

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 881**

51 Int. Cl.:

**C08F 255/02** (2006.01)  
**C08G 81/02** (2006.01)  
**C08L 51/06** (2006.01)  
**H01L 31/048** (2006.01)  
**C08L 23/00** (2006.01)  
**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)  
**C08L 77/02** (2006.01)  
**C08L 87/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2013 PCT/FR2013/050919**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013 WO13160620**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2013 E 13723869 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2841476**

54 Título: **Composición termoplástica que presenta una tasa elevada de ramificaciones de poliamida**

30 Prioridad:

**26.04.2012 FR 1253839**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.11.2016**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**JOUSSET, DOMINIQUE;  
FLAT, JEAN-JACQUES;  
DEVISME, SAMUEL;  
FINE, THOMAS y  
BIZET, STÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 589 881 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

Composición termoplástica que presenta una tasa elevada de ramificaciones de poliamida

### Campo de la invención

5 La invención tiene por objeto una composición termoplástica que comprende una poliolefina con ramificaciones de poliamida cuya tasa de ramificaciones poliamídicas es elevada. La presente invención se refiere igualmente a la utilización de esta composición en un módulo fotovoltaico, con más precisión, en una o varias de las capas que forman tal módulo, más en concreto en la capa que forma el encapsulante.

10 El calentamiento climático, junto a los gases de efecto invernadero liberados por las energías fósiles, ha llevado al desarrollo de soluciones energéticas alternativas que no emiten tales gases cuando están en funcionamiento, como por ejemplo los módulos fotovoltaicos. Un módulo fotovoltaico comprende una «pila fotovoltaica», en donde esta pila es capaz de transformar la energía luminosa en electricidad.

Existen numerosos tipos de estructuras de paneles fotovoltaicos.

15 En la figura 1 está representada una pila fotovoltaica clásica; esta pila fotovoltaica 10 comprende células 12, en donde una célula contiene un sensor fotovoltaico 14, por lo general hecho de silicio tratado para conseguir las propiedades fotoeléctricas, en contacto con los colectores de electrones 16 colocados por encima (colectores superiores) y por debajo (colectores inferiores) del sensor fotovoltaico. Los colectores 16 superiores de una célula están conectados a los colectores 16 inferiores de otra célula 12 por barras conductoras 18, compuestas por lo general por una aleación de metales. Todas las células 12 están conectadas entre sí, en serie y/o en paralelo, para formar la pila fotovoltaica 10. Cuando la pila fotovoltaica 10 está expuesta a una fuente luminosa, libera una corriente eléctrica continua que se puede recuperar en los bornes 19 de la pila 10.

20 Con respecto a la figura 2, el módulo fotovoltaico 20 comprende la pila fotovoltaica 10 de la figura 1 envuelta en un «encapsulante», el cual está formado por una parte superior y una parte inferior. Una capa protectora superior 24 (conocida en inglés con el término *frontsheet*, que se utilizará de aquí en adelante) y una capa protectora en la parte posterior 26 del módulo (conocida en inglés con el término *backsheet*, que se utilizará igualmente de aquí en adelante) están dispuestas de un extremo al otro de la pila encapsulada.

La protección contra los choques y la humedad de la pila fotovoltaica 10 está garantizada por la capa protectora superior 24, por lo general de vidrio.

La *backsheet* 26 contribuye a proteger el módulo fotovoltaico contra la humedad y al aislamiento eléctrico de las células 12 para evitar todo contacto con el medio externo.

30 El encapsulante 22 debe encajar perfectamente en la forma del espacio existente entre la pila fotovoltaica 10 y las capas protectoras 24 y 26 con el fin de impedir la presencia de aire, lo que limitaría el rendimiento del módulo fotovoltaico. El encapsulante 22 debe igualmente impedir que las células 12 entren en contacto con el agua y el oxígeno del aire, con el fin de limitar la corrosión. La parte superior del encapsulante 22 está comprendida entre la pila 10 y la capa protectora superior 24. La parte inferior del encapsulante 22 está comprendida entre la pila 10 y la *backsheet* 26.

35 En presencia de la radiación solar, se crea un calentamiento en el interior del módulo solar y se pueden alcanzar temperaturas de 80 °C (o superiores), lo que necesita que las capas estén perfectamente unidas entre sí durante todo el ciclo de vida del módulo.

### Antecedentes de la invención

40 A día de hoy se conocen en el dominio de los módulos fotovoltaicos unas composiciones particularmente interesantes con respecto a sus calidades termodinámicas, ya que incluyen poliolefinas con ramificaciones de poliamidas en las que hasta el 40% en peso son ramificaciones de poliamida.

45 Este límite del 40% de ramificaciones poliamídicas no se ha superado nunca. Así pues, se conocen los documentos registrados por la solicitante FR 2918150 o EP 2196489 que dan a conocer las composiciones que están compuestas por poliolefina con ramificaciones de poliamida en las que la masa de poliamida está comprendida entre el 15% y el 30%, y que llega incluso al 39,5% de la composición. Estos documentos reivindican a veces tales composiciones con masas superiores de ramificaciones de poliamida, pero no se ofrece ningún ejemplo de tal composición y jamás se ha realizado, al tenerse en cuenta los inconvenientes de tales tasas de ramificaciones con poliamidas.

50 De hecho, el experto en la técnica sabe que más allá de este límite, las ramificaciones de poliamida van a aumentar muy sensiblemente la viscosidad, es decir, que el índice de fluidez en fusión (MFI, del inglés *melt flow index*) va a disminuir hasta un valor cercano a cero, lo que va a imposibilitar por completo, en particular, el procedimiento de preparación de la composición.

Además, el experto en la técnica sabe que el aumento de poliamidas en la composición tendrá una incidencia negativa sobre la transparencia de la composición, lo que la volverá inadecuada para ser utilizada en las aplicaciones en las que se busca, o es necesaria, la transparencia de la composición, en especial en el dominio fotovoltaico para las capas de *frontsheet* y sobre todo para la capa del encapsulante.

## 5 Breve descripción de la invención

La solicitante ha constatado, después de diversos experimentos y manipulaciones, que, contrariamente a las enseñanzas bien conocidas por el experto en la técnica, presentaba un interés técnico mayor una composición de poliolefina que contiene una tasa de ramificación con poliamida comprendida entre el 41% y el 70% en peso de la composición.

- 10 Así pues, al escoger de forma adecuada la poliamida a injertar sobre el tronco de poliolefina, tal composición que comprende las ramificaciones de poliamida con una tasa comprendida entre el 41% y el 70% en peso presenta un MFI bajo, desde luego, pero estable, y que incluso aumenta por la importante cantidad de poliamida, así como una transparencia estable, incluso mejorada con respecto a las mismas composiciones que contienen una tasa inferior de ramificaciones de poliamida; entendiéndose además que la composición de acuerdo con la invención
- 15 presenta la particularidad de estar nanoestructurada.

