

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 456**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/042** (2006.01)

**C08K 5/14** (2006.01)

**C08K 5/5425** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C09K 3/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2012 PCT/JP2012/054111**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.09.2012 WO12121003**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2012 E 12755072 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016 EP 2685508**

54 Título: **Película sellante para células solares y célula solar que usa la misma**

30 Prioridad:

**09.03.2011 JP 2011051068**

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

**14.11.2016**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, Kyobashi 1-chome  
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**KATAOKA HISATAKA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 589 456 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Película sellante para células solares y célula solar que usa la misma

### Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una película sellante de célula solar que tiene una alta adhesión y excelente durabilidad bajo alta temperatura y alta humedad, y a una célula solar que usa la película sellante de célula solar.

### Antecedentes de la técnica

10 En los últimos años, se han empleado ampliamente las células solares (paneles solares) como dispositivos que convierten directamente la energía solar en energía eléctrica, desde el punto de vista del uso eficaz de los recursos naturales y la prevención de la contaminación medioambiental. Se está llevando a cabo el desarrollo de las células solares en términos de productividad y durabilidad.

15 Como se muestra en la Fig. 1, la célula solar se prepara generalmente superponiendo un material de protección del lado frontal transparente 11 (lado que recibe la luz), tal como placa de vidrio, una película sellante del lado frontal 13A (lado que recibe la luz), múltiples elementos fotovoltaicos 14 (por ejemplo, elementos fotovoltaicos compuestos de silicio), una película sellante del lado posterior 13B y un material de protección del lado posterior 12 (miembro de cobertura del lado posterior), en este orden y desgasando los mismos bajo presión reducida, y posteriormente calentando la película sellante del lado frontal 13A y la película sellante del lado posterior 13B bajo aplicación de presión para reticular y curar las películas, por lo que estas se unen y combinan. En la célula solar convencional, varios elementos fotovoltaicos 14 están conectadas entre sí con el fin de generar una alta producción eléctrica. Por lo tanto, con el fin de asegurar las propiedades de aislamiento entre los elementos fotovoltaicos 14, los elementos fotovoltaicos 14 se sellan con una película sellante del lado frontal 13A y la película sellante del lado posterior 13B, que tienen altas propiedades aislantes.

20 Como las películas 13A y 13B, una película compuesta por copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) se usa hasta ahora debido a su bajo coste y alta transparencia y adhesión (por ejemplo, el Documento de patente 1). Además, con el fin de asegurar la durabilidad mecánica de una célula solar y evitar la oxidación de los cables eléctricos o electrodos causada por permeación de humedad o agua, los materiales de la célula solar se unen y combinan para que tengan alta adhesión y fuerza de unión al reticular las películas de EVA usando un reticulador.

30 Sin embargo, EVA que comprende acetato de vinilo como el constituyente tiende a formar ácido acético con el tiempo debido a que EVA es hidrolizado por la humedad a alta temperatura a la que se instala la célula solar. El ácido acético puede llevar a provocar la aparición de oxidación de los cables conductores o electrodos en la célula solar. Por este motivo, se han desarrollado las películas sellantes preparadas usando una resina distinta a EVA. Como las películas sellantes que usan una resina distinta a EVA, el Documento de patente 2 describe una película sellante preparada usando un copolímero de etileno-ácido carboxílico insaturado o ionómero del mismo, y el Documento de patente 3 describe una película sellante preparada usando una mezcla de copolímero de etileno-acrilato de metilo y EVA, el Documento de patente 4 describe películas sellantes para células solares, que contienen etileno-acetato de vinilo (EVA), agente reticulante de peróxido y agente de acoplamiento de silano de tipo metacriloxi.

### Documentos de la técnica anterior

Documento de patente

Documento de patente 1: JP(TOKKAI) 2008-153520 A.

40 Documento de patente 2: JP(TOKKAI) 2000-186114 A.

Documento de patente 3: JP(TOKKAI) 2005-126708 A.

Documento de patente 4: WO 2010/140608 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP], INOUE YOSHIHIKO [JP]; KATAOKA HISA-TAKA [JP] 9 de diciembre de 2010.

### Compendio de la invención

45 Problema a resolver por la invención

Aunque, la película sellante descrita en el Documento de patente 2 es excelente en productividad, la película muestra una adhesión insuficiente a otros materiales (materiales de protección y elementos fotovoltaicos) porque la película no está reticulada. Mientras que, aunque la película sellante descrita en el Documento de patente 3 está reticulada, la película sigue formando ácido acético porque está formada por una mezcla de copolímero de etileno-acrilato de metilo y EVA. Además, la formación de burbuja ocurre debido al reticulador y en consecuencia se reduce la adhesión.

Por lo tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar una película sellante de célula solar que evite la oxidación debida a ácidos y se reduzca la formación de burbuja, que tenga alta adhesión, que se mantenga incluso bajo condiciones severas de alta temperatura y alta humedad. Otro objeto de la presente invención es proporcionar una célula solar que usa la película sellante con mejores propiedades de eficacia de generación de energía y excelente durabilidad.

