado con escamas de vidrio a al menos un primer sustrato, y (c) el curado del material orgánico curable para formar una barrera, en el que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras). En este método, un segundo sustrato se puede poner en contacto con el al menos un primer sustrato de manera que el material orgánico curable cargado de escamas de vidrio quede entre los mismos. La barrera puede formar una cavidad, y la cavidad puede ser hermética.

10 Sistema orgánico: En un módulo fotovoltaico (FV) típico hay una serie de componentes orgánicos, tales como sellos, encapsulantes, adhesivos, láminas posteriores, capas no conductoras (pottants) y bastidores. Los últimos cinco términos se usan en el presente documento como se definen en Michelle Poliskie, Solar Module Packaging, CRC Press, 2011, sobre todo a partir de la sección 2.2 en la página 22. En consecuencia, dependiendo de su función en un módulo fotovoltaico determinado se usan muchas variedades de materiales poliméricos. Una mejor resistencia a la intemperie es esencial para todos estos sistemas. En consecuencia, la incorporación de escamas de vidrio en todos estos sistemas poliméricos incrementará la resistencia a la intemperie y por tanto se puede enseñar como realizaciones de esta invención. Hablando de forma generalizada, algunos de estos se pueden extruir como lámina posterior resistente a la humedad; algunos otros se pueden usar como encapsulantes sobre la parte superior de las células fotovoltaicas; incluso algunos otros se pueden usar como sellantes híbridos mejorados resistentes a la humedad. Las realizaciones más preferidas son (a) sellos híbridos entre dos sustratos que forman el recinto protector para el dispositivo FV en su interior; (b) revestimientos de barrera híbridos resistentes a la humedad para encapsulantes de células solares.

En particular, una realización de la invención es un método de formación de un módulo de célula solar que comprende (a) la estratificación en un bastidor, en orden, de (i) una capa laminar posterior, (ii) una capa no conductora (pottant) trasera, (iii) al menos una célula solar, (iv) una capa de adhesivo y (v) una capa de superestrato transparente, para formar un ensamblaje, en el que al menos una de las capas incluye un material orgánico curable cargado con escamas de vidrio que comprende [a] al menos un material orgánico curable, y [b] el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico, en la que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 μm (micras), y (b) el curado del al menos un material orgánico curable mediante la aplicación de una fuente de energía seleccionada del grupo constituido por láser, láser de infrarrojos de banda ancha, inducción por llama, ultrasonidos, quemadores de gas natural, calefacción por inducción magnética, y corrientes de Foucault. En una realización alternativa, el ensamblaje se puede formar mediante la estratificación en un bastidor, en orden, de (i) una capa laminar posterior, (ii) una primera capa encapsulante, (iii) al menos una célula solar, (iv) una segunda capa encapsulante y (v) una capa de superestrato transparente. En otra realización alternativa adicional, el ensamblaje se puede formar mediante la estratificación en un bastidor, en orden, de (a) una capa laminar posterior, (b) una capa adhesiva, (c) al menos una célula solar, (d) una capa no conductora (pottant) transparente y (e) una capa de superestrato transparente. En cualquier realización, el material orgánico curable cargado con escamas de vidrio se puede someter a un emisor ultrasónico para alinear al menos parcialmente las escamas generalmente paralelas a las otras capas.

Algunos de los posibles productos químicos que se pueden usar como materiales de resina son a) un termoplástico (a base de vinilo), tales como un copolímero de etileno y acetato de vinilo usado como encapsulante (por ejemplo Elvax[®] (Dupont), Encapsolar[®] (Stevens Urethane)); tereftalato de polietileno usado como lámina posterior ((Rynite[®], Mylar[®], Melinex[®] (todos de Dupont)); fluoruro de polivinilo usado como lámina posterior (por ejemplo, Tedlar[®] (Dupont) o b) termoendurecidos tales como i) resinas epoxi - agente de curado de dicianidamida, ii) poliimidaz, iii) poliéster, iv) poliéster de epoxi híbrido, v) poliuretano, vi) ésteres de cianato, y vii) acrílicos, tales como sal de b-polimetilacrilato del ácido polietileno-b-polimetacrílico usado como encapsulante (por ejemplo, Suryln[®] (Dupont)), y viii) elastómeros tales como polidimetilsiloxano usados como encapsulantes (por ejemplo, Sylgard[®], (Dow Corning)).

Para el sellado híbrido en esta invención se contempla que un sistema polimérico cargado de escamas de vidrio, cuando se cure, se transforme en un sistema híbrido similar a un sólido. Para realizar el sellado se pueden usar una serie de aditivos usados en la industria así como una serie de métodos de curación –tales como curado con luz UV, curado térmico y formación de enlaces reticulados reactivos. En formulaciones adhesivas, las resinas de alto peso molecular proporcionan el esqueleto del sistema de sellado polimérico. En este sentido, se pueden usar una serie de sistemas de resina, tales para elastómeros adhesivos a base de caucho tales como caucho natural, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo y cauchos de policloropreno; se pueden usar resinas de polivinil butral tales como Butvar[®] de Solutia corporation; se puede usar una combinación de resinas Butvar[®] con resinas termoendurecidas tales como resinas epoxi, resinas fenólicas; se pueden usar resinas epoxi con agentes de curado de amina; también se pueden usar resinas adhesivas curables por luz UV tales UV610 de Permabond Engineering Adhesives. También se pueden usar adhesivos de curado térmico tales como Dow Corning EA 6052. Ejemplos de sellantes de curado químico– que se pueden usar para la parte orgánica de estos sistemas de sellado híbridos– son de tipo silicona, poliuretano o polisulfuro.