- Además, la solicitante ha constatado que una tal composición diluida en una poliolefina presenta, contrariamente a lo que podría preverse, con respecto a una composición idéntica que presenta unas tasas de poliamida exactamente similar (pero sin estar provista de una poliolefina con ramificaciones de poliamida que tengan una masa de poliamida comprendida entre el 41% y el 70%, es decir, una masa de poliamida inferior a este dominio
- 20 41%-70%) o bien una resistencia a la fluidez superior, o bien una resistencia a la fluidez equivalente y una fluidez más importante, lo que permite facilitar la puesta en práctica de dicha composición. La alternativa entre las propiedades obtenidas está en función de las tasas de ramificación con poliamida o, en otras palabras, la masa de poliamida injertada con respecto a la de la composición; considerándose que la resistencia más importante a la fluidez se obtiene con una masa de poliamidas insertadas comprendida entre el 41% y el 55% de la
- 25 composición, mientras que la estabilización de la característica de fluidez, siempre teniendo una fluidez más importante, se obtiene con una masa de ramificaciones de poliamida que está comprendida entre el 55% y el 70% en peso de la composición.

- Así pues, la presente invención se refiere a una composición termoplástica que comprende un tronco de poliolefina que contiene un resto de al menos un monómero insaturado X y muchas ramificaciones de poliamida,
- 30 en la que:

- las ramificaciones de poliamida están unidas al tronco de poliolefina por el resto del monómero insaturado X que comprende una función capaz de reaccionar mediante una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos un extremo con una amina y/o al menos un extremo con un ácido carboxílico,

- el resto del monómero insaturado X está fijado sobre el tronco por injerto o copolimerización,

- 35 caracterizado por que las ramificaciones de poliamida representan del 41% al 70%, preferiblemente entre el 45% y el 70%, en masa de dicho polímero con ramificaciones de poliamida.

Otras características ventajosas de la invención se detallan a continuación:

Ventajosamente, el anteriormente dicho polímero con ramificaciones está nanoestructurado.

- Según una particularidad de la invención, la masa molar en número de las anteriormente dichas ramificaciones de poliamida del anteriormente dicho polímero ramificado está comprendida en la gama que va de 1.000 a
- 40 10.000 g/mol.

De igual forma, para los anteriormente dichos polímeros ramificados, el número de monómeros X fijado al tronco de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o inferior o igual a 20.

- De acuerdo con un aspecto de la invención, la elección de la masa molar de las ramificaciones de poliamida, para obtener el polímero ramificado con poliamidas en el que las ramificaciones de poliamida representan del
- 45 41% al 70% en masa de dicho polímero, está en función, por una parte, de la masa molar del tronco de poliolefina y, por otra parte, de la tasa de monómeros X en dicho tronco de poliolefina.

Preferiblemente, al menos una ramificación de poliamida del polímero ramificado comprende al menos una copoliamida y/o una poliamida 6.

- 50 Preferiblemente, el monómero insaturado X es un anhídrido maleico.

De acuerdo con una posibilidad ofrecida por la invención, la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida de acuerdo con la invención se diluirá en una matriz. Con esta perspectiva, la composición de acuerdo con la invención comprenderá entonces, además, una matriz compuesta por al menos una poliolefina y/o una

poliamida, en donde la proporción en peso de dicha matriz con respecto a la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida está comprendida entre 9/1 y 1/9 (en otras palabras, la composición de acuerdo con la invención está presente en la matriz, en peso, entre el 10% y el 90%), preferiblemente entre 4/1 y 1/4 (del 20% al 80%).

- 5 La invención se refiere de igual forma a una película que comprende la composición de acuerdo con la invención, tal como se describe más arriba.

La invención se refiere igualmente a una película termoplástica de un módulo fotovoltaico, en donde dicho módulo fotovoltaico comprende al menos dos capas, de las que una forma la capa de encapsulante y/o una capa posterior de protección, caracterizada por que la capa de encapsulante y/o la capa posterior de protección

- 10 comprende la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida tal como se describe más arriba.

Ventajosamente, la capa de encapsulante y/o la capa posterior de protección comprende además una poliolefina, en donde la proporción en peso de dicha poliolefina con respecto a la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida está comprendida entre 9/1 y 1/4 (en otras palabras, la composición de acuerdo con la invención está presente en la matriz, en peso, entre el 10% y el 80%), preferiblemente entre 4/1 y 1/2 (del 20% al 66%).

- 15

Preferiblemente, la capa que forma el encapsulante comprende los promotores de la adhesión que consisten en un ingrediente no polimérico, de naturaleza orgánica, cristalino o mineral, y más preferiblemente semimineral semiorgánico, antioxidantes y/o agentes anti-UV.

Hay que señalar que la composición de acuerdo con la invención se da a conocer para ser aplicada a un módulo fotovoltaico, pero con la advertencia de que esta composición se podrá considerar para muchas otras aplicaciones en las que una composición así sea ventajosamente utilizable, en especial en las estructuras multicapa tales como, por ejemplo, la parte inferior de los esquíes, las películas o revestimientos adhesivos, o los tubos de transporte de fluidos.

- 20

#### Descripción de las figuras adjuntas

- 25 La descripción que viene a continuación se ofrece únicamente a título ilustrativo y no limitante, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

La figura 1, ya descrita, representa un ejemplo de pila fotovoltaica, en donde las partes (a) y (b) son vistas 3/4, en donde la parte (a) muestra una célula antes de la conexión y la parte (b) muestra una vista después de la conexión de dos células; la parte (c) es una vista cenital de una pila fotovoltaica completa.

- 30 La figura 2, ya descrita, representa un corte transversal de un módulo fotovoltaico cuyo sensor fotovoltaico «clásico» está encapsulado por una película superior de encapsulante y una película inferior de encapsulante.

#### Descripción detallada de la invención

Al tratarse de este polímero con ramificaciones mencionado más arriba, se utilizará entre el 41% y el 70%, preferiblemente entre el 41% y el 70%, en masa, de ramificaciones de poliamida y un número de monómeros (X) comprendido entre 1,3 y 20.

- 35

Para obtener la estequiometría entre el monómero X y la ramificación de poliamida para una tasa de poliamidas comprendida entre el 41% y el 70% en peso, es necesario elegir la masa molar de las ramificaciones de poliamida en función de las tasas del monómero X sobre el tronco de poliolefina. Así pues, al ajustar estos diferentes parámetros según la elección de la composición final deseada, el experto en la técnica puede ajustar una composición de acuerdo con la invención que presente una tasa de ramificaciones de poliamida cuya masa represente entre el 41% y el 70% del polímero ramificado con poliamida.

- 40

A modo de ejemplo ilustrativo, si se considera que:

- el monómero X es un anhídrido maleico

- el tronco de poliolefina posee una tasa másica de monómero X del 3% para una masa molar media en número de 15.000 g/mol, o sea, un número de monómeros X por cadena de 4,6,

- 45

- que cada ramificación de poliamida es portadora de una única función amina,

entonces, la estequiometría entre las funciones amina de la poliamida y el monómero X se obtiene para una tasa de poliamida comprendida entre el 41% y el 70% si la masa molar media en número de las ramificaciones de poliamida está comprendida entre 2.700 g/mol y 7.600 g/mol.

