

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 028**

21 Número de solicitud: 201531366

51 Int. Cl.:

C08F 218/08 (2006.01)

C08F 210/02 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

H01L 31/048 (2014.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

24.09.2015

30 Prioridad:

03.12.2014 KR 10-2014-0172201

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.06.2016

71 Solicitantes:

HANWHA TOTAL PETROCHEMICAL CO., LTD.
(100.0%)

103 Dokgot 2-ro Daesan-eup
Seosan-si, Chungcheongnam-do KR

72 Inventor/es:

HAN, Jae Hyuck;
CHO, Jae Whan y
PARK, Ji Yong

74 Agente/Representante:

LÓPEZ CAMBA, María Emilia

54 Título: **Resina de un copolímero de etilvinilacetato para una lámina encapsulante de células solares y el método para la fabricación de la misma**

57 Resumen:

Resina de un copolímero de etilvinilacetato para una lámina encapsulante de células solares y el método para la fabricación de la misma.

Son proporcionados una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA) utilizada para una lámina de un encapsulante de una célula solar, que tiene un estrechamiento reducido durante la fabricación de la lámina y una tasa de contracción baja durante la adhesión térmica de un proceso de fabricación del módulo y un método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA. La resina de copolímero de EVA incluye un 25 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato y tiene un promedio $\bar{M}_w$ de peso molecular (Mz) de 220.000 g/mol o menos, una distribución de peso molecular (Mp/Mn) en el rango de 3,5 a 4,5, un índice de flujo de fusión (MI) en el rango de 6 a 35 g/10 min, medido a 190°C bajo una carga de 2,16 kg y una $\tan \delta$, seg^{1/n} fue medida utilizando un reómetro a 100°C, que satisface la siguiente fórmula:

$1,85 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 3,12) < \tan \delta < 2,33 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 2,81).$

ES 2 573 028 A1

DESCRIPCIÓN

RESINA DE UN COPOLÍMERO DE ETILVINILACETATO PARA UNA LÁMINA ENCAPSULANTE DE CÉLULAS SOLARES Y EL MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE LA MISMA

REFERENCIA CRUZADA CON LA SOLICITUD RELACIONADA

Esta solicitud reivindica la prioridad para y el beneficio de la solicitud de patente Korean Patent Application N° 10-2014-0172201 presentada el día 3 de diciembre de 2014 en la Korean Intellectual Property Office y todos los beneficios resultantes de ésta bajo el 35 U.S.C. 119, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

ANTECEDENTES

1. Ámbito

La presente invención se refiere a una resina de un copolímero de Etilvinilacetato (EVA) utilizada para una lámina de un encapsulante de una célula solar, que tiene un estrechamiento reducido durante la fabricación de la lámina y una tasa de contracción baja durante la adhesión térmica de un proceso de fabricación del módulo y a un método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA.

2. Descripción de la Técnica relacionada

En un módulo de células solares utilizado en la generación de energía fotovoltaica, se utiliza generalmente una lámina de EVA en ambos lados de la célula para la protección de la célula, adicionalmente es laminado un sustrato de cristal transparente en un lado de cara a la luz del sol y una lámina que tiene propiedades excelentes a prueba de humedad y de resistencia a la intemperie es laminada en el otro lado. La laminación es llevada a cabo mediante el apilando del sustrato transparente, la lámina de EVA, una celda, la lámina de EVA y una lámina a prueba de gas y entonces vinculándolas térmicamente transversalmente y encuadernándolas juntas mediante calor a una cierta temperatura y presión.

Una lámina de EVA para un encapsulante de célula solar está formada generalmente por

un proceso de extrusión usando una matriz T o un proceso de calandrado. Sin embargo, una célula solar puede ser extendida mecánicamente y luego puede contraerse durante la laminación de un proceso de producción del módulo, dando por resultado la desalineación de la célula solar. Alternativamente, la tensión aplicada a la célula solar puede provocar daños a la célula solar. De acuerdo con esto, la resina de copolímero de EVA necesita tener una tasa reducida de contracción térmica. Debido a que, en la lámina de EVA, de manera general, se requieren transparencia, adherencia y resistencia a la intemperie altas después de la vinculación transversal, para un encapsulante de célula solar, es utilizada una resina de copolímero de EVA de pureza alta que tiene una densidad muy baja de ojos de pescado o de materiales extraños y se añaden varios aditivos, incluyendo un agente de vinculación transversal, un agente de co-vinculación transversal, un agente de acoplamiento de silano, un antioxidante, un estabilizador ligero, un absorbente de UV y los similares, para entonces ser mezclados en fusión con la resina de copolímero de EVA de pureza alta a una temperatura que es más alta que o igual a un punto de fusión de EVA pero que no es más alta que una temperatura de degradación del peróxido orgánico como agente de vinculación transversal, formando, de esta manera, una lámina de EVA para un encapsulante de célula solar.

Una resina de copolímero de EVA típicamente utilizada es, de manera general, preparada usando un reactor autoclave o un reactor tubular e incluye vinil acetato (VA) en un contenido de 24 a 33% en peso. Cuando el contenido de VA es alto, la resina de copolímero de EVA puede presentar transparencia alta pero puede mostrar propiedades aislantes eléctricas pobres. Adicionalmente, debido a que la resina de copolímero de EVA es pegajosa, pueden ser encontradas dificultades de manejo de la resina de copolímero de EVA. Cuando se derrite la resina de copolímero de EVA, muestra una viscosidad baja, de tal manera que fácilmente puede escaparse hacia fuera de una región entre un sustrato de vidrio y una lámina posterior en el momento de la fabricación de un módulo de células solares. De acuerdo con esto, con el fin de compensar las desventajas antes mencionadas en el momento de la fabricación de una lámina de la resina de copolímero de EVA, es necesario añadir varios aditivos y debe realizarse un proceso separado para asegurar las propiedades de anti-bloqueo entre las láminas. Sin embargo, cuando el contenido de VA es bajo, la resina de copolímero de EVA puede mostrar unas características aisladoras eléctricas excelentes pero puede mostrar unas propiedades antibloqueo reducidas entre las láminas, unas propiedades reducidas de bloqueo de agua, una transparencia baja y una adherencia pobre. Por lo tanto, hay que añadir varios aditivos con la intención de compensar las desventajas antes mencionadas en cantidades

excesivamente grandes en el momento de la fabricación de una lámina de resina de copolímero EVA.

Una resina de copolímero de EVA común para un encapsulante de célula solar, obtenida
5 mediante un reactor autoclave, tiene de manera general una amplia gama de distribución
de peso molecular y un elevado peso molecular promedio Z (Mz), de tal modo que
muestra una tasa de contracción térmica mayor y una transparencia menor que la que se
requiere. Adicionalmente, debido a que en la resina de copolímero de EVA de densidad
10 alta están contenidos ojos de pescado o materiales extraños, es muy difícil obtener una
resina de copolímero de EVA de calidad alta. Adicionalmente, el reactor tubular
proporciona una distribución de pesos moleculares más estrecha que la del reactor
autoclave. Sin embargo, el tipo de reactor convencional no puede proporcionar una tasa
suficientemente baja de contracción térmica, necesaria para un proceso de laminación,
15 sino que proporciona una distribución de peso molecular estrecha. Adicionalmente, una
distribución de peso molecular demasiado estrecha puede dar como resultado en un
fenómeno severo de estrechamiento que ocurre durante la fabricación de la lámina, tal y
como esta divulgado en el documento de solicitud de patente coreano Korean Patent
Application No. 10-2014-0027149. Con el fin de aliviar el fenómeno severo de
20 estrechamiento, es necesario reducir una velocidad de la extrusión, que puede, sin
embargo, bajar la capacidad de procesamiento, de acuerdo con lo establecido en el
documento de patente japonés Japanese Patent No. 10-255380. Además, ha sido hechos
varios intentos con el fin de resolver los problemas que surgen debidos a la contracción
térmica, incluyendo un método de fabricación de una lámina basada en las olefinas, tal y
como divulgó el documento de solicitud de patente coreano Korean Patent Application
25 No. 10-2012-0055377 y un método de fabricación de una lámina utilizando una
combinación de resinas de copolímero de EVA con diferentes contenidos de VA, tal y
como divulgó el documento de solicitud de patente coreano Korean Patent Application
No.10-2010-0138560. Sin embargo, de acuerdo con los métodos propuestos, pueden ser
descubiertos otros problemas, tales como la transparencia baja o la adherencia pobre.
30 Por lo tanto, debería ser considerada una necesidad para resolver los problemas.

