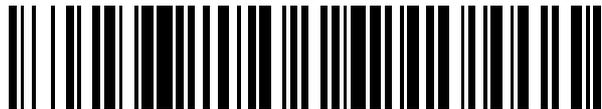


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 323**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/049** (2014.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**C08G 81/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2012 PCT/FR2012/050656**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.10.2012 WO12143636**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012 E 12717402 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 2700103**

54 Título: **Película bicapa de un módulo fotovoltaico**

30 Prioridad:

**18.04.2011 FR 1153328**

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

**26.02.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEVISME, SAMUEL;  
BIZET, STÉPHANE;  
O'BRIEN, GRÉGORIE S.;  
LEFEBVRE, AMY A.;  
JOUSSET, DOMINIQUE y  
FINE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 656 323 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Película bicapa de un módulo fotovoltaico

**Ámbito de la invención**

5 La invención tiene por objeto un película bicapa (encapsulante - « backsheet ») de módulos fotovoltaicos que presenta propiedades óptimas para esta aplicación. La presente invención concierne igualmente a un módulo fotovoltaico que comprende además de la citada película bicapa, una capa adyacente que forma « frontsheet », de modo más general las tres capas sucesivas indicadas por « frontsheet », encapsulante y « backsheet ».

10 El recalentamiento climático, asociado a los gases de efecto invernadero desprendidos por las energías fósiles, ha conducido al desarrollo de soluciones energéticas alternativas que no emitan tales gases durante su funcionamiento, como por ejemplo los módulos fotovoltaicos. Un módulo fotovoltaico comprende una « pila fotovoltaica » siendo esta pila capaz de transformar la energía luminosa en electricidad.

Existen numerosos tipos de estructuras de paneles fotovoltaicos.

15 En la Figura 1, se ha representado una pila fotovoltaica clásica; esta pila fotovoltaica 10 comprende células 12, conteniendo una célula un sensor fotovoltaico 14, generalmente a base de silicio tratado a fin de obtener propiedades fotoeléctricas, en contacto con colectores de electrones 16 colocados encima (colectores superiores) y debajo (colectores inferiores) del sensor fotovoltaico. Los colectores 16 superiores de una célula están unidos a los colectores 16 inferiores de otra célula 12 por barras conductoras 18, constituidas generalmente por una aleación de metales. Todas estas células 12 están conectadas entre sí, en serie y/o en paralelo, para formar la pila fotovoltaica 10. Cuando la pila fotovoltaica 10 está colocada debajo de una fuente luminosa, la misma facilita una corriente eléctrica continua, que puede ser recuperada en los bornes 19 de la pila 10.

20 En referencia a la Figura 2, el módulo fotovoltaico 20 comprende la pila fotovoltaica 10 de la Figura 1 empotrada en un « encapsulante », estando compuesto éste de una parte superior y de una parte inferior. Una capa protectora superior 24 (conocida en inglés con el término de « frontsheet », utilizado en lo que sigue) y una capa protectora en el dorso del módulo (conocida en inglés con el término « backsheet », utilizado igualmente en lo que sigue) 26 están dispuestas a una y otra parte de la pila encapsulada.

La protección contra el choque y la humedad de la pila fotovoltaica 10 está asegurada por la capa protectora superior 24, generalmente de vidrio.

El backsheet 26 contribuye a la protección contra la humedad del módulo fotovoltaico 20 y al aislamiento eléctrico de las células 12 para evitar cualquier contacto con el entorno exterior.

30 El encapsulante 22 debe adaptarse perfectamente a la forma del espacio existente entre la pila fotovoltaica 10 y las capas protectoras 24 y 26 a fin de evitar la presencia de aire, lo que limitaría el rendimiento del módulo fotovoltaico. El encapsulante 22 debe igualmente impedir el contacto de las células 12 con el agua y el oxígeno del aire, a fin de limitar su 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 el backsheet 26.

35 En presencia de radiación solar, se crea un calentamiento en el interior del módulo solar y se puede llegar a temperaturas de 80 °C (o más), lo que necesita que las capas estén perfectamente unidas una a otra a lo largo del ciclo de vida de servicio del módulo.

**Estado de la técnica**

40 Actualmente, para fabricar un módulo fotovoltaico, se realizan separadamente las tres capas que haya que ensamblar conjuntamente, a saber sucesivamente el « frontsheet » el encapsulante y el « backsheet ». Estas capas son asociadas durante la etapa de fabricación del módulo, la cual se hace generalmente por un procedimiento de laminación al vacío.

45 Para promover la adhesión entre las capas, especialmente entre el backsheet y el encapsulante, se utilizan técnicas « químicas » añadiendo entre las dos capas un aglutinante o promotores de adhesión específicos, o bien técnicas físicas de tratamiento de superficie como un tratamiento por efecto corona o plasma.

Estos dos métodos no son satisfactorios porque los mismos consisten, además de un coste adicional no despreciable (material, herramientas específicas, tiempo de realización), en una operación a veces compleja para un resultado generalmente decepcionante. Además, los tratamientos físicos de superficie no son estables en el tiempo y es necesario tomar precauciones de almacenamiento y de manipulación.

50 Por otra parte, el encapsulante es un material que debe permitir la incorporación de las células fotovoltaicas en el momento del ensamblaje de las tres capas (« frontsheet », encapsulante, « backsheet ») del módulo. Existen dos

tipos principales de encapsulantes: los termoplásticos y los reticulables. En los dos casos, el encapsulante es fundido durante la etapa de laminación del módulo fotovoltaico a fin de recubrir las capas activas

Además de la manipulación de numerosas películas, este tipo de procedimiento de fabricación de módulo fotovoltaico presenta inconvenientes asociados a la contracción de la película de encapsulante. En efecto, es conocido que las películas de encapsulante presentan una contracción que puede llegar hasta el 10% en la mayoría de los casos, a veces hasta el 50%. Esta contracción puede conducir a defectos en el módulo fotovoltaico tales como burbujas de aire, pliegues, ampollas, defectos de recubrimiento sobre los bordes o a roturas de los conectores entre células. Todos estos defectos son origen de rechazos durante la fabricación de los módulos o pueden disminuir su duración de vida de servicio y su eficacia. En efecto, las burbujas de aire en el encapsulante pueden ser origen de puntos de corrosión que disminuyen considerablemente el ciclo de vida de servicio así como la eficacia del módulo fotovoltaico. El fenómeno de contracción provoca en el seno del encapsulante tensiones que pueden romper una o varias células fotovoltaicas y provocar, en particular debido a que estas últimas están montadas en serie, un deterioro irreparable de las propiedades de funcionamiento del módulo fotovoltaico.

Para limitar estos problemas, los fabricantes de películas de encapsulante se ven obligados a utilizar un procedimiento de extrusión que comprende una etapa posterior de recocido para limitar esta contracción en detrimento de la velocidad de extrusión y por tanto del coste de las películas.

### Breve descripción de la invención

La presente invención pretende remediar los problemas de los encapsulantes de módulos fotovoltaicos de la técnica anterior proponiendo una película bicapa realizada en una operación única y que comprende la capa de encapsulante y la capa backsheet.

La solicitante ha constatado, tras diversas experiencias y manipulaciones, que una estructura particular podía sola presentar resultados óptimos que permiten paliar los problemas asociados por una parte al proceso de fabricación de un módulo y por otra a los defectos intrínsecos de la asociación de las capas encapsulante – backsheet.

