

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 082**

51 Int. Cl.:

C08L 23/08 (2006.01)

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: **08.09.2017 PCT/EP2017/072659**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.03.2018 WO18046700**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.09.2017 E 17761547 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3448925**

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

30 Prioridad:

08.09.2016 FR 1658362

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

21.02.2020

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 2 744 082 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 está dirigida a un método para impedir la reticulación prematura de una composición curable que comprende tal polímero de etileno.

El etileno/acetato de vinilo (EVA) es un copolímero usado ampliamente, entre otros, en paneles solares, como material encapsulante para proteger las células solares (y especialmente los semiconductores contenidos en las mismas) de elementos medioambientales exteriores, especialmente la humedad y la radiación UV, y para proporcionar aislamiento eléctrico. El EVA proporciona de hecho 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 pueden usarse alternativamente en la fabricación de vidrio laminado.

Es práctica habitual reticular estos copolímeros de EVA a fin de 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 fin, se han usado hasta la fecha diversos agentes de reticulación 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 un monoperoxicarbonato usado para este fin es el monoperoxicarbonato de OO-t-butil-O-2-etilhexilo (TBEC). Se ha demostrado que este peróxido requiere una temperatura de operación más baja que el DCP, sin dotar al producto resultante de un color amarillento. Por tanto se usa 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 mostrado además que la adición de monoperoxicarbonato de OO-t-amil-O-2-etilhexilo (TAEC) a TBEC acortó el tiempo de reacción y mejoró la densidad de reticulación del EVA, lo que dio como resultado una resistencia a la tracción aumentada y un alto módulo de los productos preparados a partir del EVA reticulado (solicitud de patente internacional WO 2010/007315).

Durante el procedimiento de laminación del módulo PV, primero se deposita la composición de EVA sobre la lámina frontal, después se cubre mediante las células solares y se deposita de nuevo sobre las mismas, antes de aplicar la lámina trasera, para obtener un módulo PV que se calienta después a una cierta temperatura alta durante algún tiempo y se prensa en su lugar, por lo que la composición de EVA se cura.

Se ha encontrado que la composición de EVA era susceptible a una reticulación prematura en el cañón o el cabezal de la boquilla del extrusor en el que se procesa, antes de la formación del laminado anterior. Este fenómeno, que se llama "reticulación prematura" ("scorching"), da como resultado irregularidades en la lámina de EVA así formada, lo que a su vez afecta a la apariencia y propiedades del módulo PV. En algunos casos, también puede acumularse presión en el extrusor, lo que requiere interrumpir el procedimiento de extrusión. Esto se ha observado especialmente en el caso de EVA que tiene un índice de flujo en fusión relativamente bajo y/o una distribución de pesos moleculares relativamente estrecha (fuente: patente de EE.UU. 4.015.058). Sin embargo, por otra parte, para conseguir velocidades de proceso viables desde el punto de vista comercial, es necesario que, una vez que las láminas de EVA se han moldeado y calentado después por encima de la temperatura de descomposición térmica de los peróxidos, la reticulación proceda tan rápidamente como sea posible para aumentar la economía del proceso y también minimizar posibles reacciones secundarias.

También se observa el mismo fenómeno de reticulación prematura en elastómeros de poliolefina (POE) que pueden usarse en lugar de EVA.

Se han propuesto hasta la fecha diversas soluciones para impedir la reticulación prematura de las composiciones de EVA. Por ejemplo, se ha sugerido añadir inhibidores de polimerización a la composición de EVA. Sin embargo, se ha advertido una decoloración amarilla no deseada. Alternativamente, se ha propuesto en la patente de EE.UU. 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 velocidad 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 decoloración amarillenta también permanecen aún.

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

Sorprendentemente, el inventor ha encontrado que la densidad de reticulación del EVA o los POE puede ser mejorada mediante una relación de pesos de hidroperóxido a peroxicarbonato específica, es decir, de 0,4 a menos que 4%. Además, encontró un notable aumento en el efecto preventivo de la reticulación prematura del hidroperóxido a estas

bajas relaciones de pesos, contrariamente a lo que se esperaba en el documento JP2011-140588, sin afectar a la velocidad de la reacción de reticulación, incluso con una baja cantidad del agente de reticulación. Además, se observó que la homogeneidad de la película fue satisfactoria, sustancialmente sin burbujas. A este respecto, debe apuntarse que las burbujas formadas por la evaporación del agua atrapada dentro de la película a temperaturas de extrusión por encima de 100°C son responsables de defectos superficiales que afectan negativamente a la resistividad de la película. Esto es particularmente perjudicial en el caso donde la película es para ser usada como material encapsulante en módulos PV.

Las composiciones que comprenden un polímero de etileno tal como EVA y los peróxidos anteriores pueden procesarse por tanto en dispositivos de extrusión a velocidades de producción rápidas sin experimentar reticulación prematura.

Debe apuntarse que los monoperoxocarbonatos son útiles también para reticular otros polímeros de etileno tales como elastómeros de poliolefina, p.ej., elastómeros de polidieno, que incluyen elastómeros de etileno-propileno-dieno (EPDM) y también polietileno, que incluye polietileno de baja densidad y de alta densidad, que se usan, entre otros, en la fabricación de aislamiento para alambres y cables, tuberías y mangueras (que incluyen tuberías para radiadores de automóviles, agua potable y suelo radiante, por ejemplo), revestimientos de rodillos, moldes rotacionales y artículos espumados. La composición de esta invención también es útil por tanto en estas aplicaciones, p.ej. para impedir la reticulación prematura mientras se extruye la composición como vaina de aislamiento sobre un conductor eléctrico.

