(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 743 478**

(51) Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/3472 (2006.01)
C08K 5/36 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2015 PCT/US2015/033908**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15199925**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2015 E 15729693 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2019 EP 3161059**

(54) Título: **Lámina posterior fotovoltaica de poliolefina que comprende una capa de polipropileno estabilizado**

(30) Prioridad:

24.06.2014 US 201462016251 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2020

(73) Titular/es:

DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US

(72) Inventor/es:

BONEKAMP, JEFFREY, E.;
ZHANG, HUIQING y
DEPLACE, FANNY

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 743 478 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

Lámina posterior fotovoltaica de poliolefina que comprende una capa de polipropileno estabilizado

Campo de la invención

Esta invención se refiere a módulos o células fotovoltaicas (PV). En un aspecto, la invención se refiere a láminas posteriores de módulos PV, mientras que en otro aspecto la invención se refiere a láminas posteriores de módulo PV que comprenden polipropileno. En otro aspecto adicional, la invención se refiere a láminas posteriores de módulo PV que comprenden polipropileno y un paquete de aditivos para estabilizar la lámina posterior frente a la degradación por luz UV/visible y frente al envejecimiento térmico, a la vez que confieren resistencia a llama sin el uso de aditivos retardantes de llama.

Antecedentes de la invención

Los documentos de Patente de EE.UU. 7.759.417, 6.051.164, 6.867.250 y 6.843.939 muestran la protección de poliolefinas frente a la degradación por luz UV/visible, calor y oxidación, mediante el uso de diversos (1) estabilizantes de luz de amina obstaculizada (HALS, del inglés “hindered amine light stabilizers”) tales como absorbentes de luz de orto-tris-aril triazina, benzoatos de hidroxilo obstaculizados, extintores de níquel (p.ej., fenolato de níquel), etc., y (2) antioxidantes tales como fenol obstaculizado, arilalquil fosfito obstaculizado, y trisarilfosfito. Sin embargo, dichas referencias no muestran que los HALS y/o los antioxidantes confieren resistencia a llama a una poliolefina.

La combinación de un tioéster (un antioxidante secundario) con un fenol obstaculizado (un antioxidante primario) puede proporcionar de forma sinérgica una estabilización térmica a largo plazo (Gachter/Muller, Plastics Additives Handbook, Hanser Publishers, 1993). Sin embargo, el tioéster usado en presencia de HALS también puede reducir la eficacia de los HALS debido a su interacción con los subproductos de degradación del tioéster. Esto da como resultado malas propiedades de desgaste natural en la poliolefina (Polymeric Materials Encyclopedia: P, Vol. 8, 1996, p. 5994, y J. Sedlar, J. Marchal, J. Petruj, Polymer Photochemistry Vol. 2, Número 3, mayo de 1982, páginas 175-207, p. 200). La aplicación de combinaciones de estabilizantes en láminas posteriores de células solares se muestra en los documentos WO 2014/205802, US 2011/100438 y WO 2013/003541.

Algunos retardantes de llama (FR, del inglés “flame retardants”), tales como FR halogenados, que se usan típicamente para alcanzar una propagación de llama baja efectiva, también presentan habitualmente un efecto negativo sobre la estabilidad UV proporcionada por los HALS (Robert L. Gray, Robert E. Lee y Brent M. Sanders, Journal of Vinyl and Additive Technology, Vol. 2, Número 1, páginas 63-68, marzo de 1996). Algunas aminas obstaculizadas, p.ej., N-alcoxi o NOR HALS, pueden potenciar la estabilidad UV en presencia de FR debido a menor basicidad de los NOR HALS y a una reducción del impacto negativo del FR sobre los HALS. Sin embargo, habitualmente tanto el FR como el NOR HALS son necesarios para alcanzar el retraso de llama (véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. 5.393.812). Los FR inorgánicos útiles típicamente requieren de cargas muy elevadas (hasta 60 por ciento en peso (%p/p)) de la composición para ser efectivos, y pueden afectar de forma negativa a las propiedades mecánicas o a las características de procesado de la composición y/o de un artículo fabricado con la composición.

Algunas aminas halogenadas obstaculizadas proporcionan eficacia de retardo de llama y estabilidad UV a fibras y películas delgadas de fibras de poliolefina (véase EP 1 462 481 o US 2012/0108709). Se pueden combinar con absorbentes de UV u otros HALS de no interacción para mejorar aún más la estabilidad UV del artículo final. Sin embargo, estos aditivos son conocidos por provocar una decoloración del polipropileno (Aubert M., et al, Polymer Degradation and Stability, 96 (2011) 328-333) y no hay evidencia de un buen envejecimiento térmico a largo plazo (LTHA, del inglés “long term heat aging”) que es crítico para la certificación de módulos PV. De forma similar, BASF describe otros agentes FR de base orgánica tales como AZO o AZONOR (descritos, por ejemplo, en US 2010/0144935) pero estos tampoco proporcionan un buen LTHA o una buena estabilización UV.

Un FR de base orgánica que comprende aditivos de ácidos, sales y ésteres fosfínicos (véase, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. 8.097.753, 7.485.745 y el documento US 2007/0213563) pueden alcanzar un buen retardo de llama, pero esto tampoco proporciona estabilización UV o LTHA. Otros agentes retardantes de llama no halogenados pueden proporcionar algo de retardo de llama y estabilidad UV, pero confieren un alto grado de color amarillento (registrado según el índice de amarillado) y no proporcionan una estabilización LTHA significativa.

Existe una necesidad de proporcionar módulos PV con estabilidad a luz UV a largo plazo, envejecimiento térmico a largo plazo y resistencia de llama sin el uso de aditivos FR. Específicamente, existe una necesidad de una lámina posterior PV de bajo coste o, al menos, una capa de una lámina posterior PV, que exhiba (1) baja propagación de llama de <100, determinada mediante la norma ASTM E162-02a, (2) envejecimiento térmico a largo plazo superior a 105ºC medido según el Índice Térmico Relativo (RTI, del inglés “Relative Thermal Index”) y evaluado mediante una norma UL 746B y reflejado a través de la retención de la resistencia a la tracción medida mediante la norma ASTM D882 tras envejecer a altas temperaturas (p.ej., 150ºC), y (3) estabilidad UV superior (>) 1000 horas reflejado a través de una retención de >70% de las propiedades de resistencia a la tracción y una buena retención del color (p.ej., YI inferior a (<) 5) en exposición de Arco de Xenón (IEC 61730, ASTM D2565, ASTM G151, ASTM G155) o alternativamente en exposición a QUV (ASTM G154). Esta combinación de propiedades LTHA, UV y FR es necesaria

para la certificación por parte de la “International Electrotechnical Commission” (IEC) y “Underwriters Laboratories” (UL) en películas de material compuesto de lámina posterior PV de poliolefina usadas para construir módulos PV.

Sumario de la invención

En una realización la invención es una lámina posterior PV de poliolefina que comprende una capa de polipropileno estabilizada con (A) al menos una amina obstaculizada con 2,2,6,6-tetralaquilpiperidina o 2,2,6,6-tetraalquilpiperazinona, una o ambas en combinación con un resto funcional de triazina, (B) un tioéster, y, (C) al menos un hidroxibenzoato obstaculizado, y/o (D) un compuesto de orto hidroxil triazina. Los ejemplos de restos funcionales de triazina incluyen aquellos descritos en la Patente de EE.UU. 6.843.939, preferiblemente las triazinas (i) oligoméricas, (ii) poliméricas, o (iii) que tienen un peso molecular medio en peso (Mw) de al menos 500. Esta capa de polipropileno estabilizado exhibe un bajo índice de propagación de llama de <100 sin el uso de agentes FR, y unas buenas condiciones de resistencia a factores ambientales, a la vez que proporciona las prestaciones de envejecimiento térmico a largo plazo necesarias para un módulo PV satisfactorio como el descrito anteriormente.

En una realización la invención es una lámina posterior PV multicapa que, además de comprender una capa de polipropileno estabilizada como se ha indicado anteriormente, también comprende (I) al menos una capa adicional que comprende una poliolefina diferente a polipropileno estabilizado con (A) al menos una amina obstaculizada con 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina o 2,2,6,6-tetraalquilpiperazinona, una o ambas en combinación con un resto funcional de triazina, (B) al menos un hidroxibenzoato obstaculizado, y opcionalmente, (C) un compuesto de orto hidroxil triazina, y (II) al menos una capa de polipropileno estabilizada con (A) al menos una amina obstaculizada con 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina o 2,2,6,6-tetraalquilpiperazinona, una o ambas en combinación con un resto funcional de triazina, (B) un tioéster, y, (C) al menos un hidroxibenzoato obstaculizado y/o (D) un compuesto de orto hidroxil triazina.

En otra realización, se puede usar una lámina posterior integrada para fabricar un módulo PV, en donde dicha lámina posterior integrada comprende una capa de amarre encapsulante posterior unida a una lámina posterior o unida a una o más capas de una lámina posterior, en donde dicha lámina posterior comprende una capa de polipropileno estabilizada como se ha descrito anteriormente. La capa encapsulante posterior anterior preferiblemente comprende una poliolefina.

Opcionalmente, una de las capas de la lámina posterior PV descrita en las realizaciones posteriores puede comprender al menos uno de (1) un compuesto orgánico o inorgánico no halogenado, (2) un compuesto orgánico no fosforoso halogenado, (3) un compuesto fosforoso halogenado, o (4) un agente anti-goteo. Estas láminas posteriores PV exhiben un bajo índice de propagación de fuego de <100, y unas buenas propiedades de resistencia a las condiciones ambientales, a la vez que proporcionan las prestaciones de envejecimiento térmico a largo plazo requeridas para un módulo PV exitoso.

En una realización, la capa de polipropileno comprende además al menos uno de un capturador de ácido, desactivador de metal, antioxidante primario (tal como fenol obstaculizado), y un antioxidante secundario (tal como arilalquil fosfato o trisarilfosfito obstaculizados).

En una realización, la lámina posterior PV de poliolefina comprende una estructura de 3 capas en la que las dos capas externas o exteriores están unidas mediante una capa intermedia o de amarre. Al menos una de las dos capas externas es una capa de polipropileno estabilizado como se ha descrito anteriormente.

En una realización, la lámina posterior integrada PV de poliolefina comprende una estructura multicapa en la que una capa externa que comprende polipropileno está unida a una capa encapsulante que comprende una poliolefina, opcionalmente usando una capa de amarre.

En una realización, la lámina posterior PV de poliolefina o la lámina posterior integrada PV de poliolefina se fabrican usando un método de co-extrusión o un método de laminación. Los ejemplos de métodos incluyen, aunque sin limitación, laminación térmica, laminación por extrusión y laminación adhesiva. Los métodos preferidos son la co-extrusión y la laminación por extrusión.

En una realización, la invención es un módulo PV que comprende una lámina posterior de poliolefina como se describe en cualquiera de las realizaciones anteriores.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es un esquema de un módulo PV.

Descripción detallada de la invención

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, esté implícito en el contexto, o sea habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes son en base al peso y todos los métodos de ensayo son actuales en la fecha de presentación de esta descripción. Para los propósitos de la práctica de patentes en los Estados Unidos, el contenido de cualquier patente, solicitud de patente o publicación de patente referenciadas, es incorporado en su totalidad a modo de referencia (o su

versión de EE.UU. equivalente es incorporada así a modo de referencia), especialmente en relación a la descripción de las definiciones (siempre que no sean inconsistentes con cualesquier definiciones específicamente proporcionadas en esta descripción) y el conocimiento general de la técnica.

Los rangos numéricos de esta descripción son aproximados, y por tanto pueden incluir valores fuera del rango a menos que se indique lo contrario. Los rangos numéricos incluyen todos los valores entre los valores inferiores y superiores, incluyendo a éstos, en incrementos de una unidad, siempre que exista una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si una propiedad composicional, física o de otro tipo, tal como, por ejemplo, el peso molecular, la viscosidad, el índice de fusión, etc., está entre 100 y 1.000, se pretende que todos los valores individuales, tal como 100, 101, 102, etc., y los sub-rangos, tal como de 100 a 144, de 155 a 170, de 197 a 200, etc., sean enumerados expresamente. Para rangos que contienen valores que son inferiores a uno o que contienen números fraccionarios superiores a uno (p.ej., 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según sea apropiado. Para rangos que contienen números digitales individuales inferiores a diez (p.ej., de 1 a 5), típicamente se considera una unidad 0,1. Éstos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y todas las posibles combinaciones de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto citados, deben considerarse expresamente mencionadas en esta descripción. Los rangos numéricos se proporcionan en esta descripción para, entre otras cosas, la cantidad de organoarcilla de la lámina posterior PV y/o el encapsulante.

Las “células fotovoltaicas”, “células PV” y términos similares significan una estructura que contiene uno o más materiales de efecto fotovoltaico de cualquiera de varios tipos inorgánicos u orgánicos que son conocidos en la técnica y de las enseñanzas de módulos fotovoltaicos de la técnica anterior. Por ejemplo, los materiales de efecto fotovoltaico usados habitualmente que incluyen, aunque sin limitación, silicio cristalino, silicio policristalino, silicio amorfo, (di)seleniuro de cobre indio galio (CIGS), seleniuro de cobre indio (CIS), telururo de cadmio, arseniuro de galio, materiales sensibilizados con colorante, y materiales de célula solar orgánicos. Tal como se muestra en la Figura 1, las células PV se emplean típicamente en una estructura laminada y tienen al menos una superficie reactiva a la luz que convierte la luz incidente en corriente eléctrica. Las células fotovoltaicas son bien conocidas para los especialistas en este campo y generalmente se empaquetan dentro de módulos fotovoltaicos que protegen la(s) célula(s) y permiten su uso en sus diversos entornos de aplicación, típicamente en aplicaciones exteriores. Las células PV pueden ser de naturaleza flexible o rígida e incluyen los materiales de efecto fotovoltaico y cualquier superficie de recubrimiento protector que se aplican en su producción, así como el cableado y los circuitos electrónicos apropiados.

“Módulos fotovoltaicos”, “módulos PV” y términos similares significan una estructura que incluye una célula PV. En una realización, el módulo PV 10 está representado por la estructura de ejemplo mostrada en la Figura 1, y contiene al menos una célula fotovoltaica 11 (en este caso con una única superficie reactiva a la luz o efectiva dirigida u orientada hacia arriba en la dirección de la parte superior de la página) rodeada o encapsulada en un sub-componente encapsulante protector transmisor de la luz 12a en la parte superior o en la superficie frontal y un sub-componente encapsulante protector 12b en la superficie posterior o trasera, que opcionalmente es transmisor de la luz. Combinados, 12a y 12b forman un componente encapsulante 12, aquí mostrado como una combinación de dos capas encapsulantes que forman un “sándwich” con la célula. La lámina de cobertura transmisora de la luz 13 tiene una superficie interior en contacto adherente con una superficie facial frontal de la capa de película encapsulante 12a, capa 12a que a su vez está dispuesta sobre una célula PV 11 y en contacto adherente con ella. La película de la lámina posterior 14 (que puede ser de capa única o, como se muestra aquí, de capas múltiples, actúa como sustrato y soporta una superficie posterior de la célula PV 11 y la capa de película encapsulante opcional 12b, que, en este caso, está dispuesta sobre una superficie posterior de la célula PV 11. La capa de lámina posterior 14 (e incluso la sub-capa encapsulante 12b) no necesitan ser transmisoras de la luz si la superficie de la célula PV respecto a la cual está opuesta no es efectiva, es decir, reactiva a la luz solar. En el caso de un módulo PV flexible, como implica la descripción “flexible”, comprendería una célula fotovoltaica 11 de película delgada flexible.

“Composición” y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, tales como un polímero que se mezcla con otros polímeros o que contiene aditivos, rellenos, o similares. Se incluyen como composiciones las mezclas de pre-reacción, de reacción y de post-reacción, la última de las cuales incluirá productos de reacción y sub-productos, así como componentes sin reaccionar de la mezcla de reacción y productos de descomposición, si los hubiera, formados a partir de uno o más componentes de la mezcla de pre-reacción o de reacción.

