

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 075 210**  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)  
②1 N° d'enregistrement national : **17 62257**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : **C 08 K 5/14 (2018.01), C 08 L 23/08, C 09 K 3/10,  
H 01 L 31/048**

⑫ **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** **A1**

②2 Date de dépôt : 15.12.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 21.06.19 Bulletin 19/25.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme*  
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : LU CHAO et DISSON JEAN-PIERRE.

⑦3 Titulaire(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme.*

⑦4 Mandataire(s) : *ARKEMA FRANCE Société anonyme.*

⑤4 **UTILISATION D'UN MELANGE DE PEROXYDES ORGANIQUES POUR LA RETICULATION D'UN  
ELASTOMERE DE POLYOLEFINE.**

⑤7 La présente invention concerne l'utilisation d'un mélange de peroxydes organiques, pour la réticulation de polyoléfine élastomère (POE), notamment destiné à être utilisé dans des applications photovoltaïques.

L'invention se rapporte également à une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine élastomère (POE) et au moins un mélange de peroxydes organiques.

La présente invention est aussi relative à un procédé de préparation d'un matériau à base de polyoléfine élastomère (POE), de préférence un matériau encapsulant ou un agent d'étanchéité, en particulier de cellules photovoltaïques, comprenant une étape de réticulation d'une composition réticulable telle que définie précédemment.

FR 3 075 210 - A1



## **Utilisation d'un mélange de peroxydes organiques pour la réticulation d'un élastomère de polyoléfine**

5 La présente invention concerne l'utilisation d'un mélange de peroxydes organiques, tels que définis ci-après, pour la réticulation de polyoléfine élastomère (POE), notamment destiné à être utilisé dans des applications photovoltaïques.

10 L'invention se rapporte également à une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine élastomère (POE) et au moins un mélange de peroxydes organiques tels que définis ci-après.

15 La présente invention est aussi relative à un procédé de préparation d'un matériau à base de polyoléfine élastomère (POE), de préférence un matériau encapsulant, en particulier de cellules photovoltaïques, comprenant une étape de réticulation d'une composition réticulable telle que définie précédemment.

20 L'invention a aussi trait au matériau à base de polyoléfine élastomère susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit et un module photovoltaïque comprenant un tel matériau.

Les modules photovoltaïques (appelés aussi panneaux ou capteurs solaires) ont généralement pour rôle de convertir l'énergie solaire incidente en énergie électrique de manière à produire de l'électricité sous forme de courant continu.

25 Un module photovoltaïque correspond notamment à un assemblage de cellules photovoltaïques (aussi appelés cellules solaires), constituées principalement de semi-conducteurs, qui sont disposées côte à côte entre une première couche transparente formant une face avant du module et une seconde couche formant une face  
30 arrière du module.

La première couche formant la face avant du module est généralement réalisée à l'aide d'une plaque en verre solide et transparente afin de permettre aux cellules photovoltaïques de recevoir un flux lumineux.

La seconde couche formant la face arrière du module (ou support) peut être réalisée à partir d'un matériau souple, par exemple du plastique, ou d'un matériau en métal ou en verre. En particulier, la face avant et la face arrière du module peuvent être toutes les deux réalisées avec une plaque en verre (le procédé de fabrication est alors appelé procédé bi-verre). De plus, ce film est généralement coloré en blanc avec des pigments de type oxyde de titane combiné éventuellement avec d'autres charges (type carbonate de calcium, talc, silice,...), de manière à réfléchir vers le haut du module la lumière et renvoyer ainsi vers les cellules une partie du rayonnement normalement perdu dans les panneaux mono-verre.

Dans le cas des panneaux mono-verre, la seconde couche formant la face arrière du module est de préférence constituée d'un ensemble multicouche composé par exemple d'une couche mince de polymère isolant électrique, tel que le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polyamide (PA), surmontée d'une ou plusieurs couches minces à base de polymères fluorés, comme le polyfluorure de vinyle (PVF) ou le polyfluorure de vinylidène (PVDF), surmontée(s) d'une couche en métal, par exemple en aluminium, afin de protéger le module d'éventuels chocs mécaniques. Dans ce cas, la face arrière du module peut être ainsi réalisée avec un tel ensemble multicouche tandis que la face avant du module est réalisée avec une plaque en verre.

Les cellules photovoltaïques sont connectées électriquement entre elles (en série ou en parallèle) et encapsulées de manière à assurer leur isolation électrique ainsi que leur protection contre les facteurs environnementaux extérieurs, tels que l'humidité, les intempéries comme la pluie ou la neige, et les rayonnements ultraviolets.

Les matériaux, de préférence sous forme de films, servant à l'encapsulation de cellules photovoltaïques sont couramment conçus à partir d'homopolymères ou copolymères de l'éthylène. Plus précisément, les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA) sont particulièrement avantageux pour effectuer une telle

encapsulation car ils permettent de conduire à des matériaux transparents susceptibles d'adhérer aisément aux substrats d'un module photovoltaïque tout en étant dotés d'une résistivité électrique élevée. Pour ces raisons, les résines à base d'EVA représentent une part majoritaire du marché actuelle.

5 Afin d'acquérir des propriétés thermomécaniques satisfaisantes en vue de cette application, notamment en termes de bonnes propriétés d'adhésion vis-à-vis du substrat du module, de résistance au fluage et de résistance à la dégradation par rapport aux intempéries, il est important de procéder à la réticulation des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et d'obtenir une bonne densité de réticulation. En effet, si la densité de réticulation est trop faible, le matériau obtenu est susceptible de présenter entre autres une résistance à la rupture et à la déchirure insuffisantes, et de s'écouler au cours du temps compte 10 tenu des températures élevées que peuvent atteindre les faces supérieures des panneaux photovoltaïques. Les agents de réticulation typiquement employés sont des peroxydes tels que le peroxyde de dicumyle (DCP), les peroxyesters, les peroxykétales, les peroxycarbonates, les peroxydes de dialkyles, et leurs mélanges. A titre d'exemple de monoperoxycarbonate, il est déjà connu d'utiliser le OO-tert-amyl-O-2-éthylhexylmonoperoxycarbonate (TAEC), le OO-tert-butyl-O-2-éthylhexylmonoperoxycarbonate (TBEC), le OO-tert-isobutyl-O-isopropylmonoperoxycarbonate (TBIC), ou le 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane pour la réticulation des copolymères 15 d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA).

25 Ainsi, au cours du procédé de fabrication du module photovoltaïque, les cellules solaires et leurs conducteurs électriques sont disposés entre deux couches (ou films) obtenues à partir d'une composition à base de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et d'un ou plusieurs agents de réticulation. Un tel procédé de fabrication comporte une seule étape de laminage des différentes couches formant le module photovoltaïque à une certaine température pendant une période donnée au cours de laquelle la composition à base d'EVA est réticulée. Les différentes couches du module sont ainsi compressées 30

entre elles et les cellules solaires se retrouvent enrobées dans un matériau transparent à base d'EVA.

5 Cependant, il a été constaté que sous l'effet des rayonnements ultraviolets et de l'humidité, l'EVA a tendance à se décomposer chimiquement et à relarguer de l'acide acétique ce qui accélère la corrosion des cellules solaires et provoque le jaunissement voire le brunissement du matériau encapsulant les cellules. Un tel phénomène peut aussi induire une modification de la transmittance du flux lumineux incident dans les cellules solaires ce qui diminue à la longue leur puissance.