#### Medios para resolver el problema

La formación de burbujas es causada por los gases generados durante la descomposición térmica de un reticulador presente en una película sellante en la etapa de reticulación para sellar los elementos fotovoltaicos. Es decir, se considera que los gases producidos por descomposición térmica de un reticulador permanecen en los límites entre un material de protección del lado posterior, una película sellante del lado posterior, elementos fotovoltaicos, una película sellante del lado frontal y un material de protección del lado frontal en una célula solar, que hace que se produzcan burbujas en la célula solar. En cambio, si no se lleva a cabo la reticulación, no sólo no se puede obtener suficiente adhesión sino que tampoco se puede obtener suficiente durabilidad bajo condiciones de alta temperatura y alta humedad. Así pues, los autores de esta invención han encontrado que los problemas anteriormente mencionados se pueden resolver usando, como polímero base, un polímero que no forme ningún ácido, e incluyendo un reticulador en una cantidad mínima necesaria y un agente de acoplamiento de silano en una cantidad específica para mejorar la adhesión.

En consecuencia, el objeto anteriormente mencionado se logra mediante una película sellante de célula solar que comprende copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un reticulador y un agente de acoplamiento de silano, en donde el reticulador está presente en una cantidad de 0,05 a 0,7 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo, y el agente de acoplamiento de silano está presente en una cantidad de 0,1 a 0,7 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo, y en donde el copolímero de etileno-metacrilato de metilo tiene un contenido en metacrilato de metilo de 25 a 35% en peso.

Las realizaciones preferidas de la presente invención son como sigue:

- (1) La relación en peso de reticulador a agente acoplamiento de silano está en el intervalo de 0,2 a 0,5. Cuando la relación en peso está dentro de este intervalo, la formación de burbujas se reduce eficazmente y la adhesión mejora considerablemente. Además, la adhesión mejorada puede mantenerse en condiciones de alta temperatura y alta humedad.
- (2) El reticulador es un peróxido orgánico.
- (3) El peróxido orgánico es un peróxido de dialquilo.
- (4) El agente acoplamiento de silano es un agente acoplamiento de silano de tipo metacriloxi.

Además, el objeto anterior se logra mediante una célula solar obtenida usando la película sellante de célula solar anteriormente mencionada.

#### Efecto de la invención

La película sellante de célula solar de la presente invención, tiene excelente adhesión y durabilidad. Por lo tanto, una célula solar obtenida usando la película sellante de célula solar de la presente invención, produce la reducción de la formación de burbujas y de pelado, en los límites entre la película sellante y los materiales de protección, y permite así mantener una alta eficacia de generación de energía durante un largo período de tiempo desde la operación inicial.

#### Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista en sección esquemática de una célula solar convencional.

La Fig. 2 es una vista esquemática para explicar el método de ensayo de pelado a 180° para la evaluación de la adhesión.

#### Descripción de realizaciones

Como se describió antes, una película sellante de célula solar de la presente invención usa copolímero de etileno-metacrilato de metilo como polímero base, y comprende de 0,05 a 0,7 partes en peso de un reticulador y de 0,1 a 0,7 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano, en cada caso en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. El copolímero de etileno-metacrilato de metilo, tiene un contenido en metacrilato de metilo de 25 a 35% en peso. La combinación del reticulador en una cantidad mínima necesaria con el agente de acoplamiento de silano permite reducir la formación de burbujas para impartir alta adhesión y durabilidad aumentada bajo alta temperatura y alta humedad. Asimismo, el uso de copolímero de etileno-metacrilato de metilo como un polímero base para una película sellante de célula solar evita la formación de ácidos, y por lo tanto suprime la oxidación de electrodos y cables, y la reducción de adhesión. El copolímero de etileno-metacrilato de metilo es

adecuado como un polímero base para una película sellante de célula solar debido a su alta transparencia, puesto que deja pasar suficiente luz solar a los elementos fotovoltaicos.

Los materiales usados en la presente invención se describen a continuación.

[Copolímero de etileno-metacrilato de metilo]

- 5 El copolímero de etileno-metacrilato de metilo (EMMA) es un copolímero que se puede obtener a partir de etileno y metacrilato de metilo (MMA) como monómeros. En la presente invención, el contenido de metacrilato de metilo en el copolímero de etileno-metacrilato de metilo está en el intervalo de 25 a 35% en peso, preferiblemente de 25 a 30% en peso. Cuando el contenido es inferior a 25% en peso, se puede reducir la transparencia. Cuando el contenido es superior a 35% en peso, se puede reducir la procesabilidad.
- 10 El copolímero de etileno-metacrilato de metilo tiene preferiblemente un índice de fluidez en masa fundida según JIS K 7210 de no más de 35 g/10 min, especialmente de 7 a 20 g/10 min. El uso de una película sellante de célula solar formada por copolímero de etileno-metacrilato de metilo con el índice de fluidez en masa fundida anteriormente especificado, hace posible suprimir el fenómeno de que la película sellante se extienda fuera del sustrato debido a su posición y espacio de fundido en un procedimiento de calentamiento y presurización de la etapa de sellado para preparar una célula solar, obteniéndose por lo tanto un alto rendimiento de sellado. El valor de índice de fluidez en masa fundida (MFR) se determina bajo las condiciones de temperatura de 190°C y carga de 21,18 N según JIS K 7210.

La película sellante de célula solar de la presente invención puede contener de forma secundaria resinas de polivinil acetal tales como polivinil formal, polivinil butiral (resina PVB) o PVB modificada o resina de cloruro de vinilo, además del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. La resina de PVB es preferida.

