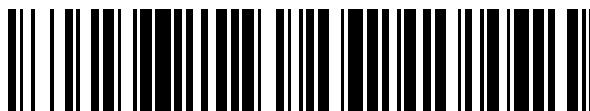


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 423**

51 Int. Cl.:  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/28** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**H01L 31/048** (2006.01)  
**C08L 27/16** (2006.01)  
**C08L 33/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09709562 .4**  
96 Fecha de presentación: **06.02.2009**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2237950**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2010**

54 Título: **PELÍCULA DE TRES CAPAS PARA CELDA FOTOVOLTAICA.**

30 Prioridad:  
**06.02.2008 FR 0850756**  
**08.04.2008 US 43229 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.02.2012**

73 Titular/es:  
**ARKEMA FRANCE**  
**420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES**  
**92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:  
**BIZET, Stéphane;**  
**BONNET, Anthony;**  
**DEVAUX, Nicolas;**  
**LAFFARGUE, Johann y**  
**LAPPRAND, Aude**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 373 423 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Película de tres capas para celda fotovoltaica

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con una película de capas múltiples de estructura A/B/C con base en polímeros de fluoruro de vinilideno (VDF) utilizable particularmente en el campo de las celdas fotovoltaicas.

El problema técnico

10 Los polímeros fluorados en general y particularmente el PVDF (polifluoruro de vinilideno) en razón de su muy buena resistencia a la intemperie, a la radiación y a los productos químicos es un polímero utilizado para proteger los objetos y materiales. Los polímeros de VDF son también apreciados por su aspecto brillante y su resistencia a los grafitis. Se expone por lo tanto para revestir toda clase de objetos con una película polimérica a base de VDF. Sin embargo, es necesario que esta película presente una muy buena resistencia térmica para aplicaciones exteriores sometidas a condiciones climáticas severas (lluvia, frío, calor) o procedimientos de transformación realizados a alta temperatura (> 130°C). Es necesario también que la película presente una buena flexibilidad y una buena resistencia a la ruptura de manera que resista a las exigencias mecánicas durante la colocación de la película en el objeto o el material que se va a recubrir o una vez la película esté depositada en el objeto o el material, una prueba de aplicación clásicamente utilizada consiste en desgarrar una película que va a sufrir un envejecimiento en estufa y luego ver si el desgarro se propaga fácilmente o no.

15 En una célula fotovoltaica la protección contra el ambiente es requisito absoluto. Por esta razón la parte posterior de la celda debe estar protegida para evitar la degradación de ésta por rayos ultravioleta (UV) y la penetración de humedad. Esta degradación puede consistir en una oxidación de la película protectora del panel posterior de la celda. Además, el panel posterior de la celda debe ser un aislante eléctrico.

20 Además la película debe tener una estabilidad térmica en volumen para evitar una expansión térmica y en particular una disminución durante el ensamblaje de la celda. El ensamblaje de las celdas fotovoltaicas se hace por pegado de diferentes capas con la ayuda de un adhesivo de base solvente, seguido por un laminado. La utilización de solventes en los adhesivos debe provocar una penetración de esos solventes en la película. El ensamblaje de las celdas se realiza a alta temperatura (>130°C) y eventualmente con la ayuda de un tratamiento de oxidación de la superficie de tipo Corona, que se traduce particularmente por un amarillamiento y una degradación de las propiedades mecánicas del polímero fluorado.

25 La solicitante ha puesto a punto una estructura bajo la forma de una película a base de polímero fluorado que presenta una resistencia térmica (baja disminución en volumen cuando se somete a temperaturas elevadas) así como una excelente resistencia a los solventes presentes en los pegantes y adhesivos utilizados para la construcción de las celdas fotovoltaicas, y más particularmente del panel posterior de las celdas. Esta estructura está por lo tanto perfectamente bien adaptada para proteger el panel posterior de las celdas fotovoltaicas.

30 Esta película presenta una estructura particular de tipo A/B/C. Esta estructura según la invención es opaca (baja transmisión de la luz visible y de los rayos UV) y presenta además una protección contra la penetración del oxígeno. La estructura conserva un buen aspecto estético de la película (sin amarillamiento en el transcurso del tiempo).

Técnica anterior.

35 La solicitud EP 1382640 describe una película con dos o tres capas a base de un homo o copolímero de VDF. El copolímero en VDF comprende de 0 a 50% en masa de comonomero. En los ejemplos solo se describe la utilización de un homopolímero de PVDF. Un absorbente UV orgánico está también precisado en los ejemplos.

La solicitud EP 1566408 describe una película con dos o tres capas a base de homo o copolímero de VDF. El copolímero de VDF comprende de 0 a 50% en masa de comonomero, ventajosamente de 0 a 25% y preferiblemente de 0 a 15%. La película no contiene ninguna carga mineral.

40 La solicitud internacional WO 2005/081859 describe películas de capas múltiples a base de polímero fluorado y de polímero acrílico. La solicitud US 200510268961 describe una celda fotovoltaica protegida por una película que comprende dos capas de polímero fluorado, teniendo uno una temperatura de fusión superior a 135°C, y teniendo el otro una temperatura de fusión inferior a 135°C.

La solicitud US 2005/0172997 y la patente US 6369316 describen un módulo fotovoltaico protegido por una película en polifluoruro de vinilo (PVF).

