

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 814**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2012 E 12702801 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2670797**

54 Título: **Mezclas de peróxidos para la reticulación acelerada de etileno y acetato de vinilo**

30 Prioridad:

31.01.2011 DE 102011003382

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

28.04.2015

73 Titular/es:

**UNITED INITIATORS GMBH & CO. KG (100.0%)
Dr.-Gustav-Adolph-Strasse 3
82049 Pullach, DE**

72 Inventor/es:

**KUNZ, MARTIN;
SEITZ, KATHARINA y
NAGL, IRIS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 534 814 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezclas de peróxidos para la reticulación acelerada de etileno y acetato de vinilo

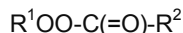
La presente invención se refiere a mezclas de peróxidos y, en particular, mezclas de peróxidos que son adecuadas para una reticulación acelerada de etileno y acetato de vinilo.

5 En la reticulación peroxídica de polímeros tales como, p. ej., poliolefinas (LDPE, HDPE, LLDPE) o elastómeros (EVA, EPDM, NBR, BR, SBR), se emplean peróxidos térmicamente estables que permiten preparar, con grupos de
mezcladura tales como amasadoras y extrusoras, composiciones sin que aparezca una reticulación previa durante el
proceso de la formación de las composiciones. Las mezclas acabadas se aportan entonces en forma de granulado o
10 de polvo a la maquinaria de elaboración tales como, p. ej., instalaciones de extrusión (para la fabricación de
mangueras, perfiles, películas). Estas máquinas pueden poseer ya un dispositivo consecutivo para la reticulación, p.
ej., hornos, baños de sal o autoclaves, en donde el perfil se cura a temperatura elevada. Para ello, se debe rebasar
claramente de manera obligatoria la temperatura de descomposición del peróxido. La práctica habitual apunta a
peróxidos que son térmicamente lo suficientemente estables para el proceso de formación de las composiciones y
son almacenables y transportables también a la temperatura ambiente.

15 Lo problemático de los peróxidos empleados hasta el momento era que, por un lado, deben ser lo suficientemente
estables como para no originar una reticulación prematura del polímero todavía en estado granulado o durante la
conformación, p. ej., durante la extrusión. Por otro lado, los peróxidos deberían originar entonces, en el momento
deseado y con temperaturas lo más bajas posibles y un alta velocidad, una reticulación de los polímeros.

Se ha encontrado ahora que precisamente estos requisitos se pueden cumplir con mezclas especiales de peróxidos.
20 Por lo tanto, la invención se refiere a una mezcla de peróxidos que comprende

(i) al menos un peroxiéster de la fórmula



25 en donde R^1 y R^2 representan, en cada caso independientemente, un radical alquilo y
(ii) al menos otro peróxido diferente de (i).

Se encontró que las mezclas de peróxidos de acuerdo con la invención son estables y, por consiguiente, son
almacenables y transportables a temperaturas de hasta 50°C y, en particular, a temperatura ambiente. También
30 pueden mezclarse y procesarse con polímeros reticulables, por ejemplo en un proceso de formación de
composiciones o en un proceso de extrusión, sin que aparezca una reticulación prematura. Por otro lado, con las
mezclas de peróxidos de acuerdo con la invención se alcanza, ya a temperaturas de reticulación relativamente
bajas, p. ej., a 120°C hasta 150°C, una alta velocidad de reticulación y una elevada eficiencia en el grado de
reticulación.

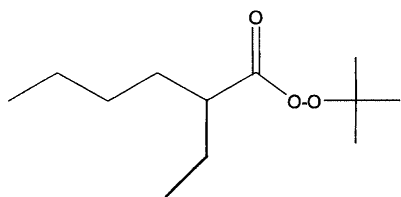
Un componente esencial de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención es un peroxiéster de la fórmula
35 $R^1OO-C(=O)-R^2$ como componente (i), en donde R^1 y R^2 representan, en cada caso independientemente, un radical
alquilo.

En la medida en que no se indique lo contrario en esta memoria, radical alquilo significa un radical hidrocarbonado
saturado. Un radical alquilo de este tipo tiene preferiblemente 1 a 30, preferiblemente 1 a 12 y especialmente 1 a 6
átomos de carbono. Los radicales alquilo pueden presentar segmentos lineales, ramificados y/o cíclicos.

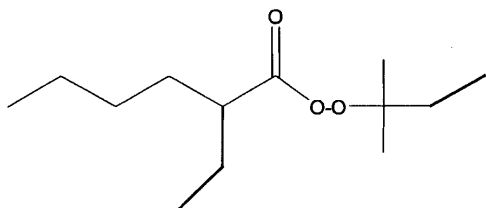
40 Se prefieren peroxiésteres de la fórmula $R^1OO-C(=O)-R^2$, en los que R^1 es un radical alquilo lineal o ramificado,
preferiblemente un radical alquilo ramificado con 4 a 10 átomos de C, en particular 6 a 8 átomos de carbono, y lo
más preferiblemente es 2-etilhexanilo, y en los que R^2 es un radical alquilo lineal o ramificado, preferiblemente un
radical alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de C, en particular con 4 a 5 átomos de C, y lo más preferiblemente es
terc.-butilo o terc.-amillo, en particular es terc.-butilo.

45 El peroxiéster se emplea en la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención como peróxido orgánico que actúa
acelerando la reticulación. De manera particularmente preferida, el componente (i) comprende per-2-etilhexanoato
de terc.-butilo (TBPEH) o per-2-etilhexanoato de terc.-amillo (TAPEH):

Peroxiésteres:



TBPEH



TAPEH

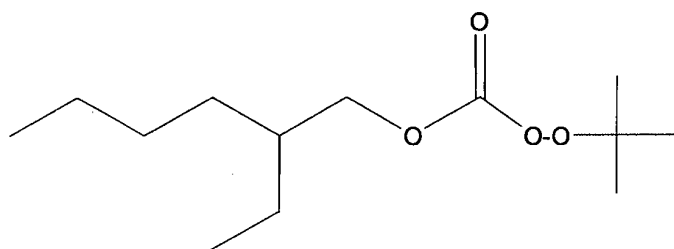
Mezclas particularmente ventajosas se obtienen cuando el componente (i) comprende TBPEH.

- 5 La proporción del componente (i) en la mezcla de peróxidos asciende preferiblemente a 1 hasta 99% en peso, preferiblemente 2 a 40% en peso, más preferiblemente 3 a 30% en peso, aún más preferiblemente 5 a 20% en peso, y de manera particularmente preferida a 7 hasta 15% en peso, en cada caso referido al peso total de peróxidos en la mezcla de peróxidos.