10 En outre, ce défaut de jaunissement peut s'accompagner d'une dégradation des propriétés d'adhérence entre le matériau encapsulant et les différentes couches du module conduisant, d'une part, à la pénétration d'eau à l'intérieur du module et, d'autre part, à la formation de bulles d'air piégées entre le matériau encapsulant et la face avant et/ou arrière du module. La formation de ces bulles d'air engendre un gonflement entre le matériau encapsulant et les faces du module, notamment la face arrière, laissant ainsi apparaître des traces inesthétiques visibles en surface (traces appelées snail trails en langue anglaise). La présence de ces bulles rend également plus difficile la dissipation de la chaleur des cellules solaires ce qui augmente leur surchauffe et affecte leur durée de vie. Autrement dit, les matériaux à base d'EVA ont le désavantage d'être perméables dans des conditions de chaleur humide.

25 Par ailleurs, les modules photovoltaïques fabriqués avec de l'EVA présentent également l'inconvénient d'être particulièrement sensibles à la dégradation progressive des caractéristiques électriques des cellules due à la présence de courants de fuite parasites. Ce phénomène est connu sous le nom anglais de « Potential Induced Degradation » (PID).

30 Afin de pallier aux différents inconvénients mentionnés ci-avant, il a déjà été proposé dans l'état de la technique d'utiliser d'autres composés que l'EVA pour la préparation de matériaux servant à l'encapsulation des cellules solaires. A titre d'exemples, on peut

notamment citer le polyvinyle butyrate (PVB), le caoutchouc de silicone ou les polyoléfines élastomères (POE) qui sont intéressants pour obtenir des matériaux moins perméables que ceux préparés avec de l'EVA dans des conditions de chaleur humide.

5 Plus spécifiquement, l'utilisation des polyoléfines élastomères s'avère avantageuse pour préparer des matériaux destinés à encapsuler des cellules solaires, car ces derniers sont dotés d'une résistivité électrique élevée tout étant peu perméables dans des conditions de chaleur humide. Les polyoléfines élastomères présentent notamment de  
10 bonnes performances dans des modules photovoltaïques dont les faces avant et arrière sont réalisées à l'aide d'une plaque en verre.

Toutefois, les polyoléfines élastomères s'avèrent plus difficiles à réticuler que les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle et ceci dans des conditions opératoires identiques en présence des mêmes  
15 agents de réticulation. Plus précisément, le procédé de réticulation des polyoléfines élastomères peut notamment nécessiter des températures de réticulation plus élevées, des concentrations en peroxydes plus importantes et/ou des temps de réticulation plus longs que ceux mis en œuvre pour les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle. Il en  
20 résulte une perte de productivité notable pour les industries utilisant les polyoléfines élastomères en remplacement des copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

Afin de surmonter cette difficulté, le document JP2017-085032 décrit l'utilisation de copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine dans  
25 des applications photovoltaïques qui sont réticulés en présence de tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC). L'utilisation d'un tel agent de réticulation permet d'obtenir une vitesse et une densité de réticulation satisfaisantes comparables à celles obtenues pour les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine dans des conditions  
30 opératoires similaires.

Cependant, le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) présente le risque d'engendrer une réticulation prématurée des polyoléfines élastomères, notamment dans le fourreau ou en tête de l'extrudeuse, avant que l'étape de laminage des différentes couches

servant à la fabrication du module photovoltaïque ne soit mise en œuvre. Ce phénomène de réticulation prématurée (appelé également grillage) a pour conséquence d'engendrer la formation de particules de gel dans la masse du mélange pouvant induire un certain nombre d'irrégularités (inhomogénéité, rugosité de surface) du matériau encapsulant affectant à terme l'aspect et les propriétés des modules photovoltaïques. En outre, un grillage excessif peut conduire à l'arrêt total de l'opération d'extrusion ralentissant ainsi la productivité du matériau.

10 Autrement dit, le phénomène de grillage est susceptible d'affecter à la fois les propriétés finales des modules photovoltaïques et leur productivité.

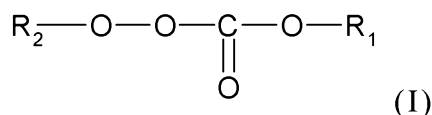
Ainsi l'un des objectifs de la présente invention est de mettre en œuvre des composés ayant de bonnes propriétés de réticulation des polyoléfinés élastomères, notamment en conférant une vitesse et une densité de réticulation satisfaisantes, afin d'obtenir un matériau, doté de propriétés thermomécaniques adaptées aux applications recherchées, tout en minimisant les risques de réticulation prématurée (ou grillage) susceptibles d'affecter la productivité et les propriétés finales dudit matériau.

20 En d'autres termes, il existe un réel besoin de proposer des composés capables de réticuler efficacement les polyoléfinés élastomères dans des conditions opératoires similaires à celles mises en œuvre pour les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle tout en minimisant les risques de grillage ou de réticulation prématurée.

25 Au vu de ce qui précède, l'invention a plus particulièrement pour objectif de proposer un matériau destiné à l'encapsulation, de préférence des cellules solaires dans des modules photovoltaïques, ayant non seulement une résistivité électrique élevée mais également une perméabilité plus faible dans des conditions de chaleur humide que celle d'un matériau obtenu à partir de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

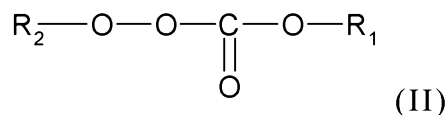
La présente invention a donc notamment pour objet l'utilisation pour la réticulation d'une polyoléfine élastomère d'une composition comprenant :

- 5 - au moins un monoperoxycarbonate répondant à la formule (I) :



Formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical alkyle comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle,

- 10 - au moins un monoperoxycarbonate, répondant à la formule (II) suivante :



15 Formule (II) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical alkyle comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 7 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle.

De préférence, ladite composition comprend strictement moins de 0,4% en poids d'un hydroperoxyde de tert-alkyle calculé par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II). On entend par « strictement moins de 0,4% », de 0 à 0,4% en poids, la borne 0% étant incluse et la borne 0,4% étant exclue.

20

De préférence, ladite composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II).

25

Préférentiellement, ladite composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids de la

teneur totale de monoperoxycarbonate de la composition. Encore préférentiellement, ladite composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle.

5 Autrement dit, l'invention se rapporte à l'utilisation d'un mélange d'au moins deux monoperoxycarbonates différents répondant respectivement aux formules (I) et (II) pour la réticulation d'une polyoléfine élastomère ; le mélange contenant strictement moins de 0.4% d'hydroperoxyde de dialkyle calculé par rapport à 100 parties en poids du mélange.

10 La composition selon l'invention présente ainsi l'avantage de conduire à une vitesse et une densité de réticulation satisfaisantes tout en minimisant les risques de grillage ou de réticulation prématurée susceptibles d'affecter la productivité et les propriétés finales du matériau obtenu.

15 En d'autres termes, la composition selon l'invention permet d'augmenter le temps de résistance au grillage sans impacter sur la vitesse globale de réticulation et la densité de réticulation des polyoléfines élastomères.

20 Plus particulièrement, la composition selon l'invention permet notamment de conserver les bonnes propriétés de réticulation obtenues avec le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate tout en réduisant les risques de réticulation prématurée.

25 Par ailleurs, la composition selon l'invention permet de réticuler efficacement les polyoléfines élastomères dans des conditions opératoires similaires à celles mises en œuvre pour les copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

30 L'invention est également relative à une composition réticulable comprenant au moins une polyoléfine élastomère, au moins un monoperoxycarbonate répondant à la formule (I), telle que décrite précédemment, et au moins un monoperoxycarbonate, différent du monoperoxycarbonate de formule (I), répondant à la formule (II) telle que décrite précédemment.

De préférence, ladite composition comprend strictement moins de 0,4% en poids d'un hydroperoxyde de tert-alkyle calculé par rapport à 100 parties en poids du mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II). On entend par  
5 « strictement moins de 0,4% », de 0 à 0,4% en poids, la borne 0% étant incluse et la borne 0,4% étant exclue.