La solicitud internacional WO 2007/011580 describe películas a base de poliéster para un panel posterior de una celda fotovoltaica. Una capa de polifluoruro de vinilo (PVF) puede estar asociada a la película del poliéster. El panel posterior se evalúa únicamente desde el punto de vista de la penetración de la humedad.

- 5 La patente US 5 132 164 describe una película multicapa, que comprende una capa de composición A, que comprende de 50 a 95 partes en peso de una resina a base de VDF y de 5 a 50 partes en peso de una resina de metacrilato, y una capa de composición V, que comprende de 50 a 95 partes de resina de metacrilato, de 5 a 50 partes en peso de un PVDF y de 0,1 a 15 partes en peso de un absorbente de UV.

Ninguno de estos documentos hace referencia a una estructura de capa múltiple que tenga las mismas características que la de la invención y ninguna permite en estos documentos conducir al experto de la técnica a una tal estructura.

## 10 Resumen de la invención

La invención se relaciona con una película de capas múltiples de estructura A/B/C que comprende

- una primera capa de composición A que comprende un polímero fluorado,
- una segunda capa de composición B que comprende un polímero fluorado cargado y
- una tercera capa de composición C que comprende un polímero fluorado,

- 15 caracterizado porque la primera y la tercera capa presentan un punto de fusión superior a 150°C medido por DSC y porque la transmitancia a la luz visible es inferior a 30% y preferiblemente inferior a 25% para un espesor de película de capa múltiple de 25µm.

La invención tiene también por objetivo la utilización de esta película de capa múltiple en una célula fotovoltaica, un textil técnico o para recubrir un metal.

- 20 Más particularmente la invención porta en una celda fotovoltaica cuyo panel posterior está revestido de una película de capa múltiple tal como se describe anteriormente.

Descripción detallada

En la descripción “comprendido entre x y y” significa que los bornes x y y están comprimidos.

- 25 La invención se relaciona más particularmente con una estructura bajo forma de una película de capa múltiple de tipo A/B/C que comprende:

- una primera capa de composición A que comprende 100% de un homopolímero o copolímero de VDF;
- una segunda capa de composición B, que comprende 30 a 75 partes en peso de un homopolímero o copolímero de VDF de 5 a 45 partes de un homopolímero o copolímero de MMA y de 10 a 30 partes de al menos una carga mineral, lo que hace el total 100 partes;
- una tercera capa de composición C, que comprende 100% de un homopolímero o copolímero de VDF.

30

Por “partes”, se entiende en el sentido de la invención partes másicas.

En el caso en donde la composición A de la primera capa es idéntica a la composición C de la tercera capa, entonces la estructura se presenta bajo la forma de una película de capa múltiple simétrica A/B/A.

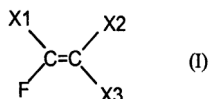
- 35 El espesor de cada una de las capas de composición A y C puede, de manera independiente la una de la otra, y en la práctica, estar comprendida entre 1 y 30 µm, ventajosamente entre 2 y 20 µm, preferiblemente entre 3 y 18 µm, y de manera incluso más preferida entre 5 y 15 µm.

En una variante de la invención, los espesores de las capas de composición A y C son idénticas.

En otra variante de la invención, son idénticas las composiciones A y C de estas primera y tercera capa.

- 40 El espesor de la capa de composición B está particularmente comprendida entre 4 y 45 µm, ventajosamente entre 5 y 40 µm, preferiblemente entre 7 y 30 µm y de manera incluso más preferida entre 10 y 25 µm.

Tratándose del polímero fluorado, éste se prepara por polimerización de uno o varios monómeros de fórmula (I):



En la cual:

- $X_1$  designa H o F;
- $X_2$  y  $X_3$  designan H, F, Cl, un grupo alquilo fluorado de fórmula  $C_nF_mH_p$  -o un grupo alcoxi fluorado  $C_nF_mH_pO$ , siendo n un entero comprendido entre 1 y 10, m un entero comprendido entre 1 y  $(2n+1)$ , p que equivale a  $2n+1-m$ .

Como ejemplos de monómeros se puede citar el hexafluoropropileno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de vinilideno (VDF,  $CH_2=CF_2$ ), clorotrifluoroetileno (CTFE), éteres vinílicos perfluoroalquilo tales como  $CF_2-O-CF=CF_2$ ,  $CF_3-CF_2-O-CF=CF_2$  o  $CF_3-CF_2CF_2-O-CF=CF_2$ , 1-hidropentafluoropropeno, 2-hidro-pentafluoropropeno, diclorodifluoroetileno, trifluoroetileno ( $VF_3$ ), 1,1-diclorofluoroetileno y sus mezclas.

La polimerización puede también eventualmente incluir otros monómeros insaturados olefínicos que no comprenden flúor tales como etileno, propileno, butileno y los homólogos superiores. Las olefinas que contienen flúor pueden también ser utilizadas, por ejemplo las olefinas tales como el éter perfluorodialilo y el perfluoro-1,3 butadieno.

