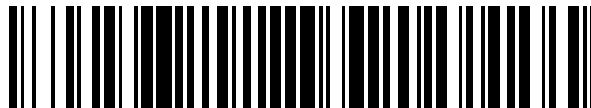


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 453 972**

51 Int. Cl.:

**C08L 27/12** (2006.01)

**H01L 31/048** (2006.01)

**C08L 27/16** (2006.01)

**C08L 27/18** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.10.2009 E 09744109 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2013 EP 2337817**

54 Título: **Composición de fluoropolímero opaca que comprende pigmentos blancos para elementos fotovoltaicos de células solares**

30 Prioridad:

**16.10.2008 EP 08166755**

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

**09.04.2014**

73 Titular/es:

**SOLVAY SPECIALTY POLYMERS ITALY S.P.A.  
(100.0%)**

**Via Lombardia, 20  
20021 Bollate (MI), IT**

72 Inventor/es:

**ABUSLEME, JULIO, A.;  
BASSI, MATTIA;  
FAIG, RÉGIS y  
TONIOLO, PAOLO**

74 Agente/Representante:

**PÉREZ BARQUÍN, Eliana**

**ES 2 453 972 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Composición de fluoropolímero opaca que comprende pigmentos blancos para elementos fotovoltaicos de células solares

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a determinadas composiciones de polímero parcialmente fluorado que comprenden una gran cantidad de cargas inorgánicas, a su elaboración y a su uso para la elaboración de determinadas partes de células fotovoltaicas.

10 **Antecedentes de la técnica**

15 En los últimos años, se ha predicho el calentamiento de la tierra por el denominado efecto invernadero debido a un aumento del CO<sub>2</sub> atmosférico. En vista de esto, hay una demanda aumentada de medios de generación de energía que puedan proporcionar energía limpia sin provocar la acumulación de CO<sub>2</sub>. Entre diversas propuestas que se espera que cumplan con tal demanda social, se espera que las células solares que proporcionan conversión fotoeléctrica sean una fuente de generación de energía futura ya que suministran energía eléctrica particularmente sin consumo combustibles fósiles y sin emisión de CO<sub>2</sub> y/o de otros contaminantes.

20 Los módulos de célula solar comprenden generalmente al menos un elemento fotovoltaico encapsulado entre una capa frontal en su lado de superficie que recibe luz y una capa posterior. La capa frontal, a menudo revestida con vidrio, se proporciona generalmente para garantizar la resistencia al clima, resistencia antirrayas y al impacto, resistencia al calor, pero permitiendo aún el acceso a la eficiencia de conversión fotoeléctrica máxima gracias a la transparencia en todo el espectro visible.

25 Por otro lado, el lado posterior del módulo se cubre a menudo con una capa de refuerzo, compuesta generalmente de películas poliméricas y productos laminados.

30 La capa de refuerzo está prevista generalmente para proporcionar resistencia a la intemperie, protección física, aislamiento eléctrico y protección frente a la humedad del cableado y otros componentes sensibles del módulo, mientras se adhiere a las otras partes del módulo. Normalmente se requiere que esta capa posterior sea opaca, para proporcionar una protección adecuada frente a la radiación solar de las capas/componentes posiblemente sensibles ubicados detrás de la misma. Además, con el fin de minimizar pérdidas de energía por radiación luminosa, puede requerirse que esta capa posterior tenga capacidades reflectantes. Finalmente, se requieren propiedades mecánicas adecuadas.

35 Entre las soluciones propuestas hasta ahora como capa posterior, en el pasado se han propuesto materiales compuestos que comprenden una capa de fluoropolímero, en particular capas de polímero de fluoruro de vinilideno (VDF) o polímero de fluoruro de vinilo (PVF), posiblemente acopladas con otras capas de polímero (por ejemplo, poli(tereftalato de etileno)).

40 No obstante, las composiciones de fluoropolímero que proporcionan películas que cumplen las características mencionadas anteriormente aún son escasas en la técnica.

45 En realidad, se conocen en la técnica composiciones de fluoropolímero, en particular composiciones de polímero de VDF, que comprenden pigmentos inorgánicos, en particular pigmentos blancos basados en Zn. Composiciones que comprenden VDF y ZnO o ZnS se dan a conocer particularmente en los documentos GB 1049089 (PENNSALT CHEMICALS CORP) 23/11/1966, US 4314004 (PPG INDUSTRIES INC) 2/02/1982, US 3839253 (BALM PAINTS LTD) 1/10/1974.

50 Como se ha mencionado, dichas composiciones ya han encontrado aplicación como capas reflectantes/opacas en aplicaciones relacionadas con la luz/óptica, incluyendo los módulos fotovoltaicos.

55 Así, el documento US 2006001978 (ETERNAL CHEMICAL CO LTD) 5/01/2006 da a conocer una película resistente a UV útil en las LCD como película reflectante para fuente de luz posterior, hecha de una capa de película de sustrato recubierta con una fluororresina (por ejemplo un polímero de VDF, VF o clorotrifluoroetileno (CTFE)) mezclada con partículas inorgánicas (por ejemplo partículas de ZnO) y un agente fluorescente, por ejemplo ZnS.

60 Además, los documentos WO 2007/079246 (DU PONT (US)) 12/07/2007 y WO 2007/079247 (DU PONT (US)) 12/07/2007 dan a conocer una película recubierta con fluoropolímero útil como lámina posterior en un módulo fotovoltaico, comprendiendo dicha película:

65 - una película polimérica, preferiblemente una película de poliéster (que proporciona aislamiento eléctrico y propiedades de barrera frente a la humedad);

- una capa de recubrimiento de fluoropolímero, basada preferiblemente en polímeros de VDF o VF, que comprende además pigmentos o cargas (por ejemplo óxidos metálicos; sulfuros) que tienen una estabilidad térmica alta y/o partículas de barrera (que pueden reducir la permeación con respecto al agua, disolventes y gases), como en particular partículas de mica recubiertas con por ejemplo ZnO.

5 Otros documentos que dan a conocer películas similares útiles como lámina posterior en un módulo fotovoltaico son los documentos US 2008/124556 y EP 1938967.

10 No obstante, aunque la maximización del contenido en cargas inorgánicas, en particular del contenido en cargas basadas en Zn, en la composición de fluororresina se recomienda para alcanzar las propiedades de opacidad, blancura y reflexión requeridas, la procesabilidad de la composición de las mismas para fabricar películas generalmente se ve enormemente afectada, de modo que en realidad no están disponibles películas de propiedades mecánicas adecuadas.

### 15 **Divulgación de la invención**

La invención por el presente documento proporciona una composición de fluoropolímero que tiene una transmitancia luminosa total de menos de 0,15 (15%), cuando se mide según la norma ASTM D1003 en una muestra que tiene un grosor de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , comprendiendo dicha composición:

- 20 - al menos un fluoropolímero que contiene hidrógeno [polímero (A)]; y
- desde el 5 hasta el 80% en peso de (A) de al menos un pigmento inorgánico [pigmento (I)]
- 25 - desde el 1 hasta el 99% en peso de (I) de al menos un per(halo)fluoropolímero escogido de entre copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) que tienen una viscosidad dinámica a una velocidad de cizallamiento de  $1 \text{ rad} \times \text{s}^{-1}$  de menos de  $100 \text{ Pa} \times \text{s}$  a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$  [polímero (B)].

30 El solicitante ha encontrado sorprendentemente que añadiendo polímero (B) a la composición basada en polímero (A) es ventajosamente posible obtener una dispersión uniforme del pigmento (I) de modo que puede obtenerse una composición que tiene una opacidad excepcional y que todavía puede procesarse en forma de películas, de modo que pueden elaborarse a partir de la misma películas con menos defectos (si alguno) (por ejemplo como ojos de pez) y propiedades mecánicas adecuadas.

