

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 mars 2011 (24.03.2011)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2011/033232 A1

- (51) Classification internationale des brevets :
C08K 5/14 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2010/051937
- (22) Date de dépôt international :
17 septembre 2010 (17.09.2010)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :
0904502 21 septembre 2009 (21.09.2009) FR
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 Rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :
KEROMNES, Laurent [FR/FR]; 18, avenue de la
Colombe, F-69520 Grigny (FR). DEVISME, Samuel
[FR/FR]; 12, rue du contrat social, F-76000 Rouen (FR).
CORFIAS-ZUCCALLI, Catherine [FR/FR]; Chemin de
la Fontaine Malu, Hameau des Places, F-27500 Pont-
audemar (FR).
- (74) Mandataire : GAVIN, Pablo; Arkema France, Dpt
Propriété Industrielle, 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues (règle 48.2.h)

(54) Title : MASTERBATCH COMPOSITION USEFUL IN PHOTOVOLTAIC MODULES

(54) Titre : COMPOSITION MELANGE-MAITRE UTILE DANS LES MODULES PHOTOVOLTAIQUES

(57) Abstract : The present invention relates to a composition that is useful as masterbatch and includes a copolymer (a), made of ethylene and an ethylene monomer and having a polar function, and at least one organic peroxide solution (b) that is selected from among tert-Butyl 2-ethylperhexanoate, tert-Amlyl 2-ethylperhexanoate, and dilauroyl peroxide, the amount by weight of the peroxide solution (b) ranging from 5% to 30% of the total weight of the composition (I). The invention also relates to the use of said masterbatch for the crosslinking of a photovoltaic cell encapsulant.

(57) Abrégé : La présente invention a pour objet une composition, utile comme mélange-maître, comprenant: un copolymère (a) d'éthylène et d'un monomère éthylénique portant une fonction polaire; et au moins une solution (b) de peroxyde organique choisi parmi le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle, le 2-éthylperhexanoate de tert-amyle et le peroxyde de dilauroyle; la quantité massique de solution de peroxyde (b) étant comprise dans la gamme allant de 5 à 30 % par rapport au poids total de la composition (I). L'invention porte également sur l'utilisation de ce mélange-maître pour la réticulation d'un encapsulant de cellules photovoltaïques.



WO 2011/033232 A1

COMPOSITION MELANGE-MAITRE UTILE DANS LES MODULES PHOTOVOLTAIQUES

Domaine de l'invention

5

L'invention a pour objet une composition thermoplastique comprenant un peroxyde organique, son procédé de fabrication et l'utilisation de cette composition pour réticuler des polymères. En particulier, l'invention a pour objet l'utilisation de cette composition pour la réticulation de film encapsulant des

10 cellules photovoltaïques.

Etat de l'art

Les peroxydes organiques sont couramment utilisés pour la réticulation des

15 résines thermoplastiques ou des élastomères, ces résines et élastomères étant regroupés dans la présente description sous le terme « polymères ». Pour réticuler un polymère, un peroxyde est généralement mélangé au polymère à réticuler dans une première étape, puis on réalise une seconde étape de mise en forme du polymère et une troisième étape de réticulation, par exemple par

20 un traitement thermique. A titre d'exemples, on connaît par les documents EP 2003701 et EP 1164167 qui divulguent des compositions à base d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ainsi qu'un peroxyde classique.

A température ambiante, les peroxydes peuvent être sous forme liquide ou

25 solide. Lorsque les peroxydes sont mélangés à ces polymères, ils sont mélangés à haute température, c'est-à-dire une température supérieure au point de ramollissement du polymère, par exemple par extrusion ou malaxage ; les peroxydes sont alors généralement sous une forme liquide.

Un premier problème est que les peroxydes sous cette forme liquide sont

30 difficiles à mélanger avec le polymère et on peut observer un phénomène de demixion du peroxyde.