- 10 Además del peroxiéster acelerador de la reticulación que actúa como componente (i), las mezclas de peróxidos de acuerdo con la invención comprenden como componente (ii) al menos otro peróxido diferente del componente (i). El componente (ii) comprende preferiblemente al menos un monoperoxycarbonato, peróxido de alquilo, peróxido cíclico, peracetil y/o hidroperóxido.

- 15 Preferiblemente, el componente (ii) comprende un monoperoxycarbonato de la fórmula $R^6OO-C(=O)O-R^7$, en donde R^6 y R^7 representan, en cada caso independientemente uno de otro, un radical alquilo, especialmente un radical alquilo C_1-C_{30} , aún más preferiblemente un radical alquilo C_1-C_{12} . De manera particularmente preferida, R^7 es un radical metilo o terc.-butilo. Como monoperoxycarbonato el más preferido es peroxi(2-etilhexil)-carbonato de terc.-butilo (TBPEHC)

Monoperoxycarbonatos:



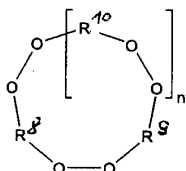
TBPEHC

- 20 Asimismo de manera preferida, el componente (ii) comprende al menos un peróxido de alquilo de la fórmula R^3OO-R^4 o de la fórmula R^3OOR^5 , en donde R^3 y R^5 , en cada caso independientemente, representan un radical alquilo y R^4 representa un radical alquileno o alquilileno.

R³ y R⁵ representan preferiblemente un radical alquilo C₁-C₃₀, especialmente representan un radical alquilo C₁-C₁₂, y aún más preferiblemente, representan un radical alquilo C₁-C₆ y, en particular, representan metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo o terc-butilo, lo más preferiblemente representan metilo o terc.-butilo.

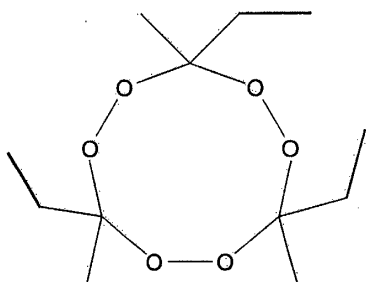
- 5 R⁴ representa preferiblemente un radical alquileo o alquilenilo con 1 a 30, particularmente 2 a 12 y aún más preferiblemente 4 a 8 átomos de carbono. Peróxidos de alquilo particularmente preferidos son 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi)-hexano (DHBP), peróxido de di(terc.-butilo) (DTBP) o 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi) hexino-3 (DYBP).

Además, preferiblemente, el componente (ii) comprende al menos un peróxido cíclico, en particular, de la fórmula

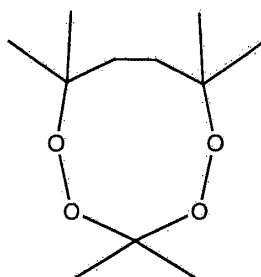


- 10 en donde R⁸, R⁹ y R¹⁰ representan, en cada caso independientemente uno de otro, un radical alquileo y n representa un número entero de 0 a 5, especialmente de 0 a 2. De manera particularmente preferida, n es 0, con lo cual resulta un anillo de 6 miembros, o n = 1, con lo cual resulta un anillo de 9 miembros. Los radicales alquileo presentan preferiblemente 1 a 30, preferiblemente 1 a 12 y especialmente 1 a 8 átomos de carbono. Pueden ser lineales o ramificados.
- 15 De manera particularmente preferida, como peróxido cíclico se emplea 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclono-nano (HMCN) o 3,3,5,7,7-pentametil-1,2-4-trioxepano (MEKP cíclico)

Peróxidos cíclicos:

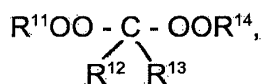


MEKP cíclico.



HMCN

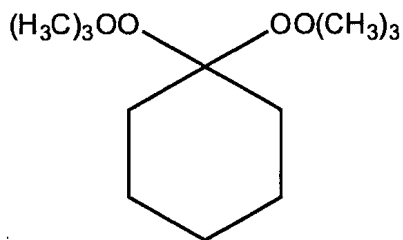
- 20 Más preferiblemente, el componente (ii) contiene al menos un peracetil, en particular de la fórmula



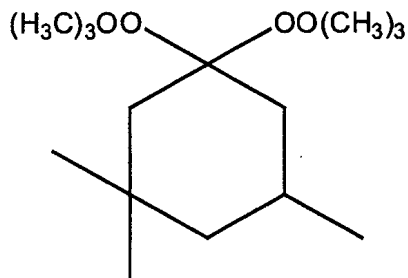
- en donde R¹¹ y R¹⁴ representan, en cada caso independientemente, un radical alquilo y R¹² y R¹³ representan, en cada caso independientemente, un radical hidrocarbonado que puede contener uno o más heteroátomos, o en donde R¹² y R¹³ forman juntos un radical cíclico. Preferiblemente, R¹¹ y R¹⁴ representan, en cada caso independientemente, un radical alquilo C₁-C₃₀, en particular un radical alquilo C₁-C₆, y aún más preferiblemente un radical metilo o terc.-butilo. R¹² y R¹³ son preferiblemente, en cada caso independientemente, radicales alquilo, en particular un radical alquilo C₁-C₃₀, más preferiblemente un radical alquilo C₁-C₆, y aún más preferiblemente un radical metilo, butilo o terc.-butilo. Además, preferiblemente R¹² y/o R¹³ representan, en cada caso independientemente, un radical que contiene heteroátomos, por ejemplo, un radical que contiene un grupo éster. Los radicales R¹² y R¹³ pueden contener, en particular, uno o más, preferiblemente 1 a 4, todavía más preferiblemente 1 a 2 heteroátomos seleccionados de O, N, S, P.

Particularmente preferidos como percetal son 1,1-bis(terc.-butilperoxi)ciclohexano (CH), 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (TMCH), 2,2-di(terc.-butilperoxi)butano (BU); 3,3-di(terc.-butilperoxi)-butanoato de etilo (EBU) o éster n-butílico del ácido 4,4-bis-(terc.-butilperoxi)-valérico (NBV).