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

(a) al menos un polímero de etileno,

(b) menos que 2 partes en peso de al menos un monoperoxocarbonato por 100 partes en peso del constituyente (a),

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

El polímero de etileno usado como constituyente (a) en esta invención puede ser un homopolímero de etileno o preferiblemente un copolímero de etileno. Los ejemplos de copolímeros de etileno son los preparados a partir de tanto monómeros de etileno como al menos un otro monómero seleccionado de hidrocarburos que tienen al menos una insaturación, tales como metileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, butadieno, isopreno y estireno; monómeros de acrílo tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, metacrilato de alquilo y acrilato de alquilo, en donde el grupo alquilo puede seleccionarse de metilo, etilo, propilo o butilo, por ejemplo; y monómeros de vinilo tales como acetato de vinilo. Habitualmente, estos copolímeros comprenden al menos 30 por ciento en peso de etileno y como máximo 70 por ciento en peso del (de 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 de acetato de vinilo (VA). Están disponibles ejemplos de tales copolímeros de EVA bajo el nombre comercial "Evatane® 18-150" y "Evatane® 40-55" de ARKEMA.

Otros polímeros de etileno que pueden usarse en la invención se han descrito, p.ej., en el documento EP 2 242 647. Comprenden una poliolefina funcionalizada, tal como un homopolímero de etileno o un copolímero de etileno con un (met)acrilato de alquilo o acetato de vinilo, que pueden funcionalizarse por injerto o bien 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.

En una realización preferida, el polímero de etileno de la invención es un elastómero de poliolefina.

"Poliolefina" es un polímero derivado de olefina, p.ej., etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, etc. "Derivado de" significa, en el contexto de esta definición, que las unidades en la cadena principal del polímero y/o las ramas del polímero son un resultado de la polimerización o copolimerización de los monómeros a partir de los que se prepara el polímero. Preferiblemente, dicha poliolefina es un elastómero de poliolefina.

"Elastómero de poliolefina" (POE) y términos similares significan un polímero elastomérico derivado de olefina, p.ej., etileno, propileno, buteno, hexeno, octeno, etc.

"Elastómero" significa un polímero que es capaz de ser sometido a una deformación uniaxial a temperatura ambiente, preferiblemente de al menos 20% durante 15 minutos, y de recuperar, una vez que esta tensión se ha retirado, su dimensión inicial, preferiblemente con una deformación remanente menor que 5% de su dimensión inicial.

Preferiblemente, dichos elastómeros de poliolefina tienen un contenido de alfa-olefina de al menos 15% en peso, preferiblemente al menos 20% en peso e incluso más preferiblemente al menos 25% en peso en base al peso del polímero.

Preferiblemente, dichos elastómeros de poliolefina tienen un contenido de alfa-olefina menor que 50% en peso, preferiblemente menos que 45% en peso, más preferiblemente menos que 40% en peso e incluso más preferiblemente

menos que 35% en peso en base al peso del polímero.

El contenido de alfa-olefina puede medirse por espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR) ^{13}C usando el procedimiento descrito en Randall (Rev. Macromol Chem. Phys., C29 (2 y 3)).

La alfa-olefina es preferiblemente una alfa-olefina C_{3-20} lineal, ramificada o cíclica.

- 5 Los ejemplos de alfa-olefinas C_{3-20} incluyen propeno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno y 1-octadeceno. Las alfa-olefinas también pueden contener una estructura cíclica tal como ciclohexano o ciclopentano, dando como resultado una alfa-olefina tal como 3-ciclohexil-1-propeno (alilciclohexano) y vinilciclohexano.

- 10 Algunas olefinas cíclicas, tales como norborneno y olefinas relacionadas, se consideran en la presente invención como alfa-olefinas, y pueden usarse en lugar de algunas o todas las alfa-olefinas descritas anteriormente.

Como elastómero de poliolefina, se pueden citar etileno/propileno, etileno/1-buteno, etileno/1-hexeno, en particular polietileno de muy baja densidad (VLDPE) (p.ej., el polietileno de etileno/1-hexeno FLEXOMER® fabricado por The Dow Chemical Company), etileno/1-octeno, etileno/estireno, etileno/propileno/1-octeno, etileno/propileno/1-buteno, etileno/1-buteno/1-octeno, y etileno/1-buteno/estireno.

- 15 Los copolímeros de poliolefina más preferidos son los copolímeros de etileno lineales homogéneamente ramificados y sustancialmente lineales. Los copolímeros de etileno sustancialmente lineales se prefieren especialmente, y se describen de manera más completa en las patentes de EE.UU. 5.272.236, 5.278.272 y 5.986.028.

- 20 Como ejemplos específicos de copolímeros de etileno/alfa-olefina lineales homogéneamente ramificados se pueden citar TAFMER® de Mitsui Petrochemicals Company Limited, EXACT® de Exxon Chemical Company, AFFINITY® y ENGAGE® de The Dow Chemical Company.

- 25 Los elastómeros de poliolefina de esta invención también incluyen propileno, 1-buteno y otros copolímeros a base de alqueno, p.ej., copolímeros que comprenden una mayoría de unidades derivadas de propileno y una minoría de unidades derivadas de otra alfa-olefina (incluyendo etileno). Los polipropilenos ilustrativos útiles en la práctica de esta invención incluyen los polímeros VERSIFY® disponibles en The Dow Chemical Company y los polímeros VISTAMAXX® disponibles en ExxonMobil Chemical Company.

