

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 919**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/06** (2006.01)

**C08L 23/08** (2006.01)

**C09J 123/08** (2006.01)

**C09D 123/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.12.2009 PCT/FR2009/052517**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.06.2010 WO10067040**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.12.2009 E 09802169 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.01.2019 EP 2358808**

54 Título: **Uso de una película compuesta por polietileno en un módulo fotovoltaico**

30 Prioridad:

**12.12.2008 US 122141 P**  
**06.02.2009 FR 0950736**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**16.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CORFIAS ZUCCALI, CATHERINE;**  
**CARTIER, LAURENT B;**  
**DEVISME, SAMUEL y**  
**BIZET, SÉPHANE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 712 919 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**

Uso de una película compuesta por polietileno en un módulo fotovoltaico

**Campo de la invención**

5 La invención tiene por objeto una película de una composición que comprende una mezcla de un polietileno elegido de los homopolímeros de etileno y los copolímeros de etileno y de otra alfa-olefina y de una segunda poliolefina. La invención también se refiere a su uso en los módulos fotovoltaicos.

La invención también se refiere al módulo fotovoltaico que comprende la película de esta composición.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de fabricación de este módulo, así como el uso del módulo para la producción de electricidad.

10 El calentamiento climático, asociado a los gases de efecto invernadero desprendidos por las energías fósiles, ha llevado al desarrollo de soluciones energéticas alternativas que no emiten tales gases durante su funcionamiento, tales como por ejemplo los módulos fotovoltaicos. Un módulo fotovoltaico comprende una "pila fotovoltaica", pudiendo esta pila 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 (10) fotovoltaica comprende células (12), conteniendo una célula un sensor (14) fotovoltaico, generalmente a base de silicio tratado con el fin de obtener propiedades fotoeléctricas, en contacto con colectores (16) de electrones 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) mediante barras (18) conductoras, constituidas  
20 generalmente por una aleación de metales. Todas estas células (12) están conectadas entre sí, en serie y/o en paralelo, para formar la pila (10) fotovoltaica. Cuando la pila (10) fotovoltaica se coloca bajo una fuente luminosa, suministra una corriente eléctrica continua, que puede recuperarse en los bornes (19) de la pila (10).

Haciendo referencia a la figura 2, el módulo (20) fotovoltaico comprende la pila (10) fotovoltaica de la figura 1 envuelta en un "encapsulante", estando éste compuesto por una parte (22) superior y por una parte (23) inferior. Una  
25 capa (24) protectora superior y una capa (26) protectora en la parte trasera del módulo (conocida en inglés con el término "backsheet", lámina posterior) están dispuestas a ambos lados la pila encapsulada.

El encapsulante (22) y (23) debe adaptarse perfectamente a la forma del espacio existente entre la pila (10) fotovoltaica y las capas (24) y (26) protectoras con el fin de evitar la presencia de aire, lo cual limitaría el rendimiento del módulo fotovoltaico. El encapsulante (22) y (23) también debe impedir el contacto de las células (12) con el agua  
30 y el oxígeno del aire, con el fin de limitar su corrosión. La parte (22) superior del encapsulante está comprendida entre la pila (10) y la capa (24) protectora superior. La parte (23) inferior del encapsulante está comprendida entre la pila (10) y la lámina (26) posterior.

La protección frente al impacto y a la humedad de la pila (10) fotovoltaica se garantiza mediante la capa (24) protectora superior, generalmente de vidrio.

35 La lámina (26) posterior, por ejemplo una película multicapa a base de polímero fluorado y de poli(tereftalato de etileno), contribuye a la protección frente a la humedad del módulo (20) fotovoltaico y al aislamiento eléctrico de las células (12) para evitar cualquier contacto con el entorno exterior.

Más recientemente, se han desarrollado módulos fotovoltaicos de capas delgadas tal como se describe por ejemplo en la solicitud WO99/04971. En la figura 3 se ha representado una representación posible de este tipo de módulo.  
40 Esta variante de panel (21) fotovoltaico está compuesta por una capa delgada de un material semiconductor que constituye el sensor (12) fotovoltaico sobre la placa (24) protectora. En este caso, no hay ningún encapsulante entre el sensor y la capa protectora superior; el encapsulante está entonces constituido únicamente por una parte (23) inferior. Una lámina (26) posterior completa la estructura del panel fotovoltaico. El documento JP-A-2006/32308 se refiere a una mezcla de un copolímero ionómero y de poliolefina para un separador en las células solares.

**Estado de la técnica**

Para formar un módulo fotovoltaico, las diferentes capas (pila fotovoltaica, capa protectora superior, encapsulante, lámina posterior) deben adherirse a sus diferentes superficies de contacto: en caso contrario, gases o agua se infiltrarán al interior del módulo, lo cual disminuye el rendimiento del módulo y provoca su envejecimiento prematuro.

50 Una solución posible es usar una capa de adhesivo o de aglutinante entre las diferentes capas. Por ejemplo, puede mencionarse la solicitud WO2004091901, que describe una estructura de lámina posterior para módulos fotovoltaicos, en la que un adhesivo a base de poliéster o de poliuretano está comprendido entre una capa de un copolímero de etileno – acetato de vinilo (EVA) y una capa de un polímero de barrera, con el fin de permitir la adherencia entre estas dos capas.

Otra solución es usar un encapsulante, del que van a describirse algunos ejemplos a continuación en el estado de la técnica de la presente descripción, debiendo presentar este encapsulante una adherencia con la capa protectora superior, la lámina posterior y la pila fotovoltaica.

5 En presencia de radiación solar, se crea un calentamiento en el interior del módulo fotovoltaico y pueden alcanzarse temperaturas de 70°C (o más). Por tanto, las propiedades termomecánicas, y en particular la resistencia a la fluencia, del adhesivo, del aglutinante o del encapsulante, deben conservarse a estas temperaturas para que no se deforme. La resistencia a la fluencia es más particularmente importante en el caso del encapsulante: en efecto, en caso de fluencia, la pila puede entrar en contacto con el aire y/o las capas protectoras superior y/o inferior, lo cual conlleva una disminución del rendimiento del módulo fotovoltaico, incluso una degradación de la pila y del módulo  
10 fotovoltaico.

