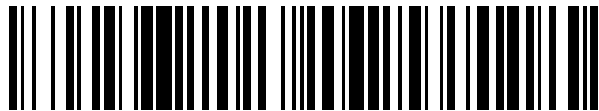


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 124**

21 Número de solicitud: 201531365

51 Int. Cl.:

**C08F 218/08** (2006.01)

**C08F 210/02** (2006.01)

**C08F 2/00** (2006.01)

**H01L 31/048** (2014.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

**24.09.2015**

30 Prioridad:

**24.12.2014 KR 10-2014-0192285**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**24.06.2016**

Fecha de la concesión:

**17.11.2016**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**24.11.2016**

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**HAN, Jae Hyuck;**  
**JANG, Hee Jung;**  
**CHO, Jae Whan y**  
**PARK, Ji Yong**

74 Agente/Representante:

**LÓPEZ CAMBA, María Emilia**

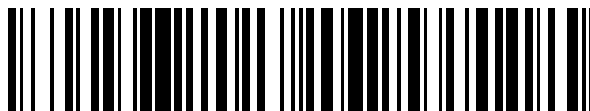
54 Título: **Método para la fabricación de un copolímero de etilvinilacetato para un encapsulante de células solares y la resina obtenida por el mismo**

**ES 2 575 124 B1**

19

OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 575 124**

21 Número de solicitud: 201531365

## 57 Resumen:

Método para la fabricación de un copolímero de Etilvinilacetato para un encapsulante de células solares y la resina obtenida por el mismo.

Se proporciona un método para la fabricación de 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 transparencia alta, definiendo específicamente un método de alimentación de monómeros a un reactor tubular y una resina de copolímero EVA obtenida por el método de fabricación. El método incluye la alimentación de 67 a 76% en peso de un monómero de etileno y 24 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato para sólo una parte de la entrada de alimentación de un reactor tubular, añadiendo un iniciador basado en peróxido en un contenido de 50 a 3.000 ppm, siendo el iniciador con base de peróxido una mezcla iniciadora de uno o varios compuestos basado en peróxido seleccionados del grupo que consiste de (A) un compuesto basado en dicarbonato de dialquilperoxi, (B) un compuesto basado en de pivalato alquil peroxi, (C) un compuesto basado en alquil peroxi etil hexanoato y (D) un compuesto basado en peróxido dialquilo, estando los uno o más compuestos (A):(B):(C):(D) en una proporción de e:f:g:h por peso, en donde e, f, g y h están en el rango de 0 a 8,0 y una polimerización a una temperatura de 200 a 300° C bajo una presión de 2500 a 3000 kg/cm<sup>2</sup> de 2 a 20 minutos. La resina de copolímero EVA tiene un peso molecular de Z promedio (Mz) de 220.000 g/mol o menos, una distribución de peso molecular (Mp/Mn) de 4,3 o inferior y un índice de flujo de fusión en el rango de 6 a 35 g/10 min a 190° C bajo una carga de 2,16 kg. De acuerdo con esto, puede ser proporcionada la resina de copolímero EVA que tiene una tasa de contracción térmica baja y transparencia alta.

ES 2 575 124 B1

**DESCRIPCIÓN**

**MÉTODO PARA LA FABRICACIÓN DE UN COPOLÍMERO DE ETILVINILACETATO  
PARA UN ENCAPSULANTE DE CÉLULAS SOLARES Y LA RESINA OBTENIDA POR  
EL MISMO**

5

**REFERENCIA CRUZADA CON LA SOLICITUD RELACIONADA**

Esta solicitud reclama la prioridad para y el beneficio de la solicitud de Patente de Corea,  
10 Korean Patent Application No. 10-2014-0192285, presentada el 29 de diciembre de 2014,  
en la Korean Intellectual Property Office y todos los beneficios resultantes de ésta bajo el  
U.S.C. 119, cuyo contenido se incorpora aquí como referencia en su totalidad.