[Reticulador]

El reticulador permite la formación de la estructura reticulada del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. Un peróxido orgánico o iniciador de la fotopolimerización se usa preferiblemente como el reticulador. El peróxido orgánico se usa más preferiblemente, porque la película sellante resultante presenta mejores resultados en dependencias de temperatura en adhesión, transparencia, resistencia a la humedad y resistencia a la penetración.

Puede emplearse como el peróxido orgánico anteriormente mencionado cualquier peróxido orgánico que pueda descomponerse a una temperatura de no menos de 100°C para generar un radical o radicales. El peróxido orgánico se selecciona generalmente considerando la temperatura de formación de película, las condiciones para preparar la composición, la temperatura de curado (unión), la resistencia térmica del cuerpo a unir y la estabilidad al almacenamiento. En particular, es preferible usar un material que tenga una temperatura de descomposición de no menos de 70°C con una semivida de 10 horas.

Desde el punto de vista de la temperatura de procesamiento de la resina y estabilidad al almacenamiento, ejemplos de los peróxidos orgánicos incluyen agentes de curado tipo peróxido de benzoilo, peroxipivalato de t-hexilo, peroxipivalato de t-butilo, peróxido de 3,5,5-trimetil hexanoilo, peróxido de di-n-octanoilo, peróxido de lauroilo, peróxido de estearoilo, hexanoato de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilo, peróxido de ácido succínico,  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-hexilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(2-etilhexanoilperoxi)hexano, hexanoato de 1-ciclohexil-1-metiletilperoxi-2-etilo, hexanoato de t-hexilperoxi-2-etilo, peróxido de 4-metilbenzoilo, hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo, peróxido de m-toluoilo + benzoilo, peróxido de benzoilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-2-metilciclohexano, 1,1-bis(t-hexilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-hexilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, 2,2-bis(4,4-di-t-butilperoxi)ciclohexil)propano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclododecano, monocarbonato de t-hexilperoxiisopropilo, ácido de t-butilperoxi maleico, t-butilperoxi-3,3,5-trimetilhexanoato, peroxilaurato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(metilbenzoilperoxi)hexano, monocarbonato de t-butilperoxiisopropilo, monocarbonato de t-butilperoxi-2-etilhexilo, peroxibenzoato de t-hexilo y 2,5-di-metil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano.

Como los agentes de curado de tipo peróxido de benzoilo, se pueden emplear cualesquiera peróxidos orgánicos que puedan descomponerse a una temperatura no menor que 70°C para generar uno o más radicales. En especial, se prefieren aquellos que tienen una temperatura de descomposición no menor que 50°C con una semivida de 10 horas. Los agentes de curado de tipo peróxido de benzoilo se seleccionan considerando las condiciones de preparación de la composición, la temperatura de formación de la película, la temperatura de curado (unión), la resistencia térmica del cuerpo a unir y la estabilidad al almacenamiento. Los ejemplos de agentes de curado de tipo peróxido de benzoilo incluyen 2,5-dimetilhexil-2,5-bisperoxibenzoato, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de m-toluoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxibenzoato de t-butilo. Los agentes de reticulación pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

55 Los peróxidos orgánicos son preferiblemente peróxidos de dialquilo, tales como  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -bis(t-butilperoxiisopropil)benzeno, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-hexilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumilo y peróxido de di-t-butilo. El uso de los peróxidos de dialquilo forma escasamente gases de

descomposición de los mismos, y produce un aumento considerable de la densidad de reticulación del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. Por lo tanto, puede mejorar aún más la durabilidad de la película sellante de célula solar.

5 El peróxido orgánico está presente en una cantidad de 0,05 a 0,7 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. Cuando el peróxido se usa en una cantidad menor que 0,05 partes en peso, la reacción de reticulación es más lenta y no proporciona suficiente adhesión. Cuando el peróxido está presente en una cantidad mayor que 0,7 partes en peso, pueden generarse burbujas.

10 Como los iniciadores de la fotopolimerización, se pueden emplear cualesquiera iniciadores de la fotopolimerización. Los preferidos son iniciadores que tienen buena estabilidad al almacenamiento después de la adición de los mismos. Ejemplos de iniciadores de la fotopolimerización incluyen iniciadores de tipo acetofenona tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morforino-propan-1-ona; iniciadores de tipo benzoina tales como bencilmetilcetal; e indicadores de tipo benzofenona, tales como 4-fenilbenzofenona e hidroxibenzofenona; iniciadores de tipo tioxantona tales como isopropiltioxantona y 2,4-dietiltioxantona. Además, como tipo especial, puede citarse metilfenilgloxilato. En especial los preferidos son 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona, 2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morforinopropan-1-ona y benzofenona. Estos iniciadores de la fotopolimerización pueden emplearse junto con uno o más tipos de un promotor de la fotopolimerización tal como un compuesto de tipo ácido benzoico (por ejemplo, ácido 4-dimetilaminobenzoico) o un compuesto de amina terciaria mezclando el iniciador con el promotor en una relación 15 20 opcional. El iniciador puede emplearse solo o en combinación de dos o más tipos.

25 El iniciador de la fotopolimerización está presente en una cantidad de 0,05 a 0,7 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,3 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. Cuando el iniciador de la fotopolimerización se usa en una cantidad menor que 0,05 partes en peso, la reacción de reticulación es más lenta y no proporciona suficiente adhesión. Cuando el iniciador de fotopolimerización está presente en una cantidad mayor que 0,7 partes en peso, pueden generarse burbujas.