A título de ejemplo de polímeros fluorados, se pueden citar:

- los homo o copolímeros del TFE, particularmente el PTFE (polytetrafluoroetileno), ETFE (copolímero etileno tetrafluoroetileno) así como los copolímeros TFE/PMVE (copolímero tetrafluoroetileno- perfluoro(metil vinil)éter), TFE/PEVE (copolímero tetrafluoroetileno- perfluoro(etil vinil)éter), TFE/PPVE (copolímero tetrafluoroetileno- perfluoro(propil vinil)éter), E/TFE/HFP (terpolímeros etileno-tetrafluoroetileno - hexafluoropropileno);
- los homo o copolímeros del VDF, particularmente el PVDF y los copolímeros VDF-HFP;
- los homo o copolímeros del CTFE, particularmente el PCTFE (policlorotrifluoroetileno) y el E-CTFE (copolímero etileno clorotrifluoroetileno).

El polímero fluorado es un homopolímero o un copolímero de VDF.

Ventajosamente, el comonómero fluorado copolimerizable con el VDF se escoge por ejemplo entre fluoruro de vinilo, trifluoroetileno ( $VF_3$ ); clorotrifluoroetileno (CTFE); 1,2-difluoroetileno; tetrafluoroetileno (TFE); hexafluoropropileno (HFP); perfluoro(alquil vinil) éteres tales como perfluoro(metil vinil)éter (PMVE), perfluoro (etil vinil) éter (PEVE) y perfluoro(propil vinil) éter (PPVE); perfluoro(1,3-dioxol); perfluoro(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD), y sus mezclas.

Preferiblemente el comonómero fluorado se escoge entre clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno ( $VF_3$ ) y tetrafluoroetileno (TFE), y sus mezclas.

El comonómero es ventajosamente el HFP pues copolimeriza bien con el VDF y permite aportar buenas propiedades termomecánicas. Preferiblemente, el copolímero no comprende más que VDF y el HFP.

Ventajosamente, el homopolímero o un copolímero de VDF tiene una viscosidad que va de 100 Pa.s a 3000 Pa.s, siendo medida la viscosidad a 230°C, con un gradiente de cizallamiento de  $100 S^{-1}$  con la ayuda de un reómetro capilar. En efecto, este tipo de polímero se adapta bien a la extrusión. Preferiblemente, el polímero tiene una viscosidad que va de 500 Pa.s a 2900 Pa.s, siendo medida la viscosidad a 230°C, con un gradiente de cizallamiento de  $100 S^{-1}$  con la ayuda de un reómetro capilar.

El polímero fluorado es un homopolímero de VDF (PVDF) o un copolímero de VDF como VDF-HFP que contienen al menos 50% en masa de VDF, ventajosamente al menos 75% en masa de VDF y preferiblemente al menos 90% en masa de VDF. Este polímero fluorado presenta en efecto una buena resistencia química, particularmente a los UV, y se transforma fácilmente, (más fácilmente que el PTFE o los copolímeros ETFE) con el propósito de formar películas. Se puede citar por ejemplo más particularmente el homopolímero o copolímeros de VDF que contienen más de 75% de VDF y el complemento de HFP siguientes: KYNAR® 710, KYNAR® 720, KYNAR® 740, KYNAR FLEX® 2850, KYNAR FLEX® 3120, comercializados por la sociedad ARKEMA.

Tratándose del polímero fluorado de la composición A y/o de la composición C, se utilizan los homopolímeros del fluoruro de vinilideno (VDF,  $CH_2=CF_2$ ) (PVDF) y los copolímeros del VDF que contienen preferiblemente al menos 90% en masa de VDF.

En otra variante de la invención la composición A y C contienen el homopolímero PVDF.

5 Los productos Kynar® de la sociedad ARKEMA son particularmente recomendados, como por ejemplo los productos de la serie kynar® 700 (homopolímero de VDF) o algunos Kynar Flex® (copolímero de VDF) que contiene menos de 5% de comonomero distribuidos de manera estadística, al menos 10% de comonomero si el copolímero obtenido presenta una estructura heterogénea o en bloque con un punto de fusión superior a 150°C y preferiblemente superior a 160°C. Estos polímeros fluorados presentan entre otra la ventaja de un punto de fusión elevado que va de 150°C a 300°C.

Tratándose del polímero fluorado de la composición B, se utilizan los homopolímeros del fluoruro de vinilideno (VDF, CH<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)(PVDF) y los copolímeros del VDF que contienen preferiblemente al menos 85% en masa de VDF.

10 Los productos kynar® de la sociedad ARKEMA son particularmente recomendados, como por ejemplo los productos de la serie 700 (homopolímero de VDF) o algunos Kynar Flex® (copolímero de VDF) que contienen menos de 15% (valor comprendido) en masa de comonomero, ventajosamente menos de 13% (valor comprendido) en masa de comonomero preferiblemente como máximo al 11% y de manera incluso más preferida como máximo al 10%; y que presenta un punto de fusión superior a 140°C, preferiblemente superior a 150°C, ventajosamente superior a 160°C y preferiblemente inferior a 300°C.

15 El comonomero es ventajosamente el HFP pues copolimeriza bien con el VDF y permite portar buenas propiedades termomecánicas. Preferiblemente, el copolímero no comprende más que el IVDF y el HFP; el contenido en comonomero varía de 0,5% a 15% en masa, preferiblemente de 3% a 13% en masa y por ejemplo de 6 a 10% en masa.