Así, la presente invención concierne a una película termoplástica bicapa de un módulo fotovoltaico, que comprende dos capas de las cuales una capa forma el encapsulante y la otra capa forma el backsheet, presentando el conjunto encapsulante-backsheet un espesor superior a 100  $\mu\text{m}$  (micrómetro), caracterizada por que:

a) el encapsulante consiste en un polímero injertado con poliamida que comprende una cadena principal de poliolefina, que representa del 50% al 95% en masa del polímero injertado con poliamida, conteniendo un resto de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, que representa del 5% al 50% en masa del citado polímero injertado con poliamida, en el cual:

- el injerto de poliamida está fijado a la cadena principal de poliolefina por el resto del monómero infatuado (X) que comprende una función capaz de reaccionar por una reacción de condensación con una poliamida que tenga al menos una extremidad amina y/o al menos una extremidad ácido carboxílico,

- el resto del monómero insaturado (X) está fijado a la cadena principal por injerto o copolimerización,

- siendo elegidos la cadena principal de poliolefina y el injerto de poliamida para que el citado polímero injertado con poliamida presente una temperatura de flujo superior o igual a 75 °C e inferior o igual a 160 °C, siendo definida esta temperatura de flujo como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea del injerto de poliamida y de la cadena principal de poliolefina;

b) el backsheet comprende una capa formada por un polímero cuyo módulo de Young es superior o igual a 1,1 GPa (GigaPascal) de acuerdo con la norma ASTM D638, preferentemente superior o igual a 1,3 GPa (GigaPascal).

Otras características ventajosas de la invención se precisan en lo que sigue:

- los citados polímeros injertados del encapsulante son nanoestructurados,

- la masa molar en número de los citados injertos de poliamida de los citados polímeros injertados del encapsulante está comprendida en el intervalo que va de 1000 a 5000 g/mol, preferentemente comprendida en el intervalo de 2000 a 3000 g.mol<sup>-1</sup>;

- para los citados polímeros injertados del encapsulante, el número de monómeros (X) fijado a la cadena principal de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o inferior o igual a 10;

- el al menos un injerto de poliamida del polímero injertado del encapsulante comprende al menos una copoliamida,

- la cadena principal de poliolefina del polímero injertado del encapsulante no tiene temperatura de fusión o tiene una temperatura de fusión inferior a 110 °C;

- el copolímero de polietileno de la poliolefina del encapsulante es elegido entre un copolímero etilen-alfaolefina cuya densidad está comprenda entre 0,865 y 0,94 (norma ASTM D 1505), un copolímero de etilen-(met)acrilatos de alquilo-anhidrido,

- el backsheet consiste en un polímero que forma la capa de backsheet, podrá consistir en un poliéster;

5 - de acuerdo con un modo preferido, el backsheet consiste en un poli(etilén tereftalato) (PET) de fórmula condensada  $(C_{10}H_8O_4)_n$  o en copolímeros de los cuales uno de los polímeros es poli(etilén tereftalato);

- de acuerdo con una posibilidad ofrecida por la invención, y particularmente ventajosa, el backsheet comprende además una capa formada por un polímero fluorado consistente en un homopolímero de difluoruro de vinilideno o un copolímero de difluoruro de vinilideno y al menos otro monómero fluorado;

10 - la capa que forma el backsheet comprende cargas elegidas entre, ejemplos, sílice, alúmina, carbonatos de calcio, nanotubos de carbono, fibras de vidrio o incluso arcillas modificadas o no modificadas que son mezcladas a nivel nanométrico;

- la capa que forma el encapsulante comprende promotores de adhesión consistentes en un ingrediente no polimérico, de naturaleza orgánica, cristalina o mineral y más preferentemente semimineral semiorgánica;

15 - de acuerdo con un modo de realización de la invención, el backsheet y el encapsulante consisten cada uno en una capa única.

La invención se refiere a la utilización de la película tal como se describió anteriormente en un módulo fotovoltaico.

Finalmente, la invención se refiere también a un módulo fotovoltaico que presenta al menos una capa que forma encapsulante que comprende una pila fotovoltaica apta para generar energía eléctrica y una capa que forma el  
20 backsheet, comprendiendo estas dos capas encapsulante-backsheet la película tal como se describió anteriormente

### Descripción de las Figuras anejas

La descripción que sigue se da únicamente a título ilustrativo y no limitativo en referencia a las figuras anejas, en las cuales:

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

La Figura 2, ya descrita, representa un corte transversal de un módulo fotovoltaico, en el cual el sensor fotovoltaico « clásico » está encapsulado por una película de encapsulante superior y una película de encapsulante inferior.

### Descripción detallada de la invención

30 Encapsulante:

Concerniente en primer lugar al encapsulante, se trata del polímero injertado antes mencionado.

Tratándose de este mencionado polímero injertado, se utilizará igualmente preferentemente del 15% al 30 % en masa de injertos de poliamida y un número de monómeros (X) comprendido entre 1,3 y 10.

35 La temperatura de flujo del polímero injertado con poliamida es definida como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea de los injertos de poliamida y de la cadena principal de poliolefina. La cadena principal y los injertos son elegidos para que la temperatura de flujo del polímero injertado con poliamida sea superior o igual a 75 °C e inferior o igual a 160 °C.

Tratándose de la cadena principal de poliolefina con respecto al encapsulante, es un polímero que comprende como monómero una  $\alpha$ -olefina.

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

Como  $\alpha$ -olefinas, 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.

45 Se pueden citar igualmente las cicloolefinas que tienen de 3 a 30 átomos de carbono, preferentemente de 3 a 20 átomos de carbono, tales como ciclopentano, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di 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, vinil norborneno, dicitropentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilidien-8-metil-1,7-

nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; los compuestos vinílicos aromáticos tales como mono- o polialquilestirenos (que comprenden estireno, o-metilestireno, m-metilestireno, p-metilestireno, o,p-dimetilestireno, o-etilestireno, m-etilestireno y p-etilestireno) y los derivados que comprenden grupos funcionales tales como metoxiestireno, etoxiestireno, ácido vinil benzoico, benzoato de metilvinilo, acetato de bencilvinilo, hidroxiestireno, o-cloroestireno, p-cloroestireno, divinil benceno, 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno,  $\alpha$ -metilestireno, cloruro de vinilo, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

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

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

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

Como segundo comonómero, se pueden citar:

- una de las  $\alpha$ -olefinas ya citadas, siendo esta diferente del primer comonómero  $\alpha$ -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 reagrupados en el término (met)acrilatos de alquilos. Las cadenas de alquilos de estos (met)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Se pueden citar como cadenas de alquilos 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.
- Los éstres vinílicos de ácidos carboxílicos. Como ejemplos de ésteres vinílicos de 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 de ácido carboxílico.

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

Las cadenas principales de poliolefinas preferidas están constituidas por un copolímero etilen-(met)acrilato de alquilo. Utilizando esta cadena principal de poliolefina, se obtiene una excelente resistencia al envejecimiento por la luz y por la temperatura.

No se saldría del marco de la invención si diferentes « segundos comonómeros » fueran copolimerizados en la cadena principal de poliolefina.

De acuerdo con la presente invención, la cadena principal de poliolefina contiene al menos un resto de monómero insaturado (X) que puede reaccionar sobre una función ácido y/o amina del injerto de poliamida por 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 la cadena principal de poliolefina, se pueden citar:

- los epóxidos insaturados. Entre estos, están por ejemplo los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alilglicidil éter, vinilglicidil éter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo. Están también por ejemplo los ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-diglidil éter, ciclohexeno-4,5-diglicidilcarboxilato, ciclohexeno-4-glicidilcarboxilato, 5-norborneno-2-metil-2-glicidilcarboxilato y endocisbiciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidil dicarboxilato.

