

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 720**

51 Int. Cl.:

**C08G 81/00** (2006.01)  
**C08G 81/02** (2006.01)  
**C08G 83/00** (2006.01)  
**C08F 255/02** (2006.01)  
**C08F 267/04** (2006.01)  
**C08F 267/06** (2006.01)  
**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08L 77/02** (2006.01)  
**C08L 77/06** (2006.01)  
**H01L 31/048** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 08021736 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2196489**

54 Título: **Módulos fotovoltaicos con una película de barrera que comprende un polímero injertado con poliamida y proceso de fabricación y uso de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.12.2013**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR y**  
**SOLUTIA SOLAR GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**VOGT, MARC;**  
**JOUSSET, DOMINIQUE;**  
**BIZET, STÉPHANE y**  
**FLAT, JEAN-JACQUES**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

ES 2 433 720 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**

Módulos fotovoltaicos con una película de barrera que comprende un polímero injertado con poliamida y proceso de fabricación y uso de los mismos

5

**Campo de la invención**

La invención se refiere a módulos fotovoltaicos, al proceso de fabricación de estos módulos fotovoltaicos y al uso de los mismos.

10

El calentamiento global, relacionado con los gases de efecto invernadero liberados por los combustibles fósiles, ha conducido al desarrollo de soluciones energéticas alternativas que no emiten tales gases durante su funcionamiento, tales como por ejemplo los módulos solares. Un módulo solar comprende una "célula fotovoltaica", siendo esta célula capaz de convertir la energía luminosa en electricidad. En la Figura 1, se representa una célula fotovoltaica convencional; esta célula fotovoltaica (10) comprende células (12), conteniendo una célula un sensor fotovoltaico (14), generalmente basado en silicio, que se trata para obtener propiedades fotoeléctricas, en contacto con colectores de electrones (16) situados por encima (colectores superiores) y por debajo (colectores inferiores) del sensor fotovoltaico. Los colectores superiores (16) de una célula están conectados a los colectores inferiores (16) de otra célula (12) mediante barras conductoras (18), generalmente fabricadas de una aleación de metales. Todas estas células (12) están conectadas entre sí, en serie y/o en paralelo, para formar la célula fotovoltaica (10). Cuando la célula fotovoltaica (10) se sitúa bajo una fuente de luz, suministra una corriente eléctrica continua que puede recuperarse en los terminales (19) de la célula (10).

15

20

25

Con referencia a la Figura 2, el módulo solar (20) comprende la célula fotovoltaica (10) de la Figura 1 incrustada en un "encapsulante" (22). Una capa protectora superior (24) y una película protectora en la parte trasera del módulo (26), conocida también con el nombre de "barrera", están situadas en ambos lados de la célula encapsulada.

30

El encapsulante (22) puede tomar perfectamente la forma del espacio existente entre la célula fotovoltaica (10) y las capas protectoras (24) y (26) para evitar la presencia de aire y agua, lo que limitaría la eficacia del módulo solar.

35

El protección frente al impacto y la humedad de la célula fotovoltaica (10) la proporciona la capa protectora superior (24), generalmente fabricada de vidrio. La película de barrera protectora (26), que es un componente esencial de la presente invención, contribuye por sí misma a la protección frente a la humedad del módulo solar (20) y al aislamiento eléctrico de las células (12).

**Técnica anterior**

40

Convencionalmente, las películas de barrera protectora comprenden al menos una capa de fluoropolímero. Entre los fluoropolímeros cabe mencionar fluoruro de polivinilo (PVF) o fluoruro de polivinilideno (PVDF). Estas son las soluciones que se usan más ampliamente en el mercado. Las películas que se usan generalmente son películas de tres capas de fluoropolímero/poliéster/fluoropolímero. Estas películas de tres capas tienen características que les posibilitan ser usadas como barrera: son impermeables a la humedad, tienen buena resistencia a la deformación permanente y también una buena resistencia al desgarro. Presentan un buen comportamiento de envejecimiento para la radiación visible o ultravioleta y una buena resistencia al calor. Finalmente, sus propiedades eléctricas (en particular su tensión de ruptura) son satisfactorias.

45

50

Sin embargo, estas películas tienen ciertos inconvenientes: el coste de los materiales que constituyen la película de tres capas, en particular el del fluoropolímero, es significativo. Adicionalmente, el fluoropolímero y el poliéster son incompatibles: por tanto, es necesario usar adhesivos entre cada una de las capas para posibilitar que se forme la película de tres capas. Además, a menudo se observa un deslaminado de las diversas capas de la película protectora durante el uso del módulo fotovoltaico, que puede conducir a su envejecimiento prematuro. Adicionalmente, el fluoropolímero es incompatible con los encapsulantes basados en poliolefina generalmente usados. Por tanto, se observa un deslaminado de la película protectora del encapsulante, que provoca la infiltración de oxígeno o de agua en el módulo y su envejecimiento prematuro.

55

Además, para fabricar la película protectora es necesario usar un proceso que implica varias etapas de laminado de las diversas capas de la película, lo que complica su fabricación.

60

Otras películas de tres capas compuestas de copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA)/poliéster/fluoropolímero se usan comúnmente como barreras. La capa de EVA hace posible obtener una mejor adhesión del encapsulante a la película protectora.

65

Sin embargo, esta solución no es completamente satisfactoria puesto que la adhesión entre el EVA y el poliéster es pobre, lo que requiere la presencia de adhesivo entre estas capas. Adicionalmente, durante el uso del módulo fotovoltaico, se observa también un deslaminado de las diversas capas de la película protectora con el tiempo, que puede conducir al envejecimiento prematuro del módulo. Además, el proceso de fabricación de esta película

multicapa permanece idéntico al de la película de tres capas de fluoropolímero/poliéster/fluoropolímero y el laminado de las diversas capas es obligatorio.

5 Cabe mencionar el documento US 2005/0268961, que describe una célula fotovoltaica protegida por una película que comprende dos capas de fluoropolímero sucesivas, una que tiene un punto de fusión por encima de 135 °C, y otra que tiene un punto de fusión por debajo de 135 °C. Esta película puede usarse como una barrera protectora del módulo fotovoltaico. Sin embargo, los módulos fotovoltaicos descritos en este documento no pueden comprender los encapsulantes basados en poliolefina usados convencionalmente.

10 Cabe mencionar la solicitud WO 2007/011580, que describe películas basadas en poliéster para la protección trasera del módulo fotovoltaico, teniendo este poliéster una buena resistencia a la humedad y a los rayos UV. Puede unirse una capa de PVF a la película de poliéster.

15 Este documento no describe la fabricación de una película protectora que tenga buena adhesión a los encapsulantes basados en poliolefinas convencionales. Además, cuando la película es una película multicapa, es necesario usar adhesivos para unir las diversas capas a la película.

20 Además, en la patente US 5 741 370 se describe una película de barrera protectora que comprende una combinación de dos ionómeros que tienen buenas propiedades de barrera. El coste de fabricación de esta película protectora es menor que el de aquellas basadas en un fluoropolímero. Además, esta película protectora presenta muy buena adhesión a los encapsulantes basados en ionómero. Sin embargo, para fabricar módulos fotovoltaicos, el laminado de las diversas capas se realiza a una temperatura que puede ser de aproximadamente 120 °C. A esta temperatura, la combinación de ionómeros tiene una estabilidad termomecánicamente insuficiente, que impide que se fabrique un módulo fotovoltaico de alta calidad.