RESUMEN

Un objetivo de la presente invención que ha sido propuesto para superar los problemas
35 de las Técnicas previas, es proporcionar una resina de un copolímero de Etilvinilacetato
(EVA) utilizada para una lámina de un encapsulante de una célula solar, que tiene una

tasa de contracción térmica baja y una mejora de estrechamiento, en comparación con la resina convencional, mediante la fabricación de la resina que tiene las propiedades reológicas de un valor de tangente delta ($\tan \delta$) sobre un rango constante en una región de tasa de cizallamiento baja en la fabricación de la resina de copolímero de EVA utilizando un reactor tubular.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA utilizada para una lámina de un encapsulante de una célula solar.

Los aspectos anteriores y otros de la presente invención serán aquí descritos o serán aparentes gracias a la siguiente descripción de los ejemplos de realizaciones.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un copolímero de Etilvinilacetato (EVA) para una lámina de un encapsulante de una célula solar, comprendiendo la resina de copolímero de EVA un 25 a 33% en peso, de un monómero de vinil acetato, en donde la resina de copolímero de EVA tiene un valor de $\tan \delta$, tal y cómo se midió a 100 °C usando un reómetro que funciona a una frecuencia de 1 radián por segundo (rad/s) o menos, satisface la fórmula siguiente:

$$1.85 \cdot \ln(MI) / (0.72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 3.12) < \tan \delta < 2.33 \cdot \ln(MI) / (0.72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 2.81).$$

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA.

Tal y cómo se ha descrito más arriba, de acuerdo con la presente invención, la resina de copolímero de EVA para un encapsulante de una célula solar, que tiene un estrechamiento reducido durante la fabricación de la lámina y una tasa de contracción térmica baja durante la producción de las células solares del módulo.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es una representación gráfica de los valores de la $\tan \delta$ de una resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo 1;

La figura 2 es una representación gráfica de los valores de la $\tan \delta$ de una resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo 2;

La figura 3 es una representación gráfica de los valores de la $\tan \delta$ de una resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 1;

- 5 La figura 4 es una representación gráfica de los valores de la $\tan \delta$ de una resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 2;

La figura 5 es una representación gráfica de los valores de la $\tan \delta$ de una resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 3;

10

La figura 6 es una representación gráfica de los módulos de almacenamiento y pérdida (G' , G'') de la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo 1;

La figura 7 es una representación gráfica de los módulos de almacenamiento y pérdida (G' , G'') de la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo 2;

15

La figura 8 es una representación gráfica de los módulos de almacenamiento y pérdida (G' , G'') de la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 1;

- 20 La figura 9 es una representación gráfica de los módulos de almacenamiento y pérdida (G' , G'') de la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 2;

La figura 10 es una representación gráfica de los módulos de almacenamiento y pérdida (G' , G'') de la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 3 y

25

La figura 11 es una fotografía que muestra las muestras sometidas a medición de las tasas de contracción de la lámina.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

30

De aquí en adelante, serán descritos en detalle los ejemplos de realizaciones de la invención.

- 35 La presente invención está dirigida a un copolímero de Etilvinilacetato (EVA) para una lámina de un encapsulante de una célula solar, incluyendo la resina de copolímero de EVA un 25 a 33% en peso de un monómero de Vinil acetato, en donde para un valor de

la $\tan \delta$ de la resina de copolímero de EVA, tal como fue medido a 100 °C, utilizando un reómetro que funciona a una frecuencia de 1 rad/s o menos, se satisface la Fórmula (1):

$$1,85 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 3,12) < \tan \delta < 2,33 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 2,81) \quad \dots (1)$$

5

En la presente invención, un reómetro tal como un viscosímetro rotacional aplica tensión rotacional a una resina fundida mientras que aumentando las frecuencias, la resina puede demostrar una respuesta rotacional dependiendo de sus propiedades. Aquí, la viscoelasticidad de la resina puede ser expresada por separado como un módulo de almacenamiento (G') que representa una propiedad elástica y un módulo de pérdida (G'') que representa una propiedad viscosa desde una diferencia de fase entre la tensión y el estrés.

En la presente invención, se ha entendido que las propiedades del estrechamiento y la contracción térmica fueron mejoradas cuando un ratio de visco elasticidad representado mediante $\tan \delta$ (G''/G'), de la resina, es decir, una relación de módulo de pérdida (G'') con respecto al módulo de almacenamiento (G'), es mantenida en una sección en particular mediante el control de la visco elasticidad en regiones de tasa de cizallamiento baja de las etapas de formación y de la laminación de la lámina después de haber sido alimentados a un troquel de extrusión.

El término " $\tan \delta$ " se refiere a una escala para la capacidad de cancelar el estrés aplicado a la resina y representa un grado de tensión residual que afecta a la resina durante la extrusión.

25

Cuando la resina tiene un valor bajo de $\tan \delta$, muestra un estrechamiento mayor, mientras que se ha aumentado el estrés residual, de tal manera que puede ser aumentada una tasa de contracción térmica durante una etapa posterior al proceso. Sin embargo, cuando la resina tiene un valor alto de $\tan \delta$, muestra un estrechamiento reducido y un estrés residual bajo, de tal manera que puede ser disminuida una tasa de contracción térmica durante una etapa posterior al proceso.

La comparación y el control de los valores de $\tan \delta$ son significativos en una región donde la tasa de cizallamiento que involucra el estrechamiento y la contracción térmica durante la laminación es baja. Adicionalmente, debido a que el estrechamiento y la contracción térmica son afectados considerablemente por un índice de flujo de fusión (MI) de la

resina, es muy difícil mejorar las propiedades de estrechamiento y de contracción térmica solamente a través de una distribución de peso molecular en la comparación de la resina con una resina en otra región de MI.

- 5 La presente invención está caracterizada en que las propiedades reológicas que afectan directamente al estrechamiento y a la contracción térmica están representadas y definidas en función de la tasa de cizallamiento y del MI.

En la presente invención, el estrechamiento (también llamado estricción) se refiere a un fenómeno por el cual un ancho de lámina o película es reducido con relación a una anchura de una matriz cuando una resina fundida resultante de la extrusión de una resina es estirada utilizando un rodillo de enfriamiento rotatorio.

En la presente invención, la laminación es un proceso de realización secuencial y continua de fusión y de vinculación transversal de una resina de copolímero de EVA mediante el apilado de una lámina de EVA, incluyendo un agente de vinculación transversal, una célula solar y otra lámina de EVA sobre un sustrato de vidrio y del prensado del producto resultante mientras la elevación de las temperaturas de reacción a temperaturas más altas o iguales a un punto de fusión y una temperatura de descomposición del agente de vinculación transversal. Si la resina de copolímero de EVA es derretida, tiene fluidez en algunos grados.

En la presente invención, el reómetro es un dispositivo utilizado para la medición de un módulo de elasticidad, de un módulo de visco elasticidad, la relajación de la tensión, la resistencia al arrastre, un módulo de la visco elasticidad dinámica o los similares.

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención, la resina de copolímero de EVA tiene un monómero de vinil acetato en un contenido de 25 a 33% en peso.

Si el contenido de monómero de vinil acetato es de menos de 25% en peso, la resina de copolímero de EVA puede demostrar de manera no deseable una transparencia baja y una adherencia pobre, finalmente es obtenida una película endurecida con una propiedad de desaireación baja y existe el riesgo de causar daños a una célula durante la fabricación de un módulo de las células solares.

Si el contenido de monómero de vinil acetato es mayor que un 33% en peso, la resina de copolímero de EVA puede tener una propiedad aislante eléctrica pobre y unas dificultades manejo debido a que es pegajosa y puede escaparse fácilmente hacia fuera debido a la viscosidad baja mostrada cuando es fundida para la laminación.

5

En la presente invención, cuando el valor de la $\tan \delta$ es más alto que su límite superior, la resina de copolímero de EVA muestran una contracción térmica reducida y un estrechamiento aumentado en una región que tiene una frecuencia de 1 rad/s o menos, que es una región de tasa de cizallamiento baja en el proceso de laminación, lo que hace difícil mejorar la productividad en la fabricación de las láminas. Sin embargo, cuando el

10

valor de la $\tan \delta$ es más bajo que su límite inferior, la resina de copolímero de EVA muestra una retracción térmica aumentada considerablemente mientras que tiene un estrechamiento aumentado, lo cual no es deseable.

15

En la presente invención, el peso molecular promedio Z (Mz) de la resina de copolímero de EVA es preferiblemente 220.000 g/mol o menos.

