



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0715034-2 B1



(22) Data do Depósito: 19/09/2007

(45) Data de Concessão: 14/05/2019

(54) Título: MÓDULO DE DISPOSITIVO ELETRÔNICO

(51) Int.Cl.: H01L 31/048; H01L 23/31.

(30) Prioridade Unionista: 15/11/2006 US 60/865,953; 20/09/2006 US 60/826,319.

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC..

(72) Inventor(es): RAJEN M. PATEL.

(86) Pedido PCT: PCT US2007078845 de 19/09/2007

(87) Publicação PCT: WO 2008/036707 de 27/03/2008

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/03/2009

(57) Resumo: MÓDULO DE DISPOSITIVO ELETRÔNICO E PELÍCULA POLIMÉRICA DE ETILENO/ALFA-OLEFINA NÃO POLAR. Um módulo de dispositivo eletrônico compreende: (A) pelo menos um dispositivo eletrônico, por exemplo, uma célula solar, e (B) um material polimérico em contato íntimo com pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico, o material polimérico compreendendo um copolímero de etileno em multiblocos. Tipicamente, o material poliolefínico é um copolímero de etileno em multiblocos com uma densidade menor que cerca de 0,90 grama por centímetro cúbico (g;cm ³). O material polimérico pode encapsular completamente o dispositivo eletrônico, ou pode ser laminado a uma superfície de face do dispositivo. Opcionalmente, o material polimérico pode compreender ainda um inibidor de vulcanização prematura, e o copolímero pode permanecer não reticulado ou pode ser reticulado.

“MÓDULO DE DISPOSITIVO ELETRÔNICO”

[0001] Esta invenção refere-se a módulos de dispositivo eletrônico. Num aspecto, a invenção refere-se a módulos de dispositivo eletrônico compreendendo um dispositivo eletrônico, por exemplo, uma célula solar ou fotovoltaica (PV), e um material polimérico protetor enquanto que em outro aspecto, a invenção refere-se a módulos de dispositivo eletrônico nos quais o material polimérico protetor é um copolímero em multiblocos de etileno. Já noutro aspecto, a invenção refere-se a um método para produzir um módulo de dispositivo eletrônico.

Histórico da invenção

[0002] Os materiais poliméricos são comumente usados na manufatura de módulos compreendendo um ou mais dispositivos eletrônicos incluindo, mas não limitados a, células solares (também conhecidas como células fotovoltaicas), painéis de cristal líquido, dispositivos eletroluminescentes e unidades de imagem de plasma. Freqüentemente, os módulos compreendem um dispositivo eletrônico combinado com um ou mais substratos, por exemplo, uma ou mais lâminas de revestimento de vidro, freqüentemente posicionadas entre dois substratos nos quais um ou ambos os substratos compreendem vidro, metal, plástico, borracha ou outro material. Tipicamente, usam-se os materiais poliméricos como o encapsulante ou vedante para o módulo ou dependendo do design do módulo, como um componente de camada superficial do módulo, por exemplo, uma película de reforço num módulo de célula solar. Para estes propósitos, os materiais poliméricos típicos incluem resinas de silicone, resinas epóxi, resinas de poli(vinil

butiral), acetato de celulose, copolímero de etileno/acetato de vinila (EVA) e ionômeros.

[0003] A publicação de pedido de patente U.S. 2001/0045229 A1 identifica um número de propriedades desejáveis em qualquer material polimérico que se pretende usar na construção de um módulo de dispositivo eletrônico. Estas propriedades incluem: (I) proteger o dispositivo de exposição ao meio-ambiente externo, por exemplo, umidade e ar, particularmente por longos períodos de tempo; (II) proteger contra choque mecânico; (III) forte aderência ao dispositivo eletrônico e substratos; (IV) fácil processamento, incluindo vedação; (V) boa transparência, particularmente em aplicações nas quais seja importante luz ou outra radiação eletromagnética, por exemplo, módulos de célula solar; (VI) curtos tempos de cura com proteção do dispositivo eletrônico contra solicitação mecânica resultante de contração de polímero durante cura; (VII) elevada resistência elétrica com pequena, talvez nenhuma, condutância elétrica; e (VIII) baixo custo. Nenhum material polimérico fornece desempenho máximo em todas estas propriedades em qualquer aplicação particular, e usualmente se fazem arranjos para maximizar o desempenho de propriedades muito importantes para uma aplicação particular, por exemplo, transparência e proteção contra o meio-ambiente, à custa de propriedades secundárias em importância para a aplicação, por exemplo, tempo de cura e custo. Empregam-se também materiais poliméricos, ou como uma mistura ou como componentes separados do módulo.

[0004] Comumente, usam-se copolímeros de EVA com um elevado conteúdo (de 28 a 35% em peso) de unidades derivadas

do monômero acetato de vinila para preparar película encapsulante para uso em módulos fotovoltaicos (PV). Vide, por exemplo, WO 95/22844, 99/04971, 99/05206 e 2004/055908. Tipicamente, estabilizam-se resinas EVA com aditivos de luz ultravioleta (UV), e tipicamente, elas são reticuladas durante o processo de laminação de célula solar usando peróxidos para melhorar a resistência térmica e à fluência numa temperatura entre cerca de 80 e 90°C. Entretanto, as resinas EVA são materiais menos que ideais para película encapsulante de célula PV por várias razões. Por exemplo, a película de EVA escurece progressivamente em luz solar intensa devido ao fato de a resina EVA degradar quimicamente sob a influência de luz UV. Esta descoloração pode resultar numa perda maior que 30% em rendimento de força do módulo solar após apenas quatro anos de exposição ao meio-ambiente. As resinas EVA também absorvem umidade e são submetidas à decomposição.

[0005] Além disso e como notado acima, as resinas EVA são, tipicamente, estabilizadas com aditivos de UV e reticuladas durante o processo de encapsulamento e/ou laminação de célula solar usando peróxidos para melhorar resistência térmica e à fluência numa temperatura elevada, por exemplo, de 80 a 90°C. Entretanto, devido às ligações C=O na estrutura molecular de EVA que absorve radiação UV e à presença de agente reticulador de peróxido residual no sistema após cura, usa-se um conjunto aditivo para estabilizar EVA contra degradação induzida por UV. Acredita-se que o peróxido residual seja o principal reagente oxidante responsável pela geração de cromóforos (por exemplo, USP 6.093.757). Aditivos tais como antioxidantes, estabilizadores de UV, absorvedores de UV e

outros podem estabilizar EVA, mas simultaneamente o conjunto aditivo também pode bloquear comprimentos de onda UV abaixo de 360 nanometros (nm).

[0006] A eficiência de módulo fotovoltaico depende da eficiência de célula fotovoltaica e do comprimento de onda de luz solar que passa através do encapsulante. Uma das limitações mais fundamentais da eficiência de uma célula solar é o intervalo de faixa de seu material semicondutor, isto é, a energia requerida para elevar um elétron da sua faixa de valência de ligação para a faixa de condução móvel. Fótons com energia menor que a do intervalo de faixa passam através do módulo sem serem absorvidos. Fótons com energia maior que a do intervalo de faixa são absorvidos, mas sua energia em excesso é perdida (dissipada como calor). A fim de aumentar a eficiência de célula fotovoltaica, usam-se células "tandem" ou células de multijunção para ampliar a faixa de comprimentos de onda para conversão de energia. Ademais, em muitas das tecnologias de película fina tais como silício amorfo, telureto de cádmio, ou seleneto de cobre, índio e gálio, o intervalo de faixa dos materiais semicondutores é diferente daquele de silício mono-cristalino. Estas células voltaicas converterão luz em eletricidade para comprimentos de onda abaixo de 360 nm. Para estas células fotovoltaicas é necessário um encapsulante que possa absorver comprimentos de onda abaixo de 360 nm a fim de manter a eficiência de módulo PV.

[0007] As patentes U.S. nºs 6.320.116 e 6.586.271 ensinam outra importante propriedade destes materiais poliméricos, particularmente aqueles materiais usados na construção de módulos de célula solar. Esta propriedade é a resistência à

fluênciá térmica, isto é, resistênciá à deformação permanente de um polímero por um período de tempo como resultado de temperatura. Geralmente, a resistênciá à fluênciá térmica é diretamente proporcional à temperatura de fusão de um polímero. Módulos de células solares projetados para uso em aplicação arquitetural necessitam, freqüentemente, mostrar excelente resistênciá à fluênciá térmica em temperaturas de 90°C ou maiores. Para materiais com baixas temperaturas de fusão, por exemplo, EVA, a reticulaçáo do material polimérico é freqüentemente necessária para dar a ele maior resistênciá à fluênciá térmica.

[0008] A reticulaçáo, particularmente reticulaçáo química, embora trate de um problema, por exemplo, fluênciá térmica, pode criar outros problemas. Por exemplo, EVA, um material polimérico comum usando na construção de módulos de células solares e que tem um ponto de fusão relativamente baixo, é freqüentemente reticulado usando um iniciador de peróxido orgânico. Enquanto este trate do problema de fluênciá térmica, ele cria um problema de corrosão, isto é, por mais que seja, a reticulaçáo total raramente é atingida e isto deixa peróxido residual em EVA. Este peróxido remanescente pode promover oxidaçáo e degradaçáo do polímero EVA e/ou do dispositivo eletrônico, por exemplo, através de liberação de ácido acético por toda a vida do módulo de dispositivo eletrônico. Além disso, a adição de peróxido orgânico ao EVA requer controle de temperatura cuidadoso para evitar reticulaçáo prematura.

[0009] Outro problema potencial com reticulaçáo iniciada por peróxido é o incremento de material reticulado nas superfícies metálicas do equipamento de processo. Durante

operações de extrusão, experimenta-se elevado tempo de permanência em todas as superfícies metálicas de circulação. Em períodos mais longos de tempo de extrusão, o material reticulado pode formar-se nas superfícies metálicas requerendo limpeza do equipamento. A prática corrente para minimizar formação de gel, isto é, esta reticulação de polímero nas superfícies metálicas do equipamento de processo, é usar baixas temperaturas de processo, que por sua vez, reduz a taxa de produção do produto extrudado.

