

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 799 799**

51 Int. Cl.:

H01L 31/048 (2014.01)

H01L 31/049 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.06.2015 PCT/US2015/036953**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15200204**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.06.2015 E 15733061 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.05.2020 EP 3161876**

54 Título: **Módulos fotovoltaicos que comprenden organoarcilla**

30 Prioridad:

24.06.2014 US 201462016240 P

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

21.12.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BONEKAMP, JEFFREY E.;
NANJUNDIAH, KUMAR;
ZHANG, HUIQING y
HU, YUSHAN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 799 799 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

Módulos fotovoltaicos que comprenden organoarcilla

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a módulos y/o células fotovoltaicas (PV). En un aspecto, la invención se refiere a películas de poliolefina utilizadas en la construcción de un módulo PV, mientras que, en otro aspecto, la invención se refiere a aumentar la resistividad volumétrica de la película de poliolefina utilizada como lámina posterior o encapsulante de un módulo fotovoltaico.

Antecedentes de la invención

10 El documento KR 2012 0119815 divulga un encapsulante de célula solar que contiene resina de copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA).

El documento WO 2013/129324 se refiere a una carcasa protectora para una célula solar.

El documento CN 103 724 778 divulga una capa de encapsulante posterior que contiene una composición polimérica preparada por un método específico de mezcla en estado fundido, y una capa frontal de encapsulante que puede contener un copolímero de bloque de poliolefina.

15 El documento JP 2005 113076 se refiere a una capa de encapsulado de células PV que contiene EVA y una capa de revestimiento que contiene poli(fluoruro de vinilo).

El documento US 2014/096825 divulga una estructura modular PV que tiene una única capa de película posterior que es una película/lámina posterior de encapsulado posterior integrada.

20 El documento EP 2 726 283 se refiere a películas que tienen una capa que comprende un Composite Cristalino en Forma de Bloques ("CBC") o un Composite en Forma de Bloques Específico ("BC") y que tiene combinaciones mejoradas de propiedades; siendo particularmente adecuado para su uso como capas protectoras, por ejemplo "láminas posteriores", en módulos de dispositivos electrónicos (ED), por ejemplo, módulos fotovoltaicos (PV).

25 Las películas utilizadas en módulos PV deben tener una buena resistividad volumétrica eléctrica para el rendimiento del módulo. La eficiencia del módulo está relacionada con la resistividad eléctrica de las capas aislantes. La baja resistividad conduce a una mayor corriente de fuga de la película aislante, lo que a su vez conduce a una pérdida de potencia en los bastidores. Por consiguiente, de continuo interés para los fabricantes de módulos PV son las películas aislantes con resistividad volumétrica mejorada.

Sumario de la invención

En el primer aspecto de la invención, se proporciona el módulo PV de la reivindicación 1.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un módulo PV.

La Figura 2 es un gráfico lineal que presenta la corriente de fuga de diversas películas encapsulantes.

La Figura 3 es un dibujo esquemático de la vista lateral del módulo de ensayo de célula única construido y utilizado en los ejemplos.

35 La Figura 4 es un dibujo esquemático de la vista superior del módulo de ensayo de célula única construido y utilizado en los ejemplos.

La Figura 5 es un gráfico lineal que presenta la potencia normalizada frente al tiempo de envejecimiento de los módulos de ensayo de célula única a una temperatura elevada.

Descripción detallada de la invención**40 Definiciones**

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto, o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso y todos los métodos de ensayo son actuales a la fecha de presentación de la presente divulgación.

45 Los intervalos numéricos de la presente divulgación son aproximados y, por lo tanto, pueden incluir valores fuera del intervalo a menos que se indique lo contrario. Los intervalos numéricos incluyen todos los valores a partir de e incluyendo los valores inferior y superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. Como ejemplo, si la propiedad de

composición, física u otra, tal como, por ejemplo, peso molecular, viscosidad, índice de fluidez, etc., es de 100 a 1.000, se pretende que todos los valores individuales, como 100, 101, 102, etc., y subintervalos, como 100 a 144, 155 a 170, 197 a 200, etc., se enumeran de forma expresa. Para intervalos que contienen valores que son menores que uno o que contienen números fraccionarios mayores que uno (por ejemplo, 1,1, 1,5, etc.), se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, según corresponda. Para intervalos que contienen números de un solo dígito menores que diez (por ejemplo, de 1 a 5), una unidad generalmente se considera 0,1. Estos son solo ejemplos de lo que se pretende específicamente, y se deben considerar todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado, expresadas en la presente divulgación. Se proporcionan intervalos numéricos en la presente divulgación para, entre otras cosas, la cantidad de organoarcilla en la lámina posterior de PV y/o el encapsulante.

"Células fotovoltaicas", "células PV" y expresiones similares significan una estructura que contiene uno o más materiales de efecto fotovoltaico de cualesquiera de los diversos tipos inorgánicos u orgánicos que se conocen en la técnica y a partir de las consideraciones de módulo fotovoltaico de la técnica anterior. Por ejemplo, los materiales de efecto fotovoltaico comúnmente utilizados incluyen uno o más de los materiales de efecto fotovoltaico conocidos, incluyendo silicio cristalino, silicio policristalino, silicio amorfo, (di) seleniuro de cobre (indio) y galio (CIGS), seleniuro de indio y cobre (CIS), telururo de cadmio, arseniuro de galio, materiales sensibilizados con colorantes y materiales orgánicos para célula solar. Como se muestra en la Figura 1, las células fotovoltaicas se emplean típicamente en una estructura laminada y tienen al menos una superficie foto-reactiva que convierte la luz incidente en corriente eléctrica. Las células fotovoltaicas son bien conocidas por los profesionales del presente campo y generalmente se empaquetan en módulos fotovoltaicos que protegen la(s) célula(s) y permiten su uso en sus diversos entornos de aplicación, generalmente en aplicaciones al aire libre. Las células PV pueden ser de naturaleza flexible o rígida e incluir los materiales de efecto fotovoltaico y cualesquiera materiales de superficie de revestimiento protector que se aplique en su producción, así como también el cableado apropiado y los circuitos electrónicos de conducción.

"Módulos fotovoltaicos", "módulos PV" y expresiones similares significan una estructura que incluye una célula PV. En una realización, el módulo PV está representado por la estructura de ejemplo que se muestra en la Figura 1, y contiene al menos una célula fotovoltaica 11 (en este caso que tiene una sola superficie eficaz o foro-reactiva dirigida o que mira hacia arriba en la dirección de la parte superior de la página) rodeada o encapsulada por un subcomponente 12a de encapsulado protector de transmisión de luz en la parte superior o frontal y el subcomponente 12b de encapsulado protector en la superficie posterior o trasera, que opcionalmente transmite luz. Combinados, 12a y 12b forman un componente de encapsulado 12, que se muestra en la presente memoria como una combinación de dos capas de encapsulado que se "intercalan" en la célula. La lámina 13 de cubierta de transmisión de luz tiene una superficie interior en contacto adherente con una superficie de cara frontal de la capa 12a de película encapsulado, capa 12a que, a su vez, está dispuesta sobre y en contacto adherente con la célula PV 11. La película de lámina posterior 14 (que puede ser de una sola capa o, como se muestra en la presente memoria, de múltiples capas actúa como sustrato y soporta una superficie trasera de la célula PV 11 y la capa 12b de película de encapsulado opcional, que, en este caso, está dispuesta sobre una superficie trasera de la célula PV 11. La capa 14 de lámina posterior (e incluso la subcapa de encapsulado 12b) no necesita transmitir luz si la superficie de la célula fotovoltaica a la que se opone no es eficaz, es decir, es reactiva frente a la luz solar. En el caso de un módulo PV flexible, como implica la descripción "flexible", comprendería una célula 11 fotovoltaica de película delgada flexible 11.

"Composición" y términos similares significan una mezcla de dos o más materiales, como un polímero que se mezcla con otros polímeros o que contiene aditivos o materiales de relleno. En las composiciones se incluyen mezclas de pre-reacción, reacción y pos-reacción, la última de las cuales incluirá productos de reacción y subproductos, así como componentes no reaccionados de la mezcla de reacción y productos de descomposición, si los hubiera, formados a partir del uno o más componentes de la mezcla de reacción o pre-reacción.

"Mezcla", "mezcla polimérica" y términos y expresiones similares significan una composición de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser miscible o no. Dicha mezcla puede presentar separación de fases o no. Dicha mezcla puede contener una o más configuraciones de dominio o no, tal y como viene determinado por espectroscopía electrónica de transmisión, dispersión de luz, dispersión de rayos X y cualquier otro método conocido en la técnica. Las mezclas no son laminadas, pero una o más capas de un laminado pueden contener una mezcla.

"Polímero" significa un compuesto preparado polimerizando monómeros, ya sean del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico polímero abarca de este modo el término homopolímero, generalmente empleado para referirse a polímeros preparados a partir de un solo tipo de monómero, y el término interpolímero como se define a continuación. También abarca todas las formas de interpolímeros, por ejemplo, aleatorio, bloque, etc. Las expresiones "polímero de etileno/ α -olefina" y "polímero de propileno/ α -olefina" son indicativos de interpolímeros como se describe a continuación. Se aprecia que, aunque a menudo se hace referencia a un polímero como "formado por" monómeros, basado en" un monómero o tipo de monómero especificado, o "que contiene" un contenido de monómero especificado, obviamente se comprende que hace referencia al remanente polimerizado del monómero especificado y no a las especies no polimerizadas.

"Interpolímero" significa un polímero preparado mediante la polimerización de al menos dos monómeros diferentes. Este término genérico incluye copolímeros, normalmente empleados para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos o más monómeros diferentes, e incluye polímeros preparados a partir de más de dos monómeros

diferentes, por ejemplo, terpolímeros, tetrapolímeros, etc.

"Poliolefina", "poli(polímero de olefina)", "poli(resina de olefina)" y expresiones similares significan un polímero producido a partir de una olefina simple (también llamada alqueno con la fórmula general C_nH_{2n}) como un monómero. Se produce polietileno polimerizando etileno con o sin uno o más comonómeros, polipropileno, mediante
5 polimerización de propileno con o sin uno o más comonómeros, etc. Por lo tanto, 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, la expresión "(met)acrilato de etilen-glicidilo" incluye acrilato de etilen-glicidilo (E-GA) y metacrilato de etilen-glicidilo (E-GMA), de forma individual y colectiva.

10 El "punto de fusión", como se usa en la presente memoria, normalmente se mide mediante la técnica de calorimetría de barrido diferencial (DSC) para medir los picos de fusión de las poliolefinas tal y como se describe en el documento USP 5.783.638. Muchas mezclas que comprenden dos o más poliolefinas tienen más de un pico de fusión; muchas poliolefinas individuales comprenden solo un pico de fusión.

Módulo PV

15 La invención se describe en el contexto de un módulo PV tal como se ilustra en la Figura 1 con el entendimiento de que la construcción del módulo fotovoltaico y los materiales de construcción pueden variar ampliamente, por ejemplo, la lámina posterior es multicapa, los polímeros del encapsulante y las construcciones de la lámina posterior pueden variar, los materiales y la construcción de la célula PV pueden variar, etc. Un aspecto central de la invención es la capacidad de la organoarcilla para capturar cargas, electrones y/o iones en los polímeros que, si no se capturan,
20 pueden provocar una fuga de corriente y una pérdida resultante de eficiencia de la célula fotovoltaica.

Capa C de la hoja de respaldo

En una realización, las poli(resinas de olefina) útiles en la capa inferior o la Capa C de la lámina posterior tienen un punto de fusión de al menos 125 °C, preferentemente mayor que 140 °C, más preferentemente mayor que 150 °C e incluso más preferentemente mayor que 160 °C. Estas poli(resinas de olefina) son preferentemente polímeros basados
25 en propileno, comúnmente denominados polipropilenos. Estas poliolefinas se preparan preferentemente con catalizadores de sitio múltiple, por ejemplo, catalizadores Ziegler-Natta y Phillips. En general, las poli(resinas de olefina) con un punto de fusión de al menos 125 °C a menudo exhiben propiedades deseables de tenacidad útiles en la protección del dispositivo electrónico del módulo.

Con respecto a las poli(resinas de olefina) en general, tal como las adecuadas para la Capa C o para otros
30 componentes poliméricos de la presente invención, el único monómero (o el monómero primario en el caso de interpolímeros) se selecciona normalmente a partir de 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 es preferentemente propileno para la poli(resina de olefina) de capa C. Si la poli(resina de olefina) 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 fines
35 de la presente invención, etileno es una α -olefina si el propileno u olefina superior es el monómero primario. La co- α -olefina es entonces preferentemente una α -olefina C_{2-20} lineal, ramificada o cíclica. 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 su uso como comonómeros también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, lo que da 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 fines de la presente invención, ciertas olefinas cíclicas, tales como norborneno y olefinas relacionadas, son α -olefinas y se pueden usar como comonómero en lugar de algunas o todas las α -olefinas descritas con anterioridad. De manera similar, el estireno y sus olefinas relacionadas (por ejemplo, α -metilestireno, etc.) son α -olefinas para vistas a comonómeros de acuerdo con la presente invención. El ácido acrílico y metacrílico y sus respectivos ionómeros, y los acrilatos y metacrilatos también son α -olefinas comonoméricas para los fines de la presente invención. Los copolímeros de poliolefina ilustrativos incluyen etileno/propileno, etileno/buteno, etileno/1-hexeno, etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/ácido acrílico (EAA), etileno/ácido metacrílico (EMA), etileno/acrilato o metacrilato y EVA. 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 en bloques.

