

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale
WO 2014/122392 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01L 31/048 (2014.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2014/050207

(22) Date de dépôt international :
4 février 2014 (04.02.2014)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1351014 6 février 2013 (06.02.2013) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : DEVISME, Samuel; 12, Rue du Contrat Social, F-76000 Rouen (FR). CORFIAS-ZUCCALLI, Catherine; Le Hameau Fleuri, 207 rue du 4 Août 1789, F-69100 Villeurbanne (FR). CAMINADE, Sophie; 34 Rue de Clichy, F-75009 Paris (FR). LAURICHESSE, Christian; 3, Square de la Sarcelle, F-64140 Lons (FR).

(74) Mandataire : GAVIN, Pablo; ARKEMA FRANCE, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : USE OF A FLUID POLYMERIC COMPOSITION FOR ENCAPSULATING PHOTOVOLTAIC MODULES

(54) Titre : UTILISATION D'UNE COMPOSITION POLYMERIQUE FLUIDE POUR L'ENCAPSULATION DE MODULES PHOTOVOLTAÏQUES

(57) Abstract : The invention concerns the use of a polymeric composition as an encapsulant in a photovoltaic module, said polymeric composition comprising a copolymer that comprises an ethylene monomer and a carboxylic acid vinyl ester comonomer, in particular an ethylene vinyl acetate copolymer, and the polymeric composition having a Brookfield viscosity measured at 120°C of between 10,000 mPa.s and 25,000 mPa.s. The invention further concerns a method for encapsulating a photovoltaic module using this polymeric composition.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet l'utilisation comme encapsulant dans un module photovoltaïque d'une composition polymérique, ladite composition polymérique comprenant un copolymère qui comprend un monomère d'éthylène et un comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique, en particulier un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, et la composition polymérique ayant une viscosité Brookfield mesurée à 120°C comprise entre 10 000 mPa.s et 25 000 mPa.s. L'invention concerne en outre un procédé d'encapsulation d'un module photovoltaïque utilisant cette composition polymérique.



WO 2014/122392 A1

UTILISATION D'UNE COMPOSITION POLYMERIQUE FLUIDE POUR
L'ENCAPSULATION DE MODULES PHOTOVOLTAÏQUES

5 DOMAINE TECHNIQUE DE L'INVENTION

L'invention s'inscrit dans le domaine de la fabrication de modules photovoltaïques. Plus particulièrement, elle concerne l'utilisation d'une composition polymérique fluide pour l'encapsulation des
10 modules photovoltaïques.

ART ANTERIEUR

Le photovoltaïque est une technologie de production d'énergie en plein essor, qui présente l'avantage de ne pas
15 émettre de gaz à effet de serre, à la différence des énergies fossiles, et dont le combustible, la lumière, est inépuisable. En plus d'être écologique, le photovoltaïque est pratique car un module photovoltaïque permet d'alimenter en électricité une habitation isolée ou des
20 dispositifs qui ne peuvent pas être raccordés au circuit électrique, tels que des téléphones portables, des horodateurs, des Atribus, etc.

Un module photovoltaïque, ou panneau solaire, est un générateur électrique permettant de transformer l'énergie
25 solaire en courant continu. Il est généralement constitué d'un ensemble de cellules photovoltaïques à base d'un matériau semi-conducteur tel que le silicium, reliées entre elles électriquement en série et/ou en parallèle.

Il est connu d'encapsuler cet ensemble de cellules
30 photovoltaïques dans un matériau désigné habituellement par le terme « encapsulant ». L'encapsulant comprend généralement une partie supérieure et une partie inférieure, les cellules photovoltaïques étant bloquées entre ces deux parties. Pour compléter le module

photovoltaïque, une couche protectrice avant et une couche protectrice arrière (ou « backsheet » en anglais) sont disposées contre chaque face de l'encapsulant. Le rôle de l'encapsulant consiste à maintenir les cellules liées, à
5 les isoler électriquement et à les protéger de l'environnement extérieur, en particulier de l'eau et de l'air.

L'encapsulant est généralement à base de copolymère éthylène/acétate de vinyle (EVA) comme cela a été décrit
10 dans la demande de brevet JP 19870174967, qui constitue la solution technique la plus répandue actuellement. La composition polymérique servant d'encapsulant se présente sous la forme d'un film d'une épaisseur comprise entre
typiquement 50 µm et 20 mm. Le film peut être monocouche ou
15 multicouche.

Dans un procédé classique de fabrication d'un module photovoltaïque, plusieurs étapes sont nécessaires pour l'encapsulation des cellules.

Dans une toute première étape, la composition
20 polymérique servant d'encapsulant est préparée par copolymérisation, typiquement par copolymérisation radicalaire.

Puis cette composition polymérique est mélangée à des additifs en utilisant des techniques connues de mélange des
25 matériaux thermoplastiques telles que l'extrusion ou le malaxage. Les additifs classiquement ajoutés à la composition polymérique sont des peroxydes à activation thermique pour réticuler la composition polymérique, des silanes pour améliorer les propriétés adhésives et des
30 agents anti-UV pour améliorer la résistance aux UV.

Le mélange obtenu est alors mis en forme sous la forme d'un film en utilisant des techniques connues telles que le pressage, l'extrusion-soufflage de gaine, l'extrusion-

laminage, l'extrusion-couchage, l'extrusion à plat et le calandrage.

Les cellules photovoltaïques sont ensuite encapsulées dans le film polymère. Typiquement, on place successivement
5 une couche protectrice arrière, une première couche de film polymère encapsulant, les cellules photovoltaïques, une seconde couche de film polymère encapsulant, puis enfin une couche protectrice avant. Les couches sont assemblées par des techniques de pressage associées à un traitement
10 thermique, telles que le pressage à chaud, le pressage sous vide et le laminage à chaud. Lorsque la température atteint le point de fusion de la composition polymérique, celle-ci s'écoule tout autour de l'ensemble des cellules photovoltaïques. Puis, lorsque la température atteint la
15 température d'activation de l'agent de réticulation (typiquement vers 150°C), la composition polymérique se réticule, ce qui permet d'obtenir un ensemble compact, lié très fortement et de façon irréversible.

La fabrication de modules photovoltaïques à l'aide de
20 films de composition polymérique est par exemple décrite dans la demande internationale de brevet WO 2010/067040. D'autres éléments concernant la fabrication des modules photovoltaïques peuvent être trouvés par exemple dans l'ouvrage « Handbook of Photovoltaic Science and
25 Engineering », Wiley, 2003.

Ce procédé de fabrication de modules photovoltaïques, qui constitue actuellement le procédé de fabrication le plus répandu, permet d'obtenir des modules photovoltaïques aux propriétés satisfaisantes : bonne adhésion des
30 différentes couches, peu de délaminage des différentes couches, résistance à l'abrasion et aux chocs, étanchéité à l'eau et à l'oxygène de l'air... Cependant, ce procédé présente l'inconvénient majeur de nécessiter au moins quatre étapes successives (copolymérisation, mélange avec

des additifs, mise en forme sous forme de film et pressage avec traitement thermique). Chacune de ces étapes nécessite un matériel spécifique. Le procédé complet de préparation est donc long et coûteux. En outre, la dernière étape de
5 pressage avec traitement thermique est une étape de traitement qui ne peut se faire que par lot (appelé procédé « batch » selon la terminologie anglo-saxonne). L'homme du métier ne dispose pas pour le moment de méthode permettant la fabrication de modules photovoltaïques en continu.

10 Il existe donc actuellement un besoin de disposer d'un procédé de fabrication de modules photovoltaïques plus court, comprenant moins d'étapes, plus rapide à mettre en œuvre et moins coûteux. De plus, il existe aussi le besoin de disposer d'un procédé continu de fabrication de modules
15 photovoltaïques.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet l'utilisation comme encapsulant dans un module photovoltaïque d'une composition
20 polymérique, ladite composition polymérique comprenant un copolymère qui comprend un monomère d'éthylène et un comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique, le comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique représentant entre 5% et 50% en poids, par rapport au poids
25 total du copolymère, et la composition polymérique ayant une viscosité Brookfield mesurée à 120°C comprise entre 10 000 mPa.s et 25 000 mPa.s.

DESCRIPTION DETAILLEE

30 Il est précisé que, dans toute cette description, l'expression « compris(e) entre » doit s'entendre comme incluant les bornes citées.

La composition polymérique utilisée selon l'invention comprend un copolymère. Ledit copolymère comprend au moins un monomère d'éthylène et au moins un comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique. Le copolymère peut
5 éventuellement comprendre d'autre(s) comonomère(s).

De préférence, le comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique peut être choisi dans le groupe constitué par l'acétate de vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle (V2EH), l'octanoate de vinyle et l'ester vinylique de l'acide
10 versatique. Parmi ces comonomères, l'acétate de vinyle est préféré. Le copolymère est donc dans ce cas un copolymère éthylène / acétate de vinyle.

Le copolymère comprend de 5% à 50%, préférentiellement de 10% à 40%, plus préférentiellement de 15% à 35% en poids
15 de comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique, par rapport au poids total du copolymère.

Par ailleurs, le copolymère peut comprendre de 50% à 95%, préférentiellement de 60% à 90%, plus préférentiellement de 65% à 85% en poids de monomère
20 d'éthylène, par rapport au poids total du copolymère.

Les quantités des différents comonomères présents dans le copolymère peuvent être mesurées par spectroscopie infrarouge en utilisant la norme ISO 8985 (1998).

Préférentiellement, le copolymère est constitué d'un
25 monomère d'éthylène et d'un comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique. Toutefois, il est également possible que le copolymère comprenne un ou plusieurs autres comonomères pouvant être choisis parmi les acrylates et les méthacrylates d'alkyle et d'hydroxy-alkyle, tels que
30 l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate de butyle, le méthacrylate de butyle, l'acrylate d'hydroxy-éthyle, le méthacrylate d'hydroxy-éthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate

de propyle, le méthacrylate de propyle, l'acrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isopropyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de
5 tert-butyle, le méthacrylate de tert-butyle, l'acrylate de n-pentyle, le méthacrylate de n-pentyle, l'acrylate de néopentyle, le méthacrylate de néopentyle, l'acrylate d'hexyle, le méthacrylate d'hexyle, l'acrylate d'heptyle, le méthacrylate d'heptyle, l'acrylate d'octyle, le
10 méthacrylate d'octyle, l'acrylate de néooctyle, le méthacrylate de néooctyle, l'acrylate de nonyle, le méthacrylate de nonyle, l'acrylate de néononyle, le méthacrylate de néononyle, l'acrylate de décyle, le méthacrylate de décyle, l'acrylate de néodécyle, le
15 méthacrylate de néodécyle, l'acrylate de lauryle, le méthacrylate de lauryle, l'acrylate de palmityle, le méthacrylate de palmityle, l'acrylate de stéaryle ou le méthacrylate de stéaryle. Le poids total d'un ou plusieurs autres comonomères, par rapport au poids total du
20 copolymère, peut être compris entre 0% et 20%, préférentiellement entre 5% et 15%, plus préférentiellement entre 5% et 10%.

Le copolymère selon l'invention peut être obtenu par
25 polymérisation selon le procédé indiqué ci-après :

Le copolymère peut être préparé par un procédé de polymérisation radicalaire sous haute pression. La polymérisation peut être effectuée par exemple dans un réacteur autoclave agité ou tubulaire. La pression à
30 l'intérieur du réacteur peut être comprise entre 1 000 bars et 3 000 bars, préférentiellement entre 1 500 bars et 2 500 bars. La température lors de l'amorçage de la réaction peut être comprise entre 100°C et 300°C, avantageusement entre 100°C et 170°C. La température

maximale de réaction peut être comprise entre 180°C et 300°C et de manière préférée entre 200°C et 280°C.

La copolymérisation peut être effectuée en introduisant le monomère d'éthylène, le comonomère d'ester
5 vinylique d'acide carboxylique et un amorceur de polymérisation à pression élevée dans un réacteur autoclave ou tubulaire à une température initiale. Lorsqu'un réacteur tubulaire est utilisé, de préférence, l'introduction du mélange du monomère d'éthylène, du comonomère d'ester
10 vinylique d'acide carboxylique et de l'amorceur de polymérisation est effectuée en entrée du réacteur tubulaire, et éventuellement en au moins un autre point d'injection situé le long du réacteur tubulaire. On parle alors de technique d'injection multipoint.

15 Les quantités des comonomères introduits sont ajustées en fonction de la teneur finale désirée dans le copolymère.

La quantité d'amorceur peut varier entre 10 ppm et 1000 ppm en poids, préférentiellement entre 10 ppm et 800 ppm, plus préférentiellement entre 10 ppm et 500 ppm,
20 par rapport aux monomères introduits.

Comme amorceur de polymérisation, tous les composés organiques et inorganiques qui libèrent des radicaux libres dans les conditions de la réaction peuvent être utilisés. De préférence, on peut utiliser un composé ou des mélanges
25 de composés comprenant au moins un groupement peroxyde. L'amorceur de polymérisation peut être préférentiellement choisi dans le groupe constitué des peroxyesters, des diacyls, des percarbonates, des peroxykétals, des dialkyls, des hydroperoxydes et les mélanges de ceux-ci.
30 Avantagusement, l'amorceur de polymérisation peut être choisi dans le groupe constitué par les tert-butyl peroxyesters dont le groupe ester renferme de 5 à 10 atomes de carbones, tels que le tert-butyl peroxy-néodécanoate, le tert-butyl peroxy-2-éthyl hexanoate, le tert-butylperoxy-

3,5,5-triméthylhexanoate et le tert-butyl peroxyvalate, ou il peut s'agir du di-ter-butylperoxyde. Ces peroxydes sont particulièrement bien adaptés à la réaction de copolymérisation décrite ici.

5 En plus des monomères et de l'amorceur, on peut avantageusement utiliser un agent de transfert dans des proportions par rapport à la quantité totale de monomères en poids, comprises entre 0% et 4%, préférentiellement comprises entre 0,1% et 3% , plus préférentiellement
10 comprises entre 0,3% et 0,6%. Ces agents de transfert permettent de contrôler les masses moléculaires du copolymère formé. L'agent de transfert peut être choisi parmi des aldéhydes ou des cétones aliphatiques. Il est de préférence choisi parmi le propanaldéhyde et la MEK
15 (méthyl-éthyl-cétone).

De façon générale, les quantités d'amorceur et d'agent de transfert sont ajustées de façon à obtenir un copolymère ayant la viscosité Brookfield souhaitée de 10 000 à 25 000 mPa.s à 120°C, ce qui peut correspondre à une masse
20 moléculaire moyenne en nombre (Mn) comprise entre 6 000 et 12 000 et à une masse moléculaire moyenne en poids (Mw) comprise entre 20 000 g/mol et 60 000 g/mol.