25 El documento WO 2008/019229A se refiere a un módulo fotovoltaico para capturar y usar radiación solar que tiene, como un vidrio transparente, un componente estructural termoplástico cubierto por una capa fina de fluoruro de polivinilideno (PVDF). Los polímeros injertados con poliamida que comprenden una estructura básica de poliolefina no se mencionan en este documento.

30 El documento US 2003/199635 A1 desvela un copolímero de bloques de poliamida que consiste en una cadena de poliolefina básica e injertos de poliamida que se fijan a la cadena básica mediante los radicales de un monómero insaturado (X), es decir, un copolímero tal cual se usa en la presente invención. Se analiza la organización del copolímero de injerto de bloques de poliamida y su combinación con una poliolefina. El copolímero se usa como un adhesivo, para tarpaulinas o geomembranas, cables de corriente, cables de telecomunicaciones y en el proceso de moldeo por colada. El documento US 2003/199635 A1 no menciona módulos fotovoltaicos y encapsulantes ni las diferentes películas a usar en tales módulos fotovoltaicos.

40 El documento US 2008/0041442 A1 se refiere a un módulo fotovoltaico que comprende los elementos típicos de un módulo fotovoltaico, incluyendo una capa de encapsulación y una capa de barrera. La capa de encapsulante puede consistir en un copolímero de etileno, por ejemplo, en combinación con etileno y acetato de vinilo. En el documento US 2008/0041442 A1 no se mencionan polímeros injertados con poliamida que comprenden una estructura básica de poliolefina.

45 De esta manera, es por tanto necesario encontrar nuevos módulos fotovoltaicos que puedan fabricarse más fácilmente. Más particularmente, es necesario que las películas de barrera protectora tengan una buena adhesión a los encapsulantes basados en poliolefina usados convencionalmente. Las películas de barrera protectora deben tener suficientes propiedades respecto a lo siguiente: estabilidad termomecánica a la temperatura de fabricación del módulo fotovoltaico, resistencia UV, resistencia al calor, permeabilidad al vapor de agua y propiedades eléctricas.

50 El objeto anterior se consigue de acuerdo con las reivindicaciones independientes. Las reivindicaciones dependientes se refieren a realizaciones preferidas del concepto de la presente invención.

### Sumario de la invención

55 Un asunto de la invención es precisamente el uso de una película de una estructura particular como una película de barrera protectora para un módulo fotovoltaico que permita superar los inconvenientes anteriores.

60 Más precisamente, la invención se refiere al uso de una película como una película de barrera protectora para un módulo fotovoltaico, comprendiendo esa película al menos una capa de una composición que contiene un polímero injertado con poliamida. El polímero injertado con poliamida comprende una estructura básica de poliolefina que contiene un resto de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, en el que:

- 65
- el resto de monómero insaturado (X) está fijado a la estructura básica por injerto o copolimerización;
  - el resto de monómero insaturado (X) comprende un grupo funcional capaz de reaccionar mediante una reacción de condensación con una poliamida que tiene al menos un grupo terminal amina y/o al menos un grupo terminal

ácido carboxílico;

- el injerto de poliamida está fijado a la estructura básica de la poliolefina mediante el resto de monómero insaturado (X);
  - el injerto de poliamida comprende al menos un grupo funcional amina y/o ácido carboxílico;
- 5   • un grupo funcional amina o ácido del injerto de poliamida que ha reaccionado mediante una reacción de condensación con el resto (X);

el polímero injertado con poliamida comprende, respecto a su peso total:

- 10   • del 40 al 95% en peso de la estructura básica de poliolefina que comprende el monómero insaturado (X); y
- del 5 al 60% en peso de los injertos de poliamida,

siendo el punto de fusión o la temperatura de transición vítrea de la poliamida mayores que o iguales a 85 °C.

15 El uso de la película protectora hace posible dar al módulo fotovoltaico una estabilidad termomecánica, resistencia UV, resistencia al calor, permeabilidad al vapor de agua y propiedades eléctricas muy ventajosas. Además, la excelente adhesión de la película protectora a las otras capas del panel fotovoltaico y en particular a los encapsulantes basados en poliolefina, hace posible limitar la penetración de productos, tales como oxígeno o agua,

20 dentro del módulo y, de esta manera, aumentar la vida de este módulo.

Preferentemente, el monómero insaturado (X) es un grupo funcional anhídrido de ácido.

25 Ventajosamente, al menos algunos de los injertos de poliamida son aminas primarias monofuncionalizadas. Preferentemente, la cantidad en masa de las aminas primarias monofuncionalizadas en los injertos de poliamida es mayor del 50% de la cantidad total de los injertos de poliamida e incluso más preferentemente mayor del 75%.

Se entiende que la expresión "injerto de poliamida con amina primaria monofuncionalizada" significa un injerto de poliamida que lleva una sola función amina primaria terminal.

30 El polímero injertado con poliamida comprende ventajosamente entre el 10 y el 50%, preferentemente entre el 20 y el 40%, más preferentemente del 25 al 35% en peso de los injertos de poliamida respecto a su peso total.

35 Preferentemente, el punto de fusión o temperatura de transición vítrea de los injertos de poliamida es mayor que o igual a 130 °C, por ejemplo dentro del intervalo de 140 a 350 °C.

40 Cuando el punto de fusión o la temperatura de transición vítrea de los injertos de poliamida están dentro de este intervalo, los módulos de acuerdo con la invención tienen excelentes propiedades. En particular, las propiedades termomecánicas de la película protectora inferior permiten que el módulo se fabrique por laminado en condiciones de fabricación convencionales, es decir, a una temperatura de aproximadamente 120 °C.

45 Preferentemente, la composición de la invención está nanoestructurada. De acuerdo con la invención, se entiende que la expresión "composición nanoestructurada" significa una composición que comprende al menos dos fases inmiscibles, de las cuales al menos una de estas fases tiene una de sus dimensiones (o más de una) por debajo de 780 nm. Ventajosamente, esta dimensión está por debajo de 380 nm, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 380 nm pero aún mejor de 10 a 300 nm. Las dimensiones de las fases las puede medir fácilmente un experto en la materia usando la técnica conocida de microscopía electrónica de transmisión y un software de tratamiento de imágenes convencional. Ventajosamente, con vistas a obtener una buena nanoestructuración del polímero injertado con poliamida se usa, como el peso molecular de los injertos de poliamida, un peso molecular promedio en número

50 dentro del intervalo de 1000 a 5000 g/mol, preferentemente dentro del intervalo de 2000 a 3000 g/mol. Cuando la composición está nanoestructurada, la película protectora tiene propiedades mejoradas en comparación con una película que comprende una composición de polímero injertado con poliamida nanoestructurado.

55 Los injertos de poliamida pueden elegirse entre homopoliamidas tales como PA-6, PA-6.6, PA-6.T, PA-9.T, PA-10.T, PA-10.10, 10.12-PA, PA-11, PA- 12 y copoliamidas, tales como PA-6/11, PA-6/12 y PA-6/11/12.