En una formulación adhesiva típica, aparte de las resinas que proporcionan la estructura del esqueleto en el material polimérico sólido resultante, también se pueden usar una serie de componentes adicionales tales como resinas

adherentes (las listadas en la patente de propiedad común de Estados Unidos 7.547.369).

Se pueden añadir otros componentes útiles como adhesivos en los sistemas de la invención que incluyen óxidos inorgánicos tales como ZnO, polvos de MgO, agentes antiespumantes, antioxidantes para proporcionar la formulación adhesiva funcional. Se contempla que se puedan añadir escamas de vidrio a estos sistemas adhesivos para proporcionar los sellos híbridos de esta invención.

Las modificaciones de las superficies de las escamas de vidrio mediante revestimientos orgánicos para promover la adhesión y la humectación por una matriz orgánica en el sistema híbrido son otra realización de esta invención. Básicamente, estos revestimientos orgánicos, por ejemplo, agentes de acoplamiento de silano, tienen una estructura general $R-Si(OR_1)_3$ en la que R es un grupo organofuncional tal como vinilo o epoxi o amina, y R_1 es un grupo orgánico tal como un grupo alcóxido que se puede hidrolizar. Los grupos hidrolizables reaccionan con los hidroxilos sobre la superficie del vidrio y se unen a la superficie del vidrio sobre un extremo y tienen un grupo organofuncional sobre el otro extremo. Este grupo organofuncional sobre el extremo libre del revestimiento de silano reacciona con la matriz polimérica promoviendo una mejor unión con la matriz orgánica de los revestimientos híbridos. Dependiendo de los grupos organofuncionales se pueden usar una serie de silanos. Algunos de los agentes de acoplamiento de silano representativos útiles para esta invención pueden tener grupos organofuncionales tales como vinilo, alquilo, fenilo, perfluoroalquilo, metacrilato, amina, epoxi, cloropropilo, mercapto, estirilo catiónico, titanato, isocianurato. Se pueden usar otros agentes de acoplamiento de silano disponibles en el mercado, por ejemplo, los comercializados por Gelest, Inc.

En general, las escamas de vidrio de la invención se pueden funcionalizar mediante la aplicación a las escamas de vidrio de al menos uno de cebadores que promueven la adhesión; agentes de acoplamiento; agentes de acoplamiento de organotitanato; agentes de acoplamiento de silano seleccionados del grupo constituido por vinilo, cloropropilo, epoxi, metacrilato, amina primaria, diamina, mercapto, estirilo catiónico, metacrilato catiónico, titanato, reticulante, silanos mixtos y epoximelamina; elastómeros de caucho seleccionados del grupo constituido por caucho natural, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo, caucho de neopreno.

Los inventores indican que los requisitos de las composiciones de vidrio para las escamas usadas en sellantes híbridos no son demasiado exigentes, más allá de que deban poseer curvas de viscosidad-temperatura adecuadas para su transformación en escamas delgadas. Además, estas composiciones deben tener una buena durabilidad en agua. A pesar de que se pueden usar composiciones a base de plomo, se prefiere que estos vidrios estén libres de plomo. Por tanto, los vidrios adecuados pueden proceder de diversos sistemas de vidrio, tales como vidrios de silicato, vidrios de borato, vidrios de fosfato, vidrios a base de zinc, vidrios a base de bismuto, vidrios de bismuto-zinc, vidrios a base de metales alcalino-térreos, especialmente vidrios a base de bario, y vidrios de silicato alcalino. Las escamas de vidrio ejemplares pueden proceder de una amplia oferta de vidrios de la Ferro Corporation tales como vidrios de esmalte de porcelana, vidrios de terracota y vidrios predominantemente a base de zinc tal como el vidrio S46/6. En ciertos casos, las escamas de vidrio se pueden colorear con óxidos colorantes para bloquear o mitigar el desgaste de componentes orgánicos por la radiación UV, extendiendo así la vida de los sellos. Los vidrios se pueden seleccionar para que igualen los coeficientes de expansión térmica (CET) entre los sustratos (si es vidrio) y las escamas en el intervalo de 50 a $200 \times 10^{-7}/^{\circ}C$, de manera alternativa de $75-175 \times 10^{-7}/^{\circ}C$, de manera alternativa de $100-150 \times 10^{-7}/^{\circ}C$. Los vidrios se pueden seleccionar para que igualen los índices de refracción de las escamas al polímero para mejorar la transparencia del ensamblaje.