15 El encapsulante debe presentar un poder adhesivo tras la fabricación del panel fotovoltaico para evitar la deslaminación de las diferentes capas, tener una buena resistencia a la fluencia a las temperaturas de uso del panel fotovoltaico, presentar una buena resistividad eléctrica para evitar cualquier cortocircuito y tener una buena resistencia a la luz. Además, para no disminuir el rendimiento del módulo fotovoltaico, es necesario que la parte superior del encapsulante permita la transmisión de las ondas luminosas de la radiación solar hacia las células, es decir, que sea transparente. No obstante, la parte inferior del encapsulante puede no ser transparente.

20 En lo que se refiere a los encapsulantes en los módulos fotovoltaicos, el uso de copolímero de etileno – acetato de vinilo (EVA), descrito por ejemplo en la solicitud JP19870174967, constituye la solución más extendida en la actualidad. El EVA tiene una buena transparencia. No obstante, se degrada bajo la influencia de la radiación solar y de la temperatura; se observa entonces un desprendimiento de ácido acético que corroe las células fotovoltaicas. Por otro lado, también se observa un envejecimiento del encapsulante a lo largo del tiempo, lo cual se materializa concretamente en un amarilleamiento importante, que conduce a una disminución del rendimiento del módulo  
25 fotovoltaico.

Además, la resistencia a la fluencia del EVA no es suficiente en las condiciones de uso de los módulos fotovoltaicos. Por tanto, es necesario reticular este copolímero, con frecuencia mediante peróxidos; por tanto ya no es termoplástico.

Además, su adherencia con las capas protectoras no es satisfactoria y por tanto deben añadirse agentes de ayuda a la adherencia, comúnmente denominados “agentes de acoplamiento”. Estos agentes son productos elegidos generalmente de los silanos o los titanatos orgánicos.

30 La presencia importante de estos agentes de acoplamiento puede ser perturbadora para el procedimiento de fabricación de los módulos fotovoltaicos. En efecto, las diferentes capas del módulo se ensamblan generalmente mediante laminado y el ensamblaje de las diferentes capas que forman el módulo fotovoltaico se realiza generalmente mediante extracción a vacío. Esta extracción a vacío se garantiza por medio de una membrana de silicona que se pega contra el módulo fotovoltaico. Ahora bien, durante la puesta a vacío, los agentes de  
35 acoplamiento, que son volátiles, se aspiran y se depositan sobre la membrana. Ahora bien, la silicona se degrada al contacto con los agentes de acoplamiento; por tanto, es necesario suprimir o limitar su uso con el fin de permitir el uso de esta membrana de silicona a lo largo de una duración más prolongada para la fabricación en serie de varios módulos fotovoltaicos.

40 Para resolver los problemas de propiedades termomecánicas del encapsulante, concretamente de resistencia a la fluencia, en el documento WO95/22843 se describe el uso como encapsulante de ionómero en los módulos fotovoltaicos. Este ionómero es un copolímero termoplástico, no reticulado, de etileno y de ácido (met)acrílico parcialmente neutralizado mediante cationes de elementos de los grupos I, II o III de la tabla periódica (por ejemplo de catión de cinc o de calcio). Estos ionómeros también presentan, a simple vista, una buena transparencia. No obstante, aunque las propiedades termomecánicas son mejores que las del EVA no reticulado, la resistencia a la  
45 fluencia no es suficiente. En efecto, la formación de una red iónica permite al ionómero conservar una determinada cohesión más allá de su temperatura de fusión, pero sin que su resistencia a la fluencia sea completamente satisfactoria. Otro problema principal del ionómero es su viscosidad elevada a las temperaturas habituales de fabricación de los módulos fotovoltaicos (generalmente comprendidas en el intervalo que va de 120°C a 160°C). Ahora bien, esta viscosidad elevada es un freno para la productividad: en efecto, en un procedimiento continuo de  
50 fabricación de película, por ejemplo, un procedimiento de fabricación por extrusión, el caudal de película en la salida de la prensa extrusora disminuye cuando aumenta la viscosidad.

Además, en el documento WO99/04971 se describe un material encapsulante multicapa que comprende al menos dos capas de un copolímero de etileno-ácido metacrílico con una capa intermedia de polietileno de metaloceno. Este material multicapa necesita la fabricación mediante coextrusión, lo cual necesita medios de puesta en práctica  
55 específicos y hace que su procedimiento de fabricación sea complejo.

Por otro lado, en la patente US6414236, el encapsulante es un terpolímero de etileno – éster insaturado de ácido graso – ácido graso insaturado. Este encapsulante está destinado a mejorar la resistencia al envejecimiento del módulo fotovoltaico. No obstante, su resistencia a la fluencia sigue siendo mediocre y por tanto se necesita su

reticulación: por tanto, el encapsulante ya no es termoplástico. En los ejemplos, todas las formulaciones comprenden peróxidos para reticular las composiciones.

5 La solicitud JP-A-2006/032308 tiene por objeto un separador de electrodos usado para fabricar células sensibles particulares de tipo Grätzel, comprendiendo estas células una disolución de electrolito. Este separador está en contacto con esta disolución de electrolito y por tanto debe tener una buena resistencia a esta disolución. Esta composición no se usa como película que tenga la función de encapsulante o de lámina posterior.

10 En lo que se refiere a la lámina posterior, debe conferir al módulo fotovoltaico una impermeabilidad a la humedad, una buena resistencia a la fluencia y también una buena resistencia al desgarre (es decir que una película realizada a partir de la composición debe presentar una buena resistencia mecánica). Se trata generalmente de películas multicapas a base de polímero fluorado (tal como el poli(fluoruro de vinilo) PVF o el poli(fluoruro de vinilideno) PVDF) y/o de poliéster tal como poli(tereftalato de etileno) (PET).

Por ejemplo, la solicitud US 2005/0172997 describe un módulo fotovoltaico cuya lámina posterior es una película de PVF.

15 La solicitud US 2005/0268961 describe por su parte una célula fotovoltaica protegida por una película que comprende dos capas de polímero fluorado, teniendo una temperatura de fusión superior a 135°C, teniendo la otra una temperatura de fusión inferior a 135°C.

También puede mencionarse la solicitud WO 2007/011580 que describe películas a base de poliéster para panel posterior de una célula fotovoltaica. Puede asociarse una capa de PVF a la película de poliéster.