[0010] Outra propriedade que pode ser importante na seleção de um material polimérico para uso na fabricação de um módulo de dispositivo eletrônico é a termoplasticidade, isto é, a capacidade de amolecer, moldar e formar. Por exemplo, se o material polimérico for usado como uma camada pelicular de reforço num módulo não estrutural, então ele deverá exibir termoplasticidade durante a lamination tal como descrito na patente U.S. nº 5.741.370. Entretanto, esta termoplasticidade não deve ser obtida à custa de resistência à fluência térmica efetiva.

Sumário da invenção

[0011] Numa incorporação, a invenção é um módulo de dispositivo eletrônico compreendendo: (A) pelo menos um dispositivo eletrônico, e (B) um material polimérico em contato íntimo com pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico, o material polimérico compreendendo (I) um copolímero de etileno em multiblocos, (II) opcionalmente, iniciador via radicais livres, por exemplo, um composto peróxido ou azo, ou um fotoiniciador, por exemplo, benzofenona, numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero, e (III) opcionalmente, um

co-agente numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero.

[0012] Noutra incorporação, a invenção é um módulo de dispositivo eletrônico compreendendo: (A) pelo menos um dispositivo eletrônico, e (B) um material polimérico em contato íntimo com pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico, o material polimérico compreendendo (I) um copolímero de etileno em multiblocos, (II) um vinil silano, por exemplo, vinil trietoxi silano ou vinil trimetoxi silano, numa quantidade de pelo menos cerca de 0,1% em peso baseado no peso do copolímero, (III) um iniciador via radicais livres, por exemplo, um composto peróxido ou azo, ou um fotoiniciador, por exemplo, benzofenona, numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero, e (IV) opcionalmente, um co-agente numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero.

[0013] "Em contato íntimo" e termos semelhantes significam que o material polimérico está em contato com pelo menos uma superfície do dispositivo ou de outro artigo de maneira semelhante que um revestimento está em contato com um substrato, por exemplo, pequenas, se houver, fendas ou espaços entre o material polimérico e a face do dispositivo e com o material exibindo de boa a excelente aderência à face do dispositivo. Após extrusão ou outro método de aplicar o material polimérico em pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico, o material moldará e/ou curará numa película que poderá ser transparente ou opaca e flexível ou rígida. Se o dispositivo eletrônico for uma célula solar ou outro dispositivo que requeira acesso desobstruído ou

minimamente obstruído à luz solar ou que permita a um usuário ler informação dele, por exemplo, uma unidade de imagem de plasma, então aquela parte do material que cobre a superfície ativa ou "comercial" do dispositivo é muito transparente.

[0014] O módulo pode compreender ainda um ou mais componentes, tais como uma ou mais folhas de cobertura de vidro, e nestas incorporações, usualmente, o material polimérico se situa entre o dispositivo eletrônico e a folha de cobertura de vidro numa configuração intercalada. Se o material polimérico for aplicado como uma película na superfície da folha de cobertura de vidro oposta ao dispositivo eletrônico, então a superfície da película que estiver em contato com aquela superfície da folha de cobertura de vidro poderá ser lisa ou desigual, por exemplo, sulcada ou texturizada.

[0015] Tipicamente, o copolímero de etileno em multiblocos é um copolímero de etileno/ α -olefina com (a) uma fração molecular que elui entre cerca de 40°C e cerca de 130°C quando fracionada usando fracionamento de efluente com elevação de temperatura (TREF), distinguida pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma distribuição de peso molecular (PDI, M_w/M_n , MWD) maior que cerca de 1,3, ou (b) um índice médio de blocos maior que zero e até cerca de 1,0 e uma MWD maior que cerca de 1,3. Além disso, o copolímero de etileno em multiblocos tem, tipicamente, pelo menos uma das seguintes propriedades: (I) uma distribuição de peso molecular maior que cerca de 1,3; (II) uma densidade menor que cerca de 0,90 g/cm³; (III) um módulo de elasticidade a 2% menor que cerca de 150 megaPascal (mPa), medido por ASTM D-882-02; (IV) um ponto de

fusão menor que cerca de 125°C; (V) um conteúdo de α -olefina de pelo menos cerca de 10 e menor que cerca de 80% em peso baseado no peso do copolímero; (VI) uma T_g menor que cerca de -35°C; e (VII) um índice de fusão (MI) menor que cerca de 100 gramas por 10 minutos (g/10 min). O material polimérico pode encapsular completamente o dispositivo eletrônico, ou pode estar em contato íntimo com apenas uma porção dele, por exemplo, encapsula parcialmente o dispositivo ou está laminado numa superfície de face do dispositivo. Ademais, pelo menos uma película adicional pode estar interposta entre o material polimérico e o dispositivo eletrônico. Opcionalmente, o material polimérico pode compreender ainda um inibidor de vulcanização prematura, e dependendo da aplicação pretendida para o módulo, a composição química do copolímero e outros fatores, o copolímero pode permanecer não reticulado ou ser reticulado. Se reticulado, então ele está reticulado tal que ele contenha menos que cerca de 70 por cento de extraíveis solúveis em xileno medido por ASTM 2765-95.

[0016] Noutra incorporação, a invenção é um módulo de dispositivo eletrônico descrito nas duas incorporações acima exceto que o material polimérico em contato íntimo com pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico é um material co-extrudado no qual pelo menos uma camada pelicular externa (I) não contém peróxido para reticulação, e (II) é a superfície que entra em contato íntimo com o módulo. Tipicamente, esta camada pelicular externa exibe boa aderência ao vidro. Esta película externa do material co-extrudado pode compreender qualquer um de um número de polímeros diferentes, mas tipicamente é o mesmo polímero que

o polímero da camada contendo peróxido mas sem peróxido. Esta incorporação da invenção permite o uso de temperaturas de processamento mais elevadas que, por sua vez, permite taxas de produção mais rápidas sem a indesejada formação de gel no polímero encapsulante devido ao contato prolongado com as superfícies metálicas do equipamento de processamento. Noutra incorporação, o produto extrudado compreende pelo menos três camadas em que a camada pelicular em contato com o módulo eletrônico está sem peróxido, e a camada contendo peróxido é uma camada-núcleo.

[0017] Noutra incorporação, a invenção é um método para fabricar um módulo de dispositivo eletrônico compreendendo as etapas de: (A) prover pelo menos um dispositivo eletrônico, e (B) contatar pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico com um material polimérico compreendendo (I) um copolímero de etileno em multiblocos, (II) opcionalmente um iniciador via radicais livres, por exemplo, um composto peróxido ou azo, ou um fotoiniciador, por exemplo, benzofenona, numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero, e (III) opcionalmente, um co-agente numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero.

[0018] Noutra incorporação a invenção é um método para fabricar um dispositivo eletrônico compreendendo as etapas de: (A) prover pelo menos um dispositivo eletrônico, e (B) contatar pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico com um material polimérico compreendendo (I) um copolímero de etileno em multiblocos, (II) um vinil silano, por exemplo, vinil trietoxi silano ou vinil trimetoxi silano, numa quantidade de pelo menos cerca de 0,1% em peso baseado no

peso do copolímero, (III) um iniciador via radicais livres, por exemplo, um composto peróxido ou azo, ou um fotoiniciador, por exemplo, benzofenona, numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero, e (IV) opcionalmente, um co-agente numa quantidade de pelo menos cerca de 0,05% em peso baseado no peso do copolímero.

[0019] Numa variante de ambas destas duas incorporações de método, o módulo compreende ainda pelo menos uma camada de cobertura translúcida disposta separada de uma superfície de face do dispositivo, e o material polimérico se interpõe numa relação vedante entre o dispositivo eletrônico e a camada de cobertura. A camada de cobertura pode ser rígida, por exemplo, vidro, ou flexível, por exemplo, uma película polimérica. "Numa relação vedante" e termos semelhantes significam que o material polimérico adere bem tanto na camada de cobertura como no dispositivo eletrônico, tipicamente em pelo menos uma superfície de face de cada um, e que ela se liga aos dois com poucas, se houver, fendas ou espaços entre o material polimérico e a camada de cobertura como resultado do material polimérico aplicado na camada de cobertura na forma de uma película gravada em relevo ou texturizada, ou a própria camada de cobertura é gravada em relevo ou texturizada de outra maneira.

[0020] Além disso, em ambas destas duas incorporações de método, o material polimérico pode compreender ainda um inibidor de vulcanização prematura, e o método pode opcionalmente incluir uma etapa na qual se reticula o copolímero, por exemplo, ou contatando o dispositivo eletrônico e/ou a folha de cobertura de vidro com o material

polimérico em condições de reticulação, ou expondo o módulo a condições de reticulação após o módulo ser moldado tal que o copolímero poliolefínico contenha menos que cerca de 70 por cento de extraíveis solúveis em xileno medido por ASTM 2765-95. As condições de reticulação incluem calor (por exemplo, uma temperatura de pelo menos cerca de 160°C), radiação (por exemplo, pelo menos cerca de 15 mega-rad se por feixe eletrônico, ou 0,05 Joule/cm² se por luz UV), umidade (por exemplo, umidade relativa de pelo menos cerca de 50%), etc.

[0021] Noutra variante destas incorporações de método, o dispositivo eletrônico está encapsulado, isto é, completamente submerso ou encerrado, dentro do material polimérico. Noutra variante destas incorporações, a camada de cobertura é tratada com um agente de acoplamento de silano, por exemplo, γ -amino propil trietoxi silano. Já noutra variante destas incorporações, o material polimérico comprehende ainda um polímero enxertado para melhorar sua propriedade adesiva em relação a um ou ambos do dispositivo eletrônico e camada de cobertura. Tipicamente, prepara-se o polímero enxertado no sítio simplesmente enxertado o copolímero de etileno em multiblocos com um composto orgânico insaturado contendo um grupo carbonila, por exemplo, anidrido maleico.

Breve descrição dos desenhos

[0022] A Figura 1 é um esquema de uma incorporação de um módulo de dispositivo eletrônico desta invenção, isto é um módulo fotovoltaico (PV) rígido; e

[0023] A Figura 2 é um esquema de outra incorporação de um módulo de dispositivo eletrônico desta invenção, isto é um módulo PV flexível.