35 De acuerdo con las propiedades mecánicas de la película obtenida a partir de la composición de la invención, el solicitante ha encontrado sorprendentemente que se obtienen valores altos de alargamiento en la rotura, en particular en la dirección de la máquina en caso de películas extruidas: estas propiedades permiten una laminación eficaz con otra(s) capa(s) plástica(s) o no plástica(s).

40 Es esencial que el material de fluoropolímero sea apropiado como componente de una lámina posterior de un módulo de célula solar para que tenga dicha transmitancia luminosa total de menos del 15%, como se detalló anteriormente; esto significa que el material puede proporcionar una opacidad adecuada como se requiere para esta aplicación particular. Las composiciones que tienen una transmitancia luminosa total que supera el límite anterior se consideran no adecuadas para esta aplicación, ya que no pueden proporcionar las ventajas mencionadas anteriormente.

La expresión "grosor de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ " debe interpretarse según los significados convencionales, incluyendo la varianza típica de  $\pm 5 \mu\text{m}$ .

50 La composición de fluoropolímero tiene preferiblemente una transmitancia luminosa total (TT) de menos de 0,1 (10%), preferiblemente de menos de 0,07 (7%), cuando se mide según la norma ASTM D1003 en una muestra que tiene un grosor de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ .

55 Como la transmitancia luminosa total (TT) puede calcularse en muestras de grosor diferente, puede ser más fácil comparar propiedades ópticas de la composición de la invención derivando de la transmitancia luminosa total mencionada anteriormente, medida según la norma ASTM D1003, el parámetro de absorbancia óptica ( $\alpha$ ), que es en efecto independiente del grosor, siguiendo la ecuación:

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = - \text{Log}_{10}(\text{TT})/t$$

60 en la que t es el grosor de la muestra en cm.

Una TT de menos de 0,15 (15%) para un grosor de muestra de 50  $\mu\text{m}$  corresponde en efecto a un valor de  $\alpha$  de más de  $165 \text{ cm}^{-1}$ .

65

Por tanto se entiende que la composición de la invención tiene en efecto ventajosamente un valor de  $\alpha$  de más de  $165 \text{ cm}^{-1}$ , preferiblemente de más de  $200 \text{ cm}^{-1}$ , más preferiblemente de más de  $230 \text{ cm}^{-1}$ .

5 También se requiere generalmente que un material que va a usarse como lámina posterior en un módulo de célula solar se comporte de manera similar a un difusor reflectante perfecto, es decir que se comporte como una superficie reflectante ideal que no absorba ni transmita luz, pero que refleje difusamente la luz incidente; este comportamiento generalmente se determina cuantitativamente por referencia a los índices de amarillez y blancura, por ejemplo como se proporcionan por la norma ASTM E313.

10 El índice de blancura (WI) es en realidad un número, calculado a partir de datos colorimétricos (véase la norma ASTM E313), que indica el grado de desviación de un color de material con respecto al "blanco preferido", es decir con respecto al difusor reflectante perfecto mencionado anteriormente; a mayor WI, mayor es la blancura del material.

15 Por otro lado, el índice de amarillez (YI) es otro parámetro numérico, calculado a partir de datos colorimétricos (véase la norma ASTM E313), que indica el grado de desviación de un color de material con respecto al incoloro o blanco hacia el amarillo; a mayor YI, mayor es la amarillez del material.

20 La composición de fluoropolímero de la invención tiene ventajosamente un WI de al menos 80, preferiblemente de al menos 85, más preferiblemente al menos 90.

La composición de fluoropolímero de la invención tiene ventajosamente un YI de como máximo 10, preferiblemente de como máximo 7,5, más preferiblemente como máximo 5.

25 Dentro del contexto de la presente invención la mención "al menos un fluoropolímero (A) que contiene hidrógeno termoplástico" pretende indicar uno o más de un polímero (A). Pueden usarse ventajosamente mezclas de polímeros (A) para los fines de la invención.

30 En el resto del texto, para los fines de la presente invención, las expresiones "fluoropolímero que contiene hidrógeno termoplástico" y "polímero (A)", se entienden tanto en plural como en singular, es decir que la composición inventiva puede comprender uno o más de un polímero (A).

35 El polímero (A) de la invención es preferiblemente termoplástico. El término "termoplástico", para los fines de la presente invención, se entiende que significa polímeros que existen, a temperatura ambiente, por debajo de su temperatura de transición vítrea, si son amorfos, o por debajo de su punto de fusión si son semicristalinos, y que son lineales (es decir, no reticulados). Estos polímeros tienen la propiedad de pasar a ser blandos cuando se calientan y de pasar a ser nuevamente rígidos cuando se enfrían, sin haber un cambio químico apreciable. Tal definición puede encontrarse, por ejemplo, en la enciclopedia llamada "Polymer Science Dictionary", Mark S.M. Alger, London School of Polymer Technology, Polytechnic of North London, RU, publicado por Elsevier Applied Science, 1989.

40 Los polímeros termoplásticos pueden distinguirse así de los elastómeros. Para el fin de la invención, el término "elastómero" pretende designar un elastómero real o una resina polimérica que sirve como constituyente de base para obtener un elastómero real. Los elastómeros reales se definen por la norma ASTM, Special Technical Bulletin, n.º 184 como materiales que pueden estirarse, a temperatura ambiente, hasta el doble de su longitud intrínseca y que, una vez que se han liberado después de sujetarlos bajo tensión durante 5 minutos, vuelven a su longitud inicial con un margen del 10% en el mismo tiempo. Las resinas poliméricas que sirven como constituyente de base para obtener elastómeros reales son en general productos amorfos que tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) por debajo de la temperatura ambiente. En la mayoría de los casos, estos productos corresponden a copolímeros que tienen una  $T_g$  por debajo de  $0^\circ\text{C}$  y que incluyen grupos funcionales reactivos (opcionalmente en la presencia de aditivos) permitiendo la formación del elastómero real.

Preferiblemente, el fluoropolímero que contiene hidrógeno termoplástico [polímero (A)] de la invención es semicristalino.

55 El término "semicristalino" pretende indicar un polímero que tiene un calor de fusión de más de 1 J/g cuando se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ , según la norma ASTM D 3418.

60 Preferiblemente, el polímero (A) de la invención tiene un calor de fusión de al menos 10 J/g, más preferiblemente de al menos 30 J/g.

Para el fin de la presente invención, "fluoropolímero" pretende indicar cualquier polímero que comprende más del 15% en moles de unidades de repetición derivadas de al menos un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un átomo de flúor (a continuación en el presente documento, monómero fluorado).

65 El fluoropolímero comprende preferiblemente más del 20% en moles, más preferiblemente más del 30% en moles de

unidades de repetición derivadas del monómero fluorado.

El monómero fluorado puede comprender además uno o más de otros átomos de halógeno, en particular cloro. Si el monómero fluorado debe estar libre de átomo de hidrógeno, se designa como per(halo)fluoromonómero. Si el monómero fluorado comprende al menos un átomo de hidrógeno, se designa como monómero fluorado que contiene hidrógeno.

Ejemplos no limitativos de monómeros fluorados son particularmente tetrafluoroetileno (TFE), fluoruro de vinilideno (VdF), clorotrifluoroetileno (CTFE), y mezclas de los mismos.

Opcionalmente, el fluoropolímero puede comprender unidades de repetición derivadas de un primer monómero, siendo dicho monómero un monómero fluorado como se describió anteriormente, y al menos otro monómero (a continuación en el presente documento, el comonómero).