- 50 Al tratarse del tronco de poliolefina, es un polímero que comprende como monómero una  $\alpha$ -olefina.

Se prefieren las  $\alpha$ -olefinas que tengan de 2 a 30 átomos de carbono.

Como ejemplo de  $\alpha$ -olefina, se pueden citar 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.

- 5 Se pueden citar igualmente las cicloolefinas que tengan de 3 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopentano, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y el 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; diolefinas y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, etilidenonorborneno, vinilnorborneno, dicitropentadieno,
- 10 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilidieno-8-metil-1,7-nonadieno, y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; los compuestos aromáticos vinílicos, tales como los mono- o polialquilestirenos (que comprenden el estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno), y los derivados que comprenden los grupos funcionales tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido bezoico y vinílico, benzoato de metilo y vinilo, acetato de bencilo y vinilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno,
- 15 divinilbenceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno,  $\alpha$ -metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

En el ámbito de la presente invención, el término  $\alpha$ -olefina comprende igualmente el estireno. Se prefiere el propileno, y muy en especial el etileno, como  $\alpha$ -olefina.

- Esta poliolefina puede ser un homopolímero cuando una sola  $\alpha$ -olefina está polimerizada en la cadena de
- 20 polímero. Se pueden citar a modo de ejemplos el polietileno (PE) o el polipropileno (PP).

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

- 25 Como ejemplo de segundo comonómero, se puede citar:

- una de las  $\alpha$ -olefinas ya citadas, pero que sea diferente al primer comonómero de  $\alpha$ -olefina,

- los dienos tales como, por ejemplo, 1,4-hexadieno, etilideno norborneno, butadieno,

- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados, tales como, por ejemplo, los acrilatos de alquilo o los metacrilatos de alquilo reunidos bajo el término (met)acrilatos de alquilo. Las cadenas de alquilo de estos
- 30 (met)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Se pueden citar como cadenas alquílicas el metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, *tert*-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, nonacosilo. Se prefieren los (met)acrilatos de metilo, etilo y butilo como ésteres de ácido carboxílico insaturados.

- 35 - los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. A modo de ejemplo de ésteres vinílicos del ácido carboxílico, se pueden citar acetato de vinilo, versatato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo o maleato de vinilo. Se prefiere el acetato de vinilo como éster vinílico del ácido carboxílico.

Ventajosamente, el tronco de poliolefina comprende al menos el 50% en moles del primer comonómero; su densidad puede estar ventajosamente comprendida entre 0,91 y 0,96.

- 40 Los troncos de poliolefinas preferidos están compuestos por un copolímero etileno-(met)acrilato de alquilo. Al utilizar este tronco de poliolefina, se obtiene un excelente comportamiento ante el envejecimiento por la luz y la temperatura.

No se aparta del ámbito de la invención si se copolimerizan diferentes «segundos comonómeros» en el tronco de la poliolefina.

- 45 De acuerdo con la presente invención, el tronco de poliolefina contiene al menos un resto de monómero insaturado (X) capaz de reaccionar con una función ácido y/o amina de la ramificación de poliamida mediante una reacción de condensación. De acuerdo con la definición de la invención, el monómero insaturado (X) no es un «segundo comonómero».

Como monómero insaturado (X) comprendido en el tronco de poliolefina, se pueden citar:

- 50 - Los epóxidos insaturados. Entre ellos se encuentran, por ejemplo, los ésteres y éteres alifáticos de glicidilo, tales como alilglicidiléter, vinilglicidiléter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo. También son ejemplos los éteres y ésteres alicíclicos de glicidilo, tales como 2-ciclohexeno-1-glicidiléter, carboxilato de ciclohexeno-4,5-diglicidilo, carboxilato de ciclohexeno-4-glicidilo, carboxilato de 5-norborneno-2-

metil-2-glicidilo y dicarboxilato de endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidilo. Se prefiere el uso del metacrilato de glicidilo como epóxido insaturado.

- Los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, por ejemplo, el ácido acrílico o el ácido metacrílico y las sales de los mismos.

- 5 - Los anhídridos de ácido carboxílico. Se pueden escoger, por ejemplo, entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenociclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico. Se prefiere utilizar el anhídrido maleico como anhídrido de ácido carboxílico.

10 El monómero insaturado (X) se elige preferiblemente entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado. En particular, para realizar la condensación de la ramificación de poliamida con el tronco de poliolefina, en el caso en el que el extremo reactivo de la ramificación de poliamida es una función de ácido carboxílico, el monómero insaturado (X) es preferiblemente un epóxido insaturado. En el caso en el que el extremo reactivo de la ramificación de poliamida es una función amina, el monómero insaturado (X) es ventajosamente un epóxido insaturado y preferiblemente un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

- 15 Según una versión ventajosa de la invención, el número preferido de monómeros insaturados (X) fijado de media sobre el tronco de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o preferiblemente inferior o igual a 20.

20 Así pues, si (X) es el anhídrido maleico y la masa molar en número de la poliolefina es de 15.000 g/mol, se ha encontrado que esto correspondía a una proporción de anhídrido de al menos el 0,8% en masa del conjunto del tronco de poliolefina y de como mucho el 6,5%. Estos valores asociados a la masa de las ramificaciones de poliamida determinan la proporción de poliamida y de tronco en el polímero ramificado con poliamida.

25 El tronco de poliolefina que contiene el resto del monómero insaturado (X) se obtiene por polimerización de los monómeros (primer comonómero, posible segundo comonómero, y posiblemente monómero insaturado (X)). Se puede llevar a cabo esta polimerización mediante un procedimiento con radicales a alta presión o un procedimiento en solución, en un reactor autoclave o tubular, en donde estos procedimientos y reactores son bien conocidos por el experto en la técnica. Cuando el monómero insaturado (X) no se copolimeriza en el tronco de poliolefina, está injertado sobre el tronco de poliolefina. El injerto (ramificación) es igualmente una operación conocida de por sí. La composición estaría en conformidad con la invención si varios monómeros funcionales (X) diferentes se copolimerizan y/o injertan sobre el tronco de poliolefina.

30 Según los tipos y proporciones de monómeros, el tronco de poliolefina podría ser semicristalino o amorfo. En el caso de las poliolefinas amorfas, solo se observa la temperatura de transición vítrea, mientras que en el caso de las poliolefinas semicristalinas se observan una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión (que será necesariamente superior). Al experto en la técnica le bastará con seleccionar las proporciones de monómero y las masas moleculares del tronco de poliolefina para poder obtener con facilidad los valores deseados de temperatura de transición vítrea, posiblemente de temperatura de fusión, así como de la viscosidad del tronco de poliolefina.

35 Preferiblemente, la poliolefina tiene un índice de fluidez en fusión (MFI) comprendido entre 3 y 400 g/10 min (190 °C, 2,16 kg, ASTM D 1238).