Otra realización de esta invención es la cantidad de escamas de vidrio que se cargan en el sistema híbrido polimérico cargado de escamas de vidrio. Se contempla que, aparte de consideraciones tecnológicas, la aplicación eventual de este sistema híbrido en el ensamblaje fotovoltaico, tal como láminas posteriores mejoradas de barrera para la humedad o encapsulantes mejorados de barrera para la humedad o materiales sellantes mejorados de barrera para la humedad, determine la cantidad de la carga de escamas de vidrio. Además, el método de aplicación, tal como deposición capa a capa, pulverización, revestimiento por centrifugación, inmersión, serigrafado, moldeo en cinta, rasqueta, determinará la carga de escamas de vidrio.

Las cargas deseadas son del 1-95 % en volumen (para técnicas de deposición tales como deposición capa a capa), preferentemente del 1-80 % en volumen, más preferentemente del 10-80 % en volumen, incluso más preferentemente de 30-80 % en volumen, y lo más preferentemente del 40-70 % en volumen. En realizaciones alternativas, son útiles cargas del 10-40 % en volumen.

Se debe entender que todos los intervalos desvelados en el presente documento engloban los valores inicial y final del intervalo y todos y cada uno de sus subintervalos. Por ejemplo, la indicación de un intervalo de "1 a 10" se debe considerar que incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (e incluido) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o superior y terminan con un valor máximo de 10 o inferior, por ejemplo, de 1,0 a 2,7, de 3,3 a 8,9, de 5,7 a 10. Una limitación tal como "al menos uno seleccionado del grupo constituido por" está destinada a respaldar "al menos dos", "al menos tres", etc. hasta e incluida una realización que incluye todos los elementos de dicha lista.

En los siguientes ejemplos, se mezclaron resinas Solutia Butvar[®] 98, 158C121 y LN903 (las dos de Akzo Nobel) disponibles en el mercado con escamas de vidrio ECR (Grade GF100 nm) disponibles en el mercado, en Glassflake Ltd., Leeds, Inglaterra, y disolventes orgánicos tales como tolueno, etanol y/o acetona para proporcionar una suspensión de revestimiento polimérica híbrida cargada de escamas de vidrio.

5 Muestra A: 3,5 g de resina Butvar B-98, 3,5 gramos de escamas de vidrio ECR (Grade GF100 nm), y 3 g de una mezcla 1:1 de tolueno/etanol se mezclaron entre sí, en un mezclador de alta velocidad a 3500 rpm (durante 1 min 5 veces) para obtener la suspensión de revestimiento híbrida. A continuación, la suspensión se reviste sobre dos portaobjetos de vidrio limpios de (3") 76,2 mm x (3") 76,2 mm x 3,2 mm (del lado que no contiene estaño) usando una rasqueta con una separación de 125 µm. A continuación, los portaobjetos se secaron a 80 °C durante 1 hora para eliminar los disolventes. A continuación los portaobjetos se pusieron uno encima del otro de forma que los lados del revestimiento híbrido se encontraban en contacto. A continuación, el ensamblaje se calentó a 171 °C y se mantuvo durante 20 minutos y se enfrió en un horno para obtener un ensamblaje sellado. Este ensamblaje de cupones de vidrio sellado híbrido se sumergió en una solución colorante azul (1 g de azul reactivo 4 de Sigma Aldrich disuelto en 300 ml de agua DI) y se dejó durante 24 h. Al final de las 24 h, el ensamblaje se observó visualmente y bajo un microscopio de baja potencia para la penetración de colorante azul en el sello híbrido entre los cupones de vidrio. El colorante azul no había penetrado en el sello y de esta forma el ensamblaje superó el ensayo del colorante.

20 Muestra B: 8,5 g de resina LN903 de Akzo Nobel, 1,5 gramos de escamas de vidrio ECR (Grade GF100 nm), y 1,73 g de tolueno se mezclaron entre sí, en un mezclador de alta velocidad a 3500 rpm (durante 1 min 5 veces) para obtener la suspensión de revestimiento híbrido. A continuación, la suspensión se reviste sobre dos portaobjetos de vidrio limpios de (3") 76,2 mm x (3") 76,2 mm x 3,2 mm (del lado que no contiene estaño) usando una rasqueta con una separación de 125 µm. A continuación, los portaobjetos se secaron a 50 °C durante 2 min para eliminar los disolventes. A continuación los portaobjetos se pusieron uno encima del otro de forma que los lados del revestimiento híbrido se encontraban en contacto. A continuación, el ensamblaje se dejó a temperatura ambiente (~25 °C) y se mantuvo durante 24 horas para obtener un ensamblaje sellado. Este ensamblaje de cupones de vidrio sellado híbrido se sumergió en una solución colorante azul (1 g de azul reactivo 4 de Sigma Aldrich disuelto en 300 ml de agua DI) y se dejó durante 24 h. Al final de las 24 h, el ensamblaje se observó visualmente y bajo un microscopio de baja potencia para la penetración de colorante azul en el sello híbrido entre los cupones de vidrio. El colorante azul no había penetrado en el sello y de esta forma el ensamblaje superó el ensayo del colorante.