[Agente de acoplamiento de silano]

30 Los ejemplos de los agentes de acoplamiento de silano incluyen  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropilmetildimetoxisilano,  $\gamma$ -cloropropilmetoxisilano, viniltriethoxisilano, vinil-tris( $\beta$ -metoxietoxi)silano, viniltriacetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltriethoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, viniltriclorosilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano y N- $\beta$ -(aminoetil)- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano.

35 De estos agentes de acoplamiento de silano, son preferidos los agentes de acoplamiento de silano de tipo metacriloxi que se refieren a agentes de acoplamiento de silano que tienen un grupo metacriloxi. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de silano de tipo metacriloxi incluyen  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropilmetildietoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltriethoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropilmetildimetoxisilano. Es particularmente preferido el  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano. Estos agentes de acoplamiento de silano pueden emplearse solos o en combinación de dos o más tipos.

40 El agente de acoplamiento de silano está presente en la película sellante de célula solar de la presente invención en una cantidad de 0,1 a 0,7 partes en peso, preferiblemente de 0,3 a 0,65 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo. Cuando el agente de acoplamiento de silano está presente en una cantidad menor que 0,1 partes en peso, no se obtiene suficiente adhesión. Cuando el agente de acoplamiento de silano está presente en una cantidad mayor que 0,7 partes en peso, el agente de acoplamiento de silano puede ser demasiado fluido.

45 En la presente invención la relación en peso de reticulador a agente de acoplamiento de silano (reticulador/agente de acoplamiento de silano) esta preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 0,5. El uso de reticulador en una cantidad tan pequeña como sea posible y el agente de acoplamiento de silano en una cantidad relativamente grande, mejora la adhesión al suprimir la formación de burbuja.

[Otros]

50 La película sellante de célula solar antes de la reticulación puede contener además un auxiliar de reticulación. El auxiliar de reticulación posibilita un aumento de la fracción de gel del copolímero de etileno-metacrilato de metilo y la mejora de la durabilidad de la película sellante.

55 El auxiliar de reticulación se usa preferiblemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 3,0 partes en peso, más preferiblemente de 0,1 a 2,5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de copolímero de etileno-metacrilato de metilo. Al fijar los intervalos anteriores, se puede suprimir la aparición de gases debida a la adición del auxiliar de reticulación, y se puede mejorar la densidad de reticulación del copolímero de etileno-metacrilato de metilo.

Los ejemplos de agentes auxiliares de reticulación (compuestos que tienen un grupo polimerizable por radicales como grupo funcional) incluyen agentes auxiliares reticulantes trifuncionales tales como cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo, y agentes auxiliares de reticulación mono- o difuncionales de ésteres de (met)acrilato (por ejemplo, éster NK). Entre estos compuestos, se prefieren cianurato de trialilo e isocianurato de trialilo. El isocianurato de trialilo es particularmente preferido.

La película sellante de célula solar de la invención puede contener, si fuese necesario, diversos aditivos tales como plastificantes, compuestos que contienen grupo acriloxi y/o compuestos que contienen grupo metacriloxi y/o compuestos que contienen grupo epoxi, para mejorar o ajustar diversas propiedades de la película (por ejemplo, resistencia mecánica, características ópticas tales como transparencia, resistencia térmica, resistencia a la luz y velocidad de reticulación), en particular para mejorar la resistencia mecánica.

Aunque se puede usar cualquier plastificante sin restricción, por lo general se usa éster de ácido polibásico y éster de alcohol polivalente. Ejemplos de los ésteres incluyen ftalato de dioctilo, adipato de dihexilo, butirato de trietilenglicol-di-2-etilo, sebacato de butilo, diheptanoato de tetraetilenglicol y dipelargonato de trietilenglicol. Los plastificantes pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos. El plastificante está presente preferiblemente en una cantidad no mayor que 5 partes en peso, en base a 100 partes en peso de copolímero de etileno-metacrilato de metilo.

Ejemplos de compuestos que contienen un grupo acriloxi y compuestos que contienen un grupo metacriloxi incluyen generalmente derivados de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como ésteres y amidas de ácido acrílico o ácido metacrílico. Ejemplos del residuo éster incluyen grupos alquilo lineales (por ejemplo, metilo, etilo, dodecilo, estearilo y laurilo), un grupo ciclohexilo, un grupo tetrahidrofurfurilo, un grupo aminoetilo, un grupo 2-hidroxietilo, un grupo 3-hidroxipropilo, un grupo 3-cloro-2-hidroxipropilo. Ejemplo de la amida incluye diacetona acrilamida. Además, los ésteres incluyen ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, trietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, trimetilolpropano o pentaeritrol.

Ejemplos de los compuestos que contienen un grupo epoxi incluyen tris(2-hidroxietil)isocianurato de triglicidilo, diglicidil éter de neopentilglicol, diglicidil éter de 1,6-hexanodiol, glicidil éter de alilo, glicidil éter de 2-etilhexilo, glicidil éter de fenilo, glicidil éter de fenol(etilenoxi)<sub>5</sub>, glicidil éter de p-t-butilfenilo, adipato de diglicidilo, ftalato de diglicidilo, metacrilato de glicidilo y butil glicidil éter.

El contenido de los compuestos que contienen grupo acriloxi, de los compuestos que contienen grupo metacriloxi y de los compuestos que contienen grupo epoxi están cada uno en el intervalo de 0,5 a 5,0 partes en peso, en especial 1,0 a 4,0 partes en peso, en base a 100 partes en peso de copolímero de etileno-metacrilato de metilo.