Las ramificaciones de poliamida pueden ser de homopoliamidas o bien de copoliamidas.

40 Con la expresión «ramificaciones de poliamida» se hace especialmente referencia a las homopoliamidas alifáticas que se obtienen por la policondensación:

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

A modo de ejemplos de lactama, se pueden citar la caprolactama, la enantolactama y la lauril-lactama.

45 A modo de ejemplos de ácido  $\alpha$ ,  $\omega$ -aminocarboxílico alifático, se pueden citar el ácido aminocaproico, el ácido amino-7-heptanoico, el ácido amino-11-undecanoico y el ácido amino-12-dodecanoico.

A modo de ejemplos de diamina alifática, se pueden citar la hexametilendiamina, la dodecametilendiamina y la trimetilhexametilendiamina.

50 A modo de ejemplos de diácido alifático, se pueden citar los ácidos adípico, azelaico, subérico, sebácico y dodecanodicarboxílico.

Entre las homopoliamidas alifáticas se pueden citar, a modo de ejemplo y de forma no limitante, las poliamidas

siguientes: policaprolactama (PA6); poliundecanamida (PA11, comercializada por ARKEMA con la marca Rilsan®); polilauril-lactama (PA12, igualmente comercializada por ARKEMA con la marca Rilsan®); polibutilenadipamida (PA4.6); polihexametilenadipamida (PA6.6); polihexametilenazelaamida (PA6.9); polihexametilensebazamida (PA6.10); polihexametilendodecanamida (PA6.12); polidecametilendodecanamida (PA10.12); polidecametilensebazamida (PA10.10) y polidodecametilendodecanamida (PA12.12).

Con la expresión «poliamidas semicristalinas» se hace igualmente referencia a las homopoliamidas cicloalifáticas.

Se pueden citar en especial las homopoliamidas cicloalifáticas que se obtienen por la condensación de una diamina cicloalifática y un diácido alifático.

A modo de ejemplo de diamina cicloalifática, se puede citar la 4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina), todavía denominada para-bis(aminociclohexil)metano o PACM, 2,2'-dimetil-4,4'-metileno-bis(ciclohexilamina), todavía denominada bis(3-metil-4-aminociclohexil)-metano o BMACM.

Así pues, entre las homopoliamidas cicloalifáticas se pueden citar las poliamidas PACM.12 que se obtienen por la condensación de la PACM con el diácido en C12, BMACM.10 y BMACM.12 que se obtienen por la condensación de la BMACM con los diácidos alifáticos en C10 y en C12, respectivamente.

La expresión «ramificaciones de poliamida» se refiere del mismo modo a las homopoliamidas semiaromáticas que se obtienen por la condensación:

- de una diamina alifática y de un diácido aromático, tal como el ácido tereftálico (T) y el ácido isoftálico (I). Las poliamidas obtenidas se denominan entonces, de forma corriente, «poliftalamidas» o PPA;

- de una diamina aromática, tal como la xililendiamina, y más en concreto la metaxililendiamina (MXD), y de un diácido alifático.

Así pues, y de manera no limitante, se pueden citar las poliamidas 6.T, 6.I, MXD.6 o incluso MXD.10.

Las ramificaciones de poliamida que entran en juego en la composición de acuerdo con la invención son preferiblemente las copoliamidas. Estas se obtienen por la policondensación de al menos dos grupos de monómeros enunciados más arriba para obtener homopoliamidas. El término «monómero» en la presente descripción de las copoliamidas debe entenderse en el sentido de una «unidad repetitiva». De hecho, se considera particular el caso en el que una unidad repetitiva de PA está formada por la asociación de un diácido con una diamina. Se considera que la asociación de una diamina y de un diácido, o sea, la conjugación diamina-diácido (en cantidad equimolar), es la que corresponde al monómero. Esto se explica por el hecho de que, de forma individual, el diácido o la diamina no es más que una unidad estructural, lo que no basta por sí solo para polimerizar y dar una poliamida.

Así pues, las copoliamidas cubren en especial los productos de condensación:

- de al menos dos lactamas,

- de al menos dos ácidos  $\alpha$ ,  $\omega$ -aminocarboxílicos alifáticos,

- de al menos una lactama y de al menos un ácido  $\alpha$ ,  $\omega$ -aminocarboxílico alifático,

- de al menos dos diaminas y de al menos dos diácidos,

- de al menos una lactama con al menos una diamina y al menos un diácido,

- de al menos un ácido  $\alpha$ ,  $\omega$ -aminocarboxílico alifático con al menos una diamina y al menos un diácido,

en donde la una o varias diaminas y el uno o varios diácidos pueden ser, de forma independiente el uno del otro, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

De acuerdo con los tipos y las proporciones de monómeros, las copoliamidas pueden ser semicristalinas o amorfas. En el caso de las copoliamidas amorfas, solo se observa la temperatura de transición vítrea, mientras que en el caso de las copoliamidas semicristalinas se observan una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión (que será necesariamente superior).

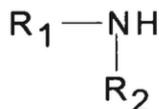
Entre las copoliamidas amorfas que se pueden utilizar dentro del alcance de la invención, se puede citar, por ejemplo, las copoliamidas que contienen monómeros semiaromáticos.

Entre las copoliamidas, se podrá utilizar igualmente las copoliamidas semicristalinas y, en particular, las del tipo PA6/11, PA6/12 y PA6/11/12.

El grado de polimerización puede variar entre grandes proporciones, y en función de su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida.

Ventajosamente, las ramificaciones de poliamida son monofuncionales.

Para que la ramificación de poliamida tenga una terminación en monoamina, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula:



5 en la cual:

- R1 es hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono;

- R2 es un grupo que tiene hasta 20 átomos de carbono, alquilo o alqueno, lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático, o una combinación de los mismos. El limitador puede ser, por ejemplo, la laurilamina o la oleilamina.

10 Para que la ramificación de poliamida tenga una terminación de monoácido carboxílico, basta con utilizar un limitador de cadena de fórmula R'1—COOH, R'1—CO—O—CO—R'2 o un diácido carboxílico.

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

Ventajosamente, la ramificación de poliamida posee un extremo con una función amina. Los limitantes monofuncionales de polimerización preferidos son la laurilamina y la oleilamina.

15 Las ramificaciones de poliamida tienen una masa molar comprendida entre 1.000 y 10.000 g/mol. Dado que es constante la proporción estequiométrica para la inserción de las ramificaciones de poliamida sobre el tronco de poliolefina, la elección de la masa de las ramificaciones de poliamida está en función de la masa de poliamida deseada en la composición de acuerdo con lo que se acaba de explicar más arriba.

