

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 910**

51 Int. Cl.:

C08K 5/14 (2006.01)

C08L 23/00 (2006.01)

H01B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.07.2015 PCT/FR2015/052016**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012718**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.07.2015 E 15753726 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2023 EP 3172274**

54 Título: **Utilización de mezclas de peróxidos de monoperoxycarbonato para reticulación y composición de polímeros reticulables**

30 Prioridad:

25.07.2014 FR 1457184

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

16.10.2023

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEFRANCISCI, ALFREDO y
LU, CHAO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 950 910 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

Utilización de mezclas de peróxidos de monoperoxicarbonato para reticulación y composición de polímeros reticulables

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la utilización de un peróxido específico, así como una mezcla de peróxidos que incluye este peróxido específico, para la reticulación de un homopolímero o copolímero de etileno y, en particular, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) o una mezcla de EVA con otro homo- o copolímero de etileno. La presente invención se refiere igualmente a una composición reticulable que comprende un homopolímero o copolímero de etileno y, en particular, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) y este peróxido específico o la mezcla de peróxidos antes mencionada. La presente invención también se refiere a un procedimiento para reticular un
10 homopolímero o copolímero de etileno y, en particular, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA).

Estado de la técnica

Es conocido reticular homopolímeros o copolímeros de etileno y, en particular, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) poniendo este último en presencia de peróxidos iniciadores de radicales libres como monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo). Este peróxido de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) es fabricado y vendido por la solicitante con el nombre de Luperox® TBEC.
15

En determinadas aplicaciones, en especial, la producción de películas que encapsulan componentes eléctricos de módulos fotovoltaicos (paneles solares), es absolutamente esencial que la película reticulada ofrezca la máxima resistividad eléctrica para aislar totalmente los circuitos eléctricos del entorno.

En una aplicación de este tipo (encapsulantes de módulos fotovoltaicos), el EVA se utiliza con mucha frecuencia y representa una cuota mayoritaria del mercado actual. El EVA está necesariamente reticulado para que adquiera propiedades termomecánicas particularmente satisfactorias para esta aplicación. De hecho, es importante, durante un procedimiento para reticular un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), mantener una buena densidad de reticulación. De hecho, la densidad de reticulación es una indicación de las propiedades mecánicas del producto acabado. Por lo tanto, si la densidad de reticulación es demasiado baja, el producto acabado puede caracterizarse por una resistencia a la rotura y una resistencia al desgarro deficientes o incluso insuficientes.
20

Sin embargo, la reticulación de EVA por monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo), producido convencionalmente en la actualidad, tiene como consecuencia que el polímero reticulado presenta propiedades de aislamiento eléctrico insatisfactorias.

Asimismo, los tiempos de reticulación, en especial, del EVA, obtenidos por tales procedimientos en que se utiliza monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) son relativamente largos. Esto da como resultado una pérdida de productividad para las industrias que transforman estos elastómeros en productos acabados.
30

Finalmente, la cantidad de peróxido necesaria para esta reticulación es un factor importante, no solo por lo que se refiere al coste del peróxido como tal sino igualmente por los productos de degradación que resultan necesariamente de un procedimiento de reticulación.

35 Teniendo en cuenta, en particular, todas las características antes mencionadas y los inconvenientes o debilidades específicos del monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) como agente de reticulación para composiciones reticulables de polímeros elastoméricos tales como copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), existe una necesidad real de encontrar un agente de reticulación de sustitución, solo o como una mezcla.

Igualmente se conocen los documentos US 3344126, JP 2012069866, WO 2011/020760 y WO 2011/067505, en todos los que se explica la utilización de un peróxido particular, el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo (TBIC), para la reticulación de polímero o copolímero de etileno.
40

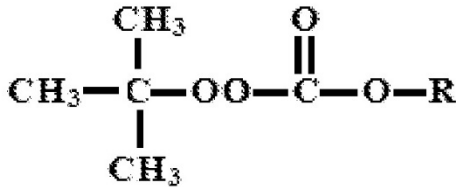
Su eficacia es ciertamente interesante, pero la solicitante ha descubierto que eligiendo combinarlo con otro peróxido de un tipo particular, en una relación muy específica, se produce una sinergia bastante notable.

Breve descripción de la invención

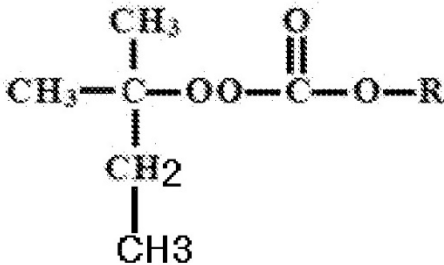
45 La solicitante ha descubierto ahora sorprendentemente que mediante la utilización de un peróxido de la misma familia que el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo), en combinación con un peróxido orgánico particular elegido entre TBEC (monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo) o TAEC (monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo), se solventaron los inconvenientes de este último y además se consiguieron mejoras muy significativas en algunas características adicionales.