20 Por tanto, todavía se necesita encontrar nuevos módulos fotovoltaicos. Más particularmente, se necesita encontrar películas que puedan usarse en los módulos como encapsulante y/o lámina posterior. Estas películas deben presentar una buena adherencia a las demás capas del módulo y deben presentar propiedades suficientes de estabilidad termomecánica a la temperatura de fabricación del módulo fotovoltaico, de resistencia a UV, de resistencia al calor y de permeabilidad al vapor de agua, de propiedades eléctricas.

### Sumario de la invención

25 La invención tiene precisamente por objeto el uso de una película de estructura particular en un módulo fotovoltaico que permite remediar los inconvenientes anteriores. La invención se refiere al uso en un módulo fotovoltaico de una película de una composición como lámina posterior o como encapsulante, comprendiendo esta composición con respecto a la masa total de la composición:

- 30
- del 1 al 99% de un polietileno que tiene una tasa en masa de etileno superior o igual al 80% elegido de los homopolímeros de etileno y los copolímeros de etileno y de otra alfa-olefina;
  - del 99 al 1% de una poliolefina B, diferente de A, que porta una función X reactiva elegida de los anhídridos de ácido carboxílico y los epóxidos.

35 La composición según la invención combina propiedades suficientes de aislamiento eléctrico, de propiedades de barrera frente al agua, de adherencia y de resistencia a la fluencia a temperaturas de uso del orden de 100°C, incluso más, incluso sin reticulación y sin agentes de acoplamiento; estas propiedades interesantes permiten su uso ventajoso en forma de película en los módulos fotovoltaicos como encapsulante. Además, la composición usada en la invención presenta una mejor resistencia a la luz y a UV en comparación con el EVA. Otra ventaja de la composición es su baja viscosidad en comparación con los ionómeros a la temperatura generalmente usada para la fabricación de los paneles fotovoltaicos, lo cual facilita su puesta en práctica y la productividad de las estructuras según la invención. De manera preferida, esta composición se usará en la parte inferior del encapsulante.

40 Esta composición presenta además propiedades de barreras frente al agua, de resistencia a la fluencia a temperaturas de uso del orden de 100°C, incluso más, y de resistencia a la desgarre que permiten usarla como lámina posterior. Además, el coste de fabricación de películas a partir de esta composición a base de poliolefinas es mucho menor que el de las películas de lámina posterior a base de polímeros fluorados habitualmente usadas.

45 Según el conocimiento de los inventores, en la actualidad no existe ninguna solución técnica que permita el uso de una película a base de poliolefina de una misma composición como encapsulante y lámina posterior. Se trata de una de las ventajas de la presente invención que permite usar tan sólo una única película como encapsulante (parte inferior) y lámina posterior, pudiendo esta película ser monocapa.

Preferiblemente, la otra alfa-olefina del polietileno A se elige de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.

50 Preferiblemente, la composición comprende del 10 al 75% en masa de polietileno A con respecto al peso total de la composición, aún más preferiblemente del 15 al 60%.

Según un primer modo preferido de la invención, la función X es una función anhídrido de ácido carboxílico, preferiblemente una función anhídrido maleico.

Según un segundo modo preferido de la invención, la función X es una función epóxido, preferiblemente metacrilato de glicidilo.

Ventajosamente, el polietileno A comprende una tasa en masa superior o igual al 90% de alfa-olefina. Preferiblemente, el polietileno A comprende una tasa en masa superior o igual al 90% de etileno.

- 5 Ventajosamente, el polietileno A tiene una densidad superior a 0,92, preferiblemente superior a 0,93.

Según una variante de la invención, las poliolefinas de la composición están constituidas por el polietileno A y por la poliolefina B.

La poliolefina B comprende preferiblemente etileno.

- 10 Ventajosamente, la poliolefina B que porta la función X es un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.

Ventajosamente, la poliolefina B que porta la función X es un copolímero de etileno-(met)acrilato de glicidilo.

La composición puede comprender además al menos uno de los aditivos elegidos de los agentes de acoplamiento, los agentes de reticulación, los absorbedores de UV, las cargas minerales, los plastificantes, los materiales colorantes, los blanqueantes ópticos y los agentes ignífugos.

- 15 Según un modo de la invención, se usa la composición como encapsulante y lámina posterior.

La invención también se refiere a un módulo fotovoltaico que comprende la película de la composición.

Particularmente, puede fabricarse el módulo según un procedimiento que comprende:

- una etapa de fabricación de una película de la composición;
  - una etapa de ensamblaje de los diferentes constituyentes del módulo con dicha película fabricada como encapsulante y/o lámina posterior.
- 20

Ventajosamente, para este procedimiento, la etapa de fabricación de la película se realiza mediante extrusión a una temperatura que va de 115 a 300°C, preferiblemente a una temperatura que va de 115 a 150°C.

La invención también se refiere al uso del módulo fotovoltaico según la invención para la producción de electricidad.

### Descripción de las figuras adjuntas

- 25 La descripción de las figuras a continuación se facilita únicamente a título ilustrativo y no limitativo haciendo referencia a las figuras adjuntas, en las que:

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

- 30 La figura 2, ya descrita, representa una sección transversal de un módulo fotovoltaico, cuyo sensor fotovoltaico "clásico" está encapsulado mediante una película de encapsulante superior y una película de encapsulante inferior.

La figura 3, ya descrita, representa una sección transversal de un módulo fotovoltaico, cuyo sensor fotovoltaico de tipo "capa delgada" depositado sobre la capa de protección superior está encapsulado con una película de encapsulante inferior.

- 35 **Descripción detallada de la invención**

La invención se refiere al uso de una película de una composición como lámina posterior o como encapsulante, comprendiendo dicha composición con respecto a la masa total de la composición:

- del 1 al 99% de un polietileno que tiene una tasa en masa de etileno superior o igual al 80% elegido de los homopolímeros de etileno y los copolímeros de etileno y de otra alfa-olefina;
  - del 99 al 1% de una poliolefina B, diferente de A, que porta una función X reactiva elegida de los anhídridos de ácido carboxílico y los epóxidos.
- 40

Se denominan poliolefina a los polímeros que comprenden como monómero una alfa-olefina.

Según la invención, cuando un polímero comprende un monómero (o un comonómero), esto significa que este monómero (o este comonómero) se polimeriza en la cadena de polímero y ya no está en forma de monómero.