20 La capa de composición B según la invención contiene de 30 a 75 partes de un homopolímero o copolímero de VDF y de 5 a 45 partes de un homopolímero o copolímero de MMA y de 10 a 30 partes de al menos una carga mineral, siendo en total 100 partes.

25 Esta capa de composición B llamada también capa funcional es opaca a los UV y a la luz visible. Opaca quiere decir que la transmitancia a la radiación ultravioleta y a luz visible es inferior a un cierto valor o porcentaje para un espesor dado en comparación con una estructura de tipo A/B/C, que no contiene "cargas" particularmente minerales en la composición de la capa B. esta estructura A/B/C presenta ventajas importantes con respecto a las estructuras de la técnica anterior en términos de disminución dimensional en temperatura y las capas de las composiciones A y C permiten proteger la capa B de las degradaciones del fluoropolímero, gracias a la acción combinada de la carga, por ejemplo mineral, del oxígeno y de la temperatura, o bajo la acción de cualquier tratamiento de superficie oxidativo de tipo Corona en presencia de carga mineral.

30 Tratándose del polímero de MMA, se utilizan ventajosamente los homopolímeros del metacrilato de metilo (MMA) y los copolímeros que contiene al menos 50% en masa de MMA y al menos otro monómero copolimerizable con el MMA.

A título de ejemplo de comonomero copolimerizable con el MMA, se pueden citar por ejemplo los (met)acrilatos de alquilo, acrilonitrilo, butadieno, estireno, isopreno. Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo son descritos en KIRK-OTHMER, Encyclopedia of chemical technology, 4 edición (1991) Vol. 1 páginas 292-293 y y en el Vol. 16 pagina 475-478.

35 Ventajosamente, el polímero (homopolímero o copolímero) de MMA comprende en masa de 0 a 20% y preferiblemente 5 a 15% de un (met)acrilato de alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que es preferiblemente el acrilato de metilo y/o el acrilato de etilo. El polímero (homopolímero o copolímero) de MMA puede ser funcionalizado, es decir que contiene por ejemplo funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido. Estas funciones pueden ser introducidas por injerto o por copolimerización.

40 Ventajosamente, la funcionalidad es en particular la función ácido aportada por el comonomero ácido acrílico. Se puede también utilizar un monómero con dos funciones ácido acrílico vecinas que pueden deshidratarse para formar un anhídrido. La proporción de funcionalidad puede ser de 0 a 15% en masa del polímero de MMA por ejemplo de 0 a 10% en masa.

45 El polímero de MMA puede contener ventajosamente al menos un aditivo que modifica el choque. Existen calidades comerciales de polímero de MMA llamado resistente a los choques, que contienen un aditivo que modifica el choque acrílico bajo forma de partículas de capas múltiples. El aditivo modificante de choque está entonces presente en el polímero de MMA tal como es comercializado (es decir introducido en la resina de MMA en el trascurso del procedimiento de fabricación) pero puede también ser agregado durante la fabricación de la película. La proporción de aditivo modificante de choque varía de 0 a 30 partes por 70 a 100 partes de polímero de MMA, siendo el total 100 partes.

50 Los aditivos modificantes de choque de tipo partículas de capas múltiples, llamados también corrientemente *core-shell* (núcleo-corteza) comprenden al menos una capa elastomérica (o blanda), es decir una capa formada de un polímero