Preferentemente, el número de monómeros insaturados (X) fijados a la estructura básica de poliolefina es mayor que o igual a 1,3 y menor que o igual a 10.

60 Ventajosamente, la estructura básica de la poliolefina es un copolímero que comprende un monómero insaturado (X), preferentemente un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo que comprende un monómero insaturado (X).

65 De acuerdo con una realización de la invención, la composición comprende, además, un polímero complementario elegido entre poliolefinas y poliamidas, que es diferente de la estructura básica de la poliolefina y del injerto de poliamida.

Preferentemente, la composición comprende al menos un 50% en peso de polímero injertado con poliamida.

La composición puede comprender, además, al menos un aditivo elegido entre agentes de reticulación, agentes de acoplamiento, estabilizadores UV, antioxidantes, cargas, plastificantes, retardantes de llama, pigmentos, colorantes y  
5 y  
abrillantadores ópticos.

Preferentemente, la película protectora tiene un espesor de menos de 20 mm, más preferentemente dentro del intervalo de 100  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$ .

10 De acuerdo con una primera variante de la invención, la película protectora es una película de una sola capa. De acuerdo con una segunda variante de la invención, la película protectora es una película multicapa que comprende al menos una capa de la composición.

15 De acuerdo con la invención, el módulo en el que se usa la película protectora, puede comprender al menos una capa de encapsulante. Ventajosamente, la capa de encapsulante comprende poliolefinas. Preferentemente, la película de barrera protectora está en contacto directo con el encapsulante que comprende poliolefina.

La película protectora de acuerdo con la invención tiene una buena adhesión con el encapsulante que comprende  
20 poliolefina.

La invención se refiere también a un proceso de fabricación de un módulo fotovoltaico que comprende una etapa de montaje de las diversas capas que constituyen el módulo. Ventajosamente, la etapa de montaje comprende una fase de laminado. Preferentemente, la fase de laminado se realiza a una temperatura por debajo del punto de fusión o de  
25 la temperatura de transición vítrea de los injertos de poliamida.

Otro asunto de la invención es el uso del módulo fotovoltaico de acuerdo con la invención bajo una fuente de radiación para producir electricidad.

### 30 Descripción de las figuras adjuntas

La descripción que sigue se da únicamente a modo de ilustración y no de limitación con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

35 La Figura 1, ya descrita, representa un ejemplo de una célula fotovoltaica, siendo las partes (a) y (b) vistas  $\frac{3}{4}$ , mostrando la parte (a) una célula antes de la conexión y la parte (b) una vista después de la conexión de las 2 células; la parte (c) es una vista superior de una célula fotovoltaica completa.

La Figura 2, ya descrita, representa una sección transversal a través de un módulo solar.

### 40 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a una película de barrera protectora usada en módulos fotovoltaicos, comprendiendo esta película al menos una capa de una composición que contiene un polímero injertado con poliamida, comprendiendo este polímero injertado con poliamida una estructura básica de poliolefina que contiene un resto de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida. La composición que contiene el polímero injertado con  
45 poliamida se conoce también como "cPgP" en la presente descripción.

De acuerdo con la invención, la estructura básica de poliolefina es un polímero que comprende una  $\alpha$ -olefina como un monómero.

50 Se prefieren las  $\alpha$ -olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono. Como una  $\alpha$ -olefina, cabe mencionar etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoceno, 1-dococeno, 1-tetracoceno, 1-hexacoceno, 1-octacoceno y 1-triaconteno. Dentro del contexto de la presente invención, el término " $\alpha$ -olefina" incluye también estireno. Se prefiere el propileno, y más especialmente el etileno, como la  $\alpha$ -olefina.

55 Esta poliolefina puede ser un homopolímero cuando se polimeriza una sola  $\alpha$ -olefina en la cadena de polímero. Cabe mencionar, como ejemplos, polietileno (PE) o polipropileno (PP).

60 Esta poliolefina puede ser también un copolímero cuando al menos dos comonómeros están copolimerizados en la cadena de polímero, uno de los dos comonómeros, conocido como el "primer comonómero", es una  $\alpha$ -olefina y el otro comonómero, conocido como el "segundo comonómero", es un monómero capaz de polimerizarse con el primer monómero.

65 Como el segundo monómero, cabe mencionar:

- una de las  $\alpha$ -olefinas ya citadas, siendo esta diferente del primer comonomero de  $\alpha$ -olefina;
- dienos tales como, por ejemplo, 1,4-hexadieno, etiliden-norborneno y butadieno;
- ésteres de ácido carboxílico insaturados tales como, por ejemplo, los acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo agrupados juntos bajo el término (met)acrilatos de alquilo. Las cadenas de alquilo de estos (met)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Cabe mencionar, como cadenas de alquilo, metilo, etilo, propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo y nonacosilo. Se prefieren los (met)acrilatos de metilo, etilo y butilo como los ésteres de ácido carboxílico insaturados; y
- ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos. Como ejemplos de los ésteres de vinilo de ácido carboxílico, cabe mencionar acetato de vinilo, versatato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo o maleato de vinilo.

El acetato de vinilo se prefiere como el éster de vinilo de ácido carboxílico. Ventajosamente, la estructura básica de la poliolefina comprende al menos un 50% en moles del primer comonomero; su densidad puede estar ventajosamente entre 0,91 y 0,96.

Las estructuras básicas de poliolefina preferidas se forman a partir de un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo. Usando esta estructura básica de la poliolefina, se obtiene una excelente resistencia al envejecimiento debido a la luz y la temperatura.

No estaría fuera del alcance de la invención si se polimerizaran diversos "segundos comonomeros" en la estructura básica de la poliolefina. De acuerdo con la presente invención, la estructura básica de la poliolefina contiene al menos un resto de un monómero insaturado (X) que puede reaccionar con un grupo funcional ácido y/o amina del injerto de poliamida mediante una reacción de condensación. De acuerdo con la definición de la invención, el monómero insaturado (X) es diferente de un "segundo comonomero". Como el monómero insaturado (X) incluido en la estructura básica de la poliolefina, cabe mencionar:

- epóxidos insaturados. Entre estos, están por ejemplo los glicidil ésteres y éteres alifáticos tales como alil glicidil éter, vinil glicidil éter, maleato de glicidilo e itaconato de glicidilo, acrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo. Estos son también, por ejemplo, glicidil ésteres y éteres alicíclicos tales como 2-ciclohexen-1-glicidil éter, ciclohexen-4,5-diglicidilcarboxilato, ciclohexen-4-glicidilcarboxilato, 5-norbornen-2-metil-2-glicidilcarboxilato y *endo-cis*-biciclo[2.2.1]-5-hepten-2,3-diglicidilcarboxilato. Se prefiere usar metacrilato de glicidilo como el epóxido insaturado;
- ácidos carboxílicos insaturados y sales de los mismos, por ejemplo ácido acrílico o ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos; y
- anhídridos de ácido carboxílico. Pueden elegirse, por ejemplo, a partir de anhídrido maleico, itacónico, citracónico, allilsuccínico, ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, biciclo[2.2.1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico y *x*-metilbiciclo[2.2.1]hept-5-en-2,2-dicarboxílico. Se prefiere usar anhídrido maleico como el anhídrido de ácido carboxílico.