El injerto de la poliamida sobre el tronco de poliolefina se hace a través del intermedio de la reacción entre el monómero X del tronco de poliolefina y la función Y que aparece en uno, y solo en uno, de los extremos de la poliamida. Si el número de grupos funcionales Y es mayor al número de monómeros X, entonces, de hecho, una parte de las ramificaciones de poliamida no se injertará. La estequiometría entre los monómeros X y los grupos funcionales Y depende de la tasa de monómeros X que lleva el tronco de poliolefina, de la tasa de poliamida con respecto al tronco de poliolefina y de la masa molar de la ramificación de poliamida. El número de moles del monómero X y del grupo funcional Y,  $n_X$  y  $n_Y$ , se obtienen con:

$$n_X = \frac{x_X \cdot x_{PO}}{M_X}$$

en donde  $x_X$ ,  $x_{PO}$  y  $M_X$  son, respectivamente, la fracción másica del monómero X en el tronco de poliolefina,  $x_{PO}$  es la fracción másica de tronco de poliolefina en la mezcla, y  $M_X$  es la masa molar del monómero X.

$$n_Y = \frac{x_{PA}}{M_{PA}}$$

30 en donde  $x_{PA}$  y  $M_{PA}$  son, respectivamente, la fracción másica de poliamida en la mezcla y  $M_{PA}$  es la masa molar media en número de poliamida.

La estequiometría da  $n_X = n_Y$ . Si se desea que esta condición se verifique para una tasa másica de poliamida comprendida entre el 45% y el 70%, la masa molar de la ramificación debe escogerse en consecuencia. Al escoger el tronco de poliolefina,  $M_X$  y  $x_X$  son fijos,  $x_{PA}$  estará comprendido entre el 45% y el 70%, la masa molar de la ramificación de poliamida vendrá dada por la relación

35

$$M_{PA} = \frac{M_X \cdot x_{PA}}{x_X \cdot (1 - x_{PA})}$$

La policondensación definida más arriba se efectúa de acuerdo con los procedimientos que se conocen de forma habitual, por ejemplo, a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300 °C, al vacío o en una atmósfera inerte, con agitación de la mezcla de reacción. La longitud media de la cadena de la ramificación está determinada por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o la lactama y el limitador monofuncional de la polimerización. Para el cálculo de la longitud media de la cadena, se suele tener en cuenta

una molécula de limitador de cadena por una cadena de ramificación.

Al experto en la técnica le bastará con seleccionar los tipos y la proporción de monómeros, así como elegir las masas molares de las ramificaciones de poliamida, para poder obtener con facilidad los valores deseados de temperatura de transición vítrea, posiblemente de temperatura de fusión, así como de la viscosidad de la ramificación de poliamida.

La reacción de condensación de la ramificación de poliamida sobre el tronco de poliolefina que contiene el resto X se realiza mediante la reacción de una función amina o ácido de la ramificación de poliamida sobre el resto X. Ventajosamente, se utilizan ramificaciones de poliamida monoamínicas y se crean enlaces amida o imida al hacer reaccionar la función amina sobre la función del resto X.

Esta condensación se realiza preferiblemente en el estado fundido. Para fabricar la composición de acuerdo con la invención se pueden utilizar las técnicas clásicas de amasado y/o de extrusión. Los componentes de la composición se mezclan así para formar un compuesto que podrá finalmente ser granulado al salir por una rejilla. Ventajosamente, los agentes de conjugación se añaden durante la formulación.

Para obtener una composición nanoestructurada se puede también mezclar la ramificación de poliamida y el tronco en una extrusora, a una temperatura comprendida por lo general entre 200 y 300 °C. El tiempo medio de permanencia de la materia fundida en la extrusora puede estar comprendido entre 5 s y 5 min, y preferiblemente entre 20 s y 1 min. El rendimiento de esta reacción de condensación se evalúa por extracción selectiva de las ramificaciones de poliamida libres, es decir, las que no han reaccionado para formar el polímero ramificado con poliamidas.

La preparación de ramificaciones de poliamida con un extremo amina así como su adición sobre el tronco de poliolefina que contiene el resto de (X) se describe en las patentes US 3976720, US 3963799, US 5342886 y FR 2291225. El polímero con ramificaciones de poliamida de la presente invención presenta ventajosamente una organización nanoestructurada.

La composición de acuerdo con la invención se puede, posteriormente, diluir para ser incorporada en una matriz. La solicitante se ha dado cuenta, de forma sorprendente, que la dilución de un compuesto de poliolefina con muchas ramificaciones de poliamida en una matriz de poliolefina ofrece unos resultados, en particular desde el punto de vista mecánico, mucho más satisfactorios que un compuesto de poliolefina con muchas menos ramificaciones de poliamida (<45%), pero menos diluido, en una matriz de poliolefina y/o poliamida de manera que al final, en las dos matrices (en las que se diluyen respectivamente los dos compuestos de poliolefina con ramificaciones de poliamida), la cantidad de poliamida es estrictamente idéntica.

A modo de ejemplo no limitante, se ha escogido ilustrar estas propiedades inesperadas que se obtienen cuando se diluye una composición de acuerdo con la invención en una matriz de poliolefina en el caso de un módulo fotovoltaico.

No obstante, hay que señalar que la composición de acuerdo con la invención podrá igualmente estar presente en una matriz compuesta por poliamida. Finalmente, la dilución de la composición de acuerdo con la invención se podrá realizar en una matriz formada a la vez por una o varias poliolefinas y una o varias poliamidas. Hay que señalar que, según una posibilidad dada a conocer por la invención, la poliolefina que forma la matriz puede llevar una función que reaccione con la ramificación de poliamida.

Se utiliza aquí el término «matriz» para designar los compuestos en los que la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida de acuerdo con la invención está diluida cuando dichos compuestos representan al menos el 50% en peso de la mezcla. Por extensión, se conserva el término «matriz» cuando los componentes (una o varias poliolefinas y/o una o varias poliamidas) están presentes en una cantidad, en peso, inferior al 50% de la mezcla, pero hay que saber que el término «matriz» representa entonces más bien la función de diluyente.

Así pues, la composición de acuerdo con la invención está diluida en una poliolefina para ser incorporada en especial a una capa de encapsulante o a la cara posterior (*backsheet*) de un módulo fotovoltaico.

La dilución de la composición de acuerdo con la invención es particularmente interesante.

Se han realizado pruebas mediante el uso de las probetas de tracción siguientes:

Composición Apolhya®, ejemplo 1: composición de una poliolefina ramificada con poliamida con un 20% de ramificaciones de poliamida. La poliolefina funcionalizada es la Lotader® 7500 de la sociedad Arkema Francia. La ramificación de poliamida se caracteriza por una masa molar media en número de 2.500 g/mol y por una temperatura de fusión de 130 °C.

Composición Apolhya®, ejemplo 2: composición de una poliolefina ramificada con poliamida con un 50% de ramificaciones de poliamida. La poliolefina funcionalizada es la Lotader® 7500. La ramificación de poliamida se caracteriza por una masa molar media de 2.500 g/mol y por una temperatura de fusión de 130 °C.

Las dos composiciones Apolhya® de los ejemplos 1 y 2 anteriores se han obtenido en una extrusora de doble tornillo de tipo Werner® 30.

