

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 058**

51 Int. Cl.:

**G01N 25/48** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.03.2012 E 12712315 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2715327**

54 Título: **Procedimiento de caracterización de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo**

30 Prioridad:

**26.05.2011 FR 1154579**

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

**23.09.2016**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (50.0%)  
420 rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR y  
COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HIDALGO, MANUEL y  
MEDLEGE, FRANCK**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 584 058 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**

Procedimiento de caracterización de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo

5 La presente invención se refiere al campo de los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo. Por copolímero de etileno y de acetato de vinilo se entiende cualquier copolímero a base de esos dos monómeros como componentes principales o mayoritarios. Por tanto, la expresión copolímeros de etileno y de acetato de vinilo comprende también los copolímeros derivados de 3 comonómeros (terpolímeros) o más, en los que el etileno o acetato de vinilo son los dos monómeros principales o mayoritarios.

10 Más concretamente, la invención se refiere a un procedimiento de caracterización de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo utilizando una técnica de análisis por calorimetría diferencial. La invención se refiere también a un dispositivo de análisis por calorimetría diferencial, a un procedimiento de control de la calidad de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo utilizado en la fabricación de un cable o de un módulo fotovoltaico, y finalmente a un procedimiento de control del comportamiento en el tiempo de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo utilizado en la fabricación de un módulo fotovoltaico.

15 Ciertos industriales que utilizan y reticulan al mismo tiempo películas o gránulos de copolímero de etileno y de acetato de vinilo (denominado EVA en lo sucesivo) tienen necesidad de saber, con precisión absoluta o relativa, el progreso de la reacción de reticulación del copolímero. También pueden tener necesidad de conocer la proporción de acetato de vinilo en el copolímero o, incluso su fluidez o su peso molecular, estando estrechamente ligadas estas dos últimas características. En efecto, las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas de los copolímeros de EVA derivan en particular del grado de reticulación, pero también de la proporción de acetato de vinilo presente, o incluso del peso molecular. Entre estos industriales se pueden citar por ejemplo los fabricantes de cables o los fabricantes de módulos fotovoltaicos.

25 En el campo de los módulos fotovoltaicos, el procedimiento de fabricación de módulos fotovoltaicos más utilizado comúnmente según la tecnología de silicio cristalino consiste en apilar las diferentes capas constitutivas del módulo (cara anterior / encapsulante / células fotovoltaicas / encapsulante / cara posterior), después en laminar el apilamiento a vacío en un laminador. En el laminador, la parte inferior encapsulante EVA recubre las células fotovoltaicas y reticula después para adquirir su estructura final de red reticulada amortiguadora. Por tanto, las células fotovoltaicas están completamente encapsuladas en un polímero de caucho relativamente blando que las aísla del medio ambiente y las protege de los choques y tensiones mecánicas. En funcionamiento, la temperatura de los módulos fotovoltaicos puede alcanzar o sobrepasar los 100°C. En consecuencia, para asegurar mejor sus funciones de protección de las células, el EVA debe tener un buen comportamiento termomecánico, lo que requiere un grado de reticulación suficiente. La reticulación del EVA permite en efecto impedir fluir en frío o en caliente. Además, si el EVA está mal reticulado, quedan cantidades demasiado importantes de agente reticulante, en general peróxidos orgánicos. Ahora bien, una cantidad residual demasiado importante de estos peróxidos orgánicos en el EVA puede conducir a un envejecimiento prematuro de los módulos fotovoltaicos por degradación de los materiales, en particular polímeros, debido a posibles reacciones químicas con los peróxidos (como la oxidación) o sus productos de descomposición. Este envejecimiento prematuro puede traducirse en defectos mecánicos, eléctricos u ópticos, como por ejemplo tomar coloración amarilla. Por último, durante la laminación, las características y la formulación del EVA utilizado como, por ejemplo, el tipo y concentración de agente reticulante presente, así como las condiciones operativas tales como el vacío, temperatura y tiempo de laminación en una o varias secuencias, son variables que pueden conducir a proporciones de reticulación diferentes para el EVA. El conocimiento y el control del grado de reticulación del encapsulante a base de EVA y de las propiedades resultantes son por tanto muy importantes para el fabricante de módulos.

45 El EVA utilizado por la industria fotovoltaica es un copolímero que comprende una proporción de acetato de vinilo y que presenta un peso molecular tales que el copolímero presenta una buena fluidez durante la aplicación, es decir, antes de su reticulación, así como una buena transparencia y buenas propiedades mecánicas después de su reticulación. La temperatura de formulación y de aplicación del EVA, por ejemplo para la fabricación de películas, es una consecuencia directa de su composición y de su fluidez. Es particularmente importante que esta temperatura se ajuste para evitar que los agentes reticulantes de la formulación, por ejemplo peróxidos, comiencen a reticular el material en esta etapa. Las proporciones de acetato de vinilo utilizadas comúnmente están comprendidas entre 24 y 42% en peso, y preferiblemente comprendidas entre 28 y 35% en peso, y de manera aún más preferida la proporción es de 33% en peso. En consecuencia, el conocimiento y control de la proporción de acetato de vinilo en el polímero, y de las propiedades resultantes, son también muy importantes para el fabricante de módulos.

55 Existen varios métodos conocidos que permiten garantizar un seguimiento de la reacción de reticulación del EVA. La adaptación de estos métodos para hacer un seguimiento durante el proceso de encapsulación de células fotovoltaicas ha sido objeto de numerosos estudios. Entre estos métodos, existe el método de hinchamiento por disolvente basado en la ecuación de Flory-Huggins-Rehner. Este método permite, a través del conocimiento del parámetro de interacción polímero/disolvente (parámetro  $\chi_{12}$  de Flory-Huggins), la obtención directa de la densidad molar de nodos de reticulación química, v. Sin embargo, este método implica la manipulación de disolventes, frecuentemente volátiles y/o tóxicos, y las medidas se hacen en el equilibrio de hinchamiento, lo que puede llevar mucho tiempo. Además, el parámetro de interacción polímero/disolvente de Flory-Huggins que debe ser bien

conocido, a menudo dificulta el uso de este método. Tratándose de polímeros semi-cristalinos, como el EVA, el hinchamiento a temperatura ambiente podría ser una función de los nodos de reticulación química, pero también de los nodos físicos proporcionados por la cristalinidad, lo que complicaría el análisis de los resultados u obligaría a trabajar con la temperatura. Finalmente, este método de hinchamiento que está basado en el hinchamiento de una red reticulada, es utilizable sobre todo para redes bien reticuladas, pero su utilización para polímeros débilmente o medianamente reticulados puede causar errores importantes.

Otro método existente consiste en medir módulos mecánicos por reología. Esta técnica da también acceso directamente a la densidad molar de nodos de reticulación,  $v_m$ . No requiere la utilización de disolventes ni el conocimiento de parámetros previamente. Este método es muy sensible a las variaciones en el grado de reticulación y requiere muy poco material para las medidas. Sin embargo, requiere un conocimiento y una experiencia sólidas en reología, así como la utilización de aparatos costosos y sofisticados. Además las muestras deben ser preparadas cuidadosamente y de buena calidad. En particular deben presentar dimensiones conocidas y un espesor constante para asegurar una buena fiabilidad en las medidas. Por consiguiente este método es complejo de aplicar.

Debido a los inconvenientes de los métodos de análisis directo, los industriales utilizan frecuentemente métodos indirectos que pueden estar correlacionados con la densidad de nodos de reticulación. Entre estos métodos indirectos, un método muy conocido por los expertos en la técnica es el de la medida de la proporción de geles, que consiste en medir la proporción insoluble de una muestra de polímero reticulado. Para hacerlo, se intenta disolver una muestra en un disolvente, considerándose la proporción de la muestra que no se ha disuelto (proporción de geles) como una medida del grado de reticulación del polímero. Este método de medida de la proporción de geles no requiere ningún modelo cuyos parámetros deban ser conocidos. No requiere conocimientos teóricos detallados. En cambio, implica la manipulación de disolventes. Lo más frecuente este método requiere trabajar a altas temperaturas. Para el EVA en particular, se obtienen medidas de buena calidad únicamente cuando la extracción se realiza a temperaturas suficientemente altas, para asegurar que las partes cristalinas del EVA, no relacionadas con la red reticulada, se disuelvan y no se cuenten como insolubles de reticulación. Además, los disolventes utilizados tales como tolueno, xileno, o tetrahidrofurano por ejemplo, no están libres de peligro. Son especialmente inflamables y tóxicos. Aunque de menor duración que las medidas del hinchamiento por disolvente, las extracciones con disolvente son operaciones que requieren un tiempo mínimo de varias horas, normalmente más de 12 horas, sin contar el tiempo de instalación o rehabilitación del instrumento de extracción con disolvente, y deben ser realizadas por personal cualificado. Los montajes deben estar instalados en lugares bien ventilados, lugares que son propios de un laboratorio de química y que no pueden ser fácilmente instalados al lado de la herramienta de producción. La utilización de disolventes implica además la necesidad de volverlos a tratar después de su uso, lo que genera un importante coste adicional de operación.

Un nuevo método que utiliza una técnica de análisis por calorimetría diferencial DSC (acrónimo inglés para "Calorimetría Diferencial de Barrido") se ha estudiado como método de seguimiento del grado de reticulación del EVA para paliar los inconvenientes de los métodos conocidos. Tal método presenta en efecto varias ventajas con respecto a los métodos de análisis existentes. En particular, este método no utiliza disolvente. Los aparatos de DSC que permiten hacer las medidas son mucho más baratos que los reómetros por ejemplo, y su utilización es mucho más simple que no requiere un nivel de experiencia por parte de los usuarios.

La técnica de análisis por DSC es una técnica calorimétrica dinámica que consiste en medir el flujo de calor necesario para mantener a la misma temperatura una cápsula cerrada que contiene la muestra a analizar y el mismo tipo de cápsula cerrada sin muestra. En su configuración más utilizada comúnmente, la medida del flujo de calor se realiza a lo largo de una rampa, ascendente o descendente, de temperatura en función del tiempo. Durante el barrido de temperatura tienen lugar fenómenos térmicos relacionados con transformaciones experimentadas por la muestra. Estos fenómenos térmicos son por ejemplo un cambio de fase, una reacción química, o una transición vítrea para los polímeros amorfos. Durante estos fenómenos térmicos, la muestra absorbe o desprende calor. El aparato compensa entonces esta variación de calor para mantener constantes las temperaturas de la muestra y de la referencia. Eso se traduce, en el registro del flujo de calor en función de la temperatura, en un desvío con respecto a la línea de base. Este desvío puede tener formas e intensidades diferentes. En las figuras descritas en los ejemplos siguientes y que representan termogramas de muestras analizadas, los fenómenos endotérmicos están orientados hacia abajo mientras que los fenómenos exotérmicos están orientados hacia arriba. Los cambios de fase de tipo fusión y evaporación son fenómenos endotérmicos. En cambio, los cambios de fase de tipo cristalización, así como la mayor parte de las reacciones químicas, como reticulaciones o descomposiciones, son fenómenos exotérmicos. Las transiciones vítreas de los polímeros corresponden a un cambio de capacidad calorífica y aparecen como un salto del nivel de la línea de base del termograma. En cuanto a la forma, aparte de las transiciones vítreas que corresponden en DSC a saltos de capacidad calorífica, muchos fenómenos se traducen en picos de forma más o menos regular en un termograma de DSC. Obviamente, las transformaciones experimentadas por la muestra se pueden superponer en un termograma cuando se producen a temperaturas cercanas.

El artículo titulado "Un nuevo método para medir la densidad de reticulación en encapsulante a base de etileno acetato de vinilo" por Zhiyong Xia, Daniel W. Cunningham et John H. Wohlgemuth, publicado en particular en el sitio web [www.pv.tech.org](http://www.pv.tech.org), describe este nuevo método de determinación del grado de reticulación de un encapsulante de EVA reticulable utilizando la técnica de análisis por DSC. Este método utiliza el hecho de que, para las aplicaciones como encapsulante de células fotovoltaicas, un EVA está, prácticamente siempre, formulado con

peróxidos para provocar su reticulación. Está basado en la idea de que el EVA, incluso después de haber sufrido un ciclo de laminación para reticularlo, contiene aún peróxido no descompuesto, llamado peróxido residual. La proporción típica de peróxido residual en un EVA reticulado se estima en 30% del peróxido contenido por el EVA inicialmente, es decir, antes de la reticulación. Por tanto, este método parte del principio de que cuanto menos peróxido residual queda, después de la laminación, más habrá reticulado el EVA durante esta operación. El método consiste en seguir por DSC la traza térmica de la reacción de descomposición del peróxido, descomposición que se produce a temperaturas superiores a 100°C, más concretamente entre 150°C y 180°C. La medida por DSC permite en primer lugar determinar la entalpía total de reticulación, iniciada por la descomposición del peróxido, haciendo la medida sobre una muestra de EVA "fresco", es decir, un EVA no reticulado y considerado como que tiene toda su carga de peróxido disponible. Permite después medir la entalpía de sobre-reticulación por descomposición, en el aparato de medida por DSC, del peróxido residual de un EVA que ha experimentado ya una reticulación previamente, en particular en un laminador. La comparación de entalpías de reticulación entre las dos muestras, "fresca" y "laminada", permite tener una estimación del nivel de reticulación experimentado por la muestra en el laminador. Cuando se está seguro de la formulación utilizada en el EVA (el mismo peróxido, las mismas concentraciones), el método se puede aplicar con precisión relativa, por comparación de las entalpías de sobre-reticulación de muestras laminadas en diferentes condiciones, sin tener necesidad de referirse al EVA "fresco".