- que tiene una temperatura de transición vítrea (tg) inferior a -5°C y al menos una capa rígida (o dura), es decir formada de un polímero que tiene un tg superior a 25°C. El tamaño de las partículas es en general inferior al  $\mu\text{m}$  y ventajosamente comprendida entre 50 y 300nm. Se encontraran ejemplos de aditivos que modifican el choque bajo forma de partículas de capas múltiples de tipo *core-shell* en los documentos siguientes: EP 1061100 A1, US 2004/0030046 A1, FRA-2446296 o US 200510124761 A1. Se prefieren partículas de tipo *core-shell* que tengan al menos un 80% en masas de fase elastomérica blanda.
- 5 El MVI (melt volume index o índice de fluidez en volumen en estado fundido) del polímero de MMA puede estar comprendido entre 2 y  $15 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ , medido a 230°C bajo una carga de 3,8 kg.
- 10 El contenido en polímero de MMA en la composición B está comprendido entre 1 y 55% en masa, ventajosamente entre 5 y 50% en masa, preferiblemente entre 10 y 45% en masa y de manera incluso más preferida entre 20 y 40% en masa.
- Tratándose de la carga mineral, se puede utilizar un óxido metálico como por ejemplo el dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), sílice, cuarzo, alúmina, un carbonato como por ejemplo el carbonato de calcio, talco, mica, dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), la montmorillonita (aluminosilicato),  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{ZrSiO}_4$ ,  $\text{Fe}_3 \text{O}_4$ , y sus mezclas.
- 15 La carga mineral tiene una función opacificante en el campo del UV/visible. La acción protectora de la carga es complementaria del absorbente UV. Una carga de  $\text{TiO}_2$  es particularmente preferida desde este punto de vista.
- La carga mineral por ejemplo de tipo  $\text{TiO}_2$  juega el papel de filtros solares para tener una película opaca, principalmente por difusión/reflexión de rayos UV, pero igualmente a la luz visible.
- 20 La carga mineral puede tener otra función. Por ejemplo, puede tener una función ignífuga, como por ejemplo el óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2 \text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la dolomita ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), la hidromagnesita ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Puede tratarse también de una carga conductora de la electricidad (por ejemplo, del negro de carbono o bien de nanotubos de carbono).
- 25 La carga tiene un tamaño expresado en diámetro medio generalmente comprendido entre 0,05 $\mu\text{m}$  y 1 mm, ventajosamente entre 0,1 $\mu\text{m}$  y 700 $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 0,2 $\mu\text{m}$  y 500 $\mu\text{m}$ . El contenido en carga mineral en la composición B está comprendida entre 0,1 y 30% en masa, ventajosamente entre 5 y 28% en masa, preferiblemente entre 10 y 27% en masa y de manera incluso más preferida entre 15 y 25% en masa.
- Tratándose de la película a base de polímero fluorado,
- 30 La película a base de polímero fluorado está en base de un homopolímero o un copolímero de VDF, y tiene una estructura de tipo A/B/C. La estructura bajo forma de película comprende una primera capa de composición A constituida de 100% en masa de un homopolímero o copolímero de VDF, una segunda capa de composición B que comprende de 30 a 75 partes de al menos un homopolímero o copolímero de VDF, de 5 a 45 partes de un homopolímero o copolímero de MMA y de 10 a 30 partes de al menos una carga mineral, siendo el total 100 partes; y una tercera capa de composición C constituida de 100% en masa de un homopolímero o copolímero de VDF. Preferiblemente, el homopolímero o copolímero de VDF de la composición A y/o C es un homopolímero de VDF.
- 35 La película a base de un homopolímero y/o un copolímero de VDF que protege el sustrato comprende así en el orden a partir del sustrato una capa de composición A o C, una capa de composición B, una capa de composición A o C, la película que se adhiere en el sustrato por una capa adhesiva.
- En el caso en donde la composición A de la primera capa es idéntica a la composición C de la tercera capa, entonces la estructura se presenta bajo la forma de una película de capa múltiple simétrica A/B/A.
- 40 El espesor de cada una de las capas de composición A y C puede, de manera independiente la una de la otra, y en la práctica, está comprendido entre 1 y 30  $\mu\text{m}$ , ventajosamente entre 2 y 20  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 3 y 18  $\mu\text{m}$  y de manera incluso más preferida entre 5 y 15  $\mu\text{m}$ .
- En una variante de la invención, los espesores de las capas de composición A y C son idénticos.
- En otra variante de la invención las composiciones A y C de las primeras y terceras capas son idénticas.
- 45 El espesor de la capa de composición B está comprendido particularmente entre 4 y 45  $\mu\text{m}$ , ventajosamente entre 5 y 40  $\mu\text{m}$ , preferiblemente entre 7 y 30  $\mu\text{m}$ , y de manera incluso más preferida entre 10 y 25  $\mu\text{m}$ .
- En el caso en donde la composición A de la primera capa es idéntica a la composición C de la tercera capa, la película de capa múltiple tiene una estructura simétrica A/B/A. En este caso la película a base de PVDF que protege el sustrato

comprende por lo tanto en el orden a partir del sustrato una capa de composición A una capa de composición B, una capa de composición A, la película adherente en el sustrato por una capa adhesiva.

Una estructura de tipo A/B/A no implica de ningún modo, que las dos capas A tengan el mismo espesor.

Fabricación de las películas a base de polímero fluorado.

- 5 La película a base de un homopolímero o copolímero de VDF es preferiblemente fabricada por la técnica de coextrusión por ejemplo por soplado, pero es igualmente posible utilizar la extrusión y fusión o una técnica de utilización por medio de solvente o bien utilizando técnica de plaqueado.

Utilización de la película.

Se describen ahora más en detalle las utilidades de la película a base de un homopolímero o copolímero de VDF.

- 10 Como película protectora para la parte posterior de la celda fotovoltaica

Las celdas fotovoltaicas pueden ser protegidas en la parte posterior por la película a base de un homopolímero o copolímero de VDF. Una célula fotovoltaica permite convertir la energía luminosa en corriente eléctrica. Generalmente, una celda fotovoltaica comprende celdas fotovoltaicas montadas en serie y unidas entre ellas por medio de conexión eléctrica. Las celdas fotovoltaicas son generalmente monouniones fabricadas a base de silicio multicristalino dopec "P" con boro durante la fusión del silicio y dopados "N" con fósforo en su superficie aclarada. Estas celdas están colocadas en apilamiento laminado. El apilamiento laminado puede estar constituido de EVA (copolímero etileno-acetato de vinilo) que cubren las celdas fotovoltaicas para proteger el silicio de la oxidación y de la humedad. El apilamiento está imbricado entre una placa de vidrio que sirve de soporte de un lado y está protegido por una película del otro lado. El módulo fotovoltaico está así protegido contra el envejecimiento (UV, nieblas, soluciones salinas...), contra las radiaciones, humedad o vapor de agua.

La celda está generalmente protegida por una estructura multicapa comercializada bajo la marca AKASOL® o ICOSOLAR® que es una asociación de una película de TEDLAR® (polifluoruro de vinilo o PVF) y de una hoja de PET (polietileno tereftalato).

