

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 725 099**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/14** (2006.01)

**H01L 31/048** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2016 PCT/IB2016/000317**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16151385**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016 E 16717995 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2019 EP 3274403**

54 Título: **Composición curable que comprende un polímero de etileno, un monoperoxicarbonato y un hidroperóxido de t-alquilo**

30 Prioridad:

**23.03.2015 WO PCT/CN2015/074871**

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

**19.09.2019**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420, rue d'Estienne d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**LU, CHAO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 725 099 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

Composición curable que comprende un polímero de etileno, un monoperoxicarbonato y un hidroperóxido de t-alquilo

La presente invención se refiere a una composición curable que comprende un polímero de etileno, tal como un copolímero de etileno/acetato de vinilo. También se dirige a un método para prevenir el inicio de la reticulación de una composición curable que comprende tal polímero de etileno.

## Antecedentes de la invención

El etileno/acetato de vinilo (EVA) es un copolímero ampliamente utilizado, *entre otros*, en paneles solares, como material de encapsulación para proteger células solares (y especialmente los semiconductores que contienen) de los elementos ambientales del exterior, especialmente la humedad y la radiación UV, y para proporcionar aislamiento eléctrico. De hecho, el EVA proporciona una buena transparencia y adhesión a los sustratos del módulo fotovoltaico (PV), junto con una alta resistividad y un buen efecto de barrera contra la humedad. Estas propiedades se pueden usar alternativamente en la fabricación de vidrio laminado.

Es una práctica común reticular estos copolímeros de EVA para mejorar su estabilidad térmica, especialmente su resistencia a la fluencia, su adhesión a los sustratos y su resistencia a la degradación por la intemperie. Para este propósito, se han usado diversos agentes de reticulación hasta la fecha en la formulación de EVA, que son típicamente peróxidos tales como peróxido de dicumilo (DCP), peroxiésteres, peroxicetales, peroxicarbonatos y mezclas de los mismos. Un ejemplo de monoperoxicarbonato usado para este propósito es OO-t-butil-O-2-etilhexil-monoperoxicarbonato (TBEC). Se ha comprobado que este peróxido requiere una temperatura de operación más baja que el DCP, sin proporcionar al producto resultante un color amarillento. Por lo tanto, se utiliza en la fabricación de módulos fotovoltaicos (véase, por ejemplo, K. Thaworn et al., Open Journal of Polymer Chemistry, 2012, 2, 77-85). El solicitante ha demostrado además que la adición de OO-t-amil-O-2-etilhexil-monoperoxicarbonato (TAEC) a TBEC acortó el tiempo de reacción y mejoró la densidad de reticulación de EVA, lo que resultó en un aumento de la resistencia a la tracción y un módulo alto de los productos elaborados a partir del EVA reticulado (WO 2010/007315).

Durante el proceso de laminación del módulo PV, la composición de EVA se deposita primero en la hoja frontal, luego se cubre con las células solares y se deposita nuevamente en la misma, antes de aplicar la lámina posterior, para obtener un módulo PV que luego se calienta a una cierta temperatura durante algún tiempo y se coloca a presión en su lugar, por lo que la composición de EVA se cura.

Se ha encontrado que la composición de EVA era susceptible a la reticulación prematura en el cilindro o la cabeza de la matriz de la extrusora en la que se procesa, antes de la formación del laminado anterior. Este fenómeno, que se denomina "inicio de la reticulación", da como resultado irregularidades en la lámina de EVA así formada, lo que a su vez perjudica el aspecto y las propiedades del módulo PV. En algunos casos, la presión también puede acumularse en la extrusora, lo que requiere la interrupción del proceso de extrusión. Esto se ha observado especialmente en el caso de EVA que tiene un índice de flujo de fusión relativamente bajo y/o una distribución de peso molecular relativamente estrecha (*fuentes*: US-4,015,058). Sin embargo, por otro lado, para lograr velocidades de proceso comercialmente factibles, es necesario que una vez que las láminas de EVA se hayan formado y luego se hayan calentado por encima de la temperatura de descomposición térmica de los peróxidos, la reticulación se realice lo más rápidamente posible para aumentar los beneficios económicos del proceso y también minimizar posibles reacciones secundarias.

Se han propuesto varias soluciones hasta la fecha para prevenir el inicio de la reticulación de las composiciones de EVA. Por ejemplo, se ha sugerido agregar inhibidores de polimerización a la composición de EVA. Sin embargo, se ha observado un amarilleo no deseado. Alternativamente, se ha propuesto en US-4,015,058 añadir al menos 1% en peso de hidroperóxido de cumeno y/o hidroperóxido de butilo terciario al peróxido de dicumilo (DCP). Sin embargo, la tasa de reticulación obtenida con este sistema no es lo suficientemente alta para aplicaciones industriales, en particular en la fabricación de módulos PV, debido a la presencia de DCP. Debido a la estructura aromática del DCP, los problemas de amarilleo también permanecen.

Se ha proporcionado otra solución en el documento JP2011-140588, que se dice que es apropiado para la fabricación de módulos PV. Consiste en agregar de 4 a 50 partes en peso de un hidroperóxido, como el hidroperóxido de t-butilo, a 100 partes en peso de un peróxido orgánico seleccionado entre un monoperoxicarbonato, un peróxido de dialquilo, un peroxicetal y un peroxiéster. Aunque esta solución permite superar los inconvenientes asociados con el uso de DCP, se ha encontrado en JP2011-140588 que las cantidades anteriores de hidroperóxido afectaron negativamente la densidad de reticulación de EVA. A este respecto, en este documento se sugirió aumentar la cantidad total de monoperoxicarbonato e hidroperóxido mientras se mantiene la relación de hidroperóxido a monoperoxicarbonato constante, es decir, alrededor del 20% (véase Tabla 1).

## Resumen

Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que la densidad de reticulación de EVA puede mejorarse reduciendo la relación en peso de hidroperóxido a monoperoxicarbonato a menos de 0,4%. Además,

5 encontraron un marcado aumento en el efecto de prevención del inicio de la reticulación del hidroperóxido a estas bajas relaciones de peso, al contrario de lo que se esperaba en JP2011-140588, sin perjudicar la velocidad de la reacción de reticulación. Además, se observó que la homogeneidad de la película era satisfactoria sin sustancialmente burbujas. A este respecto, debe observarse que las burbujas formadas por la evaporación del agua atrapada dentro de la película a temperaturas de extrusión superiores a 100 °C son responsables de los defectos de la superficie que afectan negativamente a la resistividad de la película. Esto es particularmente dañino en el caso en que la película se utilice como material de encapsulación en módulos PV.

Las composiciones que comprenden un polímero de etileno, tal como EVA y los peróxidos anteriores, pueden así procesarse en dispositivos de extrusión a altas velocidades de producción sin experimentar el inicio de la reticulación.

10 Cabe señalar que los monoperoxicarbonatos también son útiles para reticular otros polímeros de etileno, como los elastómeros de polidieno, incluidos los elastómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) y también el polietileno, incluido el polietileno de baja densidad y alta densidad, que se utilizan, *entre otros*, en la fabricación de aislamientos de alambres y cables, tuberías y mangueras (incluidas tuberías para radiadores de automóviles, agua potable y calefacción por suelo radiante, por ejemplo), revestimientos de rodillos, molduras rotativas y artículos de espuma. La  
15 composición de esta invención también es útil en estas aplicaciones, p. ej. para evitar el inicio de la reticulación mientras se extruye la composición como una funda aislante sobre un conductor eléctrico.

Más específicamente, esta invención está dirigida a una composición curable que comprende:

(a) al menos un polímero de etileno,

(b) al menos un monoperoxicarbonato,

20 (c) de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso de al menos un hidroperóxido de t-alquilo por 100 partes en peso de constituyente (b).

Algunas características adicionales de la presente invención se enumeran a continuación:

Ventajosamente, el copolímero de etileno es un copolímero de etileno/acetato de vinilo.

25 preferiblemente, el monoperoxicarbonato se selecciona del grupo que consiste en monoperoxicarbonatos de OO-t-alquil-O-alquilo tales como monoperoxicarbonato de OO-t-butil-O-2-etilhexilo (TBEC), monoperoxicarbonato de OO-t-butil-O-2-isopropilo (TBIC), monoperoxicarbonato de OO-t-amil-O-2-etilhexilo (TAEC), monoperoxicarbonato de OO-t-amil-O-2-isopropilo (TAIC) y sus mezclas, y más preferiblemente TAEC y/o TBEC.

preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención comprende de 0,1 a 0,2 partes en peso de al menos un hidroperóxido de t-alquilo por 100 partes en peso de constituyente (b).

30 También se refiere al uso de un hidroperóxido de t-alquilo para evitar el inicio de la reticulación de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxicarbonato, en donde el hidroperóxido de t-alquilo representa de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso por 100 partes en peso de constituyente (b).