50

Este resultado es tanto más sorprendente cuanto que el agente de reticulación presenta una única ramificación R diferente del peróxido monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) convencionalmente utilizado, a saber, la ramificación R que se presenta a continuación:



TBEC : R = 2-etilhexilo
TBIC : R = isopropilo



TAEC : R = 2-etilhexilo
TA-IPC : R = isopropilo

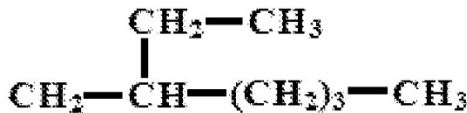
5

El peróxido descubierto por la solicitante para la aplicación particular de la reticulación de polímeros que incluyen EVA es monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo de modo que el grupo R mencionado anteriormente es el siguiente:



= isopropilo

10 En el caso del monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo), el radical R es el siguiente:



= 2-etilhexilo

15

Por tanto, no era obvio para los expertos en la materia imaginar que dos peróxidos tan similares estructuralmente pudieran presentar, en la reticulación de polímeros funcionales y, en particular, de EVA, propiedades/cualidades tan diferentes, en beneficio del monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo.

20

Por lo tanto, la presente invención se refiere a peróxido(s) para la reticulación de al menos un polímero, consistiendo dicho polímero en un homopolímero o copolímero de etileno y, en particular, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) o una mezcla de EVA con otro homo- o copolímero de etileno, caracterizado por que el peróxido comprende monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo (TBIC) o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo (TA-IPC) así como monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo (TBEC) o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (TAEC).

A continuación, la invención se presenta en relación con el TBIC porque este componente está disponible comercialmente. No obstante, los experimentos igualmente se llevaron a cabo con el TA-IPC y la solicitante observó, para este último, resultados de laboratorio y propiedades al menos tan satisfactorias como con el TBIC.

5 Según una posibilidad que ofrece la invención, los únicos peróxidos utilizados para la reticulación son los dos peróxidos mencionados anteriormente y sus combinaciones. Por lo tanto, en este caso, el peróxido consiste en una mezcla de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo y monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (mezcla «TBIC + TBEC» o «TBIC + TAEC»), o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo y monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (mezcla «TA-IPC + TBEC» o «TA-IPC + TAEC»), en una proporción másica del (40-60) % al (60-40) % de estos dos peróxidos que forman dicha mezcla, y aún más preferiblemente en una relación másica del (45-55) % al (55-45) % de estos dos peróxidos formando dicha mezcla.

Ventajosamente, el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo se presenta en forma diluida, preferiblemente presente en una cantidad superior al 50 % en la dilución, aún más preferiblemente presente en una cantidad superior al 60 % en la dilución.

15 A continuación, por conveniencia, el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) se indicará a menudo con la abreviatura TBEC, mientras que el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo se indicará con la abreviatura TBIC. Téngase en cuenta que esta facilidad de escritura igualmente se aplica a TA-IPC y TAEC.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a una composición reticulable que comprende al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) y al menos un peróxido, caracterizada por que el peróxido consiste en monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo, así como monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo en una relación de masa del (40-60) % al (60-40) % de estos dos peróxidos, y aún más preferiblemente en una relación en masa del (45-55) % al (55-45) % de estos dos peróxidos.

Otras características ventajosas de la invención se especifican a continuación:

- 25 • según una posibilidad que ofrece la invención, el peróxido consiste en una mezcla de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo y monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (TBIC + TBEC) o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (TBIC+TAEC), o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo y monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (mezcla «TA-IPC + TBEC» o «TA-IPC + TAEC»), en una relación del 40 % al 60 % de estos dos peróxidos que forman dicha mezcla, aún más preferiblemente en una relación del 45 % al 55 % de estos dos peróxidos formando dicha mezcla;
- 30 • la mezcla de peróxidos representa entre el 0,2 % y el 4 %, preferiblemente entre el 0,5 % y el 2,5 %, de la cantidad en peso del polímero presente en dicha composición;
- 35 • preferiblemente, dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) está presente en dicha composición en un contenido del 70 % al 99,9 %, preferiblemente del 97 % al 99 %, en peso, con respecto al peso de la composición;
- 40 • según una posibilidad que ofrece la invención, según las aplicaciones seleccionadas para el polímero reticulado, la composición comprende además uno o varios coagentes, o promotores, de reticulación. Como promotor de reticulación de tipo aromático multisustituido, se pueden citar divinilbenceno, diisopropenilbenceno, alfa-metilestireno, dímero de alfa-metilestireno y trimelitato de trialilo. Como promotor de la reticulación a base de metacrilato multisustituido, se pueden citar 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 y trimetacrilato de trimetilolpropano. Se utiliza ventajosamente el promotor de la reticulación a base de metacrilato multisustituido, en particular, el dimetacrilato de etilenglicol y el trimetacrilato de trimetilolpropano. Como promotor de la reticulación a base de acrilato multisustituido, se puede citar 5 el epoxidiacrilato de bisfenol A, el diacrilato de dipropilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol, el diacrilato de polietilenglicol 600, el diacrilato de etilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de tetraetilenglicol, el diacrilato etoxilado de neopentilglicol, el diacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol, el diacrilato de uretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano, el triacrilato etoxilado de trimetilolpropano, el triacrilato propoxilado de trimetilolpropano, el triacrilato propoxilado de glicerol, el triacrilato de uretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano y el pentaacrilato de dipentaeritritol. Como promotor de la reticulación nitrogenada se pueden citar el cianurato de trialilo (TAC), el isocianurato de trialilo (TAIC) y la N,N'-m-fenilendimaleimida. También se pueden citar los monómeros multisustituídos con grupos vinilo, butadieno, cloropreno e isopreno. Los coagentes de reticulación se pueden utilizar en un contenido del 0,05 % al 30 % en peso, con respecto al peso de la composición, preferiblemente del 0,1 % al 10 %.