La película sellante de la presente invención puede contener además antioxidantes. Ejemplos de los antioxidantes incluyen antioxidantes de tipo fenol impedidos tales como N,N'-hexan-1,6-diil-bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida], estabilizadores térmicos de tipo fosforoso, estabilizadores térmicos de tipo lactona, estabilizadores térmicos de tipo vitamina E y estabilizadores térmicos de tipo azufre.

[Procedimiento para preparar la película sellante de célula solar]

La película sellante de célula solar se puede formar de acuerdo con procedimientos conocidos. La película sellante de célula solar se puede formar, por ejemplo, mediante un procedimiento en el que una composición que comprende los materiales anteriormente mencionados es moldeada usando métodos convencionales de moldeo por extrusión o moldeo por calandrado para formar un producto en forma de lámina. De otro modo, la película sellante de célula solar también se puede formar disolviendo la composición anteriormente mencionada en un disolvente para formar una disolución, aplicando la disolución a un soporte apropiado por medio de un revestidor apropiado y secando la misma para formar una película revestida (producto en forma de lámina). La temperatura de calentamiento en la formación de la película, se selecciona preferiblemente de tal modo que el reticulador no reaccione o reaccione escasamente. Por ejemplo, la temperatura de calentamiento está preferiblemente en el intervalo de 50 a 90°C, especialmente de 40 a 80°C. El grosor de la película sellante de célula solar, aunque no se restringe particularmente, esta preferiblemente en el intervalo de 0,05 a 2 mm.

[Célula solar]

La estructura de la célula solar no está particularmente restringida, siempre y cuando se use la película sellante de célula solar de acuerdo con la invención. Por ejemplo, se puede mencionar una estructura que comprende un material de protección del lado frontal transparente, un material de protección del lado posterior y elementos fotovoltaicos sellados entre ellos por películas sellantes de célula solar de la invención, que se obtiene curando las películas sellantes y combinando las mismas. En la invención, el lado frontal (lado que recibe luz) que se expone a la luz para los elementos fotovoltaicos de una célula solar es referido como "lado frontal", mientras que el lado opuesto al lado que recibe la luz de los elementos fotovoltaicos de una célula solar es referido como "lado posterior".

Con el fin de sellar suficientemente los elementos fotovoltaicos, por ejemplo, como se muestra en la Fig. 1, se superponen un material de protección del lado frontal transparente 11, una película sellante del lado frontal 13A, elementos fotovoltaicos 14, una película sellante del lado posterior 13B y material de protección del lado posterior

12, para preparar un estratificado y el estratificado se reticula o cura de acuerdo con un procedimiento convencional que incluye las etapas de aplicación de calor y presión.

El estratificado se puede unir, por ejemplo, bajo la aplicación de calor y presión, usando un estratificador de vacío en las condiciones de temperatura de 135 a 180°C, preferiblemente de 140 a 180°C, en especial de 155 a 180°C, un período de tiempo de desgasificación de 0,1 a 5 minutos, una presión de prensado de 0,1 a 1,5 kg/cm<sup>2</sup> y un período de tiempo de prensado de 5 a 15 minutos. Esta aplicación de calor y presión permite que el copolímero de etileno-metacrilato de metilo presente en la película sellante del lado frontal 13A y la película sellante del lado posterior 13B se reticulen, por lo que los elementos fotovoltaicos 14, el material de protección del lado frontal transparente 11 y el material de protección del lado posterior 12 se combinan mediante la película sellante del lado frontal 13A y la película sellante del lado posterior 13B para sellar los elementos fotovoltaicos 14.

La película sellante de célula solar de la invención se puede usar no sólo en células solares que usan elementos fotovoltaicos compuestos por cristal de silicio mono o policristalinos, sino que también células solares de película fina tal como célula solar de película fina de tipo silicio, célula solar de película fina de tipo silicio amorfo y célula solar de tipo seleniuro de cobre-indio (CIS). Ejemplos de la estructura de las células solares de película fina incluyen la estructura en la que la película sellante de célula solar de la invención y un material de protección del lado posterior se superponen sobre un elemento de célula solar de película fina que se forma por el método de deposición química de fase sobre un material de protección del lado frontal transparente (que recibe la luz) tal como una placa de vidrio, un sustrato de poliimida o un sustrato de transparente de resina fluorada, y el estratificado resultante se adhiere y une; la estructura en la que la película sellante de célula solar de la presente invención y un material de protección del lado frontal transparente se superponen sobre un elemento de célula solar de película fina que se forma sobre un material de protección del lado posterior y el estratificado resultante se adhiere y une; o la estructura en la que un material de protección del lado frontal transparente, la película sellante del lado frontal de la presente invención, un elemento de célula solar de película fina, la película sellante del lado posterior de la presente invención y un material de protección del lado posterior se superponen en este orden y el estratificado resultante se adhiere y une.

El material de protección del lado frontal transparente 11 usado en la célula solar de la invención, es generalmente una placa de vidrio tal como vidrio de silicato. Un grosor de la placa de vidrio está generalmente en el intervalo de 0,1 a 10 mm, preferiblemente 0,3 a 5 mm. La placa de vidrio está templada térmica o químicamente.