De plus, une longue durée de mélange à haute température est nécessaire afin de permettre le mélange du peroxyde dans le polymère. On peut alors observer un phénomène de réticulation dès cette étape, c'est-à-dire une réticulation prématurée du polymère avant sa mise en forme. Ce phénomène diminue la
5 transparence du polymère réticulé.

Pour limiter ces problèmes, on peut incorporer à température ambiante le peroxyde sous forme liquide préalablement dans des charges poreuses tels que la silice ou le talc. Cependant, lorsque ces charges poreuses portant le peroxyde sont mélangées avec le polymère, elles sont difficiles à répartir
10 uniformément et rapidement dans le polymère ; l'utilisation de ces charges poreuses peut également diminuer certaines propriétés du polymère, comme par exemple sa transparence.

Afin de faciliter le mélange des peroxydes avec le polymère à réticuler, on peut également utiliser des compositions comprenant un polymère additionnel et des
15 peroxydes en concentration élevée, bien connues de l'homme du métier sous le nom de « mélange-maître » (en anglais « master batch »).

Par ailleurs, les modules photovoltaïques comprennent des cellules sensibles à la lumière, dite « cellules photovoltaïques », qui sont capables de transformer la
20 lumière en courant. Ces cellules sont protégées de leur environnement (humidité, oxygène, etc...) par des couches de protection qui sont généralement en verre ou en polymère. Une ou plusieurs couches d'encapsulant permettent de faire adhérer les cellules aux couches de protection. L'encapsulant doit épouser parfaitement la forme de l'espace
25 existant entre les cellules et les autres couches de protection du module et ceci afin d'éviter la présence d'air qui limite le rendement du module photovoltaïque. Cet encapsulant est généralement une composition comprenant un polymère encapsulant, généralement un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, qui est réticulé par un peroxyde organique. Les différentes couches constitutives du
30 panneau sont assemblées (cellules, couche(s) d'encapsulant comprenant le peroxyde, couches de protection) et le panneau ainsi assemblé subit une étape de cuisson permettant la réticulation de la couche d'encapsulant.

On peut se référer par exemple au Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, 2003 qui décrit le fonctionnement et la constitution des modules photovoltaïques.

Par ailleurs, un des problèmes rencontrés par l'industrie de fabrication des modules photovoltaïques est que cette étape de cuisson diminue le rendement
5 du procédé de fabrication des modules.

Il est donc nécessaire de trouver de nouvelles compositions permettant d'améliorer les rendements des procédés de fabrication des modules photovoltaïques.

10

On connaît également le document KR 2009-035971 qui divulgue une composition comprenant :

- 100 parties en poids d'un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle,
- 0,01 à 5 parties en poids d'un agent de réticulation,
- 15 - 0,01 à 5 parties en poids d'un adhésif réactif,
- 0,01 à 5 parties en poids d'au moins deux peroxydes.

Les deux exemples de formulation d'une composition selon la formulation de ce document comprennent :

- 1000 parties en poids du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle,
- 20 - 0,5 partie en poids d'un agent de réticulation,
- 2 parties en poids de silane,
- respectivement 0,47 et 0,42 partie en poids de n-butyl-4,4-bis(t-butylperoxy)valerate, et
- respectivement 0,03 et 0,08 partie en poids de t-butylperoxy-2-
25 ethylhexanoate.

Il existe également un besoin de trouver une nouvelle composition permettant de limiter le phénomène de réticulation prématuré afin d'améliorer le rendement des cellules photovoltaïques.

30

Résumé de l'invention

L'invention porte justement sur une nouvelle composition, utile comme mélange-maître, qui permet de résoudre au moins un des inconvénients ci-dessus.

Cette composition (I) comprend :

- 5 ▪ un copolymère (a) d'éthylène et d'un monomère éthylénique portant une fonction polaire ;
- et au moins une solution (b) de peroxyde organique choisi parmi le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle, le 2-éthylperhexanoate de tert-amyle et le peroxyde de dilauroyle ;
- 10 la quantité massique de solution de peroxyde (b) étant comprise dans la gamme allant de 5 à 30% par rapport au poids total de la composition (I).