Se pueden usar otros adyuvantes funcionales en la composición, tales como uno o más plastificantes, promotores de adhesión, estabilizadores de UV y/o absorbentes de UV, antioxidantes, retardadores de llama, colorantes/abrillantadores, pigmentos y cargas de refuerzo;

- 5
- en esta última hipótesis, el agente funcional está presente en dicha composición en un contenido del 0,05 % al 30 % en peso, con respecto al peso de la composición, preferiblemente del 0,1 % al 10 %.

Se observará que, a continuación, se presenta la invención, cuando hay una mezcla de peróxidos, con el peróxido adicional que consiste en monoperoxycarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo (TBEC), pero, por supuesto, es que la solicitante igualmente ha probado el monoperoxycarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (TAEC) y que este último funciona al menos tan satisfactoriamente como TBEC cuando se utiliza en una mezcla con TBIC o TA-IPC.

- 10
- La presente invención también se relaciona con un procedimiento para la fabricación de una película de polímero reticulado, caracterizado por que comprende al menos las siguientes etapas:

- a) extrusión en forma de película de una composición reticulable como se definió anteriormente,
- b) reticulación de dicha composición reticulable después de dicha etapa a) de extrusión durante un período máximo de veinte minutos, preferiblemente inferior a quince minutos.

15 Descripción de las figuras adjuntas

La siguiente descripción se proporciona con fines ilustrativos únicamente y no limitativos con referencia a las figuras adjuntas, en donde:

- la figura 1 presenta la densidad de reticulación (XL) de una película de EVA en función de la dosificación de diferentes peróxidos;
- 20 • la figura 2 presenta la resistividad (eléctrica) por volumen (RV) para diferentes composiciones, desde EVA puro (no reticulado) hasta mezclas de EVA reticulado con TBEC y TBIC;
- la figura 3 presenta la evolución de la RV en función de la dosificación de TBIC;
- la figura 4 presenta la evolución de la RV en función del contenido de isododecano (disolvente hidrocarbonado convencional para peróxidos);
- 25 • la figura 5 presenta la resistividad por volumen de un polímero EVA reticulado con TBIC en función del tiempo de reticulación;
- la figura 6 presenta la evolución de la RV según la dosificación de TBIC.

Descripción detallada de la invención

- 30
- En lo que respecta tanto a los peróxidos como al polímero preferido para ser reticulado, a saber, el EVA, todos estos productos son bien conocidos por los expertos en la materia, tanto en términos de su fabricación como de su disponibilidad comercial.

Cabe señalar simplemente la siguiente información complementaria con respecto a estos productos.

- 35
- Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) adecuados para la presente invención son, por ejemplo, los copolímeros de etileno-acetato de vinilo vendidos respectivamente con los nombres comerciales «Evatane® 24-03, 24-03 SA, 28-03, 28-05, 28-25, 28-40, 28-150, 28-420, 28-800, 33-15, 33-25, 33-45, 33-45 HP, 33-400, 34-50 VP», de ARKEMA. El contenido de acetato de vinilo de los copolímeros de etileno-acetato de vinilo adecuados para la presente invención puede variar: por ejemplo, estos copolímeros pueden tener un bajo contenido de acetato de vinilo o un alto contenido de acetato de vinilo.

- 40
- El monoperoxycarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo es vendido comercialmente, en particular, por la solicitante, con el nombre de Luperox® TBIC. En la actualidad, este peróxido se encuentra en forma líquida hasta concentraciones que llegan hasta el 77 %, siendo el disolvente un hidrocarburo como, por ejemplo, el isododecano. Por ejemplo, la solicitante vende este peróxido con el nombre de Luperox® TBIC M75, es decir, presente al 75 % en isododecano. El hecho de que este peróxido no se fabrique o venda en forma pura o casi pura se debe únicamente a requisitos de seguridad (vinculados a su termosensibilidad intrínseca) que probablemente cambien con el tiempo. A continuación,
- 45
- los ejemplos probados están hechos con Luperox® TBIC M75, pero se entiende que se han probado cantidades superiores de monoperoxycarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo en el laboratorio (más del 75 %) y que los resultados presentados con este producto se han validado con diferentes tasas (en particular, tasas más altas de TBIC que no se incluyen aquí en las figuras adjuntas).

El monoperoxycarbonato de OO-terc-butil-O-(2-etilhexilo) es comercializado, en particular, por la solicitante, con el nombre de Luperox® TBC. Actualmente, este peróxido se encuentra convencionalmente en forma pura (o casi pura) o incluso diluida.