- 45 El polietileno A, que es una poliolefina, es un polietileno elegido de los homopolímeros y los copolímeros de etileno y

de otra alfa-olefina que tiene una tasa en masa de alfa-olefina, por ejemplo de etileno, superior o igual al 80%. Se prefiere que la otra alfa-olefina del polietileno A tenga de 3 a 30 átomos de carbono.

Se prefiere que las alfa-olefinas de la poliolefina B tengan de 2 a 30 átomos de carbono.

5 A modo de alfa-olefina, pueden mencionarse 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. Se prefiere propileno y muy especialmente etileno como alfa-olefina.

Una poliolefina puede ser un homopolímero cuando se polimeriza una única alfa-olefina en la cadena de polímero.

10 Estas poliolefinas también pueden ser un copolímero cuando se copolimerizan al menos dos comonómeros en la cadena de polímero. Uno de los comonómeros es una alfa-olefina; el otro o los otros comonómeros son monómeros que pueden polimerizarse con la alfa-olefina.

Según la invención, el término copolímero significa un copolímero de una alfa-olefina con al menos un comonómero resultante de la polimerización de esta alfa-olefina y de este/estos comonómero(s), eventualmente asociado a uno o varios de otros comonómeros.

15 Como comonómero que puede polimerizarse con una alfa-olefina, pueden mencionarse:

- una de las alfa-olefinas ya mencionadas, siendo diferente del primer comonómero de alfa-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 agrupados en el término (met)acrilatos de alquilo. Las cadenas de alquilo de estos (met)acrilatos pueden tener hasta 30 átomos de carbono. Como cadenas de alquilo pueden mencionarse el metilo, etilo, propilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, hencosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, hexacosilo, heptacosilo, octacosilo, nonacosilo. Se prefieren los (met)acrilatos de metilo, etilo y butilo como ésteres de ácido carboxílico insaturados;

25 • los ácidos carboxílicos insaturados o sus sales,

- los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos. A modo de ejemplos de ésteres vinílicos de ácido carboxílico, pueden mencionarse 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.

30 El polietileno comprende ventajosamente una tasa en masa superior o igual al 90% de alfa-olefina, preferiblemente superior al 95%. Preferiblemente, el polietileno A comprende una tasa en masa superior o igual al 90% de etileno, muy preferiblemente superior al 95%. El polietileno A es ventajosamente un polietileno de densidad media o de densidad alta, es decir que la densidad del polietileno (medida según la norma ASTM D 1505) es superior a 0,92. De manera preferida, la densidad es superior a 0,93. Su temperatura de fusión es preferiblemente superior o igual a 105°C, más preferiblemente superior o igual a 110°C, de manera muy preferida superior o igual a 115°C. Esta temperatura se mide mediante DSC según la norma ISO 11357-03.

35 La poliolefina B porta una función X. El comonómero que porta la función X puede elegirse de:

- los anhídridos de ácido carboxílico insaturados,
- los epóxidos insaturados.

40 Los comonómeros que portan una función anhídrido de ácido carboxílico pueden elegirse, por ejemplo, de los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metileno-ciclohex-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.

45 De los comonómeros que portan una función epóxido (los epóxidos insaturados), pueden mencionarse los ésteres y éteres de glicidilo alifáticos tales como alil glicidil éter, vinil glicidil éter, maleato e itaconato de glicidilo, acrilato y metacrilato de glicidilo. También son, por ejemplo, ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos tales como 2-ciclohexeno-1-glicidil éter, ciclohexeno-4,5-diglicidilcarboxilato, ciclohexeno-4-glicidilcarboxilato, 5-norborneno-2-metil-2-glicidilcarboxilato y endocis-biciclo(2,2,1)-5-hepteno-2,3-diglicidilcarboxilato.

Se prefieren los anhídridos de ácido carboxílico como función X (particularmente el anhídrido maleico) así como los epóxidos (particularmente el metacrilato de glicidilo).

50 La poliolefina B comprende al menos el 45% en masa de alfa-olefina, preferiblemente en el intervalo que va del 60% al 99% con respecto a la masa total de la poliolefina B.

La poliolefina B puede comprender hasta el 40% en masa de comonomero, diferente de la alfa-olefina, que no porta ninguna función X con respecto a la masa total de la poliolefina B, por ejemplo del 1 al 35%, preferiblemente inferior al 20% y muy preferiblemente inferior al 15%.

5 De manera preferida, la poliolefina B es un polímero que comprende (met)acrilato de alquilo. Se prefieren los (met)acrilatos de alquilo cuya cadena de alquilo comprende de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente metilo, etilo o butilo.

La poliolefina B puede comprender, por ejemplo, hasta el 15% en masa de comonomero que porta una función X, preferiblemente del 0,1% al 10%, muy preferiblemente del 0,5 al 5% con respecto a la masa total de la poliolefina B.

10 Según un modo de la invención, la poliolefina B es un copolímero estadístico de etileno y anhídrido maleico o un copolímero estadístico de etileno, (met)acrilato de alquilo y anhídrido maleico.

Según otro modo de la invención, la poliolefina B es un copolímero estadístico de etileno y metacrilato de glicidilo o un copolímero estadístico de etileno, (met)acrilato de alquilo y metacrilato de glicidilo.

El polietileno A puede ser un copolímero de etileno y alfa-olefina tal como, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1 o deceno-1.

15 La polimerización de los monómeros o de los comonomeros puede realizarse mediante técnicas conocidas de polimerización. Puede realizarse, por ejemplo, mediante procedimientos de polimerización por radicales a alta presión en un reactor de tipo autoclave o en un reactor tubular que son técnicas conocidas por el experto en la técnica. Puede mencionarse, por ejemplo, la patente GB 1 090 823. Otros procedimientos de copolimerización que pueden usarse son, por ejemplo, los descritos en el documento US2006/0149004 A1 o en el documento  
20 US2007/0032614 A1.

También puede usarse una polimerización realizada mediante catálisis de Ziegler-Natta o de metaloceno.