35 Muestra C: 0,74 g de resina 158C121 (de Akzo Nobel) se pasó primero a través de un tamiz de malla 250 en la parte superior de un cupón de vidrio de (3") 76,2 mm x (3") 76,2 mm x 3,2 mm (del lado que no contiene estaño) y a continuación se pasaron 0,09 g de escamas de vidrio ECR (Grade GF100 nm) a través de un tamiz de malla 250 en la parte superior de la resina 158C121. A continuación se colocó un segundo portaobjetos sobre la parte superior del revestimiento de resina tamizada + escamas de vidrio. A continuación, el ensamblaje se calentó a 177 °C durante 60 minutos y a continuación se enfrió al horno para obtener un ensamblaje sellado. Este ensamblaje de cupones de vidrio sellado híbrido se sumergió en una solución colorante azul (1 g de azul reactivo 4 de Sigma Aldrich disuelto en 300 ml de agua DI) y se dejó durante 24 h. Al final de las 24 h, el ensamblaje se observó visualmente y bajo un microscopio de baja potencia para la penetración de colorante azul en el sello híbrido entre los cupones de vidrio. El colorante azul no había penetrado en el sello y de esta forma el ensamblaje superó el ensayo del colorante.

45 Muestra D: En esta muestra, en primer lugar se depositaron dos crestas cuadradas (~2 mm de ancho) de esmalte inorgánico y se cocieron (a 525 °C durante 20 minutos) sobre un cupón de vidrio inferior grueso de 76,2 mm (3") x 76,2 mm (3") x 3,2 mm. De forma similar, se depositó una cresta cuadrada individual (~2 mm de ancho) del esmalte inorgánico y se coció (a 525 °C durante 20 min) sobre un cupón de vidrio inferior grueso de 76,2 mm (3") x 76,2 mm (3") x 3,2 mm. La colocación de estas crestas se realiza de tal forma que si los dos cupones de vidrio se ponen uno encima del otro de tal manera que las crestas estén orientadas una hacia otra, la cresta del cupón de vidrio superior quedaría situada entre las crestas del cupón inferior. A continuación, en el centro del cupón de vidrio inferior se evaporó un cuadrado de una película delgada de aluminio (este aluminio delgado será opaco al comienzo y se volverá transparente si es atacado por la humedad) para indicar la reactividad con humedad. A continuación, se puso la resina líquida LN903 (de Akzo Nobel) entre las crestas en el cupón inferior mediante aplicación con jeringa. A continuación, el cupón de vidrio superior se colocó en la parte superior del cupón de vidrio inferior para comprimir suavemente la resina líquida. A continuación, todo el ensamblaje se curó a temperatura ambiente (~25 °C) durante 24 horas para obtener el ensamblaje sellado. El ensamblaje sellado se sometió a ensayo para el colorante como en los ejemplos A a C. El ensamblaje superó el ensayo del colorante. A continuación el colorante se eliminó mediante lavado en acetona. A continuación, el ensamblaje se puso dentro de una cámara de ensayo de la humedad y se sometió a 85 °C y una humedad relativa del 85 %. La unidad se verificó periódicamente para el ingreso de agua observando la opacidad de la capa de aluminio de película delgada central. Después de 168 horas a 85 °C/HR del 85 %, el aluminio interior se volvió transparente, lo que indica el ingreso de agua y la reacción con la película delgada de aluminio. Por tanto, el sello solo con compuestos orgánicos falla después de 168 horas.

65 Muestra F: En esta muestra, en primer lugar se depositaron dos crestas cuadradas (~2 mm de ancho) de esmalte inorgánico y se cocieron (a 525 °C durante 20 minutos) sobre un cupón de vidrio inferior grueso de 76,2 mm (3") x 76,2 mm (3") x 3,2 mm. De forma similar, se depositó una cresta cuadrada individual (~2 mm de ancho) de esmalte

ES 2 548 427 T3

inorgánico y se coció (a 525 °C durante 20 min) sobre un cupón de vidrio superior grueso de 76,2 mm (3") x 76,2 mm (3") x 3,2 mm. La colocación de estas crestas se realiza de tal forma que si los dos cupones de vidrio se ponen uno encima del otro de tal manera que las crestas estén orientadas una hacia otra, la cresta del cupón de vidrio superior quedaría situada entre las crestas del cupón inferior. A continuación, en el centro del cupón de vidrio inferior se evaporó un cuadrado de una película delgada de aluminio (este aluminio delgado será opaco al comienzo y se volverá transparente si es atacado por la humedad) para indicar la reactividad con humedad. A continuación, entre las crestas en el cupón inferior se aplicó una solución híbrida orgánica rellena de escamas de vidrio (4 g de resina líquida LN903, 1 g de escamas de vidrio ECR (Grade GF100 nm), y 3,5 g de tolueno mezclados en un mezclador de DAC en 3500 rpm durante 1 min durante 5 veces) mediante una jeringa. A continuación, el cupón de vidrio superior se colocó en la parte superior del cupón de vidrio inferior para comprimir suavemente la resina líquida. A continuación, todo el ensamblaje se curó a temperatura ambiente (~25 °C) durante 24 horas para obtener el ensamblaje sellado. El ensamblaje sellado híbrido se sometió a ensayo para el colorante como en los ejemplos A a C. El ensamblaje superó el ensayo del colorante. A continuación el colorante se eliminó mediante lavado en acetona. A continuación, el ensamblaje se puso dentro de una cámara de ensayo de la humedad y se sometió a 85 °C y una humedad relativa del 85 %. La unidad se verificó periódicamente para el ingreso de agua observando la opacidad de la capa de aluminio de película delgada central. Incluso después de 744 horas a 85 °C/HR del 85 %, el aluminio interior permaneció opaco, lo que indica la ausencia de ingreso de agua. Por tanto, al comparar la muestra F con la muestra D, los sellos híbridos orgánico rellenos de escamas de vidrio aguantan el ingreso de agua al menos 576 horas más que el sello orgánico solo.