5 La preparación del polímero reticulado según la invención es totalmente convencional y bien conocida por los expertos en la materia. El único punto a destacar reside en el hecho de que aquí se reduce el tiempo de calentamiento necesario para la reticulación, y que es necesaria una menor cantidad de peróxido para alcanzar los objetivos fijados, en particular, con respecto al criterio de resistividad por volumen.

10 En especial (pero no exclusivamente) en la aplicación del polímero reticulado según la invención a un encapsulante de un módulo fotovoltaico, la película puede comprender uno o más adyuvantes funcionales en la composición a una altura máxima del 30 % en peso de la composición y se elegirá más particularmente entre los compuestos mencionados en lo que sigue o una mezcla de estos compuestos.

15 Se pueden añadir uno o más coagentes o promotores, de reticulación a la composición según la invención para mejorar la densidad y la cinética de reticulación. Como promotor de la reticulación de tipo aromático multisustituido, se pueden citar el divinilbenceno, el diisopropenilbenceno, el alfa-metilestireno, el dímero de alfa-metilestireno y el trimelitato de trialilo. Como promotor de la reticulación a base de metacrilato multisustituido, se pueden citar 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 y trimetacrilato de trimetilolpropano. Se utiliza ventajosamente el promotor de la reticulación a base de metacrilato multisustituido, en particular, el dimetacrilato de etilenglicol y el trimetacrilato de trimetilolpropano. Como promotor de la reticulación a base de acrilato multisustituido, se puede citar 5 el epoxidiacrilato de bisfenol A, el diacrilato de dipropilenglicol, el diacrilato de tripropilenglicol, el diacrilato de polietilenglicol 600, el diacrilato de etilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de tetraetilenglicol, el diacrilato etoxilado de neopentilglicol, el diacrilato de butanodiol, el diacrilato de hexanodiol, el diacrilato de uretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano, el triacrilato etoxilado de trimetilolpropano, el triacrilato propoxilado de trimetilolpropano, el triacrilato propoxilado de glicerol, el triacrilato de uretano alifático, el triacrilato de trimetilolpropano y el pentaacrilato de dipentaeritritol. Como promotor de la reticulación nitrogenada se puede citar el cianurato de trialilo (TAC), el isocianurato de trialilo (TAIC) y la N,N' m-fenilendimaleimida. También se pueden citar los monómeros multisustituidos con grupos vinilo, butadieno, cloropreno e isopreno.

20 También se pueden añadir plastificantes a la composición según la invención para facilitar la realización y mejorar la productividad del procedimiento de fabricación de la composición y de las estructuras. Se citarán, como ejemplos, los aceites minerales parafínicos, aromáticos o naftalénicos que permiten igualmente mejorar el poder de adherencia de la composición según la invención. Igualmente se pueden citar como plastificantes los ftalatos, los azelatos, los adipatos, el fosfato de ticsililo.

35 Del mismo modo, se pueden añadir ventajosamente promotores de la adhesión, aunque no sean necesarios, para mejorar el poder de adherencia de la composición cuando este deba ser particularmente elevado. El promotor de adhesión es un ingrediente no polimérico; puede ser orgánico, cristalino, mineral y más preferiblemente semimineral semiorgánico. Entre estos, se pueden citar los titanatos o silanos orgánicos, tales como, por ejemplo, los titanatos de monoalquilo, los triclorosilanos y los trialcoxisilanos. Igualmente se puede prever que estos promotores de adhesión se injerten directamente sobre el primer o el segundo copolímero mediante una técnica bien conocida por el experto en la materia, por ejemplo, mediante extrusión reactiva.

40 Dado que es probable que la radiación ultravioleta cause un ligero amarilleamiento de las composiciones termoplásticas, se pueden añadir estabilizadores y absorbentes de ultravioleta (estos compuestos generalmente se denominan agentes antiultravioleta) como benzotriazol, benzofenona y otras aminas impedidas, en ciertas aplicaciones en donde tal fenómeno debe ser evitado. Estos compuestos pueden basarse, por ejemplo, en benzofenona o benzotriazol. Se pueden añadir en cantidades inferiores al 10 % en masa de la masa total de la composición y preferiblemente del 0,1 % al 5 %.

50 Igualmente será posible añadir antioxidantes para limitar el amarilleamiento durante la fabricación de la composición, tales como compuestos de fósforo (fosfonitos y/o fosfitos) y fenoles impedidos. Estos antioxidantes se pueden añadir en cantidades inferiores al 10 % en masa de la masa total de la composición y preferiblemente del 0,05 % al 5 %. Un antioxidante preferido en el contexto de la presente invención puede consistir, por ejemplo, en (1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina), conocida por la abreviatura TMQ.

55 Del mismo modo, en determinadas aplicaciones, se pueden añadir igualmente retardantes de llama a la composición según la invención. Estos agentes pueden ser halogenados o no halogenados. Entre los agentes halogenados se pueden citar los productos bromados. Igualmente se pueden utilizar, como agente no halogenado, aditivos a base de fósforo tales como polifosfato de amonio, fosfinatos y fosfonatos de aluminio, cianurato de melamina, pentaeritritol, zeolitas, así como mezclas de estos agentes. La composición puede comprender estos agentes en proporciones típicamente del 3 % al 30 % con respecto a la masa total de la composición. Igualmente se pueden añadir compuestos colorantes o abrillantadores.