A continuación en el presente documento, se pretende que el término comonómero abarque tanto un comonómero como dos o más comonómeros.

El comonómero puede estar particularmente o bien hidrogenado (es decir, libre de átomos de flúor) o bien fluorado (es decir, conteniendo al menos un átomo de flúor).

Ejemplos no limitativos de comonómeros hidrogenados adecuados son particularmente monómeros de etileno, propileno, vinilo tales como acetato de vinilo, monómeros acrílicos, como metacrilato de metilo, ácido acrílico, ácido metacrílico y acrilato de hidroxietilo, así como monómeros de estireno, como estireno y p-metilestireno.

Ejemplos no limitativos de comonómeros fluorados adecuados son particularmente:

- fluoro y/o perfluoroolefinas C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, tales como hexafluoropropeno, pentafluoropropileno y hexafluoroisobutileno;

- monofluoroolefinas hidrogenadas C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>, tales como fluoruro de vinilo;

- 1,2-difluoroetileno, fluoruro de vinilideno y trifluoroetileno;

- perfluoroalquiletenos que cumplen con la fórmula CH<sub>2</sub>=CH-R<sub>f0</sub>, en la que R<sub>f0</sub> es un perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

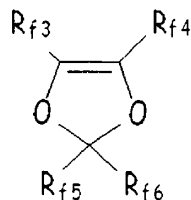
- cloro y/o bromo y/o yodofluoroolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, como clorotrifluoroetileno;

- fluoroalquilvinil éteres que cumplen con la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1</sub> en la que R<sub>f1</sub> es un fluoro o perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>;

- fluorooxialquilvinil éteres que cumplen con la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>, en la que X<sub>0</sub> es un oxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, o un (per)fluorooxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que tiene uno o más grupos éter, como perfluoro-2-propoxipropilo;

- fluoroalquilmtoxivinil éteres que cumplen con la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>f2</sub> en la que R<sub>f2</sub> es un fluoro o perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> o un (per)fluorooxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que tiene uno o más grupos éter, como -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-O-CF<sub>3</sub>;

- fluorodioxoles, de fórmula:



en la que cada uno de R<sub>f3</sub>, R<sub>f4</sub>, R<sub>f5</sub>, R<sub>f6</sub>, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de flúor, un grupo per(halo)fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, que comprende opcionalmente uno o más átomos de oxígeno, por ejemplo -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

Por "fluoropolímero que contiene hidrógeno" quiere decirse un fluoropolímero, como se definió anteriormente, que comprende unidades de repetición derivadas de al menos un monómero que contiene hidrógeno. Dicho monómero que contiene hidrógeno puede ser el mismo monómero que el monómero fluorado o puede ser un monómero diferente.

Por tanto, esta definición abarca particularmente copolímeros de uno o más per(halo)fluoromonómero(s) (por

ejemplo tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, hexafluoropropileno, perfluoroalquilvinil éteres, etc.) con uno o más comonomero(s) hidrogenado(s) (por ejemplo etileno, propileno, vinil éteres, monómeros acrílicos, etc.), y/o homopolímeros de monómeros fluorados que contienen hidrógeno (por ejemplo fluoruro de vinilideno, trifluoroetileno, fluoruro de vinilo, etc.) y sus copolímeros con comonomeros fluorados y/o hidrogenados.

5

El fluoropolímero que contiene hidrógeno se escoge preferiblemente de entre:

(A-1) copolímeros de TFE y/o CTFE con etileno, propileno o isobutileno (preferiblemente etileno), con una razón molar de per(halo)fluoromonómero(s)/comonomero(s) hidrogenado(s) de desde 30:70 hasta 70:30, que contienen opcionalmente uno o más comonomeros en cantidades de desde el 0,1 hasta el 30% en moles, basado en la cantidad total de TFE y/o CTFE y comonomero(s) hidrogenado(s) (véanse por ejemplo las patentes estadounidenses n.º 3.624.250 y n.º 4.513.129);

10

(A-2) polímeros de fluoruro de vinilideno (VDF), que comprenden opcionalmente unidades de repetición, en cantidad generalmente comprendida entre el 0,1 y el 15% en moles, derivadas de uno o más comonomero(s) fluorado(s) diferentes de VDF (véanse por ejemplo la patente estadounidense n.º 4.524.194 y la patente estadounidense n.º 4.739.024), y que opcionalmente comprenden además uno o más comonomero(s) hidrogenado(s); y

15

mezclas de los mismos.

20

Los copolímeros de CTFE o TFE (A-1) comprenden preferiblemente:

(a) desde el 35 hasta el 65%, preferiblemente desde el 45 hasta el 55%, más preferiblemente desde el 48 hasta el 52% en moles de etileno (E);

25

(b) desde el 65 hasta el 35%, preferiblemente desde el 55 hasta el 45%, más preferiblemente desde el 52 hasta el 48% en moles de clorotrifluoroetileno (CTFE) (para los polímeros de ECTFE, a continuación en el presente documento) o tetrafluoroetileno (TFE) (para los polímeros de ETFE, a continuación en el presente documento); y opcionalmente;

30

(c) desde el 0,1 hasta el 30%, en moles, preferiblemente del 0,1 al 10% en moles, más preferiblemente del 0,1 al 5% en moles, basado en la cantidad total de monómeros (a) y (b), de uno o más comonomero(s) fluorado(s) (c1) y/o comonomero(s) hidrogenado(s) (c2).

35

Entre los comonomeros fluorados (c1), pueden mencionarse, por ejemplo, los (per)fluoroalquilvinil éteres, perfluoroalquiletenos (tal como perfluorobutiletileno), (per)fluorodioxoles como se describen en la patente estadounidense n.º 5.597.880, fluoruro de vinilideno (VdF). Entre ellos, el comonomero (c1) preferido es el perfluoropropilvinil éter de fórmula  $CF_2=CFO-C_3F_7$ .

40

Entre los comonomeros (c), se prefieren los comonomeros hidrogenados (c2). Como ejemplos no limitativos de comonomeros hidrogenados (c2), puede hacerse mención particularmente de los que tienen la fórmula general:



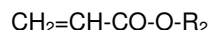
en la que  $R_1 = OR_2$  o  $-(O)_tCO(O)_pR_2$ , en el que t y p son números enteros iguales a 0, 1 y  $R_2$  es un radical hidrogenado  $C_1-C_{20}$  de desde 1 hasta 20 átomos de carbono, de tipo alquilo, lineal o ramificado cuando sea posible, o cicloalquilo, que contiene opcionalmente heteroátomos y/o átomos de cloro, siendo los heteroátomos preferiblemente O o N,  $R_2$  contiene opcionalmente uno o más grupos funcionales, seleccionados preferiblemente de OH, COOH, epóxido, éster y éter,  $R_2$  contiene opcionalmente dobles enlaces, o  $R_2$  es H, n es un número entero en el intervalo de 0-10. Preferiblemente  $R_2$  es de tipo alquilo de desde 1 hasta 10 átomos de carbono que contiene grupos funcionales de tipo hidróxido, n es un número entero en el intervalo de 0-5.

50

Los comonomeros hidrogenados (c2) preferidos se seleccionan de las siguientes clases:

1. monómeros acrílicos que tienen la fórmula general:

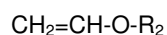
55



en la que  $R_2$  tiene el significado mencionado anteriormente. Como ejemplos no limitativos de monómeros acrílicos adecuados, puede hacerse mención particularmente de acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, ácido acrílico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de (hidroxi)etilhexilo;

60

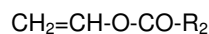
2. monómeros de vinil éter que tienen la fórmula general:



en la que R<sub>2</sub> tiene el significado mencionado anteriormente. Como ejemplos no limitativos de monómeros de vinilo éter adecuados, puede hacerse mención particularmente de propilvinil éter, ciclohexilvinil éter, vinil-4-hidroxibutil éter;

5

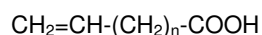
3. monómeros de vinilo del ácido carboxílico que tienen la fórmula general:



10 en la que R<sub>2</sub> tiene el significado mencionado anteriormente. Como ejemplos no limitativos de monómeros de vinilo del ácido carboxílico adecuados, puede hacerse mención particularmente de acetato de vinilo, propionato de vinilo, hexanoato de vinil-2-etilo;

15

4. monómeros de ácido carboxílico insaturados que tienen la fórmula general:



en la que n tiene el significado mencionado anteriormente. Como ejemplo no limitativo de monómero de ácido carboxílico insaturado adecuado, puede hacerse mención particularmente de ácido vinilacético.

20

El comonómero (c2) más preferido es el acrilato de n-butilo.

Entre los polímeros A-1, se prefieren los polímeros ECTFE.

25 El índice de fusión del ECTFE es ventajosamente de al menos 0,01, preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 0,1 g/10 min.

El índice de fusión del ECTFE es ventajosamente de como máximo 100, preferiblemente como máximo 50, más preferiblemente como máximo 30.

30

El índice de fusión del ECTFE se mide según la prueba ASTM modificada n.º 1238, realizada a 275°C, a una carga de pistón de 2,16 kg.

35

El ECTFE tiene ventajosamente un punto de fusión de al menos 150°C y como máximo 265°C. El punto de fusión se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min., según la norma ASTM D 3418.

El ECTFE disponible de Solvay Solexis Inc., Thorofare, Nueva Jersey, EE.UU., con el nombre comercial HALAR® y VATAR®, está particularmente adaptado para la composición de fluoropolímero termoplástico de la invención.

40

Más preferiblemente, el fluoropolímero que contiene hidrógeno es un polímero de VDF (A-2).

El polímero de VDF (A-2) comprende preferiblemente:

45 (a') al menos el 60% en moles, preferiblemente al menos el 75% en moles, más preferiblemente el 85% en moles de fluoruro de vinilideno (VDF);

50 (b') opcionalmente desde el 0,1 hasta el 15%, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 12%, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en moles de un comonómero fluorado escogido de entre fluoruro de vinilo (VF), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), perfluorometilvinil éter (MVE), trifluoroetileno (TrFE) y mezclas de los mismos; y

55 (c') opcionalmente desde el 0,1 hasta el 5% en moles, preferiblemente del 0,1 al 3% en moles, más preferiblemente del 0,1 al 1% en moles, basado en la cantidad total de monómeros (a') y (b'), de uno o más comonómero(s) hidrogenado(s).

60 Como ejemplos no limitativos de los polímeros de VDF útiles en la presente invención, puede hacerse mención particularmente de homopolímeros de VDF, copolímeros de VDF/TFE, copolímeros de VDF/TFE/HFP, copolímeros de VDF/TFE/CTFE, copolímeros de VDF/TFE/TrFE, copolímeros de VDF/CTFE, copolímeros de VDF/HFP, copolímeros de VDF/TFE/HFP/CTFE, copolímeros de VDF/TFE/ácido perfluorobutenoico y copolímeros de Vdf/TFE/ácido maleico.

65 El índice de fusión del polímero de VDF es ventajosamente de al menos 0,01, preferiblemente al menos 0,05, más preferiblemente al menos 0,1 g/10 min.

El índice de fusión del polímero de VDF es ventajosamente de como máximo 50, preferiblemente como máximo 25

g/10 min.

El índice de fusión del polímero de VDF se mide según la prueba ASTM n.º 1238, realizada a 230°C, a una carga de pistón de 2,16 kg.

5 El polímero de VDF tiene ventajosamente un punto de fusión de al menos 120°C, preferiblemente al menos 135°C, más preferiblemente al menos 150°C.

10 El polímero de VDF tiene ventajosamente un punto de fusión de como máximo 190°C, preferiblemente como máximo 185°C, más preferiblemente como máximo 180°C.

El punto de fusión ( $T_{m2}$ ) se determina mediante DSC, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min., según la norma ASTM D 3418.

15 El pigmento (I) se selecciona generalmente de entre óxidos, sulfuros, oxihidróxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos y mezclas de los mismos.

En la composición de la invención se prefieren pigmentos inorgánicos blancos.

20 Entre los pigmentos blancos adecuados para la composición de la invención puede hacerse mención de los pigmentos de  $TiO_2$  (por ejemplo rutilo, anatasa), pigmentos de óxido de zinc (ZnO) (por ejemplo blanco de zinc, blanco chino o flores de zinc), pigmentos de sulfuro de zinc (ZnS), pigmentos de litopón (pigmento mixto producido a partir de sulfuro de zinc y sulfato de bario), pigmentos de albayalde (carbonato básico de plomo), sulfato de bario, y los pigmentos complejos correspondientes obtenidos del recubrimiento de los pigmentos mencionados anteriormente sobre portadores inorgánicos adecuados, por ejemplo silicatos, aluminosilicatos y mica.

25 Pigmentos (I) particularmente preferidos son los pigmentos de óxido de zinc y sulfuro de zinc.

30 La composición de la invención comprende al menos el 5%, preferiblemente al menos el 10%, más preferiblemente al menos el 15% en peso de (A) del pigmento (I).

La composición de la invención comprende hasta el 80%, preferiblemente hasta el 75%, más preferiblemente hasta el 70% en peso de (A) del pigmento (I).

35 El polímero (B) de la invención es un "per(halo)fluoropolímero". Para el fin de la invención, el término "per(halo)fluoropolímero" pretende indicar un fluoropolímero sustancialmente libre de átomos de hidrógeno.

40 El término "sustancialmente libre de átomo de hidrógeno" se entiende que significa que el per(halo)fluoropolímero consiste esencialmente en unidades de repetición derivadas de monómeros etilénicamente insaturados que comprenden al menos un átomo de flúor y libres de átomos de hidrógeno (per(halo)fluoromonómero).

El per(halo)fluoropolímero es ventajosamente procesable en estado fundido.

45 Para los fines de la presente invención, con el término "procesable en estado fundido" quiere decirse que el per(halo)fluoropolímero puede procesarse (es decir, fabricarse como artículos conformados tales como películas, fibras, tubos, revestimientos de cables y similares) mediante medios de colada, inyección o extrusión en estado fundido.

50 El término copolímero de tetrafluoroetileno (TFE) pretende abarcar per(halo)fluoropolímeros que comprenden unidades de repetición derivadas de tetrafluoroetileno y de al menos otro per(halo)fluoromonómero (PFM), como se describió anteriormente, diferente de TFE.

55 El copolímero de TFE [polímero (B)] de la invención comprende ventajosamente al menos el 0,5% en moles, preferiblemente al menos el 5% en moles, más preferiblemente al menos el 7% en moles de unidades de repetición derivadas del per(halo)fluoromonómero (PFM) diferente de TFE, con respecto a los moles totales de unidades de repetición.

60 El copolímero de TFE [polímero (B)] de la invención comprende ventajosamente como máximo el 30% en moles, preferiblemente como máximo el 25% en moles, más preferiblemente como máximo el 23% en moles de unidades de repetición derivadas del per(halo)fluoromonómero (PFM) diferente de TFE, con respecto a los moles totales de unidades de repetición.