REIVINDICACIONES

1. Un método de formación de una barrera, que comprende:
 - 5 a. el suministro de un material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende
 - (i) al menos un material orgánico curable,
 - (ii) el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico,
 - 10 b. la aplicación del material orgánico curable cargado con escamas de vidrio a al menos un primer sustrato, y
 - c. el curado del material orgánico curable para formar una barrera,

en el que las escamas de vidrio tienen una relación de aspecto de 2-100 y una longitud de 0,1-2000 µm (micras).
- 15 2. El método de la reivindicación 1, que además comprende, antes de (c) la puesta en contacto de un segundo sustrato con al menos un primer sustrato de forma que el material orgánico curable cargado de escamas de vidrio se encuentra entre los mismos.
3. El método de la reivindicación 2, en el que la barrera forma una cavidad.
- 20 4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que las escamas de vidrio están presentes en una cantidad del 10-40 % en volumen y tienen una longitud de 0,5-100 µm (micras).
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que las escamas de vidrio están presentes en una cantidad del 40-70 % en volumen y tienen una longitud de 0,5-100 µm (micras).
- 25 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el tamaño promedio de partículas de las escamas de vidrio es de 50 nm a 20 µm (micras).
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que, antes de (a), las escamas de vidrio se funcionalizan mediante la aplicación a las escamas de vidrio de al menos uno de cebadores que promueven la adhesión; agentes de acoplamiento; agentes de acoplamiento de organotitanato; agentes de acoplamiento de silano seleccionados del grupo constituido por vinilo, cloropropilo, epoxi, metacrilato, amina primaria, diamina, mercapto, estirilo catiónico, metacrilato catiónico, titanato, reticulante, silanos mixtos y epoximelamina; elastómeros de caucho seleccionados del grupo constituido por caucho natural, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo, caucho de neopreno.
- 35 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que, antes de (a), las escamas de vidrio están constituidas por al menos un catión que absorbe la luz UV seleccionado del grupo constituido por titanio, cerio, metales de transición y metales de las tierras raras.
- 40 9. El método de la reivindicación 3, en el que dentro de la cavidad hay contenida una capa activa.
10. El método de la reivindicación 9, en el que la capa activa se selecciona del grupo constituido por una célula solar, un contacto de célula solar, un dispositivo FV orgánico, un dispositivo de pantalla de plasma, un dispositivo de nanocristales, un dispositivo electrocrómico, un sistema de material electrocrómico, un dispositivo de partículas suspendidas, micro-persianas, un dispositivo de cristal líquido, ventanas inteligentes, ventanas conmutables, vidrio inteligente, eglass, LED, SED, FED, diodo emisor de luz orgánico (OLED), LCD, DLP®, FLD, IMOD, TDEL, QDLED, TMOS, TPD, LCL, LPD y OLET.
- 50 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el curado se consigue mediante la aplicación de una fuente de energía localizada seleccionada del grupo constituido por ultrasonidos, luz visible, luz ultravioleta, infrarrojo de banda ancha, láser, inducción por llama y sus combinaciones.
- 55 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que el curado se consigue mediante la aplicación de una fuente de energía dispersa seleccionada del grupo constituido por calentamiento térmico, calor ambiental, ultrasonidos, quemadores de gas natural, calentamiento por inducción magnética, hornos de convección y corrientes de Foucault.
- 60 13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que, después de (b) el material orgánico curable cargado de escamas de vidrio se somete a un emisor ultrasónico para alinear al menos parcialmente las escamas generalmente paralelas al sustrato.
- 65 14. Un ensamblaje sellado que comprende al menos una cavidad, la cavidad formada por al menos dos sustratos sellados junto con una composición de curado que comprende el material orgánico curable cargado de escamas de vidrio que comprende, antes del curado

- a. al menos un material orgánico curable, y
- b. el 5-95 % en volumen de escamas de vidrio basado en el volumen de material orgánico,

en el que las escamas de vidrio tienen una longitud de 0,1-2000 μm (micras) y una relación de aspecto de 2-100.

- 5
15. El ensamblaje sellado de la reivindicación 14, en el que se proporciona una capa activa para que se encuentre contenida dentro de la cavidad.