Las poli(resinas de olefina) de alto punto de fusión (que tienen un punto de fusión de al menos 125 °C), que son útiles en la presente invención y se prefieren para su uso como la totalidad o la mayoría de la Capa inferior C de la lámina posterior multicapa de la Figura 1 incluyen polímeros basados en propileno, también referidos como polímeros de propileno o polipropilenos, que incluyen, por ejemplo, copolímeros de polipropileno o propileno que comprenden una mayoría de unidades derivadas de propileno y una minoría de unidades derivadas de otra α -olefina (incluido etileno).
55 Estos polímeros basados en propileno incluyen poli(homopolímero de propileno), copolímeros de propileno y uno o más de otros monómeros olefínicos, 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, con tal de que tengan un punto de fusión de 125 °C o más. Los polímeros basados en polipropileno pueden variar ampliamente en su forma e incluyen, por ejemplo,

homopolímero de propileno sustancialmente isotáctico, copolímeros de propileno aleatorios y copolímeros de propileno de injerto o en bloques.

5 Los copolímeros de propileno comprenden preferentemente al menos 85, más preferentemente al menos 87 e incluso más preferentemente al menos 90, unidades de porcentaje en moles derivadas de propileno. El resto de las unidades en el copolímero de propileno procede de unidades de al menos una α -olefina que tiene hasta aproximadamente 20, preferentemente hasta 12 y más preferentemente hasta 8 átomos de carbono. La α -olefina es preferentemente una α -olefina C₃₋₂₀ lineal, ramificada o cíclica como se ha descrito con anterioridad.

10 En general, las resinas de polímero de propileno preferidas incluyen polipropilenos homopoliméricos, preferentemente polipropileno de alta cristalinidad tal como polipropilenos de alta rigidez y tenacidad. Preferentemente, el polímero de propileno MFR (medido en dg/min a 230°C/2,16 kg) tiene un valor de al menos aproximadamente 0,5, preferentemente al menos aproximadamente 1,5 y más preferentemente al menos aproximadamente 2,5 dg/min y menor o igual que aproximadamente 25, preferentemente menor o igual a aproximadamente 20, y lo más preferentemente menor o igual a aproximadamente 18 dg/min.

15 En general, las resinas de polímero de propileno preferidas para la capa C tienen valores de calor de fusión (que reflejan la cristalinidad relativamente más alta) tal y como se mide por medio de DSC de al menos aproximadamente 60 julios por gramo (J/g), más preferentemente al menos aproximadamente 90 J/g, aún más preferentemente al menos aproximadamente 110 J/g y lo más preferentemente al menos aproximadamente 120 J/g. Para las mediciones de calor de fusión, como generalmente conocen y se realizan por parte de los profesionales en esta área, el DSC se ejecuta como se describe generalmente a continuación bajo nitrógeno a 10 °C/min de 23 °C a 220 °C, mantenido isotérmico a 220 °C durante 3 minutos, se deja caer a 23 °C a 10 °C/min y se vuelve a subir a 220 °C a 10 °C/min. Los segundos datos térmicos se usan para calcular el calor de fusión de la transición de fusión.

25 Los siguientes son polímeros de propileno ilustrativos que se pueden usar en las láminas posteriores de la presente invención: un copolímero de impacto de propileno que incluye el polipropileno Brakem T702-12N; un homopolímero de propileno que incluye Braskem Polypropylene H502-25RZ; y un copolímero aleatorio de propileno que incluye el polipropileno R751-12N de Braskem. Otros polipropilenos incluyen algunos de los polímeros VERSIFY® disponibles de The Dow Chemical Company, los polímeros VISTAMAXX® disponibles de ExxonMobil Chemical Company y los polímeros PRO-FAX disponibles de Lyondell Basell Industries, por ejemplo, PROFAX™ SR-256M, que es una resina de copolímero de propileno clarificado con una densidad de 0,90 g/cc y un MFR de 2 g/10 min, PROFAX™ 8623, que es una resina de copolímero de propileno de impacto con una densidad de 0,90 g/cc y un MFR de 1,5 g/10 min. Todavía otras resinas de propileno incluyen mezclas CATALLOY™ de interior de reactor de polipropileno (homo- o copolímero) con uno o más de copolímero de propileno-etileno o etileno-propileno (todos disponibles de Basell, Elkton, MD), homopolímero de propileno KF 6100 de Shell; el copolímero de propileno KS 4005 de Solvay; y el terpolímero de propileno KS 300 de Solvay. Además, INSPIRE™ D114, que es un polipropileno de copolímero de impacto ramificado con un índice de fluidez (MFR) de 0,5 dg/min (230 °C/2,16 kg) y un punto de fusión de 164 °C, sería un polipropileno adecuado. En general, el polipropileno de alta cristalinidad adecuado con alta rigidez y tenacidad incluye INSPIRE™ 404 con un MFR de 3 dg/min e INSPIRE™ D118.01 con un índice de fluidez de 8,0 dg/min (230 °C/2,16kg), (ambos también disponibles en Braskem).

40 Las resinas de mezcla de polímeros de propileno también se pueden usar cuando las poli(resinas de propileno), como se ha descrito anteriormente, se pueden mezclar o diluir con uno o más polímeros, incluidas las poliolefinas como se describe a continuación, en la medida en que el otro polímero sea (i) miscible o compatible con el polipropileno, (ii) tenga escaso o nulo impacto negativo sobre las propiedades deseables del polipropileno, por ejemplo, tenacidad y módulo, y (iii) el polipropileno constituye al menos aproximadamente un 55, preferentemente al menos aproximadamente un 60, más preferentemente al menos aproximadamente un 65 y aún más preferentemente al menos aproximadamente un 70 por ciento en peso de la mezcla. El polímero de propileno también se puede mezclar con copolímeros olefínicos cíclicos tales como el copolímero olefínico cíclico Topas 6013F-04 disponible de Topas Advanced Polymers, Inc. con cantidades preferidas cuando se usan al menos aproximadamente un 2, preferentemente un 4, y más preferentemente un 8 por ciento en peso hasta y que incluye hasta un 40, preferentemente un 35 y más preferentemente un 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 etileno octeno como AFFINITY PL 1880G, PL8100G y PL 1850G disponibles de The Dow Chemical Company. En general, estos se usan en cantidades de al menos aproximadamente un 2 por ciento en peso, preferentemente al menos aproximadamente un 5 y más preferentemente al menos aproximadamente un 8 por ciento en peso y preferentemente menos de aproximadamente un 45 % en peso, preferentemente menos de aproximadamente un 35 por ciento en peso y más preferentemente menos que alrededor de un 30 por ciento en peso. Otras resinas de mezcla o modificación de impacto candidatas son los cauchos de etileno/propileno (opcionalmente mezclados con polipropileno en el reactor) y uno o más composites en forma de bloque como se describe en la presente memoria. También se pueden usar combinaciones de modificadores de impacto de diferentes tipos.

60 Otros aditivos que se podrían usar con las resinas de polímero de propileno son los materiales de relleno inorgánicos tales como talco (incluyendo talco revestido con epoxi), colorantes, retardantes de llama (halogenados y no halogenados) y los agentes sinérgicos de retardante de llama tales como Sb₂O₃.

Capa B de la lámina posterior

La composición de la capa B de la lámina posterior de una realización de la invención, con frecuencia denominada capa de "unión", está seleccionada para adherirse, ya sea preferentemente por medio de coextrusión o alternativamente pero menos preferentemente por medio de un proceso de laminado (tal como *laminado por extrusión*, *laminado térmico* o *laminado adhesivo*) a las capas C y A (u opcionalmente otra capa). La Capa B comprende una Resina de Composite de Copolímero de Bloques Cristalino ("CBC") y opcionalmente ciertas Resinas de Composite de Copolímero de Bloques ("BC"), CBC y BC denominadas colectivamente en la presente memoria "Resinas Cristalinas en Forma de Bloque y de Composite en Forma de Bloques" "Resinas de Composite" o "(C) BCs". La Capa B puede comprender alternativamente una mezcla de uno o más CBC y con uno o más BC, o una mezcla de ambas resinas con una o más resinas.

La expresión "copolímero de bloques" o "copolímero segmentado" se refiere a un polímero que comprende dos o más regiones o segmentos químicamente distintos (denominados "bloques") unidos de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que están unidas (unión covalente) de extremo a extremo con respecto a la funcionalidad polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. En una realización preferida, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonómero incorporado en ellos, la densidad, la cantidad de cristalinidad, el tipo de cristalinidad (por ejemplo, polietileno versus 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, incluida la ramificación de cadena larga o hiper-ramificación, la homogeneidad o cualquier otra propiedad química o física. Los copolímeros de bloques de la invención se caracterizan por distribuciones únicas tanto de polidispersidad de polímeros (PDI o Mw/Mn) como de distribución de longitud de bloque, debido, en una realización preferida, al efecto de un(unos) agente(s) de lanzamiento en combinación con el(los) catalizador (es).

Tal y como se usa en la presente memoria, las expresiones resinas de "composite en forma de bloques" o "composite de copolímero en forma de bloques" son diferentes de "composites de bloques cristalinos" o "resinas de composite de copolímero de bloques cristalino" basadas en la cantidad de comonómero polimerizado con el polímero de etileno y el bloque de etileno en el composite. El término "BC" se refiere generalmente a polímeros que comprenden (i) un copolímero de etileno blando (EP) que tiene unidades polimerizadas en las que el contenido de comonómero es mayor que un 10 % en moles y menor que un 90 % en moles de etileno polimerizado, y preferentemente mayor que un 20 % en moles y menor que un 80 % en moles, y lo más preferentemente mayor que un 33 % en moles y menor que un 75 % en moles, (ii) un polímero de α -olefina cristalino o duro (CAOP), en el que el monómero de α -olefina está presente en una cantidad de más de un 90 a un 100 por ciento en moles, y preferentemente más de un 93 por ciento en moles, y más preferentemente más de un 95 por ciento en moles, y lo más preferentemente más de un 98 por ciento en moles, y (iii) un copolímero de bloques, preferentemente un dibloque, que tiene un segmento blando y un segmento duro, en el que el segmento duro del copolímero de bloques es esencialmente de la misma composición que el polímero de α -olefina duro en el composite en forma de bloques y el segmento blando del copolímero de bloques es esencialmente de la misma composición que el copolímero de etileno blando del composite de bloques. Los copolímeros de bloques pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cuando se producen en un proceso continuo, los composites de bloques poseen de manera deseable un PDI de 1,7 a 15, preferentemente de 1,8 a 3,5, más preferentemente de 1,8 a 2,2, y lo más preferentemente de 1,8 a 2,1. Cuando se producen en un proceso por lotes o semi-lotes, los composites de bloques poseen de manera deseable PDI de 1,0 a 2,9, preferentemente de 1,3 a 2,5, más preferentemente de 1,4 a 2,0, y lo más preferentemente de 1,4 a 1,8. Dichos composites de bloques se describen, por ejemplo, en las publicaciones de solicitud de patente de EE. UU. Nos. US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249, todas publicadas el 7 de abril de 2011.

Como se ha mencionado anteriormente, alternativamente o además de CBC (discutido con más detalle a continuación), ciertas resinas "BC" adecuadas se pueden emplear en la capa B en las películas de acuerdo con la presente invención. Las "BC" específicas adecuadas comprenden un copolímero de etileno blando (EP) que tiene un contenido de comonómero mayor que un 80 % en moles y hasta un 90 % en moles y preferentemente mayor que un 85 % en moles y lo más preferentemente mayor que un 87 % en moles, pero por lo demás una BC como generalmente se describe en la presente memoria.

La expresión "composite cristalino en forma de bloques" (CBC) (incluida la expresión "composite cristalino de copolímero en forma de bloques") se refiere a polímeros que comprenden un polímero basado en etileno cristalino (CEP), un polímero basado en α -olefina cristalina (CAOP) y un copolímero de bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de α -olefina cristalina (CAOB), en el que el CEB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CEP en el composite en forma de bloques y el CAOB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CAOP del composite en forma de bloques. Además, la división de composición entre la cantidad de CEP y CAOP será esencialmente la misma que la existente entre los bloques correspondientes en el copolímero de bloques. Los copolímeros de bloques pueden ser lineales o ramificados. Más específicamente, cada uno de los segmentos de bloques respectivos puede contener ramificaciones de cadena larga, pero el segmento de copolímero de bloques es sustancialmente lineal en lugar de contener bloques injertados o ramificados. Cuando se producen en un proceso continuo, los composites de bloques cristalinos poseen de manera deseable un PDI de 1,7 a 15, preferentemente de 1,8 a 10, preferentemente de 1,8 a 5, más preferentemente de 1,8 a 3,5. Dichos composites cristalinos en forma de bloques se describen, por ejemplo, en las siguientes solicitudes de patente presentadas: documentos 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 α -olefina polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad mayor que un 90 % en moles, preferentemente mayor que un 93 por ciento en moles, más preferentemente mayor que un 95 por ciento en moles y preferentemente mayor que un 96 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonómero en los CAOB es inferior a un 10 por ciento en moles, y preferentemente inferior a un 7 por ciento en moles, y más preferentemente inferior a un 5 por ciento en moles, y lo más preferentemente inferior a un 4% en moles. Los CAOB con cristalinidad de propileno tienen puntos de fusión correspondientes que son 80 °C y superiores, preferentemente 100 °C y superiores, más preferentemente 115 °C y superiores, y lo más preferentemente 120 °C y superiores. 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 polimerizado en las que el contenido de comonómero es un 10 % en moles o menos, preferentemente entre un 0 % en moles y un 10 % en moles, más preferentemente entre un 0 % en moles y un 7 % en moles y lo más preferentemente entre un 0 % en moles y un 5 % en moles. Dichos CEB tienen puntos de fusión correspondientes que son preferentemente de 75 °C y superiores, más preferentemente de 90 °C y 100 °C y superiores.

Los segmentos "duros" se refieren a bloques altamente cristalinos de unidades polimerizadas en las que el monómero está presente en una cantidad mayor que un 90 por ciento en moles, y preferentemente mayor que un 93 por ciento en moles, y más preferentemente mayor que un 95 por ciento en moles, y lo más preferentemente mayor que un 98 por ciento en moles. En otras palabras, el contenido de comonómero en los segmentos duros es lo más preferentemente menor que un 2 por ciento en moles, y más preferentemente menor que un 5 por ciento en moles, y preferentemente menor que un 7 por ciento en moles, y menor que un 10 por ciento en moles. 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 mayor que un 10 % en moles y menor que un 90 % en moles y preferentemente mayor que un 20 % en moles y menor que un 80 % en moles, y lo más preferentemente mayor que un 33 % en moles y menor que un 75 % en moles.

Los BC y/o CBC se preparan preferentemente 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 cocatalizador y un agente de transferencia de cadena, caracterizándose dicho proceso por la formación de al menos algunas de las cadenas de polímeros 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 y/o CBC comprenden una fracción de polímero de bloques que posee la distribución más probable de longitudes de bloque.

Se pueden encontrar procesos adecuados útiles para producir los composites en forma de bloques y composites cristalinos en forma de bloques, por ejemplo, en el documento US. 2008/0269412.

Los catalizadores y precursores de catalizadores adecuados para usar en la preparación de BC y/o CBC de la invención incluyen complejos metálicos como los divulgados en el documento WO2005/090426, en particular, los divulgados a partir de la página 20, renglón 30 hasta la página 53, renglón 20. Los catalizadores adecuados también se divulgan en el documento US 2006/0199930; US 2007/0167578; US 2008/0311812; US 7,355,089 B2; o WO 2009/012215.

Preferentemente, los BC y/o CBC comprenden propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y uno o más comonómeros. Preferentemente, los polímeros de bloques de los BC y CBC 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 que 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 adecuados adicionales están seleccionados entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonómero en los BC y/o CBC resultantes se puede medir utilizando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN). Es altamente deseable que algunos o todos los bloques poliméricos comprendan polímeros amorfos o relativamente amorfos tales 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 cualesquiera bloques poliméricos restantes (segmentos duros), si los hubiera, comprenden predominantemente propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno en forma polimerizada. Preferentemente, tales segmentos son polipropileno, polibuteno u poli-4-metil-1-penteno altamente cristalinos o estereoespecíficos, especialmente homopolímeros isotácticos.

Más preferentemente, los copolímeros de bloques de los BC y/o CBC comprenden de un 10 a un 90 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 90 a un 10 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos), preferentemente de un 20 a un 80 por ciento en peso de cristales o segmentos relativamente duros y de un 80 a un 20 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos

(segmentos blandos), lo más preferentemente de un 30 a un 70 por ciento en peso de segmentos cristalinos o relativamente duros y de un 70 a un 30 por ciento en peso de segmentos amorfos o relativamente amorfos (segmentos blandos). Dentro de los segmentos blandos, el porcentaje de moles de comonomero puede variar de un 10 a un 90 por ciento en moles, preferentemente de un 20 a un 80 por ciento en moles, y lo más preferentemente de un 33 a un 75 por ciento en moles. En caso de que el comonomero sea etileno, preferentemente está presente en una cantidad de un 10 % en moles a 90 % en moles, más preferentemente de un 20 % en moles a un 80 % en moles, y lo más preferentemente de un 33 % en moles a un 75 % en moles. Preferentemente, los copolímeros comprenden segmentos duros que son de un 90 % en moles a un 100 % en moles de propileno. Los segmentos duros pueden ser mayores que un 90 % en moles, preferentemente mayores que un 93 % en moles y más preferentemente mayores que un 95 % en moles de propileno, y lo más preferentemente mayores que un 98 % en moles de propileno. Dichos segmentos duros tienen puntos de fusión correspondientes que son 80 °C y superiores, preferentemente 100 °C y superiores, más preferentemente 115 °C y superiores, y lo más preferentemente 120 °C y superiores.

En algunas realizaciones, los composites de copolímero de bloques de la invención tienen un Índice de Composite en forma de Bloques (BCI), como se define a continuación, que es mayor que cero pero menor que aproximadamente 0,4 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, BCI es mayor que aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. Adicionalmente, el BCI puede estar dentro del intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,7, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9. En algunas realizaciones, BCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4. En otras realizaciones, BCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0.

Los composites en forma de bloques tienen preferentemente una T_m mayor que 100 °C, preferentemente mayor que 120 °C, y más preferentemente mayor que 125 °C. Preferentemente, el MFR del composite en forma de bloques es de 0,1 a 1000 dg/min, más preferentemente de 0,1 a 50 dg/min y más preferentemente de 0,1 a 30 dg/min.

Más preferentemente, los composites en forma de bloques de la presente realización de la invención tienen un peso molecular promedio expresado en peso (M_w) de 10.000 a aproximadamente 2.500.000, preferentemente de 35000 a aproximadamente 1.000.000 y más preferentemente de 50.000 a aproximadamente 300.000, preferentemente de 50.000 a aproximadamente 200.000.

Preferentemente, los polímeros de composite en forma de bloques de la invención comprenden etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonomeros en forma polimerizada. Preferentemente, los copolímeros de bloques de los composites cristalinos en forma de bloques comprenden en forma polimerizada etileno, propileno, 1-buteno o 4-metil-1-penteno y opcionalmente uno o más comonomeros de α -olefina C_{4-20} . Los comonomeros adecuados adicionales están seleccionados entre diolefinas, olefinas cíclicas y diolefinas cíclicas, compuestos vinílicos halogenados y compuestos aromáticos de vinilideno.

El contenido de comonomero en los polímeros de composite en forma de bloques resultantes se puede medir usando cualquier técnica adecuada, prefiriéndose las técnicas basadas en la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

Preferentemente, los polímeros de composite cristalino en forma de bloques de la invención comprenden de un 0,5 a un 95 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 95 % en peso de CAOP y de un 5 a un 99 % en peso de copolímero de bloques. Más preferentemente, los polímeros de composite cristalino en forma de bloques comprenden de un 0,5 a un 79 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 79 % en peso de CAOP y de un 20 a un 99 % en peso de copolímero de bloques y más preferentemente de un 0,5 a un 49 % en peso de CEP, de un 0,5 a un 49 % en peso CAOP y de un 50 a un 99 % en peso de copolímero de bloque. Los porcentajes en peso están basados en el peso total de composite cristalino en forma de bloques. La suma de los porcentajes en peso de CEP, CAOP y copolímero de bloques es igual a un 100 %.

Preferentemente, los copolímeros de bloques de la invención comprenden de un 5 a un 95 por ciento en peso de bloques de etileno cristalino (CEB) y de un 95 a un 5 por ciento en peso de bloques de α -olefina cristalina (CAOB). Pueden comprender de un 10 % en peso a un 90 % en peso de CEB y de un 90 % en peso a un 10 % en peso de CAOB. Más preferentemente, los copolímeros de bloques comprenden de un 25 a un 75 % en peso de CEB y de un 75 a un 25 % en peso de CAOB, e incluso más preferentemente comprenden de un 30 a un 70 % en peso de CEB y de un 70 a un 30 % en peso de CAOB.

En algunas realizaciones, los composites de bloques de la invención tienen un Índice de Composite Cristalino en Forma de Bloques (CBCI), como se define a continuación, que es mayor que cero pero menor que aproximadamente 0,4 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,3. En otras realizaciones, CBCI es mayor que aproximadamente 0,4 y hasta aproximadamente 1,0. En algunas realizaciones, el CBCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,7 o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,6. Además, CBCI puede estar dentro del

- intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,7, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 0,9. En algunas realizaciones, CBCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,9, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,8, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,7, de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,6, de
- 5 aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,5, o de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 0,4. En otras realizaciones, CBCI está dentro del intervalo de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,6 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 1,0, de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,0, o de aproximadamente 0,9 a aproximadamente 1,0.
- 10 Más preferentemente, los composites cristalinos en forma de bloques de la presente realización de la invención tienen un peso molecular promedio expresado en peso (Mw) de 1.000 a aproximadamente 2.500.000, preferentemente de 35000 a aproximadamente 1.000.000 y más preferentemente de 50.000 a 500.000, de 50.000 a aproximadamente 300.000, y preferentemente de 50.000 a aproximadamente 200.000.
- 15 La composición global de cada resina se determina por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), RMN, Cromatografía de Permeabilidad de Gel (GPC), Espectroscopía Mecánica Dinámica (DMS) y morfología de Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM). La separación de xileno y la separación por medio de Cromatografía de Líquidos a Temperatura Elevada (HTLC) se pueden usar adicionalmente para estimar el rendimiento del copolímero de bloques, y en particular el índice de composite de bloques. Estos se describen con más detalle en las solicitudes de patente de EE.UU. Nos. de Publicación US2011-0082257, US2011-0082258 y US2011-0082249.
- 20 La Calorimetría Diferencial de Barrido se utiliza para medir, entre otras cosas, los calores de fusión del bloque cristalino y los composites en forma de bloque y se realiza en un DSC TA Instruments Q1000 equipado con un accesorio de enfriamiento RCS y un dispositivo automático de toma de muestra. Se usa un flujo de gas de purga de nitrógeno de 50 ml/min. La muestra se comprime para dar lugar a una película delgada y se funde en la prensa a aproximadamente 190 °C y luego se enfría con aire hasta temperatura ambiente (25 °C). Luego se cortan aproximadamente 3-10 mg de
- 25 material, se pesan con precisión y se colocan en una cazoleta de aluminio ligera (aproximadamente 50 mg) que luego cierra. El comportamiento térmico de la muestra se investiga con el siguiente perfil de temperatura: se calienta la muestra rápidamente a 190 °C y se mantiene isotérmica durante 3 minutos para eliminar cualquier historial térmico previo. La muestra se enfría luego a -90 °C a una tasa de enfriamiento de 10 °C/min y se mantiene a -90 °C durante 3 minutos. Posteriormente, se calienta la muestra a 190 °C a una tasa de calentamiento de 10 °C/min. Se registran
- 30 las curvas de enfriamiento y calentamiento secundario. Para las mediciones de calor de fusión para CBC y las resinas BC especificadas, como se conoce y realiza rutinariamente por medio de profesionales calificados en esta área, la línea de base para el cálculo se extrae a partir de la sección inicial plana anterior al comienzo de la fusión (típicamente en el intervalo de aproximadamente -10 a aproximadamente 20 °C para este tipo de materiales) y se amplía hasta el final de la fusión para la segunda curva de calentamiento.
- 35 En resumen:
- Las resinas de composite de bloques adecuadas (BC) comprenden:
- i) Un polímero de etileno (EP) que comprende de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 90 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos aproximadamente un 85 % en moles;
- ii) un polímero cristalino basado en α -olefina (CAOP); y
- 40 iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque de polímero de etileno (EB) que comprende de aproximadamente un 80 a aproximadamente un 90 % en moles de etileno y (b) un bloque cristalino de α -olefina (CAOB).
- Las resinas de composite cristalino en forma de bloques (CBC) comprenden:
- 45 i) un polímero de etileno cristalino (CEP) que comprende al menos más de aproximadamente un 90 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos aproximadamente un 93 % en moles;
- ii) un polímero cristalino basado en α -olefina (CAOP); y
- iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque de polímero de etileno cristalino (CEB) que comprende al menos más de aproximadamente un 90 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos aproximadamente un 93 % en moles y (b) un bloque de α -olefina cristalina (CAOB).
- 50 Otra forma de resumir colectivamente la(s) resina(s) adecuada(s) utilizada(s) en la Capa B es como que comprende CBC o BC específica que comprende:
- i) un polímero de etileno que comprende al menos aproximadamente un 80 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos aproximadamente un 85 % en moles, más preferentemente al menos aproximadamente un 90 % en moles, y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 93 % en moles

de etileno polimerizado;

ii) un polímero cristalino basado en α -olefina (CAOP); y

5 iii) un copolímero de bloques que comprende (a) un bloque de polímero de etileno que comprende al menos aproximadamente un 80 % en moles de etileno polimerizado, preferentemente al menos aproximadamente un 85 % en moles, más preferentemente al menos aproximadamente un 90 % en moles, y lo más preferentemente al menos aproximadamente un 93 % en moles de polimerizado etileno y (b) un bloque cristalino de α -olefina (CAOB).

10 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)) dentro del intervalo de aproximadamente un 30 a aproximadamente un 70 % en peso (basado en (iii)), preferentemente al menos aproximadamente un 40 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente un 45 % en peso y lo más preferentemente aproximadamente un 50 % en peso, y preferentemente hasta aproximadamente un 60 % en peso, y preferentemente hasta aproximadamente un 55 % en peso (el resto en cada caso es polímero de etileno). También se ha encontrado que la(s) resina(s) BC y/o CBC adecuada(s) para la capa B tiene(n) un índice de composite de bloques (cristalino) de al menos aproximadamente 0,1, preferentemente al menos aproximadamente 0,3, preferentemente al menos aproximadamente 0,5 y más preferentemente 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 tener un MFR dentro del intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 dg/min; preferentemente al menos aproximadamente 2, más preferentemente al menos aproximadamente 3; y preferentemente hasta aproximadamente 40, y preferentemente hasta aproximadamente 30 g/min.

20 En general, BC que se pueden usar 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 EB) de al menos aproximadamente 75 julios por gramo (J/g), más preferentemente al menos aproximadamente 80 J/g, aún más preferentemente al menos aproximadamente 85 J/g y lo más preferentemente al menos aproximadamente 90 J/g, medido por medio de DSC. En general, CBC que se pueden usar en la capa B de acuerdo con la presente invención tendrán valores de calor de fusión (que reflejan el contenido de etileno relativamente más alto en el CEP y CEB) medido por medio de DSC de al menos aproximadamente 85 julios por gramo (J/g), más preferentemente al menos aproximadamente 90 J/g. En cualquier caso, los valores de calor de fusión para polímeros de este tipo generalmente tendrán un máximo en el área de aproximadamente 125 J/g. Para las mediciones de calor de fusión, como generalmente conocen y realizan los profesionales en este área, el DSC se lleva a cabo como se describe a continuación en general bajo nitrógeno a 10 °C/min de 23 °C a 220 °C, mantenido isotérmico a 220 °C, disminución a 23 °C a 10 °C/min y aumento de nuevo a 220 °C a 10 °C/min. Los datos de segundo calentamiento se usan para calcular el calor de fusión de la transición de fusión.

35 Las mezclas de estas resinas también se pueden usar donde se mezclan o diluyen con uno o más polímeros, incluidas las poliolefinas tal y como se describen en la presente memoria, en la medida en que (i) el otro polímero sea miscible o altamente compatible con el BC y/o CBC, (ii) el otro polímero tiene escaso o nulo impacto negativo en las propiedades deseables del material de composite de copolímero de bloques de poliolefina, por ejemplo, tenacidad y módulo, y (iii) la(s) resina(s) BC y/o CBC constituye(n) al menos aproximadamente de un 40 a un 99 por ciento en peso de la mezcla, preferentemente al menos aproximadamente un 60, más preferentemente al menos aproximadamente un 75, y más preferentemente al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso de la mezcla. La mezcla se puede utilizar para: mejorar la compatibilidad (adhesión) con C y/u otras capas en una diversidad de condiciones y costes más bajos. En particular, las mezclas se emplearían de manera deseable cuando la capa B se emplea como capa superficial, como se comenta a continuación, y esta superficie de película necesita propiedades suficientes para el enrollado, manipulación, empaquetado, transporte y montaje de estructuras laminadas finales, tales como módulos de dispositivos electrónicos.

45 *Capa A de la Lámina Posterior*

La capa A según la presente invención, a menudo denominada capa de "sellado", está seleccionada para adherirse, preferentemente por medio de coextrusión o alternativamente pero menos preferentemente por medio de un proceso de laminado (tal como laminado por extrusión, laminado térmico o adhesivo) a la capa de unión (Capa B) en la producción de la película de acuerdo con la invención y para adherir la película a otras películas o artículos tales como las películas de encapsulado empleadas en el montaje de dispositivos electrónicos ("películas de encapsulado" que se comentan en más detalle a continuación). Los materiales de la Capa A se pueden seleccionar a partir de una variedad muy amplia de diferentes tipos de materiales reunidos en mezclas y/o capas como se describe con más detalle a continuación. Entre otras cosas, la relativa delgadez de la Capa A la distingue de una capa que serviría como una capa de "encapsulado". La amplia diversidad de materiales candidatos para la capa de sellado incluye generalmente una amplia gama de polímeros termoplásticos basados en etileno, tales como polietileno de baja densidad por radicales libres (LDPE) de alta presión y polímeros basados en etileno preparados con catalizadores Ziegler-Natta, incluido el polietileno de alta densidad (HDPE) y polietileno lineal heterogéneo de baja densidad (LLDPE), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE) y polietileno de muy baja densidad (VLDPE), así como polímeros etilénicos de reactor múltiple (mezclas de "interior de reactor" de Ziegler-Natta PE y metaloceno PE, tal como los productos divulgados en las patentes de EE.UU. Nos. 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 lineales basados en etileno incluyen el copolímero de polietileno lineal de ultra baja densidad ATTANE™, las poli(resinas de etileno) 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, ácido etilén acrílico (EAA), etileno-acetato de vinilo (EVA), acrilato de etileno (EEA), acrilato de etileno metilo (EMA), acrilato de etileno n-butilo (EnBA), ácido etilén metacrílico (EMAA), varios tipos de ionómeros y copolímeros de etileno/alcohol vinílico. Los polímeros homogéneos basados en olefina, tales como plastómeros o elastómeros basados en etileno, también pueden ser útiles como componentes en mezclas o compuestos preparados con los polímeros etilénicos de la presente invención. Los ejemplos comerciales de plastómeros o elastómeros basados en etileno catalizados por metaloceno homogéneos incluyen plastómeros de poliolefina AFFINITY™ y elastómeros de poliolefina ENGAGE™, ambos disponibles en The Dow Chemical Company, y ejemplos comerciales de plastómeros y elastómeros homogéneos basados en propileno incluyen polímeros de rendimiento VERSIFY™, disponibles en The Dow Chemical Company, y los polímeros VISTAMAX™ disponibles en ExxonMobil Chemical Company.

15 *Capa A Interpolímeros Olefínicos*

Algunos ejemplos preferidos específicos de interpolímeros olefínicos útiles en la presente invención, particularmente en la capa superior de la lámina posterior, incluyen polietileno de muy baja densidad (VLDPE) (por ejemplo, FLEXOMER® etileno/1-hexeno polietileno fabricado por The Dow Chemical Company), copolímeros lineales de etileno/ α -olefina de ramificación homogénea (por ejemplo, TAFMER® de Mitsui Petrochemicals Company Limited y EXACT® de Exxon Chemical Company), polímeros de etileno/ α -olefina sustancialmente lineales de ramificación homogénea (por ejemplo, polietileno AFFINITY® y ENGAGE® disponibles en The Dow Chemical Company) y copolímeros de bloques múltiples de etileno (por ejemplo, copolímeros de bloques de olefina INFUSE® disponibles en The Dow Chemical Company). Los copolímeros de poliolefina más preferidos para usar en la capa superior de la lámina posterior son los copolímeros de etileno sustancialmente lineales de ramificación homogénea, particularmente los copolímeros de etileno sustancialmente lineales que se describen más completamente en las patentes de EE.UU. 5,272,236, 5,278,272 y 5,986,028, y los copolímeros de multibloque de etileno que se describen más completamente 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.

30 *Capa A Copolímeros de Etileno Polar*

Un copolímero de etileno polar preferido para usar en la capa superior de las películas reivindicadas es un copolímero de EVA, que incluye mezclas que comprenden copolímeros de EVA, que formarán una relación de sellado con otras películas o capas, por ejemplo, un encapsulante, una lámina de vidrio, etc. cuando se pone en contacto adhesivo con la capa u otro componente. La relación de unidades derivadas de etileno con respecto a unidades derivadas de acetato de vinilo en el copolímero, antes del injerto u otra modificación, puede variar ampliamente, pero típicamente el copolímero de EVA contiene al menos aproximadamente un 1, preferentemente al menos aproximadamente un 2, más preferentemente al menos aproximadamente un 4 e incluso más preferentemente al menos aproximadamente un 6 % en peso de unidades derivadas de acetato de vinilo. Típicamente, el copolímero de EVA contiene menos de aproximadamente un 33 % en peso de unidades derivadas de acetato de vinilo, preferentemente menos de aproximadamente un 30, preferentemente menos de aproximadamente un 25, preferentemente menos de aproximadamente un 22, preferentemente menos de aproximadamente un 18 y más preferentemente menos de aproximadamente un 15 % en peso unidades derivadas de acetato de vinilo. El copolímero de EVA se puede preparar mediante cualquier proceso, incluyendo polimerización en emulsión, disolución y alta presión.

45 El copolímero de EVA antes del injerto u otra modificación tiene típicamente una densidad de menos de aproximadamente 0,95, preferentemente menos de aproximadamente 0,945, más preferentemente menos de aproximadamente 0,94 g/cc. El mismo copolímero de EVA tiene típicamente una densidad mayor que aproximadamente 0,9, preferentemente mayor que 0,92, y más preferentemente mayor que aproximadamente 0,925, g/cc. La densidad se mide mediante el procedimiento ASTM D-792. Los copolímeros de EVA se caracterizan generalmente como semicristalinos, flexibles y con buenas propiedades ópticas, por ejemplo, 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 acrilato de etileno tal como copolímeros de acrilato de etileno (EEA) y acrilato de etileno metilo (EMA), (incluyendo mezclas que comprenden cualquiera) que también pueden formar una relación de sellado con la capa adyacente, tal como una capa de encapsulado en un módulo de dispositivo electrónico, cuando se pone en contacto adhesivo. La relación de unidades derivadas de etileno con respecto a unidades derivadas de acrilato de etileno o acrilato de metilo en el copolímero, antes del injerto u otra modificación, puede variar ampliamente, pero típicamente el copolímero EEA o EMA contiene al menos aproximadamente un 1, preferentemente al menos aproximadamente un 2, más preferentemente al menos aproximadamente un 4 e incluso más preferentemente al menos aproximadamente un 6 % en peso de unidades derivadas de acrilato de etileno o acrilato de metilo. Típicamente, el copolímero EEA o EMA contiene menos de aproximadamente un 28, preferentemente menos de aproximadamente un 25, más preferentemente menos

de un 22 y más preferentemente menos de aproximadamente un 19 % en peso de unidades derivadas de acrilato de etilo o acrilato de metilo.

5 Estos copolímeros polares de etileno (por ejemplo, copolímeros EVA, EEA o EMA) típicamente tienen un índice de fluidez (MI medido por medio del procedimiento ASTM D-1238 (190C/2,16kg) de menos de 100, preferentemente menos de 75, más preferentemente menos de 50 e incluso más preferentemente menos de 30 g/10 min. El MI mínimo típico es al menos aproximadamente 0,3, más preferentemente 0,7, y más preferentemente es al menos aproximadamente 1 g/10 min.

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

Capa A Poliolefinas-MAH-m

15 Las poliolefinas-MAH-m son otro material de capa de sellado preferido e incluyen g-poliolefinas-MAH e interpolímeros de MAH, es decir, la funcionalidad de MAH está presente en la poliolefina ya sea por medio de injertado en la cadena principal polimérica o mediante incorporación de la funcionalidad en la cadena principal a través de copolimerización de MAH con el monómero olefínico.

20 En una realización de la invención, la poliolefina se modifica por medio de injerto para mejorar la adhesión entre capas, entre la capa superior y la capa inferior de la estructura de multicapa, a través de una reacción de funcionalidad injertada con el grupo reactivo presente en la capa de unión intermedia. Cualquier material que se pueda injertar en la poliolefina y pueda reaccionar con el grupo reactivo presente en la capa de unión se puede usar como material de injerto.

25 Cualquier compuesto orgánico insaturado que contenga al menos una insaturación etilénica (por ejemplo, al menos un doble enlace), al menos un grupo carbonilo (-C=O), y que se injerte en el polímero de poliolefina y más particularmente en EVA, EEA, EMA o polipropileno, se puede utilizar como material de injerto. Representantes de compuestos que contienen al menos un grupo carbonilo son los ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres y sus sales, tanto metálicas como no metálicas. Preferentemente, el compuesto orgánico contiene 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 hubiera. El anhídrido maleico es el compuesto orgánico insaturado preferido que contiene al menos una insaturación etilénica y al menos un grupo carbonilo.

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

40 El compuesto orgánico insaturado se puede injertar en la poliolefina por medio de cualquier técnica conocida, tal como las que se muestran en el documento USP 3.236.917 y 5.194.509. Por ejemplo, en la patente .917, el polímero se introduce en un mezclador de dos rodillos y se mezcla a una temperatura de 60 °C. El compuesto orgánico insaturado se añade posteriormente junto con un iniciador de radicales libres, tal como, por ejemplo, peróxido de benzoilo, y los componentes se mezclan a 30 °C hasta que se completa el injerto. En la patente .509, el procedimiento es similar, exceptuando que la temperatura de reacción es más alta, por ejemplo, de 210 a 300 °C, y no se usa iniciador de radicales libres o se usa a una concentración reducida.

45 Un método alternativo y preferido de injerto se muestra en el documento USP 4.950.541 mediante el uso de un dispositivo de extrusión de desvolatilización de husillo gemelar como aparato de mezcla. El polímero y el compuesto orgánico insaturado se mezclan y reaccionan dentro del dispositivo de extrusión a las temperaturas a las que se funden los reaccionantes y en presencia de un iniciador de radicales libres. Preferentemente, el compuesto orgánico insaturado se inyecta en una zona mantenida bajo presión dentro del extrusor.

Capa A Polímeros Basados en Etileno Injertados con Silano

55 En otra realización preferida, se puede proporcionar un material adecuado para la Capa A mediante una poliolefina injertada con silano como se describe a continuación para su uso como capa de encapsulado, particularmente como se proporciona mediante injerto de silano en los polímeros termoplásticos basados en etileno descritos anteriormente, incluyendo un interpolímero olefínico o copolímero de etileno polar descrito con anterioridad. Si se usa como Capa A en una película de lámina posterior de acuerdo con la presente invención, como se comenta a continuación, el espesor de la capa de poliolefina injertada con silano generalmente es inferior a aproximadamente 200 micrómetros (μm), y

más preferentemente inferior a 100 µm y no suficiente para servir como capa de encapsulado típica que comúnmente es una película de aproximadamente 450 µm de espesor. Sin embargo, en la capa A de las películas presentes proporciona un buen sellado con dichos materiales usados en películas de encapsulado.