Sin embargo, el método descrito en este artículo presenta varios inconvenientes. En particular, este método es muy indirecto porque está basado en la descomposición del peróxido presente como aditivo iniciador de reticulación en el EVA, y no en la estructura misma del EVA que es un polímero lineal semi-cristalino antes de la reticulación, y una red reticulada que comprende zonas cristalinas después de la reticulación. El método requiere además la presencia de peróxido residual en las muestras que han experimentado una primera reticulación, así como la certeza de que la única causa de desaparición de peróxido es la operación de reticulación en el laminador. Por tanto no puede funcionar para EVA que no contiene peróxido residual, y/o que lo ha perdido por otros fenómenos (como el envejecimiento por almacenamiento o después de la laminación) diferentes a la descomposición en el laminador, lo que implica un conocimiento previo de la historia térmica de la muestra. Ahora bien, este conocimiento no se adquiere siempre para el fabricante de módulos que supone en general que el EVA que recibe es "fresco", es decir, que no ha experimentado descomposición de peróxido. Durante la determinación del grado de reticulación por este método se debe hacer la suposición de que la reacción de reticulación del EVA "fresco" en el laminador, durante la reticulación industrial con el fin de fabricar el módulo, sucede de la misma manera que la sobre-reticulación en el aparato de DSC que parte de un EVA ya reticulado y del peróxido residual. Esta suposición implica, en particular, considerar que la entalpía de sobre-reticulación medida en DSC para una muestra reticulada previamente es una fracción de la entalpía total medida en DSC cuando el EVA "fresco" es reticulado en el aparato de DSC. Sin embargo, esta suposición está lejos de ser indiscutible. En efecto, así como se ha demostrado en el artículo titulado "Evaluación de las ecuaciones de Avrami, OZAWA y AVRAMI-OZAWA para la determinación de cinéticas de reticulación de EVA a partir de medidas por DSC" de Bianchi, O., OLIVEIRA, R.V.B., FIORIO, R., DE N. MARTINS, J., ZATTERA, A.J. et CANTO, L.B., publicado en *Polymer Testing* 27 (2008), 722-729, las entalpías de la reacción de reticulación del EVA por un peróxido, medidas por DSC no son aditivas según la cantidad de peróxido. Así, para una velocidad de rampa dada, la entalpía de la reacción con 2% de peróxido no es 2 veces más elevada que la misma entalpía con 1% de peróxido, y es lo mismo para 4% de peróxido con respecto a 2 veces 2% de peróxido. Además, como el método se basa en la descomposición del peróxido presente en el EVA, requiere una perfecta trazabilidad en términos de origen, es decir, el proveedor del EVA, y de grado, así como una medida de entalpía de descomposición del EVA "fresco" para cada formulación (grado, proveedor). Incluso cuando se utiliza con precisión relativa, es decir, comparando entre ellas muestras reticuladas, los límites del método aparecen cuando se sabe que para utilizarlo de esta manera es necesario estar seguro de que la formulación del EVA de las muestras comparadas es la misma en tipo y concentración inicial de peróxido. El método no es aplicable para el análisis de muestras procedentes de módulos que han envejecido o procedentes del terreno, debido a que estos módulos pueden haber perdido, o disminuir por envejecimiento, su proporción de peróxido residual. La técnica de análisis es destructiva y la muestra analizada ya no está disponible para medidas de repetitividad sobre la misma muestra. Finalmente, la reticulación del EVA por otros medios distintos a la utilización de peróxidos como por ejemplo la reticulación por radiación, no se puede seguir por este método que no refleja los cambios estructurales del mismo EVA reticulado.

Se conoce también el artículo titulado "Caracterización de materiales de protectores bucales: propiedades térmicas de productos comercializados" publicado en agosto de 2009 por Trenton E. Gould, Scott G. Piland, JungHwan Shin, Olivia McNair, Charles E. Hoyle, Sergei Nazarenko. Este artículo divulga protectores bucales, objetos macizos utilizados en un intervalo de temperatura estrecho (37°C), principalmente de EVA cuya proporción de acetato de vinilo está predeterminada del orden de 18%. Una parte de este artículo menciona la utilización del método DSC, pero en ningún momento el EVA es reticulado. Se indica simplemente que los EVA de este estudio (que trata de las propiedades termomecánicas de los protectores bucales constituidos esencialmente por EVA) presentan las transiciones térmicas bien conocidas de transición vítrea y fusión (para las rampas ascendentes de temperatura) y de cristalización (para las rampas descendentes de temperatura).

En este estudio, los EVA no son nunca reticulados y presentan una proporción única de acetato de vinilo de manera que la caracterización por el método DSC de estos dos aspectos (reticulación y proporción de acetato de vinilo) no está en absoluto estudiada, al igual que la caracterización por el método DSC de la fluidez o de la masa de los EVA. Finalmente, este artículo divulga un análisis de los EVA basado esencialmente en su zona de fusión y se interesa

únicamente en el efecto de los cambios cristalinos con el tiempo sobre la capacidad del material para absorber en particular choques.

Finalmente se conoce el artículo titulado "Estudio por DSC y TGA de las transiciones implicadas en el tratamiento térmico de mezclas binarias de PE y copolímero de EVA con un agente reticulante", publicado en 2006, por J.A. Reyes-Labarta, M.M. Olaya et A. Marcilla. Este artículo se sitúa en el campo de las espumas de polímeros a base de poli(etileno) o de EVA. Aquí, los EVA son reticulados pero el estudio trata únicamente de la zona de fusión, no considerándose en absoluto la zona de cristalización. Al igual que el artículo precedente, este estudio no aprovecha los datos derivados del método DSC para un seguimiento/control de la proporción de acetato de vinilo o de la fluidez/pesos moleculares de los polímeros.

5 Por tanto la invención tiene por objeto remediar al menos uno de los inconvenientes de la técnica anterior. La invención pretende en particular permitir una caracterización de un copolímero de EVA, mediante un seguimiento del grado de reticulación sin los inconvenientes de los métodos citados. También permite una caracterización de un copolímero de EVA mediante una determinación de la proporción de acetato de vinilo y/o del peso molecular, y ello de manera fiable, rápida y fácil de aplicar.

15 Con este fin, la invención tiene por objeto un procedimiento de caracterización de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA) utilizando una técnica de análisis por calorimetría diferencial, caracterizado por que dicho procedimiento comprende las etapas que consisten en:

- someter una muestra de dicho copolímero de EVA a un tratamiento térmico, por subidas y descensos de temperatura a velocidad constante, comprendidos entre una temperatura límite inferior de  $-80^{\circ}\text{C}$  y una temperatura límite superior de  $120^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente entre  $-70^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , para la obtención de un termograma,
- sobre el termograma obtenido, hallar una zona de temperaturas correspondientes a una zona (CR) de temperaturas de cristalización,
- caracterizar la zona (CR) de temperatura de cristalización, presentada en forma de un pico de cristalización, estando determinado dicho pico por una temperatura del máximo ( $T_c$ ) de dicho pico, una temperatura de inicio ( $T_d$ ) de dicho pico, una temperatura de intersección ( $T_t$ ) de dos rectas tangentes a la pendiente descendente de dicho pico y un factor de forma (FF) de dicho pico,
- comparar dicha zona (CR) de temperaturas de cristalización con una zona correspondiente de temperaturas de cristalización sobre termogramas de referencia, o con una zona de temperaturas correspondiente de temperaturas de cristalización sobre termogramas de otras muestras,
- en función del resultado de la comparación, determinar varios valores de característica(s) de dicha muestra de copolímero de EVA, de los que uno es un grado de reticulación de dicha muestra y uno es una proporción de acetato de vinilo de dicha muestra.

35 Cuando el termograma de la muestra a caracterizar se compara con termogramas de referencia obtenidos para muestras de referencia cuyo grado de reticulación se conoce, el "grado de reticulación" corresponde al valor del grado de reticulación de la muestra. En cambio, cuando el termograma de la muestra a caracterizar se compara de manera relativa con termogramas obtenidos para otras muestras cuyo grado de reticulación se desconoce, el "grado de reticulación" corresponde al grado de reticulación de la muestra a caracterizar con respecto a las otras muestras.

40 Según una posibilidad ofrecida por la invención se podrá considerar en el termograma obtenido, como complemento del registro de la zona de temperaturas correspondiente a la zona CR de temperaturas de cristalización, un registro de una zona de temperaturas correspondiente a una zona TV de temperaturas de transición y/o de una zona FU de temperaturas de fusión.

45 En esta hipótesis, las zonas TV y FU se comparan, al igual que la zona CR, respectivamente con una zona de transición vítrea y de temperatura de fusión sobre termogramas de referencia o con una zona correspondiente respectivamente sobre termogramas de otras muestras.

50 Convenientemente, sobre el termograma obtenido se registra una zona (TV) de temperatura de transición vítrea y una zona (FU) de temperaturas de fusión para ser comparadas respectivamente con una zona correspondiente de temperaturas de transición vítrea o de temperatura de fusión sobre termogramas de referencia o sobre termogramas de otras muestras; siendo estas zonas (TV) y (FU), al igual que la zona (CR), objeto de una etapa de caracterización.

Se debe señalar en particular que el procedimiento de la invención ilustrado en el ejemplo 5 utiliza la única zona CR para realizar sus etapas de registrar y de comparación con objeto de determinar una pluralidad de características de la muestra.

Por tanto, el hecho de hacer medidas a temperaturas máximas que no sobrepasan los 120°C y, preferiblemente, no sobrepasan los 100°C, implica que el procedimiento de caracterización del EVA por DSC de la invención no presenta los inconvenientes de la técnica anterior mencionados anteriormente, ligados a la reticulación que se produce en el aparato de DSC. Este nuevo procedimiento no depende de la formulación o de la historia térmica de muestras de EVA. Además, este procedimiento, puesto que está basado en cambios estructurales provocados por la reticulación sobre el EVA, se puede aplicar a otros modos de reticulación distintos al de la reacción provocada por peróxidos, como por ejemplo la reticulación por irradiación. Este procedimiento es además simple, rápido y eficaz.

Para realizar las medidas se utiliza por ejemplo un aparato de DSC que puede calentar hasta al menos 100°C y que puede enfriar hasta al menos -70°C, con ayuda de un sistema de refrigeración que permite un funcionamiento estable, tal como un baño refrigerante de fluido refrigerante. Tales sistemas son propuestos por fabricantes de aparatos de DSC, como por ejemplo, TA INSTRUMENTS.

Tal aparato comprende por ejemplo un módulo de supervisión dispuesto para conducir las etapas del procedimiento de caracterización según la invención. Este módulo de supervisión puede presentarse por ejemplo en forma de un procesador programado para este fin. Un conjunto de instrucciones de programa de ordenador permite al procesador realizar diferentes operaciones descritas en lo siguiente en relación con el módulo de supervisión. Por tanto, la interpretación del termograma de la muestra analizada y su comparación con los termogramas de referencia, o con otros termogramas obtenidos para otras muestras, se puede hacer por medio de un programa de ordenador que comprende instrucciones de código de programa ejecutadas por un procesador, pudiendo estar dispuesto el procesador en el módulo de supervisión del aparato de DSC.

Entre los valores de características de la muestra, determinados al final de la etapa de comparación, está el grado de reticulación de la muestra así como la proporción de acetato de vinilo presente en dicha muestra y convenientemente uno al menos de los valores de las características siguientes: la fluidez y/o el peso molecular de dicha muestra.

El tratamiento térmico aplicado sobre la muestra consiste en hacer ciclos térmicos de calentamiento/enfriamiento, normalmente entre -80°C y 120°C, preferiblemente entre -70°C y 100°C sobre una muestra de EVA "fresco" o reticulado de un peso comprendido entre 2 y 15 mg, y preferiblemente entre 6 y 12 mg. Para la mayor parte de los EVA comercialmente disponibles, los límites -70°C / +100°C permiten mostrar sobre los termogramas obtenidos 3 fenómenos térmicos. Así, durante los periodos de calentamiento, aparece una zona de temperaturas correspondiente a una zona de temperaturas de transición vítrea de la parte amorfa del copolímero. Esta zona aparece a temperatura muy baja, normalmente entre -50 y -30°C para el inicio de la transición. Esta zona se denomina por ejemplo TV en la figura 1B descrita más adelante en relación con el ejemplo 1. Otra zona de temperaturas correspondiente a una zona de temperaturas de fusión de la parte cristalina aparece también durante los periodos de calentamiento. Esta zona puede cubrir una zona muy amplia que puede superponerse sobre la zona de temperaturas de transición vítrea, pero presenta un pico cuyo vértice se sitúa entre 45 y 95°C. Esta zona se denomina por ejemplo FU en la figura 1B. Durante los periodos de enfriamiento aparece una tercera zona de temperaturas. Esta zona corresponde a una zona de temperaturas de recristalización de la parte cristalina de la muestra. Esta zona presenta también un pico que se sitúa entre 75°C y 20°C. Se denomina por ejemplo CR en la figura 1B. El periodo de enfriamiento muestra también la zona de temperaturas correspondiente a la zona de temperaturas de transición vítrea de la parte amorfa del polímero (denominada TV). Esta zona se sitúa en la misma zona de temperaturas que para el aumento de temperatura, pero es menos visible en el termograma que durante el calentamiento.

El procedimiento de caracterización consiste en comparar la zona CR y eventualmente las dos zonas de temperaturas TV y FU, identificadas en el termograma de la muestra analizada, respectivamente con 3 zonas correspondientes en los termogramas de referencia. En función del resultado de las comparaciones, se verifica y/o se determina el (o los) valor(es) de la (o de las) característica(s) de dicha muestra de copolímero de EVA.

El tratamiento térmico aplicado sobre la muestra a analizar se implementa mediante la repetición de un ciclo térmico. Inicialmente, la muestra se enfría hasta la temperatura límite inferior, por ejemplo -70°C. Se deja entonces que se equilibre la temperatura, después se mantiene la muestra a esta temperatura durante al menos una duración predeterminada que es del orden de algunos minutos, en general entre 5 y 10 minutos. La muestra se vuelve a calentar después hasta la temperatura límite superior, por ejemplo 100°C. La velocidad de las rampas de calentamiento y de enfriamiento es constante y se elige entre valores comprendidos entre 5 y 20°C/min, y preferiblemente esta velocidad se fija en 10°C/min. Esta operación, llamada ciclo, se repite al menos 1 vez más, y preferiblemente al menos 2 veces más. Finalmente la muestra se enfría hasta una temperatura de fin de prueba. Normalmente, esta temperatura de fin de prueba puede ser la temperatura ambiente, 25°C por ejemplo.

Los termogramas de referencia se realizan preferiblemente antes del procedimiento de caracterización, sometiendo diferentes muestras conocidas al mismo tratamiento térmico que el que se aplica sobre la muestra a caracterizar, con el fin de determinar tres zonas de temperaturas de referencia: la zona TV de temperaturas de transición vítrea, la zona FU de temperaturas de fusión y la zona CR de temperaturas de cristalización; después determinar, en la zona elegida para el aprovechamiento de datos, uno o varios parámetros característicos de la transición

seleccionada. Tales parámetros pueden ser, por ejemplo, la ubicación de la zona de temperaturas elegida en la escala de temperaturas, el máximo o el mínimo de la señal, uno o varios cambios de pendiente o puntos de inflexión de la señal, intersecciones entre rectas tangentes a la señal, un factor de forma, un área bajo la curva (integral) entre dos temperaturas correspondiente a un valor de energía.