25 La solicitante constató que es posible utilizar ventajosamente para esta aplicación una estructura a base de una película o una película simétrica a base de un homopolímero o copolímero de VDF tal como se definió precedentemente en lugar de la película de TEDLAR®.

Esta película de estructura A/B/C o A/B/A presenta ventajas importantes en término de disminución de dimensiones en temperatura y las capas de la composición A y C permiten proteger la capa funcional B de degradación del fluoropolímero bajo la acción combinada de la carga mineral por ejemplo de tipo TiO<sub>2</sub> de oxígeno y de la temperatura; o incluso de cualquier tratamiento de tipo corona en presencia de carga mineral por ejemplo de tipo TiO<sub>2</sub>.

35 La disminución de las dimensiones debe en efecto ser lo más baja posible durante la fase de laminado en el sustrato, por ejemplo, una hoja de PET. Igualmente la disminución de las dimensiones debe ser lo más baja posible durante el ensamblaje de los paneles realizados a alta temperatura (140 a 155°C) bajo vacío, esto con el fin de conservar la estructura de la película a base de un homopolímero o copolímero de VDF; y particularmente los espesores de cada una de las capas y por lo tanto la integridad de las propiedades mecánicas, ópticas y de resistencia al envejecimiento. Esta propiedad es aportada por la estructura A/B/C o la estructura simétrica A/B/A (que garantiza una planitud de la película) y por el contenido en temperatura de cada una de las capas que compone la película.

40 En el caso de una película extrudida, por ejemplo, la disminución de las dimensiones se estima sobre todo por la disminución lineal dentro de la extrusión y en el sentido transversal de la extrusión. La disminución volumétrica o de las dimensiones de la película a 150°C es particularmente inferior a 2%, ventajosamente inferior a 1,5%, preferiblemente inferior a 1% y de manera incluso más preferible inferior a 0,5%.

45 La presencia en contenido elevado de carga mineral por ejemplo de tipo TiO<sub>2</sub> puede implicar bajo la acción combinada de la temperatura, oxígeno y radiaciones UV la degradación de un polímero fluorado tal como los homopolímeros o copolímeros de VDF. Esta oxidación se traduce particularmente por un amarillamiento y una degradación de las propiedades mecánicas. Las dos capas de la composición A y C en polímeros de VDF son por lo tanto necesarias con el fin de proteger la capa funcional en composición B no solamente durante el laminado en el sustrato (vía una capa adhesiva) para formar el panel posterior sino también el ensamblaje del panel, realizado a alta temperatura y eventualmente seguido de un tratamiento de oxidación de la superficie de tipo Corona.

La capa en composición A o C situada en la parte posterior de la celda fotovoltaica ensamblada aporta además una

resistencia química acrecentada con respecto a la de la capa B, así como una mejor resistencia al envejecimiento bajo UV.

La película de capas múltiples de estructura A/B/C según la invención comprende:

- una primera capa de composición A que comprende 100% en masa de un homopolímero o copolímero de VDF;
- 5 • una segunda capa de composición B, que comprende 30 a 75 partes de al menos un homopolímero o copolímero de VDF, de 5 a 45 partes de al menos un homopolímero o copolímero de MMA y de 10 a 30 partes de al menos una carga mineral, siendo el total 100 partes;
- una tercera capa de composición C que comprende 100% en masa de un homopolímero o copolímero de VDF.

- 10 La segunda capa de composición B, comprende de 30 a 75 partes de al menos un homopolímero o copolímero de VDF, de 5 a 45 partes al menos un homopolímero o copolímero de MMA y de 10 a 30 partes de al menos una carga mineral, siendo el total 100 partes.

La película descrita precedentemente (película PVDF acortada) es laminada a continuación y dejada al lado de un sustrato de tipo PET, utilizando cualquier tipo de adhesivo y de tecnología de laminado conocido del experto en la técnica. La estructura final del panel posterior del módulo fotovoltaico es por lo tanto:

- 15 Película PVDF/adhesivo/PET/adhesivo/ película PVDF.

Los adhesivos que se utilizan a título de ejemplo son formulaciones de poliéster o poliuretanos que contienen metil etil cetona (MEC) o de tolueno.

como película protectora de sustratos flexibles

- 20 La película a base de un homopolímero o copolímero de VDF puede también servir para proteger un sustrato flexible como por ejemplo un textil técnico (en PVC, tejido de vidrio, malla de vidrio, en aramida, en Kevlar,...). Un toldo en PVC constituye un ejemplo de sustrato flexible en PVC. La película a base de un homopolímero o copolímero de VDF puede ser aplicada a través de una capa adhesiva con la ayuda de la técnica de laminado.

- 25 La presencia de dos capas de composición A a base de un homopolímero o copolímero de VDF permite una protección contra una degradación de la capa de composición B durante el laminado y también una resistencia química y al envejecimiento bajo UV acrecentado de la estructura final.

como película protectora de una hoja de metal

La película a base de un homopolímero o copolímero de VDF puede también servir para proteger un sustrato metálico como por ejemplo acero, cobre o aluminio. La película a base de un homopolímero o copolímero de VDF puede ser aplicado a través de una capa adhesiva con la ayuda de la técnica de laminado.