Percetales:

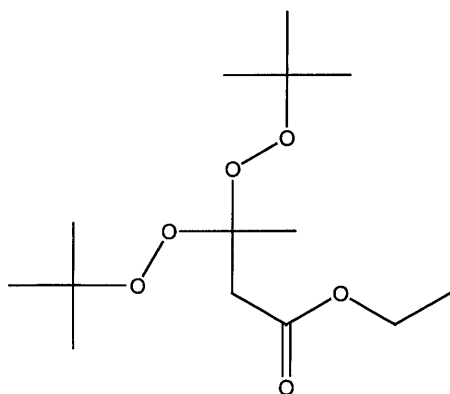


CH

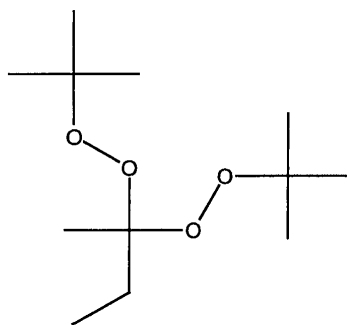


TMCH

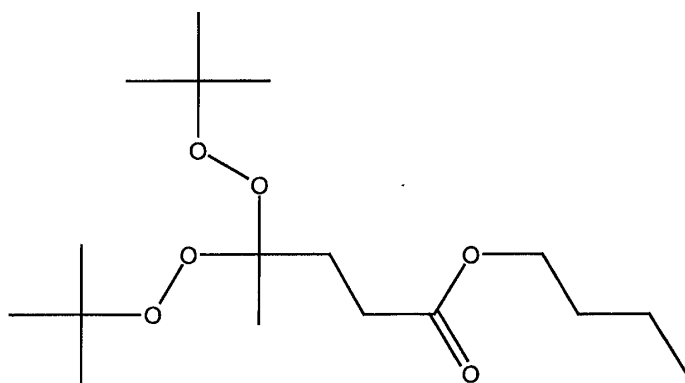
5



3,3-di(terc.-butilperoxi)-butanoato de etilo



2,2-di(terc.-butilperoxi)butano



10 éster n-butílico del ácido 4,4-bis-(terc.-butilperoxi)-valérico

Además, preferiblemente el componente (ii) comprende un hidroperóxido, en particular de la fórmula R¹⁵OOH, en donde R¹⁵ representa un radical alquilo. R¹⁵ es preferiblemente un radical alquilo C₁-C₃₀, aún más preferiblemente un radical alquilo C₁-C₆ y, en particular, metilo o terc.-butilo.

15 La proporción de componente (ii) en la mezcla de peróxidos asciende preferiblemente a 1 hasta 99% en peso, preferiblemente 60 a 98% en peso, más preferiblemente 70 a 97% en peso, aún más preferiblemente 80 a 95% en peso, y de manera particularmente preferida de 85 a 93% en peso.

- Particularmente preferidas son combinaciones de per-2-2-etilhexanoato de terc.-butilo (TBPEH) con al menos otro peróxido seleccionado de (2-etilhexil)carbonato de terc.-butilo (TBPEHC), 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butilperoxi)-hexano (DHBP) y/o 1,1-bis(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (TMCH). Particularmente preferida de acuerdo con la invención es una combinación de per-2-2-etilhexanoato de terc.-butilo (TBPEH) y (2-etilhexanoato)carbonato de terc.-butilo (TBPEHC).
- 5 Las más preferidas son mezclas que comprenden 5 a 35% en peso de TBPEH, y 65 a 95% en peso de TBPEHC, preferiblemente 5 a 15% en peso de TBPEH y 85 a 95% en peso de TBPEHC, en particular de 8 a 12% en peso de TBPEH y 88 a 92% en peso de TBPEHC. Mezclas de este tipo pueden, p. ej., transportarse y almacenarse a temperatura ambiente a diferencia de TBPEH técnico puro.
- 10 Las temperaturas de partida de las mezclas de acuerdo con la invención se encuentran preferiblemente al menos 10 °C, más preferiblemente al menos 15 °C, y aún más preferiblemente al menos 20 °C más altas que las temperaturas de partida del peróxido del componente (i).
- Así, por ejemplo, la temperatura de partida de TBPEH puro, que se encuentra en aprox. 60 °C, en una mezcla a base de 15% en peso de TBPEH y 85% en peso de TBPEHC aumenta hasta aprox. 80 °C.
- 15 Además, con la mezcla de acuerdo con la invención se puede obtener una aceleración de la reticulación de polímeros con respecto a un uso de peróxidos del componente (ii). Por ejemplo, en la Figura 2 se muestra una clara aceleración de la reacción de reticulación con el uso de mezclas a base de TBPEH y TBPEHC en comparación con TBPEHC puro. Además, con las mezclas de acuerdo con la invención se puede obtener un aumento de la densidad de reticulación (es decir, del grado de reticulación) en comparación con el uso de los componentes puros (i) o (ii).
- 20 Las mezclas de acuerdo con la invención y, en particular, una mezcla a base de TBPEH y TBPEHC combinan, por consiguiente, las propiedades ventajosas de los componentes individuales, evitándose al mismo tiempo las desventajas de los componentes individuales (así, por ejemplo, una reticulación prematura mediante el componente que actúa de forma acelerador o bien el largo tiempo de reacción del componente (ii)).
- En el caso de los componentes (i) y (ii) de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de peróxidos orgánicos. Los peróxidos de los componentes (i) y/o (ii) pueden presentarse preferiblemente líquidos, pastosos o como un sólido.
- 25 La relación de mezclado de los componentes de peróxido puede variarse según las velocidades de reticulación deseadas. Cada uno de los componentes (i) y (ii) se utiliza preferiblemente en una cantidad de al menos 1% en peso, más preferiblemente al menos 5% en peso y hasta 99% en peso, preferiblemente hasta 95% en peso, referido al peso total de peróxidos en la mezcla de peróxidos. En una forma de realización preferida, el peroxiéster como componente (i) está contenido en una cantidad de 5% en peso a 15% en peso, y el peróxido del componente (ii) lo está en una proporción de 85 a 95% en peso.
- 30 Las mezclas de peróxidos también pueden comprender otros coadyuvantes tales como, p. ej., diluyentes incluyen, por ejemplo agentes flegmatizantes. Preferiblemente, la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención comprende co-agentes, por ejemplo cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o similares, o acrilatos insaturados, en particular acrilatos insaturados diméricos o triméricos. Además, pueden contener antioxidantes, en particular antioxidantes fenólicos tales como, p. ej., pentaeritritol o tetrakis(3-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato). Las mezclas de peróxidos también pueden contener promotores de la adherencia, especialmente silanos tales como, p. ej., vinyltrimetoxisilano (VTMO). A las mezclas de peróxidos de acuerdo con la invención también se pueden añadir otros diluyentes o aditivos, en particular con respecto a la aplicación prevista en cada caso.
- 35 La mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención es particularmente adecuada para la reticulación de polímeros. Preferiblemente, se reticular polímeros tales como poliolefinas, en particular polietileno o polipropileno, y aún más preferiblemente polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de alta densidad (HDPE) o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Además, la mezcla de peróxidos también es adecuada para la reticulación de elastómeros tales como, p. ej., etileno y acetato de vinilo (EVA), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de nitrilo-butadieno (NBR), caucho de butadieno (BR) o de estireno-butadieno (SBR). Particularmente preferido es el uso de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención para la reticulación de etileno y acetato de vinilo.
- 40 De acuerdo con la invención pueden reticularse homopolímeros formados a partir de un único monómero, o copolímeros formados a partir de dos o más monómeros diferentes. De manera particularmente preferida, en el caso del polímero a reticular se trata de un copolímero de etileno y acetato de vinilo que comprende una proporción de etileno, en particular una proporción de etileno de 40 a 90% en peso, más preferiblemente de 60 a 85% en peso, y aún más preferiblemente de 65 a 70% en peso, así como una proporción de acetato de vinilo, especialmente una
- 45
- 50