De préférence, ladite composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids d'un  
10 mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II). Préférentiellement, ladite composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids de la teneur totale de  
15 monoperoxycarbonate de la composition. Encore préférentiellement, ladite composition est exempte d'hydroperoxyde de tert-alkyle.

La composition réticulable selon l'invention permet de conduire à un matériau, notamment un matériau d'encapsulation ou  
20 d'étanchéité, de préférence des cellules solaires, ayant des propriétés thermomécaniques adaptées aux applications recherchées, avec une productivité élevée.

La composition réticulable selon l'invention présente ainsi l'avantage de se réticuler au cours d'un procédé de fabrication d'un  
25 module photovoltaïque

Par ailleurs, la présente invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau comprenant une étape de réticulation d'une composition réticulable telle que définie précédemment.

30 Le procédé selon l'invention présente l'avantage de conduire à un matériau ayant de bonnes propriétés thermomécaniques et dont les aspérités structurelles éventuelles sont minimisées.

De même, un autre objet de l'invention porte sur le matériau comprenant au moins une polyoléfine élastomère qui est susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.

5 Le matériau présente l'avantage de disposer d'une bonne résistivité électrique et d'être moins perméable dans des conditions de chaleur humide que des matériaux obtenus à partir de copolymères d'éthylène et d'acétate de vinyle.

En outre, le matériau ne présente pas du tout (voire peu) de défauts de surface marqués du fait de sa résistance au grillage.

10 Le matériau obtenu est de préférence un matériau d'encapsulation des cellules solaires.

L'invention est également relative à un module photovoltaïque comprenant un tel matériau encapsulant des cellules solaires.

15 Le module photovoltaïque présente des propriétés améliorées grâce à la présence du matériau encapsulant.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

20 Dans ce qui va suivre, et à moins d'une autre indication, les bornes d'un domaine de valeurs sont comprises dans ce domaine.

L'expression « au moins un » est équivalente à l'expression « un ou plusieurs ».

### Utilisation

25 Conformément à la présente invention, la composition telle que décrite précédemment permet de réticuler les polyoléfines élastomères.

30 Par « polyoléfine », on entend au sens de la présente invention un polymère dérivé d'une oléfine, par exemple l'éthylène, le propylène, le butène, l'hexène, etc.

Par « dérivé de », on entend au sens de la présente invention que les motifs de la chaîne principale du polymère et/ou des chaînes adjacentes (ou chaînes pendantes) du polymère résultent de la

polymérisation ou de la copolymérisation des monomères à partir desquels le polymère est fabriqué.

5 Par « polyoléfine élastomère » (POE), on entend au sens de la présente invention un polymère élastomère dérivé d'une oléfine, par exemple de l'éthylène, le propylène, le butène, l'hexène, etc.

10 Par « élastomère », on entend au sens de la présente invention un polymère capable de subir à température ambiante une déformation uniaxiale, de préférence d'au moins 20% pendant une durée de quinze minutes, et de reprendre sa forme initiale, de préférence avec une déformation résiduelle inférieure à 5% par rapport à sa forme initiale, lorsque cette contrainte ne s'exerce plus.

15 Avantageusement, les polyoléfines élastomères conformes à la présente invention sont dérivées de l'éthylène. En d'autres termes, les polyoléfines élastomères comprennent préférentiellement au moins un motif issu de l'éthylène.

De préférence, les polyoléfines élastomères conformes à la présente invention comprennent en outre au moins une alpha-oléfine.

20 De préférence, les polyoléfines élastomères comprennent une teneur d'au moins 15% en poids d'alpha-oléfine, préférentiellement d'au moins 20% en poids et encore plus préférentiellement d'au moins 25% en poids, calculée par rapport au poids total du polymère.

25 De préférence, les polyoléfines élastomères comprennent une teneur d'alpha-oléfine inférieure à 50% en poids, préférentiellement inférieure à 45% en poids, et encore plus préférentiellement inférieure à 35% en poids, calculée par rapport au poids total du polymère.

30 Ainsi les polyoléfines élastomères peuvent comprendre une teneur d'alpha-oléfine allant de 15% à 50% en poids, de préférence allant de 15% à 45% en poids, mieux allant de 15% à 35% en poids, mieux encore de 20% à 35% en poids, calculée par rapport au poids total du polymère.

La teneur d'alpha-oléfine au sein du polymère peut être mesurée par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du carbone 13 conformément au protocole décrit par Randall (Rev. Macromol Chem. Phys., C29 (2 et 3)).

L'alpha-oléfine est préférentiellement une alpha-oléfine en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire, ramifié ou cyclique.

Préférentiellement, l'alpha-oléfine est en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié.

5 De préférence, l'alpha-oléfine en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> est choisi dans le groupe constitué par le propène, le 1-butène, le 4-méthyl-1-pentène, le 1-hexène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène et 1-octadécène.

10 L'alpha-oléfine peut également contenir une structure cyclique, par exemple le cyclohexane ou le cyclopentane, conduisant à une alpha-oléfine telle que le 3-cyclohexyl-1-propène (allylcyclohexane) et le cyclohexane de vinyle.

15 Certaines oléfines cycliques, telles que le norbornène et les oléfines correspondantes, sont considérées comme des alpha-oléfines au sens de la présente invention et peuvent être utilisées en lieu et place des alpha-oléfines décrites précédemment.

Avantageusement, les polyoléfines élastomères sont des copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, notamment une alpha-oléfine en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié.

20 De préférence, les polyoléfines élastomères sont choisies dans le groupe constitué par les copolymères éthylène/propylène, les copolymères éthylène/1-butène, les copolymères éthylène/1-hexène, en particulier le polyéthylène à très basse densité (VLDPE) (par exemple le polyéthylène éthylène/1-hexène vendu sous la dénomination  
25 Flexomer® par la société Dow Chemical Company), les copolymères éthylène/1-octène, les copolymères éthylène/styrène, les copolymères éthylène/propylène/1-octène, les copolymères éthylène/propylène/1-butène, les copolymères éthylène/1-butène/1-octène et les copolymères éthylène/1-butène/styrène.

30 Les copolymères polyoléfines préférés sont choisis dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine linéaires et ramifiés de manière homogène. Les copolymères d'éthylène substantiellement linéaires sont particulièrement préférés et

sont notamment décrits dans les brevets US 5272236, US 5278272 et US 5986028.

5 A titre d'exemples de copolymères d'éthylène et d'alpha-  
oléfine linéaires et ramifiés de manière homogène, on peut citer les  
copolymères vendus sous la dénomination TAFMER® par la société  
Mitsui Petrochemicals Company Limited, la dénomination EXACT®  
par la société Exxon Chemical Company, les dénominations  
AFFINITY® et ENGAGE® par la société Dow Chemical Company.

10 Les polyoléfines élastomères peuvent également comporter le  
propylène, le 1-butène et d'autres copolymères à base d'alkylène, par  
exemple les copolymères comprenant une majorité de motifs dérivés  
du propylène et une minorité de motifs dérivés d'une autre alpha-  
oléfine (incluant l'éthylène). Des exemples de polypropylène  
appartenant à la présente invention sont notamment les polymères  
15 vendus sous la dénomination commerciale VERSIFY® par la société  
Dow Chemical Company et la dénomination commerciale  
VISTAMAXX® par la société Exxon Mobil Chemical Company.

De préférence, les polyoléfines élastomères selon l'invention  
présentent une température de transition vitreuse (Tg) qui est  
20 inférieure à -35°C, préférentiellement inférieure à -40°C, plus  
préférentiellement inférieure à -45°C et encore plus préférentiellement  
inférieure à -50°C, mesurée par calorimétrie différentielle à balayage  
(DSC) conformément à la procédure ASTM D-3418-03.