Preferiblemente, los elastómeros de poliolefina de la invención tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) menor que -35°C , preferiblemente menos que -40°C , más preferiblemente menos que -45°C e incluso más preferiblemente menos que -50°C , medida por calorimetría de barrido diferencial (DSC) usando el procedimiento de ASTM D-3418-03.

- 30 Preferiblemente, los elastómeros de poliolefina de la invención tienen un índice de fusión (MI, medido por el procedimiento de ASTM D-1238 ($190^\circ\text{C}/2,16\text{ kg}$)) menor que 100 g/10 minutos, preferiblemente menos que 75 g/10 minutos, más preferiblemente menos que 50 g/10 minutos e incluso más preferiblemente menos que 35 g/10 minutos.

Preferiblemente, los elastómeros de poliolefina de la invención tienen un índice de fusión de al menos 1 g/10 minutos, más preferiblemente de al menos 5 g/10 minutos.

- 35 Preferiblemente, los elastómeros de poliolefina de la invención tienen una densidad menor que $0,90\text{ g/cm}^3$, preferiblemente menos que $0,89\text{ g/cm}^3$, más preferiblemente menos que $0,885\text{ g/cm}^3$, incluso más preferiblemente menos que $0,88\text{ g/cm}^3$ e incluso más preferiblemente menos que $0,875\text{ g/cm}^3$. Preferiblemente, los elastómeros de poliolefina de la invención tienen una densidad mayor que $0,85\text{ g/cm}^3$, y más preferiblemente mayor que $0,86\text{ g/cm}^3$. Dicha densidad se mide preferiblemente por el procedimiento de ASTM D-792.

- 40 El polímero de etileno se mezcla con al menos un monoperoxycarbonato. Este compuesto de peróxido puede ser un monoperoxycarbonato de OO-t-alquil-O-alquilo, seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en: 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 mezclas de los mismos. Estos monoperoxycarbonatos están disponibles bajo el nombre comercial Luperox® o Lupersol®, suministrados por ARKEMA.

- 45 Los monoperoxycarbonatos preferidos son TAEC y TBEC, mezcla de los mismos y mezcla de TAEC y TAIC. Los monoperoxycarbonatos más preferidos son TAEC y TBEC. Según una realización de la invención, se usa una mezcla de TBEC y TAEC como constituyente (b).

- 50 Preferiblemente, cuando se usa una mezcla de monoperoxycarbonato de O,O-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (TBEC) y monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC), la relación en masa de monoperoxycarbonato de O,O-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (TBEC) a monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) está dentro del intervalo de 0,1:99,9 a 60:40, más preferiblemente de 1:99 a 50:50, más preferiblemente de 10:90 a 30:70 e incluso más preferiblemente de 15:85 a 25:75, e incluso más preferiblemente está alrededor de 20:80 respectivamente.

Alternativamente, dicha relación está alrededor de 50:50.

Preferiblemente, cuando se usa una mezcla de monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-isopropilo) (TAIC) y monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC), la relación en masa de monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-isopropilo) (TAIC) a monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) está dentro del intervalo de 20:80 a 99:1, más preferiblemente de 30:70 a 80:20, más preferiblemente de 50:50 a 70:30 e incluso más preferiblemente de 55:45 a 65:35, e incluso más preferiblemente está alrededor de 60:40 respectivamente.

Alternativamente, dicha relación está alrededor de 50:50.

Preferiblemente, la cantidad de constituyente (b) en la composición de la invención puede variar de 0,1 a menos que 2 partes en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,5, más preferiblemente de 0,3 a 1, más preferiblemente de 0,4 a 1, más preferiblemente de 0,4 a 0,7 e incluso más preferiblemente alrededor de 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso del constituyente (a).

El tercer componente (c) de la composición según esta invención es un hidroperóxido de t-alquilo, que puede seleccionarse 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-di-hidroperóxido de 2,5-dimetilo (2,5-2,5) y mezclas de los mismos. Preferiblemente el hidroperóxido de t-alquilo es TAHP.

La cantidad del constituyente (c) en la composición de esta invención varía preferiblemente de 0,4 a menos que 4 partes en peso, preferiblemente de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,5 a 2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1 parte en peso de al menos un hidroperóxido de t-alquilo por 100 partes en peso del constituyente (b).

La composición de la invención puede incluir además un coagente, que no es un peróxido orgánico.

Ventajosamente, dicho coagente lleva al menos un grupo funcional carbamato, maleimida, acrilato, metacrilato o alilo. Pueden usarse carboxilatos de alilo, que pueden seleccionarse del grupo que consiste en: el tipo alilo, dialilo y trialilo.

Dicho coagente puede elegirse en el grupo que consiste en divinilbenceno, diisopropenilbenceno, alfa metilestireno, dímero de alfa-metilestireno, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de fenileno, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol 200, dimetacrilato de polietilenglicol 400, dimetacrilato de 1,3-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,12-dodecanodiol, dimetacrilato de 1,3-glicerol, dimetacrilato de diuretano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de bisfenol A epoxi, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de polietilenglicol 600, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tetraetilenglicol, etoxilato diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de hexanodiol, diacrilato de uretano alifático, triacrilato de trimetilolpropano, etoxilato triacrilato de trimetilolpropano, propoxilato triacrilato de trimetilolpropano, propoxilato triacrilato de glicerol, triacrilato de uretano alifático, triacrilato de trimetilolpropano y pentaacrilato de dipentaeritritol, cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), N,N' m-fenilendimaleimida, butadieno, cloropreno e isopreno.

Más preferiblemente, el coagente se elige del grupo que consiste en: cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, N,N'-m-fenilendimaleimida, trimelitato de trialilo, triacrilato de trimetilolpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano, preferiblemente se selecciona en el grupo que consiste en: cianurato de trialilo (TAC), isocianurato de trialilo (TAIC), triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA) y trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), e incluso más preferiblemente es triacrilato de trimetilolpropano (TMPTA).