“Mezcla”, “mezcla polimérica” y términos similares significan una composición de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no. Dicha mezcla puede ser de fase separada o no. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, tal como se determina mediante espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X, y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminados, pero una o más capas de un laminado puede contener una mezcla.

“Polímero” significa un compuesto preparado polimerizando monómeros, tanto del mismo tipo como de diferente tipo. El término genérico polímero abarca por tanto el término homopolímero, empleado habitualmente para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero tal como se define más adelante. También abarca todas las formas de interpolímeros, p.ej., aleatorio, de bloque, etc. Los términos “polímero de etileno/α-olefina” y “polímero de propileno/α-olefina” son indicativos de interpolímeros como se describe más adelante. Cabe destacar que, aunque un polímero a menudo es referido como “constituido por” monómeros, “basado en” un

monómero especificado o un tipo de monómero especificado, “que contiene” un contenido de monómero especificado, o similar, obviamente se entiende que se refiere al remanente polimerizado del monómero especificado y no a las especies sin polimerizar.

“Interpolímero” significa un polímero preparado mediante polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, empleados habitualmente para referirse a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros diferentes, p.ej., terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

“Poliolefina”, “polímero de poliolefina”, “resina de poliolefina” y términos similares significan un polímero producido a partir de una única olefina (también denominada alqueno, con la fórmula general C_nH_{2n}) como monómero. El polietileno se produce polimerizando etileno con o sin uno o más comonómeros, el polipropileno polimerizando propileno con o sin uno o más comonómeros, etc. De este modo, las poliolefinas incluyen interpolímeros tales como copolímeros de etileno/α-olefina, copolímeros de propileno/α-olefina, etc.

“(Met)” indica que el compuesto sustituido con metilo está incluido en el término. Por ejemplo, el término “etilen-glicidil (met)acrilato” incluye etilen-glicidil acrilato (E-GA) y etilen-glicidil metacrilato (E-GMA), individual o colectivamente.

El “punto de fusión” tal como se usa en la presente memoria se mide típicamente mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para medir los picos de fusión de poliolefinas tal como se describe en la Patente de EE.UU. 5.783.638. Muchas mezclas que comprenden dos o más poliolefinas tendrán más de un pico de fusión; muchas poliolefinas individuales comprenderán solo un pico de fusión.

Módulo PV

La invención se describe en el contexto de un módulo PV como el ilustrado en la Figura 1, entendiendo que la construcción del módulo PV y los materiales de construcción pueden variar ampliamente, p.ej., la lámina posterior puede ser monocapa o multicapa, los polímeros de las construcciones encapsulante y de lámina posterior pueden variar, los materiales y la construcción de la célula PV pueden variar, etc. Un elemento fundamental de la invención es la capacidad de la organoarcilla para capturar impurezas en los polímeros que, si no son capturadas, pueden conducir a fugas de corriente y a la pérdida resultante de la eficacia de la célula PV. Esto es particularmente cierto con los componentes del módulo PV fabricados con polímeros que contienen residuo de catalizador que puede migrar posteriormente, típicamente en una forma iónica, a lo largo de la estructura.

Capa C de la lámina posterior

En una realización, las resinas de poliolefina útiles en la capa inferior o Capa C de la lámina posterior tienen un punto de fusión de al menos 125ºC, preferiblemente superior a 140ºC, más preferiblemente superior a 150ºC e incluso más preferiblemente superior a 160ºC. Dichas resinas de poliolefina preferiblemente son polímeros basados en propileno, referidos habitualmente como polipropilenos. Dichas poliolefinas preferiblemente se preparan con catalizadores multi-sitio, p.ej., catalizadores de Zeigler-Natta y Phillips. En general, las resinas de poliolefina con un punto de fusión de al menos 125ºC a menudo exhiben unas propiedades de rigidez deseables útiles en la protección del dispositivo electrónico del módulo.

Respecto a las resinas de poliolefina en general, tales como las adecuadas para la Capa C o para otros componentes poliméricos de la presente invención, el monómero único (o el monómero primario en el caso de interpolímeros) se selecciona típicamente entre etileno, propeno (propileno), 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, y 1-octadeceno y preferiblemente es propileno para la resina de poliolefina de la Capa C. Si la resina de poliolefina es un interpolímero, entonces el(los) comonómero(s) diferente(s) del monómero primero o primario es/son típicamente una o más α-olefinas. Para los propósitos de esta invención, el etileno es una α-olefina si el monómero primario es propileno o una olefina superior. La co-α-olefina es entonces preferiblemente una α-olefina C_{2-20} lineal, ramificada o cíclica diferente. Los ejemplos de α-olefinas C_{2-20} para uso como comonómeros incluyen etileno, propeno (propileno), 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Las α-olefinas para uso como comonómeros también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una α-olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alil ciclohexano) y vinil ciclohexano. Aunque no son α-olefinas en el sentido clásico del término, para los propósitos de esta invención determinadas olefinas cíclicas, tal como norborneno y olefinas relacionadas, son α-olefinas y pueden usarse como comonómero en lugar de parte o de todas las α-olefinas descritas anteriormente. De forma similar, el estireno y sus olefinas relacionadas (por ejemplo, α-metilestireno, etc.) son α-olefinas para los propósitos de los comonómeros según esta invención. El ácido acrílico y metacrílico y sus ionómeros respectivos, y los acrilatos y metacrilatos, también son α-olefinas comonómeros para los propósitos de esta invención. Los copolímeros de poliolefina ilustrativos incluyen, aunque sin limitación, etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/ácido acrílico (EAA), etileno/ácido metacrílico (EMA), etileno/acrilato o metacrilato, EVA y similares. Los terpolímeros ilustrativos incluyen etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/buteno, etileno/buteno/1-octeno, y etileno/buteno/estireno. Los copolímeros pueden ser aleatorios o de bloque.

Las resinas de poliolefina de alto punto de fusión (que tienen un punto de fusión de al menos 125ºC), que son útiles en la presente invención y preferidas para uso como la totalidad o la mayoría de la Capa C del fondo de la lámina posterior multicapa de la Figura 1 incluyen polímeros basados en propileno, también denominados polímeros de propileno o polipropilenos, que incluyen, p.ej., polipropileno o copolímeros de propileno que comprenden una mayoría de unidades derivadas de propileno y una minoría de unidades derivadas de otra α-olefina (incluyendo etileno). Estos polímeros basados en propileno incluyen homopolímero de polipropileno, copolímeros de propileno y uno o más monómeros de olefina adicionales, una mezcla de dos o más homopolímeros o dos o más copolímeros, y una mezcla de uno o más homopolímeros con uno o más copolímeros, siempre que tenga un punto de fusión de 125ºC o más. Los polímeros basados en polipropileno pueden variar ampliamente en forma e incluyen, por ejemplo, homopolímero de propileno sustancialmente isotáctico, copolímeros de propileno aleatorios, y copolímeros de propileno de injerto o bloque.

Los copolímeros de propileno preferiblemente comprenden al menos 85, más preferiblemente al menos 87 e incluso más preferiblemente al menos 90, unidades porcentuales en mol derivadas de propileno. El resto de las unidades del copolímero de propileno derivan de unidades de al menos una α-olefina que tiene hasta aproximadamente 20, preferiblemente hasta 12 y más preferiblemente hasta 8, átomos de carbono. La α-olefina es preferiblemente una α-olefina C_{3-20} lineal, ramificada o cíclica, como se ha descrito anteriormente.

En general, las resinas de polímero de propileno preferidas incluyen homopolímeros de polipropileno, preferiblemente polipropileno de alta cristalinidad tal como polipropilenos de alta rigidez y dureza. Preferiblemente la MFR del polímero de propileno (medida como dg/min a 230ºC/2,16 kg) es al menos aproximadamente 0,5, preferiblemente al menos aproximadamente 1,5, y más preferiblemente al menos aproximadamente 2,5 dg/min e inferior o igual a aproximadamente 25, preferiblemente inferior o igual a aproximadamente 20, y lo más preferiblemente inferior o igual a aproximadamente 18 dg/min.

En general, las resinas de polímero de propileno preferidas para la Capa C tienen valores de calor de fusión (que refleja la relativamente mayor cristalinidad) medidos mediante DSC de al menos aproximadamente 60 Julios por gramo (J/g), más preferiblemente al menos aproximadamente 90 J/g, aún más preferiblemente al menos aproximadamente 110 J/g y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 120 J/g. Para las medidas del calor de fusión, como es conocido de forma general y llevado a la práctica por los especialistas del campo, se utiliza el equipo de DSC como se describe de forma general más adelante con atmósfera de nitrógeno a 10ºC/min desde 23ºC hasta 220ºC, se mantiene isotermo a 220ºC durante 3 minutos, se baja a 23ºC a 10ºC/min y se vuelve a subir a 220ºC a 10ºC/min. Los segundos datos de calor se usan para calcular el calor de fusión de la transición de fusión.

A continuación se muestran polímeros de propileno ilustrativos, aunque no limitativos, que pueden usarse en las láminas posteriores de esta invención: un copolímero de impacto de propileno que incluye, aunque sin limitación, DOW Polipropileno T702-12N; un homopolímero de propileno que incluye, aunque sin limitación, DOW Polipropileno H502-25RZ; y un copolímero aleatorio de propileno que incluye, aunque sin limitación, DOW Polipropileno R751-12N. Otros polipropilenos incluyen alguno de los polímeros VERSIFY™ disponibles en The Dow Chemical Company, los polímeros VISTAMAXX™ disponibles en ExxonMobil Chemical Company, y los polímeros PRO-FAX™ disponible en Lyondell Basell Industries, p.ej., PRO-FAX™ SR-256M, que es una resina de copolímero de propileno clarificado con una densidad de 0,90 g/cm^3 y una MFR de 2 g/10 min, PRO-FAX™ 8623, que es una resina de copolímero de propileno de impacto con una densidad de 0,90 g/cm^3 y una MFR de 1,5 g/10 min. Otras resinas de propileno incluyen las mezclas en-reactor de CATALLOY™ de polipropileno (homo- o copolímero) con uno o más de copolímero de propileno-etileno o de etileno-propileno (todos disponibles en Basell, Elkton, MD), el homopolímero de propileno de Shell KF 6100; el copolímero de propileno de Solvay KS 4005; y el terpolímero de propileno de Solvay KS 300. Adicionalmente, INSPIRE™ D114, que es un polipropileno de copolímero de impacto ramificado con una tasa de flujo en fundido (MFR) de 0,5 dg/min (230ºC/2,16 kg) y un punto de fusión de 164ºC sería un polipropileno adecuado. En general, un polipropileno de alta cristalinidad adecuado con una elevada rigidez y dureza incluye, aunque sin limitación, INSPIRE™ 404 con una MFR de 3 dg/min, e INSPIRE™ D118.01 con una tasa de flujo en fundido de 8,0 dg/min (230ºC/2,16 kg), (ambos también disponibles en The Dow Chemical Company).

Las resinas de mezcla de polímero de propileno también pueden usarse cuando las resinas de polipropileno como las descritas anteriormente pueden ser mezcladas o diluidas con uno o más polímeros adicionales, que incluyen poliolefinas como las descritas a continuación, hasta el punto que el otro polímero es (i) miscible o compatible con el polipropileno, (ii) tiene poco, o ningún, impacto negativo sobre las propiedades deseables del polipropileno, p.ej., dureza y módulo, y (iii) el polipropileno constituye al menos aproximadamente 55, preferiblemente al menos aproximadamente 60, más preferiblemente al menos aproximadamente 65 y aún más preferiblemente al menos aproximadamente 70, por ciento en peso de la mezcla. El polímero de polipropileno también puede mezclarse con copolímeros de olefina cíclica tales como el copolímero de olefina cíclica TOPAS™ 6013F-04 disponible en Topas Advanced Polymers, Inc. con cantidades preferidas cuando se usan al menos aproximadamente 2, preferiblemente 4, y más preferiblemente 8 por ciento en peso, y hasta incluido 40, preferiblemente 35 y más preferiblemente 30 por ciento en peso. En general, las resinas de polímero de propileno para la Capa C pueden comprender un modificador de impacto tal como plastómeros de etilen octeno tales como AFFINITY™ PL 1880G, EG 8100G, y PL 1850G disponibles en The Dow Chemical Company. En general, éstos son usados en cantidades de al menos aproximadamente 2 por ciento en peso, preferiblemente al menos aproximadamente 5 y más preferiblemente al menos aproximadamente 8 por ciento en peso, y preferiblemente menos de aproximadamente 45 % en peso, preferiblemente

menos de aproximadamente 35 por ciento en peso y más preferiblemente menos de aproximadamente 30 por ciento en peso. Otras resinas de mezcla o de modificación de impacto candidatas son gomas de etileno/propileno (opcionalmente mezcladas con polipropileno en-reactor) y uno o más materiales compuestos de bloque como los descritos en la presente memoria. También pueden usarse combinaciones de modificadores de impacto de diferentes tipos.

Otros aditivos que podrían usarse con las resinas de polímero de propileno son rellenos inorgánicos tal como talco (que incluye talco recubierto de epoxi), colorantes, retardantes de llama (halogenados y no halogenados) y compuestos sinérgicos retardantes de llama tales como Sb_2O_3.

Capa B de la lámina posterior

La composición de la Capa B de la lámina posterior de una realización de la invención, a menudo referida como capa "de amarre", se selecciona para adherirse, preferiblemente por co-extrusión o alternativamente, pero menos preferiblemente, mediante un proceso de laminación (tal como laminación por extrusión, laminación térmica o laminación adhesiva) a las capas C y A (u opcionalmente otra capa). La Capa B típicamente comprende una resina de material compuesto de copolímero de bloque cristalino ("CBC") y/o determinadas resinas de material compuesto de copolímero de bloque ("BC's"), CBC's y BC's colectivamente referidas como "resinas de material compuesto de bloque y de bloque cristalino", "resinas de material compuestos" o "(C)BC's". La Capa B puede comprender alternativamente una mezcla de una o más CBC y con una o más BC, o una mezcla de una o ambas de dichas resinas con una o más resinas adicionales.

El término "copolímero de bloque" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (referidos como "bloques"), unidos de un modo lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas (enlazadas covalentemente) de extremo a extremo con respecto a una funcionalidad polimerizada, más que de un modo colgante o injertado. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o el tipo de comonómero incorporado en los mismos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tipo de cristalinidad (p.ej., polietileno frente a polipropileno), el tamaño de cristal atribuible a un polímero de dicha composición, el tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, la cantidad de ramificación, que incluye ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad, o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros de bloque de la invención se caracterizan por distribuciones únicas de la polidispersidad del polímero (PDI o Mw/Mn) y la distribución de longitud de bloque, debido, en una realización preferida, al efecto de agente(s) portador(es) en combinación con el(los) catalizador(es).

Tal como se usa en la presente memoria, los términos resinas de "material compuesto de bloque" o "material compuesto de copolímero de bloque" son diferentes de resinas de "materiales compuestos de bloque cristalinos" o "material compuesto de copolímero de bloque cristalino" en base a la cantidad de comonómero polimerizado con el polímero de etileno y el bloque de etileno del material compuesto. El término "BC" se refiere de forma general a polímeros que comprenden (i) un copolímero de etileno (EP) blando que tiene unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero es superior al 10 %mol e inferior al 90 %mol de etileno polimerizado, y preferiblemente superior al 20 %mol e inferior al 80 %mol, y lo más preferiblemente superior al 33 %mol e inferior al 75 %mol, (ii) un polímero de α-olefina cristalino (CAOP), en el que el monómero de α-olefina está presente en una cantidad superior al 90 y hasta el 100 por ciento molar, y preferiblemente superior al 93 por ciento molar, y más preferiblemente superior al 95 por ciento molar, y lo más preferiblemente superior al 98 por ciento molar, y (iii) un copolímero de bloque, preferiblemente un dibloque, que tiene un segmento blando y un segmento duro, en donde el segmento duro del copolímero de bloque tiene esencialmente la misma composición que el polímero de olefina-α del material compuesto de bloque y el segmento blando del copolímero de bloque tiene esencialmente la misma composición que el copolímero de etileno blando del material compuesto de bloque. Los copolímeros de bloque pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cuando se producen en un proceso continuo, los materiales compuestos de bloque de forma deseable poseen un PDI de entre 1,7 y 15, preferiblemente entre 1,8 y 3,5, más preferiblemente entre 1,8 y 2,2, y lo más preferiblemente entre 1,8 y 2,1. Cuando se producen en un proceso discontinuo o semi-continuo, el bloque comprende de forma deseable un PDI entre 1,0 y 2,9, preferiblemente entre 1,3 y 2,5, más preferiblemente entre 1,4 y 2,0, y lo más preferiblemente entre 1,4 y 1,8. Dichos materiales compuestos de bloque se describen, por ejemplo, en las Publicaciones de Solicitud de Patente de los EE.UU. nº US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249, todas publicadas el 7 de abril de 2011, e incorporadas a la presente memoria en referencia a las descripciones de los materiales compuestos de bloque, de los procesos para fabricarlos y de los métodos para analizarlos.

