

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 040**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/048** (2014.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**B32B 27/34** (2006.01)

**B32B 27/36** (2006.01)

**B32B 7/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2012 E 12187605 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014 EP 2581947**

54 Título: **Uso de una película multicapa con capas de poliamida y poliéster para la producción de módulos fotovoltaicos**

30 Prioridad:

**14.10.2011 DE 102011084518**

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

**09.10.2014**

73 Titular/es:

**EVONIK INDUSTRIES AG (100.0%)  
Rellinghauser Strasse 1-11  
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**PAWLIK, ANDREAS;  
WIELPÜTZ, MARTIN y  
HÄGER, HARALD**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 505 040 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**

5      Uso de una película multicapa con capas de poliamida y poliéster para la producción de módulos fotovoltaicos

La invención se refiere al uso de una película multicapa con capas de poliamida y poliéster para la producción de módulos solares.

10     Los módulos solares, denominados a menudo también módulos fotovoltaicos, sirven para la generación de energía eléctrica a partir de la luz solar y se componen de un estratificado que, en calidad de capa de núcleo, contiene un sistema de células solares. Esta capa del núcleo está recubierta con materiales de encapsulación que sirven como protección frente a influencias mecánicas y condicionadas por las inclemencias meteorológicas.

15     En este caso, la célula solar activa se encuentra entre una cubierta frontal y una cubierta trasera. La cubierta frontal es permeable a la luz y se compone, por norma general, de vidrio; está unida con la capa que contiene la célula solar por medio de una capa de inductor de la adherencia, que a menudo se compone de un copolímero de etileno y acetato de vinilo. La cubierta trasera garantiza un blindaje eléctrico y sirve como protección frente a las inclemencias atmosféricas tales como la luz UV y como barrera frente a la humedad.

20     Para la cubierta trasera se utilizan actualmente asociaciones de películas estandarizadas a base de películas de fluoropolímeros y poliésteres. La película de fluoropolímeros en la cara externa garantiza en este caso la estabilidad frente a las inclemencias atmosféricas, la película de poliéster garantiza la estabilidad mecánica y las propiedades de aislamiento eléctrico deseadas. Otra película de fluoropolímero en la cara interna sirve para la unión a la capa de sellado del sistema de células solares. No obstante, películas de fluoropolímero de este tipo presentan sólo una  
25     escasa adherencia con la capa de sellado, la cual se utiliza como material de embutición para las propias células solares. Además de ello, la película de fluoropolímero coopera sólo en una medida secundaria en el aislamiento eléctrico, de lo cual resulta la necesidad de utilizar una película de poliéster relativamente gruesa.

30     En el documento WO 2008138022 se propone, por lo tanto, reemplazar en asociaciones de este tipo las dos películas de fluoropolímero por películas de poliamida 12 (PA12). En un perfeccionamiento de lo anterior, en el documento WO 2011066595 se propone que la capa termoplástica orientada hacia la célula solar contenga una carga reflectante de la luz tal como dióxido de titanio, mientras que la capa termoplástica alejada de la célula solar contenga una segunda carga tal como fibras de vidrio, wollastonita o mica, carga que determina una mayor  
35     conductibilidad térmica de esta capa. Materiales termoplásticos a modo de ejemplo proceden del grupo de las poliamidas, poliésteres o mezclas a base de poliamida y poliolefina. Se mencionan explícitamente PA11, PA12 y PA1010, así como sus mezclas con poliolefinas.

40     No obstante, en el caso de combinaciones de materiales termoplásticos de este tipo no se alcanza adherencia suficiente alguna de las capas, debiéndose mencionar en particular la combinación a base de poliésteres y poliamidas.

45     La misión de la invención es proponer para ello una solución inductora de la adherencia que garantice a lo largo de toda la vida útil de la asociación, es decir, a lo largo de más de 20 años, independientemente de todas las incidencias atmosféricas, una firme adherencia entre las capas.

50     En el documento EP 1 065 048 A2 se describen asociaciones multicapa a base de poliamidas y/o poliésteres incompatibles que están unidas entre sí a través de una capa de inductor de la adherencia. La capa de inductor de la adherencia contiene un copolímero de injerto que se compone de una porción de poliamina y cadenas de poliamida injertadas.

55     En este documento no se documenta, sin embargo, que el copolímero de injerto pueda utilizarse, en lugar de en una capa de inductor de la adherencia, también en una capa funcional, y que también se puede mejorar la adherencia entre las capas, que contienen considerables cantidades de cargas. Además de ello, en este documento tampoco se da a conocer de qué manera, en el caso de esta aplicación especial, el nivel de adherencia varía en el transcurso de los años cuando una película correspondiente sea expuesta a las inclemencias atmosféricas.