Se han extrudido dos películas en una extrusora de un solo tornillo de la marca Thoret®:

- una película de 400 µm (micrómetros) del ejemplo anterior

- 5 - una película de 400 µm de una composición que comprende un 20% de ramificaciones de poliamida formada al diluir la composición del ejemplo 2 de más arriba en la Lotader® 7500 en las proporciones de 60% en masa de Lotader® 7500 por un 40% en masa del ejemplo 2 de más arriba.

- 10 Las probetas de tracción de tipo IFC (Instituto Frances del Caucho) se cortan con el sacabocados en las películas. Se aplica una tensión de 0,5 bar al suspender un peso en un extremo de la probeta de tracción. La probeta de tracción se coloca durante 15 min a 100 °C. La deformación residual se mide después de volver a alcanzar la temperatura ambiente.

Los resultados de la prueba de fluidez se presentan en la tabla que viene a continuación:

	Probeta de tracción, Apolhya® del ejemplo 1	Probeta de tracción, Apolhya® del ejemplo 2/Lotader® 7500, proporción 40/60
Deformación residual	20%	8%

- 15 Cuando la composición de acuerdo con la invención se utiliza en la capa de encapsulante o en la cara posterior (*backsheet*) de un módulo fotovoltaico, la composición está preferiblemente diluida y contiene igualmente un cierto número de aditivos.

- 20 Se podrán añadir plastificantes a la capa que forma el encapsulante con el objeto de facilitar la puesta en práctica y mejorar la productividad del procedimiento de fabricación de la composición y de las estructuras. Se citarán como ejemplos los aceites minerales parafínicos aromáticos o naftalénicos que permiten igualmente mejorar al poder de adhesión de la composición de acuerdo con la invención. Se pueden igualmente citar como plastificantes los ftalatos, azelatos, adipatos y el fosfato de ticsililo.

- 25 De igual forma, los promotores de la adhesión, aunque no sean necesarios, se pueden añadir ventajosamente con el objeto de mejorar el poder de adhesión de la composición cuando esta debe ser particularmente elevada. El promotor de la adhesión es un ingrediente no polimérico; puede ser orgánico, cristalino, mineral y más preferiblemente semimineral semiorgánico. Entre ellos se pueden citar los titanatos o los silanos orgánicos, como por ejemplo los titanatos de monoalquilo, los triclorosilanos y los trialcóxisilanos, los trialcóxisilanos. Ventajosamente, se utilizarán los trialcóxisilanos que contienen un grupo epoxi, vinilo y amina, en particular en el caso en el que los promotores de adhesión están previstos en la mezcla madre con la *backsheet* del encapsulante de acuerdo con la invención. Se podrá igualmente prever que estos promotores de la adhesión se injerten directamente en la poliolefina de la capa que forma el encapsulante mediante una técnica bien conocida por el experto en la técnica, por ejemplo la extrusión reactiva.

- 30 La radiación UV es capaz de aportar un ligero amarilleo de la composición utilizada como encapsulante de dichos módulos, por lo que para garantizar la transparencia del encapsulante durante su vida útil se pueden añadir estabilizantes al UV y absorbentes de UV (estos compuestos se denominan de manera general agentes anti-UV), tales como el benzotriazol, la benzofenona y las otras aminas bloqueantes. Estos compuestos pueden estar formados, por ejemplo, por benzofenona o benzotriazol. Se les puede añadir en cantidades inferiores al 10% en masa de la masa total de la composición, y preferiblemente del 0,1% al 5%.

- 35 Se le podrán añadir igualmente antioxidantes para limitar el amarilleo durante la fabricación del encapsulante, tales como los compuestos fosforados (fosfonitos y/o fosfitos) y los bloqueantes fenólicos. Se les pueden añadir estos antioxidantes en cantidades inferiores al 10% en masa de la masa total de la composición, y preferiblemente del 0,1% al 5%.

- 40 De la misma forma, los ignífugos se pueden añadir igualmente a la capa de encapsulante, así como a la capa que forma la *backsheet* (descrita más adelante). Estos agentes pueden ser halogenados o no halogenados. Entre los halogenados se pueden citar los productos con bromo. Se pueden utilizar igualmente como agente no halogenado los aditivos compuestos por fósforo, tales como el fosfato de amonio, por polifosfato, por fosfinato o por pirofosfato, el cianurato de melamina, el pentaeritriol, las zeolitas, así como las mezclas de estos agentes. La composición puede comprender estos agentes en proporciones que van del 3% al 40% con respecto a la masa total de la composición. Se podrán igualmente añadir compuestos colorantes o blanqueantes.

- 45 Se pueden añadir igualmente a la capa de encapsulante pigmentos como, por ejemplo, los compuestos colorantes o blanqueantes en las proporciones que irán por lo general del 5% al 15% con respecto a la masa

total de la composición.

Preparación de la composición de acuerdo con la invención:

La técnica de inserción de ramificaciones de poliamida sobre el tronco de poliolefina par obtener la poliolefina con ramificaciones de poliamida de acuerdo con la invención es bien conocida por el experto en la técnica, y en concreto en los documentos citados más arriba FR 2912150, FR 2918150 o EP 21966489.

No se aparta del alcance de la invención si se le añaden reticulantes. Se pueden citar como ejemplos los isocianatos o los peróxidos orgánicos. Esta reticulación se puede realizar igualmente mediante las técnicas conocidas de irradiación. Esta reticulación se puede efectuar mediante uno de los numerosos métodos conocidos por el experto en la técnica, en concreto con la utilización de iniciadores activados por temperatura, por ejemplo, los compuestos peróxidos y azo, los fotoiniciadores tales como la benzofenona, mediante técnicas de radiación que conllevan la radiación luminosa, rayos UV, haces de electrones y rayos X, con silanos portadores de funciones reactivas como un aminosilano, un epoxisilano, un vinilsilano, tal como por ejemplo el vinilsilano trietoxi o trimetoxi, y mediante reticulación por vía húmeda. El manual titulado «Handbook of polymer foams and technology» mencionado más arriba, en las páginas 198 a 204, proporciona las enseñanzas complementarias que puede necesitar el experto en la técnica.

En relación con los aspectos de la invención relativos a la utilización de la composición termoplástica en un módulo fotovoltaico, el experto en la técnica puede consultar por ejemplo el «Handbook of photovoltaic science and engineering», Wiley, 2003. De hecho, la composición de la invención se puede utilizar como encapsulante y también como *backsheet* de encapsulante en un módulo fotovoltaico, cuya estructura se ha descrito en relación con las figuras anexas.

Materiales empleados para formar las formulaciones analizadas:

Lotader® 7500: terpolímero de etileno, de acrilato de etilo (17,5% en peso) y de anhídrido maleico (2,8% en peso) producido por ARKEMA y que posee un MFI (190 °C a 2,16 kg medido según la ISO 1133) de 70 g/10 min.