**ANTECEDENTES**

15

**1. Ámbito**

La presente invención se refiere a un método para la fabricación de una resina del  
copolímero de Etilvinilacetato o (EVA) utilizado para una lámina de un encapsulante de  
20 célula solar, que tiene una tasa de contracción térmica baja y una transparencia alta,  
definiendo específicamente un método de alimentación de monómeros a un reactor  
tubular y una resina de copolímero de EVA obtenida por el método de fabricación.

**2. Descripción de la Técnica relacionada**

25

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, un sustrato de cristal transparente está además laminado en una cara  
expuesta a la luz del sol y una lámina que tiene unas propiedades excelentes de prueba a  
30 la humedad y de resistencia a la intemperie y excelente está laminada en el otro lado. La  
laminación es llevada a cabo mediante el apilado 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.

35

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 altas transparencia, adherencia y resistencia a la intemperie 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 la 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 alta transparencia pero puede mostrar propiedades aislantes eléctricas pobres. Adicionalmente, debido a que la resina de copolímero de EVA es pegajosa, pueden ser encontrada 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 están contenidos ojos de pescado o materiales  
extraños en la resina de copolímero de EVA de alta densidad, es muy difícil obtener una  
10 resina de copolímero de EVA de calidad alta. Adicionalmente, el reactor tubular  
proporciona una distribución de pesos moleculares más estrecha que el reactor  
autoclave. Sin embargo, en el reactor convencional, los monómeros de etileno y vinil  
acetato son alimentados adicionalmente a una parte a mitad de camino del reactor con el  
propósito de aumentar la productividad. En este caso, el reactor convencional  
15 proporciona un esquema de reacción similar a aquel del reactor autoclave, dando una  
distribución de peso molecular amplia. El documento de patente Korea Patent  
Registration No. 567365 divulga un proceso de polimerización de copolímeros de EVA  
utilizando un reactor tubular. Sin embargo, no se ha descrito un método de alimentación  
de los monómeros en la patente divulgada sino que solamente ha sido descrito que se  
20 han añadido iniciadores de polimerización a una parte de la entrada de alimentación y a  
dos o más partes.

## RESUMEN

25 Un objetivo de la presente invención que ha sido propuesto para superar los problemas  
las Técnicas anteriores, es proporcionar un método para la fabricación de una resina de  
copolímero de Etilvinilacetato (EVA) utilizada para una lámina de un encapsulante de  
célula solar, que tiene una tasa menor de contracción térmica y una transparencia más  
alta que una resina basada en un reactor autoclave o un reactor tubular convencional con  
30 el mismo contenido de vinil acetato, mediante la definición específica de un método de  
alimentación de monómeros a un reactor tubular.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una resina de copolímero de  
Etilvinilacetato (EVA) obtenida por el método de fabricación, teniendo la resina de  
35 copolímero de EVA una tasa mejorada de contracción térmica y una transparencia y una  
densidad reducida de ojos de pescado para ser utilizada para una lámina de un

encapsulante de célula solar.

Los aspectos de más arriba y otros aspectos de la presente invención serán descritos en o se mostrarán aparentes gracias a la siguiente descripción de los ejemplos de realizaciones.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la fabricación de una resina del copolímero de Etilvinilacetato (EVA), que comprende el método de la alimentación de 67 a 76% en peso de un monómero de etileno y un 24 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato para solamente una parte de la entrada de alimentación de un reactor tubular para la polimerización, en donde la polimerización se realiza bajo condiciones de una temperatura de polimerización de 200 a 300 °C, una presión de polimerización de 2.500 a 3.000 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de polimerización de 2 a 20 minutos.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA) fabricado por el método con el fin de ser utilizado convenientemente para una lámina de un encapsulante de célula solar.

Tal y como se ha descrito más arriba, de acuerdo con el método de fabricación de la resina de copolímero de EVA de la presente invención, la resina de copolímero de EVA que tiene una tasa de contracción térmica baja y una transparencia alta mientras que tiene una densidad baja de ojos de pescado y puede ser proporcionada fácilmente para posteriormente ser utilizada convenientemente para una lámina de un encapsulante de célula solar.