ES 2 950 910 T3

Igualmente es posible añadir pigmentos a la composición, como, por ejemplo, dióxido de titanio u óxido de zinc en proporciones generalmente del 5 % al 10 % con respecto a la masa total de la composición.

5 Igualmente se pueden añadir a la composición cargas reforzantes tales como talco, fibras de vidrio, fibras de carbono, montmorillonitas, nanotubos de carbono, negro de carbono, en proporciones generalmente del 2,5 % al 30 %, más preferiblemente hasta el 10 %, con respecto a la masa total de la composición.

Materiales empleados para constituir las formulaciones probadas:

TBEC significa monoperoxycarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo. Como se presentó anteriormente, se proporciona en los ejemplos que ilustran la presente solicitud Luperox® TBEC fabricado y vendido por la solicitante.

10 TBIC significa monoperoxycarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo. Como se presentó anteriormente, se proporciona en los ejemplos que ilustran la presente solicitud de Luperox® TBIC M75, a saber, que TBIC está presente al 75 % en una disolución de isododecano. En las diversas figuras, extraídas de algunas de las pruebas realizadas por la solicitante, el TBIC, en especial, está anotado con un índice de dilución variable, en especial, al 40 %, 50 % o 60 %, que corresponde respectivamente a una abreviatura M40, M50 y M60.

15 P significa terc-butilperoxibenzoato (peróxido) y generalmente se vende puro. Es comercializado por la solicitante con el nombre de Luperox® P.

101 significa 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano y generalmente se vende puro o casi puro. Este peróxido es vendido por la solicitante con el nombre de Luperox® 101.

270 significa terc-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato y generalmente se vende puro o casi puro. Este peróxido es vendido por la solicitante con el nombre de Luperox® 270.

20 531 M80 significa 1,1-di(terc-amil-peroxi)-ciclohexano diluido al 80 % en isododecano, por ejemplo. Este peróxido es vendido por la solicitante con el nombre de Luperox® 531M80.

331 M50 significa 1,1-di(terc-butilperoxi)-ciclohexano diluido al 50 % en isododecano, por ejemplo. Este peróxido es vendido por la solicitante con el nombre de Luperox® 331M50.

25 JWEB50 significa poliéter poli(t-butil)-peroxycarbonato diluido al 50 % en etilbenceno, por ejemplo. Este peróxido es vendido por la solicitante con el nombre de Luperox® JWEB50.

30 EVA significa un copolímero de etileno-acetato de vinilo. Se utiliza el mismo tipo de EVA para todos los experimentos y pruebas para garantizar que los resultados no dependan del tipo de EVA utilizado. A modo de ejemplo, como se mencionó anteriormente, se hará mención de EVATANE® 18-150 vendido por la solicitante y que consiste en un EVA con el 18 % de acetato de vinilo y 150 como valor de índice de flujo de fusión (MFI, por sus siglas en inglés) medido según la norma ASTM 1238 o bien el EVATANE® 40-55 vendido por la solicitante y que consiste en un EVA con el 40 % de acetato de vinilo y 55 como valor del índice de flujo de fusión (MFI) medido según la norma ASTM 1238.

Pruebas realizadas y resultados

35 En todas las figuras, el término «phr» significa «*per hundred resin*, en inglés» o bien «por ciento de resina». Por lo tanto, a modo de ejemplo, si se considera 1 phr para un peróxido dado, esto significa que, en la composición probada, está presente 1 unidad (en peso) de este peróxido por 100 unidades del polímero para reticular.

La figura 1 presenta las medidas de densidad de reticulación de un EVA por un peróxido.

40 El TBEC se considera como referencia para la reticulación a 3,38 dN.m por 1 phr. Se observa que, frente a este peróxido TBEC utilizado convencionalmente para reticular EVA, los otros peróxidos convencionales P, 101, 270, 531M80, 331M50 y JWEB50 deben estar presentes en cantidades superiores, incluso muy (muy) superiores para obtener el mismo grado de reticulación que para TBEC.

Solo el TBIC, para obtener el mismo grado de reticulación, requiere una cantidad menor, es decir, en este caso 0,9 phr. Por lo tanto, la utilización de TBIC permite reducir los costes (debido a la menor cantidad), así como la concentración de compuestos orgánicos volátiles procedentes de la descomposición del peróxido, incluso en EVA reticulado.

45 La figura 2 permite extraer dos conclusiones principales. En primer lugar, el TBIC utilizado en una cantidad muy pequeña (0,2 phr) permite aumentar drásticamente la resistividad por volumen del polímero reticulado y que el TBIC solo presente resultados mucho mejores que el TBEC solo. Finalmente, igualmente cabe señalar que una mezcla cuasiequivalente (50-50) de TBIC y TBEC presenta un efecto sinérgico, ya que los resultados observados en esta prueba de VR son los mejores.

50 La figura 3 confirma la conclusión de que la mezcla TBIC y TBEC, en proporciones específicas respectivas, presenta los mejores resultados en la prueba RV.