proporción de acetato de vinilo de 10 a 60% en peso, más preferiblemente de 15 a 40% en peso, y aún más preferiblemente de 30 a 35% en peso, en cada caso referido al peso total del polímero de EVA. Copolímeros de etileno y acetato de vinilo de este tipo presentan, en particular, una elevada resistencia a la intemperie, una elevada transparencia y una excelente transmisión de la luz.

- 5 Un polímero de acetato de etileno y vinilo empleado con preferencia es, por ejemplo, Elvax PV1400Z de DuPont.

Debido a las propiedades de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención, la reticulación de los polímeros y, en particular, la reticulación de etileno y acetato de vinilo se puede llevar a cabo a temperaturas relativamente bajas, en particular a una temperatura en el intervalo de 80 a 150 °C, preferiblemente en el intervalo de 120 a 150 °C, y aún más preferiblemente en el intervalo de 125 a 140 °C.

- 10 Un sector de aplicación particular preferido de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención es la reticulación de etileno y acetato de vinilo en la encapsulación de las obleas de silicio en la producción de células solares. Las composiciones prefabricadas para la producción de películas pueden contener, junto a peróxidos, adicionalmente otras sustancias tales como silanos, co-agentes y diversos estabilizadores. La temperatura de producción de las composiciones, p. ej., en la extrusora depende del punto de reblandecimiento del tipo de EVA utilizado. Hasta ahora, sólo se utilizaron peróxidos con una estabilidad claramente mayor que el punto de reblandecimiento del EVA a fin de impedir problemas de reticulación previa, pero también para posibilitar el transporte a temperatura ambiente. A partir de estos granulados se extruden entonces películas como producto semi-acabado y se utilizan entonces en los denominados laminadores de vacío a temperaturas de aprox. 150 a 180°C para el revestimiento de obleas de silicio, por una parte y, por otra, para el pegado con el vidrio en la cara frontal y dorsal. Requisitos particulares para el material de encapsulación conciernen a: transmisión de la luz, resistencia a la hidrólisis, ninguna formación de ampollas, ninguna tendencia al amarilleamiento, así como resistencia a la fluencia bajo carga y temperatura.

- 25 La presente invención permite al usuario final, en virtud de combinaciones de peróxidos optimizadas seleccionadas, reducir claramente su tiempo de estratificación en vacío o reducir la temperatura de reticulación. Las mezclas de peróxidos de acuerdo con la invención desarrolladas para ello presentan, en el caso de una velocidad de reticulación considerablemente mayor, además una mayor eficacia en el grado de reticulación, por consiguiente son posibles adicionalmente dosificaciones de peróxido inferiores. La seguridad de elaboración durante la producción de la película está, a pesar de ello, garantizada. No se pudo comprobar reticulación previa alguna.

Además, las mezclas, preferiblemente con 10% de TBPEH y 90% de TBPEHC se pueden transportar todavía a la temperatura ambiente.

- 30 Un modo de proceder típico para la preparación de polímeros reticulados, conformados, es el siguiente:

- En primer lugar, se proporciona una mezcla previa, que comprende un polímero reticulable así como una mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención. En este caso, la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención puede añadirse en forma líquida, disuelta, suspendida o sólida a un polímero, en particular de etileno y acetato de vinilo. La mezcla previa se elabora preferiblemente en grupos de mezcladura para formar composiciones, en las que los componentes se presentan mezclados homogéneamente. Grupos de mezcladura adecuados son, por ejemplo, 35 amasadoras o extrusoras. Es importante en este caso que no se produzca una reticulación previa se produce durante el proceso de formación de las composiciones.

- Se prefiere aún más que se forme primero una mezcla madre, que comprende una mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención y un polímero reticulable, presentándose la mezcla de peróxidos en una concentración 40 relativamente alta, por ejemplo de 0,5% en peso a 75% en peso, más preferiblemente de 10% en peso a 50% en peso, referido al peso total de la mezcla madre. Para la preparación de la mezcla madre se pueden utilizar mezcladores sencillos tales como, por ejemplo, mezcladores de paletas o mezcladores oscilantes, o instalaciones de formación de composiciones tales como extrusoras, en particular extrusoras de doble husillo o amasadoras. Mediante la adición de la mezcla madre a otro polímero, especialmente en forma de polvo o granulado, puede 45 formarse entonces una pre-mezcla adecuada para la conformación.

- A la mezcla madre y/o a la pre-mezcla pueden añadirse también otros aditivos, tales como, por ejemplo, estabilizantes, inductores de la adherencia, co-agentes, etc. Particularmente adecuados son co-agentes tales como, por ejemplo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o acrilatos insaturados diméricos o triméricos, antioxidantes, en particular antioxidantes fenólicos tales como, p. ej., tetrakis(3-3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)propionato, o 50 inductores de la adherencia, especialmente silanos tales como, p. ej., vinil-trimetoxisilano (VTMO).

La adición de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención al polímero, en particular a etileno y acetato de vinilo, se puede utilizar como mezcla de peróxidos ya premezclada o en forma de los componentes individuales.

5 Preferiblemente, la adición de peróxidos individuales o como mezcla de peróxidos ya premezclada tiene lugar en mezcladores sencillos tales como, por ejemplo, mezcladores de paletas o mezcladores oscilantes, o en instalaciones de formación de composiciones tales como extrusoras, en particular extrusoras de doble husillo o amasadoras. Las pre-mezclas que comprenden el peróxido de acuerdo con la invención y un polímero reticulable, en particular etileno y acetato de vinilo reticulable, se forman preferiblemente en forma de granulado o polvo. Estas composiciones pueden entonces aportarse a una máquina de conformación tal como, p. ej., una instalación de extrusión de película. Preferiblemente, la concentración de peróxido asciende en pre-mezclas de este tipo a 0,1 hasta 5% en peso de peróxido basado en el peso del polímero a reticular.