Si el peso molecular promedio Z (Mz) de la resina de copolímero de EVA es más alto que 220.000 g/mol, puede ser mostrada transparencia baja y puede ocurrir una formación de gel no deseable.

20

En la presente invención, la distribución de peso molecular (Mp/Mn) de la resina de copolímero de EVA está preferentemente en el rango de 3,5 a 4,5.

25

Si la distribución de peso molecular (Mp/Mn) de la resina de copolímero de EVA es de menos de 3,5, puede ser mostrado un aumento del estrechamiento y una capacidad de procesamiento baja. Si la distribución de peso molecular (Mp/Mn) de la resina de copolímero de EVA es más alta que 4,5, pueden ser mostradas una tasa de contracción térmica alta y una transparencia baja y puede ocurrir una formación de gel no deseable.

30

En la presente invención, el índice de flujo de fusión (MI) de la resina de copolímero de EVA es preferiblemente de 6 a 35 g/10 min, medida a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg utilizando el método ASTM D 1238.

35

Si el índice de flujo de fusión de la resina de copolímero de EVA es de menos de 6 g/10 min, puede mostrarse una no deseable capacidad pobre de procesamiento. Si el índice

de flujo de fusión de la resina de copolímero de EVA es mayor de 35 g/10 min, la resina fundida puede escaparse de manera no deseable hacia fuera a una región entre un sustrato de vidrio y una lámina posterior durante la laminación.

- 5 La presente invención proporciona un método para la fabricación de una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA) para una lámina de un encapsulante de una célula solar.

El método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA incluye la alimentación
 10 de 67 a 75% en peso de un monómero de etileno y de un 25 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato a un reactor tubular, la adición de un iniciador, basado en peróxido, en un contenido de 50 a 3.000 ppm y, la realización de la polimerización bajo las condiciones de una temperatura de polimerización de 200 a 300 °C, una presión de polimerización de 2.500 a 3.000 kg/cm² y un tiempo de polimerización de 2 a 20 minutos,
 15 en donde el iniciador con base de peróxido es una mezcla que incluye por lo menos dos iniciadores basados en peróxido e incluye uno de los por lo menos dos iniciadores con base de peróxido y estando el otro en una proporción de 1 : χ en peso, donde $0 < \chi \leq 8,0$ y la resina de copolímero de EVA satisface con las siguiente fórmula:

20
$$1,85 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 3,12) < \tan \delta < 2,33 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 2,81).$$

La mezcla del iniciador con base de peróxido es una mezcla de uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste de (A) compuesto basado en dicarbonato dialquilperoxi, (B) compuesto basado en pivalato alquil peroxi, (C) compuesto basado en
 25 etil hexanoato alquil peroxi y (D) compuesto basado en peróxido dialquilo, estando los uno o más compuestos (A):(B):(C):(D) en una proporción de e:f:g:h en peso, en donde e, f, g y h están en el rango de 0 a 8,0 , y por lo menos uno de los e, f, g y h no es cero (0). Si la proporción de mezcla por peso de los iniciadores con base de peróxido está fuera del rango indicado más arriba, no es fácil controlar los pesos moleculares de los
 30 iniciadores con base de peróxido, lo cual no es deseable.

En la presente invención, pueden ser utilizados ejemplos concretos del compuesto basado en dicarbonato dialquilperoxi tal como el iniciador puede incluir di (2-etilhexil) peroxi-dicarbonato o di-butil peroxi-dicarbonato, los ejemplos específicos de un
 35 compuesto basado en pivalato alquil peroxi pueden incluir t-amil peroxipivalato o t-butil peroxipivalato, los ejemplos específicos de un compuesto basado en etil hexanoato alquil

peroxi pueden incluir t-amil peroxi-2-etilhexanoato, t-butil peroxi-2-etilhexanoato o tert-butil peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato y los ejemplos específicos de un compuesto basado en peróxido dialquil pueden incluir di-t-butil peróxido o di-t-amil peróxido.

5 El alquilo incluye grupos alquil C1 a C10.

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención, es añadido el iniciador con base de peróxido en una concentración de 50 a 3.000 ppm.

10

Si la concentración del iniciador con base de peróxido añadido es de menos de 50 ppm, puede ser mostrada una tasa baja de rotación de EVA debido a una temperatura de polimerización baja y no es fácil controlar el peso molecular, los cuales no son deseables.

Si la concentración del iniciador con base de peróxido añadido es mayor que 3.000 ppm,

15

la resina de copolímero de EVA es susceptible de descomposición debido a una temperatura de polimerización alta y es generado el ácido acético causando corrosión a los grupos de reacción debido a la descomposición de vinil acetato, lo que de tal modo puede perjudicar de manera no deseable la estabilidad.

20

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención, la temperatura de polimerización está preferiblemente en el rango de 200 a 300 °C.

Si la temperatura de polimerización es más baja que 200 °C, una tasa de rotación de EVA

25

puede ser baja y es difícil obtener el peso molecular deseado y la distribución de peso molecular. Si la temperatura de polimerización es más alta que 300°C, puede ocurrir una reacción de descomposición, dando como resultado una corrosión de los grupos de reacción y una no deseable alteración de la estabilidad.

30

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención, la presión de polimerización está preferentemente en el rango de 2500 a 3000 kg/cm².

Si la presión de polimerización es de menos de 2500 kg/cm², la reacción se lleva a cabo

35

de manera insuficiente o la estabilidad de trabajo puede ser disminuida de manera indeseable. Si la presión de polimerización es más alta que 3000 kg/cm², la estabilidad de

trabajo puede ser alterada debido al rendimiento limitado de una bomba de alta presión.

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención, el tiempo de polimerización está preferentemente en el rango de 2 a 20 minutos.

Si el tiempo de polimerización es menos de 2 minutos, una tasa de rotación de EVA puede ser baja y puede ser obtenido un peso molecular pequeño, los cuales no son deseables. Si el tiempo de polimerización es más alto que 20 minutos, puede que no sea fácil controlar la presión e puede ocurrir de manera no deseable la formación de gel.

La presente invención está ilustrada más en detalle a través de los siguientes ejemplos, sin embargo, el alcance de la presente invención no está limitado a estos ejemplos.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

La resina de copolímero EVA con un 28% en peso de un monómero de vinil acetato fue mezclada con un 72% en peso de un monómero de etileno y la mezcla resultante fue alimentada a un reactor tubular utilizando el método de acuerdo con la presente invención y fueron añadidos 1200 ppm de una mezcla de di (2-etilhexil) peroxi-dicarbonato, t-butil peroxi-pivalato, t-butil peroxi-2-etilhexanoato y tert-butil peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato (en una mezcla de proporción en peso de 20:20:30:30) como un catalizador generador de radical y transferido por la fuerza al reactor tubular con una bomba de alta presión, seguido de la realización de la polimerización bajo unas condiciones de una presión de polimerización de 2650 kg/cm², una temperatura de polimerización de 235 °C y un tiempo de polimerización de 3 minutos, fabricando de este modo una resina de copolímero de EVA.

La resina de copolímero de EVA fabricada muestra un índice de flujo de fusión (MI) de 17,2 y una distribución de peso molecular de 4,06.

Ejemplo 2

La resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención fue fabricada bajo

sustancialmente las mismas condiciones de polimerización como en el Ejemplo 1, tal y como se indica en la Tabla 1, excepto que la temperatura de polimerización fue elevada a 250°C y la presión de polimerización fue reducida a 2600 kg/cm². La resina de copolímero de EVA fabricada mostró un índice de flujo de fusión (MI) de 26,8 y una distribución de peso molecular de 4,36.

Ejemplos Comparativos 1 y 2

Las resinas de copolímero de EVA de los Ejemplos comparativos 1 y 2 fueron fabricadas de acuerdo con el método convencional para la fabricación de una resina de copolímero de EVA utilizando en un reactor autoclave de una mezcla de un monómero de etileno, un monómero de vinil acetato, un catalizador generador de radical y un agente de control de peso molecular, seguido por la realización de la polimerización bajo unas condiciones de polimerización de una presión de polimerización de 2000 kg/cm² o menos y una temperatura de polimerización de 220 a 260 °C. Fueron comparadas las propiedades físicas de las resinas de copolímero de EVA fabricadas y las resinas de copolímero de EVA comercialmente disponibles.