60     El problema se resolvió mediante el uso de una película multicapa como cubierta trasera de un módulo fotovoltaico, conteniendo la película multicapa las siguientes capas:

- a)      una capa orientada hacia la célula solar a base de una masa de moldeo que contiene una porción de poliamida de al menos 35% en peso, preferiblemente de al menos 40% en peso, de manera

particularmente preferida de al menos 45% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 50% en peso y de manera muy particularmente preferida de al menos 55% en peso, en cada caso referido a la masa de moldeo total,

5 c) una capa media a base de una masa de moldeo que contiene una porción de poliéster termoplástico de al menos 35% en peso, preferiblemente de al menos 40% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 45% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 50% en peso y de manera muy particularmente preferida de al menos 55% en peso, en cada caso referido a la masa de moldeo total, así como,

10 e) una capa dispuesta hacia al exterior a base de una masa de moldeo que contiene una porción de poliamida de al menos 35% en peso, preferiblemente de al menos 40% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 45% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 50% en peso y de manera muy particularmente preferida de al menos 55% en peso, en cada caso referido a la masa de moldeo total,

15 y en donde se crea una adherencia entre las capas según a) y c), así como entre las capas según c) y e) mediante una medida, que se elige de

1. Adición de un copolímero de injerto de poliamina-poliámida a la capa según a) o bien a la capa según e) en una cantidad tal que en estas capas está contenido en cada caso 0,1 a 60% en peso, preferiblemente en cada caso 1 a 50% en peso, y de manera particularmente preferida, en cada caso 3 a 40% en peso, referido a la masa de moldeo respectiva, de copolímero de injerto de poliamina-poliámida;

20

2. adición de un copolímero de injerto de poliamina-poliámida a la capa según c) en una cantidad tal que en esta capa está contenido 0,1 a 30% en peso, y preferiblemente 1 a 20% en peso, referido a la masa de moldeo, de copolímero de injerto de poliamina-poliámida;

25

3. incorporación de una capa de inductor de la adherencia b) entre las capas según a) y c), y/o de una capa de inductor de la adherencia d) entre las capas según c) y e), en donde la capa de inductor de la adherencia o bien las dos capas de inductor de la adherencia se componen de una masa de moldeo que contiene los siguientes componentes:

30

I. 0,1 a 100% en peso, preferiblemente 1 a 75% en peso, de manera particularmente preferida 3 a 50% en peso, y de manera particularmente preferida 4 a 40% en peso de un copolímero de injerto de poliamina-poliámida,

II. 0 a 99,9% en peso, preferiblemente 12,5 a 99% en peso, de manera particularmente preferida 25 a 97% en peso y de manera particularmente preferida 30 a 96% en peso de poliamida,

35

III. 0 a 99,9% en peso, preferiblemente 12,5 a 99% en peso, de manera particularmente preferida 25 a 97% en peso y de manera particularmente preferida 30 a 96% en peso de poliéster termoplástico, así como

IV. 0 a 40% en peso, y preferiblemente 0,1 a 30% en peso de aditivos elegidos de caucho conferidor de resistencia al impacto y coadyuvantes o bien aditivos habituales, estando referidos los datos en porcentaje en cada caso a la masa de moldeo total,

40

con la condición de que el copolímero de injerto de poliamina-poliámida se prepare utilizando los siguientes monómeros:

45

a) 0,5 a 25% en peso, preferiblemente 1 a 20% en peso y, de manera particularmente preferida 1,5 a 16% en peso, referido al copolímero de injerto, de una poliamina con al menos 4, preferiblemente al menos 8, y de manera particularmente preferida al menos 11 átomos de nitrógeno, así como

b) monómeros formadores de poliamida, elegidos de lactamas ácidos  $\omega$ - aminocarboxílicos y/o combinaciones equimolares de diamina y ácido dicarboxílico.

50

Por lo tanto, son imaginables diferentes formas de realización:

En una primera forma de realización, la película multicapa contiene directamente de forma sucesiva las capas según a), c) y e). Tanto la masa de moldeo de la capa según a) como la masa de moldeo de la capa según e) contienen la cantidad de copolímero de injerto de poliamina-poliámida correspondiente a la medida 1.

55

En una segunda forma de realización, la película multicapa contiene directamente de forma sucesiva las capas según a), c) y e). La masa de moldeo de la capa según c) contiene la cantidad de copolímero de injerto de poliamina-poliámida correspondiente a la medida 2.

60

En una tercera forma de realización, la película multicapa contiene directamente de forma sucesiva las capas según

a), b), c), d) y e). Las capas según b) y d) son capas de inductor de la adherencia con una composición tal como la que se reproduce bajo la medida 3.

5 En una cuarta forma de realización, la película multicapa contiene directamente de forma sucesiva las capas según a), c), d) y e). La masa de moldeo de la capa según a) contiene la cantidad de copolímero de injerto de poliamina-poliamida correspondiente a la medida 1. La capa según d) es una capa de inductor de la adherencia con una composición tal como la que se reproduce bajo la medida 3.

10 En una quinta forma de realización, la película multicapa contiene directamente de forma sucesiva las capas según a), b), c) y e). La masa de moldeo de la capa según e) contiene la cantidad de copolímero de injerto de poliamina-poliamida correspondiente a la medida 1. La capa según b) es una capa de inductor de la adherencia con una composición tal como la que se reproduce bajo la medida 3.