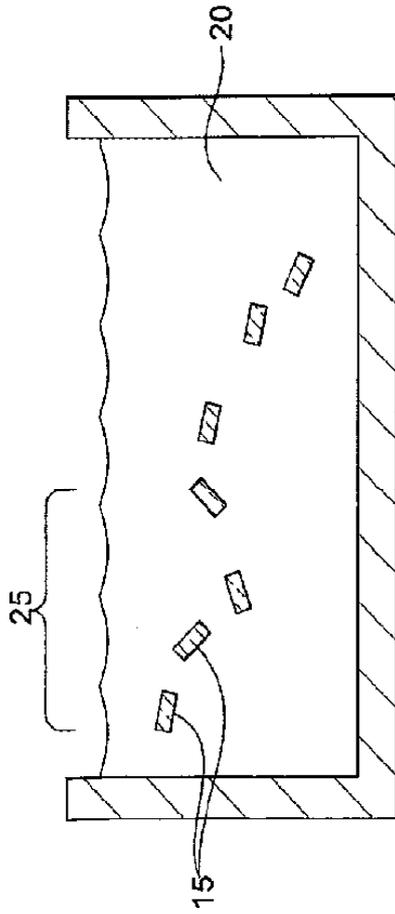


FIG. 1A

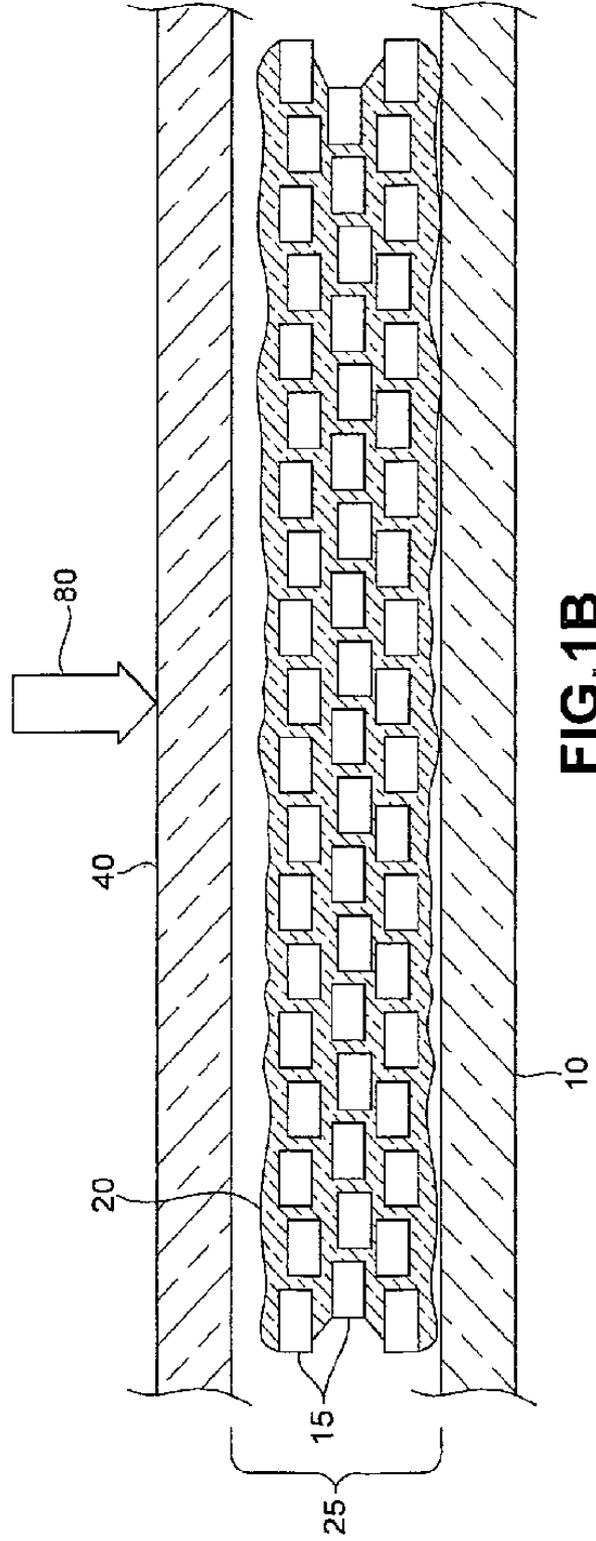


FIG. 1B

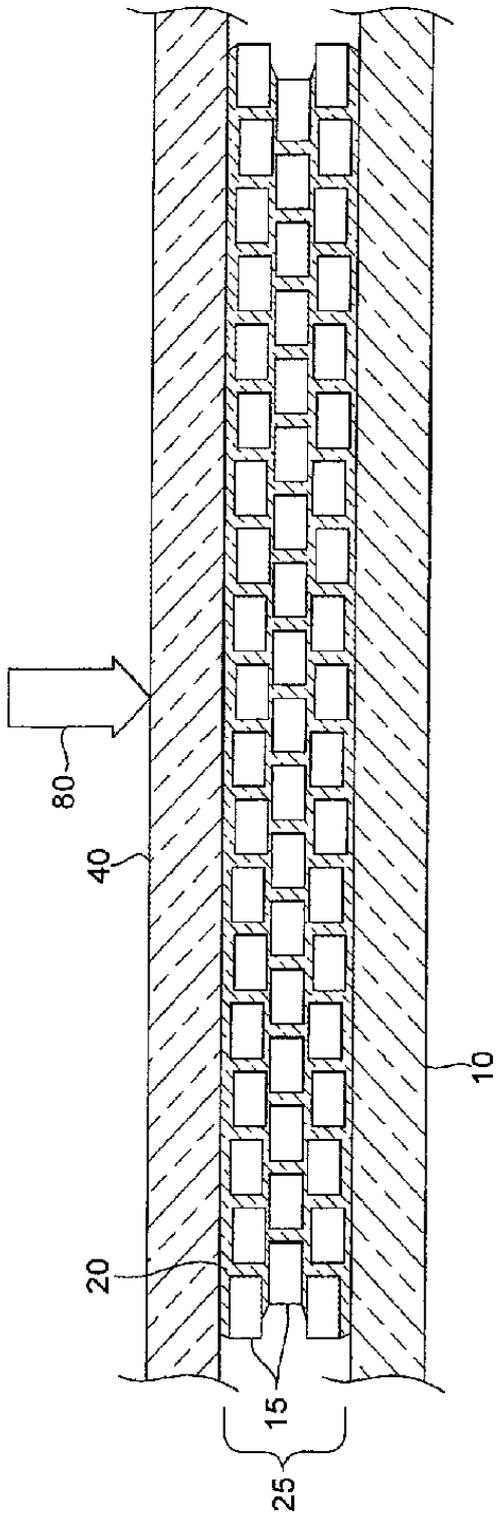