25 Para el polietileno A, se prefiere que sea un polietileno de metaloceno. Por polietileno de metaloceno se entiende un polietileno obtenido usando un catalizador de metaloceno, es decir en presencia de un catalizador de un único sitio constituido generalmente por un átomo de un metal que puede ser, por ejemplo, circonio o titanio, y por dos moléculas cíclicas de alquilos unidas al metal. Más específicamente, los catalizadores de metalocenos están compuestos habitualmente por dos ciclos ciclopentadiénicos unidos al metal. Estos catalizadores se usan frecuentemente con aluminóxanos como cocatalizadores o activadores, preferiblemente el metilaluminóxano (MAO). El hafnio también puede usarse como metal al que se fija el ciclopentadieno. Otros metalocenos pueden incluir metales de transición de los grupos IVA, VA y VIA. También pueden usarse metales de la serie de los lantánidos.

30 Preferiblemente, el polietileno se caracteriza por una razón  $\overline{M_w} / \overline{M_n} < 5$ , por ejemplo inferior a 3 y preferiblemente  $< 2$  en el que  $\overline{M_w}$  y  $\overline{M_n}$  designan respectivamente el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número o tienen una MFR ("Melt Flow Ratio" o razón de flujo del fundido) inferior a 6,53 y una razón  $\overline{M_w} / \overline{M_n}$  superior a MFR menos 4,63 o tienen una MFR igual o superior a 6,13 y una razón  $\overline{M_w} / \overline{M_n}$  inferior o  
35 igual a MFR menos 4,63. MFR designa la razón del MFI<sub>10</sub> (MFI con una carga de 10 Kg) con respecto a MFI<sub>2</sub> (MFI con una carga de 2,16 Kg).

El comonomero que porta una función X puede o bien injertarse en la poliolefina, o bien copolimerizarse con los demás comonomeros para obtener la poliolefina.

El comonomero que porta una función X puede injertarse en la poliolefina usando las técnicas bien conocidas por el experto en la técnica, por ejemplo el procedimiento de injerto en disolución o el procedimiento de extrusión reactiva.

40 Preferiblemente, el comonomero que porta una función X se copolimeriza con los demás comonomeros.

Entre las poliolefinas B que acaban de describirse, la composición según la invención puede mencionar en particular los copolímeros comercializados con la marca Lotader® por el solicitante.

45 Preferiblemente, la composición comprende del 5 al 95% de polietileno A con respecto a la masa total de la composición, preferiblemente del 10 al 60% de polietileno A, por ejemplo del 20 al 40%. Ventajosamente, la composición comprende respectivamente del 95 al 5% de poliolefina B con respecto a la masa total de la composición, preferiblemente del 90 al 40% de polietileno A, por ejemplo del 80 al 60%.

50 La composición tiene ventajosamente un MFI comprendido en el intervalo que va de 0,1 a 80 g/10 min (ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg) y preferiblemente de 0,5 a 50 g/10 min. El experto en la técnica puede elegir fácilmente el MFI de la composición seleccionando la cantidad de cada componente de la composición, la razón de los diferentes comonomeros de las diferentes poliolefinas A y B así como los pesos moleculares de estas poliolefinas.

Aunque la composición tenga un poder adhesivo incluso en ausencia de agentes de acoplamiento, pueden añadirse agentes de acoplamiento con el fin de mejorar el poder adhesivo de la composición cuando éste debe ser

- particularmente elevado. Puede ser orgánico, mineral y más preferiblemente semimineral semiorgánico. Entre los mismos, pueden mencionarse los titanatos o los silanos orgánicos, tales como por ejemplo los titanatos de monoalquilo, los triclorosilanos y los trialcóxidos silanos. La composición puede comprender hasta el 20% en masa de agente de acoplamiento con respecto a la masa total de la composición, preferiblemente del 0,1 al 10%, por ejemplo del 0,1 al 1%.
- Aunque la presencia de agentes reticulantes no es obligatoria, es posible para mejorar adicionalmente las propiedades termomecánicas del encapsulante y/o de la lámina posterior, en particular cuando la temperatura se vuelve demasiado elevada. Pueden mencionarse como ejemplos isocianatos o peróxidos orgánicos. Esta reticulación también puede realizarse mediante técnicas conocidas de irradiación.
- Dado que la radiación UV conlleva un amarilleamiento de la composición, pueden añadirse estabilizantes frente a UV para mejorar su vida útil. Estos estabilizantes pueden ser, por ejemplo, a base de benzofenona o de benzotriazol. Pueden añadirse en cantidades inferiores al 10% en masa de la masa total de la composición y preferiblemente del 0,1 al 5%, por ejemplo del 0,1 al 1%.
- Entre las cargas, se facilitarán como ejemplos la sílice, la alúmina o los carbonatos de calcio, las arcillas o los nanotubos de carbono.
- Pueden añadirse plastificantes con el fin de facilitar la puesta en práctica y mejorar la productividad del procedimiento de fabricación de la composición y de las películas. Pueden mencionarse como ejemplos aceites minerales parafínicos aromáticos o naftalénicos que también permiten mejorar el poder de adherencia de la composición según la invención. También pueden mencionarse como plastificante los ftalatos, azelatos, adipatos, fosfato de ticsililo.
- También pueden añadirse agentes retardadores de la llama.
- También pueden añadirse compuestos colorantes o blanqueantes.
- Puede obtenerse la composición según la invención mezclando las diferentes poliolefinas con los eventuales aditivos usando las técnicas conocidas de mezclado de los materiales termoplásticos, tales como, por ejemplo, la extrusión o el amasado. Pueden usarse mezcladoras internas de palas o de rotores, una mezcladora externa, prensas extrusoras de un solo husillo, de doble husillo corrotatorios o contrarrotatorios. Entonces se obtiene lo que se denomina habitualmente un "compuesto".
- La invención también se refiere a una película de la composición según la invención. El grosor de la película según la invención está ventajosamente comprendido en el intervalo que va de 50  $\mu\text{m}$  a 20 mm.
- Se prefiere usar una película que tenga un grosor que va de 50  $\mu\text{m}$  a 20 mm si se desea usar como encapsulante, preferiblemente de 75  $\mu\text{m}$  a 10 mm, de manera muy preferida de 100  $\mu\text{m}$  a 1 mm. No obstante, como la composición no tiene propiedades de transparencia tan satisfactorias como el EVA, se prefiere usar una película de la composición como encapsulante inferior. En cambio, esta composición presenta excelentes propiedades de adherencia a la capa de protección superior (por ejemplo de vidrio o de PMMA). También presenta una excelente adherencia a las poliolefinas, particularmente a las composiciones que comprenden copolímeros a base de etileno tal como EVA, que pueden usarse, por ejemplo, como encapsulante superior.
- Se prefiere usar una película que tiene un grosor que va de 0,2 mm a 20 mm si se desea usar como lámina posterior o encapsulante y lámina posterior, preferiblemente de 0,5 mm a 10 mm.
- La película puede ser monocapa o multicapa. Cuando es multicapa, la composición puede estar asociada a capas de polímeros habitualmente usados en el campo fotovoltaico, tales como poliolefinas y especialmente EVA, ionómeros o polímeros fluorados.
- Una película según la invención puede obtenerse a partir de la composición según la invención mediante las técnicas clásicas de prensado, de extrusión-soplado de funda, de extrusión-laminado, de extrusión-recubrimiento, de extrusión en plano (también denominada colada por extrusión) o incluso mediante calandrado. No se sale fuera del marco de la invención obtener directamente la película según la invención sin pasar por la etapa de la formación del compuesto.
- Generalmente, para formar un módulo fotovoltaico, se colocan sucesivamente sobre una lámina posterior, una primera capa de encapsulante inferior, una pila fotovoltaica, una segunda capa de encapsulante superior y después una capa protectora superior. Para los módulos fotovoltaicos con sensores de capa delgada, puede obtenerse por ejemplo la estructura tal como se describe en la figura 3. Además pueden encontrarse capas adicionales entre estas capas, en particular capas de aglutinantes o de adhesivos. Estas diferentes capas se ensamblan para formar el módulo.
- Uno de los problemas observados en los módulos de la técnica anterior es la deslaminación en la superficie de contacto de lámina posterior/encapsulante inferior debido a una mala adhesión entre dichos soportes. Si la adhesión