## **DESCRIPCIÓN DETALLADA**

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

La presente invención está dirigida a un método para la fabricación de una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA), incluyendo el método la alimentación de 67 a 76% en peso de un monómero de etileno y de 24 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato para sólo una parte de la entrada de la alimentación de un reactor tubular para la polimerización y la polimerización se realiza bajo condiciones de una temperatura de

polimerización de 200 a 300 ° C , una presión de polimerización de 2.500 a 3.000 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de polimerización de 2 a 20 minutos.

5 En el método para la fabricación de la resina de copolímero EVA, de acuerdo con la presente invención, el monómero de etileno y el monómero de de vinil acetato se alimentan a una parte de la entrada de la alimentación de un reactor tubular.

10 Cuando el monómero es alimentado adicionalmente a una parte a mitad de camino además de la parte de la entrada de la alimentación del reactor o el monómero es reaccionado en un reactor autoclave, la resina de copolímero de EVA para una lámina de un encapsulante de célula solar muestra una distribución de peso molecular amplia y un peso molecular promedio Z (Mz) elevado. De esta manera, es bastante difícil obtener una resina de calidad alta que tenga una transparencia alta y una densidad baja de ojos de pescado, que son las propiedades requeridas para el encapsulante de la célula solar.

15 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 etileno en un contenido de 67 a 76% en peso.

20 Si el contenido de monómero de etileno es de menos del 67% en peso, la resina de copolímero de EVA tiene la viscosidad más baja, de modo que puede escaparse hacia fuera a una región entre un sustrato de vidrio y una lámina posterior durante la laminación. Adicionalmente, la resina de copolímero de EVA es susceptible de deterioro por la luz o el calor, lo cual no es deseable. Si el contenido del monómero de etileno es mayor que el 76% en peso, pueden ser mostradas una transparencia baja y una capacidad pobre de procesamiento, finalmente es obtenida una película endurecida con una propiedad baja de desaireada y ahí existe el riesgo de causar daños a una celda durante la fabricación de un módulo de células solares.

30 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 24 a 33% en peso.

35 Si el contenido de monómero de vinil acetato es de menos de 24% en peso, la resina de copolímero de EVA puede mostrar de manera indeseable una transparencia baja y una adherencia pobre. Si el contenido de monómero de vinil acetato es superior al 33% en

peso, la resina de copolímero de EVA puede tener una propiedad aislante eléctrica pobre y dificultades de manejo debido a que es pegajosa y fácilmente puede escaparse hacia fuera debido a la viscosidad baja que mostró cuando fue fundida para la laminación.

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

10 Si la temperatura de polimerización es inferior a los 200 °C, una tasa de rotación de EVA puede ser baja y es difícil obtener el peso molecular y la distribución de peso molecular deseados. Si la temperatura de la polimerización es mayor que 300°C, puede ocurrir una reacción de descomposición, lo que da como resultado una corrosión de los grupos de la reacción y una estabilidad indeseablemente dañada.

- 15 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/cm<sup>2</sup>.

20 Si la presión de polimerización es de menos de 2500 kg/cm<sup>2</sup>, la reacción se lleva a cabo de manera insuficiente o la estabilidad de trabajo puede ser indeseablemente reducida. Si la presión de polimerización es mayor que 3000 kg/cm<sup>2</sup>, la estabilidad de trabajo puede ser dañada debido al limitado rendimiento de una bomba de alta presión.

25 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.

30 Si el tiempo de polimerización es de 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 mayor que 20 minutos, puede no ser fácil controlar la presión y puede ocurrir indeseablemente una formación de gel.

35 El método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, puede incluir además la adición de un iniciador con base de peróxido en una concentración de 50 a 3.000 ppm.



Si la concentración del iniciador añadido con base de peróxido es de menos de 50 ppm, puede ser mostrada una tasa baja de rotación de EVA debido a una temperatura de polimerización bajo y no es fácil controlar el peso molecular, los cuales no son deseables. Si la concentración del iniciador añadido con base de peróxido es mayor que 3.000 ppm, la resina de copolímero de EVA es susceptible de descomposición debido a una temperatura alta de polimerización y el ácido acético causar una corrosión a los grupos de reacción generada debido a la descomposición del vinil acetato, lo que de tal modo perjudica indeseablemente la estabilidad.