- 30 [Pruebas]:

Opacidad UV: La opacidad UV se evalúa por medidas de absorbancia en transmisión en el campo espectral del UV con la ayuda de un espectrofotómetro.

- 35 Transmitancia según la norma ASTM D1003: las medias de transmitancia en el campo visible se efectúan con la ayuda de un espectrocolorímetro según la norma ASTM D1003 con el iluminante D65 y con un ángulo de 2°. Los valores de transmitancia corresponden a una media en la gama espectral que va de 400 a 740 nm. Las pruebas de resistencia química a la MEC se realizan según la norma EN 438-2: 2000. El método consiste en depositar 2 a 3 gotas de metil etil cetona en la película a temperatura ambiente y recubrirla con un vidrio de reloj durante 16 horas. El vidrio de reloj se retira a continuación y la mancha se lava con agua que contiene jabón luego se enjuaga con agua desmineralizada. Una hora después de la limpieza se examina la mancha.

- 40 La notación de la película se hace según la escala de evaluación siguiente:

Grado 5 Sin cambio visible.

Grado 4 Débil cambio de brillo y/o de color solamente visible bajo ciertos ángulos.



Grado 3: Cambio moderado de brillo y/o de color.

Grado 2: Cambio importante de brillo y/o de color.

Grado 1: Degradación superficial y/o ampollamiento.

5 La Termografía de Barrido Diferencial (DSC) se hace según la norma ISO 11357-3. El pico de termograma obtenido indica la temperatura de fusión  $T_f$  de la composición de cada una de las capas en la estructura. Ha sido tomada como indicación en la resistencia térmica.

10 La disminución se mide según la norma ISO 11501. Un trozo de la película cuadrada de  $12 \times 12 \text{ cm}^2$  en el cual se dibuja un cuadrado de  $10 \times 10$ . Se coloca 10 minutos en una estufa ventilada a  $150^\circ\text{C}$ . A continuación, las dimensiones del marco se miden nuevamente. La disminución se evalúa entonces por la variación de cada una de las dimensiones reportadas con la dimensión inicial. El valor retenido es el valor más importante

### [Ejemplos]

Productos utilizados

15 PVDF-1: PVDF homopolímero bajo la forma de granulados de MFI (*Melt Flow Index* o índice de fluidez de masa en el estado fundido) 10 g/10 min ( $230^\circ\text{C}$ , 12.5 kg) que tiene una viscosidad de 1900 mPa s a  $230^\circ\text{C}$ , 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de fusión de alrededor de  $165^\circ\text{C}$ .

PVDF-2 : copolímero VDF/HFP bajo la forma de granulados (11% HFP en peso) de MFI 5 g/10 min ( $230^\circ\text{C}$ , 12.5 kg), con una viscosidad de de 2500 mPa s a  $230^\circ\text{C}$ , 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de fusión de  $142^\circ\text{C}$

PVDF-3: copolímero heterogéneo VDF/HFP bajo la forma de granulados (10% HFP en peso) de MFI 5 g/10 min ( $230^\circ\text{C}$ , 12.5 kg), con una viscosidad de de 2300 mPa s a  $230^\circ\text{C}$ , 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de fusión de  $163^\circ\text{C}$

20 PVDF-4: copolímero VDF/HFP bajo la forma de granulados (17% HFP en peso) de MFI 10 g/10 min ( $230^\circ\text{C}$ , 12.5 kg), con una viscosidad de de 2200 mPa s a  $230^\circ\text{C}$ , 100 s<sup>-1</sup> y una temperatura de fusión de  $135^\circ\text{C}$ .

PMMA : OROGLAS® BS8 de la sociedad ALTUGLAS INTERNATIONAL de MFI 4,5 g/10 min ( $230^\circ\text{C}$ , 3,8 kg) bajo la forma de perla que contiene un comonomero, acrilato de metilo con contenido de 6% en peso. Ce PMMA no contienen aditivos de choque.

25  $\text{TiO}_2$ : dióxido de titanio Ti-Pure® R 960 de la sociedad DuPont y utilizando diámetro medio de las partículas según el proveedor es de 0.5Pm.

### Ejemplo 1 (según la invención)

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 30 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-2, 24% de PMMA y 16% de  $\text{TiO}_2$ , y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

### Ejemplo 2 (según la invención)

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 35 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-1, 24% de PMMA y 16% de  $\text{TiO}_2$ , y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

**Ejemplo 3 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 5 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-3, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

**Ejemplo 4 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 10 • de una capa de 15Pm de espesor que contiene en peso 50% de PVDF-3, 30% de PMMA y 20% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

**Ejemplo 5 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 15 • de una capa de 15Pm de espesor que contiene en peso 40% de PVDF-3, 36% de PMMA y 24% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

**Ejemplo 6 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 20 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 40% de PVDF-3, 36% de PMMA y 24% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

**Ejemplo 7 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 8Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 25 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-3, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 8Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1

**Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)**

Una película de dos capas está constituida :

- de una capa de 10Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 30 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-2, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>.

**Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)**

Una película de tres capas A/B/C está constituida :

- de una capa de 10Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 5 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-2, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene en peso 30% de PVDF-2 y 70% de PMMA

**Ejemplo 10 (ejemplo comparativo)**

Una película de tres capas A/B/C está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 10 • de una capa de 20Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-2, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>, et
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-4

**Ejemplo 11 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, et
- 15 • de una capa de 30Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-1, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

**Ejemplo 12 (según la invención)**

Una película de tres capas A/B/A está constituida :

- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1, y
- 20 • de una capa de 10Pm de espesor que contiene en peso 60% de PVDF-1, 24% de PMMA y 16% de TiO<sub>2</sub>, y
- de una capa de 5Pm de espesor que contiene 100% de PVDF-1.

Las películas de estos ejemplos tienen las siguientes propiedades:

En el caso en donde la composición A de la primera capa es idéntica a la composición C de la tercera capa, la resistencia no se presenta más que para la composición A.

ES 2 373 423 T3

Ejemplo	Opacidad UV	Transmitancia [%]	Resistencia química a la MEC	Resistencia térmica de la película DSC			Disminución de la película a 150°C [%]
	ARKEMA Método	ASTM D10003 (Ill. D65)	EN 438-2	ISO 11357-3 (20°C/min)			ISO 11501
				Tf (A) [°C]	Tf (B) [°C]	Tf (C) [°C]	
1	++	19	4	165	142	-	<1
2	++	18	4	165	167	-	<0.5
3	++	19	4	165	162	-	<0.5
4	+	23	4	165	160	-	<0.5
5	++	21	4	165	158	-	<0.5
6	++	17	5	166	162	-	<0.5
7	+++	16	4	165	158	-	<0.5
Comp. 8	++	19	1 (a)	167	142	-	5
Comp 9	++	18	1 (b)	167	142	NA (c)	5
Comp. 10	++	19	2 (b)	165	142	135	2
11	+++	13	4	169	167		<0.5
12	+	24	4	169	167		<0.5
<p><b>(a) La resistencia química se mide por el lado de la capa B</b></p> <p><b>(b) La resistencia química se mide por el lado de la capa C</b></p> <p><b>(c) Sin entalpía de fusión, la transición vítrea se mide a 50°C (según ISO 11357-2)</b></p>							

Las estructuras bajo forma de las películas A/B/A en ejemplos según la invención tienen una muy buena resistencia química y retracción baja (estabilidad de las dimensiones de la película) a 150°C.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Película de capa múltiple de estructura A/B/C que comprende:
- una primera capa de composición A que comprende 100% en peso de un homopolímero o copolímero de VDF;
  - una segunda capa de composición B que comprende de 30 a 75 partes de un homopolímero o copolímero de VDF, de 5 a 45 partes de homopolímero o copolímero de MMA y de 10 a 30 partes de al menos una carga mineral, siendo en total 100 partes; y
  - una tercera capa de composición C que comprende 100% de un homopolímero o copolímero de VDF,
- 10 en la cual la primera y tercera capa presentan un punto de fusión superior a 150°C medido por DSC y la transmitancia a luz visible es inferior a 30% para un espesor de la película de capa múltiple de 25µm.
- 15 2. Película de capa múltiple según la reivindicación 1, caracterizada porque la disminución de volumen o de dimensiones a 150°C de la película es inferior a 1%.
3. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizada porque el polímero fluorado de la primera y/o tercera capa es un homopolímero de VDF.
- 20 4. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el polímero fluorado de la segunda capa contiene menos de 15% (valor comprendido) en masa del comonomero, ventajosamente menos de 13% (valor comprendido) en masa del comonomero, preferiblemente como máximo igual a 11% y de manera incluso más preferida, como máximo igual a 10%.
- 25 5. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el polímero fluorado de la segunda capa tiene un punto de fusión superior a 140°C medido por DSC.
6. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el polímero cargado de la segunda capa contiene al menos una carga escogida entre el TiO<sub>2</sub>, carbonato de calcio, sílice, cuarzo, aluminio, talco, mica.
- 30 7. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el contenido en carga en la composición B está comprendido entre 0,1 y 30% en masa, ventajosamente entre 5 y 28 % en masa, preferiblemente entre 10 a 27% en masa y de manera incluso más preferida entre 15 y 25 %.
- 35 8. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el tamaño de la carga está comprendido entre 0,05 µm y 1mm.
9. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el polímero fluorado de la primera y tercera capa es un homopolímero de VDF.
- 40 10. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el polímero fluorado de la segunda capa es un copolímero de VDF.
- 45 11. Película de capa múltiple según una de la reivindicación precedente, caracterizada porque el espesor de cada una de las capas de composición A y C está comprendido, de manera independiente uno del otro, entre 1 y 30 µm, ventajosamente entre 2 y 20 µm, preferiblemente entre 3 y 18 µm y de manera incluso más preferida entre 5 y 15 µm.
- 50 12. Película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada porque el espesor de la capa de composición B está comprendida entre 4 y 45 µm, ventajosamente entre 5 y 40 µm, preferiblemente entre 7 y 30 µm y de manera incluso más preferida entre 10 y 25 µm.
13. Utilización de una película de capa múltiple según una de las reivindicaciones precedentes en una celda fotovoltaica, un textil técnico o en un metal.
- 55 14. Célula fotovoltaica que comprende en el panel posterior de la dicha celda ensamblada una película según una de las reivindicaciones 1 a 16.