Tal como se ha mencionado anteriormente, de forma alternativa o adicionalmente al CBC (discutido en más detalle más adelante), se pueden emplear determinadas resinas "BC" adecuadas en la Capa B de las películas según la presente invención. Los "BC's" adecuados específicos comprenden un copolímero de etileno (EP) blando que tienen un contenido de comonómero superior al 80 %mol y hasta el 90 %mol y preferiblemente superior al 85 %mol y lo más preferiblemente superior al 87 %mol, pero en caso contrario un BC como el que se describe en la presente memoria de forma general.

El término “material compuesto de bloque cristalino” (CBC) (que incluye el término “material compuesto de copolímero de bloque cristalino”) se refiere a polímeros que comprenden un polímero basado en etileno cristalino (CEP), un polímero basado en alfa-olefina cristalino (CAOP), y un copolímero de bloque que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de alfa-olefina cristalino (CAOB), en donde el CEB del copolímero de bloque tiene esencialmente la misma composición que el CEP del material compuesto de bloque y el CAOB del copolímero de bloque tiene esencialmente la misma composición que el CAOP del material compuesto de bloque. Adicionalmente, la división composicional entre la cantidad de CEP y CAOP será esencialmente la misma que entre los correspondientes bloques del copolímero de bloque. Los copolímeros de bloque pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cada uno de los segmentos respectivos pueden contener ramificaciones de cadena larga, pero el segmento de copolímero de bloque es sustancialmente lineal, lo contrario de contener bloques injertados o ramificados. Cuando son producidos en un proceso en continuo, los materiales compuestos de bloque cristalinos poseen de forma deseable un PDI entre 1,7 y 15, preferiblemente entre 1,8 y 10, preferiblemente entre 1,8 y 5, más preferiblemente entre 1,8 y 3,5. Dichos materiales compuestos de bloque cristalinos se describen, por ejemplo, en las siguientes solicitudes de patente presentadas: PCT/US11/41189; US 13/165054; PCT/US11/41191; US 13/165073; PCT/US11/41194; y US 13/165096; todas presentadas el 21 de junio de 2011.

CAOB se refiere a bloques altamente cristalinos de unidades de alfa olefina polimerizadas en los que el monómero está presente en una cantidad superior al 90 %mol, preferiblemente superior al 93 por ciento molar, más preferiblemente superior al 95 por ciento molar, y preferiblemente superior al 96 por ciento molar. En otras palabras, el contenido de comonómero de los CAOBs es inferior al 10 por ciento molar, y preferiblemente inferior al 7 por ciento molar, y más preferiblemente inferior al 5 por ciento molar, y lo más preferiblemente inferior al 4 %mol. Los CAOBs con cristalinidad de propileno tienen puntos fusión correspondientes de 80ºC y por encima, preferiblemente de 100ºC y por encima, más preferiblemente de 115ºC y por encima, y lo más preferiblemente de 120ºC y por encima. En algunas realizaciones, el CAOB comprende todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. CEB, por otro lado, se refiere a bloques de unidades de etileno polimerizadas en las que el contenido de comonómero es 10 %mol o inferior, preferiblemente entre 0 %mol y 10 %mol, más preferiblemente entre 0 %mol y 7 % mol y lo más preferiblemente entre 0 %mol y 5 %mol. Dicho CEB tiene puntos de fusión correspondientes que son preferiblemente de 75ºC y por encima, más preferiblemente de 90ºC, y 100ºC y por encima.

Segmentos “duros” se refiere a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad superior al 90 por ciento molar, y preferiblemente superior al 93 por ciento molar, y más preferiblemente superior al 95 por ciento molar, y lo más preferiblemente superior al 98 por ciento molar. En otras palabras, el contenido de comonómero en los segmentos duros es del modo más preferible inferior al 2 por ciento molar, y más preferiblemente inferior al 5 por ciento molar, y preferiblemente inferior al 7 por ciento molar, e inferior al 10 por ciento molar. En algunas realizaciones, los segmentos duros comprenden todas o sustancialmente todas las unidades de propileno. Los segmentos “blandos”, por otro lado, se refieren a bloques amorfos, sustancialmente amorfos o elastoméricos de unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero es superior al 10 %mol e inferior al 90 %mol y preferiblemente superior al 20 %mol e inferior al 80 %mol, y lo más preferiblemente superior al 33 %mol e inferior al 75 %mol.

Los BC’s y/o CBC’s se preparan preferiblemente mediante un proceso que comprende poner en contacto un monómero polimerizable por adición, o una mezcla de monómeros, en condiciones de polimerización por adición con una composición que comprende al menos un catalizador de polimerización por adición, un co-catalizador y un agente portador de cadena, caracterizándose dicho proceso por la formación de al menos parte de las cadenas poliméricas en crecimiento en condiciones de proceso diferenciadas en dos o más reactores que operan en condiciones de polimerización de estado estacionario o en dos o más zonas de un reactor que opera en condiciones de polimerización de flujo pistón. En una realización preferida, los BC’s y/o CBC’s comprenden una fracción de copolímero de bloque que posee una distribución más probable de longitudes de bloque.

Los procesos adecuados útiles para producir los materiales compuestos de bloque y los materiales compuestos de bloque cristalinos pueden encontrarse, por ejemplo, en el documento US 2008/0269412.

Los catalizadores adecuados y los precursores de catalizadores adecuados para uso en la preparación de los BC’s y/o CBC’s de la invención incluyen complejos metálicos tales como los descritos en el documento WO2005/090426, en particular, los descritos que comienzan en la página 20, línea 30 hasta la página 53, línea 20, que se incorporan a la presente memoria a modo de referencia. Los catalizadores adecuados también se describen en los documentos US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7.355.089 B2; o WO 2009/012215, que se incorporan a la presente memoria a modo de referencia en relación a los catalizadores.

Preferiblemente, los BC’s y/o CBC’s comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros. Preferiblemente, los polímeros de bloque de los BC’s y los CBC’s comprenden en forma polimerizada propileno y etileno y/o uno o más comonómeros de α-olefina C_{4-20}, y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales, o comprenden 4-metil-1-penteno y etileno y/o uno o más comonómeros de α-olefina C_{4-20}, o comprenden 1-buteno y etileno, propileno y/o uno o más comonómeros de α-olefina C_5-C_{20} y/o uno o más comonómeros copolimerizables adicionales. Los comonómeros adicionales adecuados se seleccionan entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados, y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero en los BC's y/o CBC's resultantes puede medirse usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Es altamente deseable que parte o todos los bloques poliméricos comprendan polímeros amorfos o relativamente amorfos tal como copolímeros de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y un comonómero, especialmente copolímeros aleatorios de propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno con etileno, y cualesquier bloques de polímero restantes (segmentos duros), si hay alguno, comprenden predominantemente propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. Preferiblemente dichos segmentos son polipropileno, polibuteno o poli-4-metil-1-penteno altamente cristalino o estéreo-específico, especialmente homopolímeros isotácticos.

Adicionalmente de forma preferible, los copolímeros de bloque de los BC's y/o CBC's comprenden entre 10 y 90 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y entre 90 y 10 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), preferiblemente entre 20 y 80 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y entre 80 y 20 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), lo más preferiblemente entre 30 y 70 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y entre 70 y 30 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos). En los segmentos blandos, el porcentaje molar de comonómero puede oscilar entre 10 y 90 por ciento molar, preferiblemente entre 20 y 80 por ciento molar, y lo más preferiblemente entre 33 y 75 %mol. En el caso en que el comonómero es etileno, está presente preferiblemente en una cantidad entre 10 %mol y 90 %mol, más preferiblemente entre 20 %mol y 80 %mol, y lo más preferiblemente entre 33 %mol y 75 %mol. Preferiblemente, los copolímeros comprenden segmentos duros que tienen entre 90 %mol y 100 %mol de propileno. Los segmentos duros pueden tener más del 90 %mol, preferiblemente más del 93 %mol y más preferiblemente más del 95 %mol de propileno, y lo más preferiblemente más del 98 %mol de propileno. Dichos segmentos duros tienen puntos de fusión correspondientes que son de 80ºC y por encima, preferiblemente de 100ºC y por encima, más preferiblemente de 115ºC y por encima, y lo más preferiblemente de 120ºC y por encima.

En algunas realizaciones, los materiales compuestos de copolímero de bloque de la invención tienen un Índice de Material Compuesto de Bloque (BCI, del inglés "Block Composite Index"), tal como se define más adelante, que superior a cero, pero inferior a aproximadamente 0,4, o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, el BCI es superior a aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. Adicionalmente, el BCI puede estar en el rango de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,7, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,7, o entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 0,9. En algunas realizaciones, el BCI está en el rango de entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,9, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,8, o entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,6, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,5, o entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,4. En otras realizaciones, el BCI está en el rango de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 1,0, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0, o entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 1,0, entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,0, entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,0, o entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 1,0.

Los materiales compuestos de bloque preferiblemente presentan una Tf superior a 100 ºC, preferiblemente superior a 120 ºC, y más preferiblemente superior a 125 ºC. Preferiblemente, la MFR del material compuesto de bloque está entre 0,1 y 1000 dg/min, más preferiblemente entre 0,1 y 50 dg/min, y más preferiblemente entre 0,1 y 30 dg/min.

De forma adicionalmente preferible, los materiales compuestos de bloque de esta realización de la invención presentan un peso molecular medio en peso (Mw) entre 10.000 y aproximadamente 2.500.000, preferiblemente entre 35000 y aproximadamente 1.000.000 y más preferiblemente entre 50.000 y aproximadamente 300.000, preferiblemente entre 50.000 y aproximadamente 200.000.

Preferiblemente, los polímeros de material compuesto de bloque de la invención comprenden etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonómeros en forma polimerizada. Preferiblemente, los copolímeros de bloque de los materiales compuestos de bloque cristalinos comprenden en forma polimerizada etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonómeros de α-olefina C_{4-20}. Los comonómeros adecuados adicionales se seleccionan entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos de vinilo halogenados, y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero de los polímeros de material compuesto de bloque resultante puede medirse usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Preferiblemente, los polímeros de material compuesto de bloque cristalinos de la invención comprenden entre 0,5 y 95 %p/p de CEP, entre 0,5 y 95 %p/p de CAOP y entre 5 y 99 %p/p de copolímero de bloque. Más preferiblemente, los polímeros de material compuesto de bloque cristalinos comprenden entre 0,5 y 79 %p/p de CEP, entre 0,5 y 79 %p/p de CAOP y entre 20 y 99 %p/p de copolímero de bloque, y más preferiblemente entre 0,5 y 49 %p/p de CEP, entre 0,5 y 49 %p/p de CAOP y entre 50 y 99 %p/p de copolímero de bloque. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de material compuesto de bloque cristalino. La suma de los porcentajes en peso de CEP, CAOP y copolímero de bloque es igual a 100%.

Preferiblemente, los copolímeros de bloque de la invención comprenden entre 5 y 95 por ciento en peso de bloques de etileno cristalinos (CEB) y entre 95 y 5 por ciento p/p de bloques de alfa-olefina cristalinos (CAOB). Pueden comprender entre 10 %p/p y 90 %p/p de CEB y entre 90 %p/p y 10 %p/p de CAOB. Más preferiblemente, los copolímeros de bloque comprenden entre 25 y 75 %p/p de CEB y entre 75 y 25 %p/p de CAOB, e incluso más preferiblemente comprenden entre 30 y 70 %p/p de CEB y entre 70 y 30 %p/p de CAOB.

En algunas realizaciones, los materiales compuestos de bloque de la invención tienen un Índice de Material Compuesto de Bloque Cristalino (CBCI), como se define más adelante, que es superior a cero, pero inferior a aproximadamente 0,4 o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, el CBCI es superior a aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. En algunas realizaciones, el CBCI está en el rango entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,9, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,8, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,7 o entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 0,6. Adicionalmente, el CBCI puede estar en el rango de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 0,7, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 0,7, o entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 0,9. En algunas realizaciones, el CBCI está en el rango entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,9, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,8, o entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,7, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,6, entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,5, o entre aproximadamente 0,3 y aproximadamente 0,4. En otras realizaciones, el CBCI está en el rango de entre aproximadamente 0,4 y aproximadamente 1,0, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 1,0, o entre aproximadamente 0,6 y aproximadamente 1,0, entre aproximadamente 0,7 y aproximadamente 1,0, entre aproximadamente 0,8 y aproximadamente 1,0, o entre aproximadamente 0,9 y aproximadamente 1,0.

De forma adicionalmente preferible, los materiales compuestos de bloque cristalinos de esta realización de la invención tienen un peso molecular medio en peso (Mw) entre 1.000 y aproximadamente 2.500.000, preferiblemente entre 35000 y aproximadamente 1.000.000 y más preferiblemente entre 50.000 y 500.000, entre 50.000 y aproximadamente 300.000, y preferiblemente entre 50.000 y aproximadamente 200.000.

La composición global de cada resina se determina mediante DSC, RMN, GPC, DMS y morfología TEM. Se puede usar además fraccionamiento en xileno y fraccionamiento HTLC para estimar el rendimiento de copolímero de bloque, y en particular el índice de material compuesto de bloque. Éstos se describen con más detalle en las Publicaciones de Solicitud de Patente de los EE.UU. nº US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC) se usa para medir, entre otras cosas, los calores de fusión de los bloques cristalinos y de los materiales compuestos de bloque, y se lleva a cabo en un equipo TA Instruments Q1000 DSC equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un muestreador automático. Se usa una purga de flujo de nitrógeno de 50 mL/min. La muestra se compacta en una lámina delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 190ºC y después es enfriada con aire a temperatura ambiente (25ºC). Entonces se cortan aproximadamente 3-10 mg de material, se pesan con precisión, y se colocan en una cápsula ligera de aluminio (aprox. 50 mg) que a continuación es cerrada. Se investiga el comportamiento térmico de la muestra con el siguiente perfil de temperaturas: la muestra es calentada rápidamente hasta 190ºC y mantenida isoterma durante 3 minutos a fin de eliminar cualquier historial térmico previo. A continuación, la muestra es enfriada hasta -90ºC con una rampa de enfriamiento de 10ºC/min y mantenida a -90ºC durante 3 minutos. La muestra es calentada entonces hasta 190ºC con una rampa de calefacción de 10ºC/min. Se registran las curvas de enfriamiento y la segunda de calentamiento. Para las medidas de calor de fusión correspondientes a las resinas CBC y BC especificadas, como es sabido y llevado a cabo de forma rutinaria por los especialistas en esta área, se dibuja la línea base para el cálculo desde la sección inicial plana previa al inicio de la fusión (típicamente en el rango de entre aproximadamente -10ºC y aproximadamente -20ºC para estos tipos de materiales) y se extiende hasta el final de la fusión de la segunda curva de calentamiento.

A modo de resumen:

Las resinas de material compuesto de bloque (BC's) adecuadas comprenden:

i) Un polímero de etileno (EP) que comprende entre aproximadamente 80 y aproximadamente 90 %mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos aproximadamente 85 %mol;

ii) Un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP); y

iii) Un copolímero de bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno (EB) que comprende entre aproximadamente 80 y aproximadamente 90 %mol de etileno y (b) un bloque cristalino de alfa-olefina (CAOB).