5

10 En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, el iniciador con base de peróxido es una mezcla incluyendo por lo menos dos iniciadores basados en peróxido y uno de los por lo menos dos iniciadores con base de peróxido y el otro están en una proporción de 1:  $\chi$  en peso, donde  $0 < \chi \leq 8.0$ .

15

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, la mezcla de iniciador con base de peróxido es una mezcla de uno o varios compuestos seleccionados del grupo que consiste en (A) compuesto de base de dicarbonato de dialquilperoxi, (B) compuesto de base de pivalato alquilperoxi, (C) compuesto con base de etil hexanoato alquilperoxi y (D) compuesto con base de peróxido dialquilo, estando los compuestos de uno o más (A):(B):(C):(D) en una proporción de e, f, g h en peso, 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).

20

25 Cuando la proporción de mezcla por peso de los iniciadores con base de peróxido está fuera del rango antes mencionado, no es fácil controlar el peso molecular, lo cual no es deseable.

En el método para la fabricación de la resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, pueden ser utilizados como iniciador los ejemplos específicos del compuesto base de dicarbonato de dialquilperoxi pueden incluir (2-etilhexil) peroxi-dicarbonato di-butil peroxi-dicarbonato, los ejemplos específicos de un compuesto base de pivalato de alquilperoxi pueden incluir t-amilo peroxipivalato o t-butilo peroxipivalato, los ejemplos específicos de un compuesto basado en etil hexanoato alquilperoxi pueden incluir t-amilo peroxi-2-etilhexanoato, t-butilo peroxi-2-etilhexanoato o tert-butil Peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato y los ejemplos concretos de un compuesto con base de dialquil

30

35

peróxido pueden incluir di-t-butil peróxido, o di-t-amil peróxido.

Con el fin de conseguir otro objetivo de la presente invención, la presente invención proporciona una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA) utilizada para una lámina  
5 de un encapsulante de célula solar, que tiene un peso molecular promedio Z (Mz) de 220.000 g/mol o menos, una distribución de peso molecular (Mp/Mn) de 4,3 o menos y un índice de flujo de fusión de 6 a 35 g/10 min, tal como fue medido a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg mediante la utilización del método ASTM D 1238.

10 En la presente invención, el peso molecular promedio Z (Mz) de la resina de copolímero de EVA es preferiblemente de 220.000 g/mol o menos. Si el peso molecular de promedio Z (Mz) de la resina de copolímero de EVA es superior a 220.000 g/mol, puede ser mostrada una transparencia pobre y puede ocurrir indeseablemente la formación de gel.

15 En la presente invención, la distribución de peso molecular (Mp/Mn) de la resina de copolímero de EVA es preferiblemente 4,3 o menos. Si la distribución de peso molecular (Mp/Mn) de la resina de copolímero de EVA es mayor que 4,3, pueden ser mostradas una tasa alta de contracción térmica y una transparencia pobre y puede ocurrir indeseablemente la formación de gel.

20

En la presente invención, el índice de flujo de fusión de la resina de copolímero de EVA es preferiblemente 6 a 35 g/10 min, medido a una temperatura de 190°C y una carga de 2,16 kg mediante el método ASTM D 1238. Si el índice de flujo de fusión de la resina de copolímero de EVA es menos que 6 g/10 min, puede ser mostrada indeseablemente una  
25 capacidad pobre de procesamiento. Si el índice de flujo de fusión de la resina de copolímero de EVA es mayor que 35 g/10 min, la resina fundida puede de manera indeseable escaparse hacia fuera a una región entre un sustrato de vidrio y una lámina posterior durante la laminación.

30 La presente invención se ilustra más en detalle a través de los siguientes ejemplos, sin embargo, el alcance de la presente invención no se limita a estos ejemplos.