El monómero insaturado (X) se elige preferentemente entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado. En particular, para realizar la condensación del injerto de poliamida con la estructura básica de poliolefina, en el caso de que el grupo terminal reactivo del injerto de poliamida sea un grupo funcional ácido carboxílico, el monómero insaturado (X) preferentemente es un epóxido insaturado. En el caso de que el grupo terminal reactivo del injerto de poliamida sea un grupo funcional amina, el monómero insaturado (X) es ventajosamente un epóxido insaturado y preferentemente un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

De acuerdo con una versión ventajosa de la invención, la proporción en peso de monómeros insaturados (X) fijados, como promedio, a la estructura básica de la poliolefina, está dentro del intervalo del 0,5% al 12% respecto al peso de la poliolefina que lleva el monómero insaturado (X). De acuerdo con otra versión ventajosa de la invención, el número preferido de monómeros insaturados (X) fijado, como promedio, a la estructura básica de la poliolefina es mayor que o igual a 1,3 y/o preferentemente menor que o igual a 10.

Por tanto, cuando (X) es anhídrido maleico, y el peso molecular promedio en número de la poliolefina es 15 000 g/mol, se descubrió que esto correspondía a una proporción de anhídrido de al menos el 0,8% y, como máximo, del 6,5% en peso de toda la estructura básica de la poliolefina. Estos valores, combinados con el peso de los injertos de poliamida, determinan la proporción de poliamida y de la estructura básica del polímero injertado con poliamida.

La estructura básica de poliolefina que contiene el resto de monómero insaturado (X) se obtiene por polimerización de los monómeros (primer comonomero, segundo comonomero opcional y monómero opcionalmente insaturado (X)). Esta polimerización puede realizarse mediante un proceso por radicales libres a alta presión o un proceso en solución, en un autoclave o reactor tubular, siendo estos procesos y reactores bien conocidos por un experto en la materia. Cuando el monómero insaturado (X) no está copolimerizado en la estructura básica de poliolefina, se injerta a la estructura básica de poliolefina. El injerto también es una operación que puede ser conocida por sí misma. La composición estaría de acuerdo con la invención si varios monómeros funcionales diferentes (X) se copolimerizaran con y/o se injertaran a la estructura básica de la poliolefina.

5 El grupo funcional del monómero (X) en la estructura básica de la poliolefina puede neutralizarse con uno o más cationes metálicos: en este caso, la estructura básica de la poliolefina es un ionómero. En este caso, la cantidad molar de grupo funcional neutralizado preferentemente es menor del 30% en moles de los grupos funcionales totales (neutralizados y no neutralizados). Preferentemente, esta cantidad molar es menor del 10% en moles y, más preferentemente, la estructura básica de la poliolefina no es un ionómero.

10 Preferentemente, la poliolefina tiene un Índice de Fluidez (MFI) entre 3 y 400 g/10 min (190°C/ 2,16 kg, STM D 1238).

De acuerdo con la invención, los injertos de poliamida pueden ser homopoliamidas o copoliamidas.

15 La expresión "injertos de poliamida" se refiere especialmente a las homopoliamidas alifáticas que son el resultado de la policondensación:

- de una lactama;
- o de un ácido  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílico alifático;
- o de una diamina alifática y un diácido alifático.

20 Como ejemplos de una lactama, cabe mencionar caprolactama, oenanolactama y laurilactama. Como ejemplos de un ácido  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílico alifático, cabe mencionar ácido aminocaproico, ácido 7-amino-heptanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminododecanoico.

25 Como ejemplos de una diamina alifática, cabe mencionar hexametilendiamina, dodecametilendiamina y trimetilhexametilendiamina.

Como ejemplos de un diácido alifático, cabe mencionar los ácidos adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodícarboxílico.

30 Entre las homopoliamidas alifáticas, cabe mencionar, a modo de ejemplo y sin limitación, las siguientes poliamidas: policaprolactama (PA-6); poliundecanamida (PA-11, comercializada por Arkema con la marca RILSAN<sup>®</sup>); polilaurilactama (PA-12, comercializada también por Arkema con la marca RILSAN<sup>®</sup>); polibutilen adipamida (PA-4,6); polihexametilen adipamida (PA-6,6); polihexametilen azelamida (PA-6,9); polihexametilen sebacamida (PA-6,10); polihexametilen dodecanamida (PA-6,12); polidecametilen dodecanamida (PA-10,12); polidecametilen sebacamida (PA-10,10) y polidodecametilen dodecanamida (PA-12,12).

35 (PA-10,10) y polidodecametilen dodecanamida (PA-12,12).

La expresión "poliamidas semicristalinas" se refiere también a homopoliamidas cicloalifáticas.

40 Cabe mencionar especialmente las homopoliamidas cicloalifáticas que son el resultado de la condensación de una diamina cicloalifática y un diácido alifático.

45 Como un ejemplo de una diamina cicloalifática, cabe mencionar 4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), conocida también como *para*-bis(aminociclohexil)metano o PACM, 2,2'-dimetil-4,4'-metilenbis(ciclohexilamina), conocida también como bis(3-metil-4-aminociclohexil)metano o BMACM.

Por tanto, entre las homopoliamidas cicloalifáticas, cabe mencionar las poliamidas PA-PACM,12 que son el resultado de la condensación de PACM con el diácido C 12, PA-BMACM,10 y PA-BMACM,12 que son el resultado de la condensación de BMACM respectivamente con los diácidos alifáticos C10 y C12.

50 La expresión "injertos de poliamida" se refiere también a las homopoliamidas semiaromáticas que son el resultado de la condensación:

- de una diamina alifática y un diácido aromático, tal como ácido tereftálico (T) y ácido isoftálico (I). Las poliamidas obtenidas se conocen habitualmente entonces como "polilftalamidas" o PPA; y
- 55 • de una diamina aromática, tal como xililendiamina y, más particularmente, *meta*-xililendiamina (MXD) y un diácido alifático.

Por tanto, sin limitación, cabe mencionar las poliamidas PA-6,T, PA-6,I, PA-MXD,6 o también PA-MXD,10.

60 Los injertos de poliamida que entran en juego en la composición de acuerdo con la invención pueden ser copoliamidas. Estas resultan de la policondensación de al menos dos de los grupos de monómeros mencionados anteriormente para obtener homopoliamidas. El término "monómero" en la presente descripción de las copoliamidas debería tomarse en el sentido de una "unidad de repetición". Este se debe a que, en el caso de que se forme una unidad de repetición de PA a partir de la combinación de un diácido con una diamina, es particular. Se considera que es la combinación de una diamina y un diácido, es decir, el par diamina-diácido (en una cantidad equimolar), que corresponde al monómero. Se explica por el hecho de que, individualmente, el diácido o la diamina es solo una

65

unidad estructural, que no es suficiente por sí misma para polimerizar y dar una poliamida.