Préférentiellement, les polyoléfines élastomères présentent un  
25 indice de fluidité à l'état fondu (Melt Flow Index en langue anglaise,  
appelé MFI) inférieur à 100g/10 minutes, préférentiellement inférieur  
à 75g/10 minutes, plus préférentiellement inférieur à 50 g/10 minutes  
et encore plus préférentiellement inférieur à 35g/10 minutes.

Avantageusement, les polyoléfines élastomères présentent un  
30 indice de fluidité à l'état fondu (MFI) inférieur à 1g/10 minutes, et  
encore plus préférentiellement inférieur à 5g/10 minutes.

L'indice de fluidité à l'état fondu (MFI) des polyoléfines  
élastomères est mesuré conformément aux méthodes couramment  
utilisées pour caractériser les matériaux thermoplastiques permettant

d'obtenir des informations sur l'extrudabilité ainsi que les possibilités de mise en forme du matériau telles que celles décrites dans la norme ASTM D1238, la norme NF T51-016 ou la norme ISO 1133.

5 Les valeurs de MFI auxquelles il est fait référence sont déterminées selon la norme ASTM D1238 à une température de 190°C sous une charge de 2,16 kg (unités exprimées en g/10 minutes).

10 De préférence, les polyoléfines élastomères présentent une densité inférieure à 0,9 g/cc, notamment inférieure à 0,89 g/cc, préférentiellement inférieure à 0,885 g/cc, encore plus préférentiellement inférieur à 0,88 g/cc et encore plus préférentiellement inférieur à 0,875 g/cc.

Avantageusement, les polyoléfines élastomères présentent une densité supérieure à 0,85 g/cc et encore plus préférentiellement supérieure à 0,86 g/cc.

15 La densité des polyoléfines élastomères est mesurée conformément à la procédure décrite dans la norme ASTM D-792.

Conformément à la présente invention, la composition utilisée pour réticuler les polyoléfines élastomères comprend au moins un monoperoxy carbonate de formule (I) telle que décrite précédemment.

20 De préférence, dans la formule (I), R<sub>1</sub> représente un radical alkyle ramifié comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle ramifié.

De préférence, dans la formule (I), R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont différents.

25 Conformément à la formule (I), R<sub>1</sub> est de préférence un radical en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>. De préférence, R<sub>1</sub> est un radical alkyle en C<sub>3</sub>, notamment ramifié en C<sub>3</sub> (isopropyle).

30 Conformément à la formule (I), R<sub>2</sub> est de préférence un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, préférentiellement en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. De préférence, R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub> notamment ramifié en C<sub>5</sub> (teramyl) ou C<sub>6</sub> (terhexyl).

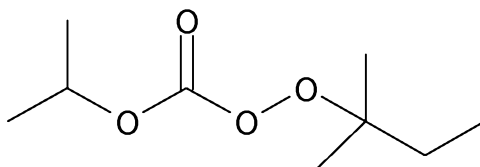
Avantageusement, R<sub>1</sub> est un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, et R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, notamment un radical alkyle en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>.

De manière plus avantageuse, R<sub>1</sub> est un radical alkyle en C<sub>3</sub> et R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>.

De préférence, le monoperoxycarbonate de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC), tert-amyl peroxy n-propyle monocarbonate (TAPC), le tert-butyl peroxy isopropyle monocarbonate (TBIC), le  
 5 tert-octyl peroxy isopropyle monocarbonate (TOIC) et le tert-hexyl peroxy isopropyle monocarbonate) (THIC).

Préférentiellement, le monoperoxycarbonate de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et le tert-hexyl peroxy isopropyle  
 10 monocarbonate) (THIC).

Préférentiellement, le monoperoxycarbonate de formule (I) correspond au tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) de formule suivante :



15 De préférence, dans la formule (II),  $R_1$  représente un radical alkyle ramifié comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 7 et  $R_2$  représente un radical alkyle ramifié.

De préférence, dans la formule (II),  $R_1$  et  $R_2$  sont différents.

20 Conformément à la formule (II),  $R_1$  est un radical alkyle en comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 7, préférentiellement en  $C_7-C_{10}$ , plus préférentiellement en  $C_7-C_9$ . De préférence,  $R_1$  est un radical alkyle en  $C_8$ , notamment ramifié en  $C_8$ .

25 Conformément à la formule (II),  $R_2$  est de préférence un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , préférentiellement en  $C_2-C_9$ , en particulier en  $C_4-C_8$ . De préférence,  $R_2$  est un radical alkyle en  $C_4$  ou  $C_5$ , notamment ramifié en  $C_4$  ou  $C_5$ . Encore préférentiellement,  $R_2$  est un radical alkyle en  $C_4$ , notamment ramifié en  $C_4$ .

30 Avantagusement,  $R_1$  est un radical alkyle en  $C_7-C_{10}$ , notamment un radical alkyle en  $C_7-C_9$ , et  $R_2$  est un radical alkyle en  $C_1-C_{10}$ , notamment un radical alkyle en  $C_2-C_9$ , en particulier en  $C_4-C_8$ .

De préférence, le monoperoxycarbonate de formule (II) est choisi dans le groupe constitué par le monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC), le monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle-O-2(-éthylhexyle) (TBEC), le monoperoxycarbonate de  
5 OO-tert-octyle-O-2(-éthylhexyle) (TOEC), et le monoperoxycarbonate de OO-tert-hexyle-O-2(-éthylhexyle) (THEC).

Les monoperoxycarbonates mentionnés ci-avant et conformes à l'invention sont disponibles sous le nom commercial Luperox® ou Lupersol® vendu par la société Arkema.

10 Préférentiellement, le monoperoxycarbonate de formule (II) correspond au monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) ou au monoperoxycarbonate de OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC), et plus particulièrement au monoperoxycarbonate de OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC).

15 De préférence, le rapport massique entre le monoperoxycarbonate de formule (I) et le monoperoxycarbonate de formule (II) varie dans la plage allant de 0,1:99,9 à 80:20, de préférence de 1:99 à 70:30 et plus préférentiellement de 10:90 à 60:40.

20 Plus préférentiellement, le rapport en masse entre le monoperoxycarbonate de formule (I) et le monoperoxycarbonate de formule (II) est de 60:40.

Préférentiellement, dans la formule (I), R<sub>1</sub> représente un radical alkyle ramifié comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle ramifié, et,  
25 dans la formule (II), R<sub>1</sub> représente un radical alkyle ramifié comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 7 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle ramifié.

Avantageusement, l'invention concerne l'utilisation du tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et d'un  
30 monoperoxycarbonate de formule (II) choisi dans le groupe constitué par le monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC), le monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle-O-(2-éthylhexyle) (TBEC), le monoperoxycarbonate de OO-tert-octyle-O-2(-éthylhexyle) (TOEC), et le monoperoxycarbonate de OO-tert-hexyle-O-2(-

éthylhexyle) (THEC). , pour la réticulation d'une polyoléfine élastomère.

Préférentiellement, l'invention concerne l'utilisation du :

- tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et
- 5 - du monoperoxy carbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) ou du monoperoxy carbonate de OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC)

pour la réticulation d'une polyoléfine élastomère.

10 Préférentiellement, l'invention concerne l'utilisation du tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et du monoperoxy carbonate de OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) pour la réticulation d'une polyoléfine élastomère.

15 Conformément à ces modes de réalisation, la polyoléfine élastomère comprend de préférence au moins un motif dérivé de l'éthylène.

20 Conformément ces modes de réalisation, la polyoléfine élastomère est de préférence choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, notamment une alpha-oléfine en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié.

De préférence, ladite composition comprend strictement moins de 0,4% en poids d'un hydroperoxyde de tert-alkyle calculé par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxy carbonate de formule (I) et de monoperoxy carbonate de formule (II).