Descrição das incorporações preferidas

[0024] O termo "polímero", inclui tanto homopolímeros convencionais, isto é, polímeros homogêneos preparados a partir de um só monômero, como copolímeros (referidos de modo permutável como interpolímeros), significando polímeros preparados por reação de pelo menos dois monômeros ou diferentemente contendo segmentos ou blocos quimicamente diferentes mesmo se formados a partir de um só monômero. Mais especificamente, o termo "polietileno" inclui homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e uma ou mais α -olefinas de C_{3-8} nos quais o etileno compreende 50 por cento molar. Se empregado, o termo "cristalino" refere-se a um polímero que possui um ponto de fusão cristalino ou de transição de primeira ordem (T_m) determinado por calorimetria diferencial de varredura (DSC) ou técnica equivalente. O termo pode ser usado de modo permutável com o termo "semicristalino". O termo "amorfo" refere-se a um polímero carecendo de um ponto de fusão cristalino determinado por DSC ou técnica equivalente.

[0025] "Copolímero em multiblocos", "copolímero segmentado" e termos semelhantes referem-se a um polímero compreendendo dois ou mais segmentos ou regiões quimicamente distintos (referidos como "blocos") unidos preferivelmente de maneira linear, isto é, um polímero compreendendo unidades quimicamente diferentes que se unem extremo-a-extremo com respeito à funcionalidade etilênica polimerizada, em vez de em modo pendente ou enxertado. Numa incorporação preferida, os blocos diferem na quantidade ou tipo de comonômero incorporado, densidade, quantidade de cristalinidade, tamanho de cristalito atribuível a um polímero de tal composição,

tipo ou grau de taticidade (isotático ou sindiotático), regio-regularidade ou regio-irregularidade, quantidade de ramificação (incluindo ramificação de cadeia longa ou hiper-ramificação), homogeneidade ou qualquer outra propriedade química ou física. Comparados aos copolímeros em blocos da técnica anterior, incluindo copolímeros produzidos por técnicas de polimerização por adição seqüencial de monômero, por catalisadores fluxionários ou aniónica, os copolímeros em multiblocos usados na prática desta invenção se caracterizam por distribuições únicas tanto de polidispersão de polímero (PDI ou M_w/M_n ou MED), como de distribuição de comprimento de bloco e/ou distribuição de número de blocos, devido, numa incorporação preferida, ao efeito de agentes de permuta de cadeia em combinação com catalisadores múltiplos usados em sua preparação. Mais especificamente, quando produzidos num processo contínuo, os polímeros possuem, desejavelmente, PDI de 1,7 a 3,5, preferivelmente de 1,8 a 3, mais preferivelmente de 1,8 a 2,5, e muitíssimo preferivelmente de 1,8 a 2,2. Quando produzidos num processo de batelada ou semibatelada, os polímeros possuem, desejavelmente, PDI de 1,0 a 3,5, preferivelmente de 1,3 a 3, mais preferivelmente de 1,4 a 2,5, e muitíssimo preferivelmente de 1,4 a 2.

[0026] O termo "copolímero de etileno em multiblocos" significa um copolímero em multiblocos compreendendo etileno e um ou mais comonômeros copolimerizáveis, no qual o etileno compreende uma pluralidade de unidades monoméricas polimerizadas de pelo menos um bloco ou segmento no polímero, preferivelmente pelo menos 90, mais preferivelmente pelo menos 95 e muitíssimo preferivelmente pelo menos 98 por cento molar do bloco. Baseado no peso total de polímero, os

copolímeros de etileno em multiblocos usados na prática da presente invenção têm, preferivelmente, um conteúdo de etileno de 25 a 97, preferivelmente de 40 a 96, ainda mais preferivelmente de 55 a 95 e muitíssimo preferivelmente de 65 a 85 por cento.

[0027] Uma vez que os respectivos blocos ou segmentos distingúíveis formados a partir de dois ou mais monômeros se unem em cadeia poliméricas isoladas, o polímero não pode ser fracionado completamente usando técnicas padronizadas de extração seletiva. Por exemplo, polímeros contendo regiões que são relativamente cristalinas (segmentos de alta densidade) e regiões que são relativamente amorfas (segmentos de densidade menor) não podem ser fracionados ou extraídos seletivamente usando solventes diferentes. Numa incorporação preferida, a quantidade de polímero extraível usando um solvente de dialquil éter ou de alcano é menor que 10, preferivelmente menor que 7, mais preferivelmente menor que 5 e muitíssimo preferivelmente menor que 2 por cento do peso total de polímero.

[0028] Ademais, os copolímeros em multiblocos usados na prática da invenção possuem uma PDI encaixando numa distribuição de Schutz-Flory em vez de numa distribuição de Poisson. O uso do processo de polimerização descrito em WO 2005/090427 e USSN 11/376.835 resulta num produto tendo uma distribuição de blocos polidispersa bem como uma distribuição polidispersa de tamanhos de blocos. Isto resulta na formação de produtos poliméricos tendo propriedades físicas distingúíveis e melhoradas. Os benefícios teóricos de uma distribuição de blocos polidispersa foram anteriormente formulados e discutidos em Potemkin, Physical Review E (1998)

57(6), pp. 6902-6912, e Dobrynin, J. Chem. Phvs. (1997) 107(21), pp 9234-9238.

[0029] Numa incorporação adicional, os polímeros da invenção, especialmente aqueles produzidos num reator de polimerização em solução contínua, possuem uma distribuição muitíssimo provável de comprimentos de blocos. Os polímeros muitíssimo preferidos usados na prática desta invenção são copolímeros em multiblocos contendo 4 ou mais blocos ou segmentos incluindo blocos terminais. Numa incorporação desta invenção, os copolímeros de etileno em multiblocos são definidos como tendo: (a) uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, pelo menos um ponto de fusão, T_m , em graus Celsius, e uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, onde os valores numéricos de T_m e d correspondem à relação: $T_m > -2002,9 + 4538,5(d) - 2422,2(d)^2$, ou (b) uma M_w/M_n de cerca de 1,7 a cerca de 3,5, e se caracterizam por um calor de fusão, ΔH , em J/g, e uma quantidade delta, ΔT , em graus Celsius, definida como a diferença de temperatura o pico máximo de DSC e o pico máximo de CRYSTAF, sendo que os valores numéricos de ΔT e ΔH têm as seguintes relações: $\Delta T > -0,1299(\Delta H) + 62,81$ para ΔH maior que zero e até 130 J/g e $\Delta T \geq 48^\circ\text{C}$ para ΔH maior que 130 J/g, sendo que se determina o pico CRYSTAF usando pelo menos 5 por cento do polímero cumulativo e se menos que 5 por cento do polímero tiver um pico CRYSTAF identificável, então a temperatura CRYSTAF será 30°C; ou (c) uma recuperação elástica porcentual, R_e , em 300 por cento de deformação e 1 ciclo medida com uma película moldada por compressão do interpolímero de etileno/ α -olefina, e tem uma densidade, d , em grama/centímetro cúbico, sendo que os valores numéricos de R_e e d satisfazem a seguinte relação

quando o interpolímero de etileno/ α -olefina está substancialmente livre de fase reticulada: $R_e > 1481 - 1629(d)$; ou (d) tem uma fração de peso molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, caracterizada pelo fato de a fração ter um conteúdo molar de comonômero de pelo menos 5 por cento maior que aquele de uma fração de interpolímero de etileno aleatório comparável eluindo entre as mesmas temperaturas, sendo que o dito interpolímero de etileno aleatório comparável tem os mesmo comonômeros e tem um índice de fusão, densidade e conteúdo molar de comonômero (baseado no polímero inteiro) dentro dos limites de 10 por cento daquele do interpolímero de etileno/ α -olefina; ou (e) tem um módulo de armazenamento a 25°C, $G'(25^\circ\text{C})$, e um módulo de armazenamento a 100°C, $G'(100^\circ\text{C})$, sendo que a razão de $G'(25^\circ\text{C})$ para $G'(100^\circ\text{C})$ está na faixa de cerca de 1:1 a cerca de 9:1.

[0030] O interpolímero de etileno/ α -olefina pode ter também: (a) (I) uma fração molecular que elui entre cerca de 40°C e cerca de 130°C quando fracionada usando TREF, distinguida pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até cerca de 1 e uma MWD maior que cerca de 1,3; ou (b) um índice médio de blocos maior que zero e até cerca de 1,0 e uma distribuição de peso molecular, M_w/M_n , maior que cerca de 1,3.

[0031] Os monômeros apropriados para uso na preparação dos copolímeros de etileno em multiblocos usados na prática desta presente invenção incluem etileno e um ou mais monômeros polimerizáveis por adição diferentes de etileno. Exemplos de comonômeros apropriados incluem α -olefinas de cadeia normal ou ramificada de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de

carbono, tais como, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno e 1-eicoseno; ciclo-olefinas de 3 a 30, preferivelmente de 3 a 20 átomos de carbono, tais como, ciclopenteno, ciclo-hepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetra-ciclododeceno, e 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octa-hidronaftaleno; di e poliolefinas, tais como, butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilideno norborneno, vinil norborneno, di-ciclopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etilideno-8-metil-1,7-nonadieno, e 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; compostos aromáticos de vinila, tais como mono ou poli alquil estirenos (incluindo estireno, o-metil-estireno, m-metil-estireno, p-metil-estireno, o,p-dimetil-estireno, o-etil-estireno, m-etil-estireno e p-etil-estireno), e derivados contendo grupo funcional, tais como metoxi estireno, etoxi estireno, ácido vinil benzóico, vinil benzoato de metila, acetato de vinil benzila, hidroxi-estireno, o-cloro-estireno, p-cloro-estireno, divinil-benzeno, 3-fenil-propeno, 4-fenil-propeno, α -metil-estireno, cloreto de vinila, 1,2-difluoroetileno, 1,2-dicloroetileno, tetrafluoroetileno, e 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

[0032] Outros copolímeros de etileno em multiblocos que podem ser usados na prática desta invenção são interpolímeros elastoméricos de etileno, uma α -olefina de C_{3-20} , especialmente propileno, e, opcionalmente, um ou mais monômeros de dienos. As α -olefinas preferidas para usar

nesta incorporação da presente invenção são representadas pela fórmula $\text{CH}_2=\text{CHR}^*$, onde R^* é um grupo alquila linear ou ramificado de 1 a 12 átomos de carbono. Exemplos de α -olefinas apropriadas incluem, mas não se limitam a, propileno, isobutileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, e 1-octeno. Uma α -olefina particularmente preferida é propileno. Os polímeros baseados em propileno são geralmente referidos na técnica como polímeros EP ou EPDM. Os dienos apropriados para usar na preparação de tais polímeros, especialmente polímeros tipo EPDM em multiblocos incluem dienos conjugados ou não-conjugados, de cadeia norma ou ramificada, cílicos ou policílicos contendo de 4 a 20 átomos de carbono. Os dienos preferidos incluem 1,4-pentadieno, 1,4-hexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, di-ciclopentadieno, ciclo-hexadieno, e 5-butilideno-2-norborneno. Um dieno particularmente preferido é 5-etilideno-2-norborneno.