Dicho coagente puede representar de 0,05% a 30%, preferiblemente de 0,1% a 10% en peso en relación al peso total de la composición.

El propósito principal de usar un coagente en la composición de la presente invención es aumentar el nivel de reticulación. Este coagente también hace posible reducir la emisión de gases residuales durante la descomposición de estos mismos peróxidos, y finalmente reducir el número de burbujas en la película encapsulante.

Preferiblemente, la relación en masa de peróxido orgánico y coagente de reticulación está dentro del intervalo de 1:10 a 10:1, lo más preferiblemente de 1:3 a 3:1.

La composición de esta invención puede incluir además aditivos tales como agentes de acoplamiento, estabilizantes al UV, absorbentes de UV, cargas, plastificantes, retardantes de llama, antioxidantes, colorantes y sus mezclas. Los ejemplos de agentes de acoplamiento son titanatos de monoalquilo, (vinil)triclorsilanos y (vinil)trialcoxisilanos. Pueden representar de 0,01 a 5% en peso en relación al peso del polímero de etileno. Los estabilizantes al UV pueden elegirse entre estabilizantes a la luz de amina impedida (HALS), mientras que los absorbentes de UV pueden seleccionarse, por ejemplo, de benzofenonas, triazinas y benzotriazoles. Estos compuestos pueden representar de 0,01 a 3% en peso en relación al peso del polímero de etileno. Pueden añadirse cargas inorgánicas tales como dióxido de silicio, alúmina, talco, carbonato de calcio, para aumentar la resistencia mecánica, aunque se prefieren arcillas nanométricas debido a la transparencia que proporcionan. Los ejemplos de plastificantes son aceites minerales parafínicos o aromáticos, ftalatos, azelatos, adipatos y similares. Los antioxidantes pueden ser antioxidantes fenólicos,

de fosfato o de azufre. Alternativamente, pueden usarse como antioxidante quinolinas tales como 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina.

Según una realización preferida, la composición de esta invención no incluye ningún peróxido aromático tal como peróxido de dicumilo.

- 5 Según una realización preferida, la composición de la invención no incluye ningún otro peróxido que el al menos un monoperoxicarbonato (b) y el al menos un hidroperóxido de t-alquilo (c).

Según una realización preferida, la cantidad total de peróxido en la composición es menos que 2 partes en peso por 100 partes en peso del constituyente (a), más preferiblemente menos que 1,5 partes en peso por 100 partes en peso del constituyente (a).

- 10 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 estabilizante al UV, un absorbente de UV, una carga, un plastificante, un retardante de llama, un antioxidante, un colorante, un coagente y mezclas de los mismos.

- 15 Según otro aspecto, la descripción se refiere a un método de preparación de la composición definida anteriormente, comprendiendo dicho método una etapa de mezclar los constituyentes (a), (b) y (c) anteriores. Ventajosamente, dicha etapa se lleva a cabo en dispositivos convencionales tales como mezcladores continuos y extrusores de composición, preferiblemente a una temperatura por debajo de la temperatura de degradación de los peróxidos de la invención.

- 20 También se refiere al uso de un hidroperóxido de t-alquilo para impedir la reticulación prematura 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 0,4 a menos que 4 partes en peso por 100 partes en peso del constituyente (b), preferiblemente de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,5 a 2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1 parte en peso del constituyente (c) por 100 partes en peso del constituyente (b).

- 25 Esta invención está dirigida además a un método para impedir la reticulación prematura de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxicarbonato, que comprende la etapa de añadir al menos un hidroperóxido de t-alquilo a la composición, en una cantidad de 0,4 a menos que 4 partes en peso por 100 partes en peso del constituyente (b), preferiblemente de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,5 a 2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1 parte en peso de al menos un hidroperóxido de alquilo por 100 partes en peso del constituyente (b).

- 30 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un método para fabricar un material protegido de la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno, en particular para fabricar un material protegido de la reticulación prematura seleccionado en el grupo que consiste en: material encapsulante o sellante, en particular material encapsulante o sellante para células solares, aislamiento para alambres y cables, tuberías y mangueras (que incluyen tuberías para radiadores de automóviles, agua potable y suelo radiante, por ejemplo), revestimientos de rodillos, moldes rotacionales y artículos espumados, comprendiendo dicho método una etapa a) de curar una composición como se definió anteriormente. Preferiblemente dicho producto es un material encapsulante o sellante para células solares.

Preferiblemente, dicha etapa de curado a) consiste en una etapa de laminación.

Preferiblemente, la etapa a) se lleva a cabo a una temperatura de 130 a 180°C, más preferiblemente de 140 a 165°C.

Preferiblemente, dicha etapa a) dura de 4 a 30 minutos, más preferiblemente de 6 a 25 minutos.

Alternativamente, dicha etapa a) dura de 8 a 30 minutos, más preferiblemente de 6 a 25 minutos.

- 40 Preferiblemente, dicho método comprende una etapa a') previa o simultánea elegida en el grupo que consiste en moldeo, extrusión e inyección de la composición definida anteriormente. Cuando el producto es un material encapsulante o sellante para células solares, dicha etapa es preferiblemente una etapa de extrusión.

La etapa a') puede realizarse de un modo tal que se obtiene una lámina que tiene un espesor de 50 a 2.000 µm, preferiblemente de 100 a 1.000 µm, por ejemplo.