15 Las siguientes realizaciones más detalladas son válidas, en la medida en que no se indique lo contrario, de igual de manera para todas estas formas de realización.

20 La poliamida puede ser una poliamida parcialmente cristalina tal como, por ejemplo, PA6, PA66, PA610, PA612, PA10, PA810, PA106, PA1010, PA11, PA1011, PA1012, PA1210; PA1212, PA814, PA1014, PA618, PA512, PA613, PA813, PA914, PA1015, PA11, PA12 o una poliamida parcialmente aromática, una denominada poliftalamida (PPA). (La caracterización de las poliamidas corresponde a la Norma Internacional, indicando la primera o primeras cifras el número de átomos de C de la diamina de partida y la última o últimas cifras el número de átomos de C del ácido dicarboxílico. Si sólo se menciona un número, entonces esto significa que se ha partido de un ácido  $\alpha,\omega$ -aminocarboxílico o bien de la lactama derivada del mismo; por lo demás, se remite a H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, páginas 272 y siguientes, editorial VDI, 1976). PPA's adecuadas son, por ejemplo, PA66/6T, PA6/6T, PA6T/MPMDT (MPMD representa 2-metilpentametilendiamina), PA9T, PA10T, PA11T, PA12T, PA14T, así como copolicondensados de estos últimos tipos con una diamina alifática y un ácido dicarboxílico alifático, o con un ácido  $\omega$ -aminocarboxílico o bien una lactama. Poliamidas parcialmente cristalinas poseen una entalpía de fusión de más de 25 J/g, medida con el método DSC según la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión.

30 Sin embargo, la poliamida puede ser también una poliamida semi-cristalina. Poliamidas semi-cristalinas poseen una entalpía de fusión de 4 a 25 J/g, medida con el método DSC según la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión. Ejemplos de poliamidas semi-cristalinas adecuadas son

- 35 - la poliamida a base de ácido 1,10-decanodioico o ácido 1,12-dodecanodioico y 4,4'-diaminodiecilohexilmetano (PA PACM10 y PA PACM12) partiendo de un 4,4'-diaminodiecilohexilmetano con una porción de isómeros trans, trans de 35 a 65%;
- copolímeros a base de las poliamidas parcialmente cristalinas arriba mencionadas; así como
- 40 - mezclas a base de las poliamidas parcialmente cristalinas arriba mencionadas y una poliamida amorfa compatible con las anteriores.

45 La poliamida puede ser también una poliamida amorfa. Poliamidas amorfas poseen una entalpía de fusión menor que 4 J/g, medida con el método DSC según la norma ISO 11357 en el 2º calentamiento e integración del pico de fusión. Ejemplos de poliamidas amorfas son:

- la poliamida a base de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico y la mezcla de isómeros a base de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilendiamina,
- 50 - la poliamida a base de ácido isoftálico y 1,6-hexametilendiamina,
- la copoliamida a base de una mezcla de ácido tereftálico/ácido isoftálico y 1,6-hexametilendiamina, eventualmente en mezcla con 4,4'-diaminodiecilohexilmetano,
- la copoliamida a base de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilohexilmetano y laurilactama o caprolactama,
- 55 - la (co)poliamida a base de ácido 1,12-dodecanodioico o ácido sebáico, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodiecilohexilmetano y eventualmente laurilactama o caprolactama,
- la copoliamida a base de ácido isoftálico, 4,4'-diaminodiecilohexilmetano y laurilactama o caprolactama,
- la poliamida a base de ácido 1,12-dodecanodioico y 4,4'-diaminodiecilohexilmetano (en el caso de una baja proporción de isómeros trans, trans),
- la (co)poliamida a base de ácido tereftálico y/o ácido isoftálico, así como un homólogo de bis(4-aminodiecilohexil)metano alquil-sustituido, eventualmente en mezcla con hexametilendiamina,
- 60 - la copoliamida a base de bis(4-amino-3-metil-5-etil-ciclohexil)metano, eventualmente junto con otra diamina, así como ácido isoftálico, eventualmente junto con otro ácido dicarboxílico,

- la copoliamida a base de una mezcla de m-xililendiamina y otra diamina, p. ej. hexametilendiamina, así como ácido isoftálico, eventualmente junto con otro ácido dicarboxílico tal como, p. ej., ácido tereftálico y/o ácido 2,6-naftalendicarboxílico,
- la copoliamida a base de una mezcla de bis(4-amino-ciclohexil)metano y bis(4-amino-3-metil-ciclohexil)metano, así como ácidos dicarboxílicos alifáticos con 8 a 14 átomos de C, así como
- poliamidas o copoliamidas a base de una mezcla que contiene ácido 1,14-tetradecanodioico así como una diamina aromática, arilalifática o cicloalifática.

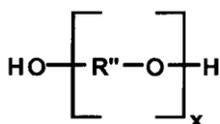
Estos ejemplos pueden ser variados muy ampliamente mediante la adición de otros componentes (p. ej. caprolactama, laurilactama o combinaciones de diamina/ácido dicarboxílico) o mediante la sustitución parcial o completa de componentes de partida por otros componentes.