- 5 En todos los casos, la transición elegida para el aprovechamiento de los resultados es al menos la zona de temperaturas correspondiente a la zona de las temperaturas de cristalización, valores o parámetros tales como la temperatura del máximo ( $T_c$ ) del pico de cristalización, una temperatura ( $T_d$ ) de inicio del pico obtenida por la intersección de las dos rectas tangentes a la señal, una temperatura de cambio de pendiente después del máximo del pico de cristalización ( $T_t$ ), o incluso un factor de forma (FF) de dicho pico pueden estar asociados a la transición.
- 10 Particularmente preferida es el aprovechamiento de la zona de temperaturas correspondiente a la zona de temperaturas de cristalización identificada con el procedimiento de la invención, y en cuanto al aprovechamiento de la zona de temperaturas de cristalización se prefiere particularmente el cálculo de un factor de forma (FF) del pico.

- 15 Cuando la zona elegida para el aprovechamiento de los resultados es la zona de transición vítrea, TV, valores o parámetros tales como la temperatura de transición vítrea en el punto más bajo ( $T_{gi}$ ), correspondiente a la intersección de las rectas tangentes a la señal a nivel de la primera inflexión de ésta, la temperatura de transición vítrea en el punto central ( $T_{gm}$ ) correspondiente al punto central de inflexión de la señal, la temperatura correspondiente a la intersección de las rectas tangentes a la señal a nivel de la última inflexión de ésta ( $T_{gf}$ ) pueden estar asociados a la transición. Cuando la transición elegida para el aprovechamiento de los resultados es la zona de fusión (FU), valores o parámetros tales como la temperatura del mínimo ( $T_f$ ) del pico de fusión pueden estar asociados a la transición.
- 20

- Las muestras conocidas presentan en particular un grado de reticulación conocido y/o una composición conocida, es decir, una proporción de acetato de vinilo y un peso molecular conocidos. La comparación de las tres zonas de temperaturas TV, FU, CR identificadas en el termograma de la muestra a analizar con respecto a las zonas correspondientes de los termogramas de referencia permite después determinar una al menos de las características siguientes: el grado de reticulación de la muestra analizada, la proporción de acetato de vinilo presente en la muestra analizada y también, si se desea, la fluidez o el peso molecular de dicha muestra analizada. Según una variante de la invención y en cuanto al seguimiento de reticulación, la comparación se puede hacer también entre muestras diferentes con grados de reticulación desconocidos. Su grado de reticulación relativo (clasificación) se podrá realizar también con el procedimiento de la invención, sin recurrir a una comparación con muestras conocidas o de referencia.
- 25
- 30

- Según una variante de la invención, cuando solo la zona CR sea aprovechable, los ciclos de calentamiento/enfriamiento se podrán hacer entre dos temperaturas más próximas que las de los límites dados anteriormente, siempre que la zona de temperaturas considerada esté bien enmarcada, es decir, que permita recuperar toda la información necesaria para hacer un seguimiento fiable de la reticulación o de las otras características citadas (proporción de acetato de vinilo, fluidez, peso molecular). Una de las maneras de asegurar que la información recuperada es fiable consiste en verificar la repetibilidad de las curvas del termograma, así como de los valores (por ejemplo temperaturas de los picos) asociados a las transiciones y que permiten hacer el seguimiento. Preferiblemente, cuando para ganar en tiempo de prueba (duración de las medidas) los límites de los ciclos térmicos de calentamiento/enfriamiento se acercan, se realizará una comparación de los resultados con los obtenidos por el método con límites de ciclos a  $-70^{\circ}\text{C}/100^{\circ}\text{C}$ .
- 35
- 40

- Sorprendentemente, la solicitante ha constatado que las curvas obtenidas a través de ciclos sucesivos se superponen muy bien con la excepción de las muestras de EVA poco o nada reticuladas, para las que el pico de cristalización, en particular, refleja una variación muy ligera, pero significativa, de un ciclo a otro. Eso se traduce en los termogramas en tantos picos muy próximos, pero discernibles, como ciclos térmicos practicados. Cuando las muestras comienzan a estar bien reticuladas, esta separación de los picos desaparece y la superposición es entonces muy buena para las tres zonas de temperaturas.
- 45

- Es bien conocido por los expertos en la técnica que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros tiene tendencia a aumentar en función de su grado de reticulación. En efecto, esto ha sido constatado en los termogramas obtenidos para muestras de EVA analizadas, en particular para EVA con 33% de acetato de vinilo comercial, tal como el utilizado para las aplicaciones de encapsulación de células fotovoltaicas. Sin embargo, el aumento de esta temperatura  $T_g$  es de solo unos pocos grados, en el mejor de los casos, lo que permite distinguir una muestra bien reticulada de una muestra "fresca" (no reticulada), pero que hace el seguimiento difícil por ejemplo a diferentes grados de reticulación. También es bien conocido por los expertos en la técnica que la reticulación del EVA provoca una modificación de su fase cristalina. Esta modificación se puede traducir en un porcentaje de cristalinidad más pequeño y/o en una disminución del tamaño de los dominios cristalinos. En general se admite que el área bajo la curva (energía de cambio de fase) de un pico de fusión o cristalización tales como se obtienen en un termograma de DSC, expresa el porcentaje de cristalinidad de la muestra y que la posición del pico (temperatura del pico de fusión o cristalización) es una función del porcentaje de cristalinidad y del tamaño de los dominios cristalinos.
- 50
- 55

- Sin embargo se ha constatado por la solicitante, después de diversos experimentos, que los datos procedentes de la zona de cristalización son suficientes para caracterizar la reticulación, la proporción de acetato de vinilo y
- 60

eventualmente la fluidez y los pesos moleculares. Por otra parte, la utilización en el procedimiento según la invención de los únicos datos de cristalización permite reducir considerablemente el tiempo necesario para el procedimiento de caracterización.

- 5 Se ha constatado en los termogramas obtenidos para muestras de EVA analizadas de EVA con 33% de acetato de vinilo comercial que las temperaturas de los máximos de los picos de fusión y de cristalización disminuyen en función del grado de reticulación. Por tanto estos dos parámetros pueden utilizarse para el seguimiento de la reticulación según el procedimiento descrito en esta memoria. En cambio, la utilización de la energía de cambio de fase (fusión o cristalización), como el aumento de Tg, parece poco adaptada para un seguimiento preciso, por ejemplo de la reticulación en función del tiempo de laminación o de la temperatura de laminación, debido a su baja amplitud de variación. Por otra parte, los termogramas obtenidos permiten constatar que las variaciones más significativas en función del grado de reticulación se producen en las curvas de rampa descendente de temperatura, en la zona CR de temperaturas de cristalización. Sorprendentemente, la solicitante ha constatado que el experto en la técnica tiene poca experiencia en aprovechar estas curvas de enfriamiento de DSC para el EVA, realizándose los estudios esencialmente sobre la base de los termogramas de aumento de temperatura.
- 10 En los termogramas obtenidos, el trazo correspondiente al primer enfriamiento de la muestra hasta la temperatura límite inferior denominado e1 en la figura 1A descrita más adelante en relación con el ejemplo 1, no permite obtener resultados aprovechables y por tanto se puede eliminar del termograma. Del mismo modo, la primera subida de temperatura representada en el termograma de la figura 1A por el trazo denominado c1, comprende una zona de temperaturas de fusión, comprendida entre 0 y 80°C, presentándose en forma de picos poco repetibles. En efecto, en esta zona los picos relacionados con la primera subida de temperatura no se superponen con los picos del trazo relacionado con la segunda o la tercera subida de temperatura de los ciclos térmicos ulteriores. De hecho, las transiciones térmicas presentes durante la primera rampa ascendente de temperatura y poco repetibles están esencialmente relacionadas con la historia térmica de la muestra y cambian en la segunda subida de temperatura del segundo ciclo térmico. En efecto, a partir del segundo ciclo térmico las curvas correspondientes a la subida de temperatura son repetibles y se superponen muy bien. Por consiguiente, antes de la etapa de comparación del procedimiento de caracterización, los trazos e1 y c1 que corresponden respectivamente al primer enfriamiento hasta la temperatura límite inferior y a la primera subida de temperatura del tratamiento térmico se eliminan del termograma de la muestra. Por tanto, el establecimiento de condiciones previas para las muestras, tales como un tiempo de acondicionamiento a temperaturas definidas y a veces a humedades controladas, se puede omitir.
- 15 Como se ha mencionado anteriormente, se prefiere el aprovechamiento de la zona de las temperaturas de cristalización por ser suficiente en si misma para llevar a cabo el procedimiento de caracterización según la invención. La zona CR de temperaturas de cristalización se presenta en forma de un pico de cristalización cuya temperatura máxima o de inicio del pico, la temperatura del máximo de la señal (máximo del pico) y la forma, varían en función del grado de reticulación. Por consiguiente, antes de la etapa de comparación de un termograma de una muestra desconocida con termogramas de referencia, una etapa suplementaria de caracterización del pico de cristalización consiste en determinar una temperatura de señal máxima Tc del pico, una temperatura de inicio Td del pico, una temperatura de cambio de pendiente después del máximo del pico de cristalización (Tt), o, incluso un factor de forma FF del pico.

20 Los parámetros (Tt) y (FF) expresan un cambio muy visible de la forma del pico de cristalización, cambio que se produce después del máximo del pico (hacia temperaturas más bajas). La temperatura de intersección (Tt) entre dos rectas tangentes al termograma y trazadas sobre la pendiente descendiente del pico de cristalización podría expresar ese cambio de forma.

25 Un segundo procedimiento para traducir ese cambio consiste en la determinación de un factor de forma (FF) del pico de cristalización. El cálculo de FF consiste, en primer lugar, en determinar la temperatura del máximo (Tc) del pico de cristalización. Se definen después límites de cálculo de temperatura [Tc; (Tc-X°C)] que enmarcan la pendiente descendiente del pico de cristalización. Se definen, por ejemplo, por la temperatura del máximo (Tc) del pico de cristalización y por una temperatura de límite inferior (Tc-20°C) igual a dicha temperatura del máximo (Tc) disminuida en 20°C. Una curva que representa una relación de temperatura respecto al flujo de calor (T/FC) en función de la temperatura se representa gráficamente a continuación dentro de los límites de cálculo definidos. Después, en la curva así trazada se determina un valor máximo [max (T/FC)] de la relación y, finalmente, se calcula un valor del factor de forma FF según la fórmula siguiente:

$$FF = \frac{\max(T/FC)}{Tc / \min (FC \text{ a } (Tc - X^{\circ}C))} * 100;$$

en donde min (FC a (Tc-X°C)) representa un valor mínimo del flujo de calor a la temperatura límite de cálculo baja predefinida, por ejemplo Tc-20°C.

- 55 El parámetro X°C significa una variable de temperatura (grados Celsius), comprendida entre 10°C y 50°C, preferiblemente entre 15°C y 30°C.



Uno y/u otro de estos parámetros (Tt) o (FF) que reflejan la forma del pico de cristalización se utilizan convenientemente para comparar las formas de los picos de cristalización entre muestras diferentes o con respecto a termogramas de referencia.

5 La invención se refiere además a un procedimiento de control de calidad de un copolímero de EVA utilizado en la fabricación de un módulo fotovoltaico o en la fabricación de cables. Este procedimiento consiste en tomar una muestra de un peso comprendido entre 2 y 15 mg, preferiblemente entre 6 y 12 mg, de dicho copolímero y en someter dicha muestra a las etapas del procedimiento de caracterización descrito anteriormente. La poca necesidad de material para el control y el hecho de que no falte de forma particularmente cuidadosa para la muestra tomada, hacen que ésta se recupere fácilmente a partir de los desechos de película de los módulos laminados de tamaño real. La muestra se considerará entonces como que ha experimentado el mismo tratamiento que la película de EVA que encapsula el módulo. Alternativamente, una o más hojas de película se pueden laminar en las mismas condiciones de perfil térmico y perfil de presión que un módulo real, con o sin los otros componentes (cara anterior o Front sheet, células, cara posterior o Back sheet) de un módulo en lo que sería un mini-módulo o mini-laminado de sacrificio que permite recuperar la película de EVA para tomar de ella una muestra y someterla a las etapas del procedimiento de caracterización/control. Esta última manera de operar permite también, mediante muestreo en diferentes lugares de la película de EVA reticulada, determinar la homogeneidad de la reticulación en tamaños de película que van del mini-módulo a los tamaños de película de los módulos de gran tamaño.

Finalmente la invención se refiere a un procedimiento de control del comportamiento en el tiempo de un copolímero de EVA utilizado en la fabricación de un módulo fotovoltaico, que consiste en tomar en un módulo fotovoltaico que ha envejecido una muestra de un peso comprendido entre 2 y 15 mg, preferiblemente entre 6 y 12 mg, de dicho copolímero y en someter dicha muestra a las etapas del procedimiento de caracterización descrito anteriormente.

El procedimiento de caracterización permite, por tanto:

- liberarse de los efectos poco repetibles relacionados con la historia térmica de la muestra (por eliminación en particular del trazado c1),
- 25 - asegurarse de que las medidas realizadas son muy repetibles y reproducibles,
- obtener un máximo de sensibilidad de las medidas con respecto al nivel o grado de reticulación del EVA,
- hacer automático el uso de los datos, derivados del aparato de DSC, a través de un algoritmo que permite cuantificar el grado de reticulación de una muestra dada.

El procedimiento permite una caracterización rápida, fiable y simple. Utiliza poco material y no es necesario hacer referencia a otros métodos. Permite caracterizar EVAs reticulados por diferentes medios, no solamente mediante peróxidos orgánicos sino también por irradiación por ejemplo. Permite además hacer un control post-fabricación o análisis de productos procedentes del terreno, lo que no es posible con el procedimiento de medir por DSC basado en la medida de las entalpías de reticulación.

Otras ventajas y características de la invención aparecerán en la lectura de los ejemplos siguientes dados como ejemplo ilustrativo y no limitativo, con referencia a las figuras adjuntas que representan:

- Las figuras 1A a 1C, respectivamente un termograma obtenido para una muestra de EVA durante el procedimiento de caracterización según la invención, el mismo termograma en el que los trazos correspondientes a las transiciones térmicas no repetibles se han suprimido, y finalmente dos termogramas respectivamente de una muestra "fresca" y de la misma muestra después de haber experimentado una reticulación,
- 40 • La figura 2, termogramas obtenidos para una muestra de EVA después de diferentes tiempos de laminación,
- Las figuras 3 y 4, la zona de temperaturas de cristalización ampliada respectivamente de dos termogramas obtenidos para dos muestras de EVA reticuladas después de tiempos de laminación diferentes,
- 45 • Las figuras 5A a 5C, respectivamente dos curvas que representan una zona ampliada de la zona de temperaturas de cristalización de un termograma y una curva que representa una relación de temperatura respecto al flujo de calor en función de la temperatura, siendo utilizadas esas tres curvas para un cálculo de factor de forma del pico de cristalización,
- La figura 6, diferentes termogramas obtenidos para muestras de EVA de composiciones diferentes,
- 50 • La figura 7, una curva que representa la evolución de la temperatura del pico de cristalización en función de una proporción másica de acetato de vinilo,
- La figura 8, una curva de correlación entre los resultados obtenidos con el procedimiento según la invención y los obtenidos por el método de medida de los módulos mecánicos por reología,

- La figura 9, curvas de tangente delta en función de la frecuencia, a una temperatura constante de 100°C obtenidas para una muestra de EVA después de diferentes tiempos de laminación, por el método de medida por reología.