Cette nouvelle composition peut être avantageusement utilisée en tant que mélange-maître pour la réticulation de polymère encapsulant dans les
15 panneaux photovoltaïques.

En effet, la réticulation est rapide et le fait d'introduire le peroxyde sous forme de mélange-maître permet d'améliorer la transparence du polymère encapsulant. De plus, l'introduction de peroxyde organique par un mélange-maître est plus aisée que l'introduction directe de peroxyde liquide ou solide
20 dans le polymère encapsulant.

Préférentiellement, le monomère éthylénique portant une fonction polaire comprend de 3 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 8 atomes.

Avantageusement, le monomère éthylénique portant une fonction polaire est
25 choisi parmi les esters vinyliques d'acide carboxylique saturé, les acides carboxyliques insaturés de carbone ou les esters (méth)acryliques d'acide carboxylique insaturé.

De préférence, le monomère éthylénique peut être choisi parmi l'acétate de vinyle et les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle ou de butyle. Tout
30 préférentiellement, il s'agit de l'acétate de vinyle.

Avantageusement, le copolymère (a) comprend de 10 à 60% en masse de monomère éthylénique portant une fonction polaire par rapport à la masse totale du copolymère, préférentiellement de 25 à 45% en masse.

La dispersion du peroxyde est améliorée lorsque le copolymère comprend cette
5 gamme de monomère éthylénique.

Selon un mode, la quantité massique de peroxyde comprise dans la composition (I) est comprise dans la gamme allant de 7 à 16%.

10 Préférentiellement, le peroxyde (b) est le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle.

L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'une composition (I) selon l'invention comprenant :

- 15 ▪ une première étape de mise en contact de la solution de peroxyde (b) choisi parmi le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle, le 2-éthylperhexanoate de tert-amyle et le peroxyde de dilauroyle avec le copolymère (a) ;
- 20 ▪ une seconde étape d'absorption totale de la solution de peroxyde (b) par le copolymère (a) sous agitation ;
- 20 ▪ une troisième étape de récupération de la composition (I).

Un avantage de ce procédé est que le phénomène de réticulation prématuré de la composition est encore plus limité et que le procédé de fabrication est simple.

25 Selon un mode avantageux, la température de la seconde étape du procédé est inférieure à la température de ramollissement du copolymère, qui est mesuré dans la présente demande par la méthode est décrite dans la norme ASTM E 28-99(2004), mieux connue sous le nom « Ring and Ball ».

30 Selon un premier mode avantageux, le copolymère est sous forme de particules ayant un volume moyen de 1 à 1000 mm³, préférentiellement de 3 à 120 mm³. Dans ce cas, on obtient directement la composition (I) sous forme de particules sans avoir besoin de reformer des particules. Il peut alors facilement être utilisé

comme mélange-maître. En utilisant des particules ayant ce volume particulier, l'absorption du peroxyde par le copolymère est excellente et on observe peu d'agglomération entre les particules.

- 5 Selon une version du procédé de fabrication de la composition de l'invention, il existe plusieurs mises en contact ou une mise en contact continue de la solution de peroxyde (b) avec le copolymère (a), c'est-à-dire qu'il y a plusieurs injections ou une injection continue de la solution de peroxyde (b) lors du procédé.

10

Un autre objet de l'invention est une composition obtenue par le procédé selon l'invention.

15 Un autre objet de l'invention est un film comprenant un mélange de la composition thermoplastique (I) et d'un second polymère choisi parmi les polyoléfines. Ce film peut être avantageusement utilisé en tant que film encapsulant de cellules photovoltaïques.

20 Avantageusement, la quantité massique de composition (I) par rapport à la masse totale du film est de 3 à 30%, préférentiellement de 8 à 25%.

L'invention porte également sur un procédé de fabrication d'un module photovoltaïque comprenant les étapes :

- 25
- d'assemblage des couches de cellules photovoltaïques, de films encapsulant et de couches protectrices, au moins un des films encapsulant étant un film selon l'invention ;
 - de cuisson du module, préférentiellement à une température supérieure ou égale à la température de dégradation du peroxyde (b).

30 En utilisant la composition selon l'invention pour former le film encapsulant de l'invention, le rendement des procédés de fabrication des panneaux photovoltaïques est rapide et la couche d'encapsulant conserve une

transparence élevée, ce qui permet d'obtenir un panneau photovoltaïque présentant un très bon rendement.

Description détaillée de l'invention

- 5 La composition (I) fabriquée par le procédé selon l'invention comprend un copolymère (a) et une solution de peroxyde organique (b).

Le copolymère (a) est un copolymère d'éthylène et d'un monomère éthylénique portant une fonction polaire.

- 10 On entend par monomère éthylénique, un monomère comprenant une insaturation susceptible de réagir avec l'éthylène dans un procédé par voie radicalaire.

Par fonction polaire, on entend une fonction présentant un moment dipolaire, tel que les fonctions amine, alcool, uréthane, acide ou ester. Préférentiellement, la
15 fonction polaire est une fonction acide ou une fonction ester.

Le monomère éthylénique portant une fonction polaire comprend préférentiellement de 3 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 8 atomes de carbone.

- A titre d'exemple de copolymère (a), on peut citer les copolymères d'éthylène et
20 d'un ester vinylique d'acide carboxylique, les copolymères d'éthylène et d'un acide carboxylique insaturé ou encore les copolymères d'éthylène et d'un acrylate et ou d'un méthacrylates d'alkyle, regroupés dans la présente demande sous le terme (méth)acrylate d'alkyle. Avantageusement, le monomère éthylénique peut être choisi parmi l'acétate de vinyle et les
25 (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle ou de butyle.

La quantité massique en monomère éthylénique par rapport à la masse totale du copolymère (a) peut être comprise dans la gamme allant de 1 à 70%, avantageusement de 10 à 60% et préférentiellement de 20 à 45%.

- Selon l'invention, les quantités des différents monomères présents dans le
30 copolymère (a) peuvent être mesurées par spectroscopie infrarouge en utilisant la norme ISO8985 (1998). La température de ramollissement du copolymère peut être mesurée par la Norme ASTM E 28-99(2004).

On peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars. Ces procédés sont mis en oeuvre industriellement en utilisant deux types principaux de réacteurs : un

5 réacteur de type autoclave ou un réacteur de type tubulaire. Ces procédés de polymérisation connus de l'homme du métier et on peut utiliser par exemple les procédés décrits dans les documents FR2498609, FR2569411 et FR2569412. L'homme du métier sait dans quelles proportions utiliser chacun des monomères pour obtenir le copolymère (a) utilisé dans l'invention.

10 Ces copolymères sont commercialisés par la demanderesse sous la marque EVATANE® et LOTRYL®.

Le copolymère peut comprendre également des additifs ou des charges inorganiques. A titre d'exemple d'additif, on peut citer les plastifiants, les anti-

15 oxydants ou agents anti-ozone, les agents antistatiques, les matériaux colorants, les pigments, les azurants optiques, les stabilisants thermiques, les stabilisants lumière, les retardateurs de flamme.

Des agents de couplage peuvent être avantageusement ajoutés afin d'améliorer le pouvoir d'adhérence sur un autre support de la composition (I) ou

20 du polymère à réticuler. Il peut être organique, minéral et plus préférentiellement semi-minéral semi-organique. Parmi ceux-ci, on peut citer les titanates ou les silanes organiques, comme par exemple les monoalkyl titanates, les trichlorosilanes et les trialkoxysilanes.

A titre de charges, on peut citer l'argile, la silice, le talc, les carbonates comme

25 le carbonate de calcium, les silicates comme le silicate de sodium.

Le copolymère (a) est sous forme de « particules », c'est-à-dire que de morceaux de polymère pouvant avoir tout type de géométrie, par exemple, sphérique, sphéroïdale ou cylindrique. Le volume d'une particule est

30 avantageusement compris dans la gamme allant de 1 à 1000 mm³, préférentiellement de 3 à 120 mm³. Dans ces gammes préférées de volume, on obtient une excellente absorption du peroxyde tout en ayant peu

d'agglomération des particules. Préférentiellement, au moins 90% en masse de ces particules ont un volume compris dans ces gammes préférées de volume.

La solution (b) de peroxyde organique comprend au moins un peroxyde
5 organique avec éventuellement un solvant organique de celui-ci.

On peut utiliser tout type de solvant miscible avec le peroxyde. Par exemple, on utilise des solvants de type alcane, aromatique, alcène, halogéné ou alcool. Préférentiellement les molécules de solvant comprennent de 1 à 12 atomes de carbone. A titre d'exemple de solvant, on peut citer le décane, le dodécane, le
10 2,4,4-triméthylepentène, le α -méthylestyrène, le trichloroéthylène, le toluène, le benzène, l'éthylebenzène, le (1-méthylethenyl)benzène, 2-éthylehexanol, l'isopropanol, l'alcool de t-butyle ou l'acétone.

On peut utiliser également un mélange de solvants, par exemple un mélange des solvants listés ci-dessus.

15 Préférentiellement, la quantité de solvant est inférieure ou égale à 25% de la masse totale de la solution de peroxyde organique (b), voire inférieure ou égale à 10%.

Le solvant utilisé n'est préférentiellement pas un solvant du copolymère, tout particulièrement lorsque la quantité de solvant dans la solution de peroxyde est
20 supérieure à 20% en masse. Par solvant du copolymère, on entend une concentration en polymère supérieure ou égale à 0,05g par mL de solvant lorsqu'on met en contact pendant une heure à 23°C 1g de copolymère par mL de solvant.

25 La composition (I) fabriquée par le procédé selon l'invention comprend une quantité massique de peroxyde comprise dans la gamme allant de 5 à 30%, par exemple de 7 à 16%.

Le procédé de fabrication selon l'invention comporte les étapes suivantes :

30 ▪ une première étape de mise en contact de la solution de peroxyde (b) avec le copolymère (a) ;

- une seconde étape d'absorption totale de la solution de peroxyde (b) par le copolymère (a) ;
- une troisième étape de récupération de la composition thermoplastique (I).

5

La première étape de mise en contact peut être réalisée dans tout type de récipient. Le récipient peut être laissé ouvert ou être clos après la mise en contact. Le récipient peut être fermé de manière étanche ou non. Préférentiellement, le récipient est fermé de manière étanche et est équipé d'une soupape.

10

La solution (b) de peroxyde est mise en contact avec le copolymère (a) en le versant directement sur les particules ou par un système de goutte à goutte ou encore par un système de pulvérisation tel qu'un spray.

15

La seconde étape est une étape d'absorption sous agitation de la solution de peroxyde (b) par le copolymère (a). Il s'agit d'une absorption totale. Par « absorption totale », on entend que le volume restant de solution (b) non absorbée dans le récipient après l'étape d'absorption est inférieur à 5%, préférentiellement inférieur à 2%, tout préférentiellement inférieur à 1%.

20

L'étape d'absorption est réalisée à une température à laquelle la solution (b) reste liquide, c'est-à-dire à une température supérieure ou égale à la température de fusion du peroxyde lorsque celui-ci est utilisé sans solvant.

Il est cependant avantageux que la température d'absorption soit inférieure à la température de ramollissement du copolymère (a) mesurée selon la norme ASTM E 28-99(2004).

25

La durée de l'absorption est au moins jusqu'à l'absorption complète du peroxyde. La durée d'absorption est généralement comprise dans la gamme allant de 10 à 600 minutes, préférentiellement de 20 à 240 minutes.

L'étape d'absorption est réalisée sous agitation. Cette agitation peut être réalisée par tout système d'agitation, comme par exemple un système à pale, à hélice, à vis ou à ultrasons ou dans un dispositif de type rotatif ou à tambour, tel qu'un sécheur.