Por tanto, las copoliamidas, cubren especialmente los productos de condensación de:

- 5
- al menos dos lactamas;
  - al menos dos ácidos  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílicos alifáticos;
  - al menos una lactama y al menos un ácido  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílico alifático;
  - al menos dos diaminas y al menos dos diácidos;
  - al menos una lactama con al menos una diamina y al menos un diácido;
- 10
- al menos un ácido  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílico alifático con al menos una diamina y al menos un diácido;

siendo las diaminas y los diácidos posiblemente, independientemente entre sí, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

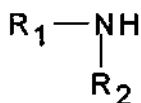
15 Dependiendo de los tipos y la proporción de monómeros, las copoliamidas pueden ser semicristalinas o amorfas. En el caso de copoliamidas amorfas, solo se observa la temperatura de transición vítrea, mientras que en el caso de las copoliamidas semicristalinas se observa una temperatura de transición vítrea y un punto de fusión (que inevitablemente será mayor).

20 Entre las copoliamidas amorfas que pueden usarse dentro del contexto de la invención cabe mencionar, por ejemplo, las copoliamidas que contienen monómeros semiaromáticos.

Entre las copoliamidas, también es posible usar copoliamidas semicristalinas y particularmente aquellas de tipo PA-6/11, PA-6/12 y PA-6/11/12.

25 El grado de polimerización puede variar en gran medida; dependiendo de su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida. Ventajosamente, los injertos de poliamida son monofuncionales.

De esta manera, para que el injerto de poliamida tenga un grupo terminal monoamina, es suficiente usar un limitador de cadena de fórmula:



30 en la que:

- R1 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono; y
  - R2 es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono que es un grupo alquilo o alqueno lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o insaturado, un radical aromático o una combinación de los anteriores. El limitador puede ser, por ejemplo, laurilamina u oleilamina.
- 35

De esta manera, para que el injerto de poliamida tenga un grupo terminal monoácido carboxílico, es suficiente usar un limitador de cadena de fórmula R'1-COOH, R'1-CO-O-CO-R'2 o un diácido carboxílico.

40 R'1 y R'2 son grupos alquilo lineales o ramificados que contienen hasta 20 átomos de carbono.

Ventajosamente, el injerto de poliamida tiene un grupo terminal que tiene una funcionalidad amina. Los limitadores de polimerización monofuncionales preferidos son lauril amina y oleil amina.

45 Ventajosamente, los injertos de poliamida tienen un peso molecular entre 1000 y 5000 g/mol y preferentemente entre 2000 y 3000 g/mol.

50 La policondensación definida anteriormente se realiza de acuerdo con los procesos conocidos habitualmente, por ejemplo a una temperatura generalmente entre 200 y 300°C al vacío en una atmósfera inerte, con agitación de la mezcla de reacción. La longitud de cadena promedio del injerto se determina midiendo la proporción molar inicial entre el monómero policondensable y la lactama y el limitador de polimerización monofuncional. Para calcular la longitud de cadena promedio, normalmente se cuenta una molécula de limitador de cadena por cada cadena de injerto.

55 Un experto en la materia solo tendrá que seleccionar los tipos y proporción de los monómeros y también elegir los pesos moleculares de los injertos de poliamida para poder obtener fácilmente los valores deseados de la temperatura de transición vítrea y opcionalmente el punto de fusión. Ventajosamente, la temperatura de transición vítrea o el punto de fusión está por encima de 130°C, más ventajosamente de 140 a 350°C, preferentemente de 150 a 300°C, lo más preferentemente de 190 a 275°C. Un experto en la materia puede medir fácilmente el punto de fusión y la temperatura de transición vítrea de los injertos de poliamida y de los otros polímeros por calorimetría diferencial de barrido, conocida habitualmente como DSC, usando una velocidad de calentamiento de 10°C por

60



minuto.

La reacción de condensación del injerto de poliamida sobre la estructura básica de la poliolefina que contiene el resto de (X) se realiza por reacción de un grupo funcional amina o ácido del injerto de poliamida con el resto de (X).  
 5 Ventajosamente, se usan injertos de poliamida de monoamina y se crean enlaces amida o imida haciendo reaccionar el grupo funcional amina con el grupo funcional del resto de (X). Esta condensación se realiza preferentemente en el estado fundido. Para fabricar el polímero injerto con poliamida de acuerdo con la invención, es posible usar técnicas de mezcla y/o extrusión convencionales. Por tanto, los componentes de la composición se combinan para formar un "compuesto" que opcionalmente puede granularse al salir del troquel.

10 Para obtener la composición, es posible combinar el injerto de poliamida y la estructura básica en una extrusora a una temperatura generalmente entre 200 y 300°C. El tiempo de residencia promedio del material fundido en la extrusora puede ser entre 5 segundos y 5 minutos, y preferentemente entre 20 segundos y 1 minuto. La eficacia de esta reacción de condensación puede evaluarse por extracción selectiva de los injertos de poliamida libre, es decir, aquellos que no tienen que reaccionar para formar el polímero injertado con poliamida.

15 La preparación de los injertos de poliamida que tienen un grupo terminal amina y también su adición a una estructura básica de poliolefina que contiene el resto de (X) se describe en las Patentes US 3 976 720, US 3 963 799, US 5 342 886 y FR 2 291 225.

20 El polímero injertado con poliamida de la presente invención tiene ventajosamente una organización nanoestructurada. Para obtener este tipo de organización, se hará uso preferentemente, por ejemplo, de injertos que tienen un peso molecular promedio número  $M_n$  entre 1000 y 5000 g/mol y, más preferentemente, entre 2000 y 3000 g/mol. Se hará uso también uso más preferentemente de entre el 20 y el 40% e incluso el 25 y el 35% en peso de injertos de poliamida y un número de monómeros (X) fijado, como promedio, a la estructura básica de la poliolefina dentro del intervalo de 1,3 a 10.

25 La composición puede comprender una combinación de polímero injertado con poliamida como se ha definido previamente.

30 La composición comprende, respecto a su peso total, ventajosamente al menos un 25%, preferentemente al menos un 50% y, más preferentemente aún, al menos un 75% en peso del polímero injertado con poliamida.

35 De acuerdo con la invención, la composición de la película protectora en la parte trasera del módulo fotovoltaico puede contener, además, al menos un polímero complementario diferente de la estructura básica de poliolefina y del injerto de poliamida. Preferentemente, se usa un polímero que es miscible o parcialmente miscible con el polímero injertado con poliamida. Un experto en la materia sabe cómo elegir los polímeros que son miscibles o parcialmente miscibles con el polímero injertado con poliamida. Preferentemente, este polímero adicional se elige entre poliolefinas y poliamidas. Por ejemplo, es posible usar una poliolefina o una poliamida del mismo tipo, pero que  
 40 tenga un peso molecular promedio diferente del usado para producir el polímero injertado con poliamida. Añadiendo una poliolefina, es posible reducir ventajosamente la permeabilidad al vapor de agua de la película de acuerdo con la invención. Añadiendo una poliamida, es posible aumentar ventajosamente la resistencia termomecánica de la película. La poliolefina puede elegirse entre las poliolefinas descritas previamente; es preferible un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno y una segunda  $\alpha$ -olefina, de los cuales la cantidad en peso de etileno en el copolímero es mayor que o igual al 90%. La poliamida complementaria puede elegirse entre las poliamidas descritas previamente; puede elegirse entre homopoliamidas tales como PA-6, PA-6,6, PA-11 y PA-12 y copoliamidas tales como PA-6/11, PA-6 / 12 y PA-6/11/12. Ventajosamente, la cantidad en peso de este polímero adicional es menor que o igual al 50%, preferentemente del 5 al 35%, respecto al peso total de la composición.

45 50 La composición de la película de barrera protectora del módulo fotovoltaico puede contener aditivos, cuya naturaleza y cantidades un experto en la materia conoce fácilmente, que se seleccionarán para obtener las propiedades deseadas de la composición.

55 Aunque la reticulación no es esencial, esta última es posible para mejorar adicionalmente las propiedades termomecánicas de la película protectora. Por lo tanto, no está fuera del alcance de la invención si se añaden agentes de reticulación. Cabe mencionar, como ejemplos, isocianatos o peróxidos orgánicos. Esta reticulación puede realizarse también por técnicas de irradiación conocidas.

60 Los agentes de acoplamiento pueden añadirse ventajosamente para mejorar la adhesividad de la composición cuando esta debe ser particularmente alta. De acuerdo con la invención, el agente de acoplamiento es un ingrediente no polimérico; puede ser orgánico, mineral y, más preferentemente, semi-mineral y semi-orgánico. Entre estos, cabe mencionar silanos orgánicos o titanatos, tales como por ejemplo titanatos de monoalquilo, triclorosilanos y trialcoxisilanos.

65 Puesto que la radiación UV conduce al amarilleamiento del encapsulante, pueden añadirse estabilizadores de UV para asegurar la transparencia del encapsulante durante su vida útil. Estos compuestos, por ejemplo, pueden estar

basados en benzofenona o benzotriazol. Pueden añadirse en cantidades por debajo del 10%, y preferentemente del 0,1 al 5% en peso del peso total de la composición. Los estabilizadores de UV generalmente están dentro de proporciones que varían del 0,05 al 2% en peso de la composición.

5 Pueden usarse también antioxidantes para limitar la degradación de la película con el tiempo y durante la conversión de la composición. Estos antioxidantes pueden elegirse entre fosfitos o fenólicos. Generalmente están dentro de proporciones que varían del 0,05 al 2% en peso de la composición.

10 Pueden añadirse cargas, en particular cargas minerales, para mejorar la resistencia termodinámica de la composición. Cabe mencionar, sin limitación, sílice, arcillas modificadas o no modificadas, alúmina o carbonato de calcio y también nanotubos de carbono, como ejemplos.

15 Pueden añadirse plastificantes para facilitar el procesamiento y mejorar la productividad del proceso para fabricar la composición y las estructuras. Cabe mencionar, como ejemplos de aceites minerales parafínicos, aromáticos o naftalénicos, que también es posible mejorar la adhesividad de la composición de acuerdo con la invención. Cabe mencionar también como plastificantes ftalatos, azelatos, adipatos y tricresil fosfato.

20 Pueden añadirse también agentes retardantes de llama. Estos agentes pueden estar halogenados o no halogenados. Entre los agentes halogenados, cabe mencionar productos bromados. Puede usarse también, como agente no halogenado, aditivos basados en fósforo tales como fosfato de amonio, polifosfato, fosfinato o pirofosfato, cianurato de melanina, pentaeritritol, zeolitas y también mezclas de estos agentes. La composición puede comprender estos agentes en proporciones que varían del 3 al 40% respecto al peso total de la composición.

25 También es posible añadir colorantes o abrillantadores en proporciones que generalmente varían del 5 al 15% respecto al peso total de la composición.

30 La composición comprende preferentemente pigmentos tales como, por ejemplo, dióxido de titanio; estos pigmentos pueden proporcionar la mejor reflexión de la luz entrante, que permite el aumento de la cantidad de electricidad que puede producirse mediante el módulo fotovoltaico.

Todos estos aditivos pueden añadirse directamente a la composición o añadirse en forma de mezcla madre.

35 La película protectora puede tener un espesor que varía de 50  $\mu\text{m}$  a 2000  $\mu\text{m}$  y, más preferentemente aún, de 100  $\mu\text{m}$  a 750  $\mu\text{m}$ . Esta película puede ser una sola capa o una película multicapa.

40 Para la película de una sola capa, esta se forma a partir de una capa de composición (cPgP) que comprende el polímero injertado con poliamida como se ha descrito anteriormente. Entre las ventajas de esta película de una sola capa, cabe mencionar el hecho de que no es necesario un adhesivo para su fabricación, a diferencia de las películas multicapa de fluoropolímero/poliéster/fluoropolímero o EVA/poliéster/fluoropolímero.

45 Para la película multicapa, es posible por ejemplo unir a la capa de la composición cPgP, una o dos capas distintas conocidas como "capa de soporte". Esta capa de soporte posiblemente comprende polímeros tales como poliamidas, poliésteres y fluoropolímeros tales como fluoruro de polivinilo PVF o fluoruro de polivinilideno PVDF. Cabe mencionar, como otro soporte, vidrios o metales. También es posible usar adhesivos entre las diversas capas de la película multicapa.

Como ejemplos de una película multicapa, cabe mencionar aquellas que comprenden la siguiente estructura:

- cPgP/adhesivo/fluoropolímero;
- cPgP/adhesivo/PET;
- cPgP con agente retardante de llama/cPgP sin agente retardante de llama; y
- cPgP sin agente retardante de llama/cPgP con agente retardante de llama/cPgP sin agente retardante de llama.

55 Las películas protectoras o las capas de películas protectoras pueden obtenerse a partir de la composición descrita previamente por las técnicas convencionales de moldeo a presión, moldeo por inyección, moldeo por soplado-extrusión tubular (burbujas), laminado por extrusión, recubrimiento por extrusión, extrusión de películas planas (denominada también colada por extrusión) o también extrusión por calandrado, pudiendo ser posiblemente termoformadas opcionalmente todas estas estructuras posteriormente. Preferentemente, se usan el moldeo por soplado-extrusión tubular (burbujas) y técnicas de extrusión de película plana.

60 La película protectora puede modificarse superficialmente mediante técnicas de descarga de plasma, por ejemplo un tratamiento corona, que son técnicas conocidas por el experto en la materia. La película protectora puede cubrirse también con un adhesivo para mejorar la adhesión con otras capas.

65 La invención se refiere también a un proceso de fabricación de un módulo fotovoltaico que comprende una etapa de montar sus diversas capas constitutivas, de las cuales la capa en la parte trasera del módulo es la película protectora

descrita anteriormente. Para fabricar el módulo fotovoltaico de acuerdo con la invención, se realiza una etapa de montaje en diversas capas por cualquier tipo de técnica de montaje, tal como moldeo por presión, por ejemplo presión en caliente, presión al vacío o laminado, en particular laminado térmico. Las condiciones de fabricación las determinará fácilmente un experto en la materia ajustando la temperatura y la presión aplicadas al módulo fotovoltaico. Esta etapa de montaje puede comprender, ventajosamente, una fase de laminar las capas. Por ejemplo, es posible poner sucesivamente sobre la capa de película protectora, una primera capa de encapsulante inferior, una célula fotovoltaica, una segunda capa de encapsulante superior, después una capa protectora superior. Estas diversas capas se montan para formar el módulo. Ventajosamente, la temperatura de laminado está por debajo del punto de fusión o temperatura de transición vítrea de los injertos de poliamida. Preferentemente, cuando la poliolefina es semicristalina, la temperatura de laminado está por encima del punto de fusión de la poliolefina. Estas capas pueden laminarse después a una temperatura dentro del intervalo de 80 a 250°C, preferentemente a una temperatura por debajo de 150°C.

Ventajosamente, durante la fabricación del módulo fotovoltaico, la capa de película de barrera protectora, que se pone en contacto directo con el encapsulante, es una capa cPgP.

Para formar la célula fotovoltaica, es posible usar cualquier tipo de sensor fotovoltaico, entre los cuales están los sensores conocidos como sensores "convencionales" basados en silicio monocristalino o policristalino dopado; pueden usarse también los sensores de tipo película fina formados, por ejemplo, a partir de silicio amorfo, a partir de telururo de cadmio, a partir de diseleniuro de cobre-indio o a partir de materiales orgánicos.

Como ejemplos de encapsulante que puede usarse en los módulos fotovoltaicos de acuerdo con la invención, cabe mencionar, aunque no exclusivamente, las películas basadas en un ionómero o copolímero basado en etileno tal como EVA o copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquilo. La lámina protectora superior tiene resistencia a la abrasión y propiedades de resistencia al impacto, es transferente y protege los sensores fotovoltaicos de la humedad exterior. Para formar esta capa, cabe mencionar vidrio, PMMA o cualquier otra composición polimérica que combine estas características.

Para fabricar los módulos solares de acuerdo con la invención, un experto en la materia puede hacer referencia, por ejemplo, al Manual de la Ciencia e Ingeniería Fotovoltaica, Wiley, 2003.

La presente invención se ilustrará ahora mediante las realizaciones ejemplares particulares descritas a continuación. Se especifica que estos ejemplos de ninguna manera limitan el alcance de la presente invención.

### Ejemplos

Para producir las películas de acuerdo con la invención, se usaron los siguientes productos:

LOTADER® 4210: Copolímero de etileno, acrilato de etilo (6,5% en peso) y anhídrido maleico (3,6% en peso) producido por Arkema que tiene un MFI de 9 g/10 min (190 °C/2,16 kg medido de acuerdo ASTM D 1238). PA-6: poliamida de caprolactama monofuncionalizada con amina primaria, que tenía un peso molecular promedio en número de 2500 g/mol y tenía una T<sub>m</sub> igual a 220 °C.

PA-11: poliamida del ácido 11-aminoundecanoico monofuncionalizada con amina primaria, que tenía un peso molecular promedio en número de 2500 g/mol y tenía una T<sub>m</sub> igual a 220 °C.

PIGMENTO MM: mezcla madre basada en polietileno que comprendía un 70% en peso de TiO<sub>2</sub>.

ANTIOXIDANTE

ESTABILIZADOR UV

ERACLENE® ML 70: PE de alta densidad producido por Polimeri Europa.

En la Tabla 1 se dan las composiciones producidas para formar las películas de acuerdo con la invención (EJ1 a EJ4) y también sus proporciones en peso.

Tabla 1

Constituyentes	EJ1	EJ2	EJ3	EJ4
LOTADER® 4210	59,4	59,4	50,9	40,7
PA-6	25,5			
PA-11		25,5	34	27,2
ANTIOXIDANTE	0,4	0,4	0,4	0,4
ESTABILIZADOR DE UV	0,4	0,4	0,4	0,4
PIGMENTO MM	14,3	14,3	14,3	14,3
ERACLENE® ML 70				17

Estas composiciones se extruyeron usando una extrusora de tipo Werner 40, siendo la velocidad del tornillo de 300 rpm, la temperatura 260 °C y la capacidad de producción 80 kg/h.

5 Para evaluar las propiedades de las películas, las películas se fabricaron a partir de las composiciones 1 a 6 que tenían un espesor de 300 µm por moldeo por extrusión en una línea de extrusión Collin 45. La temperatura de extrusión era 240 °C, la velocidad de la línea 5 m/min y la velocidad del tornillo 65 rpm.

10 Para mostrar las propiedades ventajosas de las películas de acuerdo con la invención, los diversos ensayos de evaluación se realizaron con una película protectora comparativa (CP) que tenía un espesor de 175 µm, que tenía la estructura: PVF (37 µm)/ PET (100 µm)/PVF (37 µm) fabricada por Isovolt y comercializada con la marca comercial TPT®.

15 La permeación al vapor de agua se midió de acuerdo con el método ASTM E96 E (23 °C/85% de humedad relativa). En la Tabla 2 se dan los valores de permeación de las diversas películas EJ1 a EJ4 y de la película comparativa CP.

20 Los módulos fotovoltaicos se fabricaron también para evaluar su resistencia a la radiación UV y al calor. Para fabricar estos módulos, se colocaron sucesivamente una lámina de vidrio, una primera capa de encapsulante basado en EVA, un sensor fotovoltaico, una segunda capa de encapsulante basado en EVA y la película de acuerdo con la invención. Se obtuvo un módulo después del moldeo por presión a 150 °C durante 20 minutos.

25 La resistencia al calor se evaluó mediante datos colorimétricos. Los módulos se pusieron en cámaras a 85 °C y 85% de humedad relativa durante 2000 horas. La diferencia de color (respecto a su color inicial) se midió de acuerdo con la norma ASTM D1003 con un iluminante C a 2° y el índice de amarilleo se midió de acuerdo con la norma ASTM D 1925 al final del envejecimiento. La diferencia de color correspondía a la diferencia de color entre el color inicial y el color después del envejecimiento. La diferencia de color y el índice de amarilleo se midieron poniendo el iluminante en el lado del vidrio. La diferencia de color y el índice de amarilleo medidos en estas condiciones hicieron posible determinar el amarilleo de la capa de encapsulante entre el vidrio y la capa de barrera. Los resultados obtenidos se dan también en la Tabla 2.

30 La resistividad del volumen eléctrico se determinó a 20 °C usando un espectrómetro dieléctrico Novocontrol Concept 40. Se realizó un barrido de frecuencia entre 0,01 Hz y 10<sup>6</sup> Hz y se registró la resistividad a baja frecuencia (0,01 Hz) de las muestras cuando esta resistividad apenas cambia con la frecuencia.

Tabla 2

Ejemplos	Permeación al vapor de agua (23 °C/85% de HR) (g/m <sup>2</sup> · 24 h)	Delta E (después de 2000 h a 85°C/85% HR)	Índice de amarilleo (después de 2000 h a 85°C/85% HR)	Resistividad volumétrica a 10 <sup>-2</sup> Hz (Ω · cm)
EJ1	2,4	3,4	8,0	No medido
EJ2	1,9	5,6	No medido	2 · 10 <sup>14</sup>
EJ3	2,3	4,6	10,6	2 · 10 <sup>14</sup>
EJ4	1,6	5,2	No medido	3 · 10 <sup>14</sup>
CP	2,1	6,0	12	9 · 10 <sup>13</sup>

Adicionalmente, las películas producidas tienen una adhesión muy buena a los encapsulantes usados convencionalmente (por ejemplo, EVA).