### Ejemplo 1: Seguimiento de reticulación por tratamiento en el aparato de DSC

5 Una primera muestra de EVA, que contenía 33% en peso de acetato de vinilo, se ha analizado según el procedimiento de caracterización según la invención. Esta muestra se ha analizado inicialmente “fresca”, es decir, sin reticulación previa, durante su recepción por un fabricante de películas de EVA para módulos fotovoltaicos. En segundo lugar, esa misma muestra se ha analizado después de una reticulación realizada directamente en el aparato de DSC, por tratamiento térmico a 150°C durante 30 minutos.

10 Para ello, 9,6 mg de la muestra de EVA con 33% de acetato de vinilo se ponen en cápsula engastada de aluminio y se introducen en la cámara de medida de un aparato de DSC. El peso de la cápsula que contiene la muestra se determina por diferencia entre la cápsula llena engastada y la misma cápsula con su tapa, pesadas antes de introducir la muestra. Se registran todos los pesos. Otra cápsula engastada, vacía de muestra, también de aluminio, se introduce también en la cámara de medida, como celda de referencia. El aparato de DSC utilizado es un aparato  
15 Q10 de la sociedad TA INSTRUMENTS, dotado de un sistema automático de enfriamiento con fluido térmico, modelo RCS 90, que permite descender hasta aproximadamente -80°C. A lo largo de toda la duración de la medida, el aparato de DSC controla un caudal automático de barrido de nitrógeno en la cámara de medida, con el fin de evitar reacciones de oxidación. Este barrido de nitrógeno se realiza con un caudal de 50 ml por minuto.

20 Para realizar la caracterización, la muestra de EVA a analizar se somete al tratamiento térmico siguiente: La muestra se enfría hasta -80°C a una velocidad de 10°C/minuto. Después de equilibrar la temperatura, la muestra se mantiene a esta temperatura durante 10 minutos. Después la muestra se vuelve a calentar hasta 120°C, a una velocidad de 10°C/minuto. Este ciclo térmico se repite después 2 veces. Finalmente, la muestra se enfría hasta 25°C a una velocidad de 10°C/minuto. La figura 1A representa el termograma obtenido al final de este tratamiento térmico. Este termograma representa más concretamente el flujo másico de calor, en vatios/gramo (W/g), en función de la  
25 temperatura en °C.

En el termograma se distinguen las tres zonas de temperaturas correspondientes respectivamente a una zona TV de temperaturas de transición vítrea, una zona FU de temperaturas de fusión y una zona CR de temperaturas de cristalización. Estas zonas están rodeadas en la figura 1B.

30 La figura 1B ilustra el mismo termograma, después de que hayan sido eliminados los trazos e1 y c1 del termograma de la figura 1A, correspondientes a las transiciones térmicas no repetibles, relacionadas con la historia térmica de la muestra. El termograma resultante comprende las curvas de 2 subidas de temperatura que se superponen perfectamente, y de 3 descensos de temperatura, de los que el último se para a la temperatura ambiente, que también se superponen perfectamente. En este termograma, se registra durante el calentamiento la zona TV de temperaturas correspondiente a la zona de temperaturas de transición vítrea hacia -40°C, así como la zona FU de  
35 temperaturas correspondiente a la zona de temperaturas de fusión cuyo pico aparece hacia 65°C. Durante el enfriamiento, se identifica la zona CR de temperaturas correspondiente a la zona de temperaturas de cristalización cuyo pico se sitúa hacia 40°C. La zona TV de transición vítrea es de nuevo perceptible durante el enfriamiento, pero es mucho menos definida que durante el calentamiento.

40 La muestra así analizada se calienta después a una temperatura de 150°C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos bajo barrido de nitrógeno. Este tratamiento térmico a 150°C durante 30 minutos tiene como consecuencia provocar la reticulación de la muestra de EVA. Después de esta reticulación, la muestra se somete al mismo tratamiento térmico aplicado al EVA fresco y descrito anteriormente en este ejemplo, para la obtención de un termograma. Comparando el termograma obtenido, denominado R en la figura 1C, con el de la muestra fresca, denominado F en la figura 1C, se observa que el efecto del tratamiento térmico a 150°C durante 30 minutos y  
45 provocando la reticulación de la muestra es a penas perceptible en la zona TV de temperaturas de transición vítrea. En efecto, en esta zona se constata un ligero aumento de la temperatura Tg de transición vítrea después de la reticulación. En cambio, este efecto es claramente visible en la zona FU de temperaturas de fusión puesto que se advierte una separación hacia las bajas temperaturas del pico de fusión y una disminución notable del mínimo del pico de fusión con la reticulación. Este efecto es visible sobre todo en la zona CR de temperaturas de cristalización, puesto que se advierte una disminución muy clara de la temperatura del máximo Tc del pico con la reticulación, pero  
50 también un cambio claro de la forma del pico. Finalmente, la cápsula que contiene la muestra se pesa de nuevo después de todas las medidas y tratamiento. Su peso no ha cambiado en el límite de sensibilidad de una balanza en la décima de miligramo.

### 55 Ejemplo 2: Determinación de la proporción o grado relativo de reticulación de muestras laminadas en condiciones industriales

Se han analizado diferentes muestras de EVA, con 33% de acetato de vinilo, laminadas a tiempos diferentes, según el procedimiento de caracterización. Las muestras se laminan en un laminador industrial para paneles fotovoltaicos. Siendo diferentes los tiempos de laminación, todas las muestras presentan grados de reticulación diferentes.

5 Para ello, hojas de EVA, grado fotovoltaico con 33% de acetato de vinilo de la sociedad ETIMEX, se disponen en un apilamiento que comprende una placa de vidrio, una hoja de plástico anti-adherente (Teflon®), la hoja de EVA a reticular, una nueva hoja de plástico anti-adherente y 2 hojas de un EVA no conforme (llamado "viejo"), que sirve de cojín de amortiguación. Este apilamiento en formato mini-módulo (16x16 cm) se coloca después en un laminador para módulos de dos cámaras apiladas, de la sociedad 3S, modelo S1815E.

10 La laminación se realiza de la siguiente manera: la temperatura del laminador se eleva a 145°C de temperatura de consigna, después el apilamiento de capas se introduce en la cámara inferior del laminador. El laminador se cierra entonces y sus 2 cámaras se ponen bajo vacío (c. 1 mbar, (100 Pa)). La temperatura se mantiene a 145°C durante 5 minutos, sin que el laminado esté en contacto directo con la placa calefactora del laminador. Esto es lo que se llama la fase 1, llamada de desgasificación, durante la cual el EVA se acerca a su temperatura de fusión y la temperatura del laminado se homogeneiza, alrededor de 70°C. La cámara superior se vuelve a poner después a presión atmosférica, y el laminado se pone directamente en contacto con la placa calefactora y se mantiene en esta configuración durante el tiempo de laminación elegido. Esto es lo que se llama la fase 2 llamada de laminación, propiamente dicho, durante la cual la temperatura del laminado sube rápidamente hacia la consigna de 145°C más o menos 3 grados y se aplica una presión de c. 1 bar (100 kPa) por la capa que separa la cámara superior de la cámara inferior (recordatorio: la cámara inferior está en vacío y la cámara superior está a presión atmosférica durante esta fase). Al final de esta segunda fase, las presiones de las dos cámaras se equilibran y el laminado está listo para salir del laminador. Finalmente, el laminado se hace salir del laminador en caliente, después se enfría a temperatura ambiente. A continuación se desmonta y la hoja de EVA así reticulada se recupera para ser utilizada en el proceso de caracterización según la invención.

20 Tiempos de laminación (fase 2 de laminación propiamente dicha) de 3, 7, 10, 12 y 15 minutos se seleccionan para la reticulación de muchas hojas de EVA según el protocolo anterior.

Se preparan muestras de entre 8 y 12 mg de las hojas de EVA así reticuladas para la medida por DSC, según el procedimiento del ejemplo 1.

25 Un tratamiento térmico análogo al del ejemplo 1 se aplica sobre cada una de las muestras con el fin de obtener termogramas para cada una de ellas. Este tratamiento térmico consiste en:

- 1) Descender lo más rápidamente posible a -70°C,
- 2) Equilibrar la temperatura a -70°C,
- 3) Mantener a -70°C durante 5 minutos,
- 30 4) Subir hasta 100°C a una velocidad de 10°C/min,
- 5) Descender a -70°C a una velocidad de 10°C/min,
- 6) Repetir las etapas 2 a 5, 2 veces,
- 7) Volver a 25°C a una velocidad de 10°C/min.

35 La figura 2 muestra el conjunto de curvas de DSC para las 5 muestras a diferentes tiempos de laminación, tras la supresión de los registros correspondientes al primer descenso rápido a -70°C, la última subida a 25°C y la primera subida a 120°C del primer ciclo térmico (supresión de los picos no repetibles relacionados con la historia térmica de la muestra como se ha explicado anteriormente). En esta figura, las curvas se denominan 3, 7, 10, 12 y 15, denominaciones que corresponden respectivamente a los tiempos de laminación de las muestras correspondientes.

40 Esos trazos de DSC corresponden, para cada muestra, a 2 pasos en subida y a 3 pasos en descenso. Se puede constatar, como para el ejemplo 1, que las curvas son muy repetibles, por estar perfectamente superpuestas. La muestra menos reticulada, correspondiente al tiempo de laminación de 3 min (curva denominada 3), presenta aún una repetitividad ligeramente menos buena. En efecto, los 3 pasos en descenso son discernibles (los picos de cristalización están ligeramente separados). Este ligero defecto de repetitividad desaparece desde que se avanza en tiempo de reticulación, y la diferencia entre los tiempos de reticulación es mayor que el desvío de repetitividad constatado únicamente para el primer tiempo de 3 min. La observación de estas curvas muestra las características distintivas del ejemplo 1, es decir, que hay poca resolución en la zona de temperaturas de transición vítrea, una disminución de la temperatura T<sub>f</sub> del mínimo del pico de fusión, una disminución de la temperatura T<sub>c</sub> del máximo del pico de cristalización y un cambio claro de forma de este pico de cristalización.

50 Los termogramas así obtenidos para muestras que presentan diferentes grados de reticulación pueden servir después de termogramas de referencia durante la caracterización de una muestra de EVA, con el fin de conocer su grado de reticulación. La comparación de los termogramas de estas muestras entre ellas, permite clasificar también las muestras, de la menos reticulada a la más reticulada; el tratamiento de las curvas con los parámetros citados anteriormente como T<sub>c</sub>, T<sub>d</sub>, T<sub>t</sub>, FF, permite asignar un valor numérico a cada muestra, valor que expresa su nivel de reticulación relativo a las otras muestras. En este ejemplo, la proporción de acetato de vinilo de las muestras

analizadas es constante e igual a 33% en peso y el peso molecular es también idéntico para todas las muestras, puesto que se derivan de la misma hoja de EVA.

La Tabla I muestra los valores de temperatura de transición vítrea  $T_g$  obtenidos a partir de los trazos de DSC, en función del tiempo de laminación  $t_{lam}$ .

5

$t_{lam}$ (min)	$T_g$ (°C)
3	-40,4
7	-39,3
10	-39,3
12	-39,0
15	-37,9

Tabla I

Los valores de temperatura  $T_g$  de transición vítrea obtenidos corresponden al primer punto de inflexión,  $T_{gi}$ , (determinado por el método bien conocido de intersección de 2 tangentes a la señal) de la zona TV de temperaturas de transición vítrea. Los valores de temperatura  $T_g$  de transición vítrea de la tabla I se obtienen mediante el programa de ordenador de tratamiento de datos del aparato TA INSTRUMENTS, programa de ordenador llamado "Análisis Universal" o "WinUA". Para ello, es necesario dar al programa de ordenador dos temperaturas límites baja y alta, que enmarcan la totalidad de la zona de transición vítrea, TV. Cuando varían las temperaturas límites alta y baja de la zona TV de temperaturas, por ejemplo cuando la límite baja se fija en  $-55^{\circ}\text{C}$  pero la límite alta se toma a  $-20^{\circ}\text{C}$ , después  $-10^{\circ}\text{C}$ , después  $0^{\circ}\text{C}$ , después  $10^{\circ}\text{C}$ , después  $20^{\circ}\text{C}$ , entonces el programa de ordenador de cálculo puede dar valores de temperatura  $T_g$  de transición vítrea ligeramente diferentes; en este ejemplo, se ha calculado una media de estos diferentes valores (5 pares de temperaturas límites). El procedimiento es fácilmente programable con el fin de hacerlo automático. A partir de los valores de la temperatura  $T_g$  de transición vítrea así obtenidos, si se traza una curva de esta temperatura  $T_g$  en función del tiempo de laminación, se puede demostrar una tendencia creciente con un coeficiente de correlación superior a 0,97 para una recta. Sin embargo, los valores, incluso entre los tiempos de laminación extremos (es decir, entre 3 y 15 minutos) son bastante próximos puesto que están comprendidos en un intervalo de temperatura de apenas  $2,5^{\circ}\text{C}$ . La zona de transición vítrea TV permite, por tanto, diferenciar de manera significativa una muestra bien reticulada (15 minutos de laminación) de otra muy poco reticulada (3 minutos), pero el seguimiento preciso y fiable como método de control de fabricación en función del tiempo de laminación es más delicado.

La Tabla II muestra los valores de las temperaturas  $T_f$  de los mínimos de los picos de fusión en función del tiempo de laminación  $t_{lam}$ .

$t_{lam}$ (min)	$T_f$ (°C)
3	65,8
7	62,4
10	61,5
12	60,8
15	60,6

30

Tabla II

Estos valores se pueden obtener por ejemplo mediante un programa de ordenador de tratamiento de datos del aparato, por ejemplo el programa de ordenador "Análisis Universal" (WinUA), con límites definidos de integración alto y bajo que enmarcan el pico de fusión, comprendidos por ejemplo entre  $10$  a  $90^{\circ}\text{C}$ . Se puede constatar que el desvío total de temperatura entre los dos extremos (tiempos de laminación de 3 y 15 minutos) es prácticamente el doble que para el desvío total de la temperatura  $T_g$  de transición vítrea. Estos valores diferentes de temperaturas mínimas de los picos de fusión expresan diferencias significativas de grado de reticulación de las muestras y permiten clasificarlos en función del progreso de la reacción de reticulación. Si, además, la densidad de nodos de reticulación de estas muestras se determina por un método directo, estas temperaturas podrán ser traducidas directamente en grado de reticulación.

La Tabla III muestra los valores de las temperaturas del máximo  $T_c$  de los picos de cristalización, así como de las temperaturas de inicio  $T_d$  de dicho pico. La temperatura de inicio  $T_d$  se obtiene trazando dos rectas tangentes al trazo de DSC de enfriamiento, es decir, una tangente en la línea de base, antes del comienzo del pico y una

tangente a la pendiente ascendente del pico asociado al comienzo de la cristalización. La intersección de las dos tangentes permite obtener un valor de Td. Esta determinación de la temperatura de inicio se ilustra en la figura 3. Estas temperaturas Tc y Td se calculan por ejemplo mediante el programa de ordenador "Análisis Universal" mencionado anteriormente. En la Tabla III se definen e indican también límites de integración alto y bajo que enmarcan el pico de cristalización.

5

t <sub>lam</sub> (min)	Límites de integración (°C)		Tc (°C)	Td (°C)
3	-14,0	55	39,1	46,8
7	-14,7	45	33,6	38,4
10	-13,9	45	32,9	37,3
12	-13,9	45	32,6	37,0
15	-13,5	45	32,2	36,7

Tabla III

En esta tabla se constata que las temperaturas Tc de vértice del pico y de inicio Td siguen una tendencia clara en función del tiempo de laminación con un desvío entre los tiempos extremos aún más marcado que para la temperatura de mínimo de los picos de fusión Tf.

10

Para asociar un valor a la forma del pico de cristalización se han puesto a punto y aplicado dos procedimientos.

El primero consiste en determinar un punto de intersección Tt de dos rectas tangentes al termograma y trazadas sobre la pendiente descendente del pico de cristalización, como se ilustra en la figura 4. Esta determinación de la temperatura de intersección Tt de las dos tangentes se puede hacer mediante el mismo programa de ordenador que anteriormente, por ejemplo el programa de ordenador "Análisis Universal". La Tabla IV a continuación muestra la variación de esta temperatura de intersección Tt en función del tiempo de laminación. Esta temperatura de intersección Tt, como las temperaturas Tc del máximo del pico de cristalización y de inicio Td de la cristalización siguen una tendencia clara en función del tiempo de laminación. Los resultados permiten afirmar que los cambios de reticulación más pronunciados se producen entre 3 y 7 minutos de laminación. Claramente, una muestra de 3 minutos de laminación está muy poco reticulada: la forma del pico de cristalización es muy parecida a la de una muestra "fresca", y los picos de cristalización de los 3 ciclos térmicos en descenso no se superponen perfectamente. La reticulación continúa avanzando, pero en un grado menor a partir de 7 minutos de tiempo de laminación, y sobre todo a partir de 10 minutos de tiempo de laminación.

15

20

25

t <sub>lam</sub> (min)	Tt (°C)
3	32,7
7	27,5
10	25,7
12	24,6
15	23,6

Tabla IV

El segundo procedimiento que permite atribuir un valor numérico a la forma del pico de cristalización es el método que recurre a la determinación de un factor de forma FF. Este método, no comprendido en el programa de ordenador de tratamiento "Análisis Universal" se ha puesto a punto para reflejar mejor el conjunto de la forma del pico de cristalización a partir de la temperatura del máximo del pico, hasta temperaturas en las que todas las curvas recuperan la misma forma de una recta descendente.

30

Tomemos por ejemplo el caso de la muestra 3, después de 3 minutos de laminación; el tratamiento de los datos del pico de cristalización y las etapas que implica el cálculo del factor de forma son los siguientes: se determina en primer lugar el valor de la temperatura de cristalización Tc correspondiente al máximo del pico de cristalización. La determinación de este valor de Tc se ilustra en la figura 5A que representa una zona ampliada del pico de cristalización. Tc = 39,21°C en el ejemplo (ver figura 5A). Se recupera después la parte de curva comprendida entre los límites de cálculo alto, Tc, y bajo, T = Tc - 20°C, que enmarca la parte descendente del pico de cristalización. Esta parte de curva está representada ampliada en la figura 5B. En los límites de cálculo determinados, se traza una curva que representa la relación de temperatura respecto al flujo de calor (T/FC) en función de la temperatura. Esta curva se ilustra en la figura 5C. En la curva así trazada se determina un valor máximo [max(T/FC)] de la relación.

35

40

Este valor es igual a 72,13°C·g/W en el ejemplo y es legible en la curva de la figura 5C. Finalmente, se calcula un valor de factor de forma FF según la fórmula siguiente:

$$FF = \frac{\max(T/FC)}{T_c / \min(FC \text{ a } (T_c - 20^{\circ}\text{C}))} * 100;$$

5 en donde (FC a (Tc - 20°C)) representa un valor mínimo del flujo de calor a la temperatura límite (Tc - 20°C) de cálculo baja. Este valor es igual a 0,4197 W/g en el ejemplo y es legible en la figura 5B.

En este ejemplo, el factor de forma FF del pico de cristalización de la muestra reticulada con un tiempo de laminación de 3 minutos es, por tanto, igual a:

$$FF = (72,13/(39,21/0,4197))*100 = 77,20\%$$

- 10 • De manera conveniente, el método de determinación del factor de forma ha sido automatizado por la programación de un ejecutable. Este programa de ordenador se ejecuta por un procesador que se puede insertar por ejemplo en un módulo de supervisión del aparato de medida por DSC. Permite en particular tratar un fichero de DSC, realizar el conjunto de las gráficas, determinar las temperaturas Tg de transición vítrea, Tf de fusión, Tc de cristalización, Td de inicio de la cristalización, Tt de intersección de las rectas tangentes sobre la pendiente descendente del pico de cristalización y calcular el factor de forma FF. Como para los valores de las
- 15 temperaturas Tf, las temperaturas Tc, Td, Tt y el factor de forma FF expresan diferencias significativas de grado de reticulación de las muestras y permiten clasificarlas en función del progreso de la reacción de reticulación. Si, además, la densidad de nodos de reticulación de estas muestras se determina por un método directo, estas temperaturas se podrán traducir directamente en grado de reticulación.

### Ejemplo 3. Determinación de la proporción de acetato de vinilo de una muestra de EVA

20 Según otro aspecto de la invención, el método de DSC de la invención se puede aplicar también a la determinación de la proporción de acetato de vinilo de una muestra de EVA. La Figura 6 muestra una ampliación de la zona CR del pico de cristalización para muestras de EVA que comprenden diferentes proporciones de acetato de vinilo y fluideces diferentes, es decir, con pesos moleculares diferentes.

25 En esta figura, las curvas están denominadas con los números 18, 24, 28, 33, 40, 42, correspondientes a las proporciones en peso de acetato de vinilo en las muestras de EVA analizadas. Dos curvas 18 y dos curvas 28 se distinguen además por los caracteres M1, M2, M3, M4 porque corresponden a muestras que tienen una proporción de acetato de vinilo idéntica, de 18% y 28% respectivamente, pero que tienen una fluidez y un peso molecular diferente, M1, M2 y M3, M4, respectivamente.

30 Es claramente evidente que la temperatura Tc del máximo del pico de cristalización disminuye en función de la proporción de acetato de vinilo. Por tanto es posible determinar el contenido de acetato de vinilo de una muestra de EVA desconocida por comparación con los termogramas de referencia correspondientes a muestras de contenido conocido. Así, la inserción de las curvas de DSC de la muestra no reticulada del ejemplo 1 de EVA con 33% de acetato de vinilo, curvas denominadas 33, se hace claramente en el intervalo entre un EVA con 28% y un EVA con 40% de acetato de vinilo, como lo muestra la figura 6.

35 Por otra parte, la Figura 7 muestra la evolución de la temperatura Tc del máximo del pico de cristalización en función de la proporción másica TM<sub>AV</sub> de acetato de vinilo. Está claro que la incertidumbre relacionada con el hecho de que las muestras no reticuladas no se superponen perfectamente, es más baja que las diferencias de temperatura Tc del máximo del pico atribuibles a la proporción de acetato de vinilo. Además, la curva muestra una parte bien lineal entre 24 y 42% en peso de acetato de vinilo, lo que permite obtener por el método de DSC la proporción de acetato de

40 vinilo de una muestra desconocida con una precisión muy buena. Por tanto, a partir de las temperaturas de cristalización la correlación prevé una proporción en peso comprendida entre 31,1 y 31,9% para la muestra del ejemplo 1, cuya proporción nominal teórica es 33%.

45 Por tanto, la DSC permite determina con una precisión buena la proporción de acetato de vinilo de un EVA cualquiera que sea su fluidez y viceversa. Permite además remontar en la fluidez y por tanto determinar el peso molecular.

### Ejemplo 4. Comparación del método DSC de la invención con un método conocido de seguimiento de la reticulación consistente en medir módulos mecánicos por reología

50 Se han preparado hojas laminadas de EVA del ejemplo 2 y se han sometido a medidas dinámicas de módulo de cizallamiento en función de la frecuencia de oscilación, a una temperatura constante de 100°C, en un aparato Anton Paar Physics MCR 301, en modo plano/plano, con las referencias de móvil siguientes: MCR 301 SN80102900; FW3,22; Slot9; Adj20d. Se han recortado muestras circulares en las hojas de EVA laminadas como se ha descrito en el ejemplo 2, mediante un sacabocados con dimensiones del móvil utilizado. La deformación se ha mantenido constante en 0,1%, lo que está en la zona de viscoelasticidad lineal. La figura 9 muestra curvas, denominadas 3, 7,

10, 12 y 15, de tangente delta =  $G''/G'$  en función de la frecuencia de oscilación a 100°C para las muestras reticuladas después de los tiempos de laminación de 3, 7, 10, 12 y 15 minutos, respectivamente. Estas medidas muestran claramente que la muestra de 3 minutos de tiempo de laminación no está lo suficiente reticulada, puesto que su comportamiento viscoelástico en función de la frecuencia es el de un líquido viscoelástico a baja frecuencia como se explica más adelante. En cambio, para las muestras a partir de 7 minutos de tiempo de laminación, tal comportamiento de líquido viscoelástico no se ha podido evidenciar en la gama de frecuencias explorada. En este ejemplo se ha podido evidenciar una dificultad en analizar las muestras a partir de 10 minutos de laminación que, debido a su reticulación, se vuelven suficientemente sólidas para el reómetro en las condiciones utilizadas, lo que provoca problemas de deslizamiento que se traducen en curvas muy ruidosas a bajas frecuencias. Por tanto, el análisis se limita a una zona de frecuencia que no se extiende por debajo 0,1 Hz y a las curvas de tangente delta, definidas como la relación de los módulos dinámicos  $G''$  (parte imaginaria o viscosa del módulo complejo de cizallamiento) y  $G'$  (parte real o elástica).

Se ve claramente en la figura 9 que la muestra de 3 minutos de tiempo de laminación (curva 3) cruza el valor de tangente delta = 1 y que tangente delta sigue aumentando a bajas frecuencias. Este comportamiento es típico de un material líquido viscoelástico puesto que a partir de tangente delta = 1, y para valores superiores a 1, el módulo viscoso,  $G''$ , es mayor que el módulo elástico  $G'$ . En cambio, para los otros tiempos de laminación (7, 10, 12 y 15 minutos), las curvas correspondientes 7, 10, 12 y 15 de tangente delta, que expresan la proporción de comportamiento líquido (viscoso) con respecto al comportamiento sólido (elástico), son significativamente más bajas y prácticamente sin pendiente. Esto sugiere que incluso a frecuencias muy bajas (no accesibles en estas medidas) la curva de tangente delta no va a llegar al valor 1 y mucho menos sobrepasarlo. Se ve además que el desvío mayor se presenta entre 3 y 7 minutos de tiempo de laminación y que a partir de 7 minutos las diferencias se desvanecen, porque las muestras se hacen suficientemente sólidos elásticos por la reticulación. Este es exactamente el mismo tipo de comportamiento que se evidencia por la técnica de DSC, según el procedimiento de caracterización implementado en los ejemplos 1 a 3. La figura 8 muestra la evolución del factor de forma FF del pico de cristalización obtenido por el método DSC de la invención, en función del valor de tangente delta obtenido, a 1 Hz, por el método de medida por reología. Se constata en esta figura que el coeficiente de correlación es muy bueno y próximo a 0,98. Este buen acuerdo refleja una misma tendencia entre los datos obtenidos por el tratamiento DSC descrito anteriormente y ensayos reológicos.

El procedimiento según la invención permite, por tanto, determinar el valor de al menos una característica, es decir, la proporción o grado de reticulación de una muestra de EVA de manera simple, fiable, rápida y precisa. Los resultados obtenidos son comparables a los obtenidos por métodos clásicos y mucho más complicados de implementar.

El procedimiento permite además determinar el valor de una segunda y de una tercera característica, a saber, respectivamente la proporción de acetato de vinilo y el peso molecular de la muestra de EVA.

### 35 **Ejemplo 5. Utilización del método para el control de calidad de módulos fotovoltaicos inmediatamente después de la fabricación**

En este ejemplo se utiliza el aparato de DSC de los ejemplos anteriores. Se toman muestras de encapsulante EVA de módulos fotovoltaicos reales constituidos por un laminado de capas, a saber: una cara anterior transparente de vidrio o de polímero transparente, una o varias capas de encapsulante anterior, un esqueleto de células fotovoltaicas soldadas entre ellas con conectores conductores de electricidad, una o varias capas de encapsulante en cara posterior y una cara posterior de polímero, de vidrio o de material compuesto polímero/fibras de vidrio. En todos los casos, se trata de un EVA de grado fotovoltaico con 33% en peso de acetato de vinilo, descrito en el ejemplo 2. Las laminaciones se hicieron en el laminador del ejemplo 2. Los programas de laminación utilizados han sido variables según la configuración del módulo (tamaño, tipos de capas en cara anterior y cara posterior), pero en todos los casos se han investigado condiciones de reticulación con consignas en temperatura de al menos 145°C y tiempos de laminación propiamente dicha, tras la etapa de desgasificación, de al menos 20 minutos, salvo indicación contraria (laminación acortada). En este ejemplo, solo se aprovecha la zona de cristalización (CR), y ello a partir de los termogramas de DSC que se pueden obtener, de manera optimizada, utilizando el programa reducido siguiente:

- 1) Equilibrado de la temperatura a temperatura ambiente (c. 20°C)
- 2) Calentamiento rápido sin control de rampa de calentamiento, a 100°C.
- 3) Enfriamiento de 100°C a -20°C a velocidad controlada de 10°C/min
- 4) Retorno a temperatura ambiente y fin de proceso.