FIG. 1C

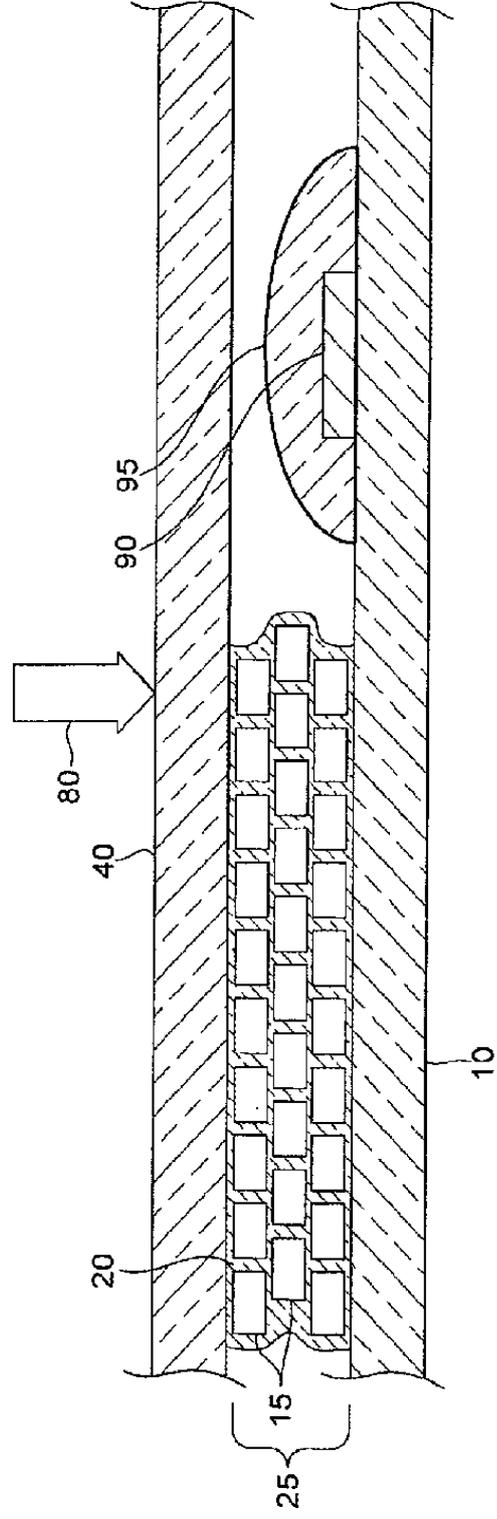


FIG. 1D

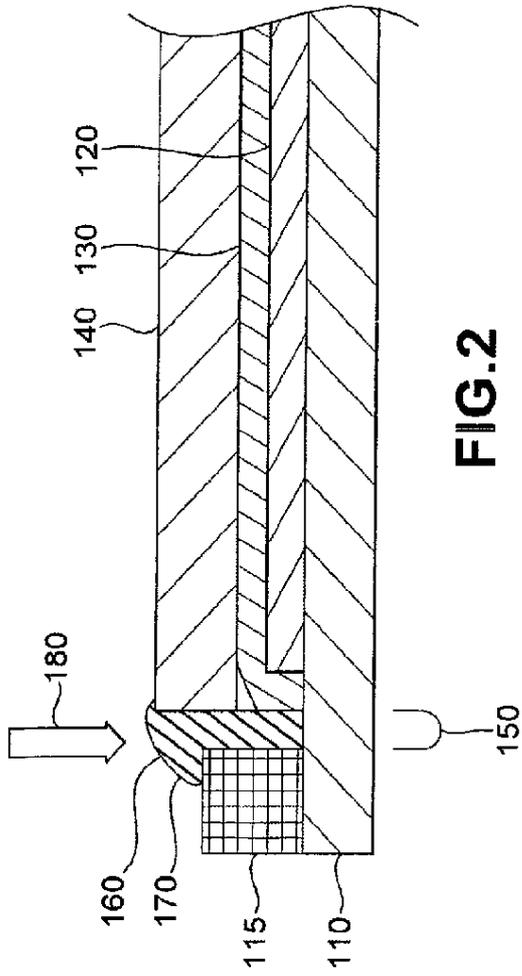


FIG. 2