Las propiedades físicas de las resinas de copolímero de EVA fabricadas de acuerdo con los Ejemplos de la presente invención y las de los Ejemplos comparativos fueron medidas por el siguiente método de medición y los resultados de las mismas aparecen en la Tabla 1. Adicionalmente, fueron formadas películas y láminas utilizando las resinas de copolímero de EVA fabricadas bajo las condiciones siguientes de formación para la película y la lámina y fueron evaluadas las propiedades físicas de las películas y de las láminas formadas y el resultado de las mismas también se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

La resina de copolímero de EVA del Ejemplo 3 comparativo fue fabricada bajo sustancialmente las mismas condiciones de polimerización como las del Ejemplo 1, excepto que la temperatura de polimerización fue elevada a 240 °C y la presión de polimerización fue reducida a 2600 kg/cm². La resina de copolímero de EVA fabricada mostró un índice de flujo de fusión (MI) de 20,3 y una distribución de peso molecular de 4,42.

Medición de las Propiedades Físicas

Fueron medidas varias propiedades físicas de las resinas de copolímero de EVA preparadas en los Ejemplos 1 y 2 y en los Ejemplos comparativo 1 a 3 en los siguientes métodos y estándares.

5

1) Medición de índice de flujo de fusión: Fue medido el índice de flujo de fusión (MI) a 190 ° C bajo una carga de 2,16 kg utilizando ASTM D1238.

2) Medición del Contenido de VA: El contenido VA fue medido usando la Espectroscopia Infrarroja de Transformación de Fourier (FT-IR).

10

3) Medida de los pesos moleculares medios (Mn, Mp y Mz): Fueron medidos los pesos moleculares promedio Mp, Mn y Mz mediante cromatografía de permeación de gel.

15

4) Tan δ : Con el fin de medir las propiedades visco elásticas de la resina de copolímero de EVA, fue realizado un barrido de frecuencia utilizando un "Sistema de Expansión Avanzado Reométrico (ARES)" de TA Instruments Ltd. En función del resultado de la medición fueron obtenidos, un módulo de almacenamiento (G') y un módulo de pérdida (G''), los valores de tan δ fueron calculados como el ratio de relación entre los módulos de la pérdida y del almacenamiento, es decir, G''/G' , y fueron comparados los valores de tan δ de acuerdo con las frecuencias indicadas a lo largo del eje X.

20

5) Contracción térmica: Fue cortada una película en un tamaño de 10 x 10 cm, sumergida en el agua a 80 °C durante 5 minutos y enfriada a temperatura ambiente y fueron medidas las longitudes de MD y TD para evaluar la contracción térmica de la película.

25

Condiciones de formación de la película

30

Las resinas de copolímero de EVA preparadas de acuerdo con los Ejemplos 1 y 2 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 fueron sometidas a extrusión usando un extrusor de un solo tornillo que tiene un diámetro de tornillo de 40 mm y una anchura de matriz T de 400 mm a una temperatura de extrusión de 100 °C y una velocidad de rotación de tornillo de 50 rpm, de tal modo que en la fabricación de películas de tipo lámina tiene cada una un espesor de 50 μm .

35

Con el fin de evaluar el estrechamiento, fueron medidos los anchos de las películas. A medida que aumenta la anchura de la película, el estrechamiento es deseablemente reducido.

Condiciones de formación de las láminas

Las láminas fueron fabricadas de resinas de copolímero de EVA utilizando un extrusor.

- 5 Las temperaturas de extrusión y las temperaturas de matriz T fueron mantenidas en 100 °C y las velocidades lineales de la formación de la lámina fueron mantenidas a 2,5 m/min. Cada una de las láminas fabricadas fue de 0,45 mm.

Tabla 1

10

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3
Tipo de Reactor		Tubular	Tubular	Tubular	Autoclave	Tubular
MI		17,2	26,8	12,7	21,9	20,3
Contenido de VA	%	27,4	26,8	27,5	27,5	27,8
GPC	Mn	19.000	17.300	23.300	19.900	17.400
	Mp	77.200	75.400	104.800	89.500	76.900
	Mz	200.200	198.500	353.200	281.600	200.150
	MPD	4,06	4,36	4,50	4,50	4,42
ARES (100 °C)	Viscosidad Cero	2,3.E+0,5	1,6.E+0,5	5,4E+0,5	2,4E+0,5	2,4.E+0,5
	n* ($\omega=0.1$)	1,6.E+0,5	1,2.E+0,5	2,4E+0,5	1,4E+0,5	1,6.E+0,5
	STI	14,6	12,4	20,7	14,8	15,8
Formula Tan δ		Satisfecha	Satisfecha	No Satisfecha	No Satisfecha	No Satisfecha
Ancho de película	mm	265	268	268	268	265
Contracción (%)	MD	1,5	1,5	15	5	4
	TD	0	0	3	0,5	1

Tal y como se indica en la Tabla 1, cuando se satisface la fórmula de la tan δ , las resinas de copolímero de EVA preparadas en los Ejemplos de la presente invención muestran las

tasas de mejora de estrechamiento y las tasas de contracción térmica muy baja durante la fabricación de la lámina.

Adicionalmente, como en el Ejemplo 2, es entendido que cuando la fórmula de la $\tan \delta$ es
5 satisfecho incluso con diferentes valores de MI, la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo 2 muestra la misma tasa de contracción en niveles similares de estrechamiento.

Sin embargo, cuando la fórmula de la $\tan \delta$ no está satisfecha incluso con un amplio
10 rango de distribución de peso molecular, la resina de copolímero de EVA fabricada usando un reactor autoclave muestra una tasa de contracción considerablemente alta.

Además, como en el Ejemplo comparativo 3, cuando es empleado el mismo reactor
tubular la fórmula de la $\tan \delta$ no es satisfecha incluso con la misma distribución de peso
15 molecular, la resina de copolímero de EVA preparada en el Ejemplo comparativo 3 muestra un estrechamiento reducido y una tasa de contracción más alta que las resinas de copolímero de EVA preparadas en los Ejemplos 1 a 3.

Mientras que la resina de copolímero de EVA de acuerdo con la presente invención y el
20 método para la fabricación de la misma han sido particularmente demostrados y descritos con referencia a los ejemplos de las realizaciones, se entenderá por aquellos de habilidad ordinaria en la Técnica que pueden ser hechos varios cambios en la forma y en los detalles de la misma sin apartarse del espíritu y del ámbito de la presente invención de acuerdo con lo definido por las siguientes reivindicaciones.

25

REIVINDICACIONES

1. Una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA) para una lámina de un encapsulante de una célula solar, que consta de un 25 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato, en donde la resina de copolímero de EVA tiene un valor de la $\tan \delta$, tal como fue medido a 100 °C usando un reómetro que funciona a una frecuencia de 1 radián por segundo (rad/s) o menos, satisfaciendo la siguiente fórmula:

$$1,85 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 3,12) < \tan \delta < 2,33 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 2,81).$$

2. La resina de copolímero de EVA de la reivindicación 1, en la que un peso molecular promedio Z (Mz) de la resina de copolímero de EVA es de 220.000 g/mol o menos.

3. La resina de copolímero de EVA de la reivindicación 1, en donde una distribución de peso molecular (Mp/Mn) de la resina de copolímero de EVA está en el rango de 3,5 a 4,5.

4. La resina de copolímero de EVA de la reivindicación 1, en donde un índice de flujo de fusión (MI) de la resina de copolímero de EVA está en el rango de 6 a 35 g/10 min a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg utilizando ASTM D1238.

5. Un método para la fabricación de una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA), método que comprende:

La alimentación a un reactor tubular de 67 a 75% en peso de un monómero de etileno y de 25 a 33% en peso, de un monómero de vinil acetato

La adición de un iniciador de basado en peróxido en un contenido de 50 a 3.000 ppm;

La realización de la polimerización bajo unas condiciones de una temperatura de polimerización de 200 a 300 ° C, una presión de polimerización de 2.500 a 3.000 kg/cm² y un tiempo de polimerización de 2 a 20 minutos,

En donde el iniciador con base de peróxido es una mezcla incluyendo por lo menos dos iniciadores basados en peróxido e incluye uno de los por lo menos dos iniciadores con base de peróxido y estando el otro en una proporción de 1 : χ en peso, donde $0 < \chi \leq 8,0$ y la resina de copolímero de EVA cumple con la siguiente fórmula:

$$1,85 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 3,12) < \tan \delta < 2,33 \cdot \ln(MI) / (0,72 \cdot \ln(\text{frecuencia}) + 2,81).$$

6. El método de la reivindicación 5, en donde la mezcla con base de peróxido iniciador es una mezcla de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste de (A) compuesto basado en dicarbonato dialquilperoxi, (B) compuesto basado en pivalato alquil peroxi, (C) compuesto basado en etil hexanoato alquil peroxi y (D) compuesto basado en peróxido dialquilo, estando los uno o más compuestos (A):(B):(C):(D) en una proporción de e:f:g:h en peso, en donde e, f, g y h están en el rango de 0 a 8,0 , y por lo menos uno de los e, f, g y h no es cero (0).

FIG. 1

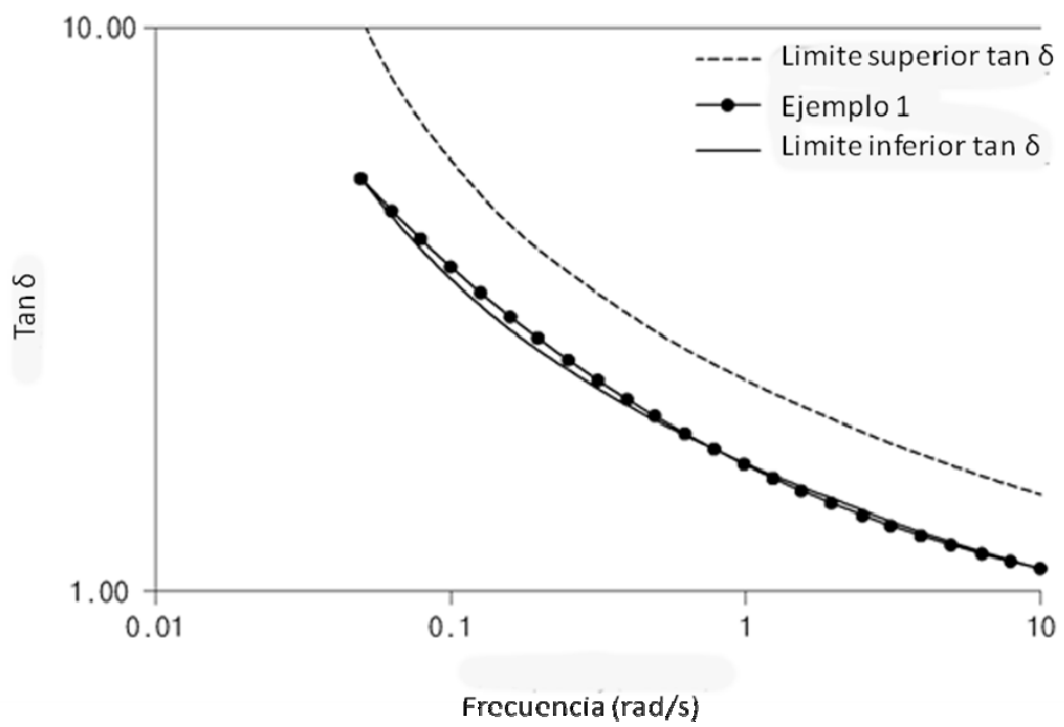


FIG. 2

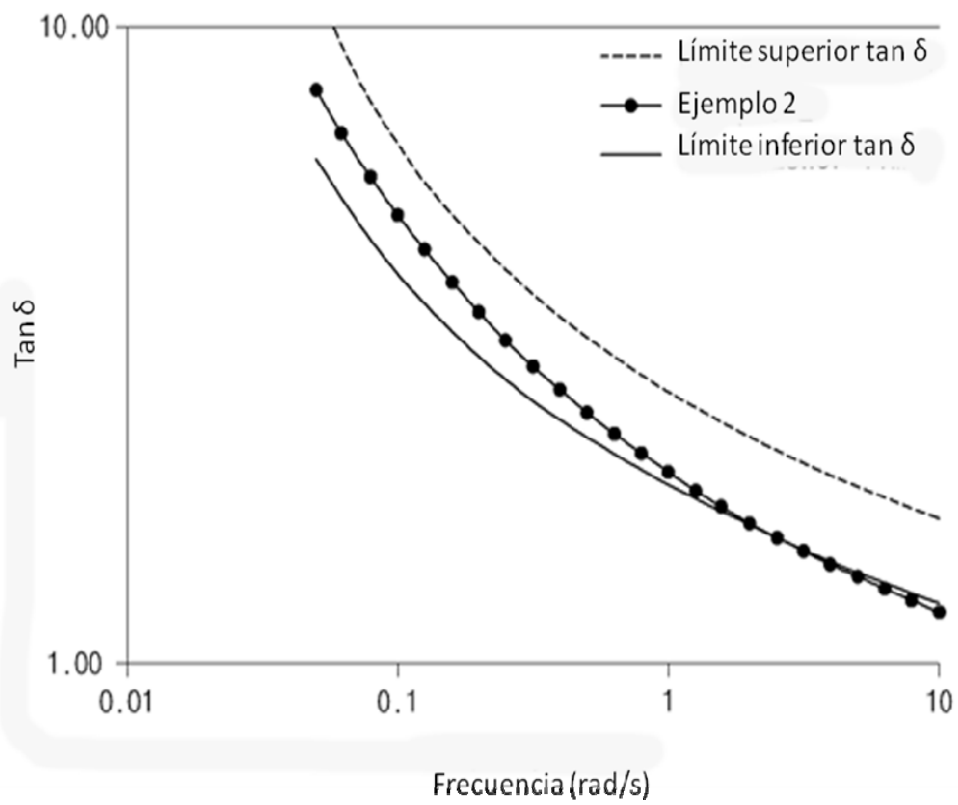


FIG. 3

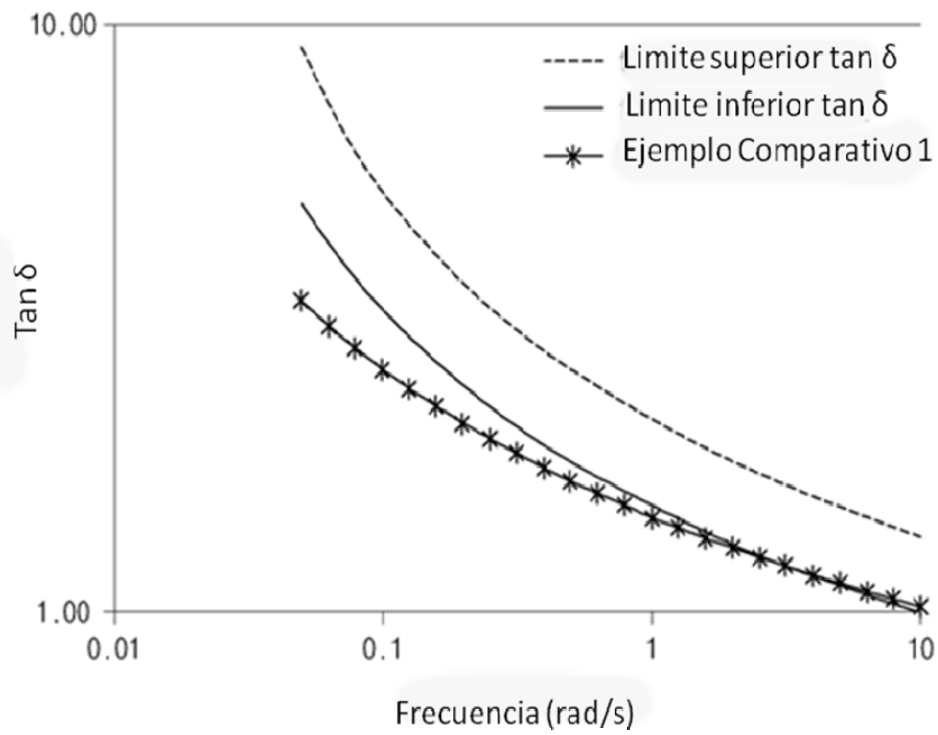