Los per(halo)fluoromonómeros (PFM) diferentes de TFE se escogen particularmente de entre:

65 - perfluoroolefinas  $C_3$ - $C_8$ , tales como hexafluoropropeno (HFP);



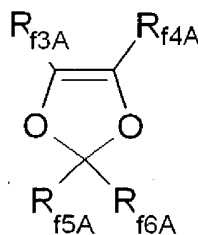
- cloro y/o bromo y/o yodoper(halo)fluoroolefinas C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, como clorotrifluoroetileno;

- per(halo)fluoroalquilvinil éteres que cumplen con la fórmula general CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f3</sub>, en la que R<sub>f3</sub> es un per(halo)fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tales como -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>;

5 - per(halo)fluorooxialquilvinil éteres que cumplen con la fórmula general CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>01</sub>, en la que X<sub>01</sub> es un per(halo)fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que tiene uno o más grupos éter, como grupo perfluoro-2-propoxipropilo;

10 - per(halo)fluorometoxialquilvinil éteres que cumplen con la fórmula general CF<sub>2</sub>=CFOCF<sub>2</sub>OR<sub>f4</sub>, en la que R<sub>f4</sub> es un per(halo)fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tales como -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub> o un per(halo)fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> que tiene uno o más grupos éter, tales como -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>-O-CF<sub>3</sub>;

- per(halo)fluorodioxoles de fórmula:



15 en la que cada uno de R<sub>f3A</sub>, R<sub>f4A</sub>, R<sub>f5A</sub>, R<sub>f6A</sub>, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, que comprende opcionalmente uno o más átomos de oxígeno, por ejemplo -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

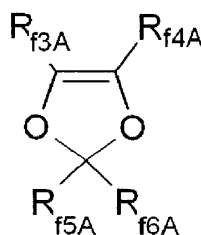
20 Los copolímeros de TFE preferidos son los que comprenden unidades de repetición derivadas de al menos un per(halo)fluoromonómero (PFM) escogido de entre el grupo que consiste en:

25 - perfluoroalquilvinil éteres que cumplen con la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1'</sub>, en la que R<sub>f1'</sub> es un perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>; y/o

- perfluoroalquilvinil éteres que cumplen con la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOX<sub>0</sub>, en la que X<sub>0</sub> es un perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> que tiene uno o más grupos éter, como perfluoro-2-propoxipropilo; y/o

30 - perfluoroolefinas C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, tales como hexafluoropropileno;

- per(halo)fluorodioxoles de fórmula:



35 en la que cada uno de R<sub>f3A</sub>, R<sub>f4A</sub>, R<sub>f5A</sub>, R<sub>f6A</sub>, iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, que comprende opcionalmente uno o más átomos de oxígeno, por ejemplo -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, -OCF<sub>3</sub>, -OCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>, preferiblemente un per(halo)fluorodioxol como se describió anteriormente, en la que R<sub>f3A</sub> y R<sub>f4A</sub> son átomos de flúor y R<sub>f5A</sub> y R<sub>f6A</sub> son grupos perfluorometilo (-CF<sub>3</sub>) [perfluoro-2,2-dimetil-1,3-dioxol (PDD)], o en la que R<sub>f3</sub>, R<sub>f5</sub> y R<sub>f6</sub> son átomos de flúor y R<sub>f4</sub> es un grupo perfluorometoxilo (-OCF<sub>3</sub>) [2,2,4-trifluoro-5-trifluorometoxi-1,3-dioxol o perfluorometoxidioxol (MDO)].

45 Copolímeros de TFE más preferidos son los que comprenden unidades de repetición derivadas de al menos un perfluoroalquilvinil éter (PAVE) que cumple con la fórmula CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>f1'</sub>, en la que R<sub>f1'</sub> es un perfluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

La expresión "al menos un perfluoroalquilvinil éter" se entiende que significa que el copolímero de TFE/PAVE puede comprender unidades de repetición derivadas de uno o más de un perfluoroalquilvinil éter como se describió anteriormente.

50 Tal como se usa en el presente documento, el término perfluoroalquilvinil éter, para los fines de la presente invención, se entiende tanto en singular como en plural.

Se han obtenido resultados buenos con copolímeros de TFE/PAVE que comprenden unidades de repetición derivadas de al menos un perfluoroalquilvinil éter que cumple con la fórmula  $CF_2=CFOR_{17}$ , en la que  $R_{17}$  es un grupo escogido de entre  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ .

5 Se han obtenido resultados excelentes con copolímeros de TFE/PAVE que comprenden unidades de repetición derivadas de perfluorometilvinil éter (de fórmula  $CF_2=CFOCF_3$ ) (MVE, a continuación en el presente documento).

10 Los copolímeros de TFE/PAVE también pueden comprender unidades de repetición derivadas de al menos un per(halo)fluoromonómero diferente de TFE y perfluoroalquilvinil éter como se describió anteriormente. En particular, los copolímeros de TFE/PAVE pueden comprender unidades de repetición derivadas de perfluoroalquilvinil éteres como se describieron anteriormente, y/o perfluoroolefinas  $C_3$ - $C_8$  como se describieron anteriormente (por ejemplo hexafluoropropileno), y/o per(halo)fluorodioxoles como se describieron anteriormente.

15 Según una realización de la invención, el polímero (B) se escoge ventajosamente de entre copolímeros de TFE/PAVE que consisten esencialmente en unidades de repetición derivadas de TFE y al menos un perfluoroalquilvinil éter como se detalló anteriormente. Se entiende que los copolímeros de TFE/PAVE pueden comprender otros restos, tales como grupos terminales, defectos y similares, que no afectan sustancialmente a las propiedades de dichos materiales.

20 Según esta realización de la invención, el polímero (B) es preferiblemente un copolímero que consiste esencialmente en unidades de repetición derivadas de TFE y de MVE.

25 El polímero (B) según esta realización es más preferiblemente un copolímero de TFE/MVE que consiste esencialmente en:

- desde el 3 hasta el 25% en moles, preferiblemente desde el 5 hasta el 20% en moles, más preferiblemente desde el 8 hasta el 18% en moles, incluso más preferiblemente desde el 10 hasta el 15% en moles de unidades de repetición derivadas de MVE; y

30 - desde el 97 hasta el 75% en moles, preferiblemente desde el 95 hasta el 80% en moles, más preferiblemente desde el 92 hasta el 82% en moles, incluso más preferiblemente desde el 90 hasta 85% en moles de unidades de repetición derivadas de TFE.

35 El polímero (B) de la invención tiene una viscosidad dinámica a una velocidad de cizallamiento de  $1 \text{ rad} \times \text{s}^{-1}$  de menos de  $100 \text{ Pa} \times \text{s}$ , preferiblemente de menos de  $80 \text{ Pa} \times \text{s}$ , más preferiblemente de menos de  $50 \text{ Pa} \times \text{s}$ , lo más preferiblemente de menos de  $30 \text{ Pa} \times \text{s}$  a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$ .

40 La viscosidad dinámica se determina ventajosamente según la norma ASTM D 4440, siguiendo las ecuaciones incluidas en la práctica ASTM D 4065 para determinar la "viscosidad compleja,  $n^*$ " a  $1 \text{ rad} \times \text{s}^{-1}$ .

La viscosidad dinámica se mide normalmente con un reómetro de esfuerzo controlado, empleando un actuador para aplicar un esfuerzo de deformación a la muestra y un transductor separado para medir la tensión resultante desarrollada dentro de la muestra, usando el accesorio de placas paralelas.

45 La composición de la invención comprende al menos el 1%, preferiblemente al menos el 2%, más preferiblemente al menos el 5% en peso de (I) del polímero (B).

50 La composición de la invención comprende hasta el 99%, preferiblemente hasta el 50%, más preferiblemente hasta el 25% en peso de (I) del polímero (B).