10 Sin embargo, también es posible no formar inicialmente pre-mezclas, sino añadir los peróxidos individuales o la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención directamente durante el proceso de conformación. Los peróxidos se pueden añadir, por ejemplo, a través de diversos dispositivos dosificadores, tal como mediante inyección en el cilindro de la extrusora, o mediante dosificación en la zona de alimentación durante la extrusión.

15 Junto al peróxido se pueden añadir otros aditivos tales como, p. ej., co-agentes, en particular, (iso)cianurato de trialilo, antioxidantes, en particular antioxidantes fenólicos, estabilizadores, en particular estabilizadores UV y/o silano.

La invención se refiere, por lo tanto, además a un procedimiento para la preparación de un polímero reticulado, en particular un etileno y acetato de vinilo, que comprende

20 (i) pre-mezclar una mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención con un polímero reticulable, en particular con un etileno y acetato de vinilo reticulable,

(ii) conformar la mezcla a base de polímero reticulable y peróxidos, y

(iii) elevar la temperatura de la mezcla para efectuar una reticulación del polímero conformado.

En el caso del etileno y acetato de vinilo a reticular de acuerdo con la invención se trata preferiblemente de un etilvinil-acetato con una proporción de acetato de vinilo incorporado por polimerización de > 15%.

25 En la etapa (ii) la mezcla a base de polímero reticulable y peróxidos se somete a un proceso de conformación tal como, por ejemplo, extrusión para formar películas, mangueras o juntas, a un proceso de prensado por inyección y/o a un proceso de moldeo por inyección. En una etapa subsiguiente, el polímero puede entonces reticularse en el objeto conformado mediante el aumento de la temperatura de la mezcla, en particular a un intervalo de 120 a 150 °C.

30 En una forma de realización particularmente preferida, el procedimiento de acuerdo con la invención sirve para la reticulación de películas de etileno y acetato de vinilo, en particular en la encapsulación de obleas de células solares en el proceso de estratificación en vacío. Al acelerar la reticulación mediante la adición de un peroxiéster conforme al componente (i) de la mezcla de peróxidos de acuerdo con la invención se pueden acortar considerablemente los tiempos de ciclo en el proceso de estratificación en vacío, o bien se pueden reducir las temperaturas de reticulación habituales, dependiendo de la mezcla de peróxidos utilizada. Particularmente preferida es la adición de per-2-
35 etilhexanoato de terc-butilo (TBPEH).

La invención se ilustra adicionalmente mediante las Figuras adjuntas y los Ejemplos siguientes.

La Figura 1 muestra la cinética de descomposición de peróxidos y mezclas de peróxidos tal como se mide mediante un aparato de análisis térmico diferencial.

40 La Figura 2 muestra la medición de la aceleración de la velocidad de reticulación mediante la sustitución parcial de TBPEHC mediante TBPEH con ayuda de un viscoelastógrafo Goettfert.

La Figura 3 muestra mediciones con una cantidad total de peróxidos reducida en comparación con la dosis estándar de 1,5% de TBPEHC.

La Figura 4 muestra un efecto acelerador del TBPEH mediante mezcla de TMCH técnicamente puro con 25% de TBPEH.

45 **Ejemplos**

Ejemplo 1

5 Para el desarrollo de la presente invención se utilizó una extrusora de un solo husillo 30D/25 mm de la razón social Collin para la producción de composiciones. La temperatura de extrusión de las pre-mezclas de EVA/peróxido (mezcla en el recipiente de mezcla de 1 l por encima de la cabeza) era de aprox. 80-90 °C a 60 revoluciones/min. El tiempo de permanencia se ajustó de manera que no se produce reticulación previa alguna, o bien el contenido en TBPEH se elige tan bajo (15% con 85% de TBPEHC, o bien 25% con 75% de TMCH) que aún no se produce reticulación previa alguna, o bien no se podría reconocer un aumento de la viscosidad durante el proceso de extrusión.

10 A continuación, el cordón de extrusión fue desmenuzado en un granulador. El granulado se midió en un reómetro del tipo Goettfert-ViscoElastograph a 130 °C y se evaluó el tiempo de reticulación e indirectamente, a través del par motor obtenido, el grado de reticulación alcanzado.

En calidad de polímero se utilizó un tipo de encapsulación frecuentemente utilizado de la razón social DuPont Elvax PV1400.

Para la verificación adicional de la cinética de desintegración de mezclas de peróxidos aceleradas se utilizó un aparato de termoanálisis diferencial (DSC) de la razón social Mettler. Los resultados se muestran en la Figura 1.

15 Método: tasa de calentamiento de 5°C/min, intervalo de medición 40-300°C, crisol de alta presión cerrado dorado.

Las temperaturas de encendido determinadas se encuentran en:

TBPEH aprox. 60°C

TBPEHC aprox. 90°C

85% de TBPEHC + 15% de TBPEH aprox. 80°C

20 75% de TMCH + 25% de TBPEH aprox. 80°C

DHBP aprox. 90°C

Ejemplo 2

25 Mediante un reemplazo parcial de la dosificación de peróxido total de 1,5% de TBPEHC por 0,1; 0,25 y 0,5% de TBPEH se pudo medir una reacción de reticulación claramente más rápida, así como, adicionalmente, un aumento de la densidad de reticulación (grado de reticulación) a través del par motor, tal como se representa en la Figura 2.

Ejemplo 3

Se puede reconocer que combinaciones de peróxidos con 1,1% de dosificación total, que se componen de 1% de TBPEHC + 0,1% de TBPEH presentan la misma eficacia (par motor) y velocidad de reticulación que 1,5% de TBPEHC. En este sentido, se posibilita un claro potencial de ahorro de peróxido (0,4%) (véase la Figura 3).

30 Una combinación de 1% de TBPEHC y 0,25% de TBPEH proporciona adicionalmente una reacción de reticulación más rápida con la misma actividad.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de peróxidos que comprende
 (i) al menos un peroxiéster de la fórmula



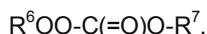
en donde R^1 y R^2 representan, en cada caso independientemente, un radical alquilo y

- (ii) al menos otro peróxido diferente de (i), que se elige de monoperoxycarbonatos, peróxidos cíclicos y/o percetales.

- 10 2. Mezcla de peróxidos según la reivindicación 1, caracterizada por que el componente (i) comprende per-2-etilhexanoato de terc.-butilo (TBPEH).

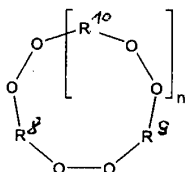
3. Mezcla de peróxidos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el componente (i) comprende per-2-etilhexanoato de terc.-amilo (TAPEH).