25 De préférence, la composition selon l'invention ne comprend pas d'hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxy carbonate de formule (I) et de monoperoxy carbonate de formule (II). Avantageusement, ladite  
30 composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids de la teneur totale de monoperoxy carbonate de la composition. Encore préférentiellement,

En particulier, la composition selon l'invention ne comprend pas d'hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids d'un mélange constitué du tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et du monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthyl hexyle) (TAEC).

Préférentiellement, l'hydroperoxyde de tert-alkyle est choisi dans le groupe constitué par l'hydroperoxyde de t-butyle (TBHP), l'hydroperoxyde de t-amyle (TAHP), l'hydroperoxyde de t-hexyle (THHP), l'hydroperoxyde de 1,1,3,3-tétraméthylbutyle (TOHP), l'hydroperoxyde de paramenthane (PMHP), le 2,5-diméthyl-2,5-dihydroperoxyde (2,5-2,5) et des mélanges de ceux-ci.

Plus particulièrement, la composition est exempte d'hydroperoxyde de tert-alkyle.

#### Composition réticulable

Comme indiqué ci-avant, la composition réticulable comprend :

- au moins une polyoléfine élastomère telle que décrite ci-avant,

- au moins un monoperoxycarbonate répondant à la formule (I), telle que décrite précédemment, et

- au moins un monoperoxycarbonate, répondant à la formule (II) telle que décrite précédemment ;

De préférence, ladite composition comprend strictement moins de 0,4% en poids d'un hydroperoxyde de tert-alkyle calculé par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II).

De préférence, la composition est exempte d'hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II).

Préférentiellement, ladite composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids de la teneur totale de monoperoxycarbonate de la composition.

5 Les monoperoxycarbonates de formules (I) et (II) sont de préférence présents dans la composition dans une teneur inférieure ou égale à 3 parties en poids pour 100 parties en poids de la polyoléfine élastomère.

10 Ainsi la quantité de monoperoxycarbonates de formules (I) et (II) est de préférence inférieure ou égale à 3 parties en poids pour 100 parties en poids de la polyoléfine élastomère.

De préférence, la quantité de monoperoxycarbonates de formules (I) et (II) varie dans la plage allant de 0,1 à moins de 3 parties en poids, de préférence de 0,2 à 1,5, plus préférentiellement de 0,3 à 1, plus préférentiellement de 0,4 à 1, plus préférentiellement de 0,4 à 0,7 et encore plus préférentiellement environ 0,5 parties en poids, pour 100 parties en poids de la polyoléfine élastomère.

Avantageusement, la composition réticulable comprend une polyoléfine élastomère, le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et un monoperoxycarbonate de formule (II) choisi dans le groupe constitué par le monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC), le monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle-O-(2-éthylhexyle) (TBEC), le monoperoxycarbonate de OO-tert-octyle-O-2(-éthylhexyle) (TOEC) et le monoperoxycarbonate de OO-tert-hexyle-O-2(-éthylhexyle) (THEC).

20 Préférentiellement, la composition réticulable comprend une polyoléfine élastomère, le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et du monoperoxycarbonate de OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC).

30 De manière alternative, la composition réticulable comprend préférentiellement une polyoléfine élastomère, le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et du monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC).

Encore plus préférentiellement, la polyoléfine élastomère est de préférence choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine, notamment les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire ou ramifié.

5 De préférence, le rapport en masse entre le monoperoxycarbonate de formule (I) et le monoperoxycarbonate de formule (II) est de 60:40.

La composition réticulable de l'invention peut comprendre en outre au moins un co-agent, qui n'est pas un peroxyde organique.

10 Avantageusement, ledit co-agent comporte au moins un groupe fonctionnel carbamate, maléimide, acrylate, méthacrylate ou allyle. Des carboxylates d'allyle peuvent être utilisés, qui peuvent être choisis dans le groupe constitué de types allyle, diallyle et triallyle.

Ledit co-agent peut être choisi dans le groupe constitué de  
 15 divinylbenzène, diisopropénylbenzène, alpha-méthylstyrène, dimère d'alpha-méthylstyrène, diméthacrylate d'éthylène glycol, diméthacrylate de phénylène, diméthacrylate de diéthylène glycol, diméthacrylate de triéthylène glycol, diméthacrylate de tétraéthylène glycol, diméthacrylate de polyéthylène glycol 200, diméthacrylate de  
 20 polyéthylène glycol 400, diméthacrylate de 1,3-butanediol, diméthacrylate de 1,4-butanediol, diméthacrylate de 1,6-hexanediol, diméthacrylate de 1,12-dodécanediol, 1,3-diméthacrylate de glycérol, diméthacrylate de diuréthane, triméthacrylate de triméthylolpropane, diacrylate de bisphénol A époxy, diacrylate de dipropylène glycol,  
 25 diacrylate de tripropylène glycol, diacrylate de polyéthylène glycol 600, diacrylate d'éthylène glycol, diacrylate de diéthylène glycol, diacrylate de triéthylène glycol, diacrylate de tétraéthylène glycol, diacrylate d'éthoxylate de néopentyl-glycol, diacrylate de butanediol, diacrylate d'hexanediol, diacrylate d'uréthane aliphatique, triacrylate  
 30 de triméthylolpropane, triacrylate d'éthoxylate de triméthylolpropane, triacrylate de propoxylate de triméthylolpropane, triacrylate de propoxylate de glycérol, triacrylate d'uréthane aliphatique, triacrylate de triméthylolpropane et pentaacrylate de dipentaérythritol, cyanurate

de triallyle (TAC), isocyanurate de triallyle, N,N'-m-phénylènedimaléimide, butadiène, chloroprène et isoprène.

Plus préférablement, le co-agent est choisi dans le groupe constitué de : cyanurate de triallyle, isocyanurate de triallyle, N,N'-m-phénylènedimaléimide, trimellitate de triallyle, triacrylate de triméthylolpropane et triméthacrylate de triméthylolpropane, de préférence est choisi dans le groupe constitué de : cyanurate de triallyle (TAC), isocyanurate de triallyle, triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) et triméthacrylate de triméthylolpropane (TMPTMA) et encore plus préférablement est l'isocyanurate de triallyle.

Ledit co-agent peut être présent de 0,05 % à 30 %, de préférence de 0,1 % à 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le principal objectif de l'utilisation d'un co-agent dans la composition réticulable selon l'invention est d'augmenter le taux de réticulation. Ce co-agent permet en outre de réduire l'émission de gaz résiduel au cours de la décomposition de ces mêmes peroxydes, et finalement réduire le nombre de bulles dans le matériau d'encapsulation.

De préférence, le rapport en masse monoperoxy carbonates et du co-agent de réticulation est dans la plage de 1:10 à 10:1, de manière préférée entre toutes de 1:3 à 3:1.

La composition réticulable de cette invention peut comprendre en outre un ou plusieurs additifs tels que des agents de couplage, des stabilisants aux UV, des absorbeurs d'UV, des charges, des plastifiants, des agents ignifuges, des antioxydants, des colorants, pigments organiques ou minéraux, et leurs mélanges. Des exemples d'agents de couplage sont des titanates de monoalkyle, des (vinyl)trichlorosilanes et des (vinyl)trialcoxysilanes. Ils peuvent représenter de 0,01 à 5 % en poids par rapport au poids de polymère d'éthylène.

Les stabilisants aux UV peuvent être choisis parmi des stabilisants optiques à amine masquée (HALS), tandis que les

absorbants d'UV peuvent être choisis, par exemple, parmi des benzophénones, des triazines et des benzotriazoles. Ces composés peuvent représenter de 0,01 à 3 % en poids par rapport au poids de polymère d'éthylène.

5 Des charges inorganiques telles que le dioxyde de silicium, l'alumine, le talc, le carbonate de calcium peuvent être ajoutées pour augmenter la résistance mécanique, bien que des argiles nanométriques soient préférées en raison de la transparence qu'elles confèrent.

10 Des pigments organiques ou minéraux peuvent également être ajoutés pour colorer la composition réticulable. On peut citer en particulier le dioxyde de titane, permettant d'obtenir une couleur blanche, particulièrement utile lorsque la composition est utilisée pour fabriquer un film utilisé en face arrière des panneaux photovoltaïques.

15 Des exemples de plastifiants sont des huiles minérales paraffiniques ou aromatiques, des phtalates, des azélates, des adipates et similaire.

Les antioxydants peuvent être des antioxydants phénoliques, de phosphate ou de soufre. En variante, des quinoléines telles que la 1,2-dihydro-2,2,4-triméthylquinoléine, peuvent être utilisées en tant qu'antioxydant.

20 Selon un mode de réalisation préféré, la quantité totale de peroxyde dans la composition réticulable est inférieure à 3 parties en poids pour 100 parties en poids de la polyoléfine élastomère, plus préférablement inférieure à 1,5 partie en poids pour 100 parties en poids de la polyoléfine élastomère.

30 Plus préférablement, la composition réticulable est constituée d'une polyoléfine élastomère telle que décrite précédemment, d'un monoperoxy carbonate de formule (I) et d'un monoperoxy carbonate de formule (II) tels que décrits précédemment, et facultativement d'au moins un des additifs suivants : un agent de couplage, un stabilisant aux UV, un absorbant d'UV, une charge, un plastifiant, un agent ignifuge, un antioxydant, un colorant, un co-agent et des mélanges de ceux-ci.

Préférentiellement, la composition réticulable selon l'invention comprend une polyoléfine élastomère telle que décrite précédemment, d'un monoperoxycarbonate de formule (I) et d'un monoperoxycarbonate de formule (II) tels que décrits précédemment, un agent de couplage et un co-agent.

#### Utilisation du monoperoxycarbonate de formule (II)

L'invention a aussi trait à l'utilisation d'un monoperoxycarbonate de formule (II), telle que décrite précédemment, pour diminution les risques de réticulation prématurée d'une composition comprenant au moins une polyoléfine élastomère, telle que décrite précédemment, et au moins un monoperoxycarbonate de formule (I) telle que définie ci-avant.

Autrement dit, le monoperoxycarbonate de formule (II) permet d'augmenter le temps de grillage d'une composition comprenant au moins une polyoléfine élastomère et au moins un monoperoxycarbonate de formule (I).

#### Procédé de préparation de la composition réticulable

La présente invention est également relative à un procédé de préparation de la composition réticulable telle que définie ci-avant, comprenant une étape de mélange d'au moins une polyoléfine élastomère telle que décrite précédemment, au moins un monoperoxycarbonate de formule (I) telle que décrite précédemment, et d'au moins un monoperoxycarbonate, différent du monoperoxycarbonate de formule (I), répondant à la formule (II) telle que décrite précédemment.

Avantageusement, l'étape de mélange peut être mise en œuvre dans des dispositifs conventionnels tels que des mélangeurs continus et des mélangeurs-extrudeuses, de préférence à une température au-dessous de la température de dégradation des monoperoxycarbonates de l'invention.

Procédé de fabrication d'un matériau à partir de la composition réticulable

5 L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un matériau comprenant (a) au moins une étape de réticulation (ou de durcissement) d'une composition réticulable telle que définie précédemment.

10 De préférence, le matériau comprend une polyoléfine élastomère comprenant au moins un motif issu de l'éthylène.

Le matériau est notamment choisi dans le groupe constitué par un matériau d'encapsulation, en particulier un matériau d'encapsulation de cellules solaires, une isolation de fil et de câble, des tuyaux et des tuyaux flexibles (y compris des tuyaux pour des radiateurs d'automobile, l'eau potable et un chauffage au sol, par exemple), des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs, des articles alvéolaires, et des semelles de chaussures.

Avantageusement, le matériau est un matériau d'encapsulation de cellules solaires.

20 De préférence, l'étape de réticulation (ou de durcissement) consiste en une étape de laminage.

De préférence, l'étape de réticulation (a) est mise en œuvre à une température allant de 130 à 250°C, préférentiellement de 130 à 180°C, plus préférentiellement allant de 140 à 165°C.

25 De préférence, ladite étape de réticulation (a) est mise en œuvre pendant une durée allant de 8 à 30 minutes, plus préférentiellement allant de 12 à 25 minutes.

30 De préférence, ledit procédé comprend une étape précédente et/ou simultanée (a') à l'étape de réticulation (a) choisie dans le groupe constitué du moulage, de l'extrusion et de l'injection de la composition telle que définie ci-dessus. Lorsque le matériau est un matériau d'encapsulation de cellules solaires, ladite étape est de préférence une étape d'extrusion.

L'étape (a') peut être conduite de manière à obtenir une feuille ayant une épaisseur de 50 à 2000  $\mu\text{m}$ , de préférence de 100 à 1000  $\mu\text{m}$ , par exemple.

5 Ladite étape (a') peut être conduite avec une extrudeuse à filière en T ou en variante une extrudeuse à deux vis couplée à un broyeur à deux rouleaux.

De préférence, l'étape (a') est conduite à une température allant de 80 à 150 °C, plus préférentiellement allant de 90 à 120 °C.

10 De préférence, aucune réticulation n'est obtenue pendant l'étape (a').

Dans un mode de réalisation particulier, les étapes (a') et (a) sont conduites en une seule étape.

#### Procédé de fabrication d'un module photovoltaïque

15

Selon un mode de réalisation, la présente invention concerne un procédé de fabrication d'un module photovoltaïque comprenant :

(i) au moins une étape de laminage d'un ensemble comprenant successivement :

20

- une première couche transparente formant la face avant d'un module photovoltaïque,

- une couche obtenue à partir de la composition réticulable selon l'invention,

25

- une pluralité de cellules solaires disposées côte à côte et reliées électriquement entre elles,

- une couche obtenue à partir de la composition réticulable selon l'invention,

- une deuxième couche ou un ensemble multicouche formant la face arrière (ou support) du module

30

(ii) au moins une étape de pressage des couches laminées ensemble au cours de l'étape (i).

La première couche formant la face avant du module photovoltaïque peut être une feuille de verre ou une feuille en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

5 La deuxième couche formant la face arrière du module peut être une feuille de verre mince ou une feuille en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA).

De manière alternative, l'ensemble multicouche formant la face arrière du module est composé d'un film de polymère isolant électrique, tel que le polytéréphtalate d'éthylène (PET) ou le polyamide (PA), surmonté d'un ou plusieurs films à base de polymères fluorés, comme le polyfluorure de vinyle (PVF) ou le polyfluorure de vinylidène (PVDF), susceptible(s) d'être surmonté(s) d'un film en métal, par exemple en aluminium.

10 En variante, l'ensemble multicouche formant la face arrière du module est composé d'une feuille de verre surmontée d'un matériau comprenant une polyoléfine élastomère susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.

15 Les cellules solaires sont de préférence constituées de silicium cristallin ou de substances photovoltaïques organiques.

20 De préférence, les couches obtenues à partir de la composition réticulable selon l'invention sont des feuilles.

L'étape de pressage peut être mise en œuvre par des techniques conventionnelles, sous chauffage et/ou sous vide, par exemple à une température de 130 à 250°C, préférentiellement de 130 à 180 °C, plus  
25 préférentiellement de 140 à 165 °C sous vide, pendant un temps de durcissement qui peut varier dans la plage allant de 8 à 30 minutes, par exemple allant de 8 à 25 minutes. La composition de l'invention peut être réticulée pendant cette étape de pressage ou par la suite.