## **EJEMPLOS**

35 **Ejemplo 1**

La resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, fue fabricada por el método de la presente invención de la siguiente manera. Es decir, un 28% en peso de un monómero de vinil acetato se mezcló con un 72% en peso de un monómero de etileno, la mezcla resultante fue alimentada específicamente a solamente una parte de la  
5 entrada de la alimentación de un reactor tubular, 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 proporción en peso de 20:20:30:30) como  
catalizador generador de radical y fueron añadidos 70 ppm del aldehído propion que es  
un agente de control de peso molecular como un agente de transferencia de cadena y  
10 transferido a la fuerza al reactor tubular utilizando una bomba de alta presión, seguido de  
la realización de la polimerización bajo unas condiciones de una presión de  
polimerización de 2650 kg/cm<sup>2</sup>, una temperatura de polimerización de 235 °C y un tiempo  
de polimerización de 10 minutos.

#### 15 **Ejemplo 2**

La resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, fue fabricada bajo las mismas condiciones de polimerización que en el Ejemplo 1, excepto que 1300  
ppm de una mezcla de di (2-etilhexil) peroxi-dicarbonato, t-butil peroxi pivalato, t-butil  
20 peroxi-2-etilhexanoat, tert-butil peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato y D-t-butil peróxido (en una  
proporción de pesos de 15:20:30:30:5) fue añadido como un catalizador generador de  
radical.

#### **Ejemplo 3**

25

La resina de copolímero EVA, de acuerdo con la presente invención, fue fabricada bajo las mismas condiciones de polimerización, como en el Ejemplo 1, excepto que no fue  
añadido ningún agente de transferencia de cadena.

#### 30 **Ejemplo 4**

La resina de copolímero de EVA, de acuerdo con la presente invención, fue fabricada bajo las mismas condiciones de polimerización, como en el Ejemplo 1, excepto que la  
presión de polimerización fue de 2750 kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura de polimerización fue de  
35 245 °C.

**Ejemplo comparativo 1**

La resina de copolímero de EVA del ejemplo comparativo 1 fue fabricada de la siguiente manera. Es decir, un 28% en peso de un monómero de vinil acetato fue mezclado con un  
5 72% en peso de un monómero de etileno y la mezcla resultante fue alimentada a una parte de la entrada de la alimentación y a una parte a medio camino de un reactor tubular en una relación de alimentación de 50: 50 y las otras condiciones de polimerización fueron las mismos como en el Ejemplo 1

**10 Ejemplo comparativo 2**

La resina de copolímero de EVA del ejemplo comparativo 2 fue fabricada de la siguiente manera. Es decir, un 28% en peso de un monómero de vinil acetato fue mezclado con un  
15 72% en peso de un monómero de etileno y la mezcla resultante fue alimentada a una parte de la entrada de la alimentación y una parte a medio camino de un reactor tubular en una relación de alimentación de 50: 50 y las otras condiciones de polimerización fueron las mismas que en el Ejemplo 2

**Ejemplos comparativos 3 y 4**

20

Las resinas de copolímero de EVA de los Ejemplos comparativos 3 y 4 fueron fabricadas de acuerdo con el método convencional para la fabricación de una resina de copolímero de EVA usando un reactor autoclave desde una mezcla de un monómero de etileno y un monómero de vinil acetato y la adición de un catalizador generador de radical y un agente  
25 que controla el peso molecular de aquello, seguido por la realización de la polimerización bajo condiciones de polimerización de una presión de polimerización de 2000 kg/cm<sup>2</sup> o menos y una temperatura de polimerización de 220 a 260 °C. Se compararon las propiedades físicas de las resinas de copolímero de EVA fabricadas de acuerdo con los Ejemplos de la presente invención y las resinas de copolímero de EVA comercialmente  
30 disponibles.

Las propiedades físicas de las resinas de copolímero de EVA fabricadas de acuerdo con los Ejemplos de la presente invención y de los Ejemplos comparativos fueron medidas mediante el siguiente método de medición y los resultados de las mismas aparecen en la  
35 Tabla 1. Adicionalmente, fueron formadas las películas usando las resinas de copolímero de EVA fabricadas bajo las siguientes condiciones de formación de película y fueron

evaluadas las propiedades físicas de las películas formadas y los resultados de las mismas también se enumeran en la Tabla 1.