Se prefiere utilizar el metacrilato de glicidilo como epoxy insaturado.

- los ácidos carboxílicos insaturados y sus sales, por ejemplo ácido acrílico o ácido metacrílico y las sales de estos mismos ácidos.
- los anhídridos de ácido carboxílico. Estos pueden ser elegidos por ejemplo entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, allsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenciclohex-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.

5 El monómero insaturado (X) es elegido preferentemente entre un anhídrido de ácido carboxílico insaturado y un epóxido insaturado. En particular, para realizar la condensación del injerto de poliamida con la cadena principal de poliolefina, en el caso en que la extremidad reactiva del injerto de poliamida sea una función de ácido carboxílico, el monómero insaturado (X) es preferentemente un epóxido insaturado. En el caso en que la extremidad reactiva del injerto de poliamida sea una función amina, el monómero insaturado (X) es ventajosamente un epóxido insaturado y preferentemente un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

De acuerdo con una versión ventajosa de la invención, el número medio preferido de monómero insaturado (X) fijado a la cadena principal de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o preferentemente inferior o igual a 10.

10 De esta manera, si (X) es el anhídrido maleico y la masa molar en número de la poliolefina es 15 000 g/mol, se ha encontrado que éste correspondía a una proporción de anhídrido de al menos 0,8% en masa del conjunto de la cadena principal de poliolefina y de a lo sumo el 6,5%. Estos valores asociados a la masa de los injertos de poliamida determinan la proporción de poliamida y de cadena principal en el polímero injertado de poliamida.

15 La cadena principal de poliolefina que contiene el resto del monómero insaturado (X) se obtiene por polimerización de los monómeros (primer monómero, segundo monómero eventual, y eventualmente monómero insaturado (X)). Se puede realizar esta polimerización por un procedimiento radicalar a alta presión o un procedimiento en disolución, en reactor de autoclave o tubular, siendo estos procedimientos y reactores bien conocidos por el especialista en la materia. Cuando el monómero insaturado (X) no es copolimerizado en la cadena principal de poliolefina, el mismo es injertado en la cadena principal de poliolefina. El injerto es igualmente una operación en sí conocida. La composición sería de acuerdo con la invención si varios monómeros funcionales (X) diferentes fueran copolimerizados y/o injertados en la cadena principal de poliolefina.

20 Según los tipos y el ratio de monómeros, la cadena principal de poliolefina puede ser semicristalina o amorfa. En el caso de las poliolefinas amorfas, solo se observa la temperatura de transición vítrea, mientras que en el de las poliolefinas semicristalinas se observan una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión (que será necesariamente superior). Será suficiente para el especialista en la materia seleccionar los ratios de monómero y las masas moleculares de la cadena principal de poliolefina para poder obtener fácilmente los valores deseados de temperatura de transición vítrea, eventualmente de temperatura de fusión así como de viscosidad de la cadena principal de poliolefina.

De manera preferida, la poliolefina tiene un Melt Flow Index (MFI) comprendido entre 3 y 400 g/10 min (190 °C, 2,16 kg, ASTM D 1238).

30 Los injertos de poliamida pueden ser homopoliamidas o bien copoliamidas.

Están cubiertas por la expresión "injertos de poliamida" las homopoliamidas alifáticas que resultan de la policondensación:

- de una lactama
- o de un ácido alfa, omega-aminocarboxílico alifático,
- 35 • o de una diamina alifática y de un diácido alifático.

Como ejemplos de lactama, se pueden citar caprolactama, oenanolactama y laurilactama.

Como ejemplos de ácido alfa, omega-aminocarboxílico alifático, se pueden citar ácido aminocaproico, ácido amino-7-heptanoico, ácido amino-11-undecanoico y ácido amino-12-dodecanoico.

40 Como ejemplos de diamina alifática, se pueden citar hexa-metilendiamina, dodecametilendiamina y trimetilhexametilendiamina.

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

45 Entre las homopoliamidas alifáticas, se pueden citar, como ejemplo y de modo no limitativo, las poliamidas siguientes: policaprolactama (PA6), poliundecanamida (PA11, comercializada por ARKEMA con la marca Rilsan®), polilaurilactama (PA12, comercializada igualmente por ARKEMA con la marca Rilsan®), polibutilen adipamida (PA4.6), polihexametilen adipamida (PA6.6); polihexametilen azelamida (PA6.9); polihexametilen sebacamida (PA6.10); polihexametilen dodecanamida (PA6.12); polidecametilen dodecanamida (PA10.12), polidecametilen sebacanamida (PA10.10) y polidodecametilen dodecanamida (PA12.12).

Están cubiertas igualmente por la expresión "poliamidas semicristalinas" las homopoliamidas cicloalifáticas.

50 Se pueden citar especialmente las homopoliamidas cicloalifáticas que resultan de la condensación de una diamina cicloalifática y de un diácido alifático.

Como ejemplo de diamina cicloalifática, se pueden citar la 4,4'-metilen-bis(ciclohexilamina), denominada también para-bis(aminociclo-hexil)metano o PACM, la 2,2'-dimetil-4,4'-metilen-bis(ciclo-hexil-amina), denominada también bis-(3-metil-4-aminociclohexilo)-metano o BMACM.

5 Así, entre las homopoliamidas cicloalifáticas, se pueden citar las poliamidas PACM.12, resultante de la condensación del PACM con el diácido en C12, las BMACM.10 y BMACM.12 resultantes de la condensación de la BMACM con, respectivamente, los diácidos alifáticos en C10 y en C12.

Están cubiertas igualmente por la expresión "injertos de poliamida" las homopoliamidas semicromáticas que resultan de la condensación:

- 10
- de una diamina alifática y de un diácido aromático, tal como el ácido tereftálico (T) y el ácido isoftálico (I). Las poliamidas obtenidas son denominadas entonces habitualmente "poliftalamidas" o PPA;
  - de una diamina aromática, tal como la xililendiamina, y de modo más particular la metaxililendiamina (MXD) y de un diácido alifático.

Así, de manera no limitativa, se pueden citar las poliamidas 6.T, 6.I, MXD.6 o también MXD.10.

15 Los injertos de poliamida en juego en la composición de acuerdo con la invención son preferentemente copoliamidas. Estos resultan de la policondensación de al menos dos de los grupos monómeros enunciados anteriormente para la obtención de homopoliamidas. El término « monómero » en la presente descripción de las copoliamidas debe ser tomado en el sentido de « unidad repetitiva ». En efecto, el caso en que una unidad repetitiva del PA está constituida por la asociación de un diácido con una diamina es particular. Se considera que la asociación de una diamina y de un diácido, es decir el par diamina-diácido (en cantidad equimolar), es la que corresponde al

20 monómero. Esto se explica por el hecho de que individualmente, el diácido o la diamina es solo una unidad estructural, que por sí sola no es suficiente de polimerizar para dar una poliamida.

De esta manera, las copoliamidas cubren especialmente los productos de condensación:

- de al menos dos lactamas,
- de al menos dos ácidos alfa, omega-aminocarboxílicos alifáticos,

25

- de al menos una lactama y de al menos un ácido alfa, 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 alfa, omega-aminocarboxílico alifático con al menos una diamina y al menos un diácido,

30 la(las) diamina(s) y el(los) diácido(s) pueden ser, independientemente uno del otro, alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos.

Según los tipos y el ratio de monómeros, las copoliamidas pueden ser semicristalinas o amorfas. En el caso de las copoliamidas amorfas, solo es observada la temperatura de transición vítrea, mientras que en el de las copoliamidas semicristalinas son observadas una temperatura de transición vítrea y una temperatura de fusión (que será necesariamente superior).