La poliamida puede ser también una poliéter-éster-amida o una poliéter-amida. Poliéter-éster-amidas son conocidas, p. ej., del documento DE-A-25 23 991 y del documento DE-A 27 12 987; contienen como comonomero un poliéterdiol. Poliéter-amidas son conocidas, por ejemplo, del documento DE-A-30 06 961; contienen como comonomero una poliéter-diamina.

En el caso del poliéterdiol o bien de la poliéter-diamina, la unidad de poliéter puede basarse, por ejemplo, en 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol o 1,3-butanodiol. La unidad de poliéter puede estar constituida también de forma mixta, por ejemplo con una distribución estadística o por bloques de las unidades procedentes de los dioles. La media ponderal de la masa molecular de los poliéterdioles o bien poliéter-diaminas se encuentra en 200 a 5000 g/mol, y preferiblemente en 400 a 3000 g/mol; su porción de poliéter-éster-amida o bien de poliéter-amida asciende preferiblemente a 4 hasta 60% en peso, y de manera particularmente preferida a 10 hasta 50% en peso. Poliéter-diaminas adecuadas son accesibles mediante la conversión de los correspondientes poliéter-dioles mediante aminación reductiva o acoplamiento en acrilonitrilo con subsiguiente hidrogenación; se pueden adquirir comercialmente, p. ej., en forma de los tipos de D o ED de JEFFAMIN<sup>®</sup> o de los tipos de ELASTAMINE<sup>®</sup> de Huntsman Corp., o en forma de la serie D de poliéter-amina de BASF SE. En pequeñas cantidades también puede utilizarse conjuntamente una poliéter-triamina, p. ej. un tipo T de JEFFAMIN<sup>®</sup>, en el caso que deba emplearse una poliéter-amida ramificada. Preferiblemente, se emplean poliéter-diaminas o bien poliéter-triaminas que por cada átomo de oxígeno del éter contengan por término medio al menos 2,3 átomos de carbono en la cadena. De acuerdo con la invención, se prefieren poliéter-amidas debido a la mejor estabilidad frente a la hidrólisis.

Como poliésteres termoplásticos entran en consideración poliésteres termoplásticos constituidos de forma lineal. Éstos se preparan mediante policondensación de dioles con ácido dicarboxílico o bien sus derivados formadores de poliéster tal como ésteres dimetílicos. Los dioles tienen la fórmula HO-R-OH, en donde R representa un radical divalente, ramificado o no ramificado, alifático y/o cicloalifático con 2 a 40, preferiblemente 2 a 12 átomos de C. Ácidos dicarboxílicos adecuados tienen la fórmula HOOC-R'-COOH, significando R' un radical aromático divalente con 6 a 20, preferiblemente 6 a 12 átomos de C.

Como ejemplo de dioles se pueden mencionar etilenglicol, trimetilenglicol, tetrametilenglicol, hexametilenglicol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, así como el diol C<sub>36</sub> dimerdiol. Los dioles pueden emplearse solos o como mezclas de dioles. Hasta 25% en moles del diol mencionado puede estar reemplazado por un polialquilenglicol con la siguiente fórmula general,



en donde R'' significa un radical divalente con 2 a 4 átomos de C y x puede adoptar un valor de 2 a 50.

En calidad de ácidos dicarboxílicos aromáticos entran en consideración, p. ej., ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 1.4-, 1.5-, 2.6- o bien 2.7-naftalendicarboxílico, ácido difenoico y ácido difeniléter-4.4'-dicarboxílico. Hasta 30% en moles de estos ácidos dicarboxílicos pueden estar reemplazados por ácidos dicarboxílicos alifáticos o cicloalifáticos tales como, p. ej., ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico o ácido ciclohexan-1.4-dicarboxílico.

Ejemplos de poliésteres adecuados son poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), polietileno-2.6-naftalato, polipropileno-2.6-naftalato y polibutileno-2.6-naftalato.

La preparación de estos poliésteres pertenece al estado conocido de la técnica (documentos DE-OSS 24 07 155,

24 07 156; Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, tomo 19, página 65 y siguientes, editorial Chemie, Weinheim, 1980).

Como poliamina del copolímero de injerto de poliamina-poliamida pueden utilizarse, por ejemplo, las siguientes clases de sustancias:

- polivinilaminas (Römpp Chemie Lexikon, 9ª edición, tomo 6, página 4921, editorial Georg Thieme Stuttgart 1992)

- poliaminas que se preparan a partir de policetonas alternantes (documento DE-OS 196 54 058)

- dendrímeros tales como, por ejemplo  
 $((\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_2\text{N}((\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2)_2)_2$  (documento DE-A 196 54 179) o  
 tris(2-aminoetil)amina, N,N-bis(2-aminoetil)-N',N'-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]etil]-1,2-etandiamina,  
 3,15-bis(2-aminoetil)-6,12-bis[2-[bis(2-aminoetil)amino]etil]-9-[2-[bis[2-bis(2-aminoetil)amino]etil]amino]etil]3,6,9,12,15-pentaazaheptadecan-1,17-diamina (J. M. Warakowski Chem. Mat. 1992, 4, 1000 – 1004);