35 Esta invención se refiere además a un método para prevenir el inicio de la reticulación de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxicarbonato, que comprende la etapa de agregar al menos un hidroperóxido de t-alquilo en la composición, en una cantidad de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso por 100 partes en peso de constituyente (b).

También se dirige a un método para fabricar un material de encapsulación de células solares o un sellador, que comprende la etapa de extrusión de la composición anterior a una temperatura entre 80 y 150 °C.

#### 40 Descripción detallada

El polímero de etileno usado como constituyente (a) en esta invención puede ser un homopolímero de etileno o preferiblemente un copolímero de etileno. Ejemplos de copolímeros de etileno son los fabricados a partir de monómeros de etileno y al menos otro monómero seleccionado entre hidrocarburos que tienen al menos una insaturación tal como propileno, butadieno, isopreno y estireno; monómeros acrílicos tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de alquilo y acrilato de alquilo, en donde el grupo alquilo se puede seleccionar entre metilo, etilo, propilo o butilo, por ejemplo; y monómeros de vinilo tales como acetato de vinilo. Normalmente, estos copolímeros comprenden al 30 por ciento en peso de etileno y a lo sumo 70 por ciento en peso del(los) otro(s) monómero(s).

Según una realización preferida, el copolímero de etileno es un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA). El copolímero de EVA puede comprender de 15 a 60% en peso, y preferiblemente de 25 a 45% en peso de monómero VA. Los ejemplos de dichos copolímeros de EVA están disponibles bajo el nombre comercial "Evatane® 18-150" y "Evatane® 40-55" de ARKEMA.

Se han proporcionado otros polímeros de etileno que se pueden usar en esta invención, por ejemplo, en el documento EP 2 242 647. Comprenden una poliolefina funcionalizada, como un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un (met)acrilato de alquilo o acetato de vinilo, que se puede funcionalizar mediante injerto por copolimerización con anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo. Esta poliolefina funcionalizada puede mezclarse opcionalmente con un copolímero de etileno/éster vinílico de ácido carboxílico tal como EVA.

El polímero de etileno se mezcla con un peróxido específico utilizado como constituyente (b), que es al menos un monoperoxycarbonato. Este compuesto de peróxido se puede seleccionar del grupo que consiste en monoperoxycarbonatos de OO-t-alquil-O-alquilo, tales como monoperoxycarbonato de OO-t-butil-O-2-etilhexilo (TBEC), monoperoxycarbonato de OO-t-butil-O-2-isopropilo (TBIC), monoperoxycarbonato de OO-t-amil-O-2-etilhexilo (TAEC), monoperoxycarbonato de OO-t-amil-O-2-isopropilo (TAIC) y sus mezclas. Los monoperoxycarbonatos preferidos son TAEC y TBEC. De acuerdo con una realización de esta invención, una mezcla de TBEC y TAEC se usa como constituyente (b), en donde TAEC representa de 0,001 a 99,9% en peso, con respecto al peso total de la mezcla. Estos monoperoxycarbonatos están disponibles con el nombre comercial Luperox® o Lupersol® suministrado por ARKEMA.

La cantidad de constituyente (b) en la composición de esta invención puede variar de 0,1 a 5 partes en peso, y preferiblemente de 0,3 a 3 partes en peso, por 100 partes en peso del constituyente (a).

El tercer componente de la composición de acuerdo con esta invención es un hidroperóxido de t-alquilo, que se puede seleccionar del grupo que consiste en hidroperóxido de t-butilo (TBHP), hidroperóxido de t-amilo (TAHP), hidroperóxido de t-hexilo (THHP), hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOHP), hidroperóxido de parametano (PMHP), 2,5-dimetil-2,5-di-hidroperóxido (2,5-2,5) y sus mezclas, por ejemplo. Preferiblemente, el hidroperóxido de t-alquilo es TAHP.

La cantidad de constituyente (c) en la composición de esta invención varía de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso, y preferiblemente de 0,1 a 0,2 partes en peso, por 100 partes en peso del constituyente (b).