#### Medición de las propiedades físicas

5

Fueron medidas varias propiedades físicas de las resinas de copolímero de EVA fabricadas de acuerdo a los Ejemplos 1 a 4 y a los Ejemplos comparativos 1 a 4 en los siguientes métodos y estándares.

1) Medición de índice de flujo de la fusión: El índice de flujo de la fusión fue medido a 190 ° C bajo una carga de 2,16 kg utilizando ASTM D1238.

2) Medida del contenido de VA: El contenido de VA fue medido utilizando calorimetría de barrido diferencial (DSC) y Espectroscopia Infrarroja de Transformación de Fourier (FT-IR).

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

4) Contracción térmica: Fue cortada una película en un tamaño de 10 x 10 cm, sumergida en el agua de 80 °C durante 5 minutos y enfriada a temperatura ambiente y se midieron las longitudes MD y TD. Cuanto menor sea la variación en longitud, menor será la contracción térmica.

5) Transparencia: Se midieron y compararon valores de turbidez de las películas. Cuanto menor sea el valor de turbidez, tanto mayor será la transparencia.

6) Ojos de pescado: Un ojo de pescado representa una región ópticamente no uniforme, que es observada mediante la luz transmitida a través de una película. Un contador láser fue unido a una bobinadora de la película y un número de ojos de pescado fueron contados por unidad de superficie de una película fueron analizados cuantitativamente por tamaño de la película. Según van aumentando los números de ojos pescado la suavidad es más pobre y puede causarse mal apariencia a la película. Por lo tanto, es preferible que haya un menor número de ojos de pescado para ser contados en la película.

#### Condiciones de formación de la película

Las resinas de copolímero de EVA de acuerdo con los Ejemplos 1 a 4 y con los Ejemplos comparativos 1 a 4 fueron sometidas a extrusión usando un extrusor de un solo tornillo que tiene un diámetro del tornillo de 40 mm y una anchura de troquel T de 400 mm a una

temperatura de extrusión de 100 °C y a una velocidad de rotación de tornillo de 50 rpm, de esta forma la fabricación de las películas de tipo de lámina tiene cada una un espesor de 450  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 1**

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo Comp. 1	Ejemplo Comp. 2	Ejemplo Comp. 3	Ejemplo Comp. 4
Índice de flujo de fusión (g/10 min)		15	20	10	15	15	20	20	15
Contenido de VA (en % de peso)		28,4	27,8	28,1	28,3	28,4	28,3	27,9	28,2
Mp/Mn		3,96	4,21	3,65	3,52	4,72	4,85	5,72	5,35
Mz (g/mol)		163.100	142.300	176.200	158.400	229.800	231.500	319.000	336.600
Estabilidad Dimensión (cm)	MD	8,6	8,7	8,4	8,8	6,8	7,0	6,1	5,8
	TD	10,5	10,4	10,6	10,3	11,3	11,1	11,8	11,9
Turbidez	(%)	0,4	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,9	1,0
Ojos de pescado (Número /m <sup>2</sup> )	Tamaño: >0,3 mm	93	106	69	57	188	202	1849	3014
	Tamaño: 0,2 mm a 0,3 mm	196	239	147	128	453	501	2783	4085
	Tamaño: 0,1 mm a 0,2 mm	1345	2037	1008	935	3024	3763	241806	21850

5

Tal y como se indica en la Tabla 1, las resinas de copolímero de EVA preparadas en los Ejemplos de la presente invención muestran unas distribuciones de peso molecular de 4,3 o menos y los valores Mz de 220.000 o menos. Las películas de tipo lámina fabricadas a partir de las resinas de copolímero de EVA preparadas en los Ejemplos de la presente invención muestran unas tasas más bajas de contracción térmica, unos valores menores de turbidez y perceptiblemente densidades más bajas de ojos de pescado que las películas de tipo lámina fabricadas a partir de las resinas de copolímero de EVA preparadas en los Ejemplos comparativos.