ES 2 950 910 T3

La figura 4 permite establecer, en particular, que el diluyente o disolvente, en este caso el isododecano, no influye en la medida de la resistividad por volumen.

Cabe señalar aquí que el disolvente utilizado para el TBIC es isododecano, pero que se han probado otros disolventes orgánicos y que los resultados son idénticos o casi idénticos a los presentados aquí.

- 5 La figura 5 permite principalmente establecer que con el TBIC se logra una rápida reticulación del polímero y que cuanto menor sea el tiempo de reticulación, mayor será el grado de resistividad por volumen, lo que permite una dosificación precisa del grado de resistividad por volumen deseado para que el polímero para reticular.

- 10 Cabe señalar aquí que, aunque todos los ensayos y las pruebas presentados en el contexto de esta solicitud de patente se llevaron a cabo con EVA, muchos otros polímeros que suelen estar reticulados se han probado en una mezcla con EVA (en una fracción de este último a veces débil o incluso muy débil), o incluso sin EVA (reemplazado por otro polímero), y todos presentan resultados y conclusiones idénticos o casi idénticos (en cuanto a TBIC).

La figura 6 muestra nuevamente que cantidades bajas de TBIC proporcionan los mejores resultados en la prueba de RV.

- 15 Se entiende aquí que la cantidad de TBIC definida como dominios preferidos, o incluso más preferidos, es función, por supuesto, de este resultado en la prueba de RV, pero igualmente de otros parámetros tales como, en particular, las propiedades termomecánicas del polímero reticulado.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de peróxido(s) para reticular al menos un polímero, consistiendo dicho polímero en un homopolímero o copolímero de etileno y, en particular, el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) o una mezcla de EVA con otro homo- o copolímero de etileno, caracterizado por que el peróxido consiste en una mezcla de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo y de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo, o de monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo y monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo en una relación en masa del (40-60) % al (60-40) % de estos dos peróxidos formando dicha mezcla, y aún más preferiblemente en una relación másica del (45-55) % al (55-45) % de estos dos peróxidos que forman dicha mezcla.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que el monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo o el monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo se presenta en forma diluida, preferiblemente está presente en una cantidad superior al 50 % en la dilución, e incluso más preferiblemente está presente en una cantidad superior al 60 % en la dilución.
3. Composición reticulable que comprende al menos un copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) y al menos un peróxido, caracterizada por que el peróxido consiste en una mezcla de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo o de monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo y de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o de monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo en una relación en masa del (40-60) % al (60-40) % de estos dos peróxidos, y aún más preferiblemente en una relación en masa del (45-55) % al (55-45) % de estos dos peróxidos.
4. Composición reticulable según la reivindicación 3, caracterizada por que el peróxido consiste en una mezcla de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-isopropilo o de monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-isopropilo y de monoperoxicarbonato de OO-terc-butil-O-2-etilhexilo o de monoperoxicarbonato de OO-terc-amil-O-2-etilhexilo (TAEC), en una relación en masa del 40 % al 60 % de estos dos peróxidos que forman dicha mezcla, más preferiblemente en una relación en masa del 45 % al 55 % de estos dos peróxidos que forman dicha mezcla.
5. Composición reticulable según la reivindicación 4, caracterizada por que la mezcla de peróxidos representa entre el 0,2 % y el 4 % y preferiblemente entre el 0,5 % y el 2,5 % de la cantidad en masa del polímero presente en dicha composición.
6. Composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizada por que dicho copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA) está presente en dicha composición en un contenido del 70 % al 99,9 % y preferiblemente del 97 % al 99 % en peso, con respecto al peso de la composición.
7. Composición reticulable según la reivindicación 3, caracterizada por que además comprende uno o más coagentes, o promotores, de reticulación.
8. Composición reticulable según la reivindicación anterior, caracterizada por que dicho agente funcional está presente en dicha composición en un contenido del 0,05 % al 30 % en peso, y preferiblemente del 0,1 % al 10 % en peso, con respecto al peso de la composición.
9. Procedimiento para la fabricación de una película de polímero reticulado, caracterizada por que comprende al menos las siguientes etapas:
- a) extrusión en forma de película de una composición reticulable según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 8,
 - b) reticulación de dicha composición reticulable después de dicha etapa a) de extrusión durante un tiempo no superior a veinte minutos, preferiblemente inferior a quince minutos.