- 15 4. Mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que el componente (ii) comprende (a) un monoperoxycarbonato de la fórmula



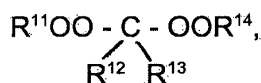
en donde R^6 y R^7 representan, en cada caso independientemente uno de otro, un radical alquilo, especialmente peroxi(2-etilhexil)-carbonato de terc.-butilo (TBPEHC) y/o

- 20 (b) un peróxido cíclico de la fórmula



en donde R^8 , R^9 y R^{10} representan, en cada caso independientemente uno de otro, un radical alquilenilo y n representa un número entero de 0 a 5, especialmente de 0 a 2, especialmente 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano (HMCN) o 3,3,5,7,7-pentametil-1,2-4-trioxepano (MEKP cíclico) y/o

- 25 (c) un percetal de la fórmula



- 30 en donde R^{11} y R^{14} representan, en cada caso independientemente, un radical alquilo y R^{12} y R^{13} representan, en cada caso independientemente, un radical hidrocarbonado que puede contener uno o más heteroátomos, o en donde R^{12} y R^{13} forman juntos un radical cíclico, en particular 1,1-bis(terc.-butilperoxi)ciclohexano (CH), 1,1-bis(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (TMCH), 2,2-di(terc.-butilperoxi)butano (BU); 3,3-di(terc.-butilperoxi)-butanoato de etilo (EBU) o éster n-butílico del ácido 4,4-bis-(terc.-butilperoxi)-valérico (NBV).

5. Mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende una combinación de per-2-etilhexanoato de terc.-butilo (TBPEH) con al menos otro peróxido, elegido de (2-etilhexil)-carbonato de terc.-butilo (TBPEHC) y/o 1,1-bis(terc.-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (TMCH).

- 35 6. Mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que comprende una combinación de per-2-etilhexanoato de terc.-butilo (TBPEH) y (2-etilhexil)-carbonato de terc.-butilo (TBPEHC).

7. Mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que cada uno de los peróxidos presentes en la mezcla de peróxidos está presente en una cantidad de al menos 1% en peso, y a lo sumo de 99% en peso, referido a la mezcla total de peróxidos.
- 5 8. Uso de una mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones precedentes, para la reticulación de polímeros.
9. Uso según la reivindicación 8, para la reticulación de etileno y acetato de vinilo.
10. Uso según la reivindicación 8 ó 9, para la reticulación de una película de etileno y acetato de vinilo en la encapsulación de obleas de células solares.
- 10 11. Uso según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que la reticulación tiene lugar a una temperatura en el intervalo de 120 a 150°C.
12. Procedimiento para la preparación de un polímero reticulado, en particular un etileno y acetato de vinilo, que comprende
- 15 (i) pre-mezclar una mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones 1 a 7 con un polímero reticulable, en particular con un etileno y acetato de vinilo reticulable,
- (ii) conformar la mezcla a base de polímero reticulable y peróxidos, y
- (iii) elevar la temperatura de la mezcla para efectuar una reticulación del polímero conformado.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que la mezcla de peróxidos se añade como mezcla madre con una proporción en peso de 0,5% en peso a 75% en peso al polímero reticulable, en particular a un etileno y acetato de vinilo reticulable.
- 20 14. Procedimiento según la reivindicación 11 ó 12, caracterizado por que la etapa (ii) se lleva a cabo en una máquina conformadora, en particular en una instalación de extrusión de películas.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizado por que la cantidad de mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones 1 a 8 añadida, referida al polímero, asciende a 0,1 hasta 5% en peso.
- 25 16. Pre-mezcla, que comprende
- (a) una mezcla de peróxidos según una de las reivindicaciones 1 a 7 y
- (b) un polímero reticulable, en particular un etileno y acetato de vinilo.
17. Pre-mezcla según la reivindicación 16, caracterizada por que está presente en forma de granulado y/o de polvo.
18. Pre-mezcla según la reivindicación 16 ó 17 como mezcla madre, caracterizada por que el contenido en peróxidos asciende a 0,5% en peso hasta 75% en peso, referido al peso total de la pre-mezcla.