30

On peut effectuer plusieurs mises en contact de solution de peroxyde (b) avec le copolymère (a), c'est-à-dire que le procédé peut comprendre au moins 2 injections de peroxyde. On peut également réaliser de manière simultanée la première et la seconde étape du procédé selon l'invention en mettant en contact de manière continue la solution de peroxyde (b) avec le copolymère (a),
5 par exemple par un système de goutte à goutte ou encore par un système de pulvérisation tel qu'un spray.

Lors de la troisième étape du procédé, on récupère la composition thermoplastique (I) sous forme de particules de copolymère comprenant le peroxyde.
10

De manière optionnelle, on peut réaliser une étape de séchage des particules récupérées lors de la troisième étape, par exemple dans une étuve ou tout autre type de sécheur. Celle-ci est réalisée à une température inférieure à la
15 température de décomposition du peroxyde de la composition (I).

La composition thermoplastique (I) peut être utilisée pour réticuler un polymère utile comme encapsulant dans les modules photovoltaïques. A titre d'exemple de polymères encapsulants, on peut citer les polyoléfines telles que les copolymères (a) d'éthylène et d'un monomère éthylénique portant une fonction polaire décrits ci-dessus.
20

Selon un mode de réalisation, le copolymère (a) est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et le polymère à réticuler est un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

Pour réticuler le polymère encapsulant, on le mélange généralement dans une première étape avec la composition (I) de l'invention, puis on met en forme dans une seconde étape de mise en forme le film encapsulant que l'on réticule dans une troisième étape.
25

Lors de la première étape, on utilise les techniques classiques de mélange, en particulier dans les outils de mise en œuvre des thermoplastiques, tels que les extrudeuses ou les mélangeurs. On peut mélanger à une température inférieure à la température de dégradation du peroxyde (b).
30

On réalise la seconde étape de mise en forme à une température inférieure à la température de dégradation du peroxyde (b). On peut utiliser tout type d'appareillage permettant la mise en forme tels que les presses, les injecteurs ou les calandriers. On peut également réaliser la mise en forme simultanément
5 avec la première étape, par exemple par extrusion de film en plaçant une filière plate en bout de l'extrudeuse.

La troisième étape est généralement réalisée à une température supérieure à la température de dégradation du peroxyde.

Dans le cas particulier d'un panneau photovoltaïque, on place successivement
10 sur une couche de protection arrière, une première couche d'encapsulant inférieure, des capteurs photovoltaïques, une seconde couche d'encapsulant supérieure puis une couche protectrice supérieure. Ces différentes couches sont assemblées pour former le module et on effectue ensuite la troisième étape de réticulation.

15 Il est précisé que les compositions peuvent être utilisées pour réticuler les encapsulants de tous types de modules photovoltaïques et ne sont bien évidemment pas limités à ceux présentés dans cette description.

La composition thermoplastique (I) est avantageusement utilisée pour réticuler
20 des polymères pour la fabrication d'encapsulants transparents.

Selon l'invention, une pièce ou un film est transparent lorsqu'elle présente un niveau de trouble (en anglais « Haze ») inférieur ou égal à 20%, par exemple inférieur ou égal à 10%. Le niveau de trouble du film est évalué selon la norme
25 ASTM D1003, sur un film de 500 μm d'épaisseur de la composition qui constitue la pièce ou le film, et pour au moins une longueur d'onde du domaine visible (de 380 à 780 nm), par exemple 500 nm.

REVENDEICATIONS

1. Composition (I) comprenant :
 - 5 ▪ un copolymère (a) d'éthylène et d'un monomère éthylénique portant une fonction polaire ;
 - et au moins une solution (b) de peroxyde organique choisi parmi le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle, le 2-éthylperhexanoate de tert-amyle et le peroxyde de dilauroyle ;
- 10 la quantité massique de solution de peroxyde (b) étant comprise dans la gamme allant de 5 à 30% par rapport au poids total de la composition (I).

2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle le monomère
15 éthylénique portant une fonction polaire comprend de 3 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 4 à 8 atomes.

3. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le
20 monomère éthylénique peut être choisi parmi l'acétate de vinyle et les (méth)acrylates de méthyle, d'éthyle ou de butyle.

4. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le
25 copolymère (a) comprend de 10 à 60% en masse de monomère éthylénique portant une fonction polaire par rapport à la masse totale du copolymère, préférentiellement de 25 à 45% en masse.

5. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle la
30 quantité massique de peroxyde comprise dans la composition (I) est comprise dans la gamme allant de 7 à 16%.

6. Composition selon l'une des revendications précédentes dans laquelle le peroxyde (b) est le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle.

7. Procédé de fabrication d'une composition (I) selon l'une des revendications précédentes comprenant :
- 5 a. une première étape de mise en contact de la solution de peroxyde (b) choisi parmi le 2-éthylperhexanoate de tert-butyle, le 2-éthylperhexanoate de tert-amyle et le peroxyde de dilauroyle avec le copolymère (a) ;
- 10 b. une seconde étape d'absorption totale de la solution de peroxyde (b) par le copolymère (a) sous agitation ;
- c. une troisième étape de récupération de la composition (I).
8. Film comprenant une composition selon l'une des revendications 1 à 6 ou obtenue selon le procédé selon la revendication 7 et un polymère encapsulant choisi parmi les polyoléfines.
- 15 9. Utilisation du film selon la revendication précédente comme film encapsulant de cellules photovoltaïques.
10. Procédé de fabrication d'un module photovoltaïque comprenant les étapes :
- 20
- d'assemblage des couches de cellules photovoltaïques, de films encapsulant et de couches protectrices, au moins un des films encapsulant étant un film selon la revendication 9 ;
 - de cuisson du module, préférentiellement à une température

25 supérieure ou égale à la température de dégradation du peroxyde (b).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2010/051937

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C08K5/14 C08J3/24 C08J5/18
 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)
 C08K C08J

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 practical, search terms used)
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 17 April 2009 (2009-04-17), Kim, Gi Hyeong: "Preparation of EVA films for solar cells", XP002577693, Database accession no. 2009:457137 * abstract & KR 2009 035 971 A (JINHEUNG INDUSTRIAL CO) 13 April 2009 (2009-04-13) -----	1-10
X	EP 2 003 701 A1 (BRIDGESTONE) 17 December 2008 (2008-12-17) examples -----	1-10
X	EP 1 164 167 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 19 December 2001 (2001-12-19) examples -----	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 document 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 1 February 2011	Date of mailing of the international search report 25/02/2011
--	--

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 Andriollo, Giovanni
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2010/051937

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2003701	A1	17-12-2008	
		CN 101410990 A	15-04-2009
		WO 2007116928 A1	18-10-2007
		US 2009159129 A1	25-06-2009

EP 1164167	A1	19-12-2001	
		AU 7960200 A	14-05-2001
		WO 0132772 A1	10-05-2001
		US 2001045229 A1	29-11-2001

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051937

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C08K5/14 C08J3/24 C08J5/18 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) C08K C08J		
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, WPI Data, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE CAPLUS [Online] CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; 17 avril 2009 (2009-04-17), Kim, Gi Hyeong: "Preparation of EVA films for solar cells", XP002577693, Database accession no. 2009:457137 * abrégé & KR 2009 035 971 A (JINHEUNG INDUSTRIAL CO) 13 avril 2009 (2009-04-13) -----	1-10
X	EP 2 003 701 A1 (BRIDGESTONE) 17 décembre 2008 (2008-12-17) exemples -----	1-10
X	EP 1 164 167 A1 (BRIDGESTONE CORP [JP]) 19 décembre 2001 (2001-12-19) exemples -----	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 1 février 2011	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 25/02/2011	
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 Andriollo, Giovanni	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2010/051937

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
EP 2003701	A1	17-12-2008	CN	101410990	A	15-04-2009
			WO	2007116928	A1	18-10-2007
			US	2009159129	A1	25-06-2009

EP 1164167	A1	19-12-2001	AU	7960200	A	14-05-2001
			WO	0132772	A1	10-05-2001
			US	2001045229	A1	29-11-2001