[0033] Uma vez que os polímeros contendo dieno contêm blocos ou segmentos alternados contendo quantidades maiores ou menores do dieno (incluindo nenhuma) e α -olefina (incluindo nenhuma), a quantidade total de dieno e α -olefina pode ser reduzida sem perda de propriedades poliméricas subseqüentes. Isto é, uma vez que os monômeros de dieno e α -olefina são incorporados preferencialmente num tipo de bloco do polímero em vez de uniformemente ou aleatoriamente por todo o polímero, eles são usados mais eficientemente, e subseqüentemente, a densidade de reticulação do polímero pode ser controlada melhor. Tais elastômeros reticuláveis, e os produtos curados têm propriedades vantajosas, incluindo maior limite de resistência à tração e melhor recuperação elástica.

[0034] Desejavelmente, os copolímeros em multiblocos de etileno são preparados com dois catalisadores incorporando quantidades diferentes de comonômero, e estes copolímeros têm uma razão ponderal de blocos de 95:5 a 5:95. Os polímeros elastoméricos têm, desejavelmente, um conteúdo de etileno de 20 a 90 por cento, opcionalmente um conteúdo de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 10 a 80 por cento, baseado no peso total do polímero. Preferivelmente ainda, os polímeros elastoméricos em multiblocos desta incorporação têm um conteúdo de etileno de 60 a 90 por cento, um conteúdo de dieno de 0,1 a 10 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 10 a 40 por cento, baseado no peso total do polímero. Os polímeros preferidos são polímeros de alto peso molecular, tendo um peso molecular médio ponderal (M_w) de 10.000 a cerca de 2.500.000, preferivelmente de 20.000 a 500.000, mais preferivelmente de 20.000 a 350.000; uma polidispersão menor que 3,5, preferivelmente menor que 3,0; e uma viscosidade Mooney (ML (1+4)125°C) de 1 a 250. Mais preferivelmente, tais polímeros têm um conteúdo de etileno de 65 a 75 por cento, um conteúdo de dieno de 0 a 6 por cento, e um conteúdo de α -olefina de 20 a 35 por cento, baseado no peso total do polímero.

[0035] Os copolímeros de etileno em multiblocos úteis na prática desta invenção têm uma densidade menor que cerca de 0,90 g/cm³, preferivelmente menor que cerca de 0,89 g/cm³, mais preferivelmente menor que cerca de 0,885 g/cm³, ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,88 g/cm³ e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 0,875 g/cm³. Tipicamente, os copolímeros de etileno em multiblocos têm uma densidade maior que cerca de 0,85 g/cm³, e mais

preferivelmente maior que cerca de 0,86 g/cm³. Mede-se a densidade pelo procedimento de ASTM D-792. Copolímeros em multiblocos de etileno de baixa densidade são geralmente caracterizados como amorfos, flexíveis e tendo boas propriedades ópticas, por exemplo, elevada transmissão de luz UV e visível e baixa névoa.

[0036] Os copolímeros de etileno em multiblocos úteis na prática desta invenção têm um módulo de elasticidade a 2% menor que cerca de 150, preferivelmente menor que cerca de 140, mais preferivelmente menor que cerca de 120 e ainda mais preferivelmente menor que cerca de 100 mPa medido pelo procedimento de ASTM D-882-02. Tipicamente, os copolímeros de etileno em multiblocos têm um módulo de elasticidade a 2% maior que zero, mas quanto menor o módulo melhor o copolímero estará adaptado para uso nesta invenção. O módulo de elasticidade é a inclinação de uma linha da origem de um diagrama de tensão-deformação e interceptando a curva num ponto de interesse, e ele é usado para descrever a rigidez de um material na região inelástica do diagrama. Copolímeros de etileno em multiblocos com baixo módulo são particularmente bem adaptados para uso nesta invenção porque eles provêm estabilidade sob tensão, por exemplo, menos propensos a ruptura sob tensão ou contração.

[0037] Os copolímeros de etileno em multiblocos úteis na prática desta invenção têm, tipicamente, um ponto de fusão menor que cerca de 125°C. Mede-se o ponto de fusão pelo método de calorimetria diferencial de varredura (DSC) descrito em WO 2005/090427 (US2006/0199930). Os copolímeros de etileno em multiblocos com um baixo ponto de fusão exibem, freqüentemente propriedades desejáveis de flexibilidade e

termoplásticos úteis na fabricação dos módulos desta invenção.

[0038] Os copolímeros de etileno em multiblocos usados na prática desta invenção, e sua preparação e uso, estão descritos mais completamente em WO 2005/090427, US2006/0199931, US2006/0199930, US2006/0199914, US2006/0199912, US2006/0199911, US2006/0199910, US2006/0199908, US2006/0199907, US2006/0199906, US2006/0199905, US2006/0199897, US2006/0199896, US2006/0199887, US2006/0199884, US2006/0199872, US2006/0199744, US2006/0199030, US2006/0199006 e US2006/0199983.

[0039] Devido à estrutura de composição única dos copolímeros de etileno em multiblocos usados na prática desta invenção, freqüentemente, estes materiais não requerem reticulação para alcançar as propriedades desejadas de um componente polimérico protetor num módulo de dispositivo eletrônico, particularmente com respeito à fluência térmica e módulo. Naquelas circunstâncias em que o copolímero de etileno em multiblocos tem uma densidade particularmente baixa, por exemplo, de menos que cerca de 0,86 g/cm³, ou um ponto de fusão, por exemplo, de menos que cerca de 120°C, então estes polímeros são tipicamente curados ou reticulados no momento de contato ou após, usualmente logo após, o módulo ter sido construído. Para polímeros de baixa densidade e/ou baixo módulo, a reticulação é importante para o desempenho de sua função de proteger o dispositivo eletrônico do meio-ambiente. Especificamente, a reticulação melhora a resistência à fluência térmica de tais polímeros e a durabilidade do módulo em termos de resistência ao calor, ao

impacto e a solvente. Se for desejada a reticulação, então ela poderá ser efetuada por qualquer um de um número de métodos diferentes, por exemplo, pelo uso de iniciadores ativados termicamente, por exemplo, peróxidos e azocompostos; fotoiniciadores, por exemplo, benzofenona; técnicas de radiação outras que não luz solar e luz UV, por exemplo, feixe de elétrons e raios-X; vinil silano, por exemplo, vinil trietoxi silano ou vinil trimetoxi silano; e cura por umidade.

[0040] Os iniciadores via radicais livres usados na prática desta invenção incluem qualquer composto ativado termicamente que se relativamente instável e quebre facilmente em dois radicais. Os peróxidos são representativos desta classe de compostos, particularmente os peróxidos orgânicos, e os azo iniciadores. Dos iniciadores via radicais livres usados como agentes reticuladores, preferem-se os iniciadores de peróxidos de dialquila e de diperoxi cetal. Estes compostos estão descritos na *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3^a edição, volume 17, pp 27-90 (1982).

[0041] No grupo de peróxidos de dialquila, os iniciadores preferidos são: peróxido de dicumila, peróxido de terciobutila, peróxido de terciobutil cumila, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxy)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(tercioamil peroxy)-hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxy)-hexino-3, 2,5-dimetil-2,5-di(tercioamil peroxy)-hexino-3, α,α -di[(terciobutil peroxy)-isopropil]-benzeno, peróxido de di-tercioamila, 1,3,5-tri-[(terciobutil peroxy)-isopropil]-benzeno, 1,3-dimetil-3-(terciobutil peroxy)butanol, 1,3-dimetil-3-(tercioamil peroxy)butanol e misturas de dois ou mais destes iniciadores.

[0042] No grupo dos iniciadores de diperoxi cetal, os iniciadores preferidos são: 1,1-di(terciobutil peroxi)-3,3,5-trimetil-ciclo-hexano, 1,1-di(terciobutil peroxi)ciclohexano, 4,4-di(tercioamil peroxi)valerato de n-butila, 3,3-di(terciobutil peroxi)butirato de etila, 2,2-di(tercioamil peroxi)propano, 3,6,6,9,9-pentametil-3-etoxi carbonil metil-1,2,4,5-tetra oxa ciclononano, 4,4-bis(terciobutil peroxi)valerato de n-butila, 3,3-di(tercioamil peroxi)butirato de etila e misturas de dois ou mais destes iniciadores.

[0043] Outros iniciadores de peróxido, por exemplo, 0-hidrogeno-monoperoxi succinato de 00-terciobutila, 0-hidrogeno-monoperoxi succinato de 00-tercioamila e/ou azo iniciadores, por exemplo, 2,2'-azobis-(2-acetoxi propano), também podem ser usados para prover uma matriz polimérica reticulada. Outros azocompostos apropriados incluem aqueles descritos nas patentes U.S. nºs 3.862.107 e 4.129.531. Misturas de dois ou mais iniciadores via radicais livres também podem ser usados juntamente com o iniciador dentro da abrangência desta invenção. Ademais, os radicais livres podem produzir energia de cisalhamento, calor ou radiação.