Como material de protección del lado posterior 12 usado en la invención, se usa preferiblemente una película plástica realizada con tereftalato de polietileno (PET) o poliamidas. El material de protección del lado posterior 12, puede ser una película de polietileno fluorado (especialmente una película en la que, película de polietileno fluorado /Al/película de polietileno fluorado se estratifican en este orden) desde el punto de vista de la resistencia térmica y de la resistencia térmica y a la humedad.

La célula solar de la invención (incluyendo una célula solar de película fina) de la invención se caracteriza por el uso de las películas sellantes específicas provistas en un lado frontal y/o un lado posterior. Por lo tanto, como materiales usados en componentes distintos a la película sellante (es decir, material de protección del lado frontal transparente, material de protección del lado posterior, elementos fotovoltaicos, etc.) pueden usarse los usados en una célula solar conocida, los cuales no están particularmente restringidos.

#### Ejemplos

La invención se ilustra detalladamente usando los siguientes ejemplos.

[Ejemplos 1 a 20 y Ejemplos comparativos 1 a 22]

Se suministraron materiales con la formulación de las Tablas 1 a 5 en un molino de rodillos y se amasaron a 70°C para preparar una composición para película sellante de célula solar. La composición para la película sellante se formó por calandrado a una temperatura de 70°C y después se dejó para formar una película sellante de célula solar.

[Métodos de evaluación]

(1) Adhesión inicial a vidrio

Se colocó la película sellante de célula solar (grosor: 0,6 mm) en un vidrio flotante (placa de vidrio) con un grosor de 3 mm, y se adhirió temporalmente por aplicación de presión durante 10 minutos usando un estratificador de vacío que se fijó en 100°C para producir un estratificado. La película sellante del estratificado se reticuló calentado la misma en una estufa que se fijó en 155°C durante 45 minutos. De acuerdo con el ensayo JIS K 6854, se determinó la adhesión a vidrio (N/cm) de la película sellante, como se muestra en la Fig. 2, pelando una parte de la película sellante 23 de la placa de vidrio 21 y doblando la película sellante 23 en un ángulo de 180°, y posteriormente midiendo la resistencia al pelado a una velocidad de tracción de 100 mm/min por medio de una máquina de ensayo de tracción (Autograph, fabricada por Shimadzu Co., Ltd.). La resistencia al pelado denota la adhesión a vidrio.

(2) Adhesión después de un ensayo de resistencia al calor-humedad

Se colocó un estratificado preparado de la misma manera que (1) en una estufa de humedad que se fijó en 85°C y 85% de HR durante 4.000 horas. La adhesión a vidrio se determinó de la misma manera que en (1).

(3) Ensayo de formación de burbujas

- 5 Una placa de vidrio (material de protección del lado frontal / la película sellante de célula solar / los elementos fotovoltaicos / la película sellante de célula solar / material de protección del lado posterior (lámina posterior de una resina de poliamida: ICOSOLAR 3554 de ISOVOLTA) se superpusieron en este orden, usando la película sellante de célula solar anteriormente mencionada (grosor: 0,6 mm), y fueron temporalmente unidos aplicando presión durante 10 minutos usando un estratificador de vacío, el cual se fijó en 100°C para formar un estratificado. El
- 10 estratificado se colocó en una estufa a una temperatura de 155°C, y se midió el tiempo requerido para el inicio de la formación de burbuja.

(4) Transmitancia de luz

- 15 Un estratificado en el que la película sellante de célula solar (grosor: 0,6 mm) se interpuso entre dos películas de PET reléase (grosor: 100 µm), se adhirió temporalmente a 90°C en condiciones de un tiempo de vacío de 2 minutos y un tiempo de compresión de 8 minutos por medio de un estratificador a vacío. Posteriormente, el estratificado se calentó durante 45 minutos en una estufa que se fijó en 155°C para reticular la película. Se midieron los espectros de transmitancia de luz del estratificado en un intervalo de longitud de onda de 300 a 1.200 usando un espectrofotómetro (U-400, fabricado por Hitachi Co., Ltd.) y se calculó un valor medio.

Los resultados se muestran en las tablas 1 a 5.

Tabla 1

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9	Ej. 10	Ej. 11
Formulación (partes en peso)	Polímero base 1 *1	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Polímero base 2 *2	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	Polímero base 3 *3	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	Polímero base 4 *4	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	Polímero base 5 *5	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
	Reticulador *6	0.3	0.3	0.3	0.65	0.65	0.65	0.1	0.1	0.1	0.09
Agente de acoplamiento de silano *7	0.1	0.3	0.65	0.1	0.3	0.65	0.1	0.3	0.65	0.65	0.7
Relación en peso de reticulador/agente de acoplam.	3.0	1.0	0.5	6.5	2.2	1.0	1.0	0.3	0.2	0.1	1.0
Evaluación	Adhesión inicial a vidrio (N/cm)	26.0	25.3	26.0	23.1	23.2	23.4	26.1	27.1	26.5	19.1
	Adhesión tras ensayo resis. calor-humedad (N/cm)	15.5	17.4	19.1	16.1	18.8	18.1	19.1	18	20.3	11.1
	Tiempo de formación de burbuja (min)	180	180	190	120	120	125	200<	200<	200<	200<
	Transmitancia de luz (300-1.200 nm)	91.6	91.6	91.6	91.5	91.5	91.4	91.4	91.4	91.4	91.3
Observación)	*1: Copolímero de etileno-metacrilato de metilo: Acryft WK402 (contenido MMA: 25% en peso, MFR: 20 g/10min) fabricado por Sumitono Chemical *2: Copolímero de etileno-metacrilato de metilo: Acryft WK307 (contenido MMA: 25% en peso, MFR: 7 g/10min) fabricado por Sumitono Chemical *3: Copolímero de etileno-metacrilato de metilo: Acryft WK401 (contenido MMA: 20% en peso, MFR: 20 g/10min) fabricado por Sumitono Chemical *4: Copolímero de etileno-metacrilato de metilo: Acryft WK206 (contenido MMA: 20% en peso, MFR: 2 g/10min) fabricado por Sumitono Chemical *5: Copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA): Ultrason 634 (contenido VA: 26% en peso, MFR: 4.3 g/10min) fabricado por Tosoh *6: 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano: Perhexa 25B fabricado por NOF Corporation *7: y-metacriloxipropiltrimetoxisilano: KBM 503 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.										