Las resinas de material compuesto de bloque cristalinas (CBC's) comprenden:

i) Un polímero de etileno cristalino (CEP) que comprende al menos más de aproximadamente el 90 %mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos aproximadamente 93 %mol;

ii) Un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP); y

iii) Un copolímero de bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno cristalino (CEB) que comprende al menos más de aproximadamente el 90 %mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos aproximadamente 93 %mol y (b) un bloque de alfa-olefina cristalino (CAOB).

Otro modo de resumir de forma colectiva la(s) resina(s) adecuada(s) usada(s) en la Capa B es que comprende un CBC o un BC especificado que comprende:

i) Un polímero de etileno que comprende al menos aproximadamente el 80 %mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos aproximadamente el 85 %mol, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 %mol, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 93 %mol de etileno polimerizado;

ii) Un polímero cristalino basado en alfa-olefina (CAOP); y

iii) Un copolímero de bloque que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos aproximadamente el 80 %mol de etileno polimerizado, preferiblemente al menos aproximadamente el 85 %mol, más preferiblemente al menos aproximadamente el 90 %mol, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente el 93 %mol de etileno polimerizado y (b) un bloque de alfa-olefina cristalino (CAOB).

La(s) resina(s) BC y/o CBC adecuada(s) preferida(s) para la Capa B tiene(n) una cantidad de CAOB (en la parte (iii)) en el rango de entre aproximadamente 30 y aproximadamente 70 % en peso (en base a (iii)), preferiblemente al menos aproximadamente 40 %p/p, más preferiblemente al menos aproximadamente 45 %p/p y lo más preferiblemente aproximadamente 50 %p/p, y preferiblemente hasta aproximadamente 60 %p/p, y preferiblemente hasta aproximadamente 55 %p/p (el balance en cada caso es polímero de etileno). También se ha observado que la(s) resina(s) de BC y/o CBC adecuada(s) para la Capa B tiene(n) un índice de material compuesto de bloque (cristalino) de al menos aproximadamente 0,1, preferiblemente al menos aproximadamente 0,3, preferiblemente al menos aproximadamente 0,5 y más preferiblemente al menos aproximadamente 0,7. Otra forma de caracterizar la(s) resina(s) BC y/o CBC adecuada(s) esencial(es) para la Capa B es teniendo una MFR en el rango entre aproximadamente 1 y aproximadamente 50 dg/min; preferiblemente al menos aproximadamente 2, más preferiblemente al menos aproximadamente 3; y preferiblemente hasta aproximadamente 40, y preferiblemente hasta aproximadamente 30 g/min.

En general, los BC's que pueden usarse en la Capa B según la presente invención tendrán valores de calor de fusión (generalmente relacionados con su contenido de etileno en el EP y el EB) de al menos aproximadamente 75 julios por gramo (J/g), más preferiblemente de al menos aproximadamente 80 J/g, aún más preferiblemente de al menos aproximadamente 85 J/g y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 90 J/g, medido mediante DSC. En general, los CBC's que pueden usarse en la Capa B según la presente invención tendrán valores de calor de fusión (que reflejan el contenido de etileno relativamente mayor en el CEP y el CEB) medidos mediante DSC de al menos aproximadamente 85 julios por gramo (J/g), más preferiblemente de al menos aproximadamente 90 J/g. En cualquier caso, los valores de calor de fusión para polímeros de estos tipos generalmente tendrían un máximo en el área de aproximadamente 125 J/g. Para las medidas de calor de fusión, como es conocido y llevado a la práctica de forma general por los especialistas en esta área, el DSC se aplica como se describe de forma general a continuación, con nitrógeno a 10ºC/min desde 23ºC hasta 220ºC, manteniendo isotermo a 220ºC, bajar a 23ºC a 10ºC/min y vuelta a 220ºC a 10ºC/min. Los segundos datos de calor se usan para calcular el calor de fusión de la transición de fusión.

También se pueden usar mezclas de estas resinas cuando se mezclan o diluyen con uno o más polímeros adicionales, que incluyen poliolefinas como las descritas en la presente memoria, hasta el punto en que (i) el polímero adicional sea miscible o altamente compatible con el BC y/o el CBC, (ii) el polímero adicional tenga poco, o ningún, impacto negativo sobre las propiedades deseables del material compuesto de copolímero de bloque de poliolefina, p.ej., dureza y módulo, y (iii) la(s) resina(s) de BC y/o CBC constituye(n) entre al menos aproximadamente 40 y 99 por ciento en peso de la mezcla, preferiblemente al menos aproximadamente 60, más preferiblemente al menos aproximadamente 75, y más preferiblemente al menos aproximadamente 75, y más preferiblemente al menos aproximadamente 80 por ciento en peso de la mezcla. La mezcla se puede usar para proporcionar: compatibilidad mejorada (adhesión) con C y/u otras capas en un rango de condiciones de menores costes. En particular, las mezclas se emplearían de forma deseable cuando la Capa B se emplea como capa superficial, como se discute más adelante, y dicha superficie de película necesita unas propiedades suficientes para enrollarse, manejo, envasado, transporte y montaje en las estructuras laminadas finales, tal como en módulos de dispositivos electrónicos.

Capa A de la lámina posterior

La Capa A según la presente invención, a menudo referida como capa de "sellado", se selecciona para ser adherida, preferiblemente mediante co-extrusión o alternativamente, aunque menos preferiblemente, mediante un proceso de laminación (tal como laminación por extrusión, laminación térmica o laminación adhesiva) a la capa de amarre (Capa B) en producción de la película según la invención y para adherir la película a otras películas o artículos tales como las películas de encapsulación empleadas en el montaje de dispositivos electrónicos ("películas de encapsulación" que se discuten como más detalle más adelante). Los materiales de la Capa A se pueden seleccionar de entre una amplia variedad de tipos diferentes de materiales utilizados en mezclas y/o capas como se describe en detalle más

adelante. Entre otras cosas, la delgadez relativa de la Capa A la distingue de una capa que serviría como capa de "encapsulación".

La amplia variedad de materiales candidatos para la capa de sellado incluye generalmente un amplio rango de polímeros termoplásticos basados en etileno, tal como polietileno de baja densidad (LDPE) libre de radicales y de alta presión, polímeros basados en etileno preparados con catalizadores de Ziegler-Natta, que incluyen polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) heterogéneo, polietileno de ultra baja densidad (ULDPE), y polietileno de muy baja densidad (VLDPE), así como polímeros etilénicos de reactor múltiple (mezclas "en-reactor" de PE de Ziegler-Natta y PE de metaloceno, tal como los productos descritos en las Patentes de EE.UU. nº 6.545.088 (Kolthammer et al.); 6.538.070 (Cardwell et al.); 6.566.446 (Parikh et al.); 5.844.045 (Kolthammer et al.); 5.869.575 (Kolthammer et al.); y 6.448.341 (Kolthammer et al.)). Los ejemplos comerciales de polímeros basados en etileno lineales incluyen el copolímero de polietileno lineal de ultra baja densidad ATTANE™, las resinas de polietileno DOWLEX™, y el polietileno de muy baja densidad FLEXOMER™, todos disponibles en The Dow Chemical Company. Otros polímeros sintéticos adecuados incluyen interpolímeros de etileno/dieno, etileno-ácido acrílico (EAA), etileno-vinil acetato (EVA), etileno-etil acrilato (EEA), etileno-metil acrilato (EMA), etileno-n-butil acrilato (EnBA), etileno-ácido metacrílico (EMAA), diversos tipos de ionómeros, y copolímeros de etileno/alcohol vinílico. Los polímeros homogéneos basados en olefinas tal como plastómeros o elastómeros basados en etileno también pueden ser útiles como componentes de las mezclas o los compuestos preparados con los polímeros etilénicos de esta invención. Los ejemplos comerciales de plastómeros o elastómeros basados en etileno, homogéneos, catalizados por metalocenos, incluyen los plastómeros de poliolefina AFFINITY™ y los elastómeros de poliolefina ENGAGE™, ambos disponibles en The Dow Chemical Company, y los ejemplos comerciales de plastómeros y elastómeros basados en propileno, homogéneos, incluyen los polímeros de altas prestaciones VERSIFY™, disponibles en The Dow Chemical Company, y los polímeros VISTAMAX™ disponibles en ExxonMobil Chemical Company.

Interpolímeros olefínicos de la Capa A

Algunos ejemplos preferidos específicos de interpolímeros olefínicos útiles en esta invención, particularmente en la capa superior de la lámina posterior, incluyen polietileno de muy baja densidad (VLDPE) (p.ej., FLEXOMER™ etileno/1-hexeno polietileno fabricado por The Dow Chemical Company), copolímeros de etileno/α-olefina ramificados homogéneamente, lineales (p.ej., TAFMER™ de Mitsui Petrochemicals Company Limited y EXACT™ de Exxon Chemical Company), polímeros de etileno/α-olefina ramificados homogéneamente, sustancialmente lineales (p.ej., polietileno AFFINITY™ y ENGAGE™ disponible en The Dow Chemical Company), y copolímeros multi-bloque de etileno (p.ej., copolímeros de bloque de olefina INFUSE™ disponibles en The Dow Chemical Company). Los copolímeros de poliolefina más preferidos para uso en la capa superior de la lámina posterior son los copolímeros de etileno ramificados homogéneamente lineales y sustancialmente lineales, particularmente los copolímeros de etileno sustancialmente lineales que se describen más detalladamente en las Patentes de EE.UU. 5.272.236, 5.278.272 y 5.986.028 y los copolímeros multi-bloque de etileno que se describen más detalladamente en los documentos USP 7.355.089, WO 2005/090427, US2006/0199931, US2006/0199930, US2006/0199914, US2006/0199912, US2006/0199911, US2006/0199910, US2006/0199908, US2006/0199906, US2006/0199905, US2006/0199897, US2006/0199896, US2006/0199887, US2006/0199884, US2006/0199872, US2006/0199744, US2006/0199030, US2006/0199006 y US2006/0199983.

Copolímeros de etileno polares de la Capa A

Un copolímero de etileno polar preferido para uso en la capa superior de las películas reivindicadas es un copolímero EVA, que incluye mezclas que comprenden copolímeros EVA, que formarán una relación de sellado con otras películas o capas, p.ej., encapsulante, una lámina de vidrio de cobertura, etc., cuando se pongan en contacto adhesivo con la capa u otro componente. La ratio de unidades derivadas de etileno a unidades derivadas de vinil acetato en el copolímero, antes del anclaje u otra modificación, pueden variar ampliamente, pero típicamente el copolímero EVA contiene al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos aproximadamente 2, más preferiblemente al menos aproximadamente 4 e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 6 unidades de %p/p derivadas de vinil acetato. Típicamente, el copolímero EVA contiene menos de aproximadamente 33 unidades de %p/p derivadas de vinil acetato, preferiblemente menos de aproximadamente 30, preferiblemente menos de aproximadamente 25, preferiblemente menos de aproximadamente 22, preferiblemente menos de aproximadamente 18 y más preferiblemente menos de aproximadamente 15 unidades de %p/p derivadas de vinil acetato. El copolímero EVA puede prepararse mediante cualquier proceso que incluye polimerización de emulsión, disolución y de alta-presión.

El copolímero EVA antes de anclaje u otra modificación típicamente presenta una densidad inferior a aproximadamente 0,95, preferiblemente inferior a aproximadamente 0,945, más preferiblemente inferior a aproximadamente 0,94 g/cm3. El mismo copolímero EVA típicamente tiene una densidad superior a aproximadamente 0,9, preferiblemente superior a 0,92 y más preferiblemente superior a aproximadamente 0,925 g/cm3. La densidad se mide mediante el procedimiento de la norma ASTM D-792. Los copolímeros EVA generalmente se caracterizan como semi-cristalinos, flexibles y con buenas propiedades ópticas, p.ej., alta transmisión de luz visible y UV y baja turbidez.

Otro copolímero de etileno polar preferido útil como capa superior de la lámina posterior es un copolímero de etileno acrilato tal como los copolímeros de etileno etil acrilato (EEA) y etileno metil acrilato (EMA) (incluyendo las mezclas que comprenden cualquiera de ellos), que también pueden formar una relación de sellado con la capa adyacente, tal

como una capa encapsulante en un módulo de dispositivo electrónico, cuando se ponen en contacto adhesivo. La ratio de unidades derivadas de etileno a unidades derivadas de etil acrilato o metil acrilato en el copolímero, antes del anclaje o de otra modificación, puede variar ampliamente, pero típicamente el copolímero de EEA o EMA contiene al menos aproximadamente 1, preferiblemente al menos aproximadamente 2, más preferiblemente al menos aproximadamente 4 e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente 6, unidades de %p/p derivadas de etil acrilato o metil acrilato. Típicamente, el copolímero de EEA o EMA contiene menos de aproximadamente 28, preferiblemente menos de aproximadamente 25, más preferiblemente menos de 22, y más preferiblemente menos de aproximadamente 19, unidades de %p/p derivadas de etil acrilato o metil acrilato.

Estos copolímeros de etileno polares (p.ej., copolímeros EVA, EEA o EMA) típicamente tienen un índice de fusión (MI, medido con el procedimiento de la norma ASTM D-1238 (190C/2,16kg) inferior a 100, preferiblemente inferior a 75, más preferiblemente inferior a 50 e incluso más preferiblemente inferior a 30, g/10min. El MI mínimo típico es al menos de aproximadamente 0,3, más preferiblemente 0,7, y más preferiblemente es al menos aproximadamente 1 g/10 min.

Una capa superior preferida de la lámina posterior es una formulación de mezcla de un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que comprende copolímero de etileno polar en una cantidad de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 45 % en peso, dependiendo el % en peso del copolímero de etileno polar que esté siendo usado.

MAH-m-poliolefinas de la Capa A

Las MAH-m-poliolefinas son otro material de capa de sellado preferido e incluyen MAH-g-poliolefinas e interpolímeros de MAH, es decir, la funcionalidad MAH está presente en la poliolefina mediante anclaje sobre la cadena principal del polímero o incorporando la funcionalidad en la cadena principal a través de copolimerización de MAH con el monómero de olefina.

En una realización de la invención, la poliolefina está modificada por anclaje para potenciar la adhesión intercapa entre la capa superior y la capa inferior de la estructura multicapa, a través de una reacción de la funcionalidad anclada con el grupo reactivo presente en la capa de amarre intermedia. Como material de anclaje se puede usar cualquier material que puede ser anclado a la poliolefina y que puede reaccionar con el grupo reactivo presente en la capa de amarre.

Como material de anclaje se puede usar cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga al menos una insaturación etilénica (p.ej., al menos un doble enlace), al menos un grupo carbonilo (-C=O), y que se ancle al polímero de poliolefina y más particularmente a EVA, EEA, EMA o polipropileno. Los ejemplos representativos de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo son los ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferiblemente, el compuesto orgánico contiene una insaturación etilénica conjugada con un grupo carbonilo. Los compuestos representativos incluyen ácido maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacónico, crotónico, α-metil crotónico y cinámico y sus derivados de anhídrido, éster y sal, si los hay. El anhídrido maleico es el compuesto orgánico insaturado preferido que contiene al menos una insaturación etilénica y al menos un grupo carbonilo.

El contenido de compuesto orgánico insaturado de la poliolefina de anclaje es al menos aproximadamente 0,01 % p/p, y preferiblemente al menos aproximadamente 0,05 % p/p, en base al peso combinado de la poliolefina y el compuesto orgánico. La cantidad máxima de contenido de compuesto orgánico insaturado puede variar a conveniencia, pero típicamente no excede aproximadamente 10 %p/p, preferiblemente no excede aproximadamente 5 %p/p, y más preferiblemente no excede aproximadamente 2 %p/p. Este contenido insaturado de la poliolefina de anclaje se mide mediante un método de valoración, p.ej., se valora una disolución de poliolefina de anclaje/xileno con una disolución de hidróxido potásico (KOH). La funcionalidad MAH puede estar presente en la poliolefina, p.ej., mediante anclaje, o incluso por copolimerización con el monómero de olefina.