Capa de Composite Cristalino de Olefina en Forma de Bloques

- 5 En otra realización preferida de la presente invención y dependiendo de la naturaleza de la capa de película de encapsulado, se puede proporcionar una capa de sellado adecuada por medio de un composite cristalino de copolímero de bloques como se ha descrito con anterioridad. En una lámina posterior de acuerdo con la presente invención, dependiendo de la selección específica de este tipo de composite cristalino de copolímero de bloques como
10 que comprende las Capas B y C. En la presente realización, también puede resultar deseable incorporar una cantidad secundaria (por ejemplo, menos de un 25 %) de un copolímero de etileno polar en dicho composite cristalino de copolímero de bloques.

Mezclas

- 15 Las mezclas que comprenden estas resinas de poliolefina con otras como se ha descrito anteriormente también se pueden usar en la Capa A de películas de acuerdo con la invención. En otras palabras, los polímeros de poliolefina de la Capa A se pueden mezclar o diluir con uno o más polímeros en la medida en que la poliolefina sea (i) miscible con el otro polímero, (ii) el otro polímero tenga escaso, si es que tiene alguno, impacto negativo sobre las propiedades
20 deseables del polímero de poliolefina, por ejemplo, tenacidad y módulo, y (iii) el polímero de poliolefina de la presente invención constituye al menos aproximadamente un 55, preferentemente al menos aproximadamente un 70, preferentemente al menos aproximadamente un 75 y más preferentemente al menos aproximadamente un 80 por ciento en peso de la mezcla.

La Capa A es una capa de una película de lámina posterior.

- 25 En una realización, se proporciona un módulo PV que comprende una película de lámina posterior que comprende una Capa A. En una realización, se proporciona un módulo PV que comprende una película que tiene una Capa A, estando seleccionada la película a partir de una película de lámina posterior, una película de encapsulado frontal, una película de encapsulado posterior y combinaciones de las mismas.

En una realización, las películas de encapsulado de la presente invención pueden estar formadas por la misma composición que la Capa A de una lámina posterior de la presente invención.

- 30 Las películas de encapsulado de la presente invención se usan en la parte frontal, así como en la parte posterior del módulo PV.

Reticulación en las Capas A o B

- Aunque no se prefiere la reticulación, debido a la baja densidad y al módulo de las poli(resinas de olefina) utilizadas en la práctica de la presente invención, estos polímeros se pueden curar o reticular en el momento del laminado o después, generalmente poco después, del montaje de las capas en el artículo multicapa, por ejemplo, el módulo PV.
35 La reticulación se puede iniciar y realizar mediante uno cualquiera de un número de métodos diferentes y conocidos, por ejemplo, mediante el uso de iniciadores activados térmicamente, por ejemplo, peróxidos y compuestos azo; fotoiniciadores, por ejemplo, benzofenona; técnicas de radiación que incluyen haz de electrones y rayos-x; vinil silano, por ejemplo, vinil trietoxi o vinil trimetoxi silano; y curado de humedad.

Aditivos en las Capas A, B o C

- 40 Las capas individuales de la estructura multicapa pueden comprender además uno o más aditivos. Los aditivos estabilizadores a modo de ejemplo incluyen estabilizadores UV, absorbentes UV y antioxidantes. Estos aditivos estabilizadores son útiles, por ejemplo, para reducir la degradación oxidativa y mejorar la resistencia a la intemperie del producto. Los estabilizadores adecuados incluyen aminas con impedimento estérico y benzoatos tales como Cynergy A400, A430 y R350, Cyasorb UV-3529, Cyasorb UV-3346, Cyasorb UV-3583, Hostavin N30, Univil 4050,
45 Univin 5050, Chimassorb UV-119, Chimassorb 944 LD y Tinuvin 622 LD; absorbentes UV tales como Tinuvin 328, Cyasorb UV-531 o Cyasorb UV-1164 y; antioxidantes primarios y secundarios tales como Cyanox 2777, Irganox 1010, 1076, B215, B225,, PEPQ, Weston 399, TNPP, Nauguard 412S, Nauguard DLTDP, Irgafos 168 y Doverphos 9228. Las cantidades de los estabilizadores necesarios dependen del tipo de ambiente de envejecimiento y la longevidad deseada y se usan de la manera y, como se conoce comúnmente en la técnica, las cantidades típicamente varían
50 entre más de aproximadamente un 0,01 y menos de aproximadamente un 3 % en peso en función del peso del polímero que se estabiliza.

- Otros aditivos que se pueden usar incluyen aditivos de resistencia a la ignición, agentes anti-formación de bloque tales como tierra de diatomeas, superfloss, silicatos, talco, mica, volastonita y talcos revestidos con epoxi; aditivos de deslizamiento como erucamida y estearamida, coadyuvantes de procesado de polímeros tales como elastómeros de
55 fluoropolímero Dyneon como Dynamar FX5930, pigmentos y materiales de relleno tales como TiO2 R960, R350, R105,

R108, R104, negros de carbono tales como los utilizados en lote maestro Dow DNFA-0037 o proporcionados por Cabot. Estos y otros aditivos potenciales se usan de la manera y cantidad que se conocen comúnmente en la técnica.

La capa de encapsulado se puede preparar como una capa individual para usar en el módulo PV o ED.

Estructuras de Película Multicapa y Módulos ED

5 Al describir el uso de los componentes de polímero anteriores para preparar estructuras laminadas o en capas, hay una serie de términos que se usan regularmente y se definen de la siguiente manera.

"Capa" significa un espesor, revestimiento o estrato individual continuo o discontinuo que se extiende o cubre una superficie.

"Multicapa" significa al menos dos capas.

10 "Superficie facial", "superficie plana" y expresiones similares relacionadas con películas o capas significan las superficies de las capas que están en contacto con las superficies opuestas y adyacentes de las capas adyacentes. Las superficies faciales se distinguen 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 continuo.

15 "En contacto adherente" y expresiones similares significan que una superficie facial de una capa y una superficie facial de otra capa están en contacto y se unen entre sí de tal manera que no se puede retirar una capa de la otra capa sin dañar las superficies faciales de contacto de ambas capas.

20 "Relación de sellado" y expresiones similares significan que dos o más componentes, por ejemplo, dos capas de polímero, o una capa de polímero y un dispositivo electrónico, o una capa de polímero y una lámina de vidrio, etc., se unen entre sí de tal manera, por ejemplo, coextrusión, laminado, revestimiento, etc., que la interfaz formada por su unión está separada de su entorno externo inmediato.

25 Los materiales poliméricos como se ha comentado anteriormente se pueden usar en la presente invención para construir una película o lámina estructural multicapa, que se usa a su vez para construir módulos de dispositivos electrónicos (ED) de la misma manera y usando las mismas cantidades que se conocen en la técnica, por ejemplo, como los que se muestran en los documentos USP 6.586.271, US 2001/0045229 A1, WO 99/05206 y WO 99/04971. Estos materiales se pueden usar para construir "revestimientos exteriores" para el dispositivo electrónico, es decir, estructuras de varias capas para la aplicación a una o ambas superficies de cara del dispositivo, particularmente la superficie posterior de dichos dispositivos, es decir, "láminas posteriores". Preferentemente, estas estructuras multicapa, por ejemplo, láminas posteriores, se someten a co-extrusión, es decir, todas las capas de las estructuras de capas múltiples se someten a extrusión al mismo tiempo, tal como el momento en que se forma la estructura de capas múltiples.

30 Dependiendo de su uso previsto, las estructuras de lámina o película multicapa de acuerdo con la presente invención se pueden diseñar para cumplir ciertos requisitos de comportamiento, tales como en las áreas de propiedades físicas de comportamiento que incluyen tenacidad, transparencia, resistencia a la tracción, adhesión entre capas y resistencia térmica; propiedades eléctricas tales como aislamiento, ruptura dieléctrica, descarga parcial y resistencia; reflectancia y aspecto.

Capa C - Que Comprende Poli(Resinas de Olefina) de Punto de Fusión Elevado

40 En general, la capa C en las estructuras de la lámina posterior multicapa de acuerdo con la presente invención se prepara a partir de las "Poli(resinas de olefina) de Alto Punto de Fusión de la Capa C" como se ha comentado con anterioridad. En una realización preferida, es preferentemente un homopolímero de poli(resina de propileno) altamente cristalino. Dependiendo de los requisitos específicos de rendimiento para la película y/o la estructura de módulo a la que está destinada para su uso, el espesor de la capa C está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 100 μm a aproximadamente 375 μm . En cuanto al espesor mínimo, la Capa C tiene preferentemente al menos aproximadamente 125 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 150 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 160 μm y más preferentemente al menos aproximadamente 170 μm de espesor. En cuanto al espesor máximo, el espesor de la capa C puede ser de hasta aproximadamente 350 μm , preferentemente de aproximadamente 300 μm , más preferentemente de aproximadamente 275 μm y lo más preferentemente de aproximadamente 250 μm .

Capa B: Que Comprende una Resina de Composite de Copolímero de Bloques de Poliolefina

50 La capa B de las estructuras de película de lámina posterior multicapa de acuerdo con la presente invención se prepara a partir de las "Resinas de Composite en Forma de Bloques de Poliolefina de la Capa B" como se ha comentado anteriormente, que comprende una resina cristalina de composite de copolímero de bloques. Dependiendo de los requisitos de rendimiento específicos para la película y/o la estructura de módulo a la que está destinada para su uso, el espesor de la capa B está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 200 μm .

En cuanto al espesor mínimo, la capa B es tan gruesa como sea necesario para unir las capas adyacentes A y C y puede ser preferentemente de al menos aproximadamente 2 μm , preferentemente de al menos aproximadamente 3 μm , preferentemente de al menos aproximadamente 4 μm , más preferentemente de al menos aproximadamente 10 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 15 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 20 μm y más preferentemente al menos aproximadamente 25 μm de espesor. En cuanto al espesor máximo, el espesor y el coste de la capa B se minimizan de manera deseable, pero son preferentemente hasta aproximadamente 150 μm , preferentemente aproximadamente 100 μm , más preferentemente aproximadamente 75 μm y lo más preferentemente hasta aproximadamente 50 μm de espesor.

Se proporciona un dispositivo electrónico en el que la película es una lámina posterior que comprende la Capa C y en la que la Capa B funciona como capa de unión y capa de sellado A para el laminado hasta obtener una película de encapsulado, la Capa B típicamente oscila en un espesor de aproximadamente 20 a aproximadamente 250 micrómetros (" μm "). En tales películas, la capa B es tan gruesa como sea necesario para adherirse a la capa C y sellar la lámina posterior a la capa de encapsulado adyacente en el dispositivo electrónico, preferentemente al menos aproximadamente 30 μm , preferentemente al menos aproximadamente 40 μm , y lo más preferentemente al menos aproximadamente 50 μm de espesor. En cuanto al espesor máximo, el espesor y el coste de la capa B se minimizan de manera deseable, pero preferentemente pueden ser de hasta aproximadamente 225 μm , preferentemente de aproximadamente 200 μm , más preferentemente de aproximadamente 175 μm , y lo más preferentemente de hasta aproximadamente 150 μm . Con la capa B como capa de sellado superficial, es preferentemente una mezcla que comprende CBC y uno o más componentes adicionales tales como coadyuvantes de procesado de polímeros, colorantes y aditivos de deslizamiento o anti-formación de bloques.

Capa A - Capa de sellado

La capa superior o de sellado A adhiere las películas de acuerdo con la presente invención a una película de encapsulado. Dependiendo de los requisitos de rendimiento específicos para la película y/o la estructura de un módulo en el que está destinada para su uso, el espesor de la capa A está típicamente dentro del intervalo de aproximadamente 15 μm a aproximadamente 500 μm . En cuanto al espesor mínimo, la Capa A es tan gruesa como sea necesaria para adherir la lámina posterior a la capa de película de encapsulado y debe tener al menos aproximadamente 17 μm , preferentemente al menos aproximadamente 20 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 23 μm y lo más preferentemente al menos aproximadamente 25 μm de espesor. En cuanto al espesor máximo, el espesor y el coste de la Capa A se minimizan de manera deseable, pero pueden ser de hasta aproximadamente 450 μm , preferentemente de aproximadamente 400 μm , más preferentemente de aproximadamente 350 μm , y lo más preferentemente de hasta aproximadamente 300 μm .

Estructura y Espesor de Película

La composición de las capas se puede seleccionar y optimizar a lo largo de las líneas comentadas en la presente memoria dependiendo de la estructura de película prevista y el uso de la estructura de película. Por ejemplo, para su uso en películas multicapa de estructuras laminadas de dispositivos electrónicos de acuerdo con la presente invención, las películas se pueden emplear como una lámina posterior de 2 capas o una lámina posterior de 3 capas (que comprende tanto una capa de unión como una capa de sellado superior). Las películas son adecuadas para ser empleadas, entre otras cosas, como capas de lámina posterior para uso directo en estructuras de dispositivos electrónicos laminados, tales 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 la capa de encapsulado que encapsula el dispositivo.

Dependiendo en cierta medida de la estructura y el proceso específicos para utilizar la película o lámina que se estructura de acuerdo con la presente invención, dichas estructuras de película se pueden preparar por medio de cualquiera de una gran cantidad de procesos conocidos de producción de película, incluyendo métodos de extrusión o coextrusión tales como película soplada, película soplada modificada, calandrado y colada, así como también extrusión de lámina usando una pilla de rodillos. Existen muchas técnicas conocidas que se pueden emplear para proporcionar películas multicapa (hasta e incluyendo películas de microcapa), incluso, por ejemplo, en 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 de acuerdo con la presente invención, están seleccionadas para adherirse simultáneamente de forma conjunta, preferentemente por medio de coextrusión o alternativamente pero menos preferentemente por medio de un proceso de laminado (tal como laminado por extrusión, laminado térmico o laminado de adhesivo) para dar lugar a películas de acuerdo con la invención. Alternativamente, pero menos preferentemente, se puede emplear un proceso secuencial para adherir pares de capas entre sí y a la tercera y cualesquiera capas adicionales.

El espesor total de las películas multicapa y, en particular, las estructuras de la lámina posterior, antes de la unión a otras capas tales como capas de encapsulado, dispositivos electrónicos y/o cualquier otra cosa, está típicamente entre aproximadamente 50 μm y aproximadamente 825 μm . Preferentemente para proporcionar suficientes propiedades físicas y de rendimiento, el espesor de la película es de al menos aproximadamente 75 μm , y más preferentemente al menos aproximadamente 125 μm . Para mantener un peso ligero y bajos costes, pero retener las propiedades

eléctricas requeridas, el espesor de la película es preferentemente de 775 µm o menos, más preferentemente de 575 µm o menos. Esto incluye cualquier capa adicional opcional que forme y sea una parte integral de la estructura multicapa que comprende las capas A, B y C.

Estructuras y Términos del Módulo PV

5 En las realizaciones de dispositivo electrónico (y especialmente el módulo PV) de la presente invención, la capa superior o la lámina de cubierta 13 y la capa 12a de encapsulado superior generalmente necesitan tener una buena transparencia, típicamente excelente, es decir, tasas de transmisión mayores que un 90, preferentemente mayores que un 95 e incluso más preferentemente mayores que un 97 por ciento, medido por medio de espectroscopía UV-vis (midiendo la absorbancia dentro del intervalo de longitud de onda de aproximadamente 250-1200 nanómetros. Una medida alternativa de transparencia es el método de turbidez interna de ASTM D-1003-00. Si la transparencia no es un requisito para el funcionamiento del dispositivo electrónico, entonces el material polimérico puede contener un material de relleno opaco y/o pigmento.

15 Los espesores de todas las capas del módulo del dispositivo electrónico, que se describen más adelante, tanto en un contexto absoluto como en relación entre sí, no son críticos para la presente invención y, como tales, pueden variar ampliamente dependiendo del diseño general y la finalidad del módulo. Los espesores típicos para las capas protectoras o encapsuladas 12a y 12b están dentro del intervalo de aproximadamente 0,125 a aproximadamente 2 milímetros (mm), y para la lámina de cubierta dentro del intervalo de aproximadamente 0,125 a aproximadamente 1,25 mm. El espesor del dispositivo electrónico también puede variar de forma amplia.

Componente o Capa de Encapsulado de Transmisión de Luz

20 A veces se hace referencia a estas capas en varios tipos de estructuras de módulos PV como películas o capas de "encapsulado" o películas o capas "protectoras" o películas o capas "adhesivas". Siempre que se transmita la luz de manera suficiente, estas capas pueden emplear las mismas resinas y composiciones de resina que se han descrito anteriormente en relación con su uso como Capa A para las realizaciones de la lámina posterior. Típicamente, estas capas funcionan para encapsular y proteger la célula fotovoltaica interior frente a la humedad y otros tipos de daños físicos y adherirla a otras capas, tal como un vidrio u otro material de lámina superior y/o capa de lámina posterior. La claridad óptica, buenas propiedades físicas y de resistencia a la humedad, aptitud de moldeo y bajo coste se encuentran entre las cualidades deseables para tales películas. Las composiciones y películas de polímeros adecuadas incluyen las utilizadas, de la misma manera y cantidades, que las capas de transmisión de luz utilizadas en las estructuras conocidas de laminado de módulos PV, por ejemplo, tal como las que se muestran en los documentos USP 6.586.271, US 2001/0045229 A1, WO 99/05206 y WO 99/04971. Estos materiales se pueden usar como la "capa superficial" de la célula fotovoltaica que transmite la luz, es decir, se pueden aplicar a cualquier cara o superficie del dispositivo que reaccione con la luz.

Lámina de Cubierta de Transmisión de Luz

35 Las capas de lámina de cubierta de transmisión de luz, a veces denominadas en diversos tipos de estructuras de módulo PV como capas de "cubierta", "protectoras" y/o de "lámina superior", pueden ser uno o más de los materiales conocidos de lámina rígida o flexible. 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 laminado. Dichos materiales incluyen, por ejemplo, materiales como policarbonato, polímeros acrílicos, un poliácrlato, una poliolefina cíclica tal como etilen norborneno, poliestireno catalizado con metaloceno, poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno), fluoropolímeros tales como ETFE (etileno-tetrafluoroetileno), PVF (poli(fluoruro de vinilo), FEP (fluoroetileno-propileno), ECTFE (etileno-clorotrifluoroetileno), PVDF (poli(fluoruro de vinilideno) y muchos otros tipos de materiales plásticos o poliméricos, incluidos laminados, mezclas o aleaciones de dos o más de estos materiales. La ubicación de capas particulares y la necesidad de transmisión de luz y/u otras propiedades físicas específicas determinarían las selecciones de material específicas. Según sea necesario y posible en función de su composición, las formulaciones de estabilizador de luz/conversión descendente comentadas anteriormente se pueden emplear en las láminas de cubierta transparentes. Sin embargo, puede suceder que la estabilidad inherente de algunas de éstas no requiera estabilización de luz según la presente invención.

45 Cuando se usa en determinadas realizaciones de la presente invención, el "vidrio" usado como lámina de cubierta de transmisión de luz se refiere a un sólido duro, frágil que transmite luz, como el que se usa para ventanas, muchas botellas o gafas, incluido el vidrio de cal sódica, vidrio de borosilicato, vidrio de azúcar, isinglass (vidrio de moscovia) u oxinitruro de aluminio. En el sentido técnico, el vidrio es un producto inorgánico de fusión que se ha enfriado hasta una condición rígida sin cristalización. Muchos vidrios contienen sílice como componente principal y formador de vidrio.

55 El vidrio de dióxido de silicio puro (SiO₂) (el mismo compuesto químico que el cuarzo o, en su forma policristalina, arena) no absorbe la luz UV y se usa para aplicaciones que requieren transparencia en esta región. Los grandes cristales individuales naturales de cuarzo son dióxido de silicio puro, y al triturarse se usan para vidrios especiales de alta calidad. La sílice amorfa sintética, una forma de cuarzo casi 100 % pura, es la materia prima para los vidrios especiales más caros.

La capa de vidrio de la estructura laminada es típicamente, sin limitación, vidrio de ventana, vidrio de placa, vidrio de

silicato, vidrio laminado, vidrio flotado, vidrio coloreado, vidrio especial que puede, por ejemplo, incluir ingredientes para controlar el calentamiento solar, vidrio revestido con metales metalizados por bombardeo tales como plata, vidrio revestido con óxido de estaño y antimonio y/o óxido de indio y estaño, vidrio E y vidrio Solexia™ (disponible en PPG Industries de Pittsburgh, PA).

5 *Estructuras de Módulo PV laminado*

Los métodos de preparación de módulos PV conocidos en la técnica se pueden adaptar fácilmente al uso de estructuras de película de lámina posterior de multicapa. Por ejemplo, las estructuras de película de lámina posterior de multicapa se pueden usar en los módulos PV y los métodos de preparación de los módulos PV tales como los que se muestran enseñan en la USP 6.586.271, US 2001/0045229 A1, WO 99/05206 y WO 99/04971.

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

A. Una capa de lámina superior receptora de luz (por ejemplo, una capa de vidrio) que tiene una superficie facial receptora de luz "exterior" y una superficie facial "interior";

15 B. Una película de polímero termoplástico transmisor de luz frontal que tiene al menos una capa de polímeros termoplásticos transmisores de luz que comprende las formulaciones de estabilizador de luz/conversión descendente, que tiene una superficie facial dirigida hacia el vidrio y una dirigida hacia la superficie reactiva a la luz de la célula PV y que encapsula la superficie de la célula, siempre que esta capa pueda ser opcional en algunas estructuras de módulo donde el material de la célula PV se puede depositar directamente sobre la capa receptora de luz (por ejemplo, vidrio);

20 C. Una célula PV;

D. Una segunda capa de película de encapsulado; y

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

Un método alternativo para construir el módulo sería utilizar una capa posterior combinada multicapa (composite de encapsulado posterior) en lugar de D y E.

25 Con las capas o subconjuntos de capa montados en las ubicaciones deseadas, el proceso de montaje generalmente requiere una etapa de laminado con calentamiento y compresión en condiciones suficientes para crear la adhesión necesaria entre las capas y, si es necesario en algunas capas o materiales, el inicio de su reticulación. Si se desea, las capas se pueden colocar en un laminador de vacío durante 10 a 20 minutos a temperaturas de laminado para lograr la adhesión capa a capa y, si es necesario, la reticulación del material polimérico del elemento de encapsulado.

30 En general, en el extremo inferior, las temperaturas de laminado deben ser al menos aproximadamente 130 °C, preferentemente al menos aproximadamente 140 °C y, en el extremo superior, menores o iguales que aproximadamente 170 °C, preferentemente menores o iguales que aproximadamente 160 °C.

Organo-Arcilla

35 Tal y como se usa en la presente memoria, una organoarcilla (también conocida como arcilla organofílica) es generalmente un silicato modificado orgánico en forma de capas. Los ejemplos de tales silicatos en forma de capas incluyen silicatos en forma de capas naturales y/o sintéticos tales como montmorillonita, bentonita, caolinita, caolín, mica, hectorita, sauconita, fluorohectorita, saponitas, atapulgita, sepiolita, beidellita, lediquita, nontronita, volconscoita, estevensita, vermiculita, vermiculita, talco, pirofilita, paligorsquita, illita, flogopita, biotita, clorita, nacrita, diquita, suconita, magadiita, queenyaita, Laponite®, tainiolita, fluorómica sintética y sus combinaciones. Las organoarcillas se preparan haciendo reaccionar las arcillas con un tensioactivo, un silano y/u otros modificadores de superficie. Típicamente, los tensioactivos utilizados son compuestos de amonio cuaternario. Las organoarcillas utilizadas en la invención pueden tener un exceso de compuestos de amonio cuaternario. Se pueden encontrar más detalles sobre la producción de organoarcillas por ejemplo en el documento USP 5.780.376. Las organoarcillas también se encuentran disponibles comercialmente, tal como la línea CLOISITE® de arcillas naturales de montmorillonita modificadas con sales de amonio cuaternario disponibles de Southern Clay Products, Inc y la línea Somasif™ de arcillas sintéticas de fluorómica modificadas con sales de amonio cuaternario disponibles de CBC Co. Ltd. En una realización, la organoarcilla se añade a un nivel de hasta un 20 % en peso basado en el peso total de las resinas poliméricas en el compuesto. Típicamente, la cantidad de organoarcilla varía de un 0,5 % en peso a un 10 % en peso, más típicamente de un 1 a un 5 % en peso e incluso más típicamente forma de un 1 a un 3 % en peso, basado en el peso total de las resinas en el compuesto. La organoarcilla se puede ubicar en una capa o en varias capas de la lámina posterior y el encapsulante.

55 La organoarcilla se puede incorporar a la hoja posterior del módulo PV y a las composiciones de encapsulado mediante cualquier método que proporcione una distribución y mezcla adecuadas. Típicamente, la organoarcilla se mezcla fundida con las resinas en un mezclador de masa fundida, dispositivo de extrusión o equipo similar. Las técnicas para la mezcla en masa fundida de un polímero con aditivos de todo tipo se conocen en la técnica y se pueden usar

típicamente en la práctica de la presente invención. Típicamente, en una operación de mezcla en masa fundida útil en la práctica de la presente invención, la resina polimérica se calienta a una temperatura suficiente para formar una masa fundida polimérica y se combina con la cantidad deseada de organoarcilla en un mezclador adecuado, tal como un dispositivo de extrusión de husillo individual o gemelar, un mezclador BANBURY, un mezclador BRABENDER o un mezclador continuo. El composite se puede preparar sometiendo el polímero y la organoarcilla a cizalladura en la masa fundida a una temperatura igual o mayor que el punto de fusión del polímero. Se emplean métodos de cizalladura mecánicos, tales como dispositivos de extrusión, máquinas de moldeo por inyección, mezcladores tipo BANBURY o mezcladores tipo BRABENDER. La temperatura de la masa fundida, el tiempo de residencia de la masa fundida en el dispositivo de extrusión y el diseño del dispositivo de extrusión (husillo individual, husillo gemelar, número de vuelos por unidad de longitud, profundidad del canal, espacio libre de vuelo, zona de mezcla) son diversas variables que controlan la cantidad de cizalladura a aplicar. La cantidad de cizalladura es crítica para lograr una buena exfoliación de arcilla con el fin de mejorar las propiedades eléctricas. Para las poliolefinas, se añaden algunos agentes de compatibilidad tales como las poliolefinas injertadas con anhídrido maleico (MAH) con objeto de mejorar aún más la dispersión y exfoliación de arcilla.

Alternativamente, los polímeros se pueden granular y mezclar en seco con la organoarcilla y, posteriormente, la composición se calienta en un mezclador hasta que las resinas de polímero se funden para formar una mezcla fluida. Esta mezcla fluida se puede someter posteriormente a una cizalladura en un mezclador suficiente para formar el composite deseado. Los polímeros también se pueden calentar en el mezclador para formar una mezcla fluida antes de la adición de la organoarcilla. Las resinas de organoarcilla y polímero se someten luego a cizalladura suficiente para formar el composite deseado.