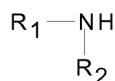
35 Entre las copoliamidas amorfas que pueden utilizarse en el marco de la invención, se pueden citar por ejemplo las copoliamidas que contienen monómeros semiaromáticos.

Entre las copoliamidas, se podrán utilizar igualmente las copoliamidas semicristalinas y particularmente las de tipo PA6/11, PA6/12 y PA6/11/12.

40 El grado de polimerización puede variar en amplias proporciones, según su valor es una poliamida o un oligómero de poliamida.

Ventajosamente, los injertos de poliamida son monofuncionales.

Para que el injerto de poliamida tenga una terminación monoamina, basta utilizar un limitador de cadena de fórmula:



45 en la cual:

- R1 es hidrógeno o un agrupamiento alquilo lineal o ramificado que contiene hasta 20 átomos de carbono,
- R2 es un agrupamiento que tiene hasta 20 átomos de carbono alquilo o alcenilo lineal o ramificado, un radical cicloalifático saturado o no, un radical aromático o una combinación de los precedentes. El limitador puede ser, por ejemplo, la laurilamina o la oleilamina.

5 Para que el injerto de poliamida tenga una terminación monoácido carboxílico, basta 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 agrupamientos alquílicos lineales o ramificados que contienen hasta 20 átomos de carbono.

Ventajosamente, el injerto de poliamida tiene una extremidad de funcionalidad amina. Los limitadores monofuncionales de polimerización preferidos son laurilamina y oleilamina.

10 Ventajosamente, los injertos de poliamida tienen una masa molar comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y preferentemente entre 2000 y 3000 g/mol.

La policondensación definida anteriormente se efectúa según los procedimientos conocidos habitualmente, por ejemplo a una temperatura comprendida en general entre 200 y 300 °C, al vacío o en atmósfera inerte, con agitación de la mezcla reactiva. La longitud de cadena media del injerto es determinada por la relación molar inicial entre el monómero policondensable o la lactama y el limitador monofuncional de polimerización. Para el cálculo de la longitud de cadena media, se cuenta habitualmente una molécula de limitador de cadena por cadena de injerto.

15 El especialista en la materia solo tendrá que seleccionar los tipos y el ratio de monómeros así como elegir las masas molares de los injertos de poliamida para poder obtener fácilmente los valores deseados de temperatura de transición vítrea, eventualmente de temperatura de fusión así como de viscosidad del injerto de poliamida.

20 La reacción de condensación del injerto de poliamida en la cadena principal de poliolefina que contiene el resto de (X) se efectúa por reacción de una función amina o ácido del injerto de poliamida con el resto de (X). Ventajosamente, se utilizan injertos de poliamida monoamina y se crean enlaces amidas o imidas haciendo reaccionar la función amina con la función del resto de (X).

25 Esta condensación se realiza preferentemente 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 son así mezclados para formar un combinado que eventualmente podrá ser granulado a la salida de hilera. Ventajosamente, durante la preparación se añaden agentes de acoplamiento.

30 Para obtener una composición nanoestructurada, se puede así mezclar el injerto de poliamida y la cadena principal en una extrusora, a una temperatura comprendida generalmente entre 200 y 300 °C. El tiempo de estancia medio del material fundido en la extrusora puede estar comprendido entre 5 segundos y 5 minutos, y preferentemente entre 20 segundos y 1 minuto. El rendimiento de esta reacción de condensación es evaluado por extracción selectiva de los injertos de poliamida libres, es decir aquéllos que no han reaccionado para formar el polímero injertado de poliamida.

35 La preparación de injertos de poliamida en la extremidad amina así como su adición a una cadena principal de poliolefina que contiene el resto de (X) está descrita en las patentes US3976720, US3963799, US5342886 y FR2291225.

40 El polímero injertado de poliamida de la presente invención presenta ventajosamente una organización nanoestructurada. Para obtener este tipo de organización, se utilizarán preferentemente por ejemplo injertos que presentan una masa molar en número  $M_n$  comprendida entre 1000 y 5000 g/mol y de modo más preferente entre 2000 y 3000 g/mol.

45 A la capa que forma el encapsulante podrán ser añadidos plastificantes a fin 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 el poder de adherencia de la composición de acuerdo con la invención. Se pueden citar igualmente como plastificantes ftalatos, azelatos, adipatos, fosfato de tricresilo.

Podrán añadirse igualmente agentes retardadores de llama. Se podrán añadir igualmente compuestos colorantes o azulantes.

De la misma manera, aunque no necesarios, pueden ser ventajosamente añadidos promotores de adhesión, a fin de mejorar el poder de adherencia de la composición cuando éste deba ser particularmente elevado. El promotor de adhesión es un ingrediente no polimérico; éste puede ser orgánico, cristalino, mineral y de modo más preferente semimineral semiorgánico. Entre estos, se pueden citar los titanatos o los silanos orgánicos, como por ejemplo monoalquil titanatos, triclorosilanos y trialcoxisilanos, trialcooxisilano. Ventajosamente, se utilizarán los trialcooxisilanos que contienen un agrupamiento epoxy, vinilo y amina en particular en el caso en que estos

50

promotores de adhesión están previstos como mezcla maestra con el encapsulante-backsheet de acuerdo con la invención. Se podrá igualmente prever que estos promotores de adhesión sean directamente injertados en la poliolefina de la capa que forma encapsulante por una técnica bien conocida por el especialista en la materia, por ejemplo la extrusión reactiva.

- 5 Siendo la radiación UV susceptible de provocar un ligero amarilleamiento de la composición utilizada como encapsulante de los citados módulos, pueden ser añadidos estabilizantes UV y absorbedores UV tales como benzotriazol, benzofenona y otras aminas obstaculizadas, a fin de asegurar la transparencia del encapsulante durante la duración de su vida de servicio. Estos compuestos pueden ser por ejemplo a base de bezofenona o de benzotriazol. Se les puede añadir en cantidades inferiores al 10% en masa de la masa total de la composición y  
10 preferentemente del 0,1 al 5%.

Se podrán añadir igualmente antioxidantes para limitar el amarilleamiento durante la fabricación del encapsulante tales como compuestos fosforados (fosfonitas y/o fosfitos) y los fenólicos obstaculizados. Se pueden añadir estos antioxidantes en cantidades inferiores al 10% en masa de la masa total de la composición y preferentemente del 0,1 al 5%.

- 15 De la misma manera, pueden ser añadidos igualmente agentes retardadores de llama a la capa encapsulante así como a la capa que forma el backsheet (descrita a continuación). Estos agentes pueden ser halogenados o no halogenados. Entre los agentes halogenados, se pueden citar los productos bromados. Como agente no halogenado se pueden utilizar igualmente los aditivos a base de fósforo tales como el fosfato de amonio, de polifosfato, de fosfinato o de pirofosfato, el cianurato de melamina, el pentaeritrol, las zeolitas así como las mezclas de estos  
20 agentes. La composición puede comprender estos agentes en proporciones que van del 3 al 40% con respecto a la masa total de la composición.

A la capa encapsulante se pueden añadir igualmente pigmentos, como por ejemplo compuestos colorantes o azulantes en proporciones que van generalmente del 5 al 15% con respecto a la masa total de la composición.

Backsheet:

- 25 Concerniente a esta capa del backsheet, se trata de un polímero cuyo módulo de Young es superior o igual a 1,1 GPa según la norma ASTM D638, preferentemente superior o igual a 1,3 GPa.