El compuesto orgánico insaturado se puede anclar a la poliolefina mediante cualquier técnica conocida, tal como las incluidas en las Patentes de EE.UU. 3.236.917 y 5.194.509. Por ejemplo, en la patente 3.236.917 el polímero es introducido en un mezclador de doble rodillo y se mezcla a una temperatura de 60ºC. El compuesto orgánico insaturado se añade entonces junto con un iniciador de radicales libres, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoilo, y los componentes se mezclan a 30ºC hasta que el anclaje se ha completado. En la patente 5.194.509, el procedimiento es similar excepto que la temperatura de reacción es mayor, p.ej., de 210 a 300ºC, y no se usa un iniciador de radicales libres, o se usa a una concentración reducida.

Un método alternativo y preferido de anclaje se muestra en la Patente de EE.UU. 4.950.541 usando un extrusor desvolatilizador de tornillo gemelo como aparato de mezclamiento. El polímero y el compuesto orgánico insaturado son mezclados y se hacen reaccionar dentro del extrusor a temperaturas a las cuales los reactivos se funden y en presencia de un iniciador de radicales libres. Preferiblemente, el compuesto orgánico insaturado se inyecta en una zona mantenida a presión dentro del extrusor.

Polímeros basados en etileno con silano anclado de la Capa A

En otra realización preferida, un material adecuado para la Capa A se puede proporcionar a través de una poliolefina con anclaje de silano como se describe a continuación para uso como capa de encapsulación, particularmente como la proporcionada mediante anclaje de silano en los polímeros termoplásticos basados en etileno descritos

anteriormente, que incluyen un interpolímero olefínico o un copolímero de etileno polar descritos anteriormente. Si se usa como Capa A en una película de lámina posterior según la presente invención, tal como se describe más adelante, el espesor de la capa de poliolefina con anclaje de silano generalmente sería inferior a aproximadamente 200 micras (µm), y más preferiblemente inferior a 100 µm y no suficiente para actuar como la típica capa de encapsulación que habitualmente es una película con un espesor de aproximadamente 450 µm. Sin embargo, en la capa A de las presentes películas, proporcionará un buen sellado usando dichos materiales en las películas de encapsulación.

Material compuesto de bloque de olefina cristalina de la Capa A

En otra realización preferida de la presente invención y dependiendo de la naturaleza de la capa de película encapsulante, se puede proporcionar una capa sellante adecuada mediante un material compuesto de copolímero de bloque cristalino como el descrito anteriormente. En una lámina posterior según la presente invención, dependiendo de la selección específica de este tipo de material compuesto de copolímero de bloque cristalino como capa B, la capa B puede actuar como ambas Capas, B y A. En una realización preferida, la presente invención es una nueva película que comprende las Capas B y C. En dicha realización, también puede ser deseable incorporar una cantidad menor (p.ej., inferior al 25%) de un copolímero de etileno polar en dicho material compuesto de copolímero de bloque cristalino.

Mezclas

También se pueden usar en la Capa A de películas según la invención mezclas que comprenden estas resinas de poliolefina con otras descritas anteriormente. En otras palabras, los polímeros de poliolefina de Capa A pueden mezclarse o diluirse con uno o más polímeros adicionales hasta el punto en que la poliolefina sea (i) miscible con el otro polímero, (ii) el otro polímero tenga poco, o ningún, impacto negativo sobre las propiedades deseables del polímero de poliolefina, p.ej., dureza y módulo, y (iii) el polímero de poliolefina de esta invención constituya al menos aproximadamente 55, preferiblemente al menos aproximadamente 70, preferiblemente al menos aproximadamente 75 y más preferiblemente al menos aproximadamente 80, por ciento en peso de la mezcla.

Reticulación en las Capas A o B

Aunque preferiblemente se evitará la reticulación, debido a la baja densidad y módulo de las resinas de poliolefina usadas en la aplicación práctica de esta invención, estos polímeros pueden ser curados o reticulados en el momento de la laminación o después, habitualmente poco después, del ensamblaje de las capas en el artículo multicapa, p.ej., el módulo PV. La reticulación puede iniciarse y llevarse a cabo mediante uno cualquiera de una serie de métodos diferentes y conocidos, p.ej., mediante el uso de iniciadores activados térmicamente, p.ej., peróxidos y compuestos azo; fotoiniciadores, p.ej., benzofenona; técnicas de radiación que incluyen rayos de electrones y rayos-X; vinil silano, p.ej., vinil tri-etoxi o vinil-trimetoxi silano; y curado de humedad.

La capa de polipropileno estabilizado de la lámina posterior del módulo PV de esta invención exhibe (1) una baja propagación de llama de <100 medida mediante la norma ASTM E162-02a, (2) envejecimiento térmico a largo plazo superior a 10ºC medido a través del Índice Térmico Relativo (RTI) y evaluado mediante la norma UL 746B y reflejado en la retención de la resistencia a la tracción medida a través de la norma ASTM D882 tras envejecer a altas temperaturas (p.ej., 150ºC), y (3) estabilidad frente a UV superior a (>) 1000 horas, reflejada a través de una retención de >70% de las propiedades de resistencia a la tracción y una buena retención del color (p.ej., YI inferior a (<5) 5) en exposición a arco de xenón (IEC 61730, ASTM D2565, ASTM G151, ASTM G155) o alternativamente en exposición a QUV (ASTM G154). Adicionalmente, las láminas posteriores PV y las láminas posteriores integradas con capa de polipropileno estabilizado también exhiben un bajo índice de propagación de llama de <100 y una buena resistencia a las condiciones ambientales y una buena propiedad de envejecimiento térmico a largo plazo.

En la capa de polipropileno estabilizado de la lámina posterior de módulo PV, la cantidad total de HALS típicamente oscila entre 0,5 y 3,0 por ciento en peso (%p/p), la cantidad total de hidroxibenzoato obstaculizado típicamente está entre 0 y 1,5 %p/p, la cantidad total de orto-hidroxi triazina en la lámina posterior del módulo PV típicamente está entre 0 y 0,3 %p/p), la cantidad total de tioéster está típicamente entre 0,1 y 0,8%.

Estabilizantes

Compuesto de orto-hidroxi triazina

Los compuestos de orto-hidroxi triazina que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención son compuestos conocidos y se describen en la Patente de EE.UU. 6.843.939. Un ejemplo representativo de los compuestos de orto-hidroxi triazina que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención es el CYASORB™ UV-1164 (2,4-bis(2,4-dimetilfenil)-6-(2-hidroxi-4-isooctiloxifenil)-1,3,5-triazina (CAS 2725-22-6)). La cantidad de compuesto de orto-hidroxi triazina usada en la capa de polipropileno típicamente es de 50 a 10.000 partes por millón (ppm), más típicamente superior (>) 75 hasta 8.000 ppm, más típicamente de 100 a 6.000 ppm, e incluso más típicamente de 100 a 4.000 ppm.

Estabilizante de luz de amina obstaculizada (HALS)

Los HALS que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención también son compuestos conocidos y contienen al menos un radical 2,2,6,6-tetraalquilpiperidina (HALS-1) o 2,2,6,6-tetraalquilpiperazinona (HALS-2). Estos HALS también se describen en la Patente de EE.UU. 6.843.939, y pueden usarse solos o en combinación uno con el otro. Si se usan en combinación el uno con el otro, la ratio de peso de uno respecto al otro puede variar ampliamente, p.ej., HALS-1:HALS-2 de 1:99 a 99:1, de 5:1 a 1:5, de 4:1 a 1:4, de 3:1 a 1:3, de 2:1 a 1:2 y 1:1. Típicamente y preferiblemente los HALS usados en la aplicación práctica de esta invención son oligoméricos o poliméricos o tienen un peso molecular medio en peso (Mw) de al menos 500 gramos por mol (g/mol), más típicamente de al menos 1.000 g/mol o incluso más típicamente de al menos 1.500 g/mol.

Los HALS que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención incluyen, pero sin limitación, y disponibles en Cytec, los siguientes: CYASORB™ UV 3346 (1,6-hexanodiamina,-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) (CAS nº 82451-48-7) polímeros con 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina, de Cyasorb); CYASORB™ 3529 (CAS nº 193098-40-7) 1,6-hexanodiamina-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) polímeros con productos de reacción de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5, triazina metilada; CYASORB™ UV 3853 (CAS nº 167078-06-0) 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil estearato; CYASORB™ THT 4611 (CAS nº 82451-48-7) 1,6-hexanodiamina-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) polímeros con 2,4-dicloro-6-(4-morfolinil)-1,3,5-triazina y 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi) fenol) (CAS nº 2725-22-6); CYASORB™ THT 6435 (CAS nº 193098-40-7) 1,6-hexanodiamina-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) polímeros con productos de reacción de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, metilado y 2-[4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazin-2-il]-5-(octiloxi) fenol) (CAS nº 2725-22-6); CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ R350-a4 (una mezcla de estabilizantes que comprende CYASORB™ UV-3529, CYASORB™ 1164 (una orto-hidroxi triazina), y DOVERPHOS™ 9228 (una fosfito)); CYASORB™ R350 (una mezcla de estabilizantes que comprende CYASORB™ UV-3346, CYASORB™ UV-3529, CYASORB™ UV-2908 (un hidroxibenzoato obstaculizado), CYASORB™ UV-1164 y CYANOX™ 1790); CYASORB™ A400 (una mezcla de estabilizantes que comprende CYASORB™ UV-3529, CYASORB™ UV-2908, e IRGAFOS™ 168 (una fosfito)); CYASORB™ A430 (una mezcla de estabilizantes que comprende CYASORB™ UV-3529, CYASORB™ UV-2908, e IRGAFQS™ 168); NOR 371 HALS (1,6-hexanodiamina-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) polímero con productos de reacción de 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina con 3-bromo-1-propeno, N-butil-1-butanamina y N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, oxidada, hidrogenada) disponible en BASF; NOR 116 HALS (productos de reacción de 1,3-propanodiamina-N,N"-1,2-etanodiilbis con ciclohexano y productos de reacción de N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina peroxidada, CAS nº 191680-81-6) disponible en BASF; CHIMASSORB™ 119 (1,5,8,12-tetrakis[4,6-bis(N-butil-N-1,2,2,6,6-pentameti-4-piperidilamino)-1,3,5-triazin-2-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano (CAS nº 106990-43-6) disponible en BASF; CHIMASSORB™ 966 y estructuras similares con bajos puntos de fusión (véase el documento US 2012/0108711), estabilizantes de amina estéricamente obstaculizada con cuatro grupos 2,2,6,6-tetrametil-piperidina colgantes; y AZONOR bis(1-propiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-4-diazina (tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 2010/0144935). Las mezclas de CYASORB™ UV 3346 y 3529 son los HALS preferidos.

En una realización se usa una mezcla de CYASORB™ UV 3346 y UV 3529 con una ratio másica de 1:4 a 8:1, más típicamente de 1:3 a 6:1, incluso más típicamente de 1:2 a 5:1.

La cantidad de HALS usados en la capa de polipropileno típicamente está entre 500 y 30.000 partes por millón (ppm), más típicamente por encima de (>) 2.000 a 20.000 ppm, más típicamente >5.000 a 15.000 ppm, e incluso más típicamente entre 7.500 y 12.000 ppm.

La ratio en peso de HALS respecto a orto-hidroxi triazina típicamente es de 20:1 a 1:2, más típicamente de 10:1 a 1:1, más típicamente de 8:1 a 4:1, e incluso más típicamente de 7:1 a 5:1.

Hidroxibenzoato obstaculizado

Los compuestos de hidroxibenzoato obstaculizado que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención también son compuestos conocidos y se describen en la Patente de EE.UU. 6.843.939. Incluyen, aunque sin limitación, CYASORB™ UV-2908 (hexadecil éster de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoico (CAS nº 67845-93-6)), y CYASORB™ UV-3853 (estearato de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo (CAS nº 167078-06-0)). CYASORB™ UV-2908 es un hidroxibenzoato obstaculizado preferido. La cantidad de compuesto hidroxibenzoato obstaculizado usado en la capa de polipropileno típicamente está entre 500 y 25.000 partes por millón (ppm), más típicamente por encima (>) de 2.000 hasta 20.000 ppm, más típicamente >5.000 a 18.000 ppm, e incluso más típicamente de 7.500 a 15.000 ppm.

La ratio en peso de hidroxibenzoato obstaculizado respecto a HALS típicamente está entre 1:8 y 10:1, más típicamente entre 0,5:1 y 8:1, más típicamente entre 0,75:1 y 4:1, e incluso más típicamente entre 1:1 y 2:1.

Tioéster

Los tioésteres que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención también son compuestos conocidos, y son antioxidantes secundarios que contienen azufre y grupos éster. [Gachter/Muller, Plastics Additives Handbook, Hanser Publishers, 1993] Los tioésteres que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención incluyen, aunque sin limitación, NAUGARD™ 412S (pentaeritritol tetrakis (β-lauriltiopropionato), nº de reg. CAS 29598-76-3, de Chemtura), LOWINOX™ DSTDP (diestearil tiodipropionato, CAS nº 693-36-7 de Chemtura), dilauril tiodipropionato, CAS nº 123-28-4, de Chemtura, y SN-1 (ácido propanoico,3-(dodeciltio)-1,1'-[oxibis(2,1-etanodiiloxi-2,1-eetanodiil)]

éster, CAS nº 64253-30-1, un antioxidante de Tiarco). NAUGARD™ 412S es un tioéster preferido para uso en la aplicación práctica de esta invención. La cantidad de tioéster usada en la capa de polipropileno típicamente es de 1.500 a 12.000 partes por millón (ppm), más típicamente > 2.000 a 10.000 ppm, más típicamente >2.500 a 8.000 ppm, e incluso más típicamente de 3.000 a 6.000 ppm.

Retardantes de llama

En determinadas realizaciones de esta invención, una o más capas de la lámina posterior del módulo PV comprende un retardante de llama. Dichos retardantes de llama pueden usarse solos o en combinación con otro retardante de llama. Los retardantes de llama usados en la aplicación práctica de esta invención pueden confinarse en una única capa de la lámina posterior o extenderse a lo largo de múltiples capas, o de todas las capas de la lámina posterior. Típicamente dichos retardantes de llama están presentes, si lo están, en una cantidad agregada, es decir, el total de todos los retardantes de llama de la lámina posterior, entre 0 y 50, más típicamente entre 0 y 30 e incluso más típicamente entre 0 y 10 %p/p en base al peso de la lámina posterior.

Compuesto orgánico no halogenado

Los compuestos orgánicos no halogenados que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención incluyen, aunque sin limitación, compuestos que contienen melamina tales como cianurato de melamina, fosfato de melamina, pirofosfato de melamina, polifosfato de melamina, 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina, y mezclas de pirofosfato de piperazina y pirofosfato de melamina y similares.

Compuesto orgánico halogenado no fosforoso

Los compuestos orgánicos halogenados no fosforosos que pueden usarse en la aplicación práctica de esta invención incluyen, aunque sin limitación, parafina clorada, compuestos aromáticos halogenados tales como pentabromotolueno, óxido de decabromodifenilo, decabromodifenil etano, etileno-bis(tetrabromoftalimida), declorano plus, y similares.

Compuestos halogenado fosforoso

Los ejemplos no limitativos de fosfatos halogenados adecuados incluyen las versiones halogenadas (fluoro-, cloro-, bromo- y/o iodo-) de trifenil fosfato (TPP), resorcinol difenil fosfato (RDP), bisfenol A difenil fosfato, y (2,6-dimetilfenil) 1,3-fenilen bisfosfato.

Agente anti-goteo

El agente anti-goteo evita que la composición gotee cuando se expone a llama. Los ejemplos no limitativos de agentes anti-goteo adecuados incluyen fluoro-resina, tal como poli(tetrafluoroetileno), polivinilideno fluoruro o copolímeros de tetrafluoroetileno/hexafluoropropileno y copolímeros de etileno/tetrafluoroetileno, copolímero de estireno con anclaje de TEFLON/acrilonitrilo (T-SAN), poliolefina fluorada, sal de litio, sodio, potasio o cesio de 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato o 1,1,2,3,3,3-hexafluoropropanosulfonato. Otros ejemplos no limitativos de agentes anti-goteo adecuados incluyen resinas de silicona, aceite de silicona, arcilla, ácido fosfórico, ácido fosforoso, ácido hipofosforoso, ácido hipofosfórico, ácido fosfínico, ácido fosfónico, ácido metafosfórico, ácido hexanofosfórico, ácido tiofosfórico, ácido fluorofosfórico, ácido difluorofosfórico, ácido fluorofosforoso, ácido difluorofosforoso, ácido fluorohipofosforoso y ácido fluorohipofosfórico. El agente anti-goteo puede ser uno o más de cualquiera de los agentes anti-goteo mencionados anteriormente.