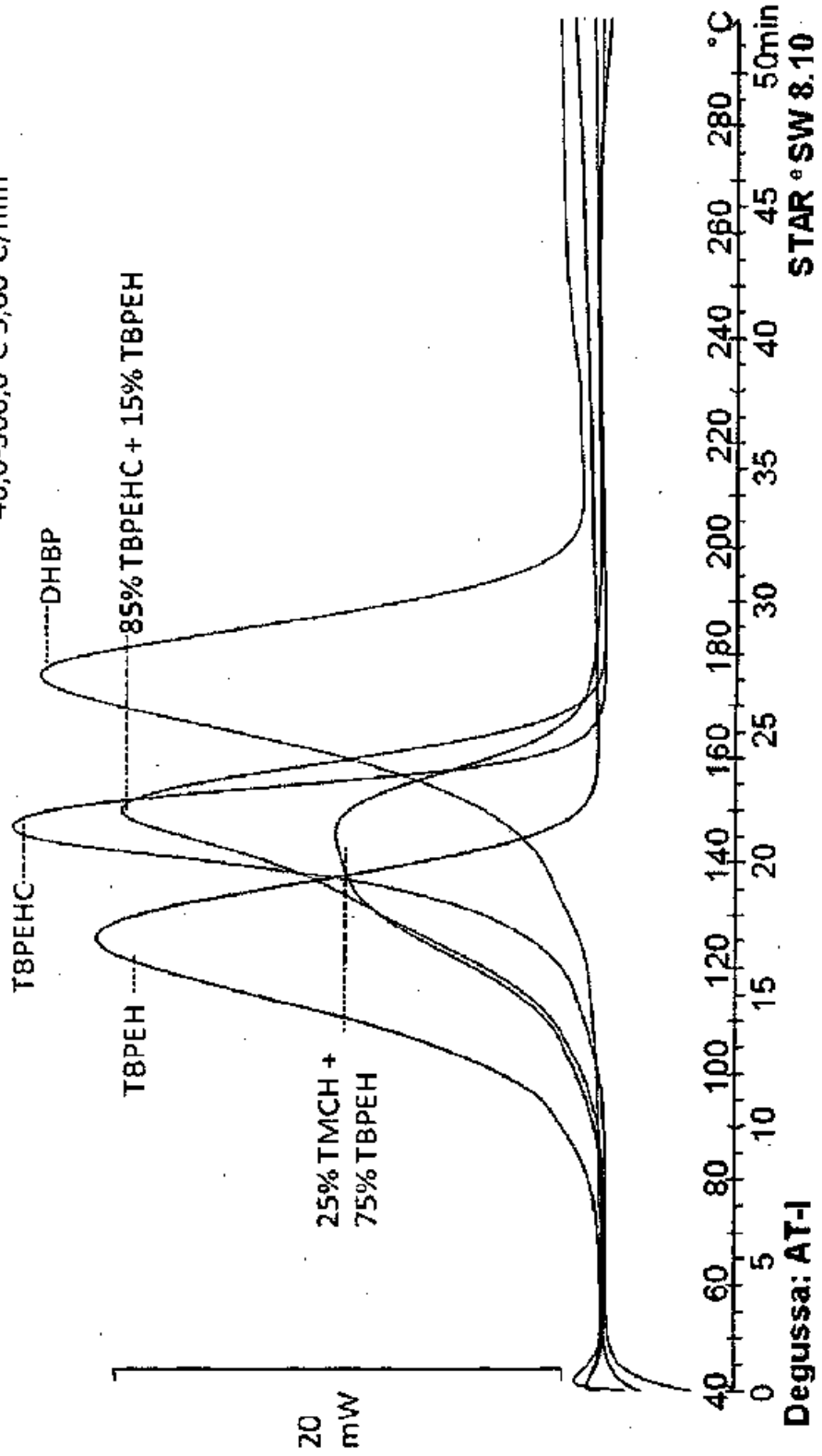
Figura 1

^exo

EVA 40-300°C 5°C/min

08.07.2010 11:15:17

Método : Swissi M20: 40-300°C 5°C/min
40,0-300,0°C 5,00°C/min



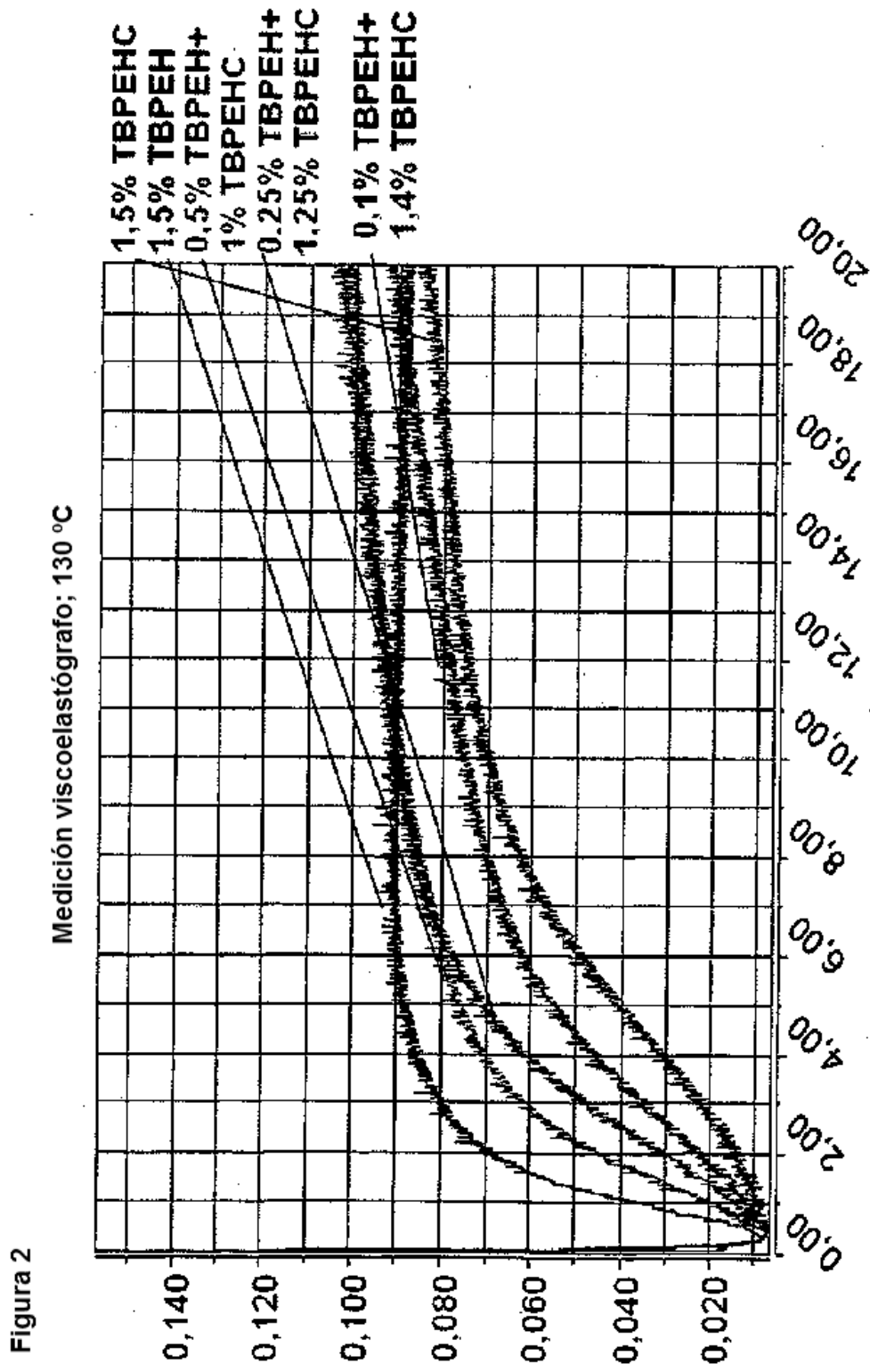
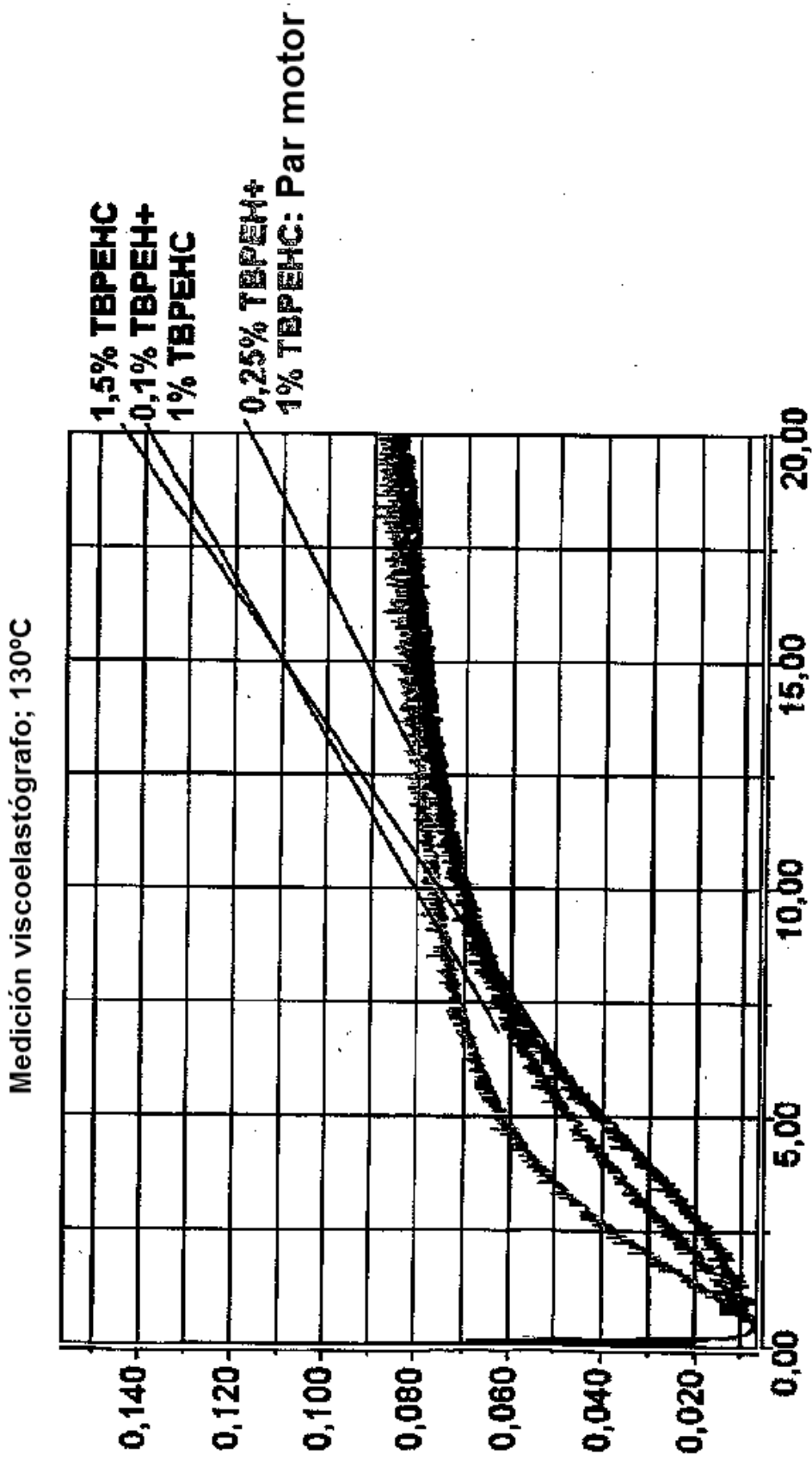