En una realización, la organoarcilla se introduce en forma de lote maestro. En la presente realización, la organoarcilla se mezcla con la resina base y, opcionalmente, uno o más aditivos, para formar un concentrado de la composición deseada que luego se diluye con resina de base adicional hasta la concentración deseada de organoarcilla.

La presente invención es útil para aumentar la resistividad de volumen o, en otras palabras, para reducir la corriente de fuga, de las películas poliméricas utilizadas en la construcción de módulos PV, particularmente las películas de poliolefina usadas como láminas posteriores y encapsulantes para módulos PV.

La presente invención se describe adicionalmente mediante los siguientes ejemplos en los que todas las partes y porcentajes están en peso a menos que se indique lo contrario.

Realizaciones Específicas

Materiales

CBC1 es un copolímero de dibloque de etileno-propileno (EP)/polipropileno isotáctico (iPP) 50/50 con un 90 % en peso de unidades derivadas de etileno en el bloque EP y un 7,5 MFR (g/10 min; 230 °C/2,16 kg).

CLOISITE Clay 20 A es bis(sebo alquil hidrogenado)dimetilo, sal con bentonita de Southern Clay Products, Inc.

MAHPECONC1 (AMPLIFY™ TY1053H (polímero funcional) es un polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico (MAH-g) (HDPE) con una densidad de 0,960 g/cm³ (ASTM D792), un índice de fluidez de 2,0 g/10 min (ASTM D1238), un nivel muy alto de injerto de MAH y disponible de The Dow Chemical Company.

MAHPPCONC1 es un polipropileno (PP) injertado con anhídrido maleico (MAH-g) con un índice de fluidez (MI) de 500 y un 0,7% en peso de contenido de MAH disponible de The Dow Chemical Company.

Antioxidante CYANOX™ 1790 es 1,3,5-tris(4-terc-butyl-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)-1,3,5-triazin-2,4,6- (1H, 3H, 5H)-triona (No CAS 040601-76-1) disponible de Cytec Industries Inc.

La composición de la resina 1 de injerto de silano se proporciona en porcentaje en peso que tiene un 1,7 % de trimetoxisilano injertado a un elastómero de poliolefina con una densidad de 0,85 y un MI de 5.

Síntesis de Composites Cristalinos en Forma de Bloques

Se adquieren el catalizador-1 ([rel-2',2'''- [(1R, 2R)-1,2-ciclohexanodilbis(metilenoxi-κO)] bis[3-(9H-carbazol-9-il)-5-metilo [1,1'-bifenil]-2-olato-κO]] (2-)) dimetil-hafnio) y el cocatalizador-1, una mezcla de sales de tetraquis(pentafluorofenil)borato de metildi(alquil C₁₄₋₁₈)amonio, preparadas por medio de reacción de una trialquilamina de cadena larga (Armeen™ M2HT, disponible de Akzo-Nobel, Inc.), HCl y Li [B(C₆F₅)₄], sustancialmente como se describe en la USP 5.919.983 Ejemplo 2, en Boulder Scientific y se usan sin purificación adicional.

Se adquirieron CSA-1 (dietilcinc o DEZ) y cocatalizador-2 (metilalumoxano modificado (MMAO)) de Akzo Nobel y se usaron sin purificación adicional. El disolvente para las reacciones de polimerización es una mezcla de hidrocarburos (ISOPAR®E) obtenida en ExxonMobil Chemical Company y purificada a través de lechos de tamices moleculares 13-X antes de su uso.

Los composites cristalinos en forma de bloques de los presentes Ejemplos se designan CBC1. Se preparan utilizando

dos reactores de tanque agitado continuo (CSTR) conectados en serie. El primer reactor tenía un volumen aproximado de 54,6 litros (12 galones) mientras que el segundo reactor tenía aproximadamente 118,2 litros (26 galones). Cada reactor está hidráulicamente lleno y configurado para operar en condiciones de estado estacionario. Los monómeros, disolvente, hidrógeno, catalizador-1, cocatalizador-1, cocatalizador-2 y CSA-1 se alimentan al primer reactor de acuerdo con las condiciones del proceso descritas en la Tabla 1. Los contenidos del primer reactor tal y como se describe en la Tabla 1 fluyen a un segundo reactor en serie. Se añaden monómeros adicionales, disolvente, hidrógeno, catalizador-1, cocatalizador-1, y opcionalmente, cocatalizador-2 al segundo reactor. La Tabla 2 muestra las características analíticas de CBC1. La Tabla 3 muestra la relación de iPP con respecto a EP, así como el índice estimado de composite cristalino en forma de bloques para CBC1.

5

10 Tabla 1. Condiciones del proceso del reactor para producir composites cristalinos en forma de bloques CBC1

Reactor	1 ^{er} Reactor	2 ^o Reactor
Temperatura de control del reactor (°C)	141	135
Alimentación de disolvente (kg/h) ((lb/h))	110 (242)	111 (245)
Alimentación de propileno (kg/h) ((lb/h))	2,47 (5,44)	22,12 (48,76)
Alimentación de etileno (kg/h) ((lb/h))	21,3 (47,0)	0,0 (0,0)
Alimentación de hidrógeno (SCCM)	9,5	0,0
Conc. de propileno en el Reactor (g/l)	3,57	2,26
Eficiencia del catalizador (gPoly/gM) * 1,0E6	0,706	0,075
Flujo del catalizador (kg/h) ((lb/h))	0,21 (0,47)	0,81 (1,78)
Conc. Catalizador (ppm)	150	500
Flujo de Cocatalizador-1 (kg/h) ((lb/h))	0,64 (1,41)	0,51 (1,12)
Conc. De Cocatalizador-1 (ppm)	500	8000
Flujo de Cocat.-2 (kg/h) ((lb/h))	0,54 (1,18)	4,53 (9,98)
Conc. Cocat.-2 (ppm)	1993	1993
Flujo DEZ (kg/h) ((lb/h))	0,86 (1,89)	0,00 (0,00)
Conc. DEZ (ppm)	30000	0
Tasa de producción (kg/h) ((lb/h))	22,5 (49,5)	25,4 (56,1)

Tabla 2 Propiedades físicas del composite cristalino en forma de bloques

Muestra	MFR (230 °C/2,16 kg)	% en peso de PP de la separación HTLC	Mw Kg/mol	Mw/Mn	Peso total % en peso de C ₂	Tm (°C) Pico 1 (Pico 2)	Tc (°C)	Entalpía de fusión (J/g)
CBC1	7,5	19,4	109	2,83	48,3	129 (108)	91	91

Tabla 3 Estimación del índice del composite cristalino en forma de bloques

Muestra	% en peso iPP	% peso EP	% en peso C ₂ en EP	Índice de composite cristalino en forma de bloques
CBC1	50	50	90	0,583

15

Formación de Compuesto y Moldeo por Compresión

Los Ejemplos 1-8 se mezclan en seco y se alimentan a un dispositivo de extrusión de husillo gemelar Haake/Leistritz de 18 mm a aproximadamente 2,7 kg/h (6 libras por hora). El par se mide a 6000 metros-gramos y una presión de boquilla de 5,17 MPa (750 psi). El perfil de temperatura de las cinco zonas y la boquilla es de 135, 150, 175, 190, 200 y 200 °C, respectivamente. La temperatura de fusión es 206 °C. Antes de la formación de compuestos, se seca a vacío la arcilla de 20 angstrom (Å), durante la noche, a 70 °C y también MAHPECONC1. La formulación para la formación de compuestos se muestra en la Tabla 4. Para las pruebas eléctricas, los materiales compuestos se moldean por compresión para dar lugar a placas. Se pesan aproximadamente 2,0 gramos de la resina indicada y se colocan entre papeles de silicona, que posteriormente se colocan entre dos placas de metal que, cuando se cierran de forma conjunta, dejan un espacio de 0,508 milímetros (0,02 pulgadas) entre ellas. Luego, las placas se colocan en la prensa de platina a 148,9 °C (300 °F) y 11,4 toneladas métricas (25 toneladas) de presión durante 1 minuto, y luego se colocan durante 30 segundos en la parte fría de la prensa a 11,4 toneladas métricas (25 toneladas) de presión. La muestra se comprime hasta una película que es aproximadamente circular, de aproximadamente 101,6 mm (4 pulgadas) de diámetro y aproximadamente 457 μm (18 milésimas de pulgada) de espesor.

Ensayo eléctrico

Se somete a ensayo el rendimiento eléctrico de las películas de encapsulado de la siguiente manera. Se utiliza un dispositivo de ensayo de resistividad Keithley 8009 con el electrómetro 6517B. El dispositivo de ensayo, ubicado en la caja de ensayo de resistividad eléctrica, se coloca en un horno calentado a 60 °C y el electrómetro se ajusta a cero. Se corta un diámetro de película de 76 mm (3 pulgadas) y se coloca en el dispositivo en el horno para el ensayo. La corriente de fuga (I) se mide después de aplicar 1000V a través de la película. Los datos después de 10 minutos de aplicación de voltaje (V) se presentan como la corriente de fuga. Posteriormente, se calcula la resistividad (R) teniendo en cuenta el espesor (t) de película utilizando la siguiente relación: $R = A \cdot V / (I \cdot t)$, donde R es la resistividad volumétrica en Ohm-cm, A es el área de electrodos en cm², V es la tensión, I es la corriente en amperios, y t es el espesor de película en 30 cm. Los resultados se presentan en la Figura 2 y la Tabla 4.

Preparación del Lote Maestro 1

La composición del Lote Maestro 1 se basa, en porcentaje en peso (% en peso) en el peso total del lote maestro, 50 % de CBCI, 20 % de arcilla, 30 % de MAHPECONC1 y 0,03 % de antioxidante CYANOXtm 1790 . La composición se mezcla en seco y se alimenta a un dispositivo de extrusión de husillo gemelar Haake/Leistritz de 18 mm a aproximadamente 2,7 kg/h (6 libras por hora). El perfil de temperatura de las cinco zonas y la matriz es de 135, 150, 175, 190, 200 y 200 °C, respectivamente. El lote maestro también se seca a vacío durante la noche a 70 °C. El lote maestro de arcilla se seca durante la noche al vacío a 60 °C antes de usarla para preparar las muestras de los Ejemplos 9-11 como se muestra en la Tabla 5. El lote maestro se usa para preparar películas de la lámina posterior del módulo PV para diversas mediciones de propiedades y rendimiento eléctrico.

Preparación y Composición de Película

La Tabla 5 presenta las composiciones y ciertas propiedades de las películas de la lámina posterior del módulo PV. La Tabla 6 presenta las condiciones y el equipo utilizado para preparar las películas de la lámina posterior del módulo PV.

Tabla 4

<u>Composiciones de películas y propiedades seleccionadas</u>						
Ejemplos	CBC1 (%)	Arcilla 20A (%)	MAHPECONC1 (%)	MAHPPCONC1 (%)	Corriente a 60 °C (amperios)	Espesor (μm) ((milésimas de pulgada))
Ej 1 *	98	2			2,89E-10	437,1 (17,21)
Ej 2 *	94	2	4		2,43E-11	437,1 (17,21)
Ej 3 *	94	2		4	2,79E-10	434,1 (17,09)
Ej 4 *	96	2	2		3,48E-11	433,8 (17,08)
Ej 5 *	96	4			4,20E-10	433,6 (17,07)
Ej 6 *	88	4	8		2,27E-11	432,1 (17,01)
Ej 7 *	88	4		8	2,21E-10	441,2 (17,37)
Ej 8 *	92	4	4		3,47E-11	434,8 (17,12)
Comp 1	100				9,61E-09	435,9 (17,16)

La resistividad se midió a la temperatura de operación típica del módulo PV de 60 °C.
* Ejemplo que no está dentro del alcance de la invención reivindicada.

Tabla 5

Preparación de películas. Descripción y propiedades seleccionadas									
ID Muestra N°.	Ejemplo 9*			Ejemplo 10*			Ejemplo 11		
Dispositivo de extrusión	A	C	B	A	C	B	A	C	B
Espesor de la hoja, µm	457			457			457		
Espesor de la capa, µm	151	151	155	151	151	155	151	151	155
Volumen de capa %	33	33	34	33	33	34	33	33	34
Materiales, % en peso	100	100	100	100	100	100	100	100	100
CBC1					100			90	
Lote Maestro 1								10	
Resina 1 injertada con silano	100	100	100	100		100	100		100
Condiciones									
Dispositivo de Extrusión	A	C	B	A	C	B	A	C	B
RPM	80	80	80	80	80	80	80	80	80
Zona de alimentación, °C	182	182	182	182	182	182	182	182	182
Zona 2	191	191	191	191	191	191	191	191	191
Zona 3	199	199	199	199	199	199	199	199	199
línea de transferencia, pantalla, adaptadores, °C (°F)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)	92,8 (199)
bloque de alimentación, °C (°F)			92,8 (199)			92,8 (199)			92,8 (199)
boquilla, °C (°F)			92,8 (199)			92,8 (199)			92,8 (199)
Rodillo de colada, °C (°F)			21			21			21

* Ejemplo que no está dentro del alcance de la invención reivindicada.