Aditivos

En una realización, la capa de polipropileno comprende además al menos un capturador de ácido, un desactivador metálico, un antioxidante primario (tal como fenol obstaculizado), y un antioxidante secundario (tal como arilalquil fosfato o trisarilfosfito obstaculizados). Los fosfitos representativos incluyen, aunque sin limitación, DOVERPHOS™ 9228 (bis(2,4-dicumilfenil) pentaeritritol disfosfito) disponible en Dover Chemical Company, e IRGAFOS™ 168 fenol,2,4-bis(1,1-dimetiletil)-1,1',1''-fosfito (CAS nº 31570-04-4)). La cantidad de cada aditivo usada en la capa de polipropileno típicamente es de 100 a 4.000 partes por millón (ppm), más típicamente de 200 a 3.000 ppm, más típicamente de 300 a 2.000 ppm, e incluso más típicamente de 400 a 1.500 ppm.

Las capas individuales de la estructura multicapa pueden comprender además uno o más aditivos además de los aditivos estabilizantes. Otros aditivos que pueden usarse incluyen anti-bloqueos tales como tierras diatomeas, superfloss, silicatos, talco, mica, wollastonita y talcos recubiertos de epoxi, y similares; aditivos de tira tales como erucamida y estearamida y similares, aditivos de proceso de polímero tales como elastómeros de fluoropolímero de Dyneon como DYNAMAR™ FX5930, pigmentos y rellenos tales como TiO2 R960, R350, R105, R108, R104, negros de carbono tales como los usados en el lote maestro Dow DNFA-0037 o proporcionados por Cabot. Éstos y otros aditivos potenciales se usan del modo y en la cantidad utilizados habitualmente en la técnica.

Estructuras de película multicapa y módulos ED

Al describir el uso de los componentes de polímero anteriores para fabricar estructuras laminadas o de capas, existe una serie de términos que se usan de forma regular y que se definen como se indica a continuación.

“Capa” significa un recubrimiento o estrato de espesor individual que se extiende continua o discontinuamente o que cubre una superficie.

“Multi-capa” significa al menos dos capas.

“Superficial facial”, “superficie plana” y términos similares referidos a películas o capas significan las superficies de las capas que están en contacto con las superficies opuestas y adyacentes de las capas contiguas. Las superficies faciales se diferencian de las superficies de borde. Una película o capa rectangular comprende dos superficies faciales y cuatro superficies de borde. Una capa circular comprende dos superficies faciales y una superficie de borde continua.

“En contacto adherente” y términos similares significan que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa está en contacto directo y de unión una con respecto a la otra, de tal modo que una capa no puede ser separada de la otra sin dañar las superficies faciales en contacto de ambas capas.

“Relación de sellado” y términos similares significan que dos o más componentes, p.ej., dos capas de polímero, o una capa de polímero y un dispositivo electrónico, o una capa de polímero y una lámina de cobertura de vidrio, etc., se unen unos con otros de tal manera, p.ej., mediante co-extrusión, laminación, recubrimiento, etc., que la interfaz formada por su unión está separada de su entorno externo inmediato.

“Lámina posterior”, “lámina posterior fotovoltaica”, “lámina PV” y términos similares significan el recubrimiento sobre la parte posterior o lado trasero de un módulo PV para proteger el módulo PV durante el uso y del entorno. La lámina posterior típicamente es un plástico, que está en contacto directo con el encapsulante de la parte posterior del módulo PV, donde el encapsulante de la parte posterior típicamente está en contacto directo con los elementos activos tal como células de silicona cristalina del módulo PV. La lámina posterior puede ser monocapa o multicapa.

“Antioxidante primario” y términos similares significan antioxidantes de captura de radicales libres que inhiben la oxidación vía reacciones de terminación de cadena. Típicamente, tienen grupos OH o NH reactivos tales como fenoles obstaculizados y aminas aromáticas secundarias. La inhibición se produce mediante la transferencia de un protón a la especie de radical libre. El radical resultante es estable y no abstrae un protón de la cadena de polímero. Un ejemplo de un antioxidante primario es Irganox 1076 disponible en BASF.

“Antioxidante secundario” y términos similares significan descomponedores de hidroperóxido que descomponen hidroperóxidos en productos no radicalarios, no reactivos y térmicamente estables. A menudo se usan en combinación con antioxidantes primarios para dar lugar a efectos de estabilización sinérgicos y habitualmente son moléculas orgánicas tales como compuestos organofosforados y basados en azufre. Un ejemplo de antioxidante secundario es IRGAFOS™ 168 disponible en BASF.

Los materiales poliméricos discutidos anteriormente pueden usarse en esta invención para construir una película o lámina de estructura multicapa, que se usa a su vez para construir módulos de dispositivos electrónicos del mismo modo y usando las mismas cantidades que lo descrito en la técnica, p.ej., tal como lo mostrado en los documentos USP 6.586.271, US 2001/0045229 A1, WO 99/05206 y WO 99/04971. Estos materiales se usan para construir “pieles” para el dispositivo electrónico, es decir, estructuras multicapa para aplicación a una o ambas superficies faciales del dispositivo, particularmente la superficie posterior de dichos dispositivos, es decir, las “láminas posteriores”. Preferiblemente dichas estructuras multicapa, p.ej., láminas posteriores, están co-extruidas, es decir, todas las capas de las estructuras multicapa son extruidas al mismo tiempo, de tal modo que se forma la estructura multicapa.

Dependiendo del uso pretendido, las estructuras de película o lámina multicapa según la presente invención pueden diseñarse para cumplir determinados requisitos de prestaciones, tales como en el área de las prestaciones de propiedades físicas, que incluyen dureza, transparencia, resistencia a la tracción, adhesión intercapa, y resistencia al calor; de propiedades eléctricas tales como aislamiento, ruptura dieléctrica, descarga parcial y resistencia; reflectancia; y apariencia.

Capa C – que comprende resinas de poliolefina de alto punto de fusión

En general, la Capa C de las estructuras de lámina posterior multicapa según la presente invención se prepara a partir de “resinas de poliolefina de alto punto de fusión de Capa C” tal como se ha discutido anteriormente. En una realización preferida, es preferiblemente una resina de polipropileno homopolimérica altamente cristalina. Dependiendo de los requisitos de prestaciones específicos para la película y/o una estructura modular en la que se pretende su uso, el espesor de la Capa C típicamente está en el rango de entre aproximadamente 100 µm y aproximadamente 375 µm. En relación al espesor mínimo, la Capa C preferiblemente tiene al menos aproximadamente 125 µm, más preferiblemente al menos aproximadamente 150 µm, más preferiblemente al menos aproximadamente 160 µm y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 170 µm de espesor. En relación al espesor máximo, el espesor de la Capa C puede ser de hasta aproximadamente 350 µm, incluyendo dicho valor, preferiblemente aproximadamente 300 µm, más preferiblemente aproximadamente 275 µm y lo más preferiblemente aproximadamente 250 µm.

Capa B – que comprende resina de material compuesto de copolímero de bloque de poliolefina

En general, la Capa B de las estructuras de película de lámina posterior multicapa según las diversas realizaciones de la presente invención se prepara a partir de las “resinas de material compuesto de bloque de poliolefina de la Capa B” como se ha discutido anteriormente. En una realización preferida, es preferiblemente una resina de material compuesto de copolímero de bloque cristalino. Dependiendo de los requisitos de prestaciones específicos para la película y/o una estructura modular en la que se pretende su uso, el espesor de la Capa B típicamente está en el rango de entre aproximadamente 1 µm y aproximadamente 200 µm. Respecto al espesor mínimo, la Capa B tiene el grosor necesario para unir las Capas A y C adyacentes y preferiblemente puede ser de al menos aproximadamente 2 µm, preferiblemente al menos aproximadamente 3 µm, preferiblemente al menos aproximadamente 4 µm, más preferiblemente al menos aproximadamente 10 µm, más preferiblemente al menos aproximadamente 15 µm, más preferiblemente al menos aproximadamente 20 µm y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 25 µm de espesor. Respecto al espesor máximo, el espesor y el coste de la Capa B se minimizan de forma deseable, pero preferiblemente es de hasta aproximadamente 150 µm, incluido, preferiblemente de aproximadamente 100 µm, más preferiblemente de aproximadamente 75 µm y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 50 µm de espesor, valor incluido.

De acuerdo a la realización de dispositivo electrónico de la presente invención, en donde la película es una lámina posterior que comprende la Capa C y en donde la Capa B se comporta como capa de amarre y capa de sellado A para laminación a la película encapsulante, la Capa B típicamente oscilaría en espesor entre aproximadamente 20 y aproximadamente 250 micrómetros (“µm”). En dichas películas la Capa B tiene solo el espesor necesario para adherirse a la Capa C y sellar la lámina posterior a la capa de encapsulación adyacente del dispositivo electrónico, preferiblemente al menos aproximadamente 30 µm, preferiblemente al menos aproximadamente 40 µm, y lo más preferiblemente al menos aproximadamente 50 µm de espesor. Respecto al espesor máximo, el espesor y el coste de la Capa B se minimizan de forma deseable pero preferiblemente puede ser de hasta aproximadamente 225 µm, incluido, preferiblemente de aproximadamente 200 µm, más preferiblemente de aproximadamente 175 µm, y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 150 µm, valor incluido. Con la Capa B como capa de sellado superficial es preferiblemente una mezcla que comprende el CBC y uno o más componentes adicionales tales como aditivos de proceso de polímeros, colorantes, y aditivos de deslizamiento o anti-bloqueo.

Como se ha mencionado anteriormente, en una realización de artículo multicapa de la presente invención, la Capa A superior o de sellado adhiere las películas según la presente invención a una película encapsulante. Dependiendo de los requisitos de prestaciones específicos de la película y/o una estructura de módulo en la que se pretende su uso, el espesor de la Capa A típicamente está en el rango de entre aproximadamente 15 µm y aproximadamente 200 µm. Respecto al espesor mínimo, la Capa A tiene solo el espesor necesario para adherir la lámina posterior a la capa de película de encapsulación y debería ser al menos de aproximadamente 17 µm, preferiblemente de al menos aproximadamente 20 µm, más preferiblemente de al menos aproximadamente 23 µm y lo más preferiblemente de al menos aproximadamente 25 µm de espesor. Respecto al espesor máximo, el espesor y el coste de la Capa A se minimizan de forma deseable, pero puede ser de hasta aproximadamente 175 µm, incluido, preferiblemente de aproximadamente 150 µm, más preferiblemente de aproximadamente 130 µm, y lo más preferiblemente de hasta aproximadamente 125 µm, valor incluido.

Estructura y espesor de película

La composición de las capas puede seleccionarse y optimizarse siguiendo las directrices discutidas en la presente memoria dependiendo de la estructura de película pretendida y del uso de la estructura de película. Por ejemplo, para uso en películas multicapa de estructuras laminadas de dispositivo electrónico según la presente invención, las películas pueden emplearse como una lámina posterior de 2 capas o una lámina posterior de 3 capas (que comprende tanto una capa de amarre como una capa superior de sellado). Las películas según la presente invención son adecuadas para ser empleadas, entre otras cosas, como capas de lámina posterior pasa uso directo en estructuras de dispositivo electrónico laminadas, tal como, por ejemplo, módulos PV.

En todos los casos, la superficie facial superior de la estructura de película multicapa exhibe una buena adhesión para las superficies faciales del material de capa de encapsulación que encapsula el dispositivo.

Dependiendo en cierto grado de la estructura específica y del proceso específico para utilizar la película o lámina que se estructuran según la presente invención, dichas estructuras de película pueden prepararse mediante cualquiera de un gran número de procesos de producción de película conocidos, que incluyen, aunque sin limitación, métodos de extrusión o co-extrusión tales como película soplada, película soplada modificada, satinado y moldeo, así como extrusión de lámina usando un rodillo de pila. Existen muchas técnicas conocidas que pueden emplearse para proporcionar películas multicapa (hasta películas que incluyen microcapas), que incluyen por ejemplo las de los documentos USP 5.094.788; USP 5.094.793; WO/2010/096608; WO 2008/008875; USP 3.565.985; USP 3.557.265; USP 3.884.606; USP 4.842.791 y USP 6.685.872. Las Capas A, B y C de las películas según la presente invención se seleccionan para ser adheridas juntas simultáneamente preferiblemente mediante co-extrusión, o alternativamente, pero menos preferiblemente, mediante un proceso de laminación (tal como laminación por extrusión, laminación térmica, o laminación adhesiva) en las películas según la invención. Alternativamente, pero menos preferiblemente, se puede emplear un proceso secuencial para adherir juntos pares de capas y a la tercera capa y cualquier capa opcional.

El espesor total de las películas multicapa y, en particular, de las estructuras de lámina posterior, según la presente invención, antes de la unión a otras capas tales como capas encapsulantes, dispositivos electrónicos y/o cualquier otra cosa, típicamente está entre aproximadamente 50 µm y aproximadamente 825 µm. Preferiblemente para proporcionar unas propiedades físicas y unas prestaciones suficientes, el espesor de película es al menos de aproximadamente 75 µm, y más preferiblemente de al menos aproximadamente 125 µm. Para mantener un peso ligero y un bajo coste, pero retener las propiedades eléctricas requeridas, el espesor de película preferiblemente es de 775 µm o menos, más preferiblemente de 575 µm o menos. Esto incluye cualesquier capas opcionales adicionales que conformen, y sean una parte integral de, la estructura multicapa que comprende las capas A, B y C.

Estructuras y términos del módulo PV

En las realización del dispositivo electrónico (y especialmente el módulo PV) de la presente invención, la capa superior o lámina de cobertura 13 y la capa encapsulante superior 12a generalmente necesitan tener una transparencia buena, típicamente excelente, lo que significa tasas de transmisión por encima de 90, preferiblemente por encima de 95 e incluso más preferiblemente por encima de 97 por ciento, medidas mediante espectroscopía UV-vis (que mide la absorbancia en el rango de longitudes de onda de aproximadamente 250-1200 nanómetros. Una medida alternativa de la transparencia es el método de neblina interna de la norma ASTM D-1003-00. Si la transparencia no es un requisito para la operación del dispositivo electrónico, entonces el material polimérico puede contener relleno y/o pigmento opaco.

Los espesores de todas las capas del módulo de dispositivo electrónico, descrito en más detalle a continuación, tanto en un contexto absoluto como relativo unas respecto a las otras, no son críticos para esta invención, y como tales pueden variar ampliamente dependiendo del diseño global y del propósito del módulo. Los espesores típicos para las capas protectoras o encapsulantes 12a y 12b están en el rango de aproximadamente 0,125 a aproximadamente 2 milímetros (mm), y para la lámina de cobertura en el rango de aproximadamente 0,125 a aproximadamente 1,25 mm. El espesor del dispositivo electrónico también puede variar ampliamente.

Capa o componente de encapsulación de transmisión de luz

Estas capas a veces se denominan en diversos tipos de estructuras de módulo PV como películas o capas de “encapsulación” o películas o capas “protectoras” o películas o capas “adhesivas”. Siempre que sean suficientemente transmisoras de la luz, estas capas pueden emplear las mismas resinas y composiciones de resina descritas anteriormente en relación con su uso como Capa A para las realizaciones de lámina posterior de la presente invención. Típicamente, estas capas actúan encapsulando y protegiendo la célula fotovoltaica interior de la humedad y otros tipos de deterioro físico, y la adhieren a otras capas, tal como un vidrio u otro material de lámina superior y/o capa de lámina posterior. Entre las cualidades deseables para estas películas se encuentran la claridad óptica, unas buenas propiedades de resistencia física y a la humedad, moldeabilidad y un bajo coste. Las composiciones de polímero y las películas adecuadas incluyen aquellas usadas, y de la misma manera y en las mismas cantidades, que las capas transmisoras de luz usadas en las estructuras laminadas de módulos PV conocidas, p.ej., las descritas en los documentos USP 6.586.271, US 2001/0045229 A1, WO 99/05206 y WO 99/04971. Estos materiales pueden usarse como “piel” transmisora de luz para la célula PV, es decir, pueden aplicarse a cualquier cara o superficie del dispositivo que sea reactiva a la luz.