densidad XL de película de EVA según la dosificación de peróxidos a 145 °C

Figura 1

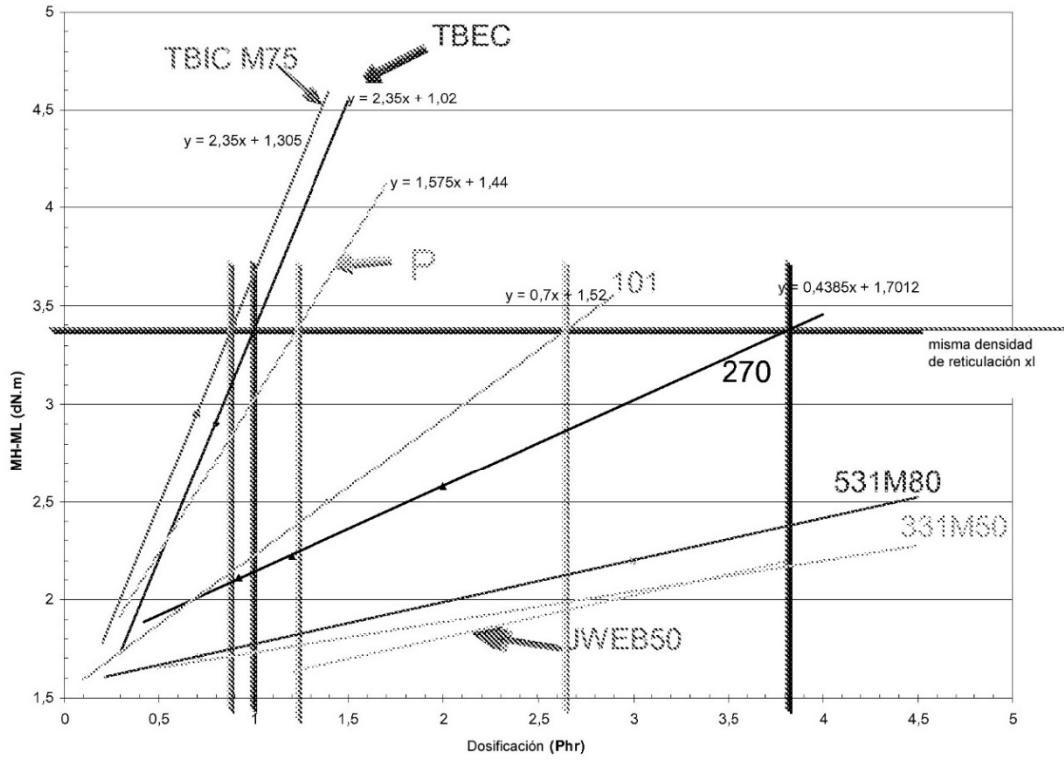


Fig. 2

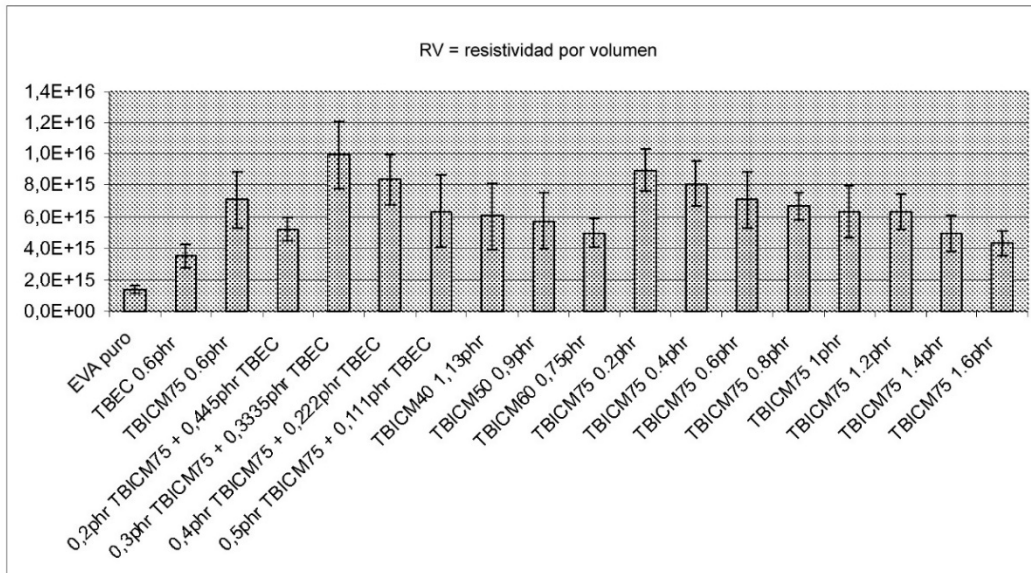