30 De préférence, le procédé comprend une étape simultanée unique de pressage et de durcissement (ou de réticulation).

Matériau à base de polyoléfine élastomère

De même, un autre objet de l'invention porte sur un matériau comprenant au moins une polyoléfine élastomère qui est susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit.

5 Le matériau obtenu est de préférence choisi dans le groupe constitué par un matériau d'encapsulation, en particulier un matériau d'encapsulation de cellules solaires, une isolation de fil et de câble, des tuyaux et des tuyaux flexibles (y compris des tuyaux pour des radiateurs d'automobile, l'eau potable et un chauffage au sol, par exemple), des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs et des articles alvéolaires, et des semelles de chaussures.

10 Avantageusement, le matériau est un matériau d'encapsulation, et encore plus préférentiellement un matériau d'encapsulation de cellules solaires.

15 De manière encore avantageuse, le matériau d'encapsulation est un film transparent disposé entre les cellules solaires et le panneau en verre formant la face avant d'un module photovoltaïque (panneau en verre supérieur), ou un film transparent ou teinté disposé entre le panneau en verre formant la face arrière du module (panneau en verre inférieur) et les cellules solaires dans le cas des procédés bi-verre.

20 Ainsi le matériau est préférentiellement utilisé dans un procédé de fabrication d'un module photovoltaïque, notamment dans un procédé bi-verre.

25 Plus préférentiellement, le matériau comprenant une polyoléfine élastomère est un film, notamment un film de polymère d'éthylène, en particulier de copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine linéaires et ramifiés de manière homogène.

30 Le matériau selon l'invention présente une densité de réticulation améliorée ainsi qu'une diminution marquée, voire l'absence, de problèmes de grillage. Ceci permet l'obtention de films ne présentant pas de défauts de surface et qui présentent une bonne résistivité.

#### Module photovoltaïque

L'invention est également relative à un module photovoltaïque comprenant au moins un matériau d'encapsulation de cellules solaires tel que décrit précédemment.

5 En particulier, le module photovoltaïque selon l'invention comprend au moins :

- une première couche transparente formant la face avant du module photovoltaïque et destinée à recevoir un flux lumineux,
  - un matériau encapsulant, tel que décrit précédemment, une pluralité de cellules solaires disposées côte à côte et reliées électriquement entre elles,
  - 10 • une deuxième couche ou un ensemble multicouche formant la face arrière (ou support) du module photovoltaïque ;
- le matériau encapsulant la pluralité de cellules solaires étant situé entre la première couche et la deuxième couche ou l'ensemble multicouche.
- 15

Les exemples suivants servent à illustrer l'invention sans toutefois présenter un caractère limitatif.

Exemple :Exemple 1 :

5 Les compositions suivantes ont été préparées en mélangeant :

- une polyoléfine élastomère (de Japan Polyethylene Corporation, MFI 12~16 g/10min avec une charge de 5kg ; melting point de 55~70°C, mesuré par DSC), du tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (Luperox® TAIC commercialisé par la société Arkema),

10 - la même polyoléfine élastomère, mais avec du monoperoxy carbonate de OO-tert-butyle-O-isopropyle (Luperox® TBIC commercialisé par la société Arkema),

15 - la même polyoléfine élastomère, mais avec du tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et monoperoxy carbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC) dans un rapport en masse 60:40

20 - la même polyoléfine élastomère, mais avec du tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC) et monoperoxy carbonate de OO-tert-butyl-O-(2-éthylhexyle) (TBEC) dans un rapport en masse 60:40.

25 Les compositions ont ainsi été préparées dans un mélangeur interne Haake à une température de 35 °C pendant une durée de 12 minutes, en utilisant une vitesse de rotation de 50 trs/min. Le mélange polymère est ensuite passé à travers un broyeur ouvert réglé à une température de 50 °C pour produire des feuilles d'environ 2 mm d'épaisseur.

30 Des échantillons d'environ 2 à 3 grammes des compositions ci-dessus sont déposés dans une plaque sur un rhéomètre à filière mobile (MDR) fourni par GOTECH, qui est capable de mesurer les propriétés de durcissement des échantillons et comprend un logiciel pour analyser les résultats. Chacun des échantillons est placé dans une cavité contrôlée en température entre deux filières, dont la plus basse oscille de manière à appliquer une contrainte ou déformation cyclique

à l'échantillon tandis que la filière supérieure est raccordée à un capteur de couple pour mesurer la réponse de couple de l'échantillon à la déformation.

5 La rigidité est enregistrée en continu en fonction du temps. La rigidité de l'échantillon augmente au fur et à mesure que la vulcanisation se produit.

10 Cet appareil est capable de fournir, entre autres, des valeurs calculées de ML (couple minimal), MH (couple maximal, qui, lorsqu'il est atteint définit également le temps nécessaire à l'atteinte de l'état de durcissement), tc10 (temps avant 10 % d'état de durcissement) et tc90 (temps avant 90 % d'état de durcissement) tels que définis par les normes internationales (ASTM D5289 et ISO 6502).

15 Le MDR est actionné à une température de 115 °C et de 145 °C avec une amplitude d'oscillation (degré de déformation) de 0,5° appliquée à l'échantillon pendant 30 min. Le temps de grillage est défini comme étant le temps nécessaire pour atteindre 10 % du durcissement total, c'est-à-dire tc10.

20 Cet essai est conduit sur les échantillons suivants, dans lesquels les quantités de monoperoxy carbonate sont indiquées en parties par cent parties de POE (phr):

Composition	Teneur	MH (dN,m) à 115 °C	MH-ML (dN,m) à 145 °C	tc10 (m:s) à 145 °C	tc90 (m:s) à 145 °C
TAIC	0,5 phr	0,38	1,73	01:50	14:20
TBIC	0,5 phr	0,31	1,66	02:45	20:00
60%TAIC + 40%TAEC	0,5 phr	0,32	1,7	02:02	16:10
60%TAIC + 40%TBEC	0,5 phr	0.29	1.68	02:15	17:50

L'emploi du TBIC conduit à une vitesse de réticulation du POE trop lente étant donné que le temps de réticulation (tc90) est de 20 mn ce qui n'est pas satisfaisant industriellement.

5 L'utilisation du TAIC permet d'augmenter la vitesse de réticulation du POE par rapport au TBIC et d'améliorer légèrement la densité de réticulation (MH-ML). Toutefois, le temps de grillage (tc10) pose problème et peut entraîner des risques d'un point de vue industriel, notamment en créant des aspérités au niveau de la surface du matériau encapsulant.

10 L'utilisation d'un mélange de TAIC et TAEC permet à la fois d'accélérer la réticulation du POE par rapport à la formulation ne contenant que du TBIC (tc90), de conserver une bonne densité de réticulation, tout en se prémunissant des risques de réticulation prématurée grâce à un allongement du temps de grillage (tc10) par rapport à la formulation ne contenant que le TAIC.

15 De même, l'utilisation d'un mélange de TAIC et TBEC permet à la fois d'accélérer la réticulation du POE par rapport à la formulation ne contenant que du TBIC (tc90), de conserver une bonne densité de réticulation tout en se prémunissant des risques de réticulation prématurée grâce à un allongement du temps de grillage (tc10) par rapport à la formulation ne contenant que le TAIC.