Lámina de cobertura transmisora de luz

Las capas de lámina de cobertura transmisoras de luz, a veces referidas en los diversos tipos de estructuras de módulo PV como capas de “cobertura”, “protectoras” y/o “lámina superior”, pueden ser uno o más de los materiales de lámina rígida o flexible conocidos. Alternativamente al vidrio, o además del vidrio, se pueden emplear otros materiales conocidos para una o más de las capas con las que se emplean las películas de laminación según la presente invención. Dichos materiales incluyen, por ejemplo, materiales tales como policarbonato, polímeros acrílicos, un poliacrilato, una poliolefina cíclica tal como etilen norborneno, poliestireno catalizado por metaloceno, polietilen tereftalato, polietilen naftalato, fluoropolímeros tales como ETFE (etilen-tetrafluoroetileno), PVF (fluoruro de polivinilo), FEP (fluoroetilen-propileno), ECTFE (etilen-clorotrifluoroetileno), PVDF (fluoruro de polivinilideno), y muchos otros tipos de materiales plásticos o poliméricos, que incluyen laminados, mezclas o aleaciones de dos o más de dichos materiales. La localización de las capas particulares y la necesidad de transmisión de luz y/u otras propiedades físicas específicas determinarán las selecciones de materiales específicos. Según se necesite y posiblemente en base a su composición, se pueden emplear las formulaciones de conversión a la baja/estabilizantes de luz discutidas anteriormente en las láminas de cobertura transparentes. Sin embargo, la estabilidad inherente de algunas de éstas puede no requerir estabilización de luz según la presente invención.

Cuando se usa en determinadas realizaciones de la presente invención, el “vidrio” usado como lámina de cobertura transmisora de luz se refiere a un sólido transmisor de luz duro y frágil, tal como el usado para ventanas, muchas botellas, o gafas, que incluye, aunque sin limitación, vidrio sosa-cal, vidrio de borosilicato, vidrio de azúcar, vidrio isinglass (vidrio de Moscú), u oxinitruro de aluminio. En el sentido técnico, el vidrio es un producto inorgánico de fusión que ha sido enfriado hasta una condición rígida sin cristalizar. Muchos vidrios contienen sílice como su principal componente y formador de vidrio.

El vidrio de dióxido de silicio (SiO_2) puro (el mismo compuesto químico que el cuarzo, o, en su forma policristalina, la arena) no absorbe luz UV y se usa para aplicaciones que requieren transparencia en esta región. Los cristales grandes naturales individuales de cuarzo son dióxido de silicio puro, y tras molienda son usados para vidrios especiales de alta calidad. La sílice amorfa sintética, una forma casi 100% pura de cuarzo, es la materia prima para los vidrios especiales más caros.

La capa de vidrio de la estructura laminada típicamente es una de, sin limitación, vidrio de ventana, vidrio de plato, vidrio de silicato, vidrio de lámina, vidrio flotado, vidrio coloreado, vidrio especial que puede, por ejemplo, incluir ingredientes para controlar el calentamiento solar, vidrio recubierto con metales pulverizados tal como plata, vidrio recubierto con óxido de antimonio y estaño y/u óxido de indio y estaño, vidrio E-glass, y vidrio SOLEXIA™ (disponible en PPG Industries of Pittsburgh, PA).

Estructuras de módulo PV laminadas

Los métodos de fabricación de módulos PV conocidos en la técnica pueden adaptarse fácilmente para usar las estructuras de película de lámina posterior multicapa según la presente invención. Por ejemplo, las estructuras de película de lámina posterior multicapa según la presente invención pueden usarse en los módulos PV, y pueden usarse métodos de fabricación de módulos PV tales como los incluidos en los documentos USP 6.586.271, US 2001/0045229 A1, WO 99/05206 y WO 99/04971.

En general, en el proceso de laminación para construir un módulo PV laminado, se ponen en contacto al menos las siguientes capas:

A. Una capa de lámina superior receptora de la luz (p.ej., una capa de vidrio) que tiene una superficie facial “exterior” receptora de la luz y una superficie facial “interior”;

B. Una película de polímero termoplástico transmisora de luz que tiene al menos una capa de polímeros termoplásticos transmisora de luz que comprenden formulaciones de conversión a la baja/estabilizantes de luz según la presente invención, que tiene una superficie facial dirigida hacia el vidrio y una dirigida hacia la superficie reactiva a la luz de la célula PV y encapsulando la superficie de la célula, siempre que dicha capa pueda ser opcional en algunas estructuras de módulo en las que el material de célula PV puede ser depositado directamente sobre la capa receptora de la luz (p.ej., vidrio);

C. Una célula PV;

D. Una segunda capa de película encapsulante; y

E. Una capa posterior que comprende vidrio u otro sustrato de capa posterior.

Con las capas o sub-montajes de capa ensamblados en las localizaciones deseadas, el proceso de ensamblaje típicamente requiere una etapa de laminación con calentamiento y compresión en condiciones suficientes para crear la adhesión necesaria entre las capas y, si se necesita en algunas capas o materiales, la iniciación de su reticulación. Si se desea, las capas pueden colocarse en un laminador de vacío durante 10 a 20 minutos a temperaturas de laminación a fin de obtener una adhesión capa-a-capa y, si es necesario, la reticulación del material polimérico del elemento de encapsulación. En general, en el extremo inferior, las temperaturas de laminación tienen que ser de al menos aproximadamente 130ºC, preferiblemente de al menos aproximadamente 140ºC y, en el extremo superior, inferiores o iguales a aproximadamente 170ºC, preferiblemente inferiores o iguales a aproximadamente 160ºC.

La invención se describe adicionalmente a través de los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes están expresados en peso, a menos que se indique lo contrario.

Realizaciones específicas

Se preparan películas de muestra multicapa experimentales (capas de película indicadas mediante letras, p.ej., A, B y C) usando los materiales de resina termoplástica reportados en las Tablas 1 y 2. Cuando se indica, se miden las velocidades de flujo en fundido (MFR) según la norma ASTM D1238 (230ºC/2,16kg) y se presentan en gramos por 10 minutos (g/10 min), y los valores de índice de fusión (MI) se miden según la norma ASTM D1238 (190ºC/2,16 kg) y se presentan en g/10 min. La densidad se mide según la norma ASTM D792 y se proporciona en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3). Las poliolefinas de polipropileno tienen todas al menos un pico de fusión superior a 125ºC y valores de calor de fusión superiores a 60 J/g.

Tabla 1

Resinas usadas en los Ejemplos

Resina	Nombre del producto	Suministrador de la resina	MFR/MI	Densidad ASTM D792 (g/cm^3)
PP 1	PRO-FAX™ 6301 PP	Lyondell-Basell	12 MFR	0,900
PP 2	D118.01 PP	Braskem	8,0 MFR	0,900
PP 3	INSPIRE™ 404	Braskem	3,0 MFR	0,900
LLDPE 1	DOWLEX™ 2247G	Dow	2,3 MI	0,917
LLDPE 2	GRSN 9820 NAT LLDPE	Dow	20 MI	0,924
Plastómero	AFFINITY™ PL 1880G	Dow	1,0 MI	0,902
PP-gMAH	OREVAC™ CA100	Arkema	150 MFR	0,910
E-GMA	LOTADER™ AX8840	Arkema	5 MI	0,940
CBC	CBC 11C06R04	Dow	6,5 MFR	0,905
EEA	AMPLIFY™ EA 100	Dow	1,3 MI	0,930
EVA	ELVAX™ 3128 (8,9% VA)	DuPont	2 MI	0,930
LDPE-gMAH	AMPLIFY™ GR 202 (1,2 % MAH)	Dow	8 MI	0,930

Los materiales compuestos de copolímero de bloque cristalino (CBC's) mostrados a continuación se preparan como se ha descrito anteriormente y se presentan en la Tabla 2. Tienen las siguientes características generales:

(1) Un polímero basado en etileno (EP) que es cristalino (CEP);

(2) Un polímero cristalino basado en propileno (CPP), y

(3) Un copolímero de bloque que comprende

(A) Un bloque de polímero de etileno (EB) que es un bloque de etileno cristalino (CEB) y

(B) Un bloque de polímero de propileno cristalino (CEB).

También incluido en la Tabla 2, las muestras de CBC se caracterizan adicionalmente por lo siguiente:

%p/p PP – Porcentaje en peso de propileno en el CBC, medido mediante separación por cromatografía líquida de alta temperatura (HTLC) como se ha descrito anteriormente.

Mw – Peso molecular medio en peso del CBC en Kg/mol, determinado mediante cromatografía de permeación de gel (GPC) como se ha descrito anteriormente.

Mw/Mn – Distribución de pesos moleculares del CBC, determinada mediante GPC como se ha descrito anteriormente.

%p/p de C_2 en CBC – Porcentaje en peso de etileno en el CBC, determinado mediante resonancia magnética nuclear (RMN), el balance es propileno.

Tm (ºC) Pico 1 (Pico 2) – Temperatura de fusión de pico, determinada mediante la segunda curva de calentamiento de la calorimetría de barrido diferencial (DSC). Pico 1 se refiere a la fusión de CPPB o CPP, mientras que Pico 2 se refiere a la fusión de CEB o CEP.

Tc (ºC) – Temperatura de cristalización pico, determinada mediante barrido de enfriamiento de DSC.

Calor de fusión (J/g) – Calor de fusión del CBC medido como se ha descrito anteriormente.

%mol de C_2 en CEB – Porcentaje molar de etileno en el componente de bloque de etileno cristalino (3)(A) (y también el componente de polímero de etileno cristalino (1) del CBC), el balance de comonómero en ambos casos es propileno.

%p/p de CPPB en copolímero bloque – Porcentaje en peso de polímero de propileno cristalino en el componente de copolímero de bloque (3).

CBCI – Índice de material compuesto de copolímero de bloque cristalino que refleja el contenido del copolímero de bloque (iii) en la composición de CBC.

Tabla 2

Resina CBC usada en la película experimental

Resina	MFR	Densidad (g/cm3)	%p/p PP	Mw Kg/mol	Mw/ Mn	%p/p C2 en CBC	Tm (ºC) Pico 1 (Pico 2)	Tc (ºC)	Calor de fusión (J/g)	%mol C2 en CEB	%p/p CPPB en (iii)	CBCI
CBC 5 11C06R04	6,3	0,9060	17,0	116	2,9	48,5	129 (107)	91	94	93	50	0,633

Como se indica también en las Tablas 3 y 4, se emplean otros aditivos y estabilizantes disponibles comercialmente en la formulación.

Tabla 3

Lotes maestros

Lote maestro	Suministrador	Producto	Portador	Especie activa
AB 1	Ampacet	AMPACET™ 10799A	polietileno	Talco
AB 2	Ampacet	AMPACET™ 101736	polietileno	Tierra diatomea
S/AB	Ampacet	AMPACET™ 102854	polietileno	Deslizante y antibloque
Blanco 1	Ampacet	AMPACET™ 110456	polietileno	TiO2
Blanco 2	Ampacet	AMPACET™ 110443	polietileno	TiO2
Blanco 3	Ampacet	AMPACET™ 110883-A	polipropileno	TiO2
UV 1	Dow	Tabla 3	polietileno	Estabilizante UV
PPA	Ampacet	AMPACET™ 102823	polietileno	Aditivo de proceso de polimero
FR 1	Clariant	CESA™-flam MB CT-1629NH	polipropileno	FR sin halógenos
FR 2	Clariant	AMPACET™ LR 183764	polipropileno	FR halogenado
EC 1	Dow	PCN-727	poliolefina	Encapsulante 1
EC 2	Dow	PCN-719	poliolefina	Encapsulante 2
UV 7	Dow	PCN-639	poliolefina	Estabilizante UV

Tabla 4

Formulación de lote maestro de estabilizante UV

Componente	Tipo de aditivo	Suministrador	UV 1 (%p/p)
LDPE2	Resina	Dow Chemical	89,5
CYASORB™ UV1164	Estabilizantes UV	Cytec Industries, Inc.	1,0
CYASORB™ UV3853S	Estabilizantes UV	Cytec Industries, Inc.	4,0
CYASORB™ UV3346	Estabilizantes UV	Cytec Industries, Inc.	2,0
CYASORB™ UV3529	Estabilizantes UV	Cytec Industries, Inc.	2,0
IRGANOX™ 1010	Antioxidante	BASF Corporation	0,75
IRGANOX™ 168	Antioxidante	BASF Corporation	0,75

Las películas se preparan usando las condiciones de procesado indicadas en las Tablas 5-8 en líneas de película de moldeo/lámina usando un tipo estándar de configuración de bloque de alimentación con un troquel de 30,5 centímetros (cm) de ancho (mini), troquel de 76,2 cm de ancho (piloto) o troquel de 152 cm de ancho (N1) para producir película de monocapa o de tres capas.

Tabla 5

Condiciones de fabricación para las películas de moldeo de monocapa experimentales 1-6

Troquel de 30 cm / Temperaturas de Extrusor B	Ej. 1 a 3	Ej. 4	Ej. 5, 6
Zona de alimentación, ºC	204	210	202
Zona 2, ºC	207	227	204
Zona 3, ºC	210	232	207
Zona 4, ºC	210	238	210
Línea de transferencia, pantalla, adaptadores, ºC	210	238	210
Bloque de alimentación, ºC	210	221	210
Troquel, ºC	210	221	210
Rodillo de moldeo, ºC	93	104	104

Tabla 6

Condiciones de fabricación para las películas de moldeo multicapa experimentales 11-13

Línea de moldeo piloto – troquel de 76 cm	Ej. 11			Ej. 12			Ej. 13		
Capa	A	B	C	A	B	C	A	B	C
Extrusor	4	3	1	4	3	1	4	3	1
RPM	22	12	98	22	12	98	22	12	98
Zona de alimentación, ºC	188	182	202	188	182	202	188	182	202
Zona 2, ºC	191	188	210	191	188	210	191	188	210

Zona 3, ºC	193	199	216	193	199	216	193	199	216
Zona 4, ºC	193	199	216	193	199	216	193	199	216
Línea de transferencia, pantalla, adaptadores, ºC	191	199	216	191	199	216	191	199	216
Bloque de alimentación, ºC			216			216			216
Troquel, ºC			216			216			216
Rodillo de moldeo, ºC			93			93			93

Tabla 7

Condiciones de fabricación para la película de moldeo monocapa experimental 14

Línea de moldeo piloto – troquel de 76 cm	**Ej. 14**
Extrusor	1
RPM	80
Zona de alimentación, ºC	201,7
Zona 2, ºC	210,0
Zona 3, ºC	215,6
Zona 4, ºC	215,6
Línea de transferencia, pantalla, adaptadores, ºC	215,6
Bloque de alimentación, ºC	215,6
Troquel, ºC	215,6
Rodillo de moldeo, ºC	200

Tabla 8

Condiciones de fabricación para las películas de moldeo multicapa experimentales 16 y 17

Línea N1 (troquel de 152 cm) **Temperaturas**	**Ej. 16**			**Ej. 17**		
Capa	**C**	**B**	**B**	**B**	**A**	**C**
Zona de alimentación, ºC	171	143	185	138	149	160
Zona 2, ºC	185	160	199	149	166	171
Zona 3, ºC	185	185	199	166	191	193
Zona 4, ºC	199	199	199	177	191	193
Zona 5, ºC	199	199	199	177	191	193
Pestaña - Zona 6, ºC	199	199	199	177	191	193
Cambio de pantalla - Zona 7, ºC	199	199	199	177	191	193
Línea de transferencia 1 - Zona 8, ºC	199	199	199	177	191	193
Línea de transferencia 2 - Zona 9, ºC	199	199	199	177	191	193

Línea de transferencia 3 - Zona 10, ºC	199	199	199	199	199	199
Bloque de alimentación, ºC			199	188		
Troquel, ºC			199	188		
Tiro de tres rodillos (superior/medio/inferior), ºC	14	91	52	27	13	24

Los ejemplos comparativos son 4 y 10 (lámina posterior PROTEKT™ HD PV que consiste en una película de tres capas (PROTEKT™/PET/EVA) y obtenida de Madico de Woburn, MA), y 5, 9 y 15 (FORMEX™ GK10 adquirido en ITW Formex como una película de polipropileno de aislamiento eléctrico monocapa de 250 milímetros (mm) que actúa como película PP estándar usada en RTI UL746B, que tiene una excelente capacidad LTHA definida a través de una puntuación de RTI de 115ºC y una puntuación de inflamabilidad UL-94 de VTM-0).