Fig. 3

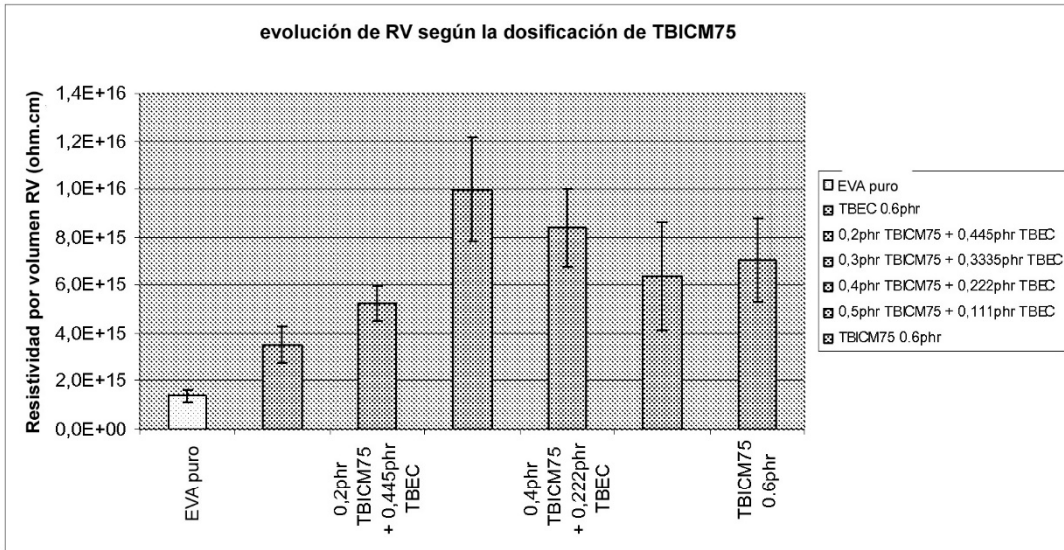


Fig. 4

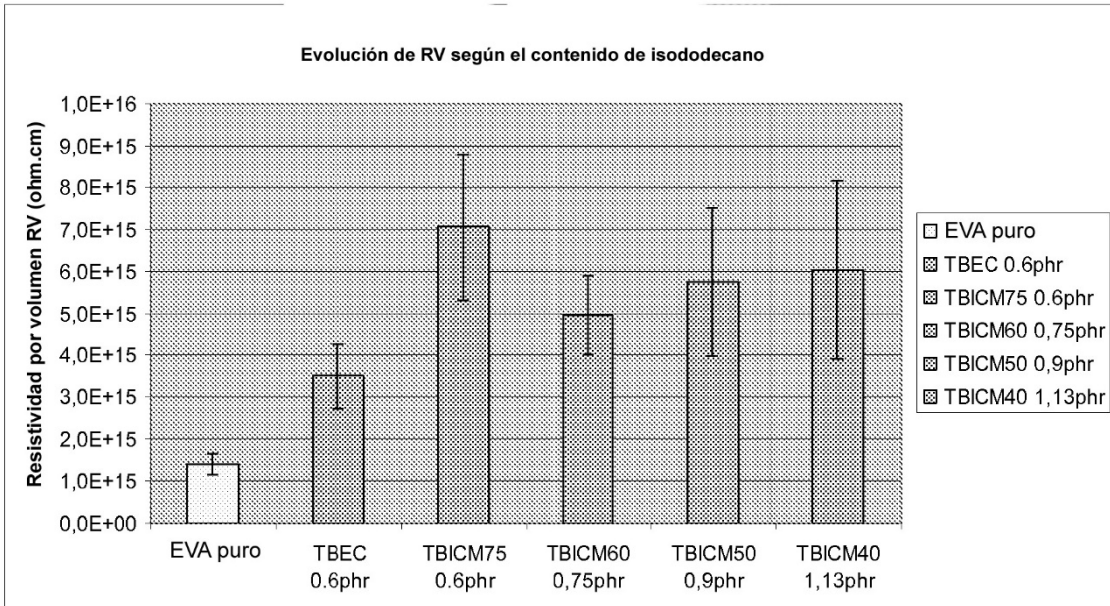


Fig. 5

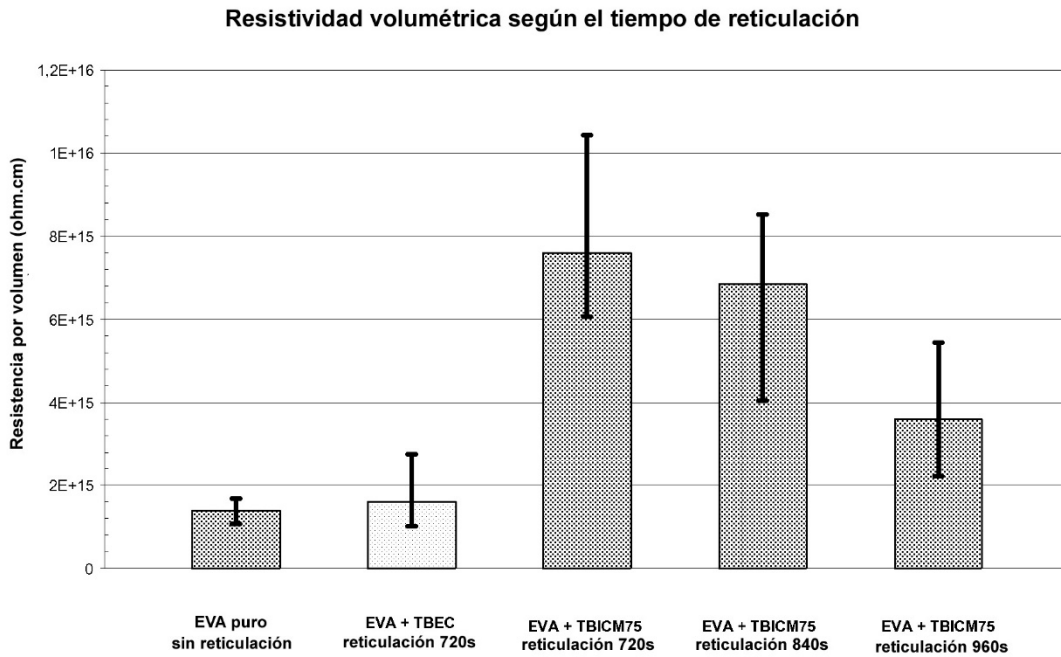


Fig. 6