FIG. 4

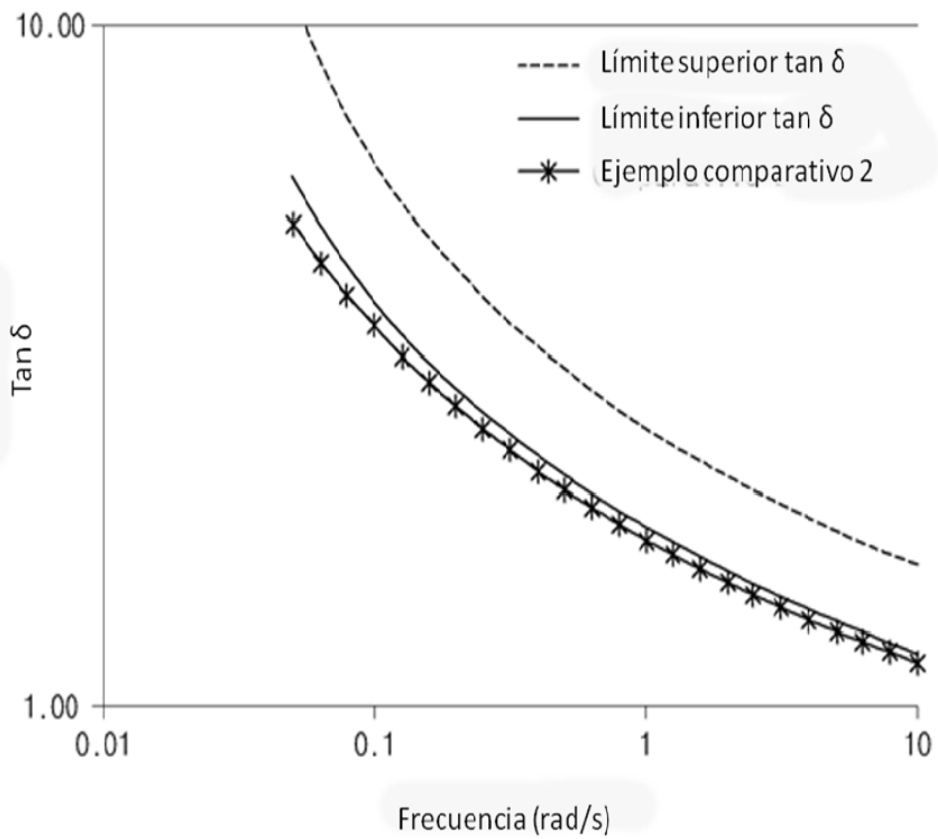


FIG. 5

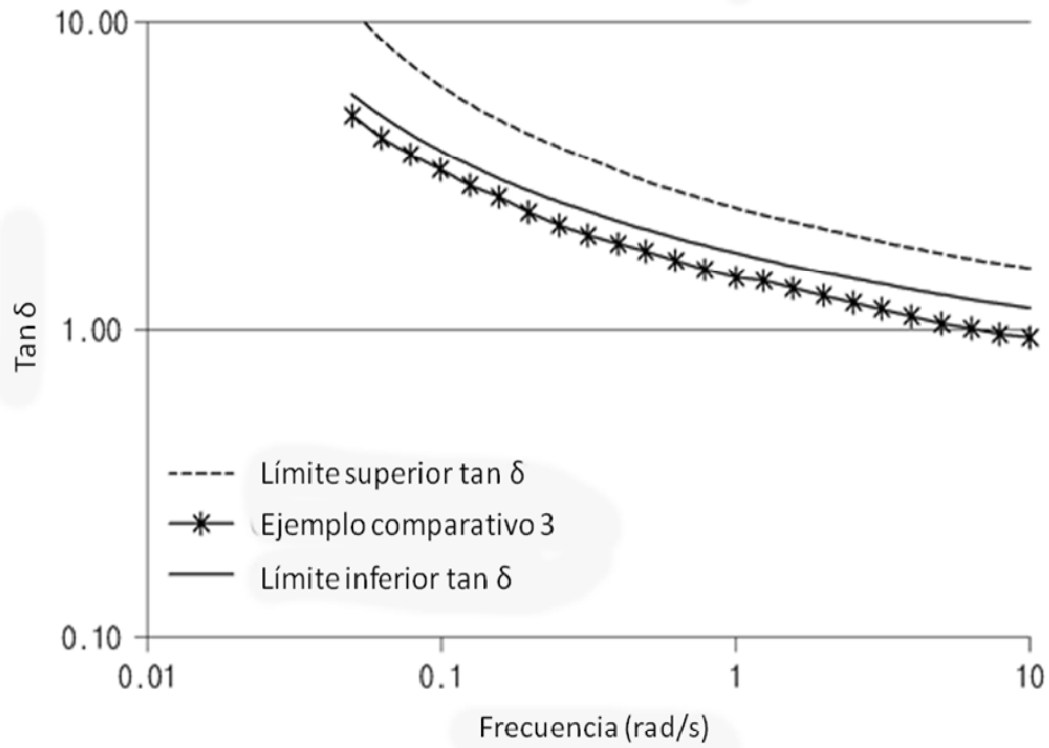
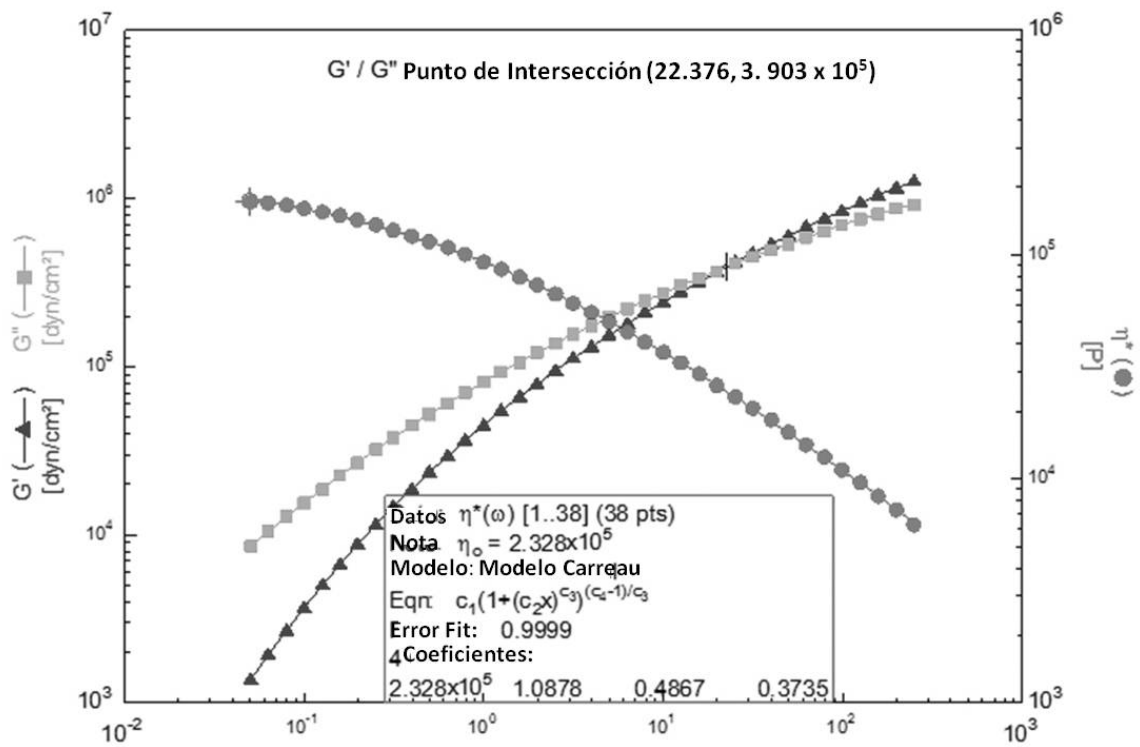