A l'issue de la copolymérisation, une quantité résiduelle inférieure à 700 ppm de l'agent de transfert
25 peut se trouver dans le copolymère final. L'initiateur est quant à lui décomposé totalement.

La composition polymérique utilisée selon l'invention comprend le copolymère tel que décrit ci-avant. Le copolymère peut représenter entre 92% et 99,9%,
30 préférentiellement entre 97,5% et 99,5%, par rapport au poids total de la composition polymérique. En outre, la composition polymérique peut comprendre d'autres composés, que l'on désigne de façon générale par le terme « additifs ». Ces additifs peuvent représenter au total

entre 0,1% et 10%, préférentiellement entre 0,5% et 3,5% par rapport au poids total de la composition polymérique.

Le ou les additifs pouvant être compris dans la composition polymérique peuvent être choisis parmi ceux
5 connus de l'homme du métier comme additifs présents dans les compositions polymériques sous forme de film servant d'encapsulant.

Tout particulièrement, la composition polymérique selon l'invention peut comprendre un agent de réticulation.
10 L'agent de réticulation a pour fonction de réticuler le copolymère présent dans la composition polymérique après dépôt de celle-ci sur les cellules photovoltaïques. La réticulation permet d'améliorer les propriétés thermomécaniques de l'encapsulant, en particulier à haute
15 température. L'agent de réticulation peut être choisi parmi les agents de réticulation à activation thermique, à activation par irradiation ou autres. De façon préférée, l'agent de réticulation est un agent de réticulation à activation thermique, préférentiellement un peroxyde.
20 Avantageusement, l'agent de réticulation est choisi dans le groupe constitué par le monoperoxycarbonate de 0,0-tertiobutyle et de 0-(2-éthylhexyle), le peroxycarbonate de 0-(2-éthylhexyl) et de 0,0-tertiopentyle, l'hydroperoxyde de tertibutyle, le 2,5-diméthyl-2,5-
25 di(tertiobutylperoxy)hexane, l'éthyl-2 peroxyhexanoate de tertibutyle, et le 1-1 di(tert-butylperoxy) 3,3,5-triméthylcyclohexane.

L'agent de réticulation peut représenter au total entre 0,1% et 5%, préférentiellement entre 0,5% et 2,5%,
30 plus préférentiellement entre 0,7% et 2% en poids, par rapport au poids total de la composition polymérique.

Par ailleurs, la composition polymérique selon l'invention peut comprendre un co-agent de réticulation. Les co-agents de réticulation permettent avantageusement

d'accélérer la vitesse de réticulation et/ou d'optimiser le taux de réticulation atteint. Le co-agent de réticulation peut être en particulier choisi parmi des monomères multifonctionnels, porteurs d'au moins 2 fonctions vinyliques. On peut citer pour exemples l'isocyanurate de triallyle ou le cyanate de triallyle.

En outre, la composition polymérique selon l'invention peut comprendre un agent de couplage. Les agents de couplage permettent avantageusement d'améliorer l'adhésion entre la composition polymérique et les autres éléments du module photovoltaïque. L'agent de couplage peut être en particulier choisi parmi des titanates organiques ou des silanes. Avantageusement, l'agent de couplage est choisi dans le groupe constitué par les silanes, comme par exemple le méthacrylate de 3-triméthoxysilyl propyle ou le vinyl triméthoxysilane.

De plus, la composition polymérique selon l'invention peut comprendre un agent absorbeur d'UV. Ces agents sont connus pour prolonger la durée de vie du module photovoltaïque en évitant les dommages que les UV causent aux différents composants. L'agent absorbeur d'UV peut être en particulier choisi parmi les benzotriazoles ou les benzophénones.

La composition polymérique selon l'invention peut en outre comprendre un stabilisant UV à base d'amines à encombrement stérique (ou HALS pour « Hindered Amine Light Stabilizers ») et/ou un antioxydant. Ces additifs ont également pour rôle de prolonger la durée de vie du module photovoltaïque. Grâce à leurs propriétés antioxydantes, ils protègent les différents constituants du module des méfaits des radicaux qui peuvent se créer par exposition aux UV ou à la chaleur. Le HALS peut être en particulier choisi parmi le sebaçate de bis(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridyle), le poly[[6-[(1,1,3,3-tétra-méthylbutyl)amino]-1,3,5-triazine-

2,4-diyl] [(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)imino]-1,6-hexanediyl [(2,2,6,6-tétraméthyl-4-pipéridinyl)imino]) ou encore le [[3,5-bis(1,1-diméthyléthyl)-4-hydroxyphényl]méthyl] butyl-malonate de bis(1,2,2,6,6-pentaméthyl-4-pipéridyle). L'antioxydant peut être en particulier choisi parmi le tétrakis-3(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl) propionate de pentaérythritol, le 3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphényl)propionate d'octadécyle ou le phosphite de tris(2,4-di-tert-butylphényle).

10 L'addition de ces différents additifs peut être réalisée par les méthodes connues de l'homme de l'art, telles que l'utilisation d'un fondoir ou d'un mélangeur interne ou par imprégnation dans le cas d'additifs sous forme liquide.

15 La composition polymérique qui est utilisée selon l'invention a une viscosité Brookfield mesurée à 120°C comprise entre 10 000 mPa.s et 25 000 mPa.s, et préférentiellement entre 12 000 mPa.s et 23 000 mPa.s.

Les mesures de viscosité ont été réalisées sur un viscosimètre Brookfield. La température de référence est prise à 120°C. Les mesures peuvent notamment être réalisées selon le mode opératoire suivant :

L'équipement utilisé est un Rhéomètre Brookfield RV-DVIII. Un mobile de géométrie cylindrique à extrémités coniques (type SC4-27 ou SC4-29 selon la gamme de viscosité étudiée) est plongé dans l'échantillon dont la température est régulée à 120°C. Le mobile est mis en rotation à la vitesse de 20 tours par minutes. La résistance appliquée par l'échantillon contre la rotation du mobile est mesurée et permet de calculer sa viscosité.

Grâce à ses propriétés physico-chimiques particulières, la composition polymérique selon l'invention peut être utilisée comme encapsulant dans un module photovoltaïque d'une façon tout à fait nouvelle.

En effet, grâce à sa viscosité relativement faible, la composition polymérique peut être coulée et peut être appliquée directement sur l'ensemble des cellules photovoltaïques. Il n'est donc plus nécessaire de mettre en
5 forme la composition polymérique servant l'encapsulant sous la forme d'un film avant de l'utiliser.

La présente invention concerne donc également un procédé de fabrication de module photovoltaïque dans lequel une ou plusieurs cellules photovoltaïques sont encapsulées
10 avec la composition polymérique décrite ci-dessus. L'invention a aussi pour objet un procédé particulier d'encapsulation d'un module photovoltaïque comprenant les étapes consistant à :

- a) se munir d'une composition polymérique comprenant :
- 15 - un copolymère comprenant un monomère d'éthylène et un comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique, le comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique représentant entre 5 et 50% en poids, par rapport au poids total du copolymère, et
20 - un agent de réticulation,

la composition polymérique ayant une viscosité Brookfield mesurée à 120°C comprise entre 10 000 mPa.s et 25 000 mPa.s ;

- b) former un empilement comprenant, dans l'ordre, une
25 couche protectrice arrière, une première couche de la composition polymérique, un ensemble de cellules photovoltaïques, une seconde couche de la composition polymérique, et une couche protectrice avant ; puis

- c) appliquer un traitement d'activation adapté à
30 l'agent de réticulation pour réticuler la composition.

L'étape consistant à se munir de la composition polymérique peut comprendre les étapes consistant à synthétiser le copolymère convenable ou à se le procurer directement sous forme finie, puis à procéder à son mélange

avec un agent de réticulation et éventuellement avec d'autres additifs. Ces différentes étapes, ainsi que les compositions mises en œuvre, peuvent être telles que décrites ci-avant dans le présent texte. Alternativement, 5 il est également possible de se procurer la composition polymérique comprenant le copolymère et l'agent de réticulation à activation thermique sous forme déjà mélangée.

Lors de l'étape de formation de l'empilement, les 10 couches de la composition polymérique selon l'invention peuvent être déposées par tout moyen connu de l'homme du métier sans mise en forme préalable. La relative faible viscosité de la composition polymérique à l'état fondu permet d'utiliser des techniques connues notamment dans le 15 domaine des peintures, par exemple à l'aide d'un rouleau, ou dans le domaine de la thermoenduction (ou « hot-melt » selon la terminologie anglo-saxonne), par exemple par enduction à l'aide d'un applicateur spiralé (ou « bar-coater » selon la terminologie anglo-saxonne).

20 Une fois l'empilement formé, un traitement d'activation adapté à l'agent d'activation est réalisé, de façon à réticuler la composition polymérique. Par exemple, dans le cas d'un agent de réticulation à activation thermique, cette étape peut consister à traiter 25 thermiquement l'empilement à une température supérieure à la température d'activation de l'agent de réticulation de la composition polymérique.

Des compositions polymériques comprenant un copolymère éthylène / acétate de vinyle et présentant une viscosité 30 Brookfield suffisamment faible pour être coulables sont déjà connues actuellement sous le nom d'Evazole® commercialisé par la société Arkema. Ces compositions sont classiquement utilisées comme additif dans les carburants

Cependant, les inventeurs ont découvert que, plus la viscosité de la composition polymérique était faible, plus il devenait difficile de réticuler de façon satisfaisante le copolymère, jusqu'à atteindre une viscosité critique en
5 dessous de laquelle la composition polymérique n'était plus réticulable. Ainsi la gamme de produits Evazole® n'est pas applicable pour une application d'encapsulant photovoltaïque.

C'est donc de façon tout à fait surprenante que la
10 composition polymérique décrite dans la présente invention présente à la fois une viscosité telle que la composition peut être appliquée directement telle une peinture, et une bonne réticulabilité.

Les modules photovoltaïques obtenus par le procédé tel
15 que décrit ci-dessus présentent des propriétés au moins aussi satisfaisantes que les modules obtenus par un procédé classique d'encapsulation à l'aide d'un film d'encapsulant. En particulier, on a constaté que les différentes couches des modules obtenus selon le procédé de la présente
20 invention avaient une bonne adhésion entre elles et que les modules ne présentaient pas de problèmes de délaminage.

Le procédé objet de la présente invention peut avantageusement être mis en œuvre en continu. En effet, les
25 étapes de formation de l'empilement et de traitement thermique peuvent être effectuées en continu selon des méthodes classiques.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de
l'invention apparaîtront des exemples de réalisation
30 suivants, qui sont donnés à titre purement illustratif et nullement limitatif, et qui se réfèrent à la figure 1 annexée qui est un graphe représentant les courbes d'évolution du module élastique G' (en Pa) des compositions exemplifiées en fonction du temps t (en s).

EXEMPLES

1) Synthèse du copolymère / caractérisation de la
 5 viscosité Brookfield :

Dans les exemples 1 et 2, deux copolymères ont été synthétisés à partir des réactifs suivants :

Essai	Acétate de vinyle (% en poids)	Agent de transfert injecté (% en poids)	Taux de peroxyde (ppm en poids)
Exemple 1	28	0,5	162
Exemple 2	28	0,4	186

10 Un autre copolymère a été préparé dans des conditions permettant d'obtenir une viscosité Brookfield inférieure à 10 000 mPa.s. Il s'agit du contre-exemple 1.

Essai	Acétate de vinyle (% en poids)	Agent de transfert injecté (% en poids)	Taux de peroxyde (ppm en poids)
Contre-exemple 1	28	2	244

15 Enfin, le contre-exemple 2 est un grade commercial EVATANE® 28800 fourni par la société ARKEMA dont la viscosité Brookfield est supérieure à 25 000 mPa.s. Le taux de comonomère acétate de vinyle est de 28% en poids.

20 Ces copolymères ont été caractérisés sur rhéomètre Brookfield dans les conditions décrites dans le tableau ci-dessous :

Conditions de caractérisation de la viscosité Brookfield	
Equipement	Rhéomètre Brookfield RV-DVIII
Mobile utilisé	SC4-27 ou SC4-29
Température de caractérisation	120°C
Vitesse de rotation du mobile	20 tours / minute

Les viscosités Brookfield ainsi mesurées sont reportées dans le tableau ci-dessous :

Essai	Mobile utilisé	Visco Brookfield à 120°C (mPa.s)
Exemple 1	SC4-29	13450
Exemple 2	SC4-29	22400
Contre-exemple 1	SC4-27	525
Contre-exemple 2	SC4-29	76000

5

2) Préparation de la formulation / additivation :

L'additivation des copolymères par du méthacrylate de 3-triméthoxysilyl propyle (agent de couplage) et par du monoperoxycarbonate de 0,0-tertiobutyle et 0-(2-
 10 éthylhexyle) (agent de réticulation) a été effectuée par mélange à chaud dans un fondoir régulé à 80°C et agité à la vitesse de 250 tr/min.

Les taux d'additifs sont tels que décrits dans le tableau ci-dessous :

15

Produit	Taux dans la formulation (% en poids)
Copolymère éthylène/acétate de vinyle	98,2
Monoperoxycarbonate de O,O-tertiobutyle et O-(2-éthylhexyle)	1,5
Méthacrylate de 3-triméthoxysilyl propyle	0,3
Total	100

3) Evaluation de la réticulabilité :

Les formulations obtenues ont ensuite été analysées par rhéométrie dynamique à plans parallèles. Le protocole 5 suivi est tel que décrit dans le tableau ci-dessous :

Protocole d'évaluation de la réticulabilité par rhéométrie à plans parallèles		
Rhéomètre	Anton Paar - Modèle MCR 301	
Diamètre des plans	50 mm	
Gap	1 mm	
Amplitude de déformation	10%	
Fréquence d'oscillation	10Hz	
Mode opératoire temps/température	80°C	Initial
	Rampe 80 → 150°C	14 minutes
	Isotherme 150°C	30 minutes
Données obtenues	Courbe d'évolution du module élastique G' (Pa) en fonction du temps t (s)	
Critère représentatif du niveau de réticulation	Niveau de module élastique G' après réticulation supérieur ou égal à 10 ³ Pa à 150°C	

Les courbes obtenues pour les différentes formulations sont présentées sur la figure 1.

A partir de ces courbes, les niveaux de module élastique G' à 150°C après réticulation ont été obtenus.

5 Ils sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Essai	Niveau de module élastique G' à 150°C après réticulation (Pa)
Exemple 1	1450
Exemple 2	2000
Contre-exemple 1	1,05
Contre-exemple 2	65800

4) Mise en œuvre de l'encapsulant

10 Les formulations ont été mises en œuvre par enduction à l'aide d'un applicateur spiralé. Les formulations ont été chauffées à une température de 100°C puis coulées sur un substrat de verre. L'applicateur spiralé a permis ensuite d'étaler chaque formulation en une couche d'épaisseur régulière.

15 Dans le cas des exemples 1 et 2, ainsi que du contre-exemple 1, l'enduction n'a pas posé de problème et une couche régulière a pu être obtenue. Cependant, compte tenu de la trop faible viscosité du contre-exemple 1, celui-ci ne présente aucune tenue mécanique après refroidissement,
20 et ce même après l'étape de réticulation. Les exemples 1 et 2 présentaient, quant à eux, une bonne applicabilité, combinée à une bonne tenue mécanique après refroidissement. Enfin, le contre-exemple 2, compte-tenu de sa viscosité relativement élevée, ne permettait pas une application par
25 ce procédé d'enduction.

REVENDEICATIONS

5 1. Utilisation comme encapsulant dans un module
photovoltaïque d'une composition polymérique, ladite
composition polymérique comprenant un copolymère qui
comprend un monomère d'éthylène et un comonomère d'ester
10 vinylique d'acide carboxylique, le comonomère d'ester
vinylique d'acide carboxylique représentant entre 5% et 50%
en poids, par rapport au poids total du copolymère, et la
composition polymérique ayant une viscosité Brookfield
mesurée à 120°C comprise entre 10 000 mPa.s et
25 000 mPa.s.

15

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en
ce que le comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique
est choisi dans le groupe constitué par l'acétate de
vinyle, le 2-éthylhexanoate de vinyle, l'octanoate de
20 vinyle et l'ester vinylique de l'acide versatique, et est
préférentiellement l'acétate de vinyle.

3. Utilisation selon l'une ou l'autre des revendications
1 et 2, caractérisée en ce que le copolymère comprend de
25 10% à 40%, plus préférentiellement de 15% à 35% en poids de
comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique, par
rapport au poids total du copolymère.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
30 1 à 3, caractérisée en ce que le copolymère est constitué
d'un monomère d'éthylène et d'un comonomère d'ester
vinylique d'acide carboxylique.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le copolymère représente entre 92% et 99,9%, préférentiellement entre 97,5% et 99,5, par rapport au poids total de la composition polymérique.

5

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la composition polymérique comprend en outre un agent de réticulation, l'agent de réticulation représentant au total entre 0,1% et 5%,
10 préférentiellement entre 0,5% et 2,5%, plus préférentiellement entre 0,7% et 2% en poids, par rapport au poids total de la composition polymérique.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications
15 1 à 6, caractérisée en ce que la composition polymérique a une viscosité Brookfield mesurée à 120°C comprise entre 12 000 mPa.s et 23 000 mPa.s.

8. Procédé d'encapsulation d'un module photovoltaïque
20 comprenant les étapes consistant à :

a) se munir d'une composition polymérique comprenant :

- un copolymère comprenant un monomère d'éthylène et un comonomère d'ester vinylique d'acide carboxylique, le comonomère d'ester vinylique d'acide
25 carboxylique représentant entre 5% et 50% en poids, par rapport au poids total du copolymère, et

- un agent de réticulation,

la composition polymérique ayant une viscosité Brookfield mesurée à 120°C comprise entre 10 000 mPa.s et
30 25 000 mPa.s ;

b) former un empilement comprenant, dans l'ordre, une couche protectrice arrière, une première couche de la composition polymérique, un ensemble de cellules

photovoltaïques, une seconde couche de la composition polymérique, et une couche protectrice avant ; puis

c) appliquer un traitement d'activation adapté à l'agent de réticulation pour réticuler la composition.

5

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'agent de réticulation est un agent de réticulation à activation thermique et l'étape c) consiste à traiter thermiquement l'empilement à une température supérieure à
10 la température d'activation de l'agent de réticulation de la composition polymérique.

10. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 8 et 9, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre en continu.

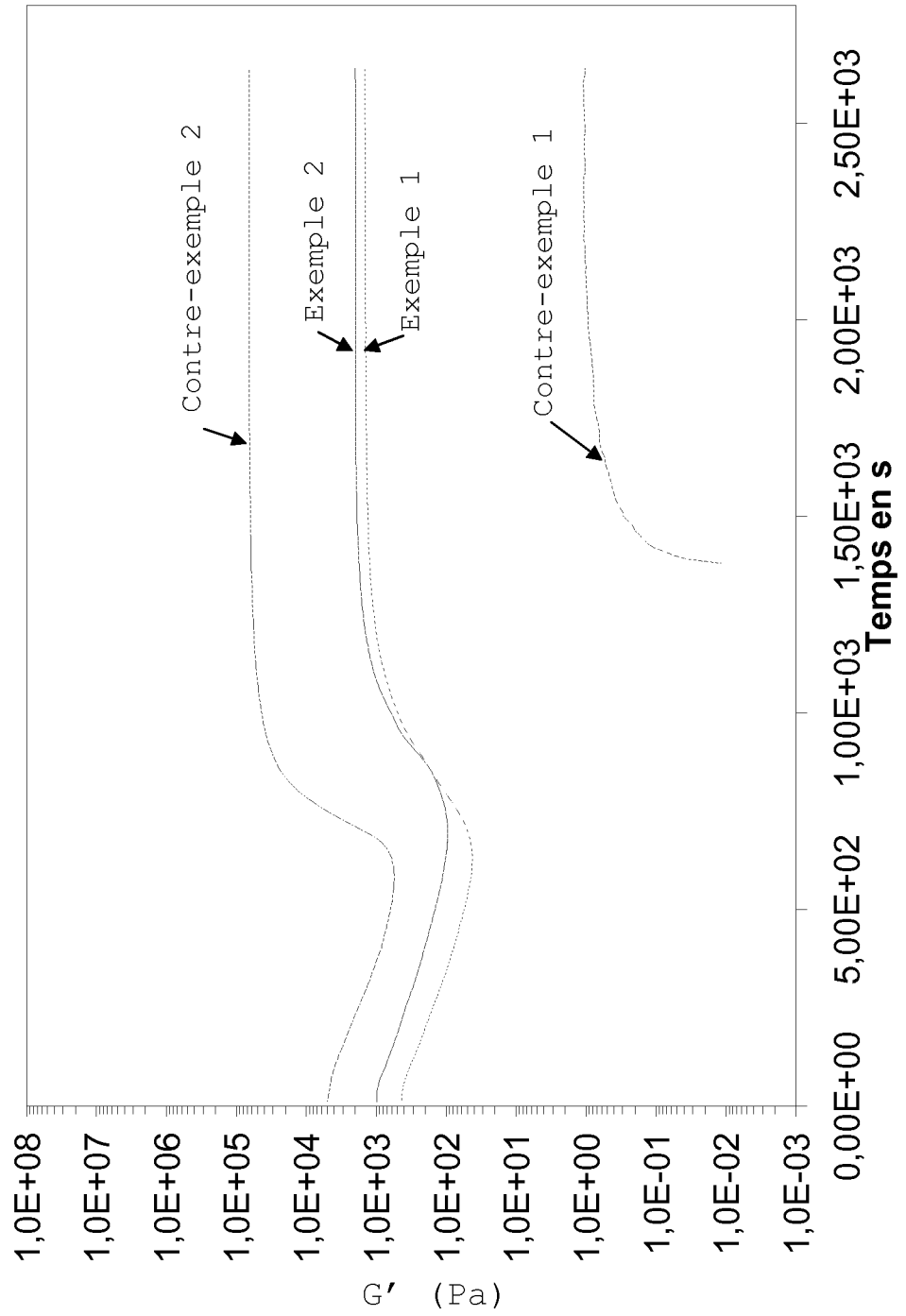


FIGURE 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2014/050207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. H01L31/048
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/006451 A1 (DOW CORNING [US]; TERREAU CHRISTINE [BE]; HABIMANA JEAN DE LA CROI [BE] 20 January 2005 (2005-01-20) claims 19-27; examples -----	1-10
A	JP 3 163807 B2 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 8 May 2001 (2001-05-08) importance of viscosity for application of sealant/encapsulation composition; paragraph [0010] continuous extrusion coating process -----	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 April 2014

Date of mailing of the international search report

24/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Stabel, Andreas

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050207

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2005006451	A1	20-01-2005	
		AT 529896 T	15-11-2011
		EP 1644989 A1	12-04-2006
		ES 2375607 T3	02-03-2012
		JP 2007527109 A	20-09-2007
		JP 2012253361 A	20-12-2012
		KR 20060035733 A	26-04-2006
		KR 20120038476 A	23-04-2012
		US 2006207646 A1	21-09-2006
		US 2012186631 A1	26-07-2012
		WO 2005006451 A1	20-01-2005
JP 3163807	B2	08-05-2001	
		JP 3163807 B2	08-05-2001
		JP H06151935 A	31-05-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050207

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01L31/048 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 2005/006451 A1 (DOW CORNING [US]; TERREAU CHRISTINE [BE]; HABIMANA JEAN DE LA CROI [BE] 20 janvier 2005 (2005-01-20) revendications 19-27; exemples -----	1-10
A	JP 3 163807 B2 (KANEKAFUCHI CHEMICAL IND) 8 mai 2001 (2001-05-08) importance of viscosity for application of sealant/encapsulation composition; alinéa [0010] continuous extrusion coating process -----	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 15 avril 2014	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/04/2014	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé Stabel, Andreas	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050207

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2005006451	A1	20-01-2005	AT 529896 T 15-11-2011
			EP 1644989 A1 12-04-2006
			ES 2375607 T3 02-03-2012
			JP 2007527109 A 20-09-2007
			JP 2012253361 A 20-12-2012
			KR 20060035733 A 26-04-2006
			KR 20120038476 A 23-04-2012
			US 2006207646 A1 21-09-2006
			US 2012186631 A1 26-07-2012
			WO 2005006451 A1 20-01-2005

JP 3163807	B2	08-05-2001	JP 3163807 B2 08-05-2001
			JP H06151935 A 31-05-1994