Se señalará que aquí, cuando solo la zona de cristalización se utiliza en el procedimiento según la invención, la temperatura límite inferior es -20°C, de modo que el tratamiento térmico está comprendido entre -20°C y 100°C.

Este programa de calentamiento/enfriamiento que permite obtener el pico de cristalización en enfriamiento, se puede realizar en menos de 30 minutos por muestra.

Cada vez, un flujo de gas inerte de 50 ml/min se utiliza durante el proceso; las muestras en cápsulas engastadas, como se ha indicado en los ejemplos anteriores, se han pesado previamente para estar en la zona de pesos de 4 a 10 mg. Después de la medida, el peso de la cápsula se controla para verificar que no haya habido pérdidas de peso significativas. Los datos obtenidos, a saber, puntos (T,Q) para (temperatura, flujo de calor) correspondientes a una etapa de enfriamiento, se pueden analizar por el programa de ordenador "Análisis Universal" del aparato para la obtención de la temperatura en el pico de cristalización, Tc, y de la temperatura de inicio de la cristalización, Td (llamada también Tinicio). El factor de forma, FF (llamado también SF por "shape factor"), cuyo modo de obtención por cálculo está definido en los ejemplos anteriores, se puede calcular a partir de los datos numéricos correspondientes a los pares de valores (T,Q). Alternativamente, se puede utilizar un programa de ordenador que permite calcular los tres parámetros a partir de los datos experimentales (T,Q). Tal programa de ordenador ha sido desarrollado por la solicitante utilizando la aplicación LABVIEW®.

Numerosos experimentos y la correlación con otros métodos de determinación del grado de reticulación de los encapsulantes de EVA, como se ha discutido en el ejemplo 4, han permitido establecer que, para el control de calidad de la reticulación, un criterio de valor mínimo a alcanzar para cada uno de los tres parámetros Tc, Td y factor de forma (Tc, Tinicio, FF o SF) permitía evaluar de manera óptima la calidad de la reticulación del EVA. Por tanto, para un EVA con 33% de acetato de vinilo descrito en los ejemplos anteriores, cuando Tc, Td (o Tinicio) y FF (o SF) son respectivamente inferiores o iguales a 33°C, 37°C y 67%, esto corresponde a encapsulantes EVA bien reticulados (en términos de porcentaje de geles, por ejemplo, esto corresponde a EVA con un porcentaje de gel superior a 75%, medido por extracción con xileno según la norma ASTM D-2765-95. Estos valores mínimos se pueden ajustar para cada tipo de EVA utilizado (proveedor, grado, eventualmente un lote), sin que se espere a valores muy diferentes, mientras el EVA utilizado permanezca como un EVA de grado fotovoltaico con 33% en peso de acetato de vinilo. Además del caso en que los tres parámetros tuvieran valores inferiores o iguales a sus valores mínimos respectivos, se pueden presentar otros dos casos:

- a) cuando los valores de los tres parámetros son respectivamente superiores a los valores mínimos, en este ejemplo 33°C, 37°C, 67%, en cuyo caso la reticulación se considerará como inaceptable en una lógica de control de calidad
- b) cuando un parámetro de los tres o dos parámetros de los tres no alcanzan los valores mínimos: en este caso, si se trata de un parámetro de los tres, la reticulación se podrá considerar como aceptable pero a vigilar, y si se trata de dos parámetros de los tres, se podrá considerar como inaceptable con fines de control de calidad como cuando los tres parámetros no alcanzan sus valores mínimos.

La tabla V a continuación presenta el conjunto de los resultados de medida de los tres parámetros Tc, Td (o Tinicio) y FF (o SF), para todas las muestras de EVA procedentes de módulos reales. Un código ("sí" o "no") indica el hecho de que el parámetro considerado sea inferior o igual (sí) a su valor mínimo empírico, o superior a este valor ("no"). De acuerdo con las reglas definidas en el párrafo anterior, la última columna indica el veredicto final de control de calidad (veredicto CQ) por un "Aceptable", "No aceptable" o "Aceptable. A vigilar".

Tabla V: Utilización del procedimiento de la invención para el control de calidad de módulos fotovoltaicos

Descripción de la muestra	Tc (°C)	Td o Tinicio (°C)	FF o SF (%)	Parám. 1	Parám. 2	Parám. 3	Veredicto CQ
EVA no reticulado, antes de la laminación	41,9	49,9	90,8	NO	NO	NO	No aceptable
EVA testigo bien reticulado derivado de un módulo*	32,56	36,81	63,92	SI	SI	SI	Aceptable
EVA "sospechoso". Dudas sobre la calidad de la reticulación**	37,98	42,46	77,13	NO	NO	NO	No aceptable
EVA "blando" derivado de un módulo con dudas sobre la calidad de la reticulación	34,13	38,53	71,17	NO	NO	NO	No aceptable
EVA "tiempo de almacenamiento > 3 meses". Laminación estándar 145°C/10 min*	32,97	37,03	64,7	SI	NO	SI	Aceptable. A vigilar
EVA "tiempo de almacenamiento > 3 meses". Laminación acortada 145°C/<10 min*	33,03	36,97	67,3	NO	SI	NO	No aceptable
EVA "tiempo de almacenamiento > 3 meses". Laminación consigna a 150°C/10 min*	31,29	36,07	66,11	SI	SI	SI	Aceptable



ES 2 584 058 T3

Descripción de la muestra	Tc (°C)	Td o Tinicio (°C)	FF o SF (%)	Parám. 1	Parám. 2	Parám. 3	Veredicto CQ
EVA módulo sin vidrio, cara posterior material compuesto, ciclo alargado**	32,11	36,46	65,71	SI	SI	SI	Aceptable
EVA "tiempo de almacenamiento > 6 meses". Capa suplementaria de EVA. Laminación estándar**	31,42	36,09	67,52	SI	SI	NO	Aceptable. A vigilar

\*Estructura clásica vidrio/EVA/células/EVA/Polímero fluorado. \*\*Estructura sin vidrio (polímero fluorado transparente en cara anterior) y con una cara posterior de material compuesto polímero/fibras de vidrio.

5 Como era de esperar, el EVA sin reticulación no pasa ningún criterio, mientras que un EVA convenientemente reticulado los pasa todos. El EVA calificado de "sospechoso" no pasa ningún criterio, como el EVA calificado de "blando", incluso si los valores de los parámetros, para éste último, se acercan más a los valores límites. En esto el método es sensible en grados diferentes en las muestras rechazadas o aceptadas. El EVA de laminación estándar con tres meses de almacenamiento pasa dos criterios de tres y el tercero es prácticamente sobre el valor mínimo, se puede considerar que la reticulación es aceptable, pero por poco. El EVA de laminación acortada con tres meses de almacenamiento pasa un solo criterio y es rechazado, incluso si se puede constatar que se acerca mucho a los valores mínimos. Aquí, la experiencia del fabricante puede llevar a modificar las reglas de aceptación/rechazo, para tener en cuenta casos límite como éste; teniendo en cuenta las reglas definidas para este ejemplo, el veredicto CQ para esta muestra es negativo. Con un aumento de 5°C (medida correctiva) de la consigna de laminación en ciclo estándar, se constata que el EVA pasa de nuevo los tres criterios. Para las dos últimas muestras, la diferencia principal es el tiempo de almacenamiento del EVA que se hace pasar al doble. Eso se traduce por una reticulación un poco menos buena: la muestra de tres meses de almacenamiento pasa todos los criterios, esta de seis meses pasa dos de tres criterios y es aceptada, pero con reservas. Estas reservas permiten desencadenar acciones correctivas como el aumento de la temperatura de laminación.

10

15

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Procedimiento de caracterización de un copolímero de etileno y de acetato de vinilo (EVA) que utiliza una técnica de análisis por calorimetría diferencial, caracterizado por que dicho procedimiento comprende las etapas que consisten en:
- someter una muestra de dicho copolímero de EVA a un tratamiento térmico, por subidas y descensos de temperatura a velocidad constante, comprendido entre una temperatura límite inferior de  $-80^{\circ}\text{C}$  y una temperatura límite superior de  $120^{\circ}\text{C}$ , preferiblemente entre  $-70^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ , para la obtención de un termograma,
  - 10 - en el termograma obtenido, registrar una zona de temperaturas correspondiente a una zona (CR) de temperaturas de cristalización,
  - caracterizar la zona (CR) de temperatura de cristalización, presentada en forma de un pico de cristalización, estando determinado dicho pico por una temperatura del máximo ( $T_c$ ) de dicho pico, una temperatura de inicio ( $T_d$ ) de dicho pico, una temperatura de intersección ( $T_t$ ) de dos rectas tangentes a la pendiente descendiente de dicho pico y un factor de forma (FF) de dicho pico,
  - 15 - comparar dicha zona (CR) de temperaturas de cristalización con una zona correspondiente de temperaturas de cristalización en termogramas de referencia, o con una zona de temperaturas correspondiente de temperaturas de cristalización en termogramas de otras muestras,
  - en función del resultado de la comparación, determinar varios valores de características de dicha muestra de copolímero de EVA, de los que uno es un grado de reticulación de dicha muestra y uno es una proporción de acetato de vinilo de dicha muestra.
  - 20
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el termograma obtenido, se registran una zona (TV) de temperatura de transición vítrea y una zona (FU) de temperaturas de fusión para ser comparadas respectivamente con una zona correspondiente de temperaturas de transición vítrea o de temperatura de fusión en termogramas de referencia o en termogramas de otras muestras; siendo estas zonas (TV) y (FU), al igual que la zona (CR), objeto de una etapa de caracterización.
- 25
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la temperatura límite inferior es  $-20^{\circ}\text{C}$  de modo que el tratamiento térmico está comprendido entre  $-20^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ .
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que entre los valores de características de dicha muestra de copolímero de EVA, determinados al final de la etapa de comparación, hay también uno al menos de los valores de característica siguientes: una proporción de acetato de vinilo presente en dicha muestra, y la fluidez o peso molecular de dicha muestra.
- 30
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho tratamiento térmico aplicado sobre dicha muestra comprende las etapas siguientes:
- a) enfriar la muestra hasta la temperatura límite inferior, y cuando dicha temperatura límite inferior está equilibrada, mantener la muestra a dicha temperatura durante al menos una duración predeterminada, preferiblemente 5 minutos,
  - 35 b) recalentar dicha muestra hasta la temperatura límite superior,
  - c) repetir las etapas a) y b) al menos una vez, preferiblemente al menos dos veces,
  - d) enfriar dicha muestra hasta la temperatura ambiente.
- 40
6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que el enfriamiento y el calentamiento se realizan a una velocidad constante comprendida entre  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , y preferiblemente a una velocidad de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que, antes de la etapa de comparación, una etapa suplementaria consiste en eliminar del termograma trazos ( $e_1$ ,  $c_1$ ) correspondientes respectivamente al primer enfriamiento, etapa a, y al primer calentamiento, etapa b, de dicho tratamiento térmico aplicado sobre dicha muestra.
- 45
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la determinación de la forma de dicho pico se hace a través de un factor de forma (FF) del pico de cristalización, cuya obtención comprende las etapas que consisten en:
- determinar una temperatura del máximo ( $T_c$ ) del pico de cristalización,

- determinar límites de cálculo en temperatura [Tc; (Tc - X°C)] enmarcando la pendiente descendiente del pico de cristalización,
  - en dichos límites de cálculo determinados, trazar una curva que representa una relación de temperatura respecto al flujo de calor (T/FC) en función de la temperatura, después,
- 5
- en la curva así trazada, determinar un valor máximo [max(T /FC)] de dicha relación, y finalmente
  - calcular un valor de factor de forma FF según la fórmula siguiente:

$$FF = \frac{\max(T/FC)}{Tc / \min (FC \text{ a } (Tc - X^{\circ}C))} * 100;$$

10 en donde min (FC a (Tc - X°C)) representa un valor mínimo del flujo de calor a la temperatura límite (Tc - X°C) de cálculo baja, y entendiéndose el parámetro X°C por una variable de temperatura (grado Celsius) comprendida entre 10°C y 50°C, preferiblemente entre 15°C y 30°C.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que los límites de cálculo que enmarcan la pendiente descendiente del pico de cristalización están definidos por la temperatura del máximo (Tc) de dicho pico y por una temperatura límite baja (Tc - 20°C) igual a dicha temperatura del máximo (Tc) disminuida en 20°C.

15 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicha zona (FU) de temperaturas de fusión se presenta en forma de un pico de fusión, y por que, antes de la etapa de comparación, una etapa suplementaria de caracterización de dicho pico de fusión consiste en determinar una temperatura de mínimo (Tf) de dicho pico de fusión.