Lotader® 4210: terpolímero de etileno, de acrilato de butilo (6,5% en peso) y de anhídrido maleico (3,6% en peso) producido por ARKEMA y que posee un MFI (190 °C a 2,16 kg medido según la ISO 1133) de 9 g/10 min.

Lotader® 6200: terpolímero de etileno, de acrilato de etilo (6,5% en peso) y de anhídrido maleico (2,8% en peso) producido por ARKEMA y que posee un MFI (190 °C a 2,16 kg medido según la ISO 1133) de 40 g/10 min.

Prepolímero PA6: dos prepolímeros PA6 se han sintetizado por policondensación a partir de la lactama 6. Se utiliza la laurilamina como limitador de la cadena, de manera que se obtenga una única función de amina primaria en el extremo de la cadena. La masa molar media en número del primer prepolímero es de 2.500 g/mol, y la del segundo de 4.000 g/mol.

Prepolímero de copoliamida con una temperatura de fusión de 130 °C: 1 prepolímero de copoliamida 6/12 se ha sintetizado por policondensación a partir de la lactama 6 y de la lactama 12. La proporción lactama 6/lactama 12 está ajustada para obtener una temperatura de fusión de 130 °C. Se utiliza la laurilamina como limitador de la cadena, de manera que se obtenga una única función de amina primaria en el extremo de la cadena. Su masa molar media en número es de 2.500 g/mol.

Apolhya®: La familia Apolhya® es una familia de polímeros comercializados por ARKEMA que combinan las propiedades de las poliamidas con las de las poliolefinas gracias a la obtención de morfologías cocontinuas en la escala nanométrica. En el ámbito de los análisis, se han utilizado varios tipos de Apolhya®:

- una familia de Apolhya® que presentan, respectivamente, el 10%, 20%, 30%, 40%, 45%, 50%, 55%, 60%, 65%, 70% sobre la base de la Lotader® 7500 y de la copoliamida 6/12 (utilizadas para la prueba de Haze).

- una familia de Apolhya® que presentan, respectivamente, el 10%, 20%, 30%, 40%, 45%, 50%, 55%, 62,5%, 70% sobre la base de la Lotader® 4210 y del prepolímero PA6 de masa molar 2.500 g/mol (utilizadas para la prueba de MFI).

- una familia de Apolhya® que presentan, respectivamente, el 10%, 20%, 30%, 40%, 45%, 50%, 60%, 70% sobre la base de la Lotader® 6200 y del prepolímero PA6 de masa molar 2.500 g/mol (utilizadas para la prueba de MFI).

- una familia de Apolhya® que presentan, respectivamente, el 10%, 20%, 30%, 40%, 45%, 50%, 55%, 62,5%, 70% sobre la base de la Lotader® 4210 y del prepolímero PA6 de masa molar 4.000 g/mol (utilizadas para la prueba de MFI).

Obtención de las formulaciones y películas comprobadas:

- Extrusión reactiva de las formulaciones de Apolhya®

- Extrusión reactiva de las formulaciones que contienen Lotader® 7500 y copoliámida 6/12

Estas formulaciones de Apolhya® se han preparado por «mezcla combinada» gracias a una extrusora de doble tornillo corrotativo de tipo ZSK 30 de COPERION Werner y Pfleiderer® cuyos elementos de funda se calientan según un perfil plano a 200 °C; la velocidad de rotación es de 300 rpm («revoluciones por minuto») con una velocidad de flujo de 25 kg/h (kilogramos por hora).

- Extrusión reactiva de las formulaciones de Apolhya® que contienen Lotader® 4210 y poliamida 6

Estas formulaciones de Apolhya® se han preparado por mezcla combinada gracias a una pequeña extrusora de doble tornillo corrotativo de laboratorio de tipo Haake 2. Los elementos de funda se calientan según un perfil plano a 240 °C; la velocidad de rotación es de 300 rpm.

- 10 - Extrusión de una película monocapa de 400 µm de Apolhya® o de Lotader®

- Extrusión reactiva de las formulaciones que contienen Lotader® 7500 y copoliámida 6/12

Las películas monocapa de 400 µm (micrómetros) se han realizado por extrusión de película en plano (CAST) sobre una línea de extrusión de la marca Dr COLLIN®. Esta línea de extrusión está compuesta por tres extrusoras equipadas con un perfil de tornillo estándar de poliolefina, con un bloque de coextrusión variable (variable feedblock), y con una percha troqueladora de 250 mm (coat hanger die).

Los parámetros de los procedimientos que siguen se han utilizado para la extrusión de la película monocapa de 400 µm de Apolhya®, independientemente de la tasa de poliamida, así como para la Lotader®:

- \* Temperatura de extrusión de 150 °C (grados Celsius),
- \* Temperatura del bote de coextrusión y troqueladora: 160 °C,

- 20 \* Velocidad de la línea de 2,6 m/min (metros por minuto).

- Extrusión reactiva de las formulaciones que contienen Lotader® 4200 y poliamida 6

Las películas monocapa de 400 µm (micrómetros) se han llevado a cabo por extrusión de una película en plano sobre una pequeña línea de extrusión de laboratorio. Se trata de una extrusora con doble tornillo contrarrotativo de tipo Haake 1 equipado con una troqueladora plana de 10 cm (centímetros) de longitud y de 0,5 mm (milímetros) de apertura. Los elementos de funda se calientan según un perfil plano a 210 °C; la velocidad de rotación de los tornillos es de 60 rpm.

Pruebas realizadas sobre las películas:

Prueba del MFI (índice de fluidez en fusión):

30 El índice de fluidez o *melt flow index* se ha medido con ayuda de un plastómetro Göttfert MI3 según la norma ISO 1133. El MFI de las Apolhya® formadas por el prepolímero PA6 se ha medido sujetas a una masa de 2,16 kg a 230 °C, y el de la Lotader® y de las Apolhya® formadas por copoliámida 6/12 sujetas a una masa de 2,16 kg y 190 °C.

Resultados del índice de fluidez en fusión para las formulaciones que contienen Lotader® 6200 y prepolímero PA6

% de poliamida en masa molar 2.500 g/mol	MFI
0	40 (190 °C)
10	19
20	9
30	1
40	3
45	6
50	25
60	50
70	90

35

Estos resultados demuestran que, contrariamente a lo que podría preverse, el MFI de las composiciones con

más del 40% de ramificaciones de poliamida no sigue disminuyendo, sino que aumenta. Esto hace que la composición se pueda aplicar a escala industrial sin ninguna dificultad.

Resultados del índice de fluidez en fusión para las formulaciones que contienen Lotader® 4210 y prepolímero PA6

% de poliamida de masa molar 2.500 g/mol	MFI	% de poliamida de masa molar 4.000 g/mol	MFI
0	9 (190 °C)	0	9 (190 °C)
10	15	20	20
20	4	20	8
30	2	30	4
40	1	40	2
45	5	45	7
50	10	50	15
62,5	25	50	15
70	50	70	95

- 5 Estos resultados demuestran que, contrariamente a lo que podría preverse, el MFI de las composiciones con más del 40% de ramificaciones de poliamida no sigue disminuyendo, sino que aumenta. Esto hace que la composición se pueda aplicar a escala industrial sin ninguna dificultad.