La composición de esta invención puede incluir además aditivos tales como agentes de acoplamiento, estabilizadores de UV, absorbentes de UV, cargas, plastificantes, retardantes de llama, antioxidantes, colorantes y sus mezclas. Ejemplos de agentes de acoplamiento son los titanatos de monoalquilo, (vinil) triclorosilanos y (vinil) trialcóxidosilanos. Pueden representar de 0,01 a 5 % en peso relativo al peso del polímero de etileno. Los estabilizadores de UV se pueden elegir entre los estabilizadores de luz de amina impedida (HALS), mientras que los absorbentes de UV se pueden seleccionar, por ejemplo, entre benzofenonas, triazinas y benzotriazoles. Estos compuestos pueden representar de 0,01 a 3 % en peso relativo al peso del polímero de etileno. Se pueden agregar cargas inorgánicas tales como dióxido de silicio, alúmina, talco, carbonato de calcio para aumentar la resistencia mecánica, aunque se prefieren las arcillas nanométricas debido a la transparencia que proporcionan. Ejemplos de plastificantes son aceites minerales parafínicos o aromáticos, ftalatos, azelatos, adipatos y similares. Los antioxidantes pueden ser antioxidantes fenólicos, fosfatados o azufre. Alternativamente, se pueden usar quinolinas como la 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina, como antioxidante.

De acuerdo con una realización preferida, la composición de esta invención no incluye ningún peróxido aromático tal como peróxido de dicumilo. Aún preferiblemente, esta composición consiste en los constituyentes (a), (b) y (c) anteriores y opcionalmente al menos uno de los siguientes aditivos: un agente de acoplamiento, un estabilizador de UV, un absorbente de UV, una carga, un plastificante, un retardante de llama, un antioxidante, un colorante y mezclas de los mismos.

La composición de acuerdo con esta invención se puede preparar mezclando los constituyentes anteriores (a) a (c) en dispositivos convencionales tales como mezcladores continuos y extrusores compuestos, por debajo de la temperatura de degradación de los peróxidos.

Luego se puede usar para la fabricación de diversos artículos y más específicamente en un método para fabricar un material de encapsulación de células solares o un sellador de paneles solares, que comprende la etapa de extruir dicha composición a una temperatura entre 80 y 150 °C, preferiblemente de 90 °C. a 120 °C. La etapa de extrusión se puede realizar de tal manera que se obtenga una lámina que tenga un espesor de 50 a 2000 µm, preferiblemente de 100 a 1000 µm, por ejemplo. Por lo tanto, es posible utilizar una extrusora de troquel en T o alternativamente una extrusora de doble tornillo acoplada con un molino de dos rodillos. Preferiblemente, se construirá un módulo fotovoltaico, que comprenderá sucesivamente: una lámina frontal (como una lámina de vidrio o una lámina de PMMA), una lámina de material de encapsulación, células solares (hechas de silicio cristalino o fotovoltaica orgánica), otra lámina de material de encapsulación y una lámina posterior (como una película de PVDF/PET multicapa o una lámina de vidrio o una lámina de PMMA). Este laminado se puede prensar después por técnicas convencionales mientras se calienta y/o al vacío, por ejemplo a una temperatura de 130 a 180 °C, más preferiblemente de 140 a 155 °C al vacío, durante un tiempo de curado que puede variar de 1 a 20 minutos, por ejemplo de 3 a 10 minutos. La lámina de material de encapsulación puede reticularse durante esta etapa de prensado posterior. Preferiblemente, el proceso incluye un solo paso de prensado y curado.

## EJEMPLOS

Esta invención se comprenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos, que se dan solo con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1 : Efecto de protección del inicio de la reticulación

- 5 Las composiciones de acuerdo con esta invención se prepararon mezclando un copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA) (Cosmothene® EVA KA-40 que contiene 28% de VA, suministrado por SUMITOMO) con monoperoxicarbonato de OO-t-amilo-2-etilhexilo (Luperox ® TAEC disponible de Arkema) e hidroperóxido de t-amilo (Luperox® TAHP disponible en Arkema) en un mezclador interno Haake a 35 °C durante 12 minutos, utilizando una velocidad de agitación de 50 rpm/min. La mezcla polimérica se pasó después a través de un molino abierto fijado a 60 °C para producir láminas de aproximadamente 2 mm de espesor.
- 10 Se depositaron muestras de aproximadamente 2 a 3 g de las composiciones anteriores en una placa en un reómetro de troquel móvil (MDR) suministrado por GOTECH, que puede medir las propiedades de curado de las muestras e incluye un software DFT para analizar los resultados. Cada uno de los troqueles se coloca en una cavidad con temperatura controlada entre dos dados, el más bajo de los cuales oscila para aplicar un esfuerzo o deformación cíclica a la muestra, mientras que el troquel superior está conectado a un sensor de par para medir la respuesta al par de la muestra en la deformación. La rigidez se registra continuamente en función del tiempo. La rigidez de la muestra
- 15 aumenta a medida que avanza la vulcanización.
- Este aparato es capaz de proporcionar, *entre otros*, valores calculados de ML (par mínimo), MH (par máximo), tc10 (tiempo hasta el 10% del estado de curado) y tc90 (tiempo hasta el 90% del estado de curado) según lo definen las Normas Internacionales (ASTM D5289 e ISO 6502).
- 20 Se hizo funcionar el MDR a 105 °C con una amplitud de oscilación (grado de deformación) de 0,5 ° aplicado a la muestra durante 30 min. El tiempo de inicio de la reticulación se definió como el tiempo necesario para alcanzar el 10% del curado total, es decir, tc10.