[0044] A quantidade de peróxido ou azo iniciador presente nas composições reticuláveis desta invenção pode variar amplamente, mas a quantidade mínima é aquela suficiente para propiciar a faixa desejada de reticulação. Tipicamente, a quantidade mínima de iniciador é de pelo menos cerca de 0,05, preferivelmente de pelo menos cerca de 0,1 e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,25% em peso baseado no peso do polímero ou polímeros a serem reticulados. A quantidade máxima de iniciador usada nestas composições pode

variando amplamente, e ela é determinada tipicamente por fatores tais como custo, eficiência e grau de reticulação desejado. Tipicamente a quantidade máxima é de menos que cerca de 10, preferivelmente de menos que cerca de 5 e mais preferivelmente de menos que cerca de 3% em peso baseado no peso do polímero ou polímeros a serem reticulados.

[0045] Também se pode empregar a iniciação de reticulação por radicais livres via radiação eletromagnética, por exemplo, luz solar, luz ultravioleta (UV), radiação infravermelha (IR), feixe eletrônico, raios beta, raios gama, raios-X e raios de nêutrons. Acredita-se que a radiação afeta a reticulação gerando radicais poliméricos que podem combinar-se e reticular. O "Handbook of Polymer Foams and Technology", supra, pp-198-204, provê ensinamentos adicionais. Pode-se usar enxofre elementar como um agente reticulador para polímeros contendo dienos tais como EPDM e polibutadieno. A quantidade de radiação usada para curar o copolímero variará com a composição química do copolímero, da composição e da quantidade de iniciador, se houver, da natureza da radiação, e similares, mas uma quantidade típica de luz UV é de pelo menos cerca de 0,05, mais tipicamente de cerca de 0,1 e ainda mais tipicamente de pelo menos cerca de 0,5 Joule/cm², e uma quantidade típica de radiação de feixe eletrônico é de pelo menos cerca de 0,5, mais tipicamente de pelo menos cerca de 1 e ainda mais tipicamente de pelo menos cerca de 1,5 mega-rad.

[0046] Se para efetuar a cura ou reticulação for usada luz solar ou luz UV, então tipicamente e preferivelmente se empregarão um ou mais fotoiniciadores. Tais fotoiniciadores incluem compostos carbonílicos orgânicos tais como

benzofenona, bezantrona, benzoína e ésteres de alquila dos mesmos, 2,2-dietoxiacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, p-fenoxi-dicloro-acetofenona, 2-hidroxi-ciclohexil-fenona, 2-hidroxi-isopropil-fenona, e 1-fenilpropanodiona-2-(etoxi carboxil)oxima. Usam-se estes iniciadores de maneiras conhecidas e em quantidades conhecidas, por exemplo, tipicamente de pelo menos cerca de 0,05, mais tipicamente de pelo menos cerca de 0,1 e ainda mais tipicamente de pelo menos 0,5% em peso baseado no peso do copolímero.

[0047] Se para efetuar cura ou reticulação for usada umidade, isto é, água, então tipicamente e preferivelmente se empregará um ou mais catalisadores de hidrólise/condensação. Tais catalisadores incluem ácidos de Lewis tais como dilaurato de dibutil estanho, dilaurato de dioctil estanho, octanoato estanoso, e hidrogenossulfonatos tal como ácido sulfônico.

[0048] Co-agentes de reticulação via radicais livres, isto é, promotores ou co-iniciadores, incluem polímeros de monômeros de vinila multifuncionais, cianurato de trialila e trimetacrilato de trimetilol propano, divinil-benzeno, acrilatos e metacrilatos de polióis, derivados de álcool alílico, e polibutadieno de baixo peso molecular. Promotores de reticulação de enxofre incluem dissulfeto de benzotiazila, 2-mercpto-benzotriazol, dimetil-ditiocarbamato de cobre, tetrassulfeto de dipentametileno tiuram, dissulfeto de tetrabutil tiuram, dissulfeto de tetrametil tiuram e monossulfeto de tetrametil tiuram.

[0049] Usam-se este co-agentes em quantidades conhecidas e de modos conhecidos. A quantidade mínima de co-agente é

tipicamente de pelo menos cerca de 0,05, preferivelmente de pelo menos cerca de 0,1 e mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,5% em peso baseado no peso do polímero ou polímeros a serem reticulados. A quantidade máxima de co-agente usada nestas composições pode variar amplamente, e ela é determinada tipicamente por fatores tais como custo, eficiência e grau de reticulação desejado. Tipicamente a quantidade máxima é de menos que cerca de 10, preferivelmente de menos que cerca de 5 e mais preferivelmente de menos que cerca de 3% em peso baseado no peso do polímero ou polímeros a serem reticulados.

[0050] Uma dificuldade em se usar iniciadores via radicais livres ativados termicamente para promover, reticulação, isto é, cura de materiais termoplásticos é que eles podem iniciar reticulação prematura, isto é, vulcanização prematura, durante composição e/ou processamento antes da fase real no processo global em que se deseja a cura. Com métodos convencionais de composição, tais como moagem, Banbury, ou extrusão, a vulcanização prematura ocorre quando a relação tempo/temperatura resulta numa condição em que o iniciador via radicais livres sofre decomposição térmica que, por sua vez, inicia uma reação de reticulação que pode criar partículas de gel na massa do polímero composto. Estas partículas de gel podem afetar adversamente a homogeneidade do produto final. Além disso, vulcanização prematura excessiva pode reduzir as propriedades plásticas do material que não poderá dessa forma ser eficientemente processado com a possibilidade provável que se perderá toda a batelada.

[0051] Um método para minimizar a vulcanização prematura é a incorporação de inibidores de vulcanização prematura nas

composições. Por exemplo, a patente britânica 1.535.039 divulga o uso de hidroperóxidos como inibidores de vulcanização prematura para composições de polímero de etileno curado por peróxido. A patente U.S. nº 3.751.378 divulga o uso de N-nitroso difenilamina ou N,N'-dinitroso-para-fenilamina como retardadores de vulcanização prematura incorporados num monômero de reticulação de acrilato polifuncional para prover longos períodos de vulcanização prematura de Mooney em várias formulações elastoméricas. A patente U.S. nº 3.202.648 divulga o uso de nitritos tais como nitrito de isoamila, nitrito de terciodecila e outros inibidores de vulcanização prematura para polietileno. A patente U.S. nº 3.954.907 divulga o uso de compostos vinílicos monoméricos como proteção contra vulcanização prematura. A patente U.S. nº 3.335.907 descreve o uso de aminas aromáticas, compostos fenólicos, compostos de mercapto tiazol, sulfetos de bis(N,N-tio carbamoil di-substituído), hidroquinonas e compostos de ditiocarbamato de dialquila. A patente U.S. nº 4.632.950 divulga o uso de misturas de dois sais metálicos de ácido ditiocarbâmico nas quais um sal metálico baseia-se em cobre.

[0052] Um inibidor de vulcanização prematura comumente usado em composições contendo iniciador, particularmente peróxido, via radicais livres é 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-1-oxila também conhecido como nitroxila 2, ou NR 1, ou 4-oxi-piperidol, ou tanol, ou tempol, ou tmpn, ou provavelmente muitíssimo comumente, 4-hidroxi-TEMPO ou ainda mais simplesmente, h-TEMPO. A adição de 4-hidroxi-TEMPO minimiza a vulcanização prematura “resfriando bruscamente” a reticulação via radicais livres do polímero reticulável em

temperatura de processamento sob fusão.

[0053] A quantidade preferida usada de inibidor de vulcanização prematura nas composições desta invenção variará com a quantidade e natureza dos outros componentes da composição, particularmente do iniciador via radicais livres, mas tipicamente a quantidade mínima usada de inibidor de vulcanização prematura num sistema de elastômero poliolefínico com 17 por cento em peso de peróxido é de pelo menos cerca de 0,01, preferivelmente de pelo menos cerca de 0,05, mais preferivelmente de pelo menos cerca de 0,1 e muitíssimo preferivelmente de pelo menos cerca de 0,15% em peso baseado no peso do polímero. A quantidade máxima de inibidor de vulcanização prematura usada nestas composições pode variar amplamente, e ela é mais uma função de custo e eficiência que qualquer coisa mais. Tipicamente a quantidade máxima de inibidor de vulcanização prematura usado num sistema de copolímero de etileno em multiblocos com 1,7% em peso de peróxido não ultrapassa cerca de 2, preferivelmente não ultrapassa cerca de 1,5 e mais preferivelmente não ultrapassa cerca de 1% em peso baseado no peso do polímero.

[0054] Na prática desta invenção, pode-se usar qualquer silano que enxerte ou reticule eficazmente o copolímero de etileno em multiblocos. Os silanos apropriados incluem silanos insaturados compreendendo um grupo hidrocarbila insaturado etilenicamente, tais como grupos vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclo-hexenila ou γ -(met)acriloxi alila, e um grupo hidrolisável, tais como, por exemplo, um grupo hidrocarbiloxy, hidrocarboniloxy, ou hidrocarbilmíni. Exemplos de grupos hidrolisáveis incluem grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, e grupos alquila ou

arilamino. Os silanos preferidos são os alcoxi silanos saturados que podem ser enxertados no polímero. Estes silanos e seu método de preparação estão descritos mais completamente na patente U.S. nº 5.266.627. Vinil trimetoxi silano, vinil trietoxi silano, γ -(met)acriloxi propil trimetoxi silano e misturas destes silanos são os reticuladores de silano preferidos para se usar nesta invenção. Se uma carga estiver presente, então preferivelmente o reticulador incluirá vinil trietoxi silano.

[0055] Na prática desta invenção, a quantidade usada de reticulador de silano poderá variar amplamente dependendo da natureza do copolímero de etileno em multiblocos, do silano, das condições de processamento, da eficiência de enxertio, da aplicação final, e de fatores semelhantes, mas tipicamente se usa pelo menos 0,1, preferivelmente pelo menos 1% em peso. Na prática desta invenção, considerações de conveniência e economia são usualmente as duas principais limitações sobre a quantidade máxima de reticulador de silano usada, e tipicamente a quantidade máxima de reticulador de silano não ultrapassa 5, preferivelmente não ultrapassa 3% em peso baseado no peso do copolímero de etileno em multiblocos.