Diseño de módulos, ensayo térmico húmedo y medición de potencia

- 5 Para este ensayo, los módulos PV de ensayo de célula única se preparan con la estructura general que se muestra en las Figuras 3 y 4. Como se muestra desde una vista superior en la Figura 4, se prepara un módulo de célula única usando una célula 311 solar de silicio monocristalino. Se sueldan barras de Buss 340 y 350 en los cables de listón que salen de la parte superior (cable de listón 341) y la parte inferior (cable de listón 342) de la célula y terminan en una caja de conexiones 331 que se puede usar para probar el rendimiento de la célula. Tal y como se muestra en la estructura laminada del módulo en corte transversal en la Figura 3, la célula se lamina con una lámina 213 de cubierta solar de vidrio , añadiendo una capa "superior" (212a) de película de encapsulado, colocando la célula soldada 211 boca abajo guardando una distancia uniforme a partir de los bordes de los tres lados, colocando otra capa de encapsulado 212b y una lámina 214 posterior protectora y laminando a 150 °C para producir el módulo de célula única. Los cables 216 y 217 se proyectan fuera de la lámina posterior formando las ranuras necesarias en la lámina posterior y el encapsulante posterior. Una caja de conexiones 231 está unida a los cables y la caja está adherida a la lámina posterior. La estructura de tres módulos de ensayo se presenta en la Tabla 6 y los resultados del envejecimiento térmico de estos módulos se presentan en la Figura 5.

Los módulos se "exhiben" para medir la potencia utilizando un simulador solar SPIRE. A continuación, se colocan los módulos en un horno a 85 °C y 85% de humedad relativa (HR) durante varios periodos de tiempo y se mide la potencia se mide dentro de las 2 horas posteriores a la extracción del horno y se vuelve a colocar en el horno para continuar el ensayo. La potencia normalizada se representa en la Figura 5 (normalización utilizando la potencia inicial en el tiempo cero) frente a tiempo de envejecimiento en el horno. La figura muestra una disminución mínima de potencia tras ~3.000 horas de envejecimiento por calor húmedo a 85 °C y 85 % de HR. Se muestra el módulo (Módulo 1) con la película de control del ejemplo 9 con la disminución de potencia más baja seguida de los otros dos módulos de ejemplo. Después de 6000 horas, el Módulo 3 con la película del ejemplo 11 comienza a mostrar un mejor rendimiento que el Módulo 2, que tiene la película de corriente de fuga más alta (ejemplo 10) utilizada en el módulo.

Tabla 6

<u>Construcción de cuatro módulos de ensayo</u>			
	Módulo 1*	Módulo 2 *	Módulo 3
Vidrio	solar	solar	solar
Película de encapsulado frontal	ejemplo 9	ejemplo 9	ejemplo 9
células	15,2 cm x 15,2 cm (6" x 6") monocristalino	15,2 cm x 15,2 cm (6" x 6") monocristalino	15,2 cm x 15,2 cm (6" x 6") monocristalino
película de encapsulado posterior	ejemplo 9 *	ejemplo 10 *	ejemplo 11
lámina posterior	Protekt HD	Protekt HD	Protekt HD
*comparativo			

REIVINDICACIONES

1.- Un módulo PV que comprende una organoarcilla;

donde el módulo PV comprende al menos las siguientes capas en contacto facial:

una capa de lámina superior receptora de luz;

5 una película de encapsulado frontal;

una célula PV;

una película de encapsulado posterior que comprende la organoarcilla y una resina de composite cristalino de copolímero en forma de bloques; y

10 una lámina posterior, que comprende una capa de sellado en contacto facial con la película de encapsulado posterior, una capa de unión y una capa inferior, donde la capa de unión comprende una resina de composite cristalino de copolímero en forma de bloques;

15 donde el composite cristalino de copolímero en forma de bloques de la película de encapsulado posterior y la capa de unión comprende un polímero cristalino basado en etileno (CEP), un polímero cristalino basado en α -olefina (CAOP) y un copolímero de bloques que tiene un bloque de etileno cristalino (CEB) y un bloque de α -olefina cristalina (CAOB), donde el CEB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CEP del composite en forma de bloques y el CAOB del copolímero de bloques tiene la misma composición que el CAOP del composite en forma de bloques;

donde la película de encapsulado posterior incluye además una poliolefina injertada con anhídrido maleico, donde la poliolefina injertada con anhídrido maleico comprende un polietileno de alta densidad injertado con anhídrido maleico.

20 2.- El módulo PV de la reivindicación 1 en el que la organoarcilla comprende de un 1 a un 5 % en peso del encapsulante.

3. El módulo PV de la reivindicación 1 en el que la organoarcilla es un silicato natural y/o sintético modificado orgánico en forma de capas.

25 4. El módulo PV de la reivindicación 3 en el que la organoarcilla es una arcilla de montmorillonita natural modificada con una sal de amonio cuaternario.

30 5. El módulo PV de la reivindicación 1 en el que la lámina posterior comprende una (i) capa inferior que tiene superficies faciales opuestas y que comprende una poli(resina de olefina) con un punto de fusión de al menos 125 °C, (ii) en donde la capa de unión tiene superficies faciales opuestas de las cuales una está en contacto directo con una de las superficies faciales de la capa inferior, la capa de unión comprende además una resina de composite en forma de bloques, y (iii) una capa de sellado que tiene superficies faciales opuestas de las cuales una está en contacto directo con la superficie facial de la capa de unión que no está en contacto con la capa inferior, la capa de sellado comprende un polímero termoplástico basado en etileno, de forma que al menos una de las capas inferior, de unión y sellado comprende la organoarcilla.

35 6. El módulo PV de la reivindicación 1, en el que la organoarcilla comprende de un 1 a un 3 % en peso de la película de encapsulado posterior.

Figura 1 - Vista de la Lámina Posterior de tres capas y el encapsulante sobre el dispositivo electrónico

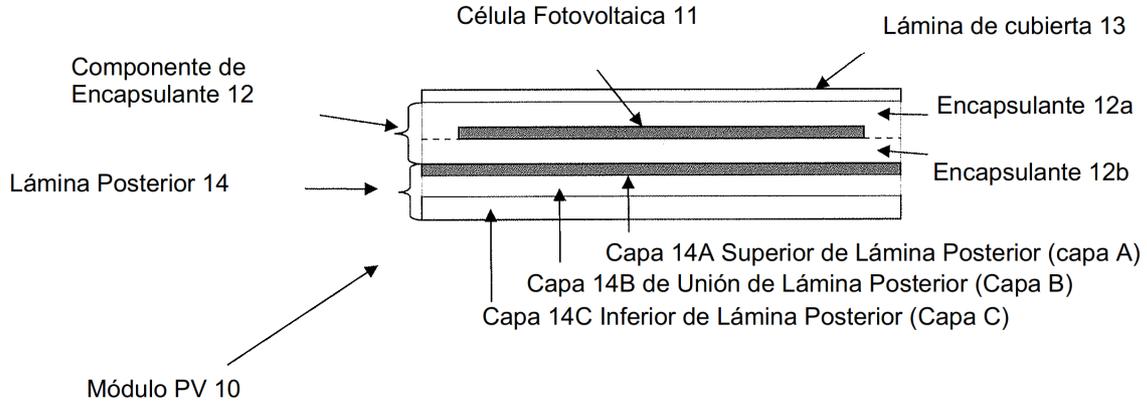


Figura 2 - Corriente de fuga medida a través de la película

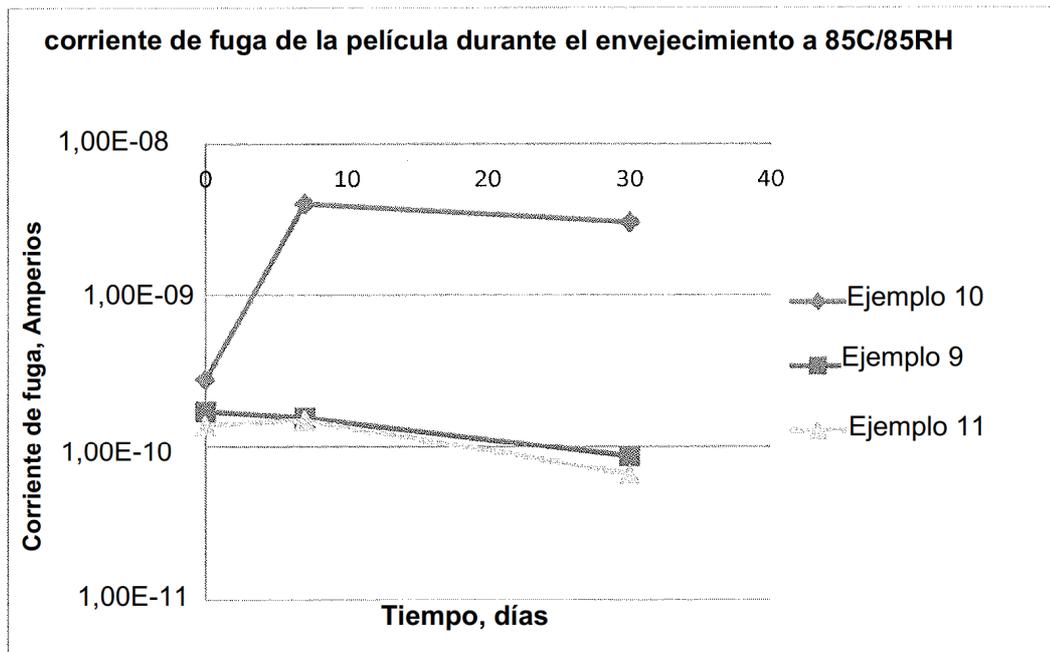


Figura 3 - Esquema de un módulo ED de celda única - vista de corte transversal

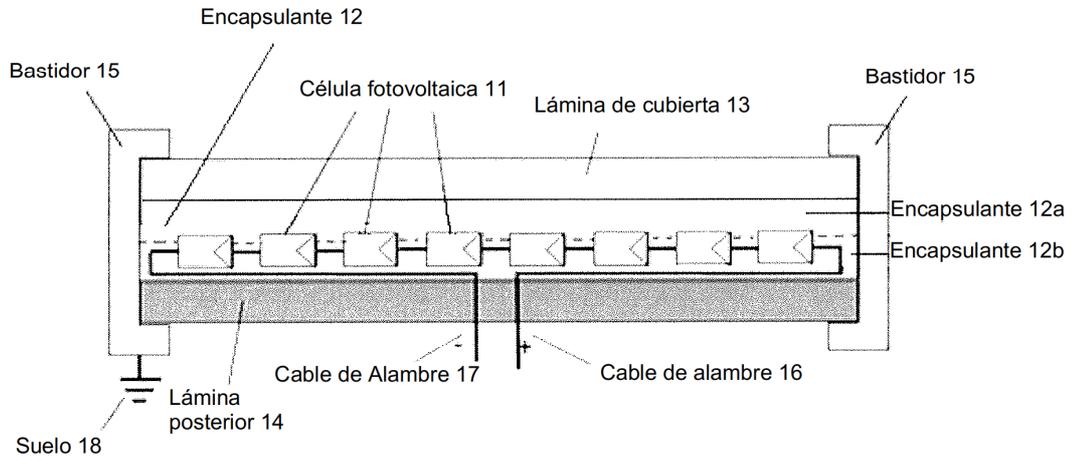


Figura 4 - Esquema de un módulo ED de celda única - vista en elevación

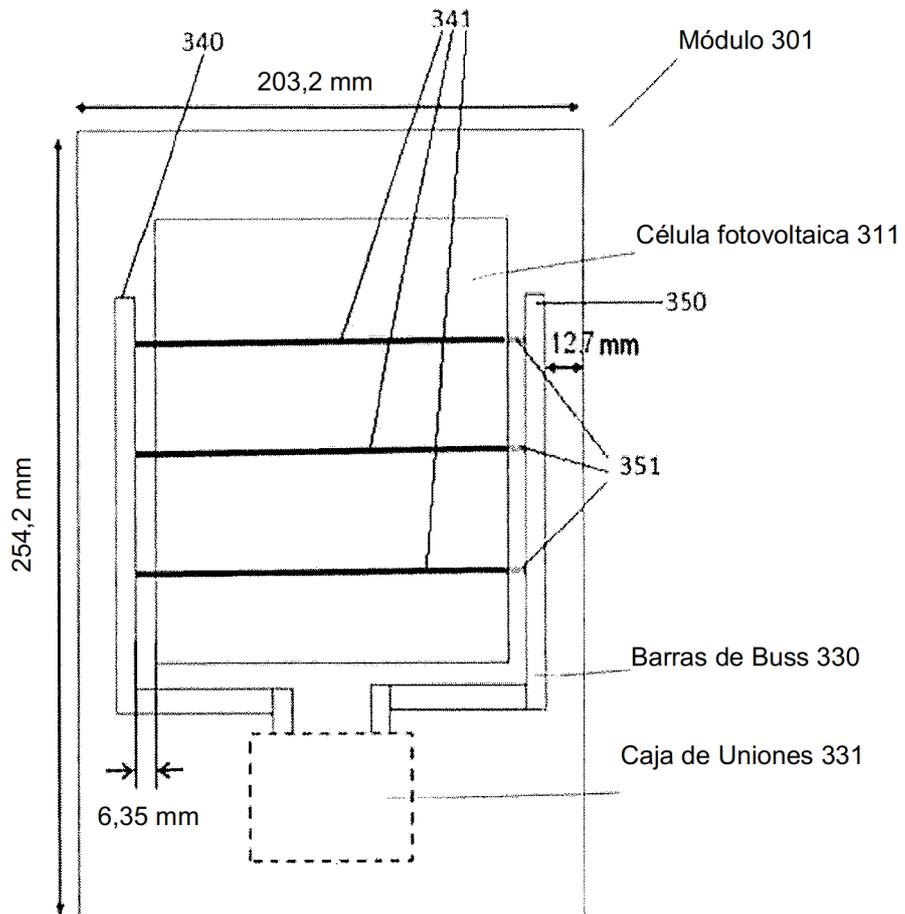


Figura 5 - Datos de medición de potencia procedentes del módulo ED de celda única