es excelente entre la lámina posterior y el encapsulante, también puede observarse una deslaminación de las capas de lámina posterior.

5 Según la invención, puede usarse una película de la composición como lámina posterior o como encapsulante. Según un modo muy ventajoso, la estructura se usa como encapsulante y lámina posterior, lo cual resuelve los problemas de deslaminación anteriormente mencionados y simplifica el procedimiento de fabricación de los módulos fotovoltaicos.

Se precisa que los módulos fotovoltaicos según la invención pueden estar constituidos por cualquier estructura fotovoltaica que comprende la composición según la invención y evidentemente no están limitados a los descritos en las figuras de la presente descripción.

10 Para formar la pila fotovoltaica, puede usarse cualquier tipo de sensores fotovoltaicos, entre los cuales los sensores denominados "clásicos" a base de silicio dopado, monocristalino o policristalino; también pueden usarse los sensores de capa delgada formados, por ejemplo, por silicio amorfo, por telururo de cadmio, por diseleniuro de cobre-indio o por materiales orgánicos.

15 La placa protectora tiene propiedades de resistencia a la abrasión y a los impactos, es transparente y protege los sensores fotovoltaicos frente a la humedad exterior. Para formar esta capa, puede mencionarse el vidrio, el PMMA o cualquier otra composición de polímero que reúne estas características.

20 Para ensamblar las diferentes capas, pueden usarse todos los tipos de técnicas de prensado tales como, por ejemplo, el prensado en caliente, el prensado a vacío o el laminado, en particular el laminado en caliente. Las condiciones de fabricación las determinará fácilmente el experto en la técnica ajustando la temperatura y la presión a la temperatura de flujo de la composición.

Para fabricar los módulos fotovoltaicos según la invención, el experto en la técnica puede remitirse, por ejemplo, al Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, 2003.

Ahora va a ilustrarse la presente invención mediante ejemplos que demuestran las ventajas de la presente invención. Se precisa que estos ejemplos no pretenden limitar en ningún caso el alcance de la presente invención.

## 25 Ejemplos

Para formular los ejemplos de la invención y comparativos, se usaron los siguientes productos:

1020 FN 24: PE de densidad media producido por Total Petrochemicals con una densidad igual a 0,922 g/cm<sup>3</sup> con un MFI igual a 2,1/10 min (ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg) y cuya temperatura de fusión es igual a 109°C.

30 M 3410 EP: PE de metaloceno de densidad media producido por Total Petrochemicals con una densidad igual a 0,934 g/cm<sup>3</sup> con un MFI igual a 0,9 g/10 min (ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg) y cuya temperatura de fusión es igual a 124°C.

Lotader® 6200: Copolímero de etileno, de acrilato de etilo (al 6,5% en peso) y de anhídrido maleico (al 2,8% en peso) producido por ARKEMA que presenta un MFI de 40 g/10 min (ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg) y una temperatura de fusión igual a 102°C.

35 Vidrio: Placas de 3 mm.

Lámina posterior: Película multicapa de PVF/PET/PVF cuya superficie de PVF se trata con un revestimiento.

EVA: Copolímero de etileno y de acetato de vinilo que comprende el 33% de acetato de vinilo en peso, que tiene un MFI de 45 g/10 min (ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg) y una temperatura de fusión igual a 62°C.

40 Con el fin de evaluar las propiedades de las diferentes formulaciones según la invención, se extruyeron películas mediante la tecnología de colada en una prensa extrusora OCS que tenía una velocidad de husillo de 85 revoluciones/min. Antes de la extrusión se realizó una mezcla en saco de los diferentes componentes en las proporciones de la tabla 1, introduciéndose esta mezcla en saco en la tolva. Las temperaturas de las 4 zonas de calentamiento se ajustan hacia 125°C/125°C/125°C/133°C, la formulación fundida en la cabeza de la prensa extrusora pasa en una boquilla de ranura a 125°C lo que permite la formación de las películas de aproximadamente 45 0,5 mm sobre el cilindro en la salida de la prensa extrusora.

Se producen películas de formulaciones comparativas de EVA según el mismo protocolo.

Tabla 1

Composición	Lotader 6200	1020 FN24	M 3410 EP
1	70		30
2	50		50
3	30		70
4	50	50	

Los resultados referentes a la permeabilidad de las películas obtenidas se notifican en la tabla 2 (en inglés, “*Moisture Vapor Transmission Rate*” – MVTR, tasa de transmisión de vapor de humedad). Los ensayos se realizan siguiendo la norma DIN 53122 (método E, 23°C, el 85% de HR). El método consiste en poner un deshidratante (cloruro de calcio anhidro) en una cubeta recubierta por una película de la formulación que va a evaluarse. Se sella el conjunto y se coloca en un recinto ventilado con regulación de temperatura (23°C) y humedad relativa (el 85% de HR). Pesadas periódicas permiten determinar la cantidad de vapor de agua que se difunde a través de la película. Se sometió a prueba la permeabilidad de las formulaciones sin acondicionamiento particular. Para cada formulación, se realizaron 3 ensayos.