FIG. 6



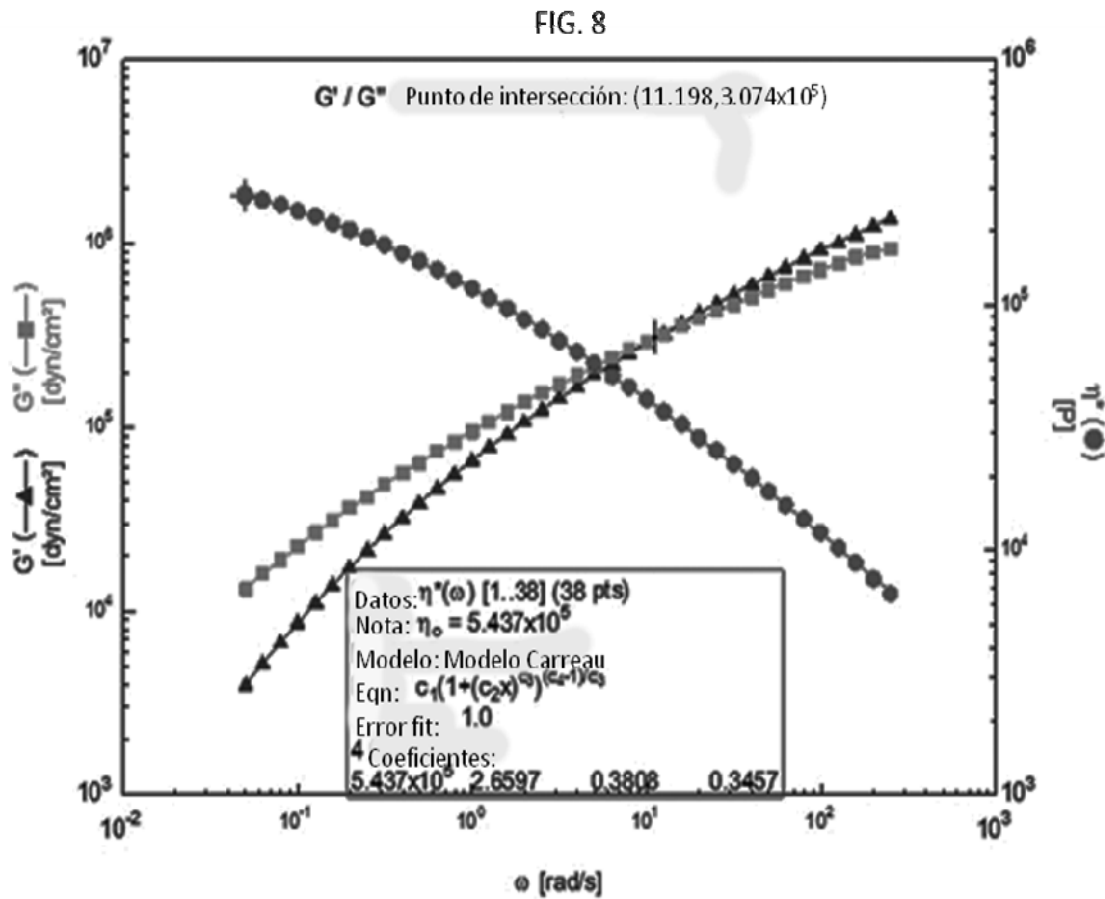
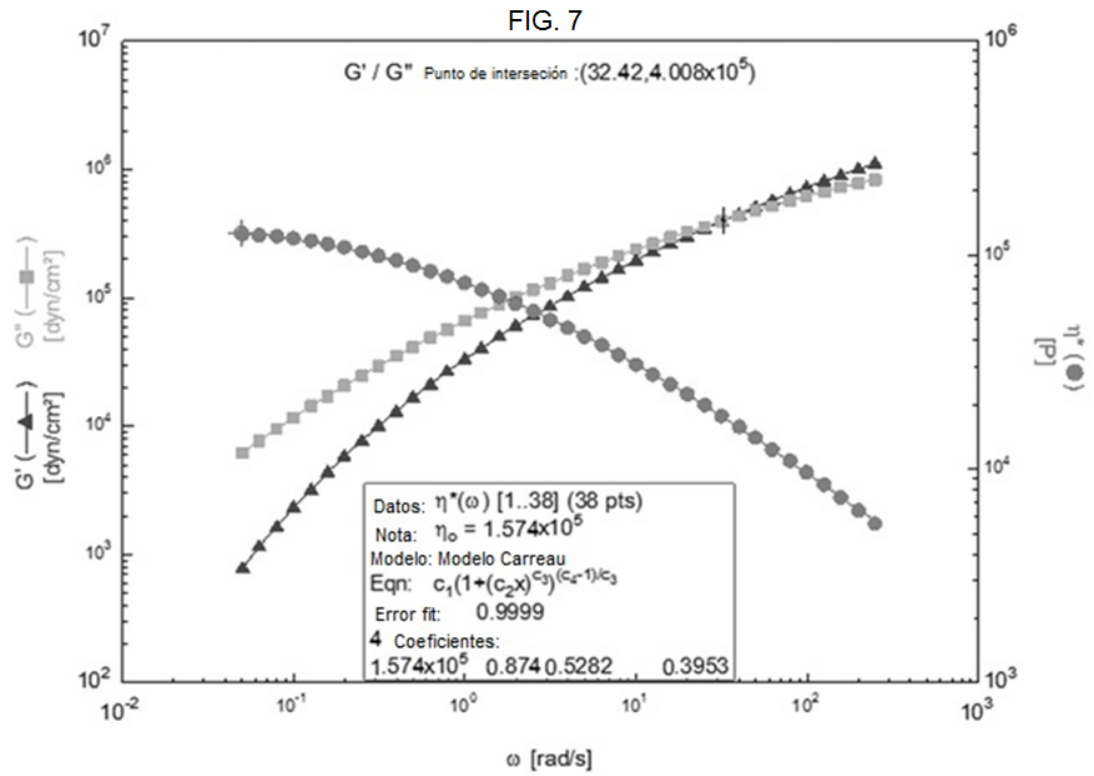


FIG. 9

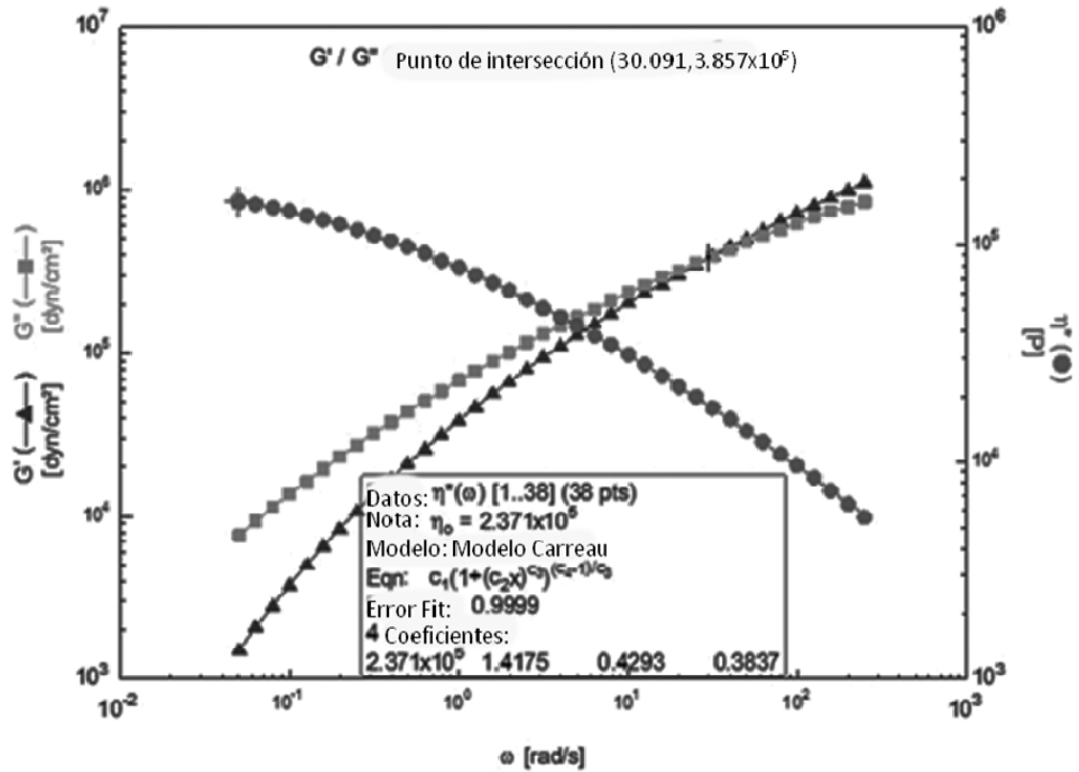


FIG. 10

P280PV Frecuencia de barrido (Temp (100c), Tensión (10%))

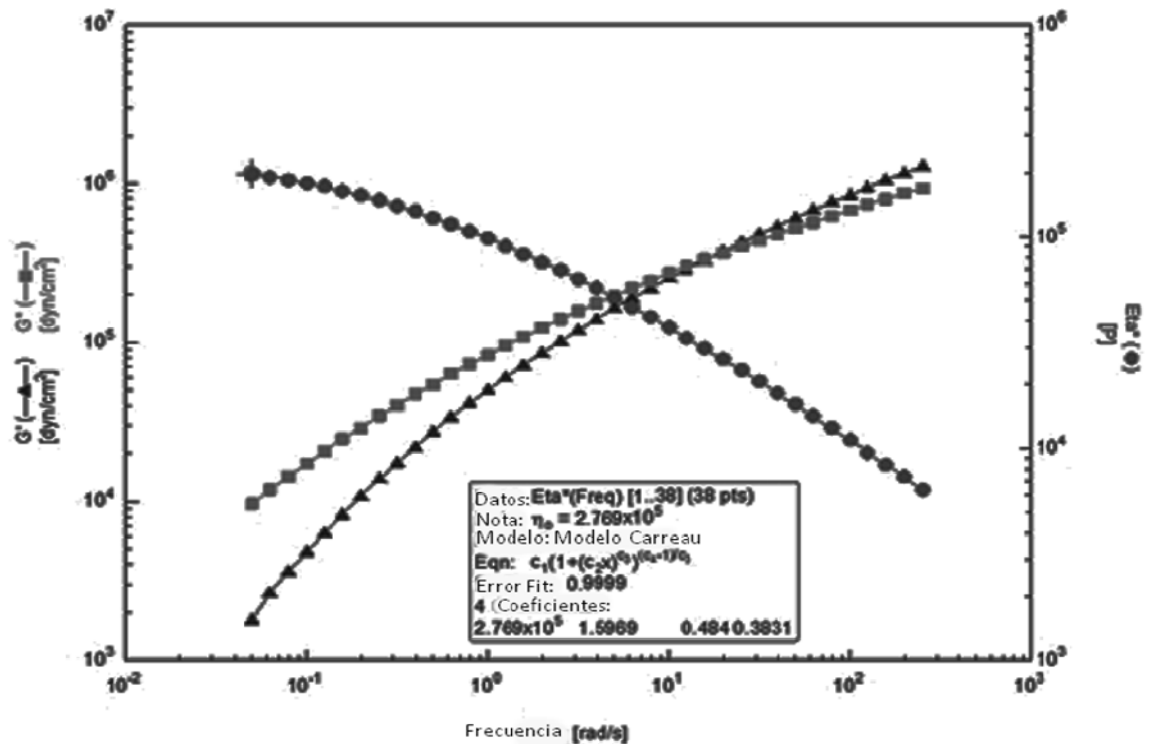
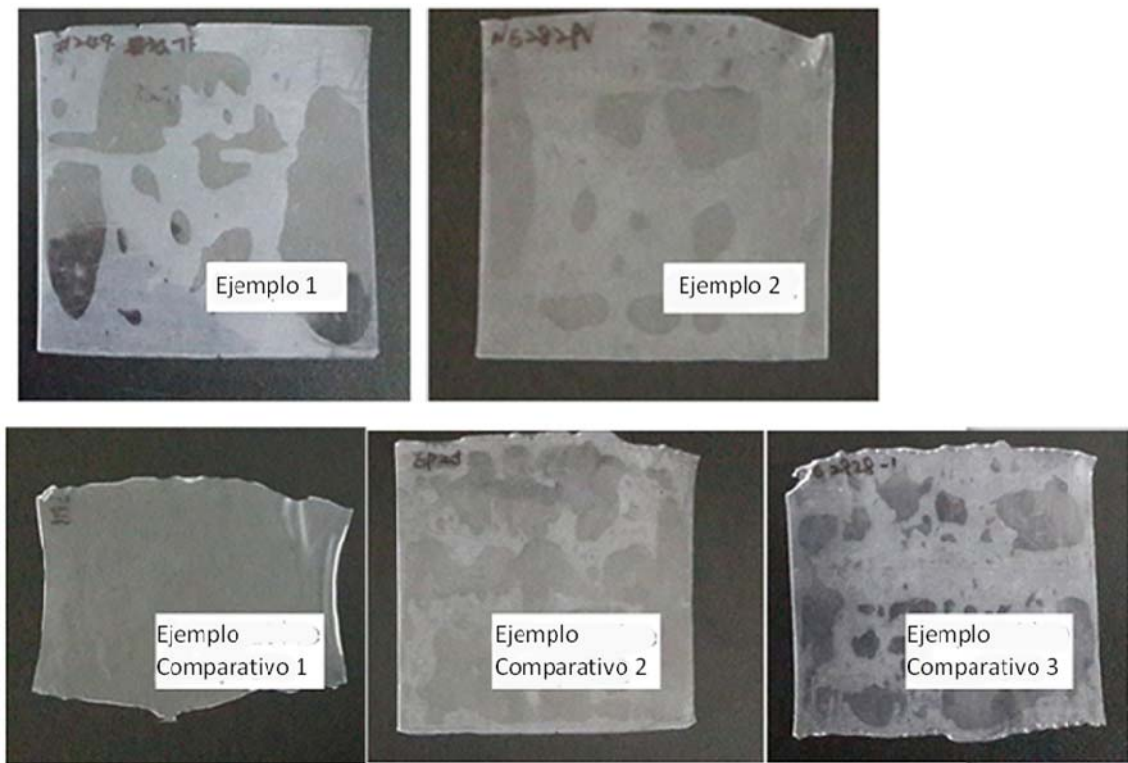


FIG. 11





- ②① N.º solicitud: 201531366
②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.09.2015
③② Fecha de prioridad: **03-12-2014**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	KR 20120015551 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS) 22.02.2012, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 18.04.2016]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW2012045, Número de acceso: 2012-C80597.	1-6
X	WO 2014122392 A1 (ARKEMA FRANCE) 14.08.2014, página 4, líneas 18-27; página 6, línea 32; página 7, línea 2 – página 8, línea 4; ejemplos.	1-6
X	KR 20120119815 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS) 31.10.2012, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 26.04.2016]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW201353, Número de acceso: 2012-Q68566.	1,4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
28.04.2016

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08F218/08 (2006.01)

C08F210/02 (2006.01)

C08F2/00 (2006.01)

H01L31/048 (2014.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C08F, H01L

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, Base de datos de texto completo de patentes TXP, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 27.04.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-6	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	KR 20120015551 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS)	22.02.2012
D02	WO 2014122392 A1 (ARKEMA FRANCE)	14.08.2014
D03	KR 20120119815 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS)	31.10.2012

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una resina de copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), con un contenido en acetato de vinilo entre 25 y 33%, para una lámina encapsulante de célula solar, así como su método de fabricación.

El documento D01 divulga una resina EVA con un contenido entre el 28 y el 32% de acetato de vinilo que constituye una lámina encapsulante de células solares, así como su procedimiento de obtención en un reactor tubular. Las condiciones de polimerización son las siguientes: entre 200 y 260°C, entre 2500-3000kg/cm² y tiempo de polimerización comprendido entre 2 y 20 minutos. El iniciador es una mezcla de un compuesto basado en un pivalato alquil-peroxi y en peroxi-etil hexanoato, en proporciones entre 50 y 1000 ppm. El copolímero EVA obtenido tiene un peso molecular M_z de 250000 g/mol o inferior, una distribución de pesos moleculares de 4 o menos y un índice de fluidez de 6 a 30g/min (resumen WPI).

El documento D02 divulga un método de fabricación de una resina EVA que comprende la alimentación de un monómero de etileno de un 67 a 76% y de un 24 a 33% de un monómero de acetato de vinilo (ejemplos), preferentemente, en la entrada de un reactor tubular (página 7, líneas 3-14), en donde la polimerización se realiza entre 200 y 300°C (página 7, línea 2) y a una presión entre 2500 y 3000 kg/cm² (página 6, línea 32). El método comprende, además, la adición de uno o varios iniciadores entre 50 y 3000 ppm (página 7, línea 19). El sistema iniciador es de base peróxido eligiéndose del grupo de percarbonatos, compuestos a base de pivalato alquil-peroxi, compuestos basados en etil hexanoato de alquilperoxi y compuestos basados en peróxido de dialquilo (página 7, línea 21-página 8, línea 4). La resina EVA preparada se utiliza como lámina encapsulante en paneles fotovoltaicos (página 4, líneas 18-27).

El documento D03 divulga una lámina del copolímero EVA para encapsulante de células solares que tiene entre 25 y 32% de acetato de vinilo y un índice de fluidez de 6 a 30 g/10 min medido a 190°C y 2,16Kg (resumen WPI).

Los documentos D01 a D03 divulgan, de forma independiente, láminas del copolímero EVA para encapsulante de células solares, con un contenido de acetato de vinilo comprendido entre 25 y 33%, como así recoge la reivindicación 1 de la solicitud. Si bien ninguno de estos documentos divulga las propiedades mecánicas dinámicas (tan δ , entre otras) de las resinas EVA obtenidas, se considera que a igualdad de resina EVA se obtendrán las mismas propiedades viscoelásticas, como las definidas por tan δ y que se recogen en la solicitud.

Por lo tanto, a la luz de lo divulgado en el estado de la técnica, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 6 no cumple con el requisito de novedad (Art. 6.1. Ley 11/1986 de Patentes).