- polietileniminas lineales que se pueden preparar mediante polimerización de 4,5-dihidro-1,3-oxazoleno y subsiguiente hidrólisis (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 – 1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987);

- polietileniminas ramificadas que se pueden obtener mediante polimerización de aziridinas (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, tomo E20, páginas 1482 – 1487, editorial Georg Thieme Stuttgart, 1987), y que por norma general poseen la siguiente distribución de grupos amino:  
 25 a 46% de grupos amino primarios,  
 30 a 45% de grupos amino secundarios y  
 16 a 40% de grupos amino terciarios.

La poliamina posee, en el caso preferido, un peso molecular medio numérico  $M_n$  de como máximo 20.000 g/mol, de manera particularmente preferida de como máximo 10.000 g/mol y, en particular, preferiblemente de como máximo 5.000 g/mol.

Lactamas o bien ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos que se emplean como monómeros formadores de poliamida contienen 4 a 19 y, en particular, 6 a 12 átomos de carbono. De manera particularmente preferida se emplean caprolactama, ácido  $\omega$ -aminocaproico, capril-lactama, ácido  $\omega$ -aminocaprílico, laurilactama, ácido  $\omega$ -aminododecanoico y/o ácido  $\omega$ -aminoundecanoico.

Combinaciones de diamina y ácido dicarboxílico son, por ejemplo, hexametildiamina/ácido adipico, hexametildiamina/ácido dodecanodioico, octametildiamina/ácido sebácico, decametildiamina/ácido sebácico, decametildiamina/ácido dodecanodioico, dodecametildiamina/ácido dodecanodioico y dodecametildiamina/ácido 2,6-naftalendicarboxílico. Sin embargo, junto a ellas también pueden emplearse otras combinaciones tales como decametildiamina/ácido dodecanodioico/ácido tereftálico, hexametildiamina/ácido adipico/ácido tereftálico, hexametildiamina/ácido adipico/caprolactama, decametildiamina/ácido dodecanodioico/ácido  $\omega$ -aminoundecanoico, decametildiamina/ácido dodecanodioico/laurilactama, decametildiamina/ácido tereftálico/laurilactama o dodecametildiamina/ácido 2,6-naftalendicarboxílico/laurilactama.

En una forma de realización preferida, el copolímero de injerto se prepara adicionalmente utilizando un ácido oligocarboxílico que se elige a partir de 0,015 a aproximadamente 3% en moles de ácido dicarboxílico y 0,01 a aproximadamente 1,2% en moles de ácido tricarboxílico, en cada caso referido a la suma de los restantes monómeros formadores de poliamida. En el caso de esta referencia, en la combinación equivalente de diamina y ácido dicarboxílico se considera individualmente a cada uno de estos monómeros. De este modo, los monómeros formadores de poliamida poseen, en conjunto, un ligero exceso de grupos carboxilo. Si se utiliza un ácido dicarboxílico, se añaden preferiblemente 0,03 a 2,2% en moles, de manera particularmente preferida 0,05 a 1,5% en moles, de manera muy particularmente preferida 0,1 a 1% en moles y, en particular, 0,15 a 0,65% en moles; si se utiliza un ácido tricarboxílico, entonces se toman preferiblemente 0,02 a 0,9% en moles, de manera particularmente preferida 0,025 a 0,6% en moles, de manera muy particularmente preferida 0,03 a 0,4% en moles y, en particular, 0,04 a 0,25% en moles. Mediante el uso conjunto del ácido oligocarboxílico se mejora claramente la estabilidad frente a la hidrólisis y la estabilidad frente a la tensofisuración.

Como ácido oligocarboxílico se puede emplear cualquier ácido dicarboxílico o tricarboxílico arbitrario con 6 a 24 átomos de C, por ejemplo ácido adipico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico,

ácido isoftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico, ácido ciclohexan-1,4-dicarboxílico, ácido trimesínico y/o ácido trimelítico.

5 Adicionalmente, en caso de que se desee, se pueden emplear ácidos monocarboxílicos con 3 a 50 átomos de carbono alifáticos, alicíclicos, aromáticos, aralquílicos y/o alquilarilo-sustituídos tales como, p. ej., ácido láurico, ácidos grasos insaturados, ácido acrílico o ácido benzoico como reguladores. Con estos reguladores se puede reducir la concentración de grupos amino, sin modificar la configuración de la molécula. Adicionalmente, de esta forma pueden introducirse grupos funcionales tales como dobles enlaces o bien triples enlaces, etc. Sin embargo, se desea que el copolímero de injerto posea una porción sustancial de grupos amino. En una forma de realización preferida, la concentración de grupos amino del copolímero de injerto se encuentra en el intervalo de 100 a 2.500 mmol/kg, de manera particularmente preferida en el intervalo de 150 a 1.500 mmol/kg, de manera especialmente preferida en el intervalo de 250 a 1.300 mmol/kg, y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 300 a 1.100 mmol/kg. Por grupos amino se entienden en este caso y en lo que sigue no sólo los grupos extremos amino, sino también funciones amino de la poliamina, secundarias o bien terciarias eventualmente presentes.