Para evaluar el poder adhesivo de las formulaciones, se fabricaron mediante prensado estructuras constituidas por 3 capas de vidrio/formulación/lámina posterior.

Tras una limpieza previa del vidrio con alcohol, se colocó la estructura que comprendía las capas sucesivas de vidrio, de formulación y de lámina posterior bajo una prensa calentadora de tipo COLLIN P 400 P.

Las condiciones de prensado son las siguientes: comienzo de prensado a 110°C bajo 3 bar, rampa de temperatura a 4°C/min para aumentar la temperatura a 150°C, mantenimiento a 3 bar durante 15 min a 150°C, después rampa a una velocidad de 8°C/min para reducir la temperatura a 110°C seguido por retirada de la estructura acabada y enfriamiento a temperatura ambiente.

El poder adhesivo de la formulación se evalúa mediante una prueba de pelado a 90° según la norma ISO8510-1. Se enfría la estructura obtenida a temperatura ambiente, y se mide su resistencia al pelado 6 días tras la fabricación almacenándola a 23°C y una tasa de humedad HR del 50%. Para cada formulación, se realizaron 4 ensayos. La fuerza de pelado y el aspecto de la rotura también se notifican en la tabla 2. Un aspecto de la rotura adhesivo muestra una adhesión menos importante que una rotura cohesiva. La deslaminación de la lámina posterior también muestra una excelente adhesión del aglutinante a la lámina posterior y al vidrio.

Tabla 2

Composición	MVTR (g.25 µm/m <sup>2</sup> .24 h)	Fuerza de pelado (N/15 mm)	Aspecto de la rotura
EVA	400	2	adhesivo
1	10	12,5	adhesivo
2	7,95	19	cohesivo
3	5,3	19	adhesivo y cohesivo
4	9	29,5	deslaminación de la lámina posterior

Todas las formulaciones según la invención muestran excelentes valores de permeabilidad al vapor de agua y fuerza de pelado elevadas en comparación con los encapsulantes de EVA habitualmente usados. Estas mejores propiedades les permiten proteger mejor el panel fotovoltaico frente a la humedad al tiempo que evitan la deslaminación de las diferentes capas, lo cual permite mejorar la vida útil de los módulos fotovoltaicos.

Para medir la resistencia a la fluencia, se realizó para cada muestra una probeta que tenía 50 mm de longitud, 4,15 mm de anchura y 1 mm de grosor bajo una prensa de calentamiento a 125°C durante 20 minutos.

A cada probeta se le aplica un peso en la parte inferior de la probeta correspondiente a una tensión de 0,5 bar. Se colocan las probetas en un recinto a temperatura controlada. La prueba comienza a 85°C. Se mide la fluencia identificando si la probeta se rompe durante la prueba o midiendo su eventual alargamiento. Si las probetas no se

rompen a esta temperatura, se repite la prueba a una temperatura 10°C más elevada, hasta a una temperatura máxima de 125°C.

Los resultados de fluencia se notifican en la tabla 3.

Tabla 3

Formulación	Resultados de fluencia				
	85°C	95°C	105°C	115°C	125°C
EVA	<1 min				
1	OK	OK	OK	OK	4 min
2	OK	OK	OK	OK	5 min
3	OK	OK	OK	OK	5 min
4	OK	OK	5 min		

5

- Notación OK: la probeta en cuestión resiste a la temperatura considerada (ningún alargamiento con una carga tras 15 minutos).

- Notación de tipo x min: a esta temperatura, la probeta sólo resiste algunos minutos. Presenta fluencia y después hay rotura total tras x minutos.

10 - Notación de tipo al. 120%, al. 140%, etc...: a esta temperatura, la probeta presenta fluencia en un primer momento, después el alargamiento permanece constante y la probeta no se rompe durante la prueba.

Las formulaciones no reticuladas según la invención presentan una resistencia a la fluencia mucho mejor que el EVA. Este nivel de resistencia a la fluencia permite usar las formulaciones según la invención en los paneles fotovoltaicos sin reticulación. Otra ventaja de un modo de la invención es la resistencia a la fluencia mejorada cuando la poliolefina A es metaloceno.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Uso como lámina posterior o como encapsulante en un módulo fotovoltaico de una película de una composición, comprendiendo esta composición con respecto a la masa total de la composición:
  - 5 • del 1 al 99% de un polietileno A que tiene una tasa en masa de etileno superior o igual al 80% elegido de los homopolímeros de etileno y los copolímeros de etileno y de otra alfa-olefina;
  - del 99 al 1% de una poliolefina B, diferente de A, que porta una función X reactiva elegida de los anhídridos de ácido carboxílico y los epóxidos.
2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la otra alfa-olefina del polietileno A se elige de propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno o 1-deceno.
- 10 3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque comprende del 10 al 75% en masa de poliolefina A con respecto al peso total de la composición.
4. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la función X es una función anhídrido de ácido carboxílico, preferiblemente una función anhídrido maleico.
- 15 5. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la función X es una función epóxido, preferiblemente metacrilato de glicidilo.
6. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el polietileno A comprende una tasa en masa superior o igual al 90% de etileno.
7. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el polietileno A tiene una densidad superior a 0,92, preferiblemente superior a 0,93.
- 20 8. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la poliolefina B comprende etileno.
9. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la poliolefina B que porta la función X es un copolímero de etileno-(met)acrilato de alquilo-anhídrido maleico.
10. Uso según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende además al menos uno de los aditivos elegidos de los agentes de acoplamiento, los agentes de reticulación, los absorbedores de UV, las cargas minerales, los plastificantes, los materiales colorantes, los blanqueantes ópticos y los agentes ignífugos.
- 25 11. Módulo fotovoltaico que comprende una película usada según una de las reivindicaciones 1 a 10 de una composición, en el que la composición es según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Procedimiento de fabricación de un módulo según la reivindicación 11, que comprende:
  - 30 • una etapa de fabricación de una película usada en una de las reivindicaciones 1 a 10;
  - una etapa de ensamblaje de los diferentes constituyentes del módulo con dicha película fabricada como encapsulante y/o lámina posterior.
13. Uso del módulo según la reivindicación 11, para la producción de electricidad.