Tabla 2

		Ej. 12	Ej. 13	Ej. 14	Ej. 15	Ej. 16	Ej. 17	Ej. 18	Ej. 19	Ej. 20
Formulación (partes en peso)	Polímero base 1* <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 2* <sup>2</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	Polímero base 3* <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 4* <sup>4</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 5* <sup>5</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Reticulador * <sup>6</sup>	0,3	0,3	0,3	0,65	0,65	0,65	0,1	0,1	0,1
	Agente de acoplamiento * <sup>7</sup>	0,1	0,3	0,65	0,1	0,3	0,65	0,1	0,3	0,65
	Relación en peso de reticulador/agente de acoplamiento de silano	3,0	1,0	0,5	6,5	2,2	1,0	1,0	0,3	0,2
Evaluación	Adhesión inicial a vidrio (N/cm)	26,1	26,2	26,5	24,0	24,3	23,9	26,6	26,8	26,1
	Adhesión tras ensayo de resistencia al calor - humedad (N/cm)	18,1	19,5	18,8	18,5	19,3	17,7	16,6	17,8	19,8
	Tiempo de formación de burbuja (min)	180	180	185	120	120	120	200<	200<	200<
	Transmitancia de luz (300-1.200 nm)	91,5	91,5	91,5	91,5	91,5	91,5	91,4	91,4	91,4
Observación)										
*1-7: como se describió antes										

Tabla 3

		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8
Formulación (partes en peso)	Polímero base 1* <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 2* <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 3* <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 4* <sup>4</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 5* <sup>5</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100
	Reticulador * <sup>6</sup>	1,3	1,3	0,65	0,1	0,01	1,3	1,3	1,3
	Agente de acoplamiento* <sup>7</sup>	0,3	0,65	0,65	0,3	0,3	0,1	0,09	0,7
	Relación en peso de reticulador/agente de acoplamiento de silano	4,3	2,0	1,0	0,3	0,0	13,0	14,4	1,9
Evaluación	Adhesión inicial a vidrio (N/cm)	19,1	19,4	23,4	25,6	26,1	18,8	18,5	19,2
	Adhesión tras ensayo de resistencia al calor - humedad (N/cm)	6,5	9,1	10,3	8,1	3,1	1,1	1,0	11,5

ES 2 589 456 T3

		Ej. comp. 1	Ej. comp. 2	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	Ej. comp. 8
	Tiempo de formación de burbuja (min)	45	45	120	200<	200<	45	45	45
	Transmitancia de luz (300-1.200 nm)	91,5	91,5	91,1	89,3	89,1	91,5	91,4	91,4
Observación) *1-7: como se describió antes									

Tabla 4

		Ej. comp. 9	Ej. comp. 10	Ej. comp. 11	Ej. comp. 12	Ej. comp. 13	Ej. comp. 14	Ej. comp. 15	Ej. comp. 16
Formulación (partes en peso)	Polímero base 1* <sup>1</sup>	100	100	100	100	100	100	100	100
	Polímero base 2* <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 3* <sup>3</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 4* <sup>4</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 5* <sup>5</sup>	-	-	-	-	-	-	-	-
	Reticulador * <sup>6</sup>	0	0	0	0,01	0,09	0,7	1,3	1,3
Agente de acoplamiento * <sup>7</sup>	0,1	0,3	0,65	0,65	0,09	0,09	0,3	0,65	
	Relación en peso de reticulador/agente de acoplamiento de silano	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	7,8	4,3	2,0
Evaluación	Adhesión inicial a vidrio (N/cm)	0,0	0,0	0,0	20,5	19,3	18,8	23,3	23,1
	Adhesión tras ensayo de resistencia al calor - humedad (N/cm)	0,0	0,0	0,0	1,1	1	1,3	9,9	10,4
	Tiempo de formación de burbuja (min)	200<	200<	200<	200<	200<	130	110	110
	Transmitancia de luz (300-1.200 nm)	91,4	91,3	91,4	91,3	91,3	91,4	91,5	91,5
Observación) *1-7: como se describió antes									