[0056] Enxerta-se o reticulador de silano no copolímero em multiblocos de etileno por qualquer método convencional, tipicamente na presença de um iniciador via radicais livres, por exemplo peróxidos e azocompostos, ou por radiação ionizante, etc. Preferem-se os iniciadores orgânicos, tais como qualquer um daqueles acima descritos, por exemplo, iniciadores de peróxido e azo. A quantidade de iniciador pode variar, mas tipicamente ele está presente nas quantidades acima descritas para a reticulação do copolímero em

multiblocos de etileno.

[0057] Embora se possa usar qualquer método convencional para enxertar o reticulador de silano no copolímero de etileno em multiblocos, um método preferido é misturar os dois com o iniciador no primeiro estágio de uma extrusora/reactor, tal como um misturador de Buss. As condições de enxertio podem variar, mas as temperaturas de fusão estão tipicamente entre 160 e 260°C, preferivelmente entre 190 e 230°C, dependendo do tempo de permanência e da meia-vida do iniciador.

[0058] Noutra incorporação da invenção, o material polimérico compreende ainda um polímero de enxertio para melhorar a aderência a uma ou mais lâminas de cobertura de vidro até o ponto em que esta lâminas sejam componentes do módulo de dispositivo eletrônico. Embora o polímero de enxertio possa ser qualquer polímero de enxertio compatível com o copolímero de etileno em multiblocos do material polimérico e que não comprometa significativamente o desempenho do copolímero como um componente do módulo, tipicamente o polímero de enxertio é um polímero poliolefínico de enxertio e mais tipicamente um copolímero em multiblocos de etileno de enxertio, isto é da mesma composição que o copolímero em multiblocos de etileno do material polimérico. Este aditivo de enxertio é preparado tipicamente no sítio simplesmente submetendo o copolímero em multiblocos de etileno aos reagentes de enxertio e condições de enxertio tal que pelo menos uma porção do copolímero em multiblocos de etileno seja enxertada com o material de enxertio.

[0059] Nesta incorporação da invenção pode-se usar como

material de enxertio qualquer composto orgânico insaturado contendo pelo menos uma insaturação etilênica (por exemplo, uma dupla ligação), pelo menos um grupo carbonila (-C=O), e que enxertará num polímero, particularmente num polímero poliolefínico e mais particularmente num copolímero em multiblocos de etileno. São representativos de compostos que contêm pelo menos um grupo carbonila, os ácidos carboxílicos, anidridos, ésteres e seus sais, tanto metálicos como não metálicos. Preferivelmente, o composto orgânico contém insaturação etilênica conjugada com um grupo carbonila. Os compostos representativos incluem os ácidos maleico, fumárico, acrílico, metacrílico, itacônico, crotônico, α -metil crotônico e cinâmico e seus derivados anidridos, ésteres e sais, se houver. O composto orgânico insaturado preferido contendo pelo menos uma insaturação etilênica e pelo menos um grupo carbonila é o anidrido maleico.

[0060] O conteúdo de composto orgânico insaturado do polímero de enxertio é de pelo menos cerca de 0,01% em peso, e preferivelmente de pelo menos cerca de 0,05% em peso, baseado no peso combinado do polímero e do composto orgânico. A quantidade máxima de conteúdo de composto orgânico insaturado pode variar por conveniência, mas tipicamente ela não ultrapassa cerca de 10% em peso, preferivelmente ela não ultrapassa cerca de 5% em peso, e mais preferivelmente ela não ultrapassa cerca de 2% em peso.

[0061] O composto orgânico insaturado pode ser enxertado no polímero por qualquer técnica conhecida, tais como aquelas ensinadas nas patentes U.S. n°s 3.236.917 e 5.194.509. Por exemplo, na patente U.S. n° 3.236.917 introduz-se o polímero num misturador de dois cilindros e mistura-se numa

temperatura de 60°C. Depois, se adiciona o composto orgânico insaturado juntamente com o iniciador via radicais livres, tal como, por exemplo, peróxido de benzoila, e se misturam os componentes a 30°C até se completar o enxertio. Na patente U.S. nº 5.194.509, o procedimento é semelhante exceto que a temperatura de reação é maior, por exemplo, de 210 a 300°C, e não se usa um iniciador via radicais livres ou se usa numa concentração reduzida.

[0062] Ensina-se um método alternativo e preferido de enxertio na patente U.S. nº 4.950.541 usando uma extrusora desvolatilizadora de duas hélices como o aparelho de misturação. O polímero e o composto orgânico insaturado são misturados e reagem dentro da extrusora em temperaturas nas quais se fundem os reagentes e na presença de um iniciador via radicais livres. Preferivelmente, injeta-se o composto orgânico insaturado numa zona mantida sob pressão dentro da extrusora.

[0063] Os materiais poliméricos desta invenção também podem compreender outros aditivos. Por exemplo, tais outros aditivos incluem estabilizadores de UV e estabilizadores de processamento tais como compostos de fósforo trivalente. Os estabilizadores de UV são úteis para diminuir o comprimento de onda da radiação eletromagnética que pode ser absorvida por um módulo PV (por exemplo, para menos que 360 nm), e incluem fenóis impedidos tal como CYASORB UV 2908 e aminas impedidas tais como CYASORB UV 3529, HOSTAVIN N30, UNIVIN 4050, UNIVIN 5050, CHIMASSORB UV 119, CHIMASSORB 944 LD, TINUVIN 622 LD e similares. Os compostos de fósforo incluem fosfonitos (PEPQ) e fosfitos (WESTON 399, TNPP, P-168 e DOVERPHOS 9228) A quantidade de estabilizador de UV é

tipicamente de cerca de 0,1 a 0,8%, e preferivelmente de cerca de 0,2 a 0,5%. A quantidade de estabilizador de processamento é tipicamente de cerca de 0,02 a 0,5%, e preferivelmente de cerca de 0,05 a 0,15%.

[0064] Outros aditivos incluem ainda, mas não se limitam a, antioxidantes, por exemplo, fenólicos impedidos (por exemplo, IRGANOX® 1010 produzido por Ciba Geigy Corp.), aditivos de aderência, por exemplo, PIB, antiaderentes, antideslizantes, pigmentos e cargas (transparente se a transparência for importante para a aplicação). Também podem ser usados aditivos em curso, por exemplo, estearato de cálcio, água, etc. Usam-se estes e outros aditivos potenciais de maneira e na quantidade comumente conhecidas na técnica.

[0065] Usam-se os materiais poliméricos desta invenção para construir módulos de dispositivo eletrônico da mesma maneira e usando as mesmas quantidades dos materiais encapsulantes conhecidos na técnica, por exemplo, tais como aqueles ensinados na patente U.S. nº 6.586.271, na publicação de pedido de patente U.S. US2001/0045229 A1, em WO 99/05206 e em WO 99/04971. Estes materiais podem ser usados como "películas" para o dispositivo eletrônico, isto é, aplicados numa ou em ambas as superfícies de face do dispositivo, ou como um encapsulante no qual o dispositivo está totalmente encerrado dentro do material. Tipicamente, se aplica o material polimérico no dispositivo através de uma ou mais técnicas de laminação em que uma camada de película formada do material polimérico é primeiramente aplicada numa superfície de face do dispositivo, e depois na outra superfície de face do dispositivo. Numa incorporação alternativa, o material polimérico pode ser extrudado em

forma fundida sobre o dispositivo e permitido solidificar no dispositivo. Os materiais poliméricos desta invenção exibem boa aderência nas superfícies de face dos dispositivo.

[0066] Numa incorporação, o módulo de dispositivo eletrônico compreende: (I) pelo menos um dispositivo eletrônico, tipicamente uma pluralidade de tais dispositivos dispostos num padrão linear ou planar; (II) pelo menos uma lâmina de cobertura de vidro, tipicamente uma lâmina de cobertura de vidro sobre ambas as superfícies de face do dispositivo; e (III) pelo menos um material polimérico. Tipicamente, o material polimérico está disposto entre a lâmina de cobertura de vidro e o dispositivo, e o material polimérico exibe boa aderência tanto no dispositivo como na lâmina. Se o dispositivo requerer acesso a formas específicas de radiação eletromagnética, por exemplo, luz solar, infravermelho, ultravioleta, etc., então o material polimérico exibirá boa, tipicamente excelente, transparência para aquela radiação, por exemplo, taxas de transmissão acima de 90, preferivelmente acima de 95 e ainda mais preferivelmente acima de 97 por cento medidas por espectroscopia nas regiões de UV/visível (medindo absorbância na faixa de comprimento de onda de cerca de 250-1200 nanometros). Uma medida alternativa de transparência é o método de névoa interna de ASTM D 1003-00. Se a transparência não for uma exigência para a operação do dispositivo eletrônico, então o material polimérico poderá conter carga e/ou pigmento opaco.

[0067] Na Figura 1, o módulo PV rígido 10 compreende célula fotovoltaica 11 rodeada ou encapsulada por camada encapsulante ou protetora transparente 12 compreendendo um

copolímero de etileno em multicamadas usado na prática desta invenção. A lâmina de cobertura de vidro 13 cobre uma superfície frontal da porção da camada protetora transparente disposta sobre a célula PV 11. A película traseira ou lâmina traseira 14, por exemplo, uma segunda lâmina de cobertura de vidro ou um outro substrato de qualquer espécie, apóia uma superfície traseira da porção de camada protetora transparente 12 disposta numa superfície traseira de célula PV 11. A camada de película traseira 14 não necessita ser transparente se a superfície da célula PV à qual ela se opõe não reagir com a luz solar. Nesta incorporação, a camada protetora 12 encapsula a célula PV 11. A espessura destas camadas, tanto num contexto absoluto como num contexto relativo a um outro, não é crítica para esta invenção e como tal, pode variar amplamente dependendo do design global e do propósito do módulo. As espessuras típicas para a camada protetora 12 estão na faixa de cerca de 0,125 a cerca de 2 mm (milímetro), e para a lâmina de cobertura de vidro e camadas películas traseiras na faixa de cerca de 0,125 a cerca de 1,25 mm. A espessura do dispositivo eletrônico também pode variar amplamente.