La invención también se refiere a un procedimiento para la elaboración de la composición de fluoropolímero como se detalló anteriormente.

55 El procedimiento de la invención comprende ventajosamente mezclar el polímero (A), el pigmento (I) y el polímero (B).

El mezclado puede llevarse a cabo mediante métodos convencionales.

60 Preferiblemente, el pigmento (I) y el polímero (B), ambos en forma de polvo, se mezclan con el fin de obtener una mezcla en polvo de los mismos. Pueden usarse dispositivos de mezclado usuales como mezcladoras estáticas, mezcladoras de alta intensidad. Para obtener una mejor eficacia de mezclado, se prefieren las mezcladoras de alta intensidad.

65 Dicha mezcla en polvo se mezcla normalmente con el polímero (A).

La mezcla de polímero (A), pigmento (I) y polímero (B) se combina preferiblemente en estado fundido para obtener una composición fundida. Generalmente, la combinación en estado fundido se realiza en una prensa extrusora. La composición se extruye normalmente a través de una matriz para dar cordones que se cortan para proporcionar gránulos.

5 Las prensas extrusoras de doble husillo son dispositivos preferidos para llevar a cabo la combinación en estado fundido de la composición de la invención.

10 Generalmente, dicha mezcla y el polímero (A) se mezclan en primer lugar en estado sólido y luego se combinan en estado fundido como se detalló anteriormente; pueden usarse dispositivos de mezclado usuales como mezcladoras estáticas, mezcladoras de alta intensidad. Para obtener una mejor eficacia de mezclado se prefieren mezcladoras de alta intensidad.

15 La invención también se refiere a películas o láminas que comprenden la composición detallada anteriormente.

Las películas o láminas pueden fabricarse a partir de la composición de la invención mediante métodos tradicionales.

20 Las películas o láminas pueden obtenerse sometiendo la composición de la invención a moldeo por extrusión, moldeo por soplado, colada.

Preferiblemente, las películas o láminas se fabrican mediante moldeo por extrusión. Según esta técnica, un cordón se extruye a través de una matriz para obtener una cinta fundida, que entonces se calibra y estira en las dos direcciones hasta obtener el grosor y anchura requeridos.

25 Las películas o láminas particularmente preferidas son las que tienen un grosor de menos de 250  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de menos de 200  $\mu\text{m}$ , más preferiblemente de menos de 150  $\mu\text{m}$ .

La invención también se refiere al uso de dichas películas o láminas en un módulo de célula solar.

30 En particular, dichas películas o láminas son útiles para fabricar capas de lámina posterior de módulos de célula solar.

35 Aún un objeto de la invención es un módulo de célula solar que comprende al menos un elemento fotovoltaico encapsulado entre una capa frontal en su lado de superficie que recibe luz y una capa posterior, comprendiendo dicha capa posterior al menos una capa que comprende la composición de la invención como se detalló anteriormente.

40 El solicitante ha encontrado que la capa posterior, como se detalló anteriormente, permite alcanzar una opacidad óptima con respecto a la luz incidente posiblemente transmitida a través del elemento fotovoltaico, maximizando la reflexión de la misma con respecto a dicho elemento, mientras aún se mantiene el aislamiento eléctrico entre el sustrato conductor del elemento fotovoltaico y el exterior, y una protección mecánica adecuada.

45 Los elementos fotovoltaicos del módulo de célula solar de la invención se conocen ampliamente por los expertos en la técnica; dicho elemento fotovoltaico está formado generalmente de una capa fotoactiva semiconductor (es decir, la capa dotada de propiedad de conversión fotoeléctrica) intercalada entre un sustrato electroconductor y una capa conductora transparente.

50 El sustrato electroconductor sirve como miembro de base para el elemento fotovoltaico así como un electrodo de lado inferior. Los ejemplos de materiales de los mismos incluyen sílice, tantalio, molibdeno, tungsteno, acero inoxidable, aluminio, cobre, titanio, lámina de carbono, acero metalizado con plomo, y películas de resina, y cerámica y vidrio que tiene una capa electroconductora formada sobre los mismos. Sobre el sustrato electroconductor anterior, puede formarse una capa de reflexión trasera a partir de una capa metálica, una capa de óxido metálico, o una laminación de los mismos. La capa metálica puede estar formada de Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni, Cu, y similares. La capa de óxido metálico puede estar formada de ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> (ITO), y similares. La capa metálica y la capa de óxido metálico pueden formarse mediante deposición en fase de vapor mediante calentamiento por resistencia, deposición en fase de vapor mediante haz de electrones, bombardeo catódico, o un método similar.

60 La capa fotoactiva semiconductor está prevista para realizar la conversión fotovoltaica. Los materiales específicos usados para formar tal capa fotoactiva semiconductor incluyen semiconductor de silicio monocristalino, semiconductor de silicio no monocristalino (por ejemplo un semiconductor de silicio amorfo (a-Si) o un semiconductor de sílice policristalino), semiconductores combinados y uniones tales como CuInSe<sub>2</sub>, CuInS<sub>2</sub>, GaAs, CdS/Cu<sub>2</sub>S, CdS/CdTe, CdS/InP y CdTe/Cu<sub>2</sub>Te, y semiconductores orgánicos tales como polímeros y compuestos de molécula pequeña como polifenilenvinileno, ftalocianina de cobre (un pigmento orgánico azul o verde) y fullerenos de carbono.

La capa fotoactiva semiconductor formada de cualquiera de los semiconductores anteriores tiene generalmente una estructura laminada con una "unión pn", "unión pin" o unión Schottky.

5 Una capa electroconductora transparente sirve como electrodo de lado superior (es decir, la superficie que recibe luz). Por tanto, los ejemplos específicos del material incluyen  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO),  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , capas semiconductoras cristalinas dopadas con una concentración alta de una impureza, como particularmente óxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$  o "FTO"), óxido de zinc dopado (por ejemplo:  $\text{ZnO:Al}$ ) y conductores orgánicos flexibles, como, por ejemplo redes de nanotubos de carbono incrustadas en una matriz polimérica transparente.

10 La capa puede formarse mediante deposición en fase de vapor mediante calentamiento por resistencia, bombardeo catódico, pulverización, deposición química en fase de vapor (CVD), difusión de impurezas, y métodos similares. En caso de conductores orgánicos flexibles, también están disponibles tecnologías de procesamiento de polímeros típicas, que incluyen laminación, colada, extrusión y similares.

15 Sobre la capa electroconductora transparente puede proporcionarse un electrodo colector tipo rejilla (rejilla) con el fin de recoger eficientemente la corriente generada. Los ejemplos específicos del material para el electrodo colector incluyen Ti, Cr, Mo, W, Al, Ag, Ni, Cu, Sn, y aleaciones de los mismos, y una pasta electroconductora tal como pasta de plata. El electrodo colector puede formarse mediante bombardeo catódico, calentamiento por resistencia y CVD empleando un patrón de máscara; deposición de película metálica y posterior ataque con ácido para la creación de un patrón; formación de un patrón de electrodo de rejilla directo mediante CVD fotoasistida; formación de una máscara de patrón negativo del electrodo de rejilla y posterior metalizado; impresión con pasta electroconductora, unión de alambres metálicos, y métodos similares. La pasta electroconductora incluye generalmente una dispersión de polvo de plata, oro, cobre, níquel, carbono o similares en un aglutinante polimérico. El aglutinante polimérico incluye resinas de poliéster, resinas epoxídicas, resinas acrílicas, resinas alquídicas, resinas de poli(acetato de vinilo) cauchos, resinas de uretano y resinas fenólicas. Por lo demás, sobre la capa conductora transparente puede proporcionarse un alambre hecho de un metal tal como Cu.

20 El módulo de célula solar está equipado generalmente con terminales de salida para extraer la corriente fotovoltaica. Dichos terminales de salida están normalmente en conexión eléctrica con el sustrato conductor y el electrodo colector, respectivamente. Generalmente una pieza metálica, tal como una lengüeta de cobre, puede usarse como terminal de salida en el lado de sustrato conductor, conectada al sustrato conductor mediante soldadura por puntos o estañosoldadura. Por otro lado, un metal puede conectarse eléctricamente al electrodo colector por medio de aleación para estañosoldadura o pasta conductora.

25 Pueden proporcionarse una pluralidad de módulos de célula solar, como se detalló anteriormente, pudiendo conectarse elementos fotovoltaicos en serie o en paralelo según el voltaje o corriente deseados.

30 Ahora se describirá la invención en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos, cuyo fin es simplemente ilustrativo y que no pretenden limitar el alcance de la invención.

**Ejemplos**

45 Materiales de partida

El PVDF es un homopolímero de VDF disponible comercialmente bajo el nombre comercial SOLEF<sup>®</sup> 6008 que tiene un punto de fusión ( $T_{m2}$ ) de 172°C y un calor de fusión ( $\Delta H_{2f}$ ) de 55 J/g. El pigmento es un pigmento de ZnS disponible comercialmente bajo el nombre comercial de Sachtolich HD-S. El dispersante es un copolímero de TFE-perfluorometilvinil éter (MVE) que tiene una viscosidad dinámica de 5 Pa x s a 280°C y a una velocidad de cizallamiento de 1 rad x s<sup>-1</sup>, una  $T_{m2}$  de 205,9°C, un  $\Delta H_{2f}$ =6,279 J/g y que está compuesto del 13% en moles de unidades de repetición derivadas de MVE y el 87% en moles de unidades de repetición derivadas de TFE.

55 Procedimiento de elaboración general de las composiciones de la invención:

Se premezclaron el pigmento y el dispersante, ambos en forma de polvo, en una mezcladora rápida equipada con una mezcladora de paletas de tres fases para obtener una mezcla en polvo homogénea que tenía la razón en peso requerida entre los componentes mencionados. A esta mezcla en polvo se le añadió entonces la cantidad requerida de PVDF, y se agitó la mezcla a 300 rpm durante 3 minutos. Entonces se procesó la mezcla en polvo mediante extrusión en una prensa extrusora de doble husillo 30-34 (LEISTRITZ), equipada con 6 zonas de temperatura y una matriz de 2 orificios de 4 mm. Los puntos de referencia de las temperaturas se fijaron como sigue:

Tabla 1

Zona de alimentación	T1	T2	T3	T4	T5
180°C	190°C	200°C	200°C	200°C	210°C

La velocidad de los husillos se fijó a 100 rpm, con una velocidad de alimentación del 20%, para obtener una tasa de rendimiento total de aproximadamente 10 kg/h, y una presión de fusión de aproximadamente 30 bar. Los cordones extruidos se enfriaron en un baño de agua, se secaron, se calibraron y se cortaron en una granuladora. Para la fabricación de películas finas, se procesaron los gránulos en una prensa extrusora pequeña de un solo husillo Braebender (velocidad de husillo = 25 rpm) equipada con 5 zonas de temperatura, fijadas como se detalla a continuación, y una matriz de cinta de 0,5 mm x 100 mm. Tras la salida de la matriz, la cinta fundida se enrolló sobre dos rodillos de enfriamiento posteriores mantenidos a una temperatura de 115°C, cuya velocidad se adaptó para obtener un grosor de película de aproximadamente 50 µm.

Tabla 2

Zona de alimentación	T1	T2	T3	T4
230°C	230°C	230°C	240°C	240°C

Los detalles de las proporciones en peso entre los componentes de las composiciones se detallan en la tabla 3.

Tabla 3

Ejecución	% en peso de pigmento del PVDF	% en peso de dispersante del pigmento	MFI (g/10 min.)
1 C*	-	-	8,6
2	38,6%	11,1%	6,3
3 C**	42,9%	-	6,3
4	60,0%	11,1%	6,4
5 C**	66,7%	-	5,5

\*: PVDF solo, usado como referencia; \*\*: composiciones preparadas sin dispersante.

#### Caracterización de las películas

Las películas obtenidas como se detalló anteriormente se sometieron tanto a pruebas ópticas como mecánicas.

Se midió la transmitancia luminosa total según la norma ASTM D1003, procedimiento A, usando un instrumento Gardner Haze Guard Plus. Para evitar contribuciones falsas relacionadas posiblemente con defectos o la rugosidad de la superficie, se analizaron los especímenes sumergiendo muestras de película en una célula de cuarzo llena de agua. Los resultados resumidos en la tabla 4 son el promedio de tres determinaciones en especímenes diferentes. Se determinó la absorbancia óptica ( $\alpha$ ) a partir de los datos anteriores, siguiendo la fórmula:

$$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = -\text{Log}_{10}(TT)/t.$$

Se determinaron los índices de amarillez y blancura usando un colorímetro Gardner Spectroguide según la norma ASTM E313.

Las propiedades ópticas se resumen en la tabla 4.

Tabla 4

Ejecución	Grosor de película (µm)	TT (%)	$\alpha$ (cm <sup>-1</sup> )	YI	WI
1 C	48	99	1	0*	94*
2	43	6	280	2	94
3 C	48	4,5	280	1	92
4	33	6	370	0	95
5 C	37	5	350	0	94

Como resulta evidente de la tabla 4 anterior, la adición del dispersante no perjudica las propiedades ópticas de las películas.

Se determinaron las propiedades mecánicas de la película según la norma ASTM D638, tipo V, a una temperatura de 23°C, tanto en la dirección de la máquina (MD) como en la transversal (TD). La tensión a la rotura ( $\sigma_{rotura}$ ) y la deformación a la rotura ( $\epsilon_{rotura}$ ) tanto en la MD como la TD se resumen en la tabla 5.

Tabla 5

Ejecución		$\sigma_{rotura}$ (MPa)	$\epsilon_{rotura}$ (%)
1 C	MD	76,3	444
	TD	73,2	449
2	MD	55,8	352
	TD	38,6	121
3 C	MD	42,0	177
	TD	37,5	37
4	MD	34,0	193
	TD	29,3	4,6
5 C	MD	36,7	62
	TD	42	2,6

5 Se encontró que la tensión a la rotura y el alargamiento a la rotura de las películas obtenidas a partir de las composiciones según la invención, eran mucho más altas que las observadas cuando el pigmento se combinaba solo con el fluoropolímero sin usar el dispersante de la invención.

10 Se procesaron adicionalmente las composiciones de los ejemplos 2 y 3C para fabricar películas en una prensa extrusora de un solo husillo que tenía un diámetro de 45 mm, equipada con una matriz de película que tenía una longitud de borde de 450 mm y un ancho de borde de 0,55 mm y tres rodillos de calandrado. El perfil de temperatura y las condiciones de extrusión se resumen en las siguientes tablas:

Tabla 6

Punto de referencia de temperatura	(°C)
Zona 1 (tolva)	190
Zona 2 (cilindro)	195
Zona 3 (cilindro)	200
Zona 4 (cabezal)	205
Rodillo 1 y rodillo 2	115
Rodillo 3	110

Tabla 7

Presión	(bar)	60
Temperatura de fusión	(°C)	228
Tasa de rendimiento total	(kg/h)	8,0
Velocidad de husillo	(rpm)	15
Velocidad de los rodillos de calandrado	(m/min.)	2,7÷3,0

15 Se obtuvieron películas que tienen un grosor de aproximadamente 50 micrómetros. Se inspeccionó visualmente el número de defectos (manchas blancas, orificios, ojos de pez...) por unidad de superficie. Se encontró que la proporción entre el número de defectos por unidad de área en la película de la composición del ejemplo 2 y el número de defectos por unidad de área en la película de la composición del ejemplo 3c era menor de 0,2. En otras palabras, se encontró que una película que se obtiene a partir de la composición del ejemplo 2 proporcionaba un aspecto visual mucho mejor que una película hecha a partir de la composición del ejemplo 3c.