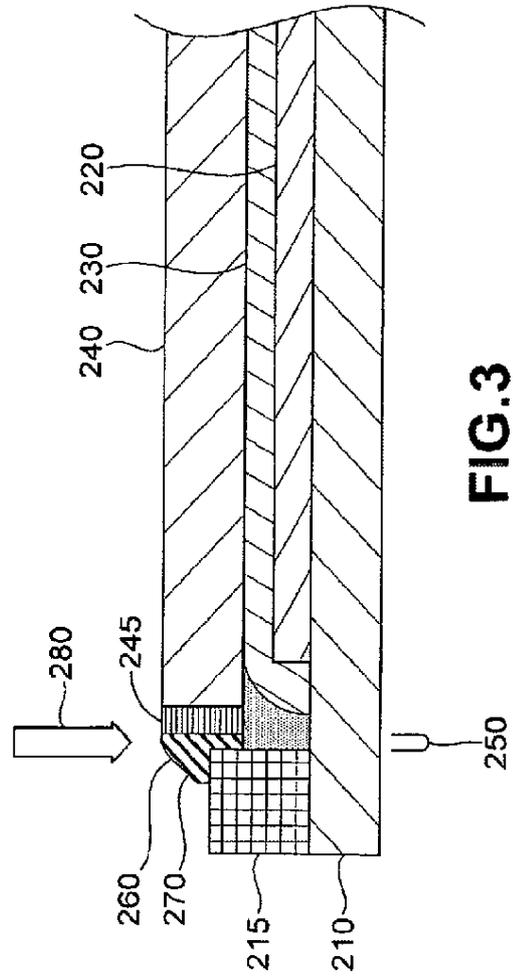


FIG. 3

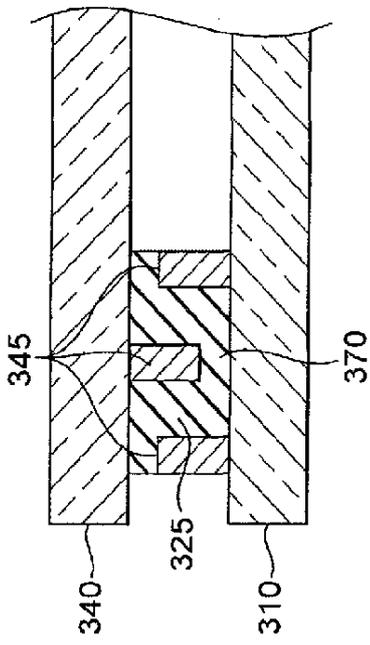


FIG.4

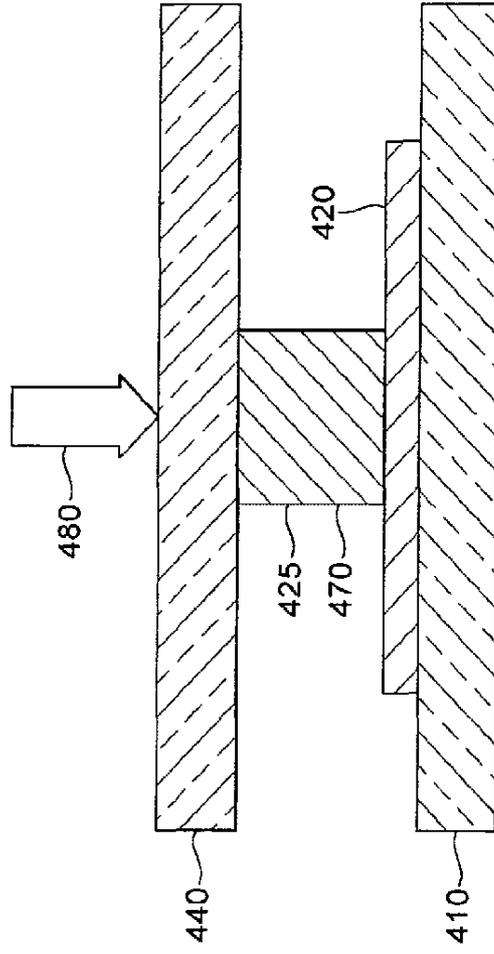


FIG.5