[0068] Na Figura 2, o módulo PV flexível compreende uma película fotovoltaica fina 21 é coberta por uma camada encapsulante ou protetora transparente 22 compreendendo copolímero de etileno em multiblocos usado na prática desta invenção. A camada de envidraçamento/topo 23 cobre uma superfície frontal da porção da camada protetora transparente disposta sobre a película PV fina 21. A película traseira ou lâmina traseira 24, por exemplo, uma segunda camada protetora ou outro substrato flexível de qualquer espécie, apóia uma

superfície inferior de película PV fina 21. A camada de película traseira 24 não necessita ser transparente se a superfície da célula de película fina na qual ela se apóia não reagir com a luz solar. Nesta incorporação, a camada protetora 22 não encapsula a película PV fina 21. A espessura global de um módulo de célula PV flexível ou rígido estará tipicamente na faixa de cerca de 5 a cerca de 50 mm.

[0069] Os módulos descritos nas Figuras 1 e 2 podem ser construídos por qualquer um de um número de métodos diferentes, tipicamente um método de co-extrusão de lâmina ou película tais como os de película expandida, película expandida modificado, calandragem e vazamento. Num método e referindo a Figura 1, forma-se a camada protetora 12 primeiramente extrudando um copolímero de etileno em multiblocos sobre e por toda a superfície de topo da célula PV e ou simultaneamente com ou subseqüente à extrusão desta primeira extrusão, extrudando o mesmo copolímero de etileno em multiblocos ou um polímero diferente sobre e por toda a superfície traseira da célula PV. Um vez fixada a camada protetora na célula PV, a lâmina de cobertura de vidro e a camada pelicular traseira podem ser fixadas de qualquer maneira conveniente, por exemplo, extrusão, laminação, etc., na camada protetora, com ou sem um adesivo. Uma ou ambas superfícies externas, isto é, as superfícies opostas às superfícies em contato com a célula PV, da camada protetora podem ser estampadas ou tratadas diferentemente para melhorar a aderência à camada de vidro e pelicular traseira. O módulo da Figura 2 pode ser construído de maneira semelhante, exceto que se fixa a camada pelicular traseira diretamente na célula PV, com ou sem adesivo, ou antes ou subseqüente à fixação da

camada protetora na célula PV.

[0070] Os exemplos proféticos seguintes ilustram adicionalmente a invenção. Salvo se indicado diferentemente, todas as partes e porcentagens são em peso.

Incorporações específicas

Exemplo A:

[0071] Prepara-se uma película vazada protetora de 15 milipolegadas de espessura com uma camada a partir de uma mistura compreendendo 80% em peso de um copolímero em multiblocos de etileno/1-octeno (MI de 5, densidade global de 0,87 g/cm³; 30% de segmentos duros, 70% de segmentos moles tendo uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³), 20% em peso de etileno/1-octeno modificado com anidrido maleico (MAH) (poliolefina ENGAGE® enxertada num nível de cerca de 1% em peso de MAH e tendo um MI pós-modificado de cerca de 1,25 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,87 g/cm³), 0,1% em peso de CHIMASSORB® 944, 0,2% em peso de NAUGARD® P, e 0,3% em peso de CYASORB® UV 531. Prepara-se um módulo de célula solar usando um processo de laminação de célula solar a 150°C no qual a película protetora está situada entre um superestrato (usualmente vidro) e a célula solar., e entre a célula solar e um material pelicular traseiro.

Exemplo B:

[0072] Prepara-se uma película vazada protetora de 15 milipolegadas de espessura com uma camada a partir de uma mistura compreendendo 90% em peso de um copolímero em multiblocos de etileno/1-octeno (MI de 5, densidade global de 0,87 g/cm³; 30% de segmentos duros, 70% de segmentos moles tendo uma densidade de cerca de 0,85 g/cm³), 10% em peso de etileno/1-octeno modificado com anidrido maleico (MAH)

(poliolefina ENGAGE® enxertada num nível de cerca de 1% em peso de MAH e tendo um MI pós-modificado de cerca de 1,25 g/10 min e uma densidade de cerca de 0,87 g/cm³), 0,1% em peso de CHIMASSORB® 944, 0,2% em peso de NAUGARD® P, e 0,3% em peso de CYASORB® UV 531. Prepara-se um módulo de célula solar usando um processo de laminação de célula solar a 150°C no qual a película protetora está situada entre um superestrato (usualmente vidro) e a célula solar., e entre a célula solar e um material pelicular traseiro.

Formulações e procedimentos de processo:

- [0073] Etapa 1: Usar extrusora ZSK-30 com ADHERE SCREW para resina composta e conjunto aditivo com AMPLIFY.
- [0074] Etapa 2: Secar o material da Etapa 1 por 4 horas a no máximo 100°F (usar secadores de lata de W & C).

Tabela 1. Formulação

Amostra nº	1
Copolímero em multiblocos de etileno/1-octeno (MI de 5, densidade de 0,868 g/cm ³)	79,3
AMPLIFY GR 216 (MI de 1,3, densidade de 0,879 g/cm ³ - ENGAGE® enxertado com 1% de MAH))	20
CYASORB UV 531	0,3
CHIMASSORB 944 LD	0,1
TINUVIN 622 LD	0,1
NAUGARD P	0,2
TOTAL	100

Métodos de teste e resultados:

- [0075] Mede-se a aderência com vidro usando um vidro tratado com silano. O procedimento de tratamento de vidro é adaptado de um procedimento em Gelest, Inc. "Silanes and Silicones, Catalog 3000 A".
- [0076] Adiciona-se aproximadamente 10 mL de ácido acético a 200 mL de etanol a 95% a fim de tornar a solução levemente ácida. Depois, adicionam-se 4 mL de 3-amino propil trimetoxi-

silano com agitação, tornado-a uma solução a ~2% de silano. A solução repousa por 5 minutos para permitir o início da hidrólise, e depois ela é transferida para um prato de vidro. Cada placa é imersa na solução por 2 minutos com agitação suave, removida, enxaguada brevemente com etanol a 95% para remover excesso de silano, e permita drenar. As placas são curadas numa estufa a 110°C por 15 minutos. Depois elas são impregnadas numa solução a 5% de bicarbonato de sódio por 2 minutos a fim de converter o sal acetato da amina em amina livre. Elas são enxaguadas com água, enxugadas com uma toalha de papel, e secadas em ar em temperatura ambiente de um dia para outro.

[0077] O método usado para testar a resistência adesiva entre o polímero e o vidro é um teste de película a 180°. Este não é um teste-padrão de ASTM, mas ele é usado para examinar a aderência com vidro para módulos PV. Prepara-se a amostra de teste colocando película não curada sobre o topo do vidro, e depois se cura a película sob pressão numa máquina de moldagem por compressão. A amostra moldada é mantida em condições de laboratório por dois dias antes do teste. Mede-se a resistência adesiva numa máquina Instron. A taxa de carregamento é de 2 polegada/min, e o teste ocorre em condições ambiente. Interrompe-se o teste após se observar uma região pelicular estável (cerca de 2 polegadas). Informa-se a resistência adesiva como a razão de carga pelicular pela largura de película.

[0078] Várias propriedades mecânicas importantes foram avaliadas usando métodos de análise dinâmico-mecânica (DMA) e de tração. O teste de tração ocorre em condições ambiente com uma taxa de carga de 2 polegada/min. Executa-se o método de

DMA de -100 a 120 °C.

[0079] Determinam-se as propriedades ópticas como se segue: mede-se a porcentagem de transmitância de luz por espectroscopia nas regiões de luz visível e UV. A transmitância mede a absorbância no comprimento de onda de 250 nm a 1200 nm. Mede-se a névoa interna usando ASTM D 1003-61.

[0080] Os resultados estão informados na Tabela 2. EVA é uma película formulada completamente obtenível de Etimex.

Tabela 2. Resultados de teste

Propriedades-chave	EVA	1
Elongação na ruptura (%)	411,7	1439,3
STDV	17,5	17,7
Limite de resistência à tração a 85 °C (psi)	51,2	71,5
STDV	8,9	10
Elongação na ruptura a 85 °C (%)	77,1	107,2
STDV	16,3	16,5
Aderência com vidro (N/mm)	7	2
% de transmitância	>97	>95
STDV	0,1	0,3
Névoa interna	2,8	18,9
STDV	0,4	1,5

STDV= Desvio-padrão

[0081] Os dados da Tabela 2 mostram que o copolímero de etileno/1-octeno em multiblocos proveu elongação na ruptura, limite de resistência à tração e elongação na ruptura muito superior comparado com o polímero EVA com pequena diminuição em aderência resistência de vidro e ópticos.

Exemplo C: Película encapsulante baseada em copolímero em blocos de etileno/1-octeno

[0082] Para este exemplo, usa-se um copolímero em blocos de etileno/1-octeno desenvolvido por The Dow Chemical Company. A densidade desta resina é de 0,877 g/cm³ e o índice de fusão é de 5 g/10 min (medido baseado num padrão ASTM D

1238, condição 190°C/2,16 kg). A resina contém 1000 ppm de antioxidante IRGANOX 168. Selecionam-se vários aditivos para adicionar funcionalidade ou melhorar a estabilidade de longo prazo da resina. Os aditivos são: absorvedor de UV CYASORB UV 531, estabilizador de UV CHIMASSORB 944 LD, antioxidante TINUVIN 622 LD, vinil trimetoxi silano (VTMS) e peróxido LUPEROX 101. A formulação (em peso) está listada na Tabela 3.