15 Los copolímeros de injerto de acuerdo con la invención pueden prepararse según diferentes procedimientos.

Una posibilidad consiste en añadir conjuntamente lactama o bien ácido  $\omega$ -aminocarboxílico y poliamina y llevar a cabo la polimerización o bien la policondensación. El ácido oligocarboxílico puede añadirse ya sea al comienzo o en el transcurso de la reacción.

20 Un procedimiento preferido consiste, sin embargo, en que en un proceso de dos etapas, primeramente se lleva a cabo la disociación de la lactama y la pre-polimerización en presencia de agua (alternativamente se emplean directamente y se pre-polimerizan los correspondientes ácidos  $\omega$ -aminocarboxílicos o bien diaminas y ácidos dicarboxílicos); en la segunda etapa se añade la poliamina, mientras que el ácido oligocarboxílico eventualmente utilizado conjuntamente se aporta dosificadamente antes, durante o después de la pre-polimerización. Después, se alivia la presión a temperaturas entre 200 y 290°C y se policondensa en una corriente de nitrógeno o en vacío.

25 Otro procedimiento preferido consiste en la degradación hidrolítica de una poliamida para formar un pre-polímero y reacción simultánea subsiguiente con la poliamina. Preferiblemente, se utilizan poliamidas en las que la diferencia de grupos extremos asciende aproximadamente a cero, o en las que el ácido oligocarboxílico eventualmente utilizado conjuntamente ya está incorporado por policondensación. El ácido oligocarboxílico puede añadirse, sin embargo, también al comienzo o en el transcurso de la reacción de degradación.

30 Con estos procedimientos se pueden preparar poliamidas altamente ramificadas con índices de acidez menores que 40 mmol/kg, preferiblemente menores que 20 mmol/kg y de manera particularmente preferida menores que 10 mmol/kg. Ya después de un tiempo de reacción de una a cinco horas a temperaturas de 200°C hasta 290°C se alcanza una conversión casi completa.

40 En caso de que se desee, en otra etapa del procedimiento puede agregarse una fase de vacío de varias horas. Ésta dura al menos cuatro horas, preferiblemente al menos seis horas y de manera particularmente preferida al menos ocho horas a 200 hasta 290°C. Después de un período de inducción de varias horas se observa entonces un aumento de la viscosidad de fusión, lo cual podría atribuirse a que tiene lugar una reacción de grupos extremos amino entre sí bajo la disociación de amoníaco y enlace de la cadena. Con ello, se continúa aumentando el peso molecular, lo cual es particularmente ventajoso para masas de moldeo de extrusión.

45 En el caso de que la reacción no se quiera finalizar en masa fundida, la poliamida muy altamente ramificada puede continuar condensándose también en fase sólida conforme al estado conocido de la técnica.

50 La masa de moldeo de la capa según a) puede contener una de las poliamidas arriba mencionadas o varias en forma de mezcla. Además, pueden estar contenidos hasta 40% en peso, referido a la porción de polímero total de la masa de moldeo, de otros materiales termoplásticos, por ejemplo cauchos conferidores de resistencia al impacto o poliolefinas tales como polietileno o polipropileno. Cauchos o poliolefinas eventualmente contenidos contienen preferiblemente, de manera correspondiente al estado conocido de la técnica, grupos funcionales con los que se obtiene una compatibilidad con la matriz de poliamida. Además de ello, pueden estar contenidos los coadyuvantes y aditivos habituales para poliamidas, en particular estabilizadores de la luz y/o del calor, o preferiblemente también cargas reflectantes de la luz tales como, por ejemplo, dióxido de titanio (documento WO 2011066595). En el caso de la primera y la cuarta formas de realización se ha de tener en cuenta que a la porción de poliamida de acuerdo con lo reivindicado también cuenta la porción de poliamida del copolímero de injerto de poliamina-poliamida.

60 La masa de moldeo de la capa según c) puede contener uno de los poliésteres arriba mencionados o varios en forma de mezcla. Además, puede estar contenido hasta 50% en peso, y preferiblemente hasta 40% en peso, en

5 cada caso referido a la porción de polímero total de la masa de moldeo, de otros materiales termoplásticos, por ejemplo cauchos conferidores de resistencia al impacto o poliolefinas tales como polietileno o polipropileno, o copolímero de injerto de poliamina-poliamida en el caso de la segunda forma de realización. Cauchos o poliolefinas eventualmente contenidos contienen preferiblemente, de manera correspondiente al estado conocido de la técnica, grupos funcionales; de forma adicional o alternativamente a ello, puede añadirse un inductor de la compatibilidad. Además de ello, pueden estar contenidos coadyuvantes y aditivos habituales para poliésteres, en particular estabilizadores de la luz y/o del calor, cargas reflectantes de la luz tal como, por ejemplo, dióxido de titanio, así como cargas reforzantes tales como, por ejemplo, fibras de vidrio, wollastonita o mica.