- 45 Dicha etapa a') puede llevarse a cabo con un extrusor de boquilla en T o alternativamente un extrusor de doble husillo acoplado con un laminador de dos rodillos.

Preferiblemente, la etapa a') se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 150°C, más preferiblemente de 90 a 120°C.

Preferiblemente, no se realiza reticulación durante la etapa a').

En una realización particular, las etapas a') y a) se llevan a cabo en una única etapa.

- 50 Según otra realización, la presente invención se refiere a un método para fabricar un módulo fotovoltaico,

comprendiendo dicho método la etapa de prensar un laminado que comprende sucesivamente:

- una lámina frontal (tal como una lámina de vidrio o lámina de PMMA),
- una lámina que comprende la composición de la invención,
- al menos una célula solar (hecha preferiblemente de silicio cristalino o fotovoltaicos orgánicos),
- otra lámina que comprende la composición de la invención, y
- una lámina trasera (tal como una película de PVDF/PET multicapa o una lámina de vidrio o una lámina de PMMA).

Este laminado puede prensarse después por técnicas convencionales mientras se calienta y/o a vacío, por ejemplo a una temperatura de 130 a 180°C, más preferiblemente de 140 a 165°C a vacío, durante un tiempo de curado que puede variar de 4 a 30 minutos, por ejemplo de 6 a 25 minutos. Alternativamente, dicha etapa a) dura de 8 a 30 minutos, más preferiblemente de 6 a 25 minutos. La composición de la invención puede reticularse durante esta etapa de prensado o después. Preferiblemente, el método incluye una única etapa simultánea de prensado y curado.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un material protegido de la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno obtenible por el método definido anteriormente.

Preferiblemente, dicho material protegido de la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno se selecciona en el grupo que consiste en: material encapsulante o sellante, en particular material encapsulante o sellante para células solares, aislamiento para alambres y cables, tuberías y mangueras (que incluyen tuberías para radiadores de automóviles, agua potable y suelo radiante, por ejemplo), revestimientos de rodillos, moldes rotacionales y artículos espumados.

Más preferiblemente, dicho material protegido de la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno es una película, preferiblemente una película de EVA, y más preferiblemente es un material encapsulante o sellante, e incluso más preferiblemente es un material encapsulante o sellante para células solares.

El material protegido de la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno de la invención presenta una densidad de reticulación del polímero de etileno mejorada, junto con una notable disminución, si no ausencia, en los problemas de reticulación prematura. Esto permite por tanto obtener películas sin defecto superficial y que tienen buena resistividad.

Según un aspecto adicional, la invención se refiere a un módulo fotovoltaico que comprende el material protegido de la reticulación prematura, preferiblemente el material encapsulante para células solares, definido anteriormente.

La invención se entenderá mejor a la luz de los siguientes ejemplos, que se dan para fines ilustrativos solamente y no pretenden limitar el alcance de la invención, que se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

Ejemplo 1: Efecto de protección contra la reticulación prematura

Se prepararon composiciones según esta invención 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-O-2-etilhexilo (Luperox® TAEC, disponible en Arkema) e hidroperóxido de t-amilo (Luperox® TAHP, disponible en Arkema) en un mezclador interno Haake a 35°C durante 12 minutos, usando una velocidad de agitación de 50 rpm/min. Después se hizo pasar la mezcla polimérica a través de un laminador abierto ajustado a 60°C para producir láminas de aproximadamente 2 mm de espesor.

Se depositaron muestras de aproximadamente 2 a 3 g de las composiciones anteriores en una placa en un reómetro de boquilla móvil (MDR) suministrado por GOTECH, que es capaz de medir las propiedades de curado de las muestras e incluye un programa informático para analizar los resultados. Cada una de las muestras se coloca en una cavidad de temperatura controlada entre dos boquillas, la inferior de las cuales oscila para aplicar una tensión o esfuerzo cíclico a la muestra, mientras que la boquilla superior está conectada a un sensor de par para medir la respuesta de par de la muestra en la deformación. La rigidez se registra continuamente en función del tiempo. La rigidez de la muestra aumenta según procede la vulcanización.

Este aparato es capaz de proporcionar, entre otros, valores calculados de ML (par mínimo), MH (par máximo), tc10 (tiempo hasta un estado de curado de 10%) y tc90 (tiempo hasta un estado de curado de 90%) como definen los Estándares Internacionales (ASTM D5289 e ISO 6502).

El MDR se operó a 115° y 145°C con una amplitud de oscilación (grado de deformación) de 0,5° aplicada a la muestra durante 30 min. El tiempo de reticulación prematura se definió como el tiempo necesario para alcanzar 10% del curado total, es decir, tc10.

Este experimento se realizó en las siguientes muestras, en donde las cantidades de monoperoxycarbonato se indicaron como partes por cien partes de resina EVA (phr) y las cantidades de TAHP como partes en peso por 100 partes en peso de monoperoxycarbonato:

Tabla 1

TAEC	TAHP/TAEC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0,02%	1,27	1,8	1:03	8:52
0,5 phr	0,4%	1,17	1,82	1:05	8:58
0,5 phr	0,98%	1,15	1,86	1:07	9:21
0,5 phr	1,38%	1,06	1,82	1:09	9:27
0,5 phr	2%	0,63	1,8	1:17	9:31
0,5 phr	4%	0,35	1,74	1:43	9:43
0,5 phr	5%	0,32	1,60	2:31	10:58
0,7 phr	0,02%	1,45	2,02	0:56	9:50
0,7 phr	0,2%	1,41	1,99	1:00	10:00
0,7 phr	0,98%	1,31	1,96	1:05	10:10
0,7 phr	2%	1	1,96	1:12	10:18
0,7 phr	4%	0,37	1,91	1:40	10:42
1 phr	0,02%	1,68	2,22	0:55	10:48
1 phr	0,2%	1,63	2,24	0:56	10:56
1 phr	0,98%	1,53	2,19	1:00	10:48
1 phr	2%	1,24	2,21	1:09	11:24
1 phr	4%	0,43	2,13	1:33	11:45
1 phr	5%	0,42	1,85	1:45	13:30

5

A partir de esta tabla, puede verse que el TAHP actúa como un agente de protección contra la reticulación prematura, dado que el tiempo de reticulación prematura (tc10) aumenta con la cantidad de TAHP. Cuando la cantidad de TAHP está por debajo de 0,4% en peso en relación al TAEC, la reticulación se inicia incluso a 115°C (véanse los valores de MH), lo que no se desea. Sin embargo, hay un drástico aumento del tiempo de reticulación (tc90), y por tanto una velocidad de reticulación más baja, cuando el último alcanza 4% en peso en relación al TAEC y también una densidad de reticulación más baja (MH). A valores de TAHP por debajo de 4% en peso en relación al TAEC, la reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

10

Ejemplo 2:

15

Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 1, excepto que se usó una mezcla de 20% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (TBEC) y 80% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) en lugar de TAEC en solitario. Los resultados se muestran en la tabla 2 a continuación:

Tabla 2

TAEC + TBEC	TAHP/(TAEC + TBEC) (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0,2%	1,35	1,87	0:58	9:57
0,5 phr	0,6%	1,15	1,88	1:08	10:06
0,5 phr	1%	0,96	1,89	1:14	10:19
0,5 phr	2%	0,56	1,88	1:22	10:18
0,5 phr	4%	0,36	1,84	1:48	11:06
0,7 phr	0%	1,65	2,1	0:58	10:31
0,7 phr	0,2%	1,6	2,03	1:04	10:42

0,7 phr	0,6%	1,38	1,99	1:07	10:55
0,7 phr	1%	1,07	1,98	1:12	11:12
0,7 phr	2%	0,65	1,97	1:21	11:26
0,7 phr	4%	0,41	1,95	1:44	12:14
1 phr	0%	1,6	2,28	0:55	11:36
1 phr	0,2%	1,58	2,26	0:58	11:45
1 phr	0,6%	1,37	2,25	1:01	11:57
1 phr	1%	1,24	2,24	1:05	12:12
1 phr	2%	0,81	2,22	1:16	12:25
1 phr	4%	0,38	2,19	1:41	13:10

Como para el ejemplo anterior, hay un drástico aumento del tiempo de reticulación (tc90), cuando el último alcanza 4% en peso en relación a TAEC+TBEC.

Ejemplo 3:

- 5 Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 1, excepto que se usó una mezcla de 50% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-butyl-O-(2-etilhexilo) (TBEC) y 50% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) en lugar de TAEC en solitario. Los resultados se muestran en la tabla 3 a continuación:

Tabla 3

TAEC + TBEC	TAHP/(TAEC + TBEC) (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0%	1,30	1,83	0:58	9:16
0,5 phr	1%	1,02	1,87	1:10	9:36
0,5 phr	4%	0,36	1,81	1:40	10:21
0,7 phr	0%	1,45	1,99	0:58	9:55
0,7 phr	0,6%	1,29	1,97	1:03	10:03
0,7 phr	1%	1,19	1,92	1:15	10:17
0,7 phr	4%	0,36	1,88	1:42	10:47
1 phr	0%	1,65	2,28	0:58	11:12
1 phr	0,6%	1,49	2,23	1:02	11:18
1 phr	1%	1,4	2,22	1:08	11:21
1 phr	4%	0,41	2,13	1:33	11:56

- 10 Como para los ejemplos anteriores, hay un drástico aumento del tiempo de reticulación (tc90), cuando el último alcanza 4% en peso en relación a TAEC+TBEC.

Ejemplo 4:

Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 1, excepto que se usó Lup@TBHP (hidroperóxido de terc-butilo) en lugar de TAHP. Los resultados se muestran en la tabla 4 a continuación:

Tabla 4

TAEC	TBHP/TAEC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0,02%	1,25	1,79	1:02	8:50
0,5 phr	0,4%	1,18	1,83	1:06	8:55
0,5 phr	1%	1,17	1,86	1:07	9:21
0,5 phr	2%	0,62	1,81	1:19	9:35

0,5 phr	4%	0,37	1,75	1:45	9:59
0,5 phr	5%	0,31	1,59	2:35	10:59
0,7 phr	0,02%	1,44	2,01	0:57	9:52
0,7 phr	0,2%	1,40	1,97	1:02	10:05
0,7 phr	1%	1,30	1,96	1:06	10:10
0,7 phr	2%	1,02	1,95	1:15	10:20
0,7 phr	4%	0,36	1,93	1:45	10:45
1 phr	0,02%	1,65	2,21	0:55	10:45
1 phr	0,2%	1,62	2,25	0:57	10:58
1 phr	1%	1,53	2,18	1:02	10:46
1 phr	2%	1,25	2,20	1:08	11:25
1 phr	4%	0,42	2,14	1:32	11:42
1 phr	5%	0,40	1,82	1:43	13:28

Como para los ejemplos anteriores, hay un drástico aumento del tiempo de reticulación (tc90), cuando el último alcanza 4% en peso en relación a TAEC puro.