Tabla 5

		Ej. comp. 17	Ej. comp. 18	Ej. comp. 19	Ej. comp. 20	Ej. comp. 21	Ej. comp. 22
Formulación (partes en peso)	Polímero base 1* <sup>1</sup>	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 2* <sup>2</sup>	-	-	-	-	-	-
	Polímero base 3* <sup>3</sup>	100	100	100	-	-	-
	Polímero base 4* <sup>4</sup>	-	-	-	100	100	100
	Polímero base 5* <sup>5</sup>	-	-	-	-	-	-
	Reticulador * <sup>6</sup>	0,1	0,1	0,1	0,7	0,7	0,7
	Agente de acoplamiento * <sup>7</sup>	0,1	0,3	0,7	0,1	0,3	0,7
	Relación en peso de reticulador/agente de acoplamiento de silano	1,0	0,3	0,1	7,0	2,3	1,0
Evaluación	Adhesión inicial a vidrio (N/cm)	22,1	22,0	23,5	18,8	18,9	18,5
	Adhesión tras ensayo resistencia al calor - humedad (N/cm)	1,3	10,5	13,5	1,3	10,5	14,8
	Tiempo de formación de burbuja (min)	200<	200<	200<	110	110	110
	Transmitancia de luz (300-1.200 nm)	89,6	89,7	89,6	90,2	90,2	90,2
Observación)							
*1-7: como se describió antes							

[Resultados de la evaluación]

5 Como se muestra en las tablas 1 y 2, las películas sellantes de célula solar de los ejemplos 1 a 20 muestran una formación de burbujas suprimida, una alta adhesión inicial y una reducción suprimida de la adhesión bajo las condiciones de alta temperatura y alta humedad, en comparación con las de los ejemplos comparativos. En particular, como para las películas sellantes de los ejemplos, 3, 8, 9, 14, 19 y 20 que tienen una relación en peso de reticulador a agente de acoplamiento de silano de 0,2 a 0,5, la formación de burbuja es marcadamente suprimida, y la adhesión mejora notablemente. Los valores de la relación en peso de reticulador a agente de acoplamiento de silano son las que se redondean a un decimal. Además, las películas sellantes de los ejemplos 1 a 20 tienen la transmitancia de luz similar a la de las películas sellantes convencionales preparadas usando EVA (ejemplos 10 comparativos 1 a 8), y son adecuadas para una película sellante de célula solar.

#### Aplicabilidad industrial

La presente invención proporciona una célula solar que puede mantener alta la eficacia de generación de energía durante un largo período de tiempo desde la operación inicial.

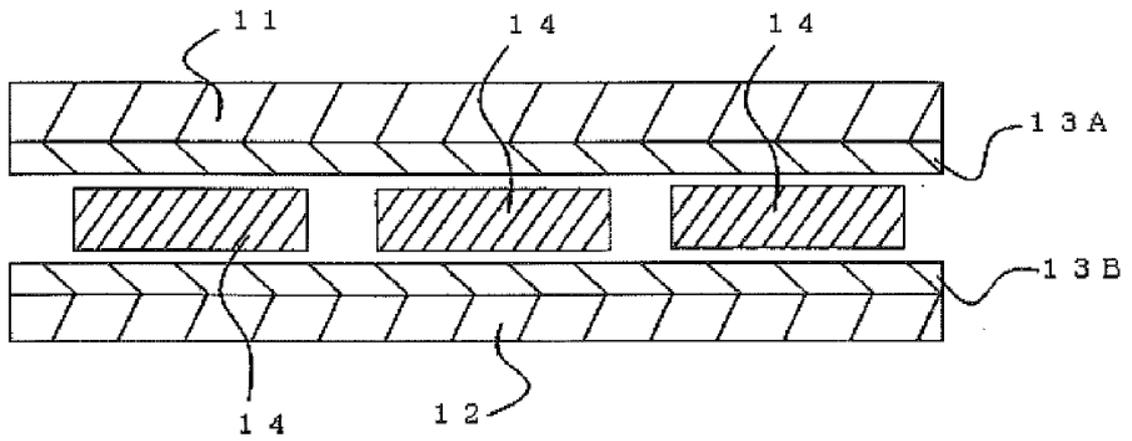
15 Descripción de números de referencia

- 11 Material de protección del lado frontal transparente
- 12 Material de protección del lado posterior
- 13A Película sellante del lado frontal
- 13B Película sellante del lado posterior
- 20 14 Elementos fotovoltaicos
- 21 Placa de vidrio
- 23 Película sellante de célula solar

**REIVINDICACIONES**

1. Una película sellante de célula solar que comprende copolímero de etileno-metacrilato de metilo, un reticulador y un agente de acoplamiento de silano,
- 5 en donde el reticulador está presente en una cantidad de 0,05 a 0,7 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo, y el agente de acoplamiento de silano está presente en una cantidad de 0,1 a 0,7 partes en peso, en base a 100 partes en peso del copolímero de etileno-metacrilato de metilo, y
- en donde el copolímero de etileno-metacrilato de metilo tiene un contenido en metacrilato de metilo de 25 a 35% en peso.
- 10 2. La película sellante de célula solar según la reivindicación 1, en donde la relación en peso de reticulador a agente acoplamiento de silano está en el intervalo de 0,2 a 0,5.
3. La película sellante de célula solar según la reivindicación 1 o 2, en donde el reticulador es un peróxido orgánico.
4. La película sellante de célula solar según la reivindicación 3, en donde el peróxido orgánico es un peróxido de dialquilo.
- 15 5. La película sellante de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el agente de acoplamiento de silano es un agente de acoplamiento de silano de tipo metacriloxi.
6. Una célula solar obtenida usando la película sellante de célula solar según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

**Fig. 1**



**Fig. 2**