10 Para la masa de moldeo de la capa según e) se cumple lo mismo que para la masa de moldeo de la capa según a), así como, en relación con las cargas, lo mismo que para la masa de moldeo de la capa según c). Adicionalmente, la masa de moldeo de la capa según e) puede ser de color y/o presentar un agente de mateado.

15 Las distintas capas de la película presentan, por norma general, los siguientes espesores:

- capas según a) y e): 15 a 100  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente 25 a 50  $\mu\text{m}$ ;
- capa según c): 100 a 500  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente 150 a 400  $\mu\text{m}$ ;
- capas según b) y d): 3 a 40  $\mu\text{m}$ , y preferiblemente 5 a 25  $\mu\text{m}$ .

20 La película multicapa utilizada de acuerdo con la invención puede prepararse según todos los métodos del estado conocido de la técnica, por ejemplo mediante co-extrusión o laminación. Se une con la capa de sellado en la que está embutida la célula solar, por ejemplo mediante estratificación o pegado. Debido a la porción de poliamida en la capa según a) se obtiene mediante la estratificación una buena adherencia a la capa de sellado. Como capa de sellado puede utilizarse, según el estado conocido de la técnica, cualquier material habitual.

25 Objeto de la invención es también un módulo fotovoltaico que se produjo utilizando la película multicapa de acuerdo con lo reivindicado.

30 La invención se explica seguidamente a modo de ejemplo. Para ello, se prepararon las siguientes masas de moldeo; en el caso de "partes" se trata siempre de partes en peso.

Composición 1 para capas externas:

35 79,25 partes de VESTAMID<sup>®</sup> L1901 nf (PA12), 0,5 partes de IRGANOX<sup>®</sup> 1098 (un antioxidante fenólico estéricamente impedido), 0,2 partes de TINUVIN<sup>®</sup> 312 (absorbedor UV) y 20 partes del dióxido de titanio Sachtleben R 420 se mezclaron, con ayuda de una extrusora de doble husillo (Coperion Werner & Pfleiderer ZSK 25 WLE, 36 L/D) a una temperatura del cilindro de 220°C. El cordón se enfrió con ayuda de un baño de agua y se cortó; el granulado se secó a continuación durante 12 horas a 80°C en la estufa de aire circulante.

40 Composición 2 para capas externas:

45 69,25 partes de VESTAMID<sup>®</sup> L1901 nf, 10 partes de copolímero de injerto de poliamina-poliamida (preparado según el documento EP 1 065 236 A2 a partir de 87,063% en peso de laurilactama, 0,164% en peso de ácido dodecanodioico, 8,205% en peso de Lupasol<sup>®</sup> G 100 al 50%, 0,010% en peso de ácido subfosforoso al 50%, así como 4,558% en peso de agua totalmente desalada), 0,5 partes de IRGANOX<sup>®</sup> 1098, 0,2 partes de TINUVIN<sup>®</sup> 312 y 20 partes del dióxido de titanio Sachtleben R 420 se mezclaron, con ayuda de una extrusora de doble husillo (Coperion Werner & Pfleiderer ZSK 25 WLE, 36 L/D) a una temperatura del cilindro de 220°C. El cordón se enfrió con ayuda de un baño de agua y se cortó; el granulado se secó a continuación durante 12 horas a 80°C en la estufa de aire circulante.

50 Composición 3 para la capa media:

55 35,5 partes de VESTAMID<sup>®</sup> L1901 nf, 44,0 partes de VESTODUR<sup>®</sup> 3000 (PBT), 20 partes de caolín TEC 110, 0,25 partes de IRGAFOS<sup>®</sup> 168 (estabilizador de tratamiento) y 0,25 partes de IRGANOX<sup>®</sup> 1010 (un antioxidante fenólico estéricamente impedido) se mezclaron, con ayuda de una extrusora de doble husillo (Coperion Werner & Pfleiderer ZSK 25 WLE, 36 L/D) a una temperatura del cilindro de 260°C. El cordón se enfrió con ayuda de un baño de agua y se cortó; el granulado se secó a continuación durante 12 horas a 80°C en la estufa de aire circulante.

60 Composición 4 para la capa media:

26,5 partes de VESTAMID<sup>®</sup> L1901, 9,0 partes del mismo copolímero de injerto de poliamina-poliamida que en la Composición 2, 44,0 partes de VESTODUR<sup>®</sup> 3000, 20 partes de caolín TEC 110, 0,25 partes de IRGAFOS<sup>®</sup> 168 y

## ES 2 505 040 T3

0,25 partes de IRGANOX<sup>®</sup> 1010 se mezclaron, con ayuda de una extrusora de doble husillo (Coperion Werner & Pfleiderer ZSK 25 WLE, 36 L/D) a una temperatura del cilindro de 260°C. El cordón se enfrió con ayuda de un baño de agua y se cortó; el granulado se secó a continuación durante 12 horas a 80°C en la estufa de aire circulante.

### 5 Composición 5 para la capa de inductor de la adherencia:

51,6 partes de VESTODUR<sup>®</sup> 3000, 9,0 partes de EXXELOR<sup>®</sup> VA 1803 (un caucho de etileno-propileno funcionalizado con anhídrido del ácido maleico), 26,0 partes de VESTAMID<sup>®</sup> ZA7295nf (tipo de extrusión de PA12), 13,4 partes del mismo copolímero de injerto de poliamina-poliámida que en la Composición 2, 0,25 partes de IRGAFOS<sup>®</sup> 168 y 0,25 partes de IRGANOX<sup>®</sup> 1010 se mezclaron, con ayuda de una extrusora de doble husillo (Coperion Werner & Pfleiderer ZSK 25 WLE, 36 L/D) a una temperatura del cilindro de 260°C. El cordón se enfrió con ayuda de un baño de agua y se cortó; el granulado se secó a continuación durante 12 horas a 80°C en la estufa de aire circulante.

### 15 Extrusión de películas multicapa:

Con una instalación de películas multicapa de la razón social Collin (tobera de ranura ancha de 300 mm, rendija 0 – 6 mm, bloque de alimentación de co-extrusión para películas de 3 capas o bien de 5 capas) se produjeron películas de tres y cinco capas (temperatura de tratamiento para la capa media así como las capas de inductor de la adherencia aprox. 260°C, para las capas externas aprox. 230°C). La distribución de los grosores de capas se ajustó como sigue:

a / c / e: 50 µm / 250 µm / 50 µm

a / b / c / d / e: 50 µm / 10 µm / 230 µm / 10 µm / 50 µm

25

Los resultados están representados en la Tabla 1.

Tabla 1:

Ejemplos

	Estructura de la capa	Adherencia interlaminar [N/mm]
Ejemplo Comparativo	Composición 1/Composición 3/Composición 1	0,3
Ejemplo 1	Composición 2/Composición 3/Composición 2	Separación imposible
Ejemplo 2	Composición 1/Composición 4/Composición 1	Separación imposible
Ejemplo 3	Composición 1/Composición 5/Composición 3/Composición 5/Composición 1	Separación imposible

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de una película multicapa como cubierta trasera de un módulo fotovoltaico, conteniendo la película multicapa las siguientes capas:

- 5
- a) una capa orientada hacia la célula solar a base de una masa de moldeo que contiene una porción de poliamida de al menos 35% en peso, referido a la masa de moldeo total,
  - c) una capa media a base de una masa de moldeo que contiene una porción de poliéster termoplástico de al menos 35% en peso, referido a la masa de moldeo total, así como,
  - 10 e) una capa dispuesta hacia al exterior a base de una masa de moldeo que contiene una porción de poliamida de al menos 35% en peso, referido a la masa de moldeo total,

caracterizado por que

15 la adherencia entre las capas según a) y c), así como entre las capas según c) y e) se crea /mediante una medida, que se elige de

- 1. adición de un copolímero de injerto de poliamina-poliamida a la capa según a) y/o a la capa según e) en una cantidad tal que en estas capas está contenido en cada caso 0,1 a 60% en peso, referido a la masa de moldeo respectiva, de copolímero de injerto de poliamina-poliamida;
- 20 2. adición de un copolímero de injerto de poliamina-poliamida a la capa según c) en una cantidad tal que en esta capa está contenido 0,1 a 30% en peso, referido a la masa de moldeo, de copolímero de injerto de poliamina-poliamida;
- 25 3. incorporación de una capa de inductor de la adherencia b) entre las capas según a) y c), y/o de una capa de inductor de la adherencia d) entre las capas según c) y e), en donde la capa de inductor de la adherencia o bien las dos capas de inductor de la adherencia se componen de una masa de moldeo que en un 60 a 100% en peso se compone de los siguientes componentes:
  - I. 0,1 a 100% en peso de un copolímero de injerto de poliamina-poliamida,
  - 30 II. 0 a 99,9% en peso de poliamida, así como
  - III. 0 a 99,9% en peso de poliéster termoplástico,estando referidos los datos en porcentaje de I., II. y III. a la masa de moldeo total,

35 con la condición de que el copolímero de injerto de poliamina-poliamida se prepare utilizando los siguientes monómeros:

- a) 0,5 a 25% en peso, referido al copolímero de injerto, de una poliamina con al menos 4 átomos de nitrógeno, así como
- 40 b) monómeros formadores de poliamida, elegidos de lactamas ácidos  $\omega$ - aminocarboxílicos y/o combinaciones equimolares de diamina y ácido dicarboxílico.

2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado por que

- las capas según a) y e) poseen un espesor de 15 a 100  $\mu\text{m}$ ,
- la capa según c) posee un espesor de 100 a 500  $\mu\text{m}$ , y
- 45 • las capas según b) y d) poseen un espesor de 3 a 40  $\mu\text{m}$ .

3. Módulo fotovoltaico, obtenido al utilizar una película multicapa según una de las reivindicaciones precedentes.