20

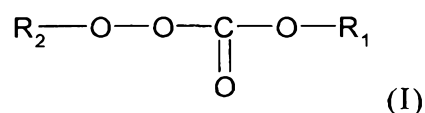
## REVENDEICATIONS

1. Utilisation pour la réticulation d'une polyoléfine élastomère d'une composition comprenant :

- au moins un monoperoxycarbonate répondant à la formule

5

(I) :

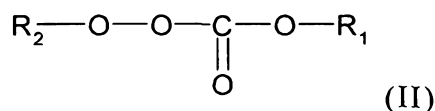


Formule (I) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical alkyle comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 6 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle,

10

- au moins un monoperoxycarbonate, répondant à la formule

(II) :



15

Formule (II) dans laquelle R<sub>1</sub> représente un radical alkyle comprenant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à 7 et R<sub>2</sub> représente un radical alkyle ;

20

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que la composition comprend strictement moins de 0,4% en poids d'un hydroperoxyde de tert-alkyle calculé par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II).

25

3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisée en ce que la polyoléfine élastomère est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène/propylène, les copolymères d'éthylène/1-butène, les copolymères d'éthylène/1-hexène, les copolymères éthylène/1-octène, les copolymères éthylène/styrène, les copolymères éthylène/propylène/1-octène, les

copolymères éthylène/propylène/1-butène, les copolymères éthylène/1-butène/1-octène et les copolymères éthylène/1-butène/styrène.

5 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la polyoléfine élastomère est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène et d'alpha-oléfine linéaires et ramifiés de manière homogène.

10 5. Utilisation selon la revendication 4, caractérisée en ce que la polyoléfine élastomère comprend en outre au moins une alpha-oléfine, l'alpha-oléfine étant de préférence une alpha-oléfine en C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> linéaire, ramifié ou cyclique.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, dans la formule (I), R<sub>1</sub> est un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, encore préférentiellement est un radical alkyle en C<sub>3</sub>.

15 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, dans la formule (I), R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, préférentiellement en C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, préférentiellement est un radical alkyle en C<sub>5</sub> ou C<sub>6</sub>, encore préférentiellement est un radical alkyle en C<sub>5</sub>.

20 8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monoperoxycarbonate de formule (I) est choisi dans le groupe constitué par le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC), le tert-butyl peroxy isopropyle monocarbonate (TBIC), le tert-octyl peroxy isopropyle monocarbonate (TOIC) et le tert-hexyl peroxy isopropyle monocarbonate (THIC),  
25 préférentiellement est le tert-amyl peroxy isopropyle monocarbonate (TAIC).

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, dans la formule (II), R<sub>1</sub> est un  
30 radical alkyle en C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, plus préférentiellement en C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub>, encore préférentiellement est un radical alkyle en C<sub>8</sub>.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que, dans la formule (II), R<sub>2</sub> est un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, préférentiellement en C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>, en particulier en

C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, encore préférentiellement est un radical alkyle en C<sub>4</sub> ou C<sub>5</sub>, encore préférentiellement est un radical alkyle en C<sub>4</sub>.

5 11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le monoperoxycarbonate de formule (II) est choisi dans le groupe constitué par le monoperoxycarbonate de OO-tert-amyl-O-(2-éthylhexyle) (TAEC), le monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle-O-2(-éthylhexyle) (TBEC) le monoperoxycarbonate de OO-tert-octyle-O-2(-éthylhexyle) (TOEC) et le monoperoxycarbonate de OO-tert-hexyle-O-2(-éthylhexyle) (THEC).

10 12. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le rapport massique entre le monoperoxycarbonate de formule (I) et le monoperoxycarbonate de formule (II) varie dans la plage allant de 0,1:99,9 à 80:20, de préférence de 1:99 à 70:30 et plus préférentiellement de 10:90 à 60:40.

15 13. Composition réticulable comprenant :

- au moins une polyoléfine élastomère telle que définie selon l'une quelconque des revendications 3 ou 4,
- au moins un monoperoxycarbonate de formule (I) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 ou 6 à 8,
- 20 - au moins un monoperoxycarbonate de formule (II) telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 ou 9 à 11 ;
- la composition comprenant de préférence strictement moins de 0,4% en poids d'un hydroperoxyde de tert-alkyle calculé par rapport à 100 parties en poids du mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II).

25 14. Composition réticulable selon la revendication 13, caractérisée que la teneur en monoperoxycarbonates de formules (I) et (II) est inférieure ou égale à 3 parties en poids pour 100 parties en poids de la polyoléfine élastomère.

30 15. Composition réticulable selon la revendication 13 ou 14, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un co-agent différent d'un peroxyde organique, de préférence choisi dans le groupe constitué par le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle, le N,N'-m-phénylènedimaléimide, le trimellitate de triallyle, le

triacrylate de triméthylolpropane et le triméthacrylate de triméthylolpropane, de préférence choisi dans le groupe constitué par le cyanurate de triallyle, l'isocyanurate de triallyle, le triacrylate de triméthylolpropane et le triméthacrylate de triméthylolpropane, et encore plus préférentiellement est l'isocyanurate de triallyle.

16. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 12 ou composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que la composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle présent dans une teneur allant de 0,4 à moins de 4% en poids calculée par rapport à 100 parties en poids d'un mélange de monoperoxycarbonate de formule (I) et de monoperoxycarbonate de formule (II), en particulier calculée par rapport à 100 parties en poids de la teneur totale en monoperoxycarbonate de la composition.

17. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 et 3 à 12 ou composition selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisée en ce que la composition est exempte d'un hydroperoxyde de tert-alkyle.

18. Procédé de fabrication d'un matériau comprenant (a) au moins une étape de réticulation d'une composition réticulable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 13 à 15.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que le matériau est choisi dans le groupe constitué par un matériau d'encapsulation, en particulier un matériau d'encapsulation de cellules solaires, une isolation de fil et de câble, des tuyaux et des tuyaux flexibles, des revêtements de rouleau, des moulages rotatifs, des articles alvéolaires, et des semelles de chaussures.

20. Procédé selon la revendication 18 ou 19, caractérisé en ce que l'étape de réticulation (a) est mise en œuvre à une température allant de 130 à 250°C, préférentiellement de 130 à 180°C, plus préférentiellement allant de 140 à 165°C

21. Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 à 20, caractérisé en ce qu'elle comprend une étape antérieure et/ou simultanée (a') à l'étape (a) choisie dans le groupe constitué du

moulage, de l'extrusion et de l'injection de la composition réticulable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 13 à 15.

5 22. Matériau comprenant au moins une polyoléfine élastomère susceptible d'être obtenu par le procédé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 18 à 21.

23. Procédé de fabrication d'un module photovoltaïque comprenant :

(i) au moins une étape de laminage d'un ensemble comprenant successivement :

- 10
- une première couche transparente formant la face avant d'un module photovoltaïque,
  - une couche obtenue à partir de la composition réticulable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 13 à 15,
  - une pluralité de cellules solaires disposées côte à côte et

15

  - reliées électriquement entre elles,
  - une couche obtenue à partir de la composition réticulable telle que définie selon l'une quelconque des revendications 13 à 15,
  - une deuxième couche ou un ensemble multicouche formant la face arrière (ou support) du module

20 (ii) au moins une étape de pressage des couches laminées ensemble au cours de l'étape (i).

24. Module photovoltaïque comprenant un matériau d'encapsulation de cellules solaires tel que défini selon la revendication 23.

25



**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1762257 FA 848554**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **06-07-2018**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2016012718 A1	28-01-2016	CN 106536602 A	22-03-2017
		EP 3172274 A1	31-05-2017
		FR 3024151 A1	29-01-2016
		JP 2017521540 A	03-08-2017
		KR 20170035966 A	31-03-2017
		US 2017166726 A1	15-06-2017
		WO 2016012718 A1	28-01-2016
-----			
US 3344126 A	26-09-1967	BE 648030 A	16-11-1964
		GB 1009632 A	10-11-1965
		NL 123361 C	06-07-2018
		NL 6406176 A	04-12-1964
		US 3344126 A	26-09-1967
-----			
WO 2018046700 A1	15-03-2018	FR 3055629 A1	09-03-2018
		WO 2018046700 A1	15-03-2018
-----			