10

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

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para la fabricación de una resina del copolímero de Etilvinilacetato (EVA), comprendiendo el método, la alimentación de un 67 a 76% en peso de un monómero de etileno y de un 24 a 33% en peso de un monómero de vinil acetato para alimentar  
5 solamente en la entrada de un reactor tubular para la polimerización, en donde la polimerización se realiza bajo las condiciones de una temperatura de polimerización de 200 a 300 ° C , una presión de polimerización de 2.500 a 3.000 kg/cm<sup>2</sup> y un tiempo de polimerización de 2 a 20 minutos.
- 10
2. El método de la reivindicación 1, que además comprende: La adición de un iniciador basado en peróxido en un contenido de 50 a 3.000 ppm.
3. El método de la reivindicación 2, en donde el iniciador con base de peróxido es una  
15 mezcla que incluye por lo menos dos iniciadores basados en peróxido y uno de los por lo menos dos iniciadores con base de peróxido y el otro están en una proporción de 1:  $\chi$  en peso, donde  $0 < \chi \leq 8.0$ .
4. El método de la reivindicación 3, en donde la mezcla de iniciador con base de peróxido  
20 es una mezcla de uno o varios compuestos seleccionados del grupo consistente en (A) compuesto de base de dicarbonato de dialquilperoxi, (B) compuesto de base de pivalato alquilperoxi, (C) compuesto de base etil hexanoato alquilperoxi y (D) compuesto con base de peróxido dialquilo, estando los compuestos de uno o más (A):(B):(C):(D) en una proporción de e, f, g h en peso, donde e, f, g y h están en el rango de 0 a 8,0 y por lo  
25 menos uno de los e, f, g y h no es cero (0).
5. Una resina de copolímero de Etilvinilacetato (EVA), en donde la resina de copolímero de EVA es fabricada por el método reivindicado en una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30
6. La resina de copolímero de EVA de la reivindicación 5, en donde la resina de copolímero de EVA tiene un peso molecular promedio Z (Mz) de 220.000 g/mol o menos.
7. La resina de copolímero de EVA de la reivindicación 5, en donde la resina de copolímero EVA tiene una distribución de peso molecular (Mp/Mn) de 4,3 o menos.
- 35
8. La resina de copolímero de EVA de la reivindicación 5, en donde la resina de



## ES 2 575 124 B1

copolímero de EVA tiene un índice de flujo de fusión en el rango de 6 a 35 g/10 min a 190 °C con una carga de 2,16 kg mediante la utilización del método ASTM D 1238.



- ②① N.º solicitud: 201531365  
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.09.2015  
 ③② Fecha de prioridad: **24-12-2014**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
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.	1-8
A	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.	1-8
A	US 6610797 B1 (DECKERS ANDREAS et al.) 26.08.2003, columna 1, línea 43 – columna 3, línea 36.	1-8
A	US 5492991 A (HOBES JOHN V et al.) 20.02.1996, columna 3, líneas 32-35.	1-8

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:

<p><b>Fecha de realización del informe</b> 25.04.2016</p>	<p><b>Examinador</b> M. C. Bautista Sanz</p>	<p><b>Página</b> 1/4</p>
---	--	------------------------------

## 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, Bases de datos de patentes de texto completo TXP, HCAPLUS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 25.04.2016

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-8	<b>NO</b>

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	WO 2014122392 A1 (ARKEMA FRANCE)	14.08.2014
D02	KR 20120015551 A (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS)	22.02.2012
D03	US 6610797 B1 (DECKERS ANDREAS et al.)	26.08.2003
D04	US 5492991 A (HOBES JOHN V et al.)	20.02.1996

**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 un método de fabricación de un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) mediante polimerización en un reactor tubular, así como la resina de copolímero obtenida con tal método.

El documento D01 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/cm<sup>2</sup> (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).

Por lo tanto, las características técnicas de las reivindicaciones 1 a 8 derivan directamente y sin equívoco del documento D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 de la LP).