Ejemplo 5:

- 5 Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 4, excepto que se usó una mezcla de 20% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (TBEC) y 80% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) en lugar de TAEC en solitario. Los resultados se muestran en la tabla 5 a continuación:

Tabla 5

TAEC + TBEC	TBHP/(TAEC + TBEC) (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0,2%	1,32	1,89	0:57	9:56
0,5 phr	0,6%	1,16	1,88	1:05	10:05
0,5 phr	1%	0,95	1,88	1:12	10:12
0,5 phr	2%	0,55	1,88	1:23	10:15
0,5 phr	4%	0,37	1,85	1:47	11:08
0,7 phr	0%	1,62	2,1	0:58	10:31
0,7 phr	0,2%	1,61	2,01	1:02	10:40
0,7 phr	0,6%	1,42	1,99	1:09	10:54
0,7 phr	1%	1,12	1,98	1:15	11:13
0,7 phr	2%	0,7	1,98	1:20	11:25
0,7 phr	4%	0,45	1,94	1:41	12:12
1 phr	0%	1,61	2,27	0:54	11:36
1 phr	0,2%	1,59	2,25	0:59	11:47
1 phr	0,6%	1,38	2,26	1:02	11:55
1 phr	1%	1,26	2,23	1:04	12:13
1 phr	2%	0,85	2,23	1:15	12:24
1 phr	4%	0,40	2,20	1:42	13:15

- 10 Como para los ejemplos anteriores, hay un drástico aumento del tiempo de reticulación (tc90), cuando el último alcanza 4% en peso en relación a TAEC+TBEC.

Ejemplo 6:

Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 4, excepto que se usó una mezcla de 50%

de monoperoxycarbonato de O,O-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (TBEC) y 50% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) en lugar de TAEC en solitario. Los resultados se muestran en la tabla 6 a continuación:

Tabla 6

TAEC + TBEC	TBHP/(TAEC + TBEC) (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0%	1,25	1,85	0:55	9:15
0,5 phr	1%	1,05	1,82	1:12	9:38
0,5 phr	4%	0,35	1,78	1:41	10:22
0,7 phr	0%	1,41	1,98	0:57	9:51
0,7 phr	0,6%	1,32	1,96	1:05	10:00
0,7 phr	1%	1,21	1,93	1:16	10:16
0,7 phr	4%	0,39	1,87	1:45	10:52
1 phr	0%	1,66	2,27	0:57	11:10
1 phr	0,6%	1,48	2,24	1:02	11:18
1 phr	1%	1,37	2,23	1:09	11:20
1 phr	4%	0,42	2,10	1:35	11:59

- 5 Como para los ejemplos anteriores, hay un drástico aumento del tiempo de reticulación (tc90), cuando el último alcanza 4% en peso en relación a TAEC+TBEC.

Ejemplo 7:

Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 1, excepto que se usó monoperoxycarbonato de OO-t-amil-O-2-isopropilo (TAIC) en lugar de TAEC. Los resultados se muestran en la tabla 7 a continuación:

10

Tabla 7

TAIC	TAHP/TAIC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0	1,2	1,79	00:50	07:45
0,5 phr	0,65%	1,1	1,76	01:00	08:05
0,5 phr	1%	1,05	1,7	01:10	08:20

A partir de esta tabla, puede verse que con la adición de al menos 0,4% en peso de TAHP en relación a TAEC, la reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

- 15 Ejemplo 8:

Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 1, excepto que se usó una mezcla de 60% de monoperoxycarbonato de O,O-t-amil-O-2-isopropilo (TAIC) y 40% de monoperoxycarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC) en lugar de TAEC en solitario. Los resultados se muestran en la tabla 8 a continuación:

Tabla 8

60% TAIC+40% TAEC	TAHP/TAIC+TAEC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0	1,18	1,76	00:58	08:10
0,5 phr	0,70%	1,1	1,72	01:10	08:32
0,5 phr	1%	1	1,65	01:20	08:40

20

A partir de esta tabla, puede verse que con la adición de al menos 0,4% en peso de TAHP en relación a TAIC, la

reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

Ejemplo 9:

- 5 Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 1, excepto que se usó elastómero de poliolefina (KJ640T 27255C, fabricado por JAPAN POLYETHYLENE CORPORATION) en lugar de EVA. Los resultados se muestran en la tabla 9 a continuación:

Tabla 9

TAEC	TAHP/TAEC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0,02%	0,3	1,35	02:00	17:00
0,5 phr	0,40%	0,28	1,31	02:15	17:10
0,5 phr	0,98%	0,26	1,28	02:25	17:20

- 10 A partir de esta tabla, puede verse que con la adición de al menos 0,4% en peso de TAHP en relación a TAEC, la reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

Ejemplo 10:

- 15 Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 9, excepto que se usó monoperoxocarbonato de O,O-terc-butil-O-(2-etilhexilo) (TBEC) en lugar de monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC). Los resultados se muestran en la tabla 10 a continuación:

Tabla 10

TBEC	TBHP/TBEC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0,20%	0,29	1,1	03:00	22:00
0,5 phr	0,60%	0,26	1	03:11	22:13
0,5 phr	1%	0,24	0,95	03:18	22:25

- 20 A partir de esta tabla, puede verse que con la adición de al menos 0,4% en peso de TBHP en relación a TBEC, la reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

Ejemplo 11:

- 25 Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 9, excepto que se usó monoperoxocarbonato de O,O-t-amil-O-2-isopropilo (TAIC) en lugar de monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC). Los resultados se muestran en la tabla 11 a continuación:

Tabla 11

TAIC	TAHP/TAIC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0	0,38	1,73	01:50	14:20
0,5 phr	0,65%	0,35	1,68	02:00	14:27
0,5 phr	1%	0,31	1,62	02:12	14:36