Tabela 3. Formulação de película

Componente de formulação	%peso
Copolímero em multiblocos de etileno/1-octeno (MI de 5, densidade de 0,868 g/cm ³)	98,45
CYASORB UV 531	0,3
CHIMASSORB 944 LD	0,1
TINUVIN 622 LD	0,1
IRGANOX 168	0,2
Silano (Dow Corning Z-6300)	1
LUPEROX 101	0,05
TOTAL	100

Tabela 4. Composição de copolímero em blocos de etileno/1-octeno

Octeno total (% mol)	Octeno em bloco mole (% mol)	Octeno em bloco duro (% mol)	Octeno total (% em peso)	Octeno em bloco mole (% em peso)	Octeno em bloco duro (% em peso)
12,7	17,8	0,8	36,8	46,4	3,1

Tabela 5. Propriedades físicas do copolímero em blocos de etileno/1-octeno

Propriedade	
Densidade (g/cm ³)	0,877
I ₂ (g/10 minutos)	5,0
I ₁₀ (g/10 minutos)	35,7
I ₁₀ /I ₂	7,1
M _w (g/mol)	85090
M _n (g/mol)	33130
M _w /M _n	2,6
Calor de fusão (J/g)	50
T _m (°C)	123
T _c (°C)	102

Preparação de amostra

[0083] Secam-se pelotas de copolímero em blocos de etileno/1-octeno a 140°C de um dia para outro num secador. As pelotas e os aditivos são misturados a seco e colocados num tambor e revirados por 30 minutos. Depois se veste o silano e o peróxido no tambor e revira-se por mais 15 minutos. Os materiais bem misturados são alimentados numa extrusora de película para vazamento de película. Vaza-se a película numa linha de película (extrusora de uma só hélice Killion, matriz de lâmina de 24 polegadas), e as condições de processamento estão resumidas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições de processo

Formulação #	2
RPM	30
Amperagem	20
Pressão superior (psi)	2.600
Zona 1 (°F)	300
Zona 2 (°F)	350
Zona 3 (°F)	360
Ad. Ext. (°F)	375
Ad. matriz (°C)	192
Matriz (°C)	180

[0084] Salvar uma película de 18-19 milipolegadas de espessura a 5,9 pé/min. A amostra de película é fechada dentro de um saco de alumínio para evitar irradiação de UV e umidade.

Métodos de teste e resultados

[0085] Testam-se as seguintes propriedades-chave da película.

1. Propriedade óptica:

[0086] Examina-se a transmitância de luz da película por espectrômetro na região de UV e visível (Perkin Elmer UV-vis 950 como monocromador de dupla varredura e acessório esférico de integração) após moldar por compressão a película vazada

inicial numa temperatura de cerca de 150°C por 30 minutos e resfriar bruscamente até a temperatura ambiente colocando a película entre 2 placas frias (20°C), para atingir uma espessura de película final de cerca de 15 milipolegadas. As amostras usadas nesta análise têm 15 milipolegadas de espessura, Comparam-se os espectros UV/visível da película com os de uma película inclinada comercial para a mesma aplicação. Ambas as películas mostram acima de 90% de transmitância por toda a faixa de 40 nm a 1100 nm.

2. Aderência a vidro:

[0087] O método usado para testar a resistência adesiva entre o polímero e o vidro é um teste de película a 180°. Este não é um teste-padrão de ASTM, mas ele é usado para examinar a aderência com vidro para módulos PV e aplicações de vidro laminado automaticamente. Prepara-se a amostra de teste colocando película sobre o topo do vidro sob pressão numa máquina de moldagem por compressão. A largura de aderência desejada é de 1 polegada. Coloca-se uma folha de Teflon entre o vidro e o material para separar o vidro e o polímero para o propósito de montagem de teste. As condições para a preparação da amostra de vidro/película estão listadas na tabela abaixo: (1) 160°C por 3 min a 2000 libras; (2) 160°C por 30 min a 8000 libras; (3) resfriar até temperatura ambiente a 8000 libras; (4) remover a amostra do entalhe e permitir 48 horas para o material atingir a temperatura ambiente antes do teste de aderência.

[0088] Mede-se a resistência adesiva com um sistema de teste de materiais (Instron 5581). A taxa de carregamento é de 2 polegada/min, e o teste ocorre em condições ambiente (24°C e 50% de umidade relativa). É necessária uma região

pelicular estável (cerca de 2 polegadas) para avaliar aderência a vidro. Informa-se a resistência adesiva como a razão de carga pelicular pela largura de película.

[0089] Examina-se o efeito de temperatura e umidade sobre a resistência adesiva usando amostras envelhecidas em água quente (80°C) por uma semana. Moldam-se as amostras no vidro, depois se imergem em água quente por uma semana. Estas amostras são depois secadas em condições laboratoriais por dois dias antes do teste de aderência. Para efeito de comparação, avalia-se a resistência adesiva de uma película comercial nas mesmas condições. Mostra-se na Tabela 7 a resistência adesiva de película e a de uma amostra comercial.

Tabela 7. Resultados de teste de aderência ao vidro

Informação de amostra	Condições para moldagem sobre vidro	Condição de envelhecimento	Resistência adesiva (N/mm)
Película comercial (curada)	160°C, 1 h	nenhuma	10
Película comercial (curada)	160°C, 1 h	80°C em água por uma semana	1
Película inventiva	160°C, 0,5 h	nenhuma	>10 (nenhuma delaminação)
Película inventiva	160°C, 0,5 h	80°C em água por uma semana	10

3. Taxa de transmissão de vapor d'água

[0090] Mede-se a taxa de transmissão de vapor d'água (WVTR) usando um instrumento de análise de permeação (Mocon Permatran W modelo 101 K). Todas as unidades de WVTR estão em g/100 polegada²-dia medidas a 38°C e 50°C e 100% de umidade relativa (RH), média de duas amostras. Testa-se também a película comercial para comparar propriedades de barreira à umidade. As espessuras da película experimental e da película comercial são de 15 milipolegadas, e ambas as películas são

curadas a 160°C por 30 minutos. A Tabela 8 mostra os resultados de WVTR.

Tabela 8. Resultados de teste de WVTR

Película	Amostra	WVTR a 38°C (g/m ² -dia)	WVTR a 50°C (g/m ² -dia)	Espessura (mili-polegada)	Permeação a 38°C (g-mil)/m ² -dia)	Permeação a 50°C (g-mil)/m ² -dia)
Película comercial	A	44,52	98,74	16,80	737	1660
	B	44,54	99,14	16,60	749	1641
	Média	44,53	98,94	16,70	743	1650
Película inventiva	A	5,31	12,78	18,60	99	238
	B		13,13	18,80		246
	Média	5,31	12,95	18,70	99	246

[0091] Os dados da Tabela 8 mostram que a WVTR da película inventiva é muito menos permeável ao vapor d'água que a película comercial.

[0092] Embora a invenção tenha sido descrita em detalhes consideráveis através da descrição precedente e exemplos, estes detalhes têm o propósito de ilustração e não são construídos como uma limitação sobre a abrangência da invenção tal como ela está descrita nas reivindicações anexas. Todas as patentes U.S., pedidos de patente publicados e aplicações de patente permitidas acima identificados aqui se incorporam por referência.

REIVINDICAÇÕES

1. Módulo de dispositivo eletrônico, compreendendo: (A) pelo menos um dispositivo eletrônico, e (B) um material polimérico em contato íntimo com pelo menos uma superfície do dispositivo eletrônico, o material polimérico compreendendo (1) um copolímero de etileno em multiblocos, caracterizado pelo fato de ter:

- (a) uma distribuição de peso molecular maior que 1,3;
- (b) uma densidade menor que 0,90 g/cm³;
- (c) um módulo de elasticidade a 2% menor que 150 (mPa) medido por ASTM D-882-02;
- (d) um ponto de fusão menor que 125°C;
- (e) um conteúdo de α -olefina de pelo menos 10 e menor que 80% em peso baseado no peso do copolímero; e
- (f) uma temperatura de transição de vidro T_g menor que -35°C.

2. Módulo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o material polimérico compreender um iniciador via radicais livres numa quantidade de pelo menos 0,05% em peso baseado no peso do copolímero, e/ou um co-agente presente numa quantidade de pelo menos 0,05% em peso baseado no peso do copolímero.

3. Módulo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de o copolímero poliolefínico estar reticulado tal que ele contenha menos que 70 por cento de extraíveis solúveis em xileno conforme medido por ASTM 2765-95.

4. Módulo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de o material polimérico estar na forma de uma película de uma camada em contato íntimo com pelo menos uma superfície de face do dispositivo eletrônico.

5. Módulo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de o material polimérico compreender ainda um polímero poliolefínico enxertado com um composto orgânico insaturado contendo pelo menos uma insaturação etilénica e pelo menos um grupo carbonila.

6. Módulo, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o composto orgânico insaturado ser o anidrido maleico.

7. Módulo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, no qual o copolímero de etileno em multiblocos é ainda, caracterizado pelo fato de ter pelo menos um de:

(i) uma fração molecular que elui entre 40°C e 130°C quando fracionada usando TREF, distinguida pelo fato de a fração ter um índice de blocos de pelo menos 0,5 e até 1 e uma MWD maior que 1,3, e

(ii) um índice médio de blocos maior que zero e até 1,0 e uma MWD maior que 1,3.

8. Módulo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de o material polimérico compreender um vinil silano numa quantidade de pelo menos 0,1% em peso baseado no peso do copolímero e um iniciador via radicais livres numa quantidade de pelo menos 0,05% em peso baseado no peso do copolímero.

9. Módulo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o vinil silano ser pelo menos um dentre vinil trietoxi silano e vinil trimetoxi silano.

10. Módulo, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 9, caracterizado pelo fato de o dispositivo eletrônico ser uma célula solar.

1/1

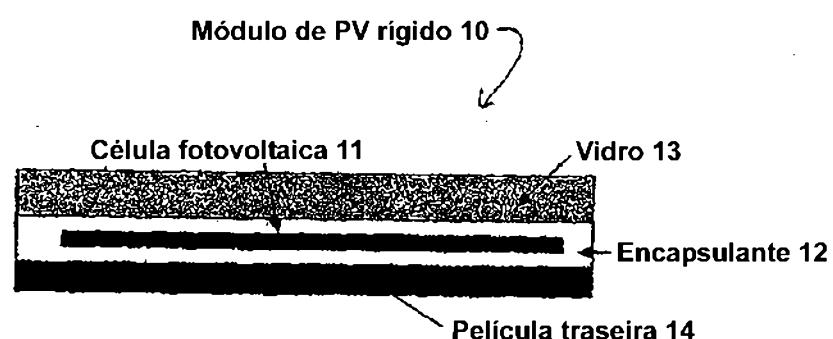


FIG.1



FIG.2