20

## REIVINDICACIONES

1. Composición de fluoropolímero que tiene una transmitancia luminosa total (TT) de menos de 0,15 (15%) cuando se mide según la norma ASTM D1003 en una muestra que tiene un grosor de aproximadamente 50  $\mu\text{m}$ , comprendiendo dicha composición:
- 5
- al menos un fluoropolímero que contiene hidrógeno [polímero (A)]; y
  - desde el 5 hasta el 80% en peso de (A) de al menos un pigmento inorgánico [pigmento (I)]
- 10
- desde el 1 hasta el 99% en peso de (I) de al menos un per(halo)fluoropolímero, escogido de entre copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) que tienen una viscosidad dinámica, determinada según la norma ASTM D 4440, a una velocidad de cizallamiento de  $1 \text{ rad} \times \text{s}^{-1}$  de menos de  $100 \text{ Pa} \times \text{s}$  a una temperatura de  $280^\circ\text{C}$  [polímero (B)].
- 15
2. Composición según la reivindicación 1, en la que dicha composición tiene un valor de  $\alpha$  de más de  $165 \text{ cm}^{-1}$ , en el que el valor de  $\alpha$  viene dado por la fórmula:
- $$\alpha \text{ (cm}^{-1}\text{)} = -\text{Log}_{10}(\text{TT})/t$$
- 20
- en la que TT es la transmitancia luminosa total determinada según la norma ASTM D1003 y t es el grosor de la muestra en cm.
3. Composición según la reivindicación 2, teniendo dicha composición un índice de blancura (WI) de al menos 80, preferiblemente de al menos 85, más preferiblemente de al menos 90, como está estipulado por la norma ASTM E 313.
- 25
4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero (A) se escoge de entre:
- 30
- (A-1) copolímeros de TFE y/o CTFE con etileno, propileno o isobutileno, preferiblemente etileno, con una razón molar de per(halo)fluoromonómero(s)/comonómero(s) hidrogenado(s) de desde 30:70 hasta 70:30, que contienen opcionalmente uno o más comonómeros en cantidades de desde el 0,1 hasta el 30% en moles, basado en la cantidad total de TFE y/o CTFE y comonómero(s) hidrogenado(s);
- 35
- (A-2) polímeros de fluoruro de vinilideno (VDF), que comprenden opcionalmente unidades de repetición, en una cantidad comprendida generalmente entre el 0,1 y el 15% en moles, derivadas de uno o más comonómero(s) fluorado(s) diferentes de VDF, y opcionalmente comprenden además uno o más comonómero(s) hidrogenado(s); y mezclas de los mismos.
- 40
5. Composición según la reivindicación 4, en la que el polímero (A) es un polímero de VDF (A-2) que comprende:
- (a') al menos el 60% en moles, preferiblemente el menos el 75% en moles, más preferiblemente el 85% en moles de fluoruro de vinilideno (VDF);
- 45
- (b') opcionalmente desde el 0,1 hasta el 15%, preferiblemente desde el 0,1 hasta el 12%, más preferiblemente desde el 0,1 hasta el 10% en moles de un comonómero fluorado escogido de entre fluoruro de vinilo (VF), clorotrifluoroetileno (CTFE), hexafluoropropeno (HFP), tetrafluoroetileno (TFE), perfluorometilvinil éter (MVE), trifluoroetileno (TrFE) y mezclas de los mismos; y
- 50
- (c') opcionalmente desde el 0,1 hasta el 5% en moles, preferiblemente del 0,1 al 3% en moles, más preferiblemente del 0,1 al 1% en moles, basado en la cantidad total de monómeros (a') y (b'), de uno o más comonómero(s) hidrogenado(s).
- 55
6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el pigmento (I) se selecciona de entre óxidos, sulfuros, oxihidróxidos, silicatos, sulfatos, carbonatos y mezclas de los mismos.
7. Composición según la reivindicación 6, en la que el pigmento (I) es un pigmento blanco seleccionado de entre pigmentos de  $\text{TiO}_2$ , pigmentos de óxido de zinc, pigmentos de sulfuro de zinc, pigmentos de litopón, pigmentos de albayalde, sulfato de bario, y los pigmentos complejos correspondientes obtenidos del recubrimiento de los pigmentos mencionados anteriormente sobre portadores inorgánicos adecuados.
- 60
8. Composición según la reivindicación 7, en la que el pigmento (I) se selecciona de entre pigmentos de óxido de zinc y pigmentos de sulfuro de zinc.
- 65
9. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero (B) se selecciona de entre copolímeros de TFE que comprenden unidades de repetición derivadas de al menos un

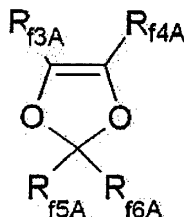
per(halo)fluoromonómero escogido de entre el grupo que consiste en:

- perfluoroalquilvinil éteres que cumplen con la fórmula  $CF_2=CFOR_{f1}$ , en la que  $R_{f1}$  es un perfluoroalquilo  $C_1-C_6$ , por ejemplo  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ ; y/o

5 - perfluorooxialquilvinil éteres que cumplen con la fórmula  $CF_2=CFOX_0$ , en la que  $X_0$  es un perfluorooxialquilo  $C_1-C_{12}$  que tiene uno o más grupos éter, como perfluoro-2-propoxipropilo; y/o

- perfluoroolefinas  $C_3-C_8$ , tales como hexafluoropropileno;

10 - per(halo)fluorodioxoles de fórmula:



15 en la que cada uno de  $R_{f3A}$ ,  $R_{f4A}$ ,  $R_{f5A}$ ,  $R_{f6A}$ , iguales o diferentes entre sí, es independientemente un átomo de flúor, un grupo perfluoroalquilo  $C_1-C_6$ , que comprende opcionalmente uno o más átomos de oxígeno.

10. Composición según la reivindicación 9, en la que el polímero (B) es un copolímero de tetrafluoroetileno (TFE)/perfluorometilvinil éter (MVE) que consiste esencialmente en:

20 - desde el 3 hasta el 25% en moles, preferiblemente desde el 5 hasta el 20% en moles, más preferiblemente desde el 8 hasta el 18% en moles, incluso más preferiblemente desde el 10 hasta el 15% en moles de unidades de repetición derivadas de MVE; y

25 - desde el 97 hasta el 75% en moles, preferiblemente desde el 95 hasta el 80% en moles, más preferiblemente desde el 92 hasta el 82% en moles, incluso más preferiblemente desde el 90 hasta el 85% en moles de unidades de repetición derivadas de TFE.

30 11. Procedimiento para la elaboración de la composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende mezclar el polímero (A), el pigmento (I) y el polímero (B).

12. Película o lámina que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

35 13. Uso de la película o lámina según la reivindicación 12 en un módulo de célula solar.

14. Módulo de célula solar que comprende al menos un elemento fotovoltaico encapsulado entre una capa frontal en su lado de superficie que recibe luz y una capa posterior, comprendiendo dicha capa posterior al menos una capa que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.