Este polímero podrá consistir en un poli(etilén tereftalato) (PET) de fórmula condensada  $(C_{10}H_8O_4)_n$  o copolímeros de los cuales uno de los polímeros es el poli(etilén tereftalato). Este polímero termoplástico es de la familia de los poliésteres y puede existir en forma de polímero amorfo o semicristalino. En el marco de la presente invención, el  
30 PET se entiende sin restricción en cuanto a su forma fisicoquímica.

El monómero del PET, el bis- $\beta$ -hidroxitereftalato, es obtenido por técnicas bien conocidas por el especialista en la materia, por ejemplo por reacción de esterificación entre el ácido tereftálico y el etilenglicol en medio acuoso o por reacción de transesterificación entre el etilenglicol y el dimetil tereftalato en disolución de metanol. La polimerización es realizada igualmente de modo perfectamente conocido y controlado por el especialista en la materia por ejemplo  
35 por reacción de policondensación de los monómeros, realizada directamente tras la obtención de los monómeros.

Tratándose de los copolímeros a base de poli(etilén tereftalato), se citarán los copolímeros PET-CHDM (DiMetanol CicloHexano) o PET-polímero de ácido isoftálico.

De manera general, el polímero que forma la capa de backsheet podrá consistir en un poliéster (por ejemplo poli(etilén tereftalatos) o poli(etilén naftalatos)), un policarbonato, una poliolefina (por ejemplo polipropileno, poliolefinas termoplásticas, polietilenos de alta densidad, poliolefinas cíclicas, poliestireno (por ejemplo poliestirenos  
40 sindiotácticos), copolímeros estireno-acrilato, copolímeros accrilonitrilo estireno (por ejemplo ABS o ASA), polisulfona (por ejemplo polietersulfonas, polisulfonas, etc.), poli(uretanos) (éter alifático o éster alifático o éter aromático o éster aromático o termoplásticos de ésteres de poliuretanos), acrílicos (PMMA), policloruro de vinilo (por ejemplo policloruro de vinilideno), poli(óxido de fenileno) (PPE), resinas a base de poliamida o resinas a base de poliiimida o resinas a base de poliamida-imida. Naturalmente, el polímero que forma el backsheet de acuerdo con la  
45 presente invención puede estar constituido por una mezcla de estos mencionados compuestos enumerados de modo no exhaustivo.

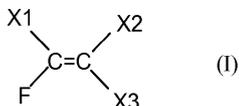
De acuerdo con una posibilidad ofrecida por la invención, el backsheet comprenderá una capa suplementaria, adyacente a la citada capa principal formada por el polímero cuyo módulo es superior a 1,1 GPa (norma ASTM  
50 D638), preferentemente superior o igual a 1,3 GPa, consistente en un polímero fluorado tal como especialmente un homopolímero de difluoruro de vinilideno, un copolímero de difluoruro de vinilideno y al menos otro monómero fluorado, los copolímeros heterogéneos de fluoruro de vinilideno  $(VF_2)$ /comonómero fluorado.

Esta capa adicional estará por otra parte situada sin contacto con el encapsulante, es decir en el lado opuesto al encapsulante, de modo que será siempre la capa de polímero injertado del backsheet la que estará en contacto con  
55 la capa que forma el encapsulante.

El polímero fluorado que entra en la composición de acuerdo con la invención es preparado:

- 1) por polimerización de uno o varios monómeros de fórmula (I):

5



en la cual:

10

- $X_1$  designa H o F;
- $X_2$  y  $X_3$  designan H, F, Cl, un agrupamiento alquilado fluorado de fórmula  $C_nF_mH_p$  o un agrupamiento alcoxy fluorado  $C_nF_mH_pO-$ , siendo n un número entero comprendido entre 1 y 10, m un número entero comprendido entre 1 y  $(2n+1)$ , valiendo p,  $2n+1-m$ .

15

Como ejemplos de monómeros, se pueden citar hexafluoropropileno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de vinilideno (VDF,  $CH_2=CF_2$ ), clorotrifluoroetileno (CTFE), los éteres vinílicos de perfluoroalquilo tales como  $CF_3-O-CF=CF_2$ ,  $CF_3-CF_2-O-CF=CF_2$  o  $CF_3-CF_2-CF_2-O-CF=CF_2$ , 1-hidropentafluoropropeno, 2-hidropentafluoropropeno, diclorodifluoroetileno, trifluoroetileno ( $VF_3$ ), 1,1-diclorofluoroetileno y sus mezclas, las diolefinas que contienen fluor, por ejemplo las diolefinas tales como éter perfluorodialilo y perfluoro-1,3-butadieno.

Como ejemplos de polímeros fluorados, se pueden citar.

20

- los homo- o copolímeros del TFE, especialmente el PTFE (politetrafluoroetileno), el ETFE (copolímero etilen-tetrafluoroetileno) así como los copolímeros TFE/PMVE (copolímero de tetrafluoroetilen-perfluoro(metil vinil) éter), TFE/PEVE (copolímero de de tetrafluoroetilen-perfluoro(etil vinil) éter), TFE/PPVE (copolímero de tetrafluoroetilen-perfluoro(propil vinil) éter), E/TFE/HFP (terpolímeros etilen-tetrafluoroetilen-hexafluoropropileno);

- los homo - o copolímeros del VDF, especialmente el PVDF y los copolímeros VDF-HFP;

- los homo - o copolímeros del CTFE, especialmente el PCTFE (policlorotrifluoroetileno) y el E-CTFE (copolímero etilen-clorotrifluoroetileno).

Preferentemente, el polímero fluorado es un homopolímero o un copolímero de VDF.

25

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

30

Preferentemente, el comonómero fluorado es elegido entre clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropileno (HFP), trifluoroetileno ( $VF_3$ ) y tetrafluoroetileno (TFE) y sus mezclas. El comonómero es ventajosamente HFP porque el mismo copolimeriza bien con el VDF y permite aportar buenas propiedades termomecánicas. Preferentemente, el copolímero solamente comprende VDF y HFP.

35

Preferentemente, el polímero fluorado es un homopolímero de VDF (PVDF) o un copolímero de VDF como VDF-HFP que contiene al menos el 50% en masa de VDF, ventajosamente al menos el 75% en masa de VDF y preferentemente al menos el 90% en masa de VDF. Se pueden citar por ejemplo de modo más particular los homopolímeros o copolímeros de VDF que contienen más del 75% de VDF y el complemento de HFP siguientes: KYNAR<sup>®</sup> 710, KYNAR<sup>®</sup> 720, KYNAR<sup>®</sup> 740, KYNAR FLEX<sup>®</sup> 2850, KYNAR FLEX<sup>®</sup> 3120, comercializados por la sociedad ARKEMA.

40

Ventajosamente, el homopolímero o un copolímero de VDF tienen una viscosidad que va de 100 Pa.s a 3000 Pa.s, siendo medida la viscosidad a 230 °C, con un gradiente de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  con la ayuda de un reómetro capilar. En efecto, este tipo de polímero está bien adaptado para la extrusión. Preferentemente, el polímero tiene una viscosidad que va de 500 Pa.s a 2900 Pa.s, siendo medida la viscosidad a 230 °C, con un gradiente de cizalladura de  $100 \text{ s}^{-1}$  con la ayuda de un reómetro capilar.

45

- 2) o bien por polimerización de uno o varios monómeros de fórmula (I) con uno o varios monómeros de alquil vinil éter de fórmula (II):

Fórmula (II): Monómero alquil vinil éter:  $CH_2=CH(OR)$  donde el agrupamiento R es un agrupamiento alquil alifático o cicloalifático o un agrupamiento de tipo  $-R'OH$  donde R' es un agrupamiento alquil alifático.

Entre los polímeros fluorados correspondientes a esta descripción, se pueden citar los copolímeros de clorotrifluoroetileno con uno o varios monómeros alquil vinil éter comercializados por la sociedad Asahi Glass con el nombre de Lumiflon®.

5 Este tipo de polímero fluorado puede ser reticulado por medio de la reacción del hidróxido del monómero alquil vinil éter con un agente de reticulación. Como ejemplo de agente de reticulación, se pueden citar los silanos, los titanatos, los isocianatos. Para promover la reacción entre agente de reticulación y agrupamiento hidróxido del agrupamiento alquil vinil éter, puede ser añadido un catalizador a la formulación. Por ejemplo, para acelerar la reacción entre los agrupamientos hidróxidos del polímero fluorado y un agente de reticulación isocianato, pueden ser utilizados catalizadores a base de estaño, como el dilaurato de dibutil estaño.

10 En el caso en que el polímero fluorado comprenda al menos un pigmento, está presente una « carga » en forma de un polímero adicional que puede ser un homopolímero o copolímero de metacrilato de metilo (MMA) o bien en forma de partículas inorgánicas.

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

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

20 Ventajosamente, el polímero (homopolímero o copolímero) de MMA comprende en masa del 0 al 20% y preferentemente del 5% al 15% de un (met)acrilato de alquilo en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, que preferentemente es acrilato de metilo y/o acrilato de etilo. El polímero (homopolímero o copolímero) de MMA puede ser funcionalizado, es decir que el mismo contenga por ejemplo funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido. Estas funciones pueden ser introducidas por injerto o por copolimerización. Ventajosamente, la funcionalidad es en particular la función ácido  
25 aportada por el comonómero ácido acrílico. Se puede utilizar también un monómero de dos funciones ácido acrílico próximas que pueden deshidratarse para formar un anhídrido. La proporción de funcionalidad puede ser del 0 al 15% en masa del polímero de MMA por ejemplo del 0 al 10% en masa.

30 El polímero de MMA puede contener ventajosamente al menos un aditivo modificador de choque. Existen calidades comerciales de polímero de MMA denominado resistente a los choques, que contienen un aditivo modificador de choque acrílico en forma de partículas multicapa. El aditivo modificador de choque está presente entonces en el polímero de MMA tal como el mismo es comercializado (es decir introducido en la resina de MMA en el transcurso del procedimiento de fabricación) pero también puede ser añadido durante la fabricación de la película. La proporción de aditivo modificador de choque varía de 0 a 30 partes para 70 a 100 partes de polímero de MMA, haciendo el total 100 partes.

35 Los aditivos modificadores de choque del tipo de partículas multicapa, denominadas también habitualmente core-shell (núcleo-corteza), comprenden al menos una capa elastomérica (o blanda), es decir una capa formada por un polímero que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) inferior a -5 °C y al menos una capa rígida (o dura), es decir formada por un polímero que tiene una Tg superior a 25 °C. El tamaño de las partículas es en general inferior al µm y ventajosamente está comprendido entre 50 y 300 nm. Se encontrarán ejemplos de aditivo modificador de choque en forma de partículas multicapa de tipo core-shell en los documentos siguientes: EP 1061100 A1, US  
40 2004/0030046 A1, FR-A-2446296 o US 2005/0124761 A1. Se prefieren partículas de tipo core-shell que tengan al menos el 80% en masa de fase elastomérica blanda.

El MVI (melt volume index o índice de fluidez en volumen en el estado fundido) del polímero de MMA puede estar comprendido entre 2 y 15 cm<sup>3</sup>/10 min, medido a 230 °C bajo una carga de 3,8 kg.

45 El contenido de polímero de MMA en la composición de polímero fluorado está comprendido entre el 1% y el 55% en masa, ventajosamente entre el 5% y el 50% en masa, preferentemente entre el 10% y el 45% en masa y de manera todavía más preferida entre el 20% y el 40% en masa.

50 Tratándose de partículas inorgánicas, se puede utilizar un óxido metálico como por ejemplo el dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), la sílice, el cuarzo, la alúmina, un carbonato como por ejemplo el carbonato de calcio, el talco, la mica, la dolomita (CaCO<sub>3</sub>•MgCO<sub>3</sub>), la montmorillonita (silicato de aluminio), BaSO<sub>4</sub>, ZrSiO<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y sus mezclas.

La carga mineral tiene una función de opacificante en el ámbito de la UV/visible. La acción protectora de la carga es complementaria de la del absorbedor UV. Una carga de TiO<sub>2</sub> es particularmente preferida desde este punto de vista.

La carga mineral por ejemplo de tipo TiO<sub>2</sub> desempaña la función de filtros solares para tener una película opaca, principalmente por difusión/reflexión de los rayos UV, pero igualmente de la luz visible.

La carga mineral puede tener otra función. Por ejemplo, la misma puede tener una función ignífuga, como por ejemplo el óxido de antimonio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ),  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , la huntita ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ), la hidromagnesita ( $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Puede tratarse también de una carga conductora de la electricidad (por ejemplo, negro de carbono o bien nanotubos de carbono).

5 La carga tiene un tamaño expresado en diámetro medio comprendido generalmente entre  $0,05 \mu\text{m}$  y  $1 \text{mm}$ , ventajosamente entre  $0,1 \mu\text{m}$  y  $700 \mu\text{m}$ , preferentemente entre  $0,2 \mu\text{m}$  y  $500 \mu\text{m}$ . El contenido en carga mineral en la composición B está comprendido entre el 0,1 % y el 30% en masa, ventajosamente entre el 5% y el 28% en masa, preferentemente entre el 10% y el 27% en masa y de manera todavía más preferente entre el 15% y el 25% en masa.

10 El backsheet, es decir su primera capa y/o capa principal y su eventual capa secundaria, podrán comprender ventajosamente pigmentos tales como por ejemplo dióxido de titanio, óxidos de cinc o sulfuros de cinc. Estos pigmentos pueden permitir obtener mejores propiedades con respecto a la reflexión de la luz y una mejor opacidad, lo que permite mejorar la cantidad de electricidad que puede ser producida por el módulo fotovoltaico.

15 Todos estos aditivos pueden ser añadidos directamente a las capas del backsheet o ser añadidos en forma de una mezcla maestra.

Para mejorar la resistencia termomecánica de la composición pueden ser añadidas igualmente cargas, en particular mineral. De modo no limitativo, se darán como ejemplos la sílice, la alúmina o los carbonatos de calcio o los nanotubos de carbono o también las fibras de vidrio. Se podrán utilizar arcillas modificadas o no modificadas que son mezcladas a nivel nanométrico; esto permite obtener una composición más transparente.

20 **Reticulación/preparación del encapsulante y del backsheet y producción de una película encapsulante-backsheet de acuerdo con la invención (destinada a formar todo o parte de un módulo fotovoltaico):**

Concerniente al encapsulante, aunque una reticulación no sea obligatoria, la misma es posible para mejorar todavía las propiedades termomecánicas del encapsulante, en particular cuando la temperatura se hace muy elevada. No se sale por tanto del marco de la invención si se añaden agentes reticulantes. Se pueden citar como ejemplos isocianatos o peróxidos orgánicos. Esta reticulación puede ser realizada igualmente por técnicas conocidas de irradiación. Esta reticulación puede ser efectuada por uno de los numerosos métodos conocidos por el especialista en la materia, especialmente por la utilización de iniciadores activados térmicamente, por ejemplo compuestos peróxidos y azoicos, fotoiniciadores tales como la benzofenona, por técnicas de radiación que comprenden rayos luminosos, rayos UV, haces de electrones y rayos X, de silanos portadores de funciones reactivas como un amino silano, un epoxy silano, un vinil silano tal como por ejemplo el vinil silano tri-etoxy o tri-metoxy, y de la reticulación por vía húmeda. El manual titulado « Handbook of polymer foams and technology », como más arriba, en las páginas 198 a 204, facilita enseñanzas complementarias a las cuales puede referirse el especialista en la materia.

La estructura multicapa de acuerdo con la invención puede ser obtenida por técnicas clásicas de realización de películas, hojas o placas. Como ejemplos, se pueden citar las técnicas de extrusión por soplado de conductos (denominada también « Blow film »), de extrusión laminación, de extrusión recubrimiento, de extrusión de película plana (denominado también « cast film ») o también de extrusión de hojas. Todas estas técnicas son conocidas por el especialista en la materia y el mismo sabrá adaptar las condiciones de puesta en práctica de las diferentes técnicas (temperatura de las extrusoras, empalme, hileras y « feedblock », velocidad de rotación de los husillos, temperaturas de refrigeración de los cilindros de refrigeración, etc.) para formar la estructura de acuerdo con la invención que tenga la forma y los espesores deseados. No se saldría de la invención si la estructura final fuera obtenida por técnicas de prensado, de laminación con adhesivos en vía disolvente o acuosa, o si la estructura final experimentara una etapa de recocido suplementaria.

Finalmente, en el caso específico de la estructura multicapa que comprende una capa adicional de polímero fluorado, no se saldría de la invención si la capa fluorada fuera depositada por recubrimiento (« coating ») en vía acuosa o disolvente (el especialista en la materia podrá referirse para más detalles al documento WO 2010144520).

Concerniente a los aspectos de la invención relativos a la utilización de la composición termoplástica en un módulo fotovoltaico, el Especialista en la materia puede referirse por ejemplo al Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, 2003. En efecto, la composición de la invención puede ser utilizada como encapsulante o encapsulante-backsheet en un módulo fotovoltaico, del que se describe la estructura en relación con las Figuras anejas.

#### **Materiales empleados para formar las formulaciones probadas.**

Apolhya Solar<sup>®</sup> LC3UV: la familia Apolhya Solar<sup>®</sup> es una familia de polímeros comercializada por ARKEMA que alían las propiedades de las poliamidas con las de las poliolefinas gracias a la obtención de morfologías co-continuas a escala manométrica. En el marco de las pruebas, se retiene aquí el Apolhya Solar<sup>®</sup> LC3UV que es uno de los grados de la familia Apolhya Solar<sup>®</sup> que se caracteriza por un MFI (« Melt Flow Index ») de 10 gramos/10 minutos a  $230 \text{ }^\circ\text{C}$

bajo 2,16 kg comercializado por la solicitante. Este producto presenta un módulo elástico de 65 MPa (MegaPascal) a temperatura ambiente y un punto de fusión de 130 °C.

PET biorientado: Como capa principal de backsheet se ha utilizado un PET (poli(etilén tereftalato)) biorientado de 250 µm de espesor de la sociedad.

- 5 Kynar film 302 PGM TR: Película a base de PVDF (polifluoruro de vinilideno) comercializado por la sociedad Arkema.

Adhesivo Bostik®: para el pegado de la película Kynar o del Apolhya Solar sobre el PET, se ha utilizado el pegamento HBTS ESP877 de Bostik® en asociación con el endurecedor Boscodur 1621.

Backsheet KPE. Se utiliza como backsheet de referencia un backsheet Kynar/PET/EVA de la sociedad Flexcon®.

## 10 Obtención de las formulaciones y películas probadas

- Extrusión de una película monocapa de 400 µm de Apolhya Solar® LC3UV

15 Han sido realizadas películas monocapa de 400 µm (micrómetro) por extrusión de película plana (CAST) en una línea de extrusión de maca Dr COLLIN®. Esta línea de extrusión se compone de tres extrusoras equipadas con un perfil de husillo estándar de poliolefina, de un bloque de coextrusión variable (variable « feedblock ») y una hilera percha de 250 mm (« coat hanger die »).

Para la extrusión del película monocapa de 400 µm de Apolhya Solar® LC3UV se han utilizados los parámetros de proceso siguientes

- T° extrusión: 150 °C (grado Celsius)
- T° (temperatura) de la caja de coextrusión e hilera. 160 °C,
- 20 - la velocidad de línea es de 2,6 m/min (metro por minuto).

- Realización de un backsheet/encapsulante PET/Apolhya Solar® LC3UV

25 La película de PET de 250 µm experimenta en primer lugar un tratamiento corona para « activar » su superficie. A continuación se depositan 30 µm de pegamento sobre el PET tratado con la ayuda de un « bar coater ». El pegamento es una mezcla de HBTS ESP 877 y de Boscodur 1621 en las proporciones respectivas de 100 partes de ESP 877 por 9 partes de Boscodur 1621. El disolvente del pegamento es evaporado algunos minutos a 50 °C en una estufa ventilada. A la salida de la estufa, sobre el PET recubierto de pegamento se lamina con la mano una película de Apolhya Solar LC3UV, tratado igualmente de corona. El conjunto es prensado después en una prensa calentadora a 80 °C durante 5 minutos. Finalmente, se cuece durante 3 días a 60 °C el ensamblaje PET/pegamento/LC3UV

## 30 Pruebas realizadas con las películas.

Ensamblaje de minimódulos de prueba

35 Han sido ensamblados minimódulos de prueba con la ayuda de un laminador de laboratorio de la sociedad Penergy®. Se han realizado dos tipos de minimódulos. El primer tipo consiste en apilar sucesivamente sobre una capa de vidrio de 3 mm, una capa de LC3UV de 400 µm, un trozo de capa activa de silicio cristalino y los conectores metálicos, una segunda capa de LC3UV y finalmente una capa de backsheet KPE. El segundo tipo consiste en apilar sucesivamente sobre una capa de vidrio de 3 mm, una capa de LC3UV de 400 µm, un trozo de capa activa de silicio cristalino y los conectores metálicos y finalmente la capa de backsheet- encapsulante PET/LC3UV.

Para los dos tipos de estructura, el ciclo de laminación aplicado es el siguiente:

- 1ª etapa: desgasificación a 150 °C durante 300 segundos
- 40 - 2ª etapa: prensado a 150 °C durante 160 segundos

La calidad de los módulos es evaluada a través del número de defectos visibles a simple vista tales como los pliegues, las burbujas, las ampollas, las roturas de conectores.

45 Se observará que la película de acuerdo con la invención es definida como mínima por la asociación de una capa de encapsulante y de una capa backsheet tales como las definidas anteriormente. El interés de la invención, definida como película bicapa de un componente único en cada una de las citadas capas, se demuestra con respecto a la asociación de composiciones que forman por una parte el encapsulante y por otra el backsheet pero naturalmente las calidades intrínsecas de este película de acuerdo con la invención podrán ser mejoradas sustancialmente,

especialmente por la adición de una capa de PVDF a la capa que forma el backsheet y/o la adición de aditivos de funcionalidad específica.

5 De la misma manera, los ejemplos de película de acuerdo con la invención presentan todos los mismos espesores en lo que concierne a la capa de piel y la de núcleo pero naturalmente el especialista en la materia podrá hacerlas variar en función de la aplicación del módulo fotovoltaico y de las características de este último con respecto a las propiedades intrínsecas del encapsulante y del backsheet, no obstante la sinergia realizada entre los elementos que forman por una parte el encapsulante y por otra el backsheet.