11. Dispositivo de análisis por calorimetría diferencial que comprende un módulo de supervisión dispuesto para controlar las etapas del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

20 12. Procedimiento de control de la calidad de un copolímero de EVA utilizado en la fabricación de cables, que consiste en tomar una muestra de un peso comprendido entre 2 y 15 mg, preferiblemente entre 6 y 12 mg, de dicho copolímero y someter dicha muestra a las etapas del procedimiento de caracterización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

25 13. Procedimiento de control de calidad de un copolímero de EVA utilizado en la fabricación de un módulo fotovoltaico, que consiste en tomar una muestra de un peso comprendido entre 2 y 15 mg, preferiblemente entre 6 y 12 mg, de dicho copolímero y someter dicha muestra a las etapas del procedimiento de caracterización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

30 14. Procedimiento de control del comportamiento en el tiempo de un copolímero de EVA utilizado en la fabricación de un módulo fotovoltaico, que consiste en tomar en un módulo fotovoltaico que ha envejecido una muestra de un peso comprendido entre 2 y 15 mg, preferiblemente entre 6 y 12 mg, de dicho copolímero y someter dicha muestra a las etapas del procedimiento de caracterización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

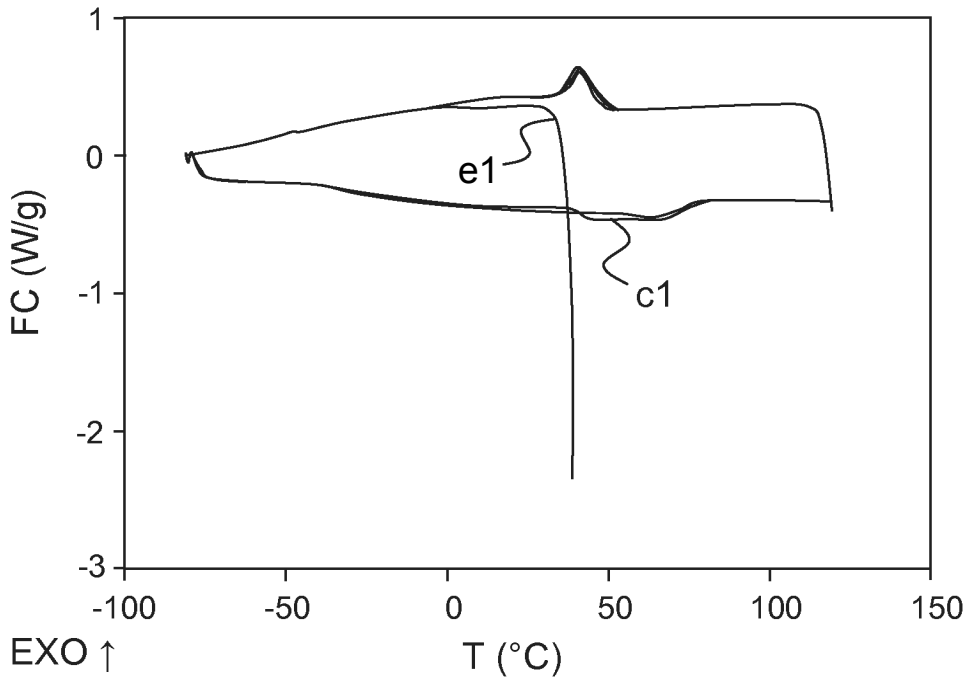


FIG.1A

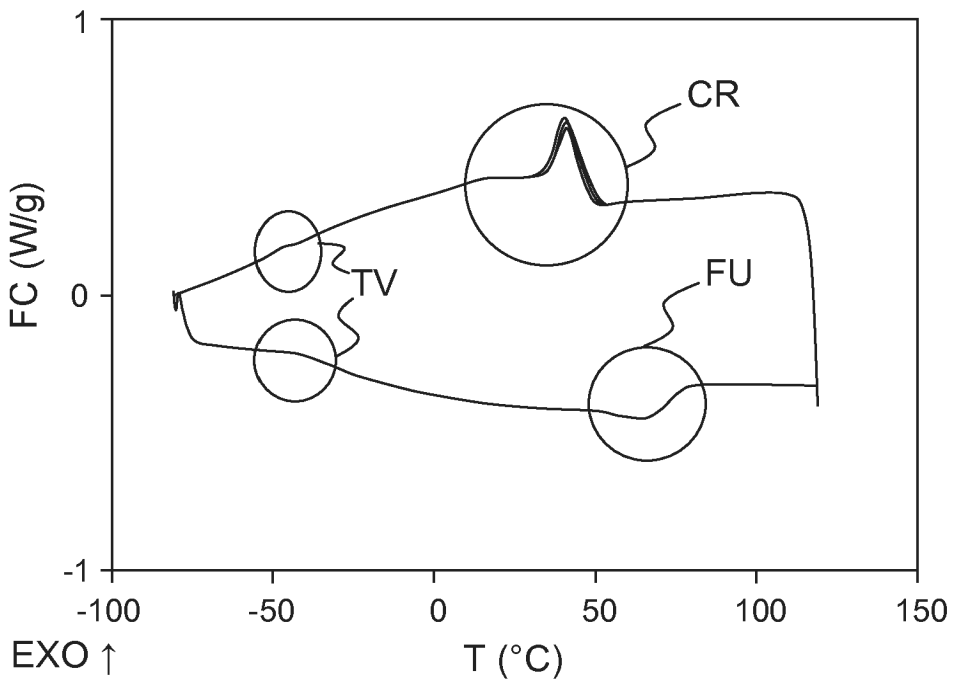


FIG.1B

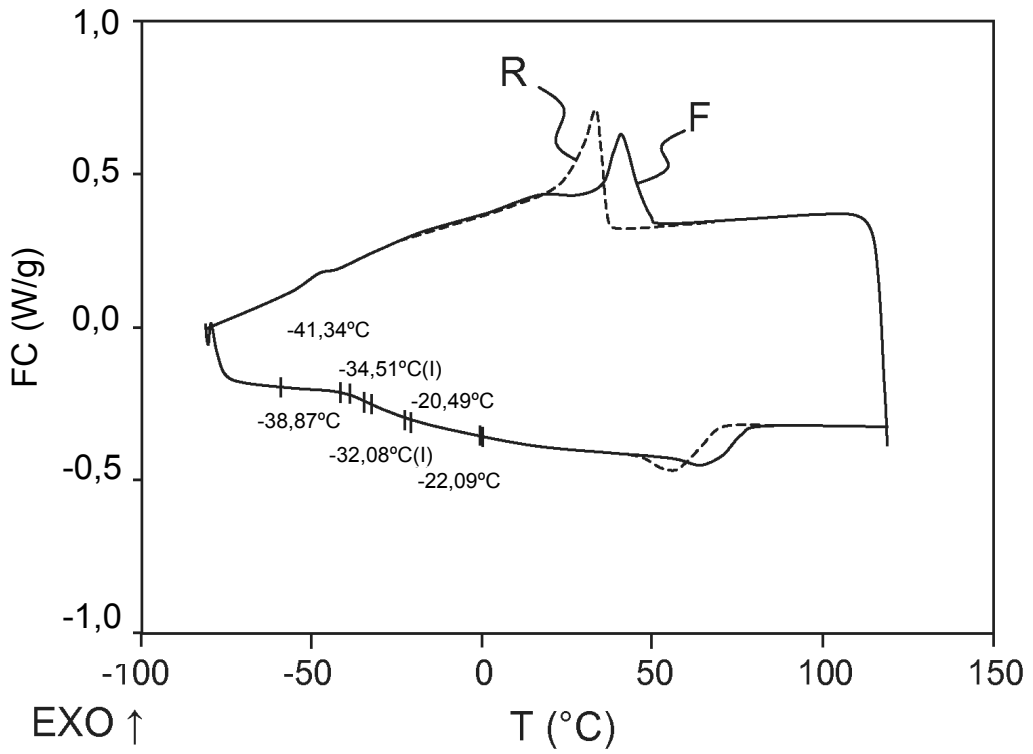


FIG.1C

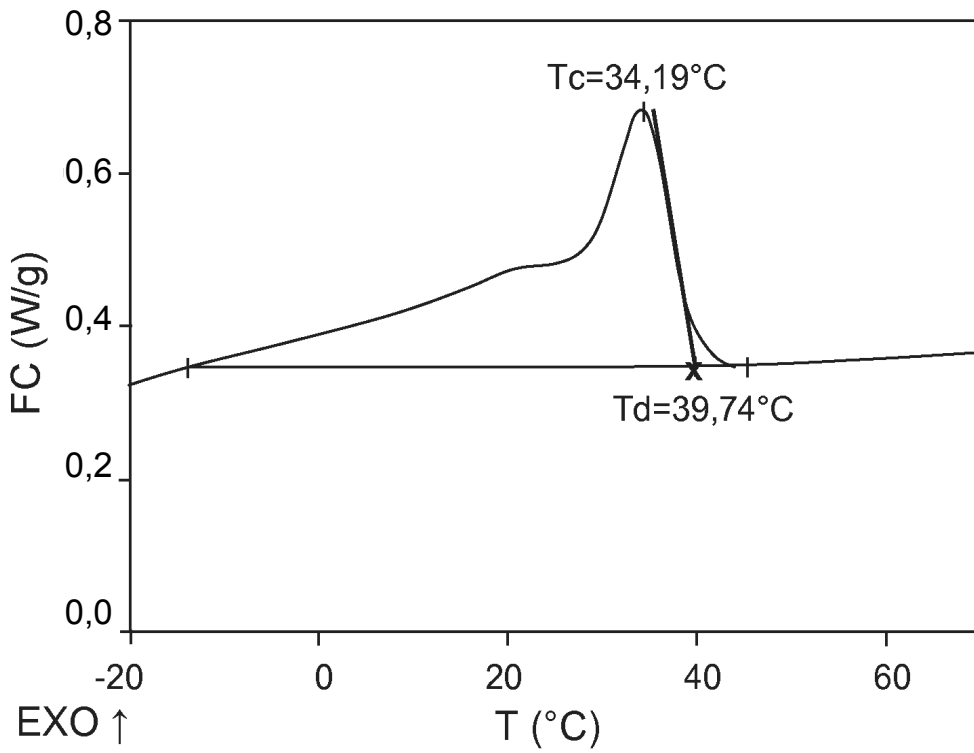


FIG.3

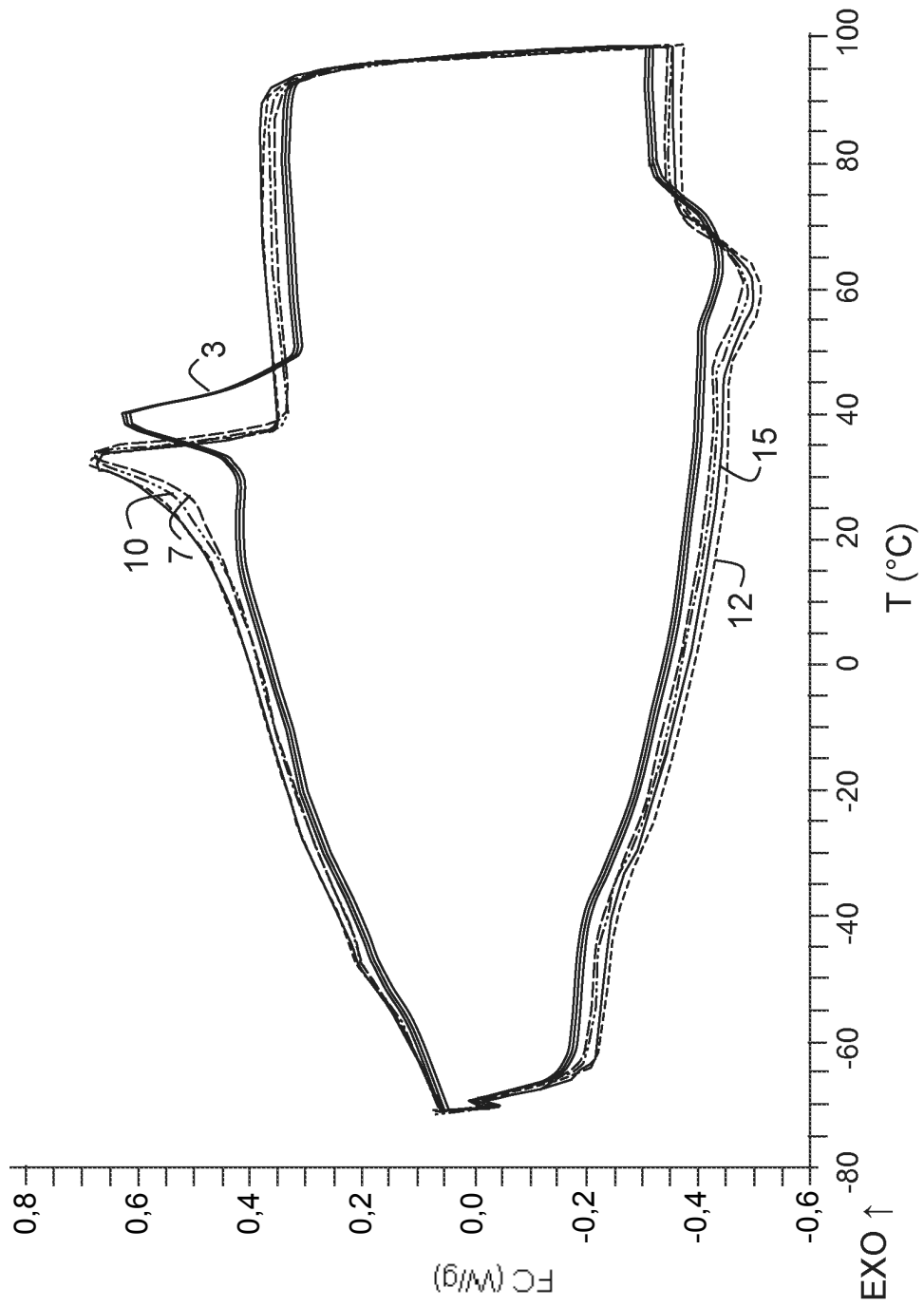


FIG.2

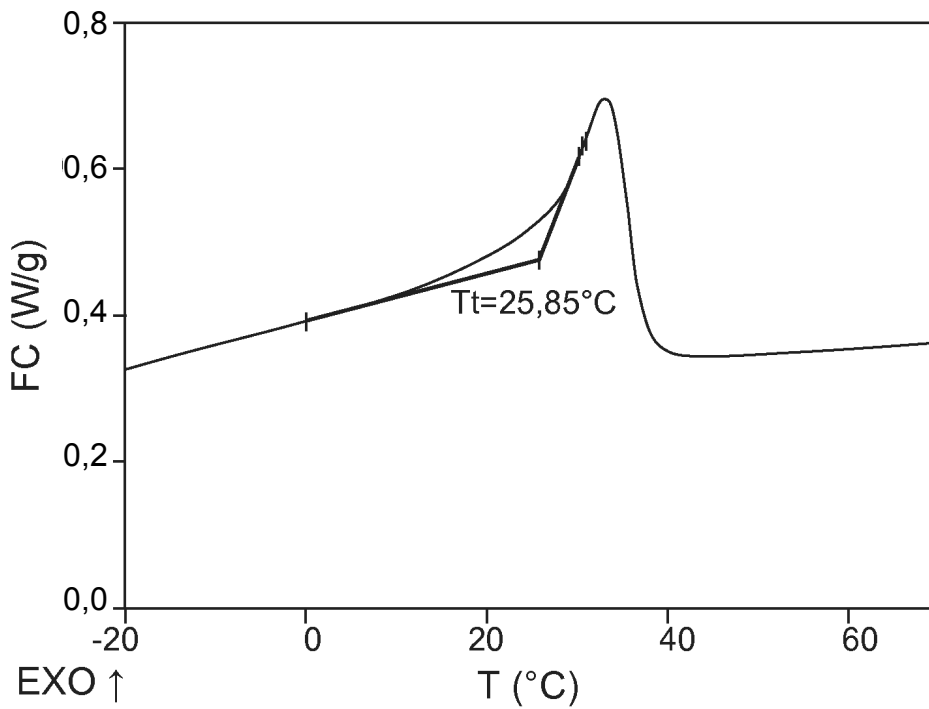


FIG.4

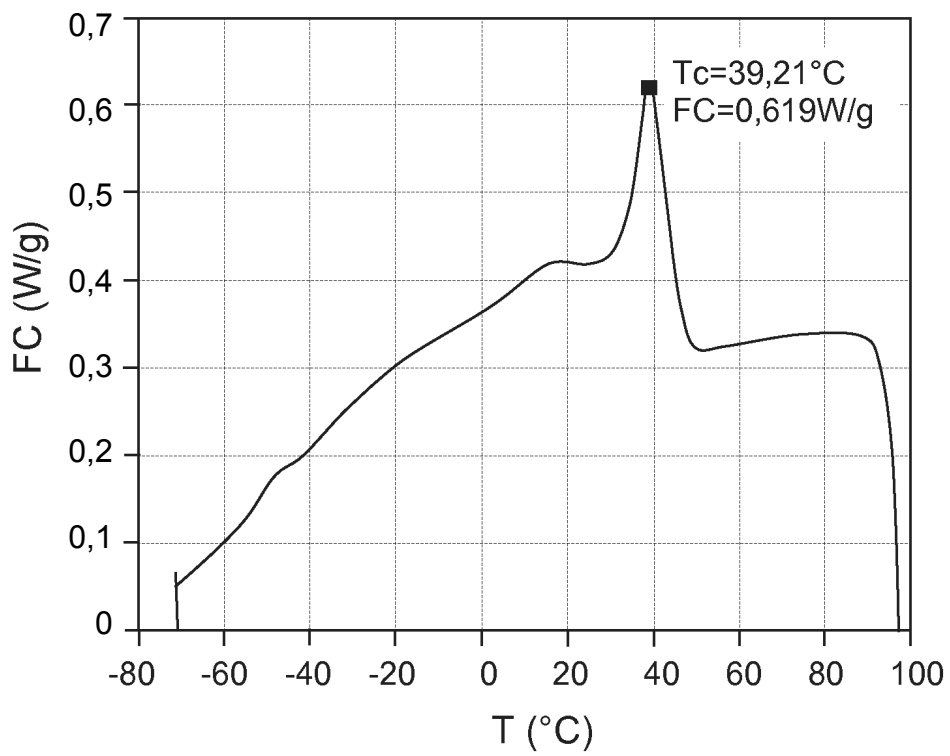


FIG.5A

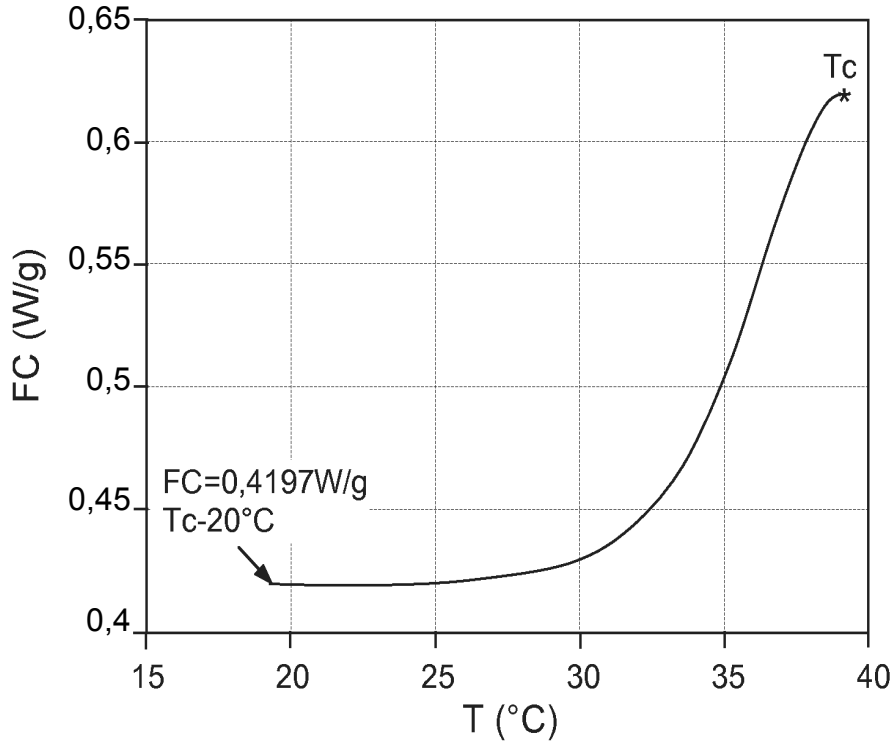


FIG.5B

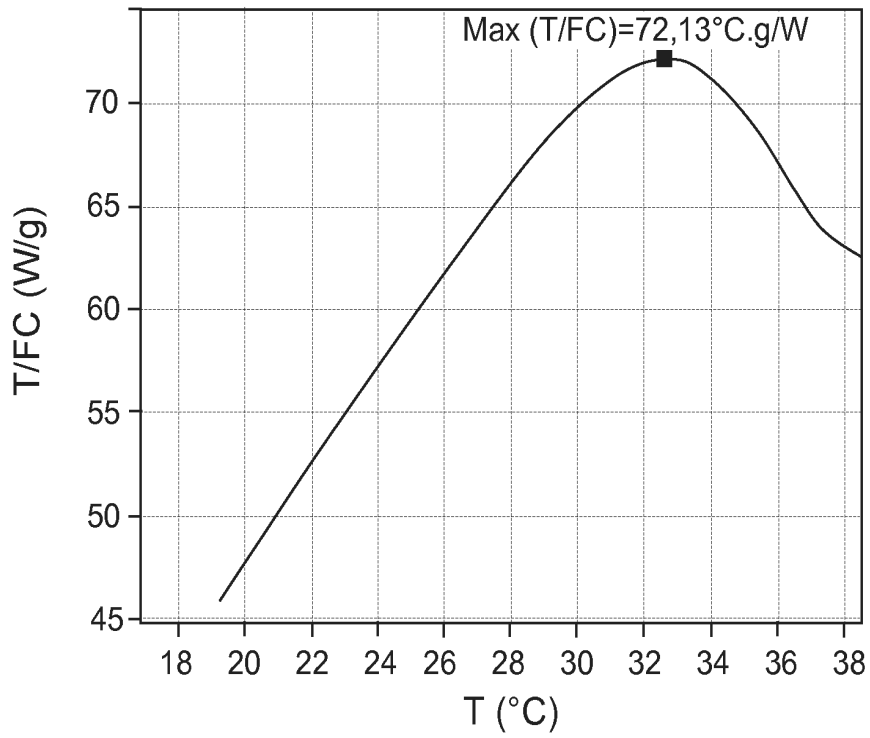


FIG.5C



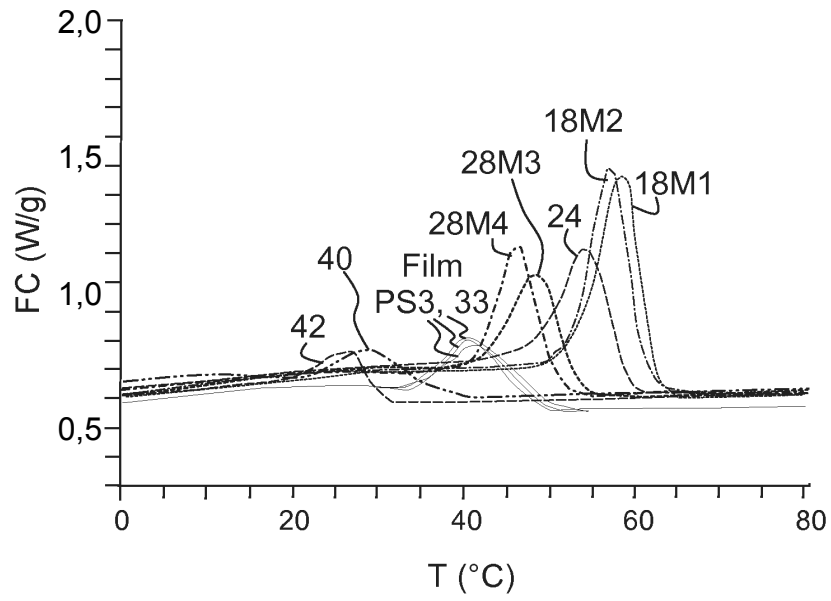


FIG.6

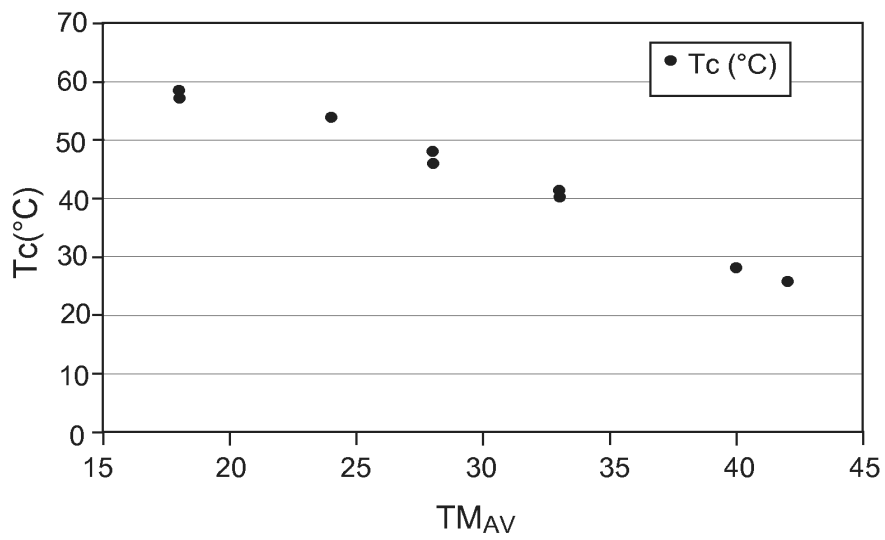


FIG.7

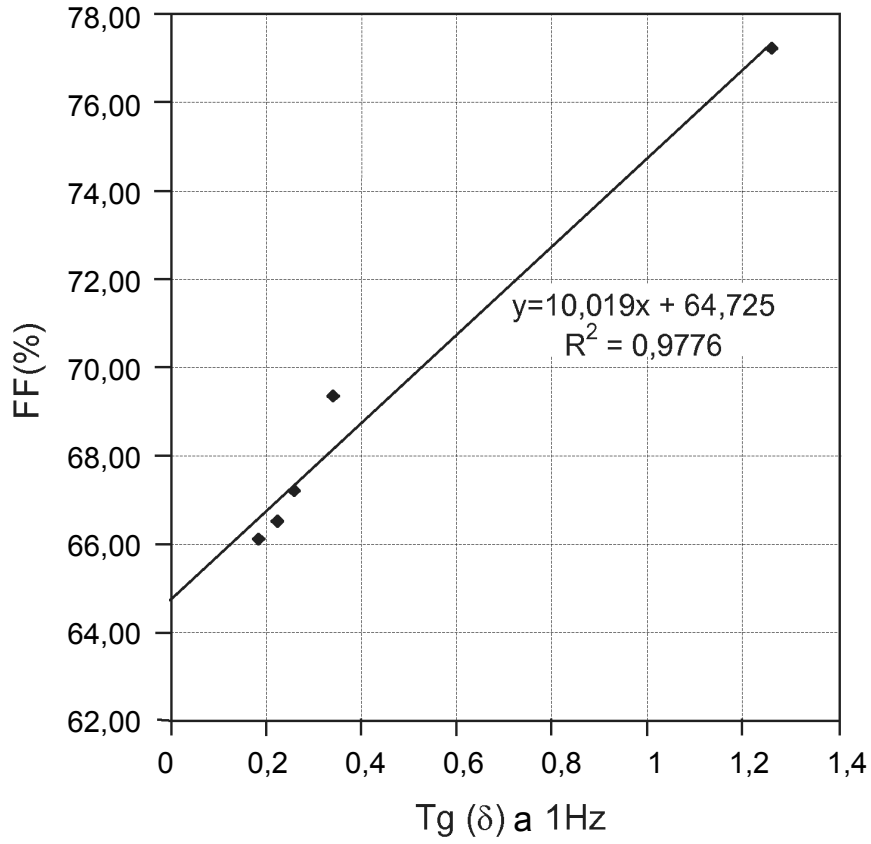


FIG.8

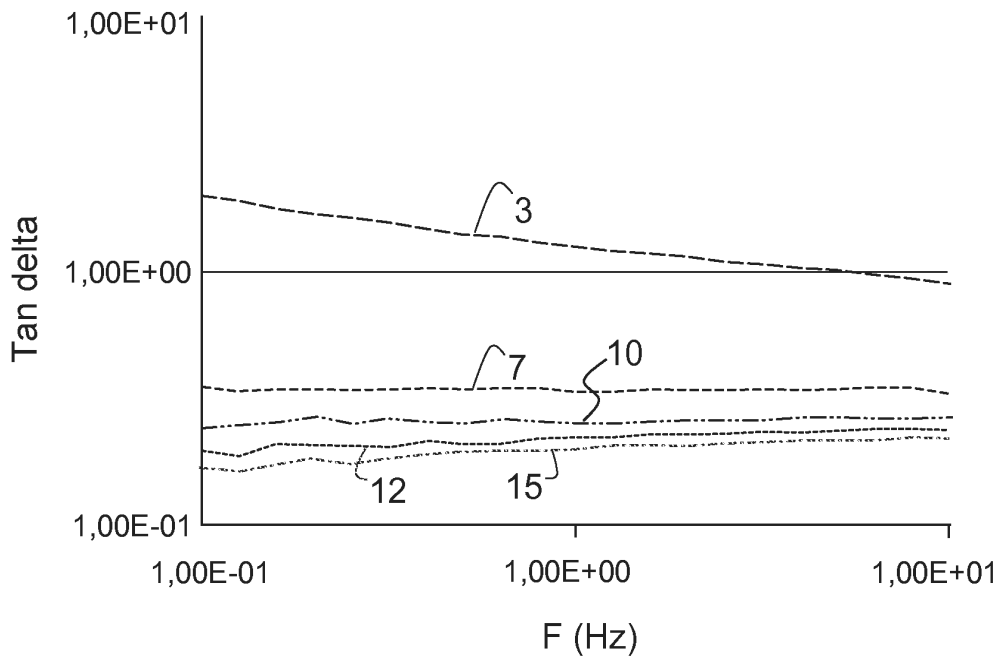


FIG.9