A partir de esta tabla, puede verse que con la adición de al menos 0,4% en peso de TAHP en relación a TAIC, la reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

- 30 Ejemplo 12:

Se realizó el experimento en las mismas condiciones que para el ejemplo 9, excepto que se usó monoperoxocarbonato de O,O-t-butil-O-2-isopropilo (TBIC) en lugar de monoperoxocarbonato de O,O-terc-amil-O-(2-etilhexilo) (TAEC). Los

resultados se muestran en la tabla 12 a continuación:

Tabla 12

TBIC	TBHP/TBIC (peso/peso)	MH (dN.m) a 115°C	MH-ML (dN.m) a 145°C	tc10 (m:s) a 145°C	tc90 (m:s) a 145°C
0,5 phr	0	0,31	1,66	02:45	20:00
0,5 phr	0,70%	0,28	1,6	02:58	20:10
0,5 phr	1%	0,26	1,57	03:06	20:15

5 A partir de esta tabla, puede verse que con la adición de al menos 0,4% en peso de TBHP en relación a TBIC, la reticulación prematura es impedida eficazmente a la vez que se mantiene una velocidad de reticulación alta (tc90) y una buena densidad de reticulación (MH-ML).

REIVINDICACIONES

1. Una composición curable, que comprende:

(a) al menos un polímero de etileno,

(b) menos que 2 partes en peso de al menos un monoperoxycarbonato por 100 partes en peso del constituyente (a),

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

2. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno es un copolímero de etileno/acetato de vinilo.

3. La composición de la reivindicación 1, en donde el polímero de etileno es un elastómero de poliolefina.

10 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el monoperoxycarbonato es un monoperoxycarbonato de OO-t-alquil-O-alquilo.

5 15 5. La composición según la reivindicación 4, en donde el monoperoxycarbonato de OO-t-alquil-O-alquilo se selecciona del grupo que consiste en: 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 mezclas de los mismos, preferiblemente se selecciona en el grupo que consiste en: TAEC, TBEC, una mezcla de los mismos y una mezcla de TAEC y TAIC, más preferiblemente se selecciona en el grupo que consiste en: TAEC, TBEC y una mezcla de los mismos.

20 6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el monoperoxycarbonato es de 0,1 a menos que 2 partes en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,5, más preferiblemente de 0,3 a 1, más preferiblemente de 0,4 a 0,8, más preferiblemente de 0,4 a 0,7 e incluso más preferiblemente alrededor de 0,5 partes en peso, por 100 partes en peso del constituyente (a).

25 7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el hidroperóxido de t-alquilo se selecciona del grupo que consiste en: hidroperóxido de t-butilo (TBHP), hidroperóxido de t-amil (TAHP), hidroperóxido de t-hexilo (THHP), hidroperóxido de 1,1,3,3-tetrametilbutilo (TOHP), hidroperóxido de paramentano (PMHP), 2,5-di-hidroperóxido de 2,5-dimetilo (2,5-2,5) y mezclas de los mismos, preferiblemente dicho hidroperóxido de t-alquilo es TAHP.

8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,5 a 2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1 parte en peso del constituyente (c) por 100 partes en peso del constituyente (b).

30 9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un co-agente, seleccionado preferiblemente en el grupo que consiste en: cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, N,N'-m-fenilendimaleimida, trimelitato de trialilo, triacrilato de trimetilolpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano, preferiblemente se selecciona en el grupo que consiste en: cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacrilato de trimetilolpropano y trimetacrilato de trimetilolpropano, e incluso más preferiblemente es triacrilato de trimetilolpropano.

35 10. Uso de un hidroperóxido de t-alquilo para impedir la reticulación prematura de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxycarbonato, en donde el hidroperóxido de t-alquilo representa de 0,4 a menos que 4 partes en peso por 100 partes en peso del constituyente (b), preferiblemente de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,5 a 2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1 parte en peso del constituyente (c) por 100 partes en peso del constituyente (b).

40 11. Un método para impedir la reticulación prematura de una composición curable que comprende (a) al menos un polímero de etileno, y (b) al menos un monoperoxycarbonato, que comprende la etapa de añadir al menos un hidroperóxido de t-alquilo a la composición, en una cantidad de 0,4 a menos que 4 partes en peso por 100 partes en peso del constituyente (b), preferiblemente de 0,5 a 3,5, preferiblemente de 0,5 a 3, más preferiblemente de 0,5 a 2 e incluso más preferiblemente aproximadamente 1 parte en peso del constituyente (c) por 100 partes en peso del constituyente (b).

45 12. Un método para fabricar un material protegido contra la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno, en particular para fabricar un material protegido contra la reticulación prematura seleccionado en el grupo que consiste en: material encapsulante o sellante, en particular material encapsulante o sellante para células solares, aislamiento para alambres y cables, tuberías y mangueras (que incluyen tuberías para radiadores de automóviles, agua potable y suelo radiante, por ejemplo), revestimientos de rodillos, moldes rotacionales y artículos espumados, comprendiendo dicho método una etapa a) de curar una composición definida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

50 13. El método según la reivindicación 12, que comprende una etapa a') previa y/o simultánea elegida en el grupo que consiste en: moldeo, extrusión e inyección de la composición definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

14. El método según la reivindicación 13, en donde la etapa a') se lleva a cabo a una temperatura de 80 a 150°C, más preferiblemente de 90 a 120°C.

15. Un material protegido contra la reticulación prematura que comprende un polímero de etileno obtenible por el método definido en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14.

- 5 16. Un módulo fotovoltaico que comprende el material protegido contra la reticulación prematura, preferiblemente el material encapsulante para células solares, definido en la reivindicación 15.