La evaluación de la resistencia a la tracción (ASTM D822) se realiza en la dirección de la máquina (MD) de las muestras. Se cortan tiras de película de 250 mm x 250 mm (2 muestras) y se sujetan con pinzas para colgar verticalmente en hornos de aire. Las muestras son evaluadas usando 4 repeticiones en un evaluador de resistencia a la tracción Instron a 50 mm/min con un hueco de 5 mm y sujeciones de línea.

El ensayo de resistencia a condiciones climáticas acelerado se realiza exponiendo la capa de polipropileno a una cámara QUV según la norma ASTM G154 con una bombilla A340, una irradiancia de 0,68 W/m^2 y sin ciclo de oscuridad, o se lleva a cabo en un Arco de Xenón según la norma ASTM D2565 sin spray de agua, temperatura de panel negro de 89ºC, 0,55 W/m^2 a 340 nm, humedad relativa del 50%, una configuración de filtro boro/boro y luz constante. Después de que las muestras han sido sometidas al ensayo, son retiradas y se evalúan sus propiedades de resistencia a la tracción o de color (índice de amarillamiento) ASTM E313.

La evaluación de la resistencia dieléctrica ASTM D149 se realiza en muestras de 125 mm x 125 mm que cuelgan verticalmente envejeciendo en horno de aire. Se realizan duplicados.

El índice de propagación de llama se mide en INTERTEK según la norma ASTM E162-02a en muestras con unas dimensiones de 150 mm x 450 mm, 5 repeticiones y con una fuente de calor en la línea de visión del lado de PP de las películas.

Tabla 9

Formulaciones en % p/p correspondientes a los Ejemplos 1-5

	Ej. 1	**Ej. 2**	**Ej. 3**	**Ej. Comparativo 4**	**Ej. Comparativo 5**
ID de muestra	**3335-6**	**3335-7**	**3335-8**	**PROTEKT™ HD**	**FORMEX™ GK10-200803151-25**
Espesor, mm	**190,5**	**190,5**	**190,5**	**254**	**254**
PP 3	67,1	52,1	65,6		
PP 1	10,1	10,1	11,4		
LLDPE 2	1,85	1,85	1,85		
Plastómero	10,0	25,0	10,0		
Blanco 2	8,0	8,0	8,0		
NAUGARD™ 412S	0,25	0,25	0,40		
CYNERGY™ R350	2,6	2,6	2,6		
CYANOX™ 2777	0,15	0,15	0,15		

Tabla 10

Retención de propiedad con horno y exposición QUV frente al tiempo correspondientes a los Ejemplos 1-5

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comparativo 4	Ej. Comparativo 5
ENVEJECIMIENTO EN HORNO - % Retención de resistencia a tracción final MD					
Tiempo (h)	**155C**				
0	100	100	100	100	100
262	67	93	97	72	70
528	68	99	97	muestra fundida	6
1008	66	74	94	-	0
Tiempo (h)	**145C**				
0	100	100	100	-	100
528	67	91	114	-	70
1008	88	100	95	-	63
1512	66	100	97	-	-
2016	69	100	99	-	-
3024	63	48	100	-	-
Tiempo (h)	**135C**				
0	100	100	100	-	100
1008	66	82	116	-	71
2016	68	95	98	-	-
3024	34	77	71	-	-
4032	64	69	93	-	-
5040	53	56	95	-	-
ENVEJECIMIENTO EN HORNO - % Retención de resistencia dieléctrica a 155C					
528 h	112	93	98	100	
Tiempo (h)	**QUV - % Retención de elongación**				
0	100	100	100	100	100
1000	102	98	104	84	15
2000	93	97	86	78	20
5000	102	104	81	87	-
8000	89	102	81	92	-
15000	93	91	42	87	-
Tiempo (h)	**QUV - % Retención de resistencia a tracción final**				
0	100	100	100	100	100
1000	98	95	96	73	64

	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. Comparativo 4	Ej. Comparativo 5
2000	101	103	102	80	61
5000	80	86	83	87	60
8000	87	92	131	88	-
15000	79	74	73	83	-
Tiempo (h)	**QUV – Δ YI**				
0	0	0	0	0	0
1000	1,7	2,3	1,7	-0,9	63,5
2000	1,8	2,4	2,1	-1,0	63,1
5000	2,7	3,2	3,4	-0,9	66,3
8000	3,9	3,2	5,2	-0,1	-
15000	4,4	4,5	5,3	-0,2	-

Tabla 11

Formulaciones en % p/p correspondientes a los Ejemplos 6-10

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. Comparativo 9	Ej. Comparativo 10
ID de muestra	**3339-3A**	**3339-9B**	**3339-14B**	**GK10- 200803151-25 (ITW FORMEX™)**	**PROTEKT™ HD**
Espesor, mm	**190,5**	**190,5**	**190,5**	**254**	**254**
PP 3	59,6	56,1	48,6		
PP 1	11,4	11,4	11,4		
LLDPE 2	1,85	1,85	1,85		
Plastómero	16,0	16,0	14,0		
Blanco 2	8,0	8,0	8,0		
NAUGARD™ 412S	0,4	0,4	0,40		
CYNERGY™ R350	2,6	2,6	2,6		
CYANOX™ 2777	0,15	0,15	0,15		
FR 1		3,5			
FR 2			13,0		

Las monocapas de PP estabilizadas del Ejemplo 2 y 3 tienen una estabilidad térmica a largo plazo y una resistencia a condiciones ambientales mucho mejores que el Ejemplo Comparativo 1. Su retención de la propiedad de resistencia a la tracción a 155C, 145C y 135C es mucho mayor que la del Ej. 1. También presentan una excelente resistencia a la tracción y una retención de la elongación, y un bajo color, después de más de 15000 h de exposición QUV. Después de 1000 horas de exposición QUV, la retención de la elongación del Ej. 1 cae a aproximadamente a entre el 15 y el 20%, y el YI aumenta a aproximadamente 63.

Tabla 12

Retención de propiedad con horno y exposición QUV frente al tiempo correspondientes a los Ejemplos 6-10

	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. Comparativo 9	Ej. Comparativo 10
Tiempo (h)	**ENVEJECIMIENTO EN HORNO a 155C - % Retención resistencia a tracción final**				
0	100	100	100	100	
262	101	99	98	121	
528	102	95	98	0	
1008	106	69	100	0	
Tiempo (h)	**ENVEJECIMIENTO EN HORNO a 155C - % Retención de elongación**				
0	100	100	100	100	
262	63	4,0	3,1	76	
528	60	2,1	3,1	0	
1008	56	0,5	3,4	0	
Tiempo (h)	**QUV - % Retención de elongación**				
0	100	100	100		100
504	91	91	81		47
1000	91	92	27		114
2000	97	97	11		6
Tiempo (h)	**QUV - % Retención de resistencia a la tracción final**				
0	100	100	100		100
504	99	96	106		92
1000	92	98	99		117
2000	97	102	100		79
Tiempo (h)	**QUV – Δ YI**				
0	0	0	0		0
504	1,4	0,9	4,9		-0,4
1000	1,6	0,9	5,4		-0,9
2000	2,0	0,4	5,9		0,6

Los Ej. 11 y 12 son lámina posterior PV y material compuesto encapsulante posterior que tienen una capa de PP con UV 5 con CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ R350. Los Ej. 13 y 14 son lámina posterior PV y material compuesto encapsulante posterior que tienen una monocapa de PP con UV 7 con CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ R350-4a. Estos ejemplos mostraron una excelente resistencia a las condiciones ambientales. La retención de la resistencia a la tracción está por encima del 80% y el YI es excelente después de 2000 h de exposición a Arco de Xenón.

Tabla 13

Formulaciones en % p/p correspondientes a los Ejemplos 11-13

	Ej. 11			**Ej. 12**			**Ej. 13**		
ID de muestra	PCL334-6			PCL3345-7			PCL-3345-10		
Índice propagación llama ASTM E162-02a	**80**			**119**			**100**		
Capa	**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**	**A**	**B**	**C**
Espesor, mm	**380**			**380**			**380**		
Capa % vol	**15**	**15**	**70,0**	**15**	**15**	**70,0**	**15**	**15**	**70,0**
PP 1			11,4			11,4			11,4
PP 2			18,8			17,0			15,3
PP 3			18,8			17,1			15,3
PP-gMAH			15			15			15
Plastómero			23			23			23
E-GMA		70,5			70,5			70,5	
CYNERGY™ A430	1,5	1,5		1,5	1,5		1,5	1,5	
CYANOX™ 2777	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CYNERGY™ R350			2,6			2,6			2,6
NAUGARD™ 412S			0,4			0,4			0,4
FR 1						3,5			
FR 2									7
EVA	59,0			59,0			59,0		
LDPE-gMAH	10,0			10,0			10,0		
LLDPE 2	7,85	7,85	1,85	7,85	7,85	1,85	7,85	7,85	1,85
Blanco 1		20			20			20	
Blanco 2			8			8			8
PPA	5,0			5,0			5,0		
S/AB	1,5			1,5			1,5		

Tabla 14

Formulación en % p/p correspondiente al Ejemplo 14

Capa de PP de la lámina posterior del Ej. 16 y Material compuesto encapsulante posterior del Ej. 17	**Ej. 14**
Muestra	**PCL 3360-1**
Espesor, mm	**190,5**
PP 2	63,95
Plastómero	23,0
NAUGARD™ 412S	0,4
CYASORB CYNERGY SOLUTIONS™ R350	2,5
CYANOX™ 2777	0,15
Blanco 3	8,0
PPA	2,0

Tabla 15

Retención de resistencia a la tracción con el envejecimiento térmico correspondiente a los Ejemplos 14 y 15

		Ej. 14	**Ej. Comparativo 15**
			FORMEX™ GK10 – 200803151-25
Temperatura de envejecimiento (C)	**Tiempo de envejecimiento (h)**	**% Retención de resistencia a tracción máxima**	
150C	0	100	100
	480	93	130
	700	93	50
	1000	93	0
	1496	89	
	1999	95	
	2501	95	
	3024	84	
	3505	44	

Tabla 16

Formulaciones en % p/p correspondientes a los Ejemplos 16 y 17

	Ej. 16			**Ej. 17**		
	Lámina posterior **XUR 201002029-29-3**			**Material compuesto encapsulante posterior** **XUR 201002029-30-7**		
Espesor, Micras	**381**			**762**		
Extrusor	**C**	**A**	**B**	**B**	**A**	**C**
Capa % vol	**22,5%**	**15%**	**62,5%**	**64,0%**	**8%**	**28,0%**
PP 1			9,2			9,2
PP 2			54,6			54,6
Plastómero			23			23
Blanco 3			8			8
NAUGARD™ 412S			0,4			0,4
CYNERGY™ R350			2,6			2,6
CYANOX™ 2777		0,15	0,15		0,15	0,15
CYNERGY™ A430		1,5			1,5	
CBC 5		77			77	
Blanco 1		20			20	
UV 1	10					
PPA	4		2			2
EEA	20					
LLDPE 1	52,5					
LLDPE 2		1,35			1,35	
AB 2	12					
S/AB	1,5					
EC 1				45		
EC 2				45		
UV 7				10		

Tabla 17

Retención de propiedades con exposición a arco de xenón correspondiente a los Ejemplos 16 y 17

Arco de Xenón en lateral de PP	**Tiempo (h)**	**% Retención de resistencia a la tracción a rotura**	**YI de lateral de PP**
Ej. 16	0	100	3
	1000	98	3,5
	2000	82	3,4
Ej. 17	0	100	2,7
	1000	96	3
	2000	81	2,8

Tabla 18

Evaluación de panel radiante correspondiente a los Ejemplos 16 y 17

Índice de propagación de llama ASTM E162-02ª	
Ej. 16	40
Ej. 17	50

El índice de propagación de llama de la lámina posterior proporcionada en el Ej. 8, que tiene un agente FR añadido, muestra un índice de propagación de llama similar al Ej. 7, que no tienen ningún agente FR añadido. Los Ej. 10 a 15 muestran un índice de propagación de llama de 100 o inferior, requerido por IEC para módulos PV.

Se pretende específicamente que la presente invención no esté limitada a las realizaciones e ilustraciones contenidas en la presente memoria, sino que incluye formas modificadas de dichas realizaciones, incluyendo porciones de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones, tal como queda reflejado en el alcance de las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una lámina posterior PV de poliolefina que comprende una capa de polipropileno estabilizada con (A) al menos una amina obstaculizada con 2,2,6,6-tetraalquilpiperdina o 2,2,6,6-tetraalquilppierazinona, solas o en combinación con un resto de triazina, (B) un tioéster, y que comprende adicionalmente (C) al menos un hidroxibenzoato obstaculizado y/o (D) un compuesto de orto hidroxil triazina.

2. La lámina posterior PV de la reivindicación 1 que además comprende al menos una capa adicional que comprende una poliolefina diferente a polipropileno.

3. La lámina posterior PV de la reivindicación 1 o 2, en la que el resto de triazina es oligomérico, polimérico o tiene un peso molecular medio en peso (Mw) de al menos 500.

4. La lámina posterior PV de la reivindicación 3, en la que la capa de polipropileno comprende además al menos un capturador de ácido, desactivante de ácido, antioxidante primario, y un antioxidante secundario.

5. La lámina posterior PV de la reivindicación 4, que comprende dos capas exteriores unidas mediante una capa de amarre en la que al menos una de las dos capas exteriores es la capa de polipropileno y la capa de amarre comprende los mismos estabilizantes que la capa de polipropileno.

6. La lámina posterior PV de cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende (C) el al menos uno hidroxibenzoato obstaculizado.

7. La lámina posterior PV de cualquiera de las reivindicaciones previas, que comprende (D) el compuesto de hidroxil triazina.

8. Un módulo PV que comprende la lámina posterior PV de poliolefina de la reivindicación 1 o 2.

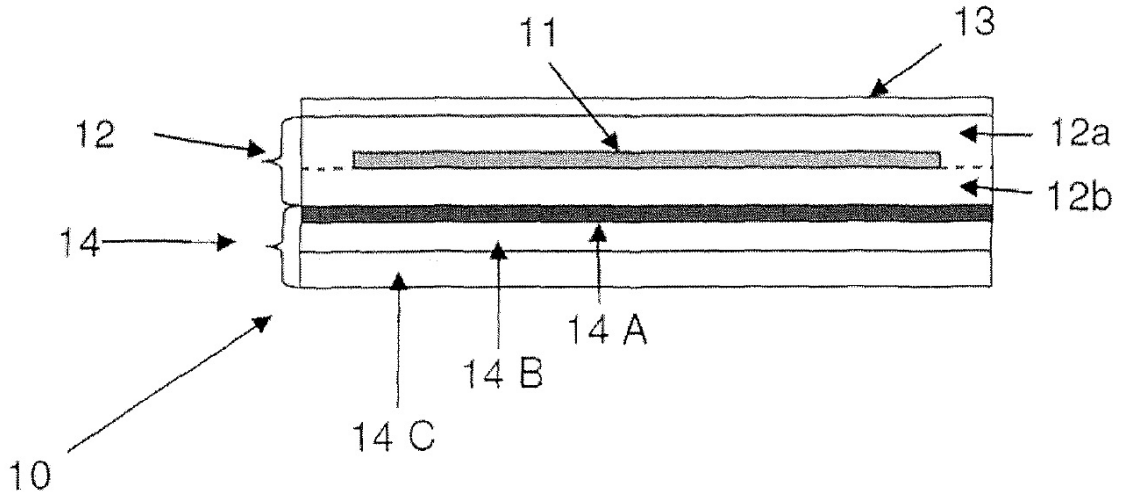

FIGURA 1