Prueba de Haze:

Los resultados para todas las probetas de tracción se presentan en la tabla que viene a continuación:

	Transmitancia en el visible (ep 400 µm)	Haze (%)
Lotader®	95	9
Apolhya® al 10% de tasa másica por ramificación de PA	96,0	6
Apolhya® al 20% de tasa másica por ramificación de PA	96,5	3
Apolhya® al 30% de tasa másica por ramificación de PA	96,5	3
Apolhya® al 40% de tasa másica por ramificación de PA	96,5	3
Apolhya® al 45% de tasa másica por ramificación de PA	96	3
Apolhya® al 50% de tasa másica por ramificación de PA	96	3
Apolhya® al 55% de tasa másica por ramificación de PA	96	3
Apolhya® al 60% de tasa másica por ramificación de PA	95,5	3
Apolhya® al 65% de tasa másica por ramificación de PA	95,0	5
Apolhya® al 70% de tasa másica por ramificación de PA	94	8

10

Estos resultados, obtenidos a partir de las formulaciones de Apolhya® que contienen Lotader® 7500 y copoliamida 6/12, demuestran con claridad, y contrariamente de nuevo a lo que podría preverse de manera teórica y empírica, que las películas de las composiciones con una elevada tasa másica de ramificaciones de poliamida son al menos tan transparentes como las que tienen una escasa tasa de ramificaciones de poliamida.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Composición termoplástica que comprende un tronco de poliolefina que contiene un resto de al menos un monómero insaturado (X) y muchas ramificaciones de poliamida, en la que:
- las ramificaciones de poliamida están unidas al tronco de poliolefina por el resto del monómero insaturado (X)
- 5 que comprende una función capaz de reaccionar mediante una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos un extremo amino y/o al menos un extremo de ácido carboxílico,
- el resto del monómero insaturado (X) está fijado sobre el tronco por injerto o copolimerización,
- caracterizada por que las ramificaciones de poliamida representan del 41% al 70%, preferiblemente del 45% al 70%, en masa de dicho polímero con ramificaciones de poliamida.
- 10 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el anteriormente dicho polímero con ramificaciones está nanoestructurado.
3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la masa molar en número de las anteriormente dichas ramificaciones de poliamida del anteriormente dicho polímero con ramificaciones está comprendida en la gama que va de 1.000 a 10.000 g/mol.
- 15 4. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que, para los anteriormente dichos polímeros con ramificaciones, el número de monómeros (X) fijado sobre el tronco de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o inferior o igual a 20.
5. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la elección de la masa molar de las ramificaciones de poliamida, para obtener el polímero con ramificaciones de
- 20 poliamida en el que las ramificaciones de poliamida representan del 41% al 70% en masa de dicho polímero, está en función, por una parte, de la masa molar del tronco de poliolefina y, por otra parte, de la tasa de monómeros X sobre dicho tronco de poliolefina.
6. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que al menos una ramificación de poliamida del polímero con ramificaciones comprende al menos una copoliamida o
- 25 una poliamida 6.
7. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el monómero insaturado (X) es un anhídrido maleico.
8. Composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por comprender además una matriz que consiste en al menos una poliolefina y/o una poliamida, en donde la proporción en peso
- 30 de dicha matriz con respecto a la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida está comprendida entre 9/1 y 1/9 y, preferiblemente, entre 4/1 y 1/4.
9. Película termoplástica que comprende la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
10. Película termoplástica de un módulo fotovoltaico, en donde dicho módulo fotovoltaico comprende al
- 35 menos dos capas, de las que una forma la capa de encapsulante y/o una capa posterior de protección, caracterizada por que la capa de encapsulante y/o la capa posterior de protección comprende la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
11. Película de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizada por que la capa de encapsulante y/o la capa posterior de protección comprende además una poliolefina, en donde la proporción en peso de dicha poliolefina
- 40 con respecto a la composición de poliolefina con ramificaciones de poliamida está comprendida entre 9/1 y 1/4, preferiblemente entre 4/1 y 1/2.
12. Película de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizada por que la capa que forma el encapsulante comprende promotores de la adhesión que consisten en un ingrediente no polimérico, de naturaleza orgánica, cristalina o mineral, y más preferiblemente semimineral semiorgánico, antioxidantes y/o
- 45 agentes anti-UV.

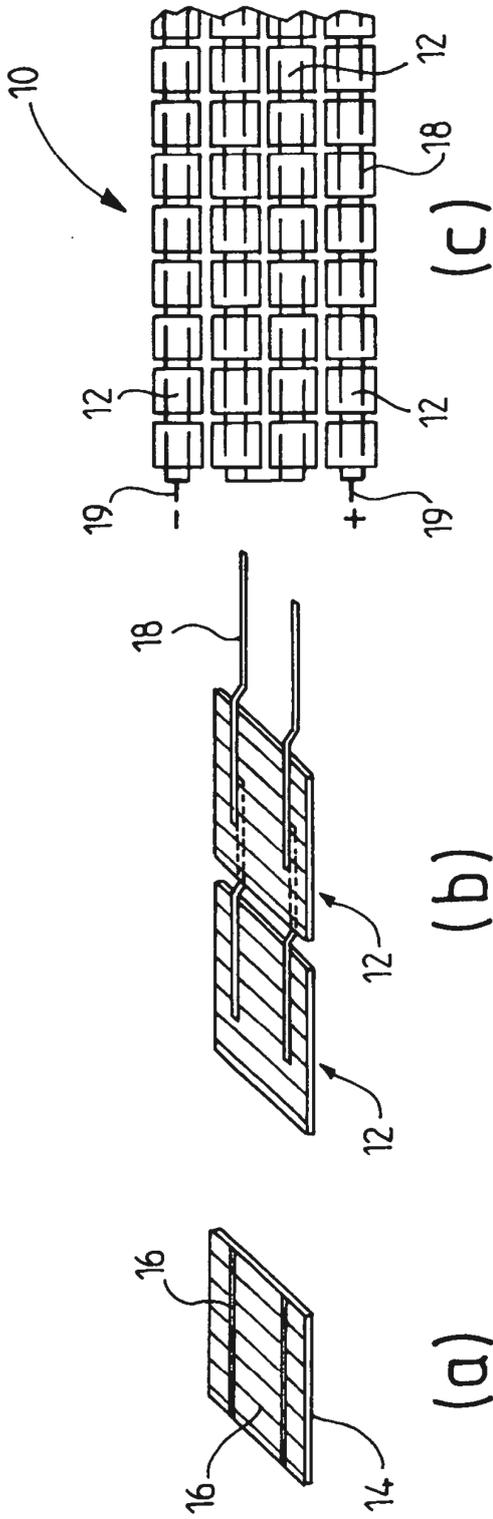


FIG. 1