La presente invención se ilustra más en detalle por los ejemplos no limitativos siguientes:

10 Ejemplo 1: Minimódulo de prueba obtenido por el ensamblaje en laminador de un apilamiento de una placa de vidrio de 3 mm, de una primera capa de LC3UV de 400 µm, de una célula de silicio cristalino + conectores, de una capa de encapsulante/backsheet LC3UV/PET.

Ejemplo comparativo 1: Minimódulo de prueba obtenido por el ensamblaje en laminador de una placa de vidrio de 3 mm, de una primera capa de LC3UV de 400 µm, de una célula de silicio cristalino + conectores, de una segunda capa de LC3UV y de un backsheet KPE.

15 **Resultados de las pruebas realizadas**

	Presencia de zonas de poco espesor del encapsulante	Presencia de zonas de vidrio o de silicio no cubierto por el encapsulante
Ejemplo 1	0/10	0/10
Ejemplo comparativo 1	9/10	7/10

20

## REIVINDICACIONES

1. Película termoplástica bicapa de un módulo fotovoltaico, que comprende dos capas de las cuales una capa forma el encapsulante (22) y la otra capa forma el backsheet (26), presentando el conjunto encapsulante-backsheet (22, 26) un espesor superior a 100  $\mu\text{m}$  (micrómetro), caracterizada por que:
- 5 a) el encapsulante (22) consiste en un polímero injertado con poliamida que comprende una cadena principal de poliolefina, que representa del 50% al 95% en masa del polímero injertado con poliamida, conteniendo un resto de al menos un monómero insaturado (X) y al menos un injerto de poliamida, que representa del 5% al 50% en masa del citado polímero injertado con poliamida, en el cual:
- 10 - el injerto de poliamida está fijado a la cadena principal de poliolefina por el resto del monómero infatuado (X) que comprende una función capaz de reaccionar por una reacción de condensación con una poliamida que tiene al menos una extremidad amina y/o al menos una extremidad ácido carboxílico,
- el resto del monómero insaturado (X) está fijado a la cadena principal por injerto o copolimerización,
- 15 - siendo elegidos la cadena principal de poliolefina y el injerto de poliamida para que el citado polímero injertado con poliamida presente una temperatura de flujo superior o igual a 75 °C e inferior o igual a 160 °C, siendo definida esta temperatura de flujo como la temperatura más elevada entre las temperaturas de fusión y las temperaturas de transición vítrea del injerto de poliamida y de la cadena principal de poliolefina;
- b) el backsheet (26) comprende una capa formada por un polímero cuyo módulo de Young es superior a 1,1 GPa (norma ASTM D638), preferentemente superior o igual a 1,3 GPa.
2. Película de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que los citados polímeros injertados del encapsulante (22) son nanoestructurados.
3. Película de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la masa molar en número de los citados polímeros injertados con poliamida del encapsulante (22) está comprendida en el intervalo que va de 1000 a 5000 g/mol, preferentemente comprendida en el intervalo que va de 2000 a 3000 g.mol<sup>-1</sup>.
4. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, para los citados polímeros injertados del encapsulante (22), el número de monómero (X) fijado a la cadena principal de poliolefina es superior o igual a 1,3 y/o inferior o igual a 10.
5. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el al menos un injerto de poliamida del polímero injertado del encapsulante (22) comprende al menos una copoliamida.
6. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la cadena principal de poliolefina del polímero injertado del encapsulante (22) no tiene temperatura de fusión o tiene una temperatura de fusión inferior a 110 °C.
7. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el copolímero de polietileno de la poliolefina del encapsulante (22) es elegido entre un copolímero etilen-alfaolefina cuya densidad está comprendida entre 0,865 y 0,94 (norma ASTM D 1505), un copolímero de etilen (met)acrilato de alquilo-anhídrido.
8. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el backsheet (26) consiste en un polímero que forma la capa de backsheet, podrá consistir en un poliéster.
9. Película de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada por que el backsheet (26) consiste en un poli(etilén tereftalato) (PET) de fórmula condensada  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_n$  o en copolímeros de los cuales uno de los polímeros es el poli(etilén tereftalato).
10. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el backsheet (26) comprende además una capa formada por un polímero fluorado consistente en un homopolímero de vinilideno difluoruro o un copolímero de vinilideno difluoruro y al menos otro monómero fluorado.
11. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa que forma el backsheet (26) comprende cargas elegidas entre, ejemplos, sílice, alúmina, carbonatos de calcio, nanotubos de carbono, fibras de vidrio o también arcillas modificadas o no modificadas que son mezcladas a nivel nanométrico.
12. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la capa que forma el encapsulante comprende promotores de adhesión consistentes en un ingrediente no polimérico, de naturaleza orgánica, cristalina o mineral y de modo más preferente semimineral semiorgánica.

13. Película de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el backsheet (26) y el encapsulante (22) consisten cada uno en una capa única.
14. Utilización de la película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en un módulo fotovoltaico
- 5 15. Módulo fotovoltaico (20) que presenta al menos una capa que forma encapsulante (22) que comprende una pila fotovoltaica (10) apta para generar energía eléctrica y un capa que forma el backsheet (26), comprendiendo estas dos capas encapsulante-backsheet la película (22, 26) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

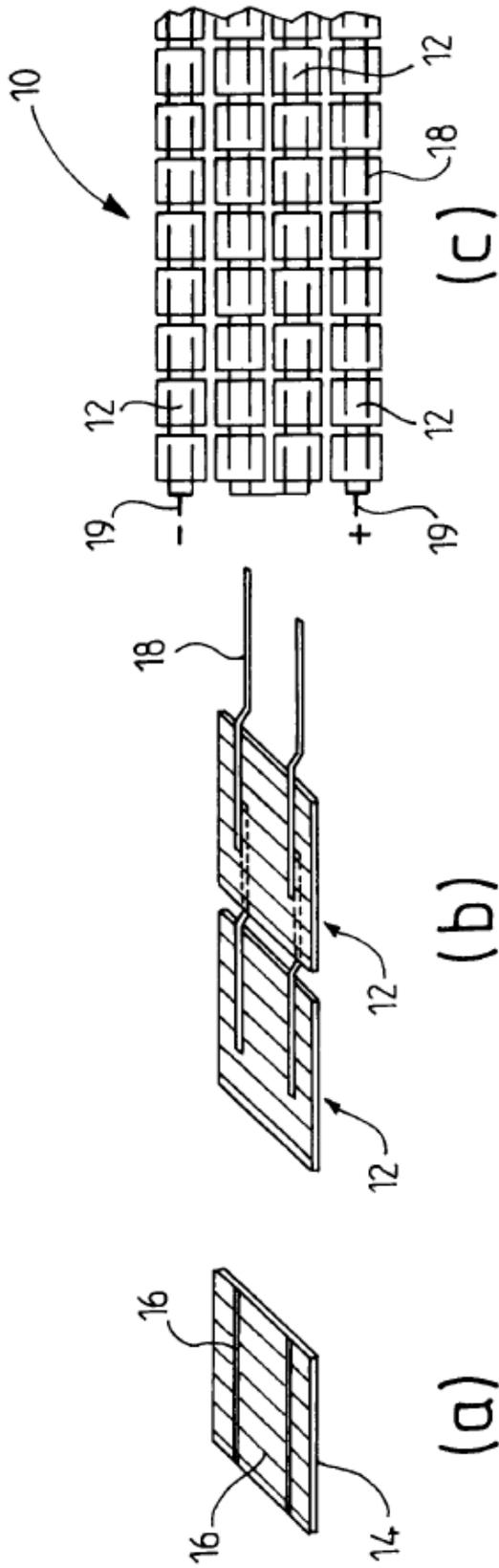


FIG. 1