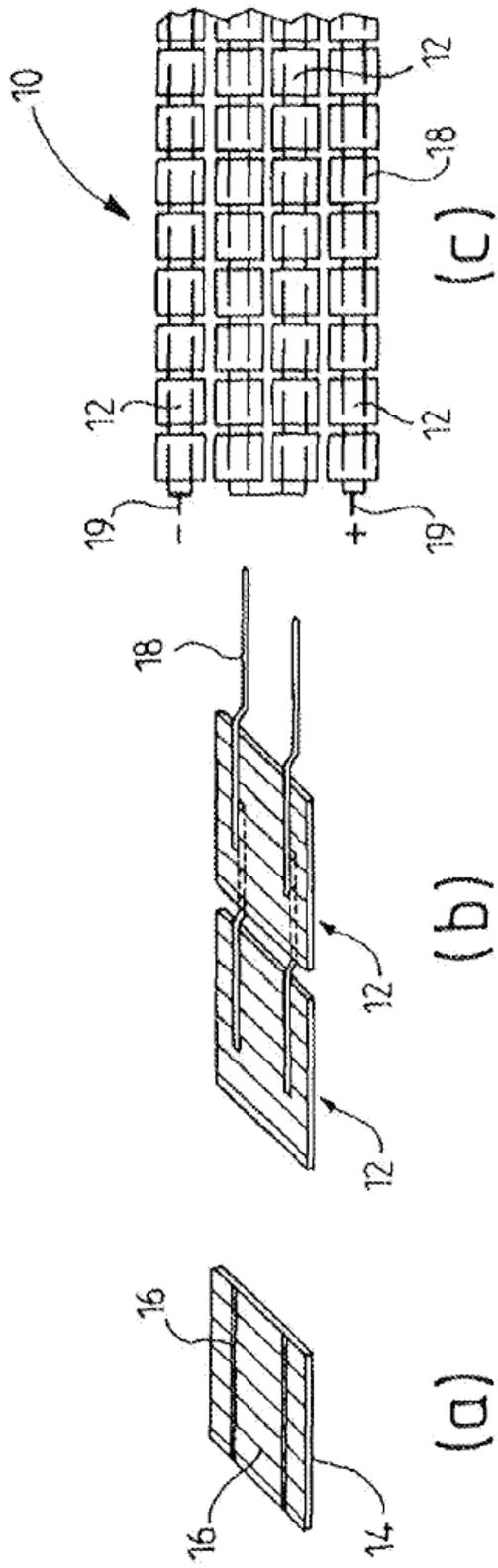
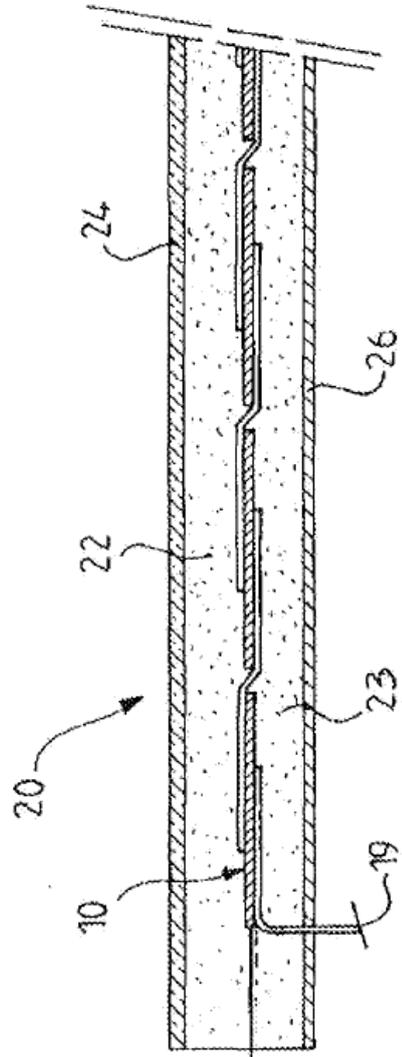


FIG.1



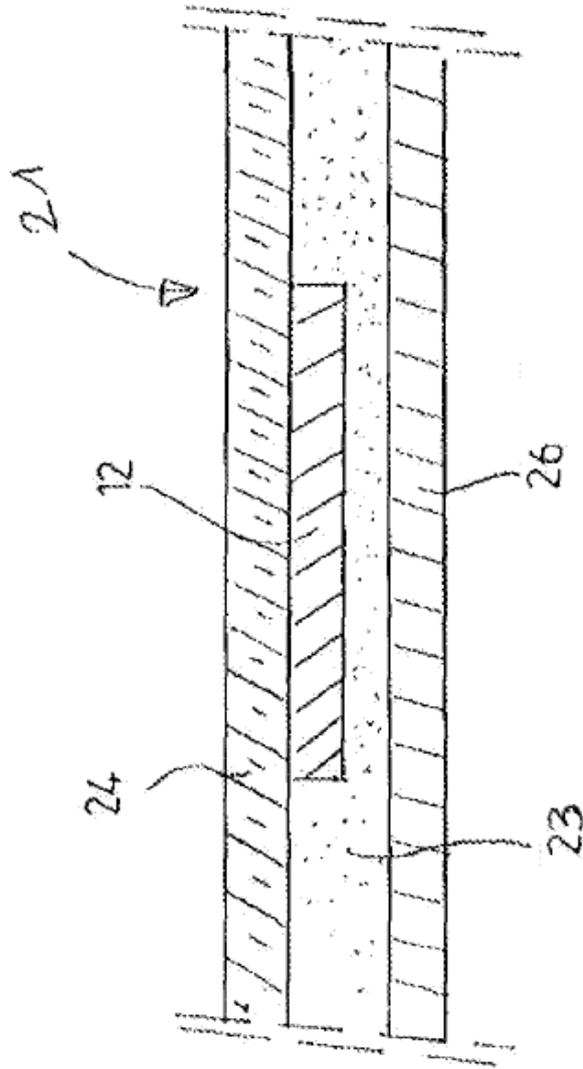


FIG. 3