40 La resistencia a radiación UV de los módulos de acuerdo con la invención también es muy satisfactoria.

Adicionalmente, se midió también la tensión de rotura de las películas de acuerdo con la invención y esta era equivalente a la de la película de PVF/PET/PVF.

45 Todas estas características combinadas hacen posible obtener módulos fotovoltaicos que tienen propiedades altamente ventajosas.

50 La resistencia al calor húmedo de los ejemplos de módulos con películas de acuerdo con los EJ1 a EJ4 de la invención es particularmente alta y es incluso mayor que la del módulo comparativo. Adicionalmente, la resistividad volumétrica de los ejemplos de acuerdo con la invención también es mejor que la de la película basada en fluoropolímero comparativa. En particular, EJ4 tiene propiedades de permeación al vapor de agua particularmente ventajosas.

## REIVINDICACIONES

1. Módulo fotovoltaico (20), que comprende:

- 5       - una o más células fotovoltaicas (12; 10) incrustadas en un encapsulante (22),  
       - una capa protectora superior (24), y  
       - una película de barrera protectora (26),

10       **caracterizado por que** la película de barrera protectora (26) es una película que comprende al menos una capa de una composición que comprende al menos un polímero injertado con poliamida, donde el polímero injertado con poliamida comprende una estructura básica de poliolefina que contiene un resto de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, en el que:

- 15       ■ el resto de monómero insaturado (X) se fija a la estructura básica mediante injerto o copolimerización;  
       ■ el resto de monómero insaturado (X) comprende un grupo funcional capaz de reaccionar mediante una reacción de condensación con una poliamida que tiene al menos un grupo terminal amina y/o al menos un grupo terminal ácido carboxílico;  
       ■ el injerto de poliamida se fija a la estructura básica de la poliolefina mediante el resto de monómero insaturado (X);  
 20       ■ el injerto de poliamida comprende al menos una amina y/o un grupo funcional ácido carboxílico;  
       ■ un grupo funcional amina o ácido del injerto de poliamida que ha reaccionado mediante una reacción de condensación con el resto (X);

los polímeros injertados con poliamida que comprenden, respecto a su peso total:

- 25       ■ del 40 al 95% en peso de la estructura básica de poliolefina que comprende el monómero insaturado (X), y  
       ■ del 5 al 60% en peso de injertos de poliamida,  
       y el punto de fusión o la temperatura de transición vítrea de los injertos de poliamida son mayores que o iguales a 85 °C.

30       2. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el monómero insaturado (X) comprende un grupo funcional anhídrido de ácido.

35       3. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** al menos algunos de los injertos de poliamida son aminas primarias monofuncionalizadas.

40       4. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el polímero injertado con poliamida comprende del 20 al 40% en peso de injertos de poliamida, basado en su peso total.

45       5. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el punto de fusión de los injertos de poliamida está dentro del intervalo de 140 a 350 °C.

50       6. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el peso molecular promedio en número de los injertos de poliamida está dentro del intervalo de 1000 a 5000 g/mol, preferentemente dentro del intervalo de 2000 a 3000 g/mol.

55       7. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el número de monómeros insaturados (X) fijado a la estructura básica de la poliolefina es mayor que o igual a 1,3 y menor que o igual a 10.

8. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** la estructura básica de poliolefina es un copolímero que comprende un monómero insaturado (X).

55       9. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** la estructura básica de la poliolefina es un copolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo que comprende un monómero insaturado (X).

60       10. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** el polímero injertado con poliamida tiene una organización nanoestructurada.

11. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado por que** comprende una combinación de polímero injertado con poliamida.

65       12. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado por que** la composición está nanoestructurada.

13. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado por que** la composición comprende adicionalmente un polímero complementario seleccionado entre poliolefinas y poliamidas, que es diferente de la estructura básica de poliolefina y del injerto de poliamida.
- 5 14. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada porque** la composición comprende al menos un 50% en peso de polímero injertado con poliamida.
15. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado por que** la película de barrera protectora (26) es una película multicapa que comprende al menos una capa de la composición.
- 10 16. Módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, **caracterizado por que** la película de barrera protectora (26) está en contacto directo con el encapsulante (22) que comprende una poliolefina.
- 15 17. Proceso de fabricación de un módulo fotovoltaico (20) de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende una etapa de montaje de las diversas capas (22, 24, 26) que constituyen el módulo, siendo al menos una de estas capas una película de barrera protectora (26) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.
- 20 18. Uso de un módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 bajo una fuente de radiación para producir electricidad.

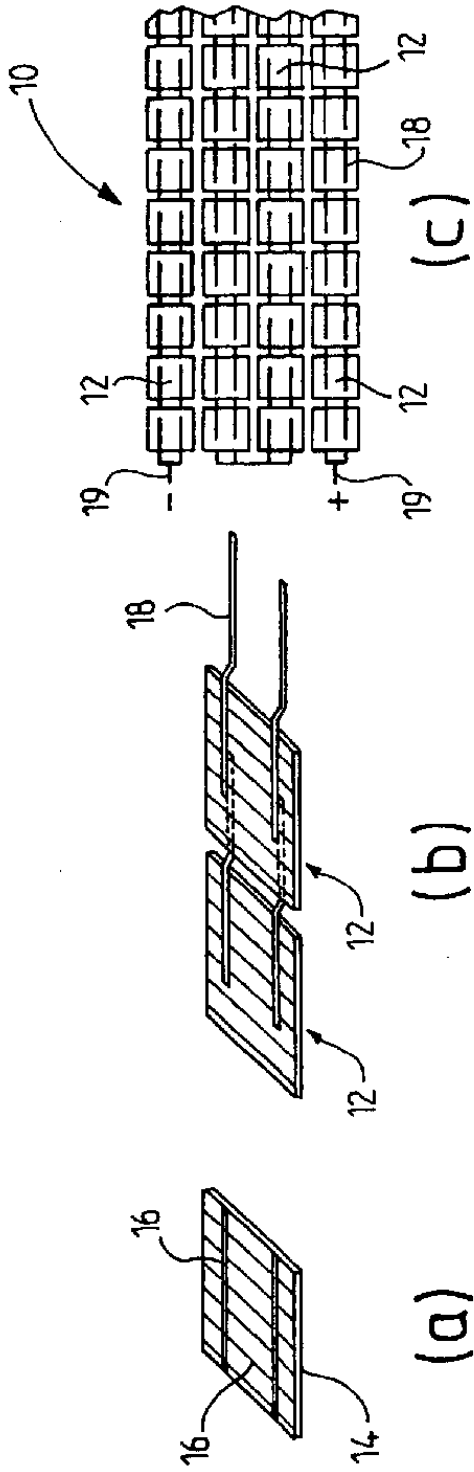


FIG. 1