Este experimento se realizó en las siguientes muestras, en donde las cantidades de TAEC y TAHP se indican como partes por cien partes de resina EVA (phr):

	TAHP/TAEC (peso/peso)	MH-ML (dN- m)	tc10 (m: s)	tc90 (m: s)
2phr TAEC + 0,0004phr TAHP	0,02%	1,19	08:02	27:14:00
2phr TAEC + 0,002phr TAHP	0,09%	1,17	08:16	27:26:00
2phr TAEC + 0,0025phr TAHP	0,12%	1,11	08:36	27:22:00
2phr TAEC + 0,003phr TAHP	0,16%	1,05	08:46	27:39:00
2phr TAEC + 0,004phr TAHP	0,20%	0,78	09:14	28:18:00
2phr TAEC + 0,015phr TAHP	0,75%	0,24	05:27	28:04:00
2phr TAEC + 0,025phr TAHP	1,25%	0,11	05:27	27:15:00

- 25 De esta tabla, se puede ver que TAHP actúa como un agente de protección contra el inicio de la reticulación ya que el tiempo de inicio de la reticulación (tc10) aumenta con la cantidad de TAHP. Sin embargo, hay una disminución dramática en el tiempo de inicio de la reticulación y, por lo tanto, un menor efecto de protección contra el inicio de la reticulación de TAHP, cuando esta última alcanza el 0,75% en peso con respecto a TAEC. A valores más bajos de
- 30 TAHP, se evita eficazmente el inicio de la reticulación manteniendo una alta tasa de reticulación (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición curable que comprende:
  - (a) al menos un polímero de etileno,
  - (b) al menos un monoperoxicarbonato,
- 5 (c) de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso de al menos un hidroperóxido de t-alquilo por 100 partes en peso de constituyente (b).
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de etileno es un copolímero de etileno/acetato de vinilo.
- 10 3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el monoperoxicarbonato se selecciona del grupo que consiste en monoperoxicarbonatos de OO-t-alquil-O-alquilo tales como monoperoxicarbonato de OO-t-butil-O-2-etilhexilo (TBEC), monoperoxicarbonato de OO t-butil-O-2-isopropilo (TBIC), monoperoxicarbonato de OO-t-amil-O-2-etilhexilo (TAEC), monoperoxicarbonato de OO-t-amil-O-2-isopropilo (TAIC) y mezclas de los mismos, preferiblemente TAEC y/o TBEC.
- 15 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el hidroperóxido de t-alquilo se selecciona del grupo que consiste en hidroperóxido de t-butilo (TBHP), hidroperóxido de t-amilo (TAHP), hidroperóxido de t-hexilo (THHP), hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOHP), hidroperóxido de paramentano (PMHP), 2,5-dimetil-2,5-dihidroperóxido (2,5-2,5) y sus mezclas, preferiblemente TAHP.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende de 0,1 a 0,2 partes en peso de al menos un hidroperóxido de t-alquilo por 100 partes en peso de constituyente (b).
- 20 6. Uso de un hidroperóxido de t-alquilo para evitar el inicio de la reticulación de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxicarbonato, en donde el hidroperóxido de t-alquilo representa de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso por 100 partes en peso de constituyente (b).
- 25 7. Un método para prevenir el inicio de la reticulación de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxicarbonato, que comprende la etapa de agregar al menos un hidroperóxido de t-alquilo en la composición, en una cantidad de 0,05 a menos de 0,4 partes en peso por 100 partes en peso de constituyente (b).
8. Un método para fabricar un material de encapsulación de células solares o un sellador, que comprende la etapa de extraer una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 a una temperatura entre 80 y 150 °C.