Figura 2

Eje x: tiempo en min; eje y: par motor en Nm
 Figura 2: medición de la aceleración de la velocidad de reticulación mediante el reemplazo parcial del TBPEHC por TBPEH con ayuda de un viscoelastógrafo de Goettfert

Figura 3



Eje x: tiempo en min; eje y: par motor en Nm

Figura 3: mediciones con cantidad total de peróxidos reducida en comparación con la dosificación estándar 1,5% de TBPEHC

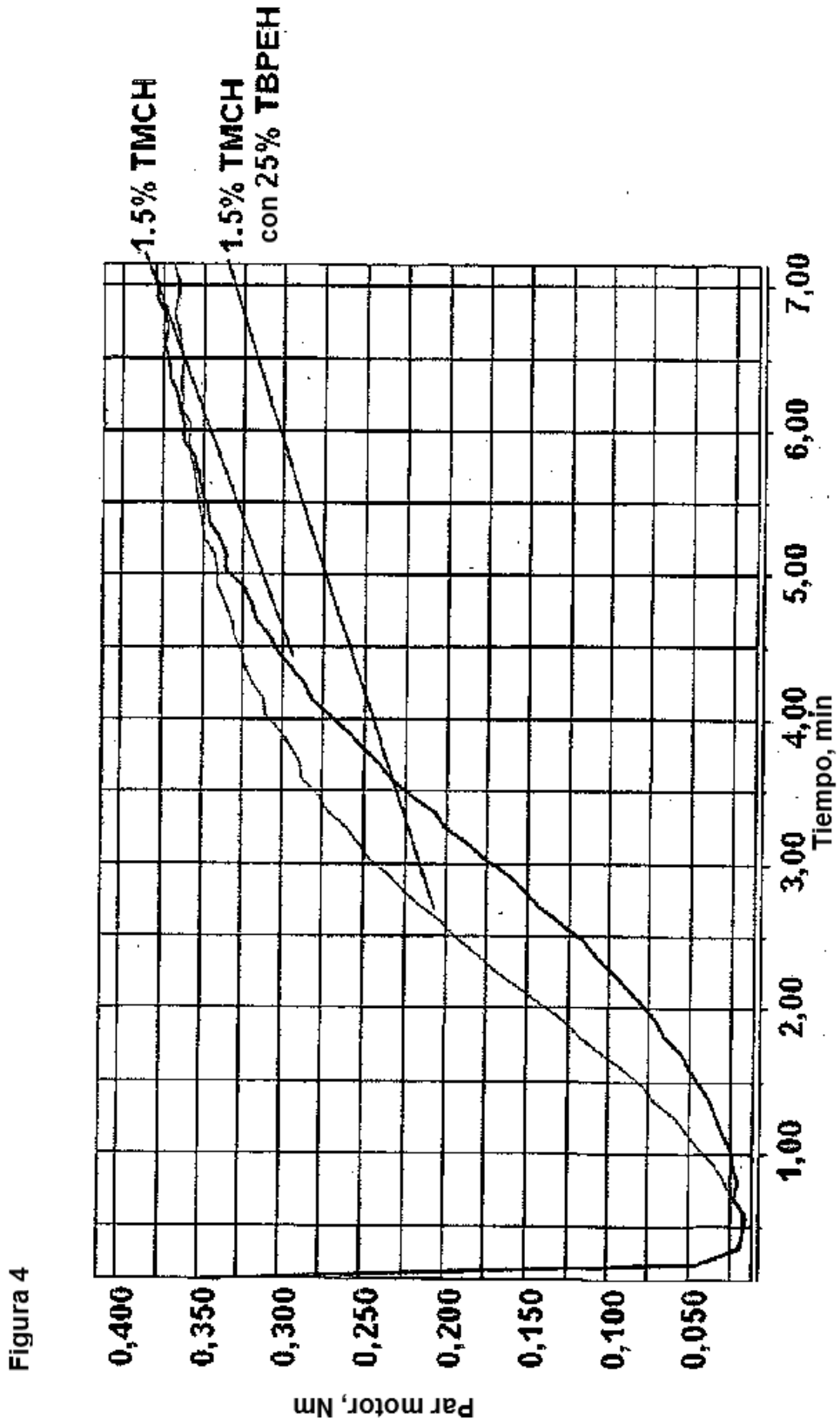


Figura 4

Figura 4: efecto acelerador del TBPEH mediante mezcla de un TMCH técnicamente puro con 25% de TBPH