

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 383**

51 Int. Cl.:

C09D 127/14 (2006.01)

C09D 127/16 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C09D 167/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2008 E 12155881 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2015 EP 2468829**

54 Título: **Película revestida con un fluoropolímero**

30 Prioridad:

23.04.2007 US 925804 P

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

08.06.2015

73 Titular/es:

**E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
(100.0%)
1007 Market Street
Wilmington, DE 19898, US**

72 Inventor/es:

SNOW, LARRY GLEN

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 537 383 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

Película revestida con un fluoropolímero

Información sobre antecedentes

Campo de la exposición

- 5 La exposición se refiere a una película revestida con un fluoropolímero, a un procedimiento para formar una película revestida por fluoropolímero y a una composición líquida de fluoropolímero.

Descripción de la técnica afín

- 10 Las células fotovoltaicas (PV) se usan para producir energía eléctrica a partir de la energía solar, ofreciendo una alternativa ambientalmente más agradable que los procedimientos tradicionales de generación de electricidad. Estas células solares se construyen de diversos sistemas semiconductores que se deben proteger de los efectos ambientales tales como humedad, oxígeno y luz UV. Usualmente las células están encamisadas en ambos lados con capas encapsulantes de láminas de vidrio y/o plástico que forman una estructura multicapa conocida como módulo fotovoltaico. Se reconoce que las películas de fluoropolímero son un componente importante en módulos fotovoltaicos debido a su excelente resistencia mecánica, resistencia al ambiente, resistencia a la luz UV y las propiedades de barrera a la humedad. Entre estos módulos son especialmente importantes los materiales de película compuestos de película de fluoropolímero y película de sustrato de polímero, que actúan como hoja soporte para el módulo. Tales materiales compuestos se han producido tradicionalmente a partir de películas preformadas de fluoropolímero, específicamente de poli(fluoruro de vinilo) (PVF), adheridas a película de sustrato poliéster, específicamente poli(tereftalato de etileno). Cuando un fluoropolímero tal como PVF se usa como hoja soporte para el módulo de PV, sus propiedades mejoran significativamente la vida del módulo, lo que permite una garantía de la vida del módulo de hasta 25 años. Frecuentemente se emplean hojas soporte de fluoropolímero en forma de un laminado con películas de poli(tereftalato de etileno) (PET) típicamente empredado el PET entre las películas de PVF.

- 25 Sin embargo, los laminados de las películas de fluoroetileno de los sustratos polímeros que tienen una unión que no se deslaminará después de años expuestos a la intemperie son difíciles de hacer. Sistemas de la técnica anterior tales como los de las patentes U.S. n.º. 3.133.854, expedida a Sims, U.S. n.º. 5.139.878 expedida a Kim y otros, y U.S. n.º. 6.632.518 expedida a Schmidt y otros, describen imprimaciones y adhesivos para películas preconformadas que producirán estructura laminada duraderas. Sin embargo, estos procedimientos requieren la aplicación de como mínimo una capa activa de como mínimo una capa adhesiva, o de ambas, una capa de imprimación y una capa adhesiva, antes de la etapa de laminación. La etapa de laminación requiere luego la aplicación de calor y presión para formar la estructura laminada. Por tanto, los laminados de la técnica anterior en los que se usan películas preconformadas de fluoropolímero son caros de producir y requieren un equipamiento intensivo en capital. A causa de que las películas de fluoropolímero preconformadas deben tener un espesor suficiente para que haya una resistencia suficiente para la manipulación durante la fabricación y posterior procesamiento, los laminados resultantes pueden incorporar también capas gruesas de fluoropolímero, esto es, más gruesas que los necesarios para una capa protectora eficaz.

Sumario

- 40 La invención proporciona una película de sustrato polímero revestida con un fluoropolímero con globalmente menos etapas de procesamiento que en la fabricación de laminados con películas de fluoropolímero preconformadas, que también proporciona una fuerte adherencia al sustrato y una buena durabilidad de la película revestida con fluoropolímero. Además, si el fluoropolímero se proporciona en forma de revestimiento, se pueden obtener capas de revestimiento de fluoropolímero más delgadas, más eficaces en cuanto a costes. El empleo de revestimiento de fluoropolímero permite también la incorporación a la capa de fluoropolímero de materiales diseñados para el uso de la película revestida con fluoropolímero, por ejemplo cargas que pueden mejorar la propiedades de barrera.

- 50 Un procedimiento para formar una película multicapa incluye revestir una película de sustrato polímero no imprimada con un revestimiento de fluoropolímero líquido. El revestimiento incluye un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno, disolvente, un polímero adhesivo reticulable compatible y un agente de reticulación. El procedimiento incluye además reicular el polímero adhesivo reticulable compatible para formar una red de polímero reticulado en el revestimiento de fluoropolímero, eliminar el disolvente del revestimiento de fluoropolímero y adherir el revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera.

Una composición de revestimiento de fluoropolímero líquida incluye un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno, disolvente, un polímero adhesivo reticulado compatible y un agente de reticulación.

5 Una película revestida con fluoropolímero incluye una película sustrato polímera sin imprimación y un revestimiento de fluoropolímero sobre la película sustrato polímera. El revestimiento de fluoropolímero incluye un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno y un polímero adhesivo reticulado compatible. El polímero adhesivo reticulado incluye grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, anhídrido, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo y combinaciones de los mismos. La película sustrato polímera
10 incluye grupos funcionales que interactúan con el polímero adhesivo reticulado compatible promoviendo la unión del revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera.

La descripción general anterior y la descripción detallada siguiente tienen sólo carácter de ejemplos y explicativo y no son restrictivos de la invención, que es definida por las reivindicaciones anexas,

Descripción detallada

15 En un primer aspecto, un procedimiento para formar una película multicapa que incluye revestir una película sustrato polímera con un revestimiento de fluoropolímero líquido. El revestimiento de fluoropolímero líquido incluye un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno, disolvente, un polímero adhesivo reticulado compatible y un agente de reticulación. El procedimiento incluye además reticular el polímero adhesivo reticulado compatible formando una
20 red de polímero reticulado en el revestimiento de fluoropolímero, eliminar el disolvente del revestimiento de fluoropolímero y adherir el revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera.

En una realización del primer aspecto, la reticulación, la eliminación, y la adherencia se realizan por calentamiento. En una realización más específica, el fluoropolímero está en forma de partículas en una dispersión, y el calentamiento incluye además la coalescencia del fluoropolímero. En otra realización más específica, el calentamiento es un calentamiento sencillo. En otra realización aún más específica, el calentamiento incluye
25 calentar a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 150°C a 250°C.

El polímero adhesivo reticulado compatible se selecciona entre poliésteres, policarbonatos, acrílicos, copolímeros de etileno alcohol de vinilo, amidas, acrilamidas, uretanos y combinaciones de los mismos. En una realización más específica, el polímero adhesivo reticulado compatible se selecciona entre poliesterpolioles, policarbonatopolioles,
30 polioles acrílicos, polieterpolioles, copolímeros de etileno alcohol vinílico, y combinaciones de los mismos.

En otra realización más del primer aspecto, la reticulación del polímero adhesivo reticulado compatible incluye formar una red de poliuretano. En aún otra realización más del primer aspecto, el agente de reticulación incluye un compuesto funcional isocianato o un compuesto funcional isocianato bloqueado.

En aún otra realización del primer aspecto, el procedimiento incluye además formar enlaces entre grupos
35 funcionales de la película sustrato polímera y el polímero adhesivo reticulado compatible, el agente de reticulación o una combinación de los mismos.

En otra realización del primer aspecto, el procedimiento incluye además modificar la película sustrato polímera antes de revestir para proporcionar grupos funcionales adicionales capaces de formar uniones con el polímero adhesivo reticulado, el agente de reticulación o una combinación de los mismos. En una realización más
40 específica, modificar incluye un procedimiento de activación de la superficie.

En otra realización más del primer aspecto, revestir comprende revestir ambas superficies de la película sustrato polímera con el revestimiento de fluoropolímero.

En un segundo aspecto, una composición de revestimiento de fluoropolímero líquido incluye un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno, disolvente, un polímero adhesivo reticulado compatible y un agente de reticulación.
45

En una realización del segundo aspecto, el polímero adhesivo reticulado compatible incluye grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, anhídrido, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo y combinaciones de los mismos. En otra realización del segundo aspecto, el agente de reticulación incluye grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, anhídrido, amina,
50 isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo y combinaciones de los mismos.

En otra realización del segundo aspecto el agente de reticulación incluye un compuesto funcional isocianato o un

compuesto funcional isocianato bloqueado. En otra realización más del segundo aspecto, el fluoropolímero se selecciona entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo que comprenden al menos 60% en moles de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprenden al menos 60% en moles de fluoruro de vinilideno.

5 En otra realización más del segundo aspecto, el revestimiento de fluoropolímero incluye aproximadamente de 1 a aproximadamente 40% e peso del polímero adhesivo reticulado compatible sobre la base del contenido de sólidos de fluoropolímero. En aún otra realización del segundo aspecto, el revestimiento de fluoropolímero incluye además pigmento. En una realización específica, el revestimiento de fluoropolímero incluye de aproximadamente 1 a aproximadamente 35% en peso de pigmento en relación al contenido de sólidos de fluoropolímero.

10 En otra realización más del segundo aspecto, el fluoropolímero está en forma de partículas dispersas en el disolvente y el disolvente incluye dimetilacetamida, carbonato de propileno, N-metilpirrolidona, dimeilsulfóxido o una combinación de los mismos.

15 En un tercer aspecto, una película revestida con fluoropolímero incluye una película sustrato polímera y un revestimiento de fluoropolímero sobre la película sustrato polímera. El revestimiento de fluoropolímero incluye un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno y un polímero adhesivo reticulado compatible. El polímero adhesivo reticulado compatible incluye grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, anhídrido, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo y combinaciones de los mismos. La película sustrato polímera incluye grupos funcionales que interaccionan con el polímero adhesivo reticulado compatible para promover la unión del revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera.

20 El polímero adhesivo reticulado compatible se selecciona entre poliésteres, poliéster uretanos, policarbonatos, policarbonato uretanos, poliuretanos acrílicos, poliéteres, poliéter uretanos, copolímeros de etileno alcohol de vinilo, uretanos copolímeros de etileno alcohol de vinilo, poliamidas, uretanos de poliamidas, ureas de poliamida, poliacrilamidas, uretanos de poliacrilamida y combinaciones de los mismos. Además, en el tercer aspecto de la invención, el revestimiento de fluoropolímero incluye redes interpenetrantes de fluoropolímero y polímero adhesivo reticulado compatible.

25 En otra realización más del tercer aspecto, el fluoropolímero se selecciona entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo que comprenden al menos 60% en moles de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprenden al menos 60% en moles de fluoruro de vinilideno. En otra realización más del tercer aspecto, el revestimiento de fluoropolímero incluye aproximadamente 1 a aproximadamente 40% en peso del polímero adhesivo reticulado compatible en relación al contenido de sólidos de fluoropolímero.

30 En otra realización del tercer aspecto, el revestimiento de fluoropolímero incluye además pigmento. En una realización específica, el revestimiento de fluoropolímero comprende aproximadamente de 1 a 35% en peso de pigmento en relación al contenido de sólidos de fluoropolímero.

35 En aún otra realización del tercer aspecto, el revestimiento de fluoropolímero está a ambos lados de la película sustrato polímera. En otra realización del tercer aspecto, la película soporte polímera incluye poliéter, poliamida, poliimida, o cualquier combinación de los mismos. En una realización específica, el poliéster se selecciona entre poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) y combinaciones de ambos.

40 En otra realización más del tercer aspecto, el revestimiento de fluoropolímero tiene un espesor de aproximadamente 2,54 μm a aproximadamente 254 μm , En otra realización más, del tercer aspecto, la película sustrato polímera tiene un espesor de aproximadamente 12,7 a 254 μm .

En otra realización del tercer aspecto, la película sustrato polímera incluye además carga. En otra realización más del tercer aspecto la película revestida de fluoropolímero incluye una hoja soporte para un módulo fotovoltaico.

45 En lo que antecede se han descrito muchos aspectos y realizaciones que son meramente ejemplares y no limitativos. Después de leer esta especificación, el experto apreciará que son posibles otros aspecto y realizaciones sin desviarse del alcance de la invención. De la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones podrán identificarse otras características y ventajas de la invención.

Fluoropolímeros

50 Los fluoropolímeros útiles en la película revestida de fluoropolímero de acuerdo con un aspecto de la invención se seleccionan de homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo (VF) y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno (VF2). En una realización, el fluoropolímero se selecciona entre homopolímeros y

5 copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprenden como mínimo 60% en moles de fluoruro de vinilideno. En una realización más específica, el fluoropolímero se selecciona entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo que comprende como mínimo 80% en peso de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprende como mínimo 80% en peso de fluoruro de vinilideno. Para la práctica de algunos aspectos de la invención pueden ser útiles también mezclas de los fluoropolímeros con polímeros no fluorados, por ejemplo polímeros acrílicos. El fluoruro de polivinilo homopolímero (PVF) y el fluoruro de polivinilideno homopolímero (PVDF) son adecuados para la práctica de aspectos específicos de la invención. Los fluoropolímeros seleccionados entre fluoruro de polivinilo homopolímero y copolímeros de fluoruro de vinilo son particularmente eficaces para la práctica de la presente invención.

10 En una realización, con copolímeros de VF o copolímeros de VF2 los comonómeros pueden ser fluorados o no fluorados, o ser combinaciones de lo mismos. Por el término "copolímeros" se entiende copolímeros de VF o VF2 con cualquier número de unidades adicionales de monómero fluorado con el fin de formar dipolímeros, terpolímeros, tetrapolímeros, etc. Si se usan monómeros no fluorados, la cantidad usada se debe limitar de manera que el copolímero retenga las propiedades deseables del fluoropolímero, esto es, resistencia a la intemperie, resistencia a disolventes, propiedades de barrera, etc. En una realización, se usan comonómeros fluorados, incluidos fluoroolefinas, éteres de vinilo fluorados, o dioxoles fluorados. Entre los ejemplos de comonómeros fluorados útiles figuran tetrafluoroetileno (TFE), hexafluoropropileno (HFP), clorotrifluoroetileno (CTFE), trifluoroetileno, hexafluoroisobutileno, perfluorobutiletieno, perfluoro(propil vinil éter) (PPVE), perfluoro(etil vinil éter) (PEVE), perfluoro(metil vinil éter) (PMVE), perfluoro-2,2-dimetil-1,3-dioxol (PDD) y perfluoro-2-metilen-4-metil-1,3-dioxolan (PMD) entre otros.

Los revestimientos de PVDF homopolímero se pueden formar a partir de un PVDF de alto peso molecular. Se pueden usar mezclas de PVDF y polímeros de (met)acrilato de alquilo. Es particularmente deseable poli(metacrilato de metilo). Típicamente estas mezclas pueden comprender 50-70% en peso de PVDF y 30-50% en peso de polímeros de metacrilato de metilo. En una realización específica, poli(metacrilato de metilo). Tales mezclas pueden contener compatibilizadores y otros aditivos para estabilizar la mezcla. En las patentes U.S. n.º. 3.524.906, n.º. 4.931.324 y n.º. 5.707.697 se describen tales mezclas de fluoruro de polivinilideno o copolímero de fluoruro de vinilideno, y resina acrílica como los componentes principales.

Los revestimientos de PVF homopolímero se pueden formar a partir de un PVF de alto peso molecular. Las patentes U.S. n.º. 6.242.547 y 6.403.697 (expedidas a Uschold) describen copolímeros de PVF adecuados.

30 Polímeros adhesivos reticulables compatibles y agentes de reticulación

Los polímeros adhesivos reticulables compatibles empleados en la película revestida con fluoropolímero de acuerdo con la invención comprenden grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, azidina, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo, anhídrido y combinaciones de los mismos. En una realización, el polímero adhesivo reticulable compatible tiene (1) una composición de esqueleto que es compatible con el fluoropolímero en la composición y (2) funcionalidad saliente capaz de reaccionar con grupos funcionales complementarios sobre una superficie de película sustrato. La compatibilidad del esqueleto de polímero adhesivo reticulable con el polímero puede variar, pero es suficiente, de manera que el polímero adhesivo reticulable compatible se puede introducir en el fluoropolímero en la cuantía deseada para asegurar el revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera. En general, sin embargo, los homopolímeros y copolímeros derivados en gran parte de fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno presentarán características de compatibilidad que favorecerán esqueletos acrílicos, de uretano, poliéster alifático, poliéster uretano, poliéter, copolímero de etileno alcohol vinílico, amida, acrilamida, urea y policarbonato que tienen los grupos funcionales descritos antes.

Los polímeros de adición de radicales libres derivados de monómeros acrílicos y de acrilamida son bien adecuados para la introducción de grupos funcionales salientes usando el acopio disponible de monómeros funcionales. Entre algunos representativos figuran acrilato y metacrilato de glicidilo para la introducción de grupos etoxi. Estos se pueden convertir en grupos aminoalcohol reactivos por reacción del acrílico epoxídico con amoniaco o alquilaminas primarias. Las funcionalidades ácido carboxílico, isocianato, hidroxilo y anhídrido pueden emplearse usando ácido acrílico/metacrílico, metacrilato de isocianatoetilo, metacrilato de hidroxietilo o anhídrido maleico, respectivamente. Para la introducción de grupos funcionales hay disponibles otros numerosos monómeros funcionales, como es bien conocido en la técnica.

En una realización específica en la que la película sustrato polímera es un poliéster no modificado con grupos funcionales intrínsecos hidroxilo y ácido carboxílico, como polímero adhesivo reticulable compatible se pueden usar polioles reactivos (por ejemplo, poliesterpolioles, policarbonatopolioles, polioles acrílicos, polieterpolioles, etc.) en presencia de un agente de reticulación apropiado (por ejemplo, un compuesto isocianatofuncional, o un compuesto funcional isocianato bloqueado) para unir el revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato

polímera. La unión puede realizarse mediante los grupos funcionales de los polioles reactivos, el agente de reticulación o de ambos. Después del curado se forma una red de poliuretano reticulado como red interpenetrante con el fluoropolímero del revestimiento. Además, se cree que la red de poliuretano reticulado también proporciona la funcionalidad que une el revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato de poliéster.

- 5 Los expertos en la técnica entenderán que las selecciones de polímeros adhesivos reticulables compatibles y agentes de reticulación se pueden basar en la compatibilidad con el fluoropolímero, compatibilidad con la solución o dispersión de fluoropolímero seleccionado, su compatibilidad con las condiciones de procesamiento para formar el revestimiento de fluoropolímero sobre la película sustrato polímera seleccionada, su capacidad para formar redes reticuladas durante la formación del revestimiento de fluoropolímero y/o la compatibilidad de sus grupos
10 funcionales con los de la película sustrato polímera en cuanto a la formación de uniones que proporcionen una adherencia fuerte entre el revestimiento de fluoropolímero y la película sustrato polímera.

Son posibles numerosos agentes de reticulación y combinaciones de polímero adhesivo reticulable compatible. Entre los ejemplos figuran agentes de reticulación aminofuncionales con polímeros adhesivos reticulables compatibles epoxi, anhídrido o ácido carboxílico, agentes de reticulación epoxifuncionales con polímeros adhesivos compatibles ácido carboxílico o aminofuncionales, agentes reticulables aziridinafuncionales con polímeros adhesivos reticulables compatibles ácido carboxílico o hidroxilo funcionales y agentes de reticulación de melamina
15 cin polímeros adhesivos reticulables compatibles hidroxifuncionales. Los expertos en la técnica serán capaces de seleccionar un polímero adhesivo compatible y un agente de reticulación basándose en las propiedades de los sistemas de polímeros que se están usando en el procedimiento y las propiedades deseadas de la película multicapa final.
20

Pigmentos y cargas

Si se desea, se pueden incorporar diversos efectos de color, opacidad y/o otras propiedades por incorporación de pigmentos y cargas en la dispersión de la composición de revestimiento de fluoropolímero durante la fabricación. En una realización se usan pigmentos en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 35% en peso en
25 relación a sólidos de fluoropolímero. Entre los pigmentos típicos que se pueden usar figuran pigmentos claros tales como pigmentos inorgánicos silíceos (pigmentos de sílice, por ejemplo) y pigmentos convencionales. Entre los pigmentos convencionales que se pueden usar figuran óxidos metálicos tales como dióxido de titanio y óxido de hierro; hidróxidos metálicos; escamas metálicas tales como escamas de aluminio; cromatos tales como cromato de plomo; sulfuros; sulfatos; carbonatos, negro de carbón; sílice; talco; arcilla de China; azules y verdes de ftalocianina; rojos orgánicos; organomarrones y otros pigmentos orgánicos y colorantes. En una realización, el tipo y la cantidad de pigmento se seleccionan para impedir cualesquier efectos significativamente perjudiciales sobre las propiedades deseables del revestimiento de fluoropolímero, por ejemplo, la resistencia a la intemperie, seleccionándose también buscando la estabilidad a altas temperaturas de procesamiento durante la fabricación de la película.
30

Los pigmentos se pueden formular por mezcla con una resina dispersiva que puede ser la misma de la composición de fluoropolímero, o compatible con ella, a la que se ha de incorporar el pigmento. Las dispersiones de pigmentos se pueden formar por medios convencionales tales como molienda con arena, molienda con bolas, molienda con encogimiento, molienda con dos rodillos. Se pueden incorporar otros aditivos que generalmente no es necesario usar, tales como fibra de vidrio o cargas minerales, agentes antideslizamiento, plastificantes, agentes
40 de nucleación y similares.

Aditivos de UV y estabilizadores térmicos

Las composiciones de revestimiento de fluoropolímero pueden contener uno o varios estabilizadores como aditivos. Entre los aditivos estabilizadores frente a la luz figuran compuestos que absorben radiación ultravioleta, tales como hidroxibenzofenonas e hidroxibenzotriazoles. Entre otros posibles aditivos estabilizadores frente a la luz
45 figuran estabilizadores frente a la luz de amina con impedimento (HALS) y antioxidantes. Si se desea se pueden usar también estabilizadores térmicos.

Partículas barrera

En una realización, la composición de revestimiento de fluoropolímero incluye partículas de barrera. En una realización específica, las partículas tienen forma de plaquetas. Tales partículas tienden a alinearse durante la
50 aplicación del revestimiento y, puesto que el agua, los disolventes y gases tales como oxígeno no pueden pasar fácilmente a través de las propias partículas, en el revestimiento resultante se forma una barrera mecánica que reduce el paso de agua, disolvente y gases. En un módulo fotovoltaico, por ejemplo, las partículas de barrera sustancialmente aumentan las propiedades de barrera del fluoropolímero e intensifican la protección suministrada a las células solares. En algunas realizaciones, las partículas de barrera están presentes en una cantidad de

aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10% en peso en relación al peso total seco de la composición de fluoropolímero en el revestimiento.

Entre los ejemplos de típicas partículas de carga de forma de plaquetas figuran mica, escamas de vidrio y escamas de acero inoxidable y escamas de aluminio. En una realización, las partículas de forma de plaqueta son partículas de mica, incluidas partículas de mica revestidas con una capa de óxido tal como óxido de hierro o titanio. En algunas realizaciones, estas partículas tienen un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 a 200 μm , en realizaciones más específicas de 20 a 100 μm , teniendo más del 50% de las partículas de escama un tamaño medio de partícula de no más de aproximadamente 300 μm . Las partículas de mica revestidas con una capa de óxido son descritas en las patentes U.S. n.º. 3.087.827 (Klenke y Stratton), n.º. 3.087.828 (Linton) y n.º. 3.087.829 (Linton). Las micas descritas en estas patentes están revestidas con óxido u óxidos hidratos de titanio, zirconio, aluminio, zinc, antimonio, estaño, hierro, cobre, níquel, cobalto, cromo o vanadio.

Formulación de la composición de revestimiento líquida de fluoropolímero

Las composiciones de revestimiento líquidas de fluoropolímero pueden contener el fluoropolímero en forma de una solución o dispersión del fluoropolímero. Las soluciones o dispersiones típicas de fluoropolímero se preparan usando disolventes que tienen puntos de ebullición suficientemente altos para evitar la formación de burbujas durante el proceso de formación/secado de la película. Para polímeros en forma de dispersión, es deseable un disolvente que coadyuva a la coalescencia del fluoropolímero. La concentración de polímero en estas soluciones o dispersiones se ajusta para lograr una viscosidad de la solución adecuada para su manipulación y variará con el polímero particular, los otros componentes de la composición y el equipo de procesamiento y las condiciones usadas. En una realización, para soluciones el fluoropolímero está presente en una cantidad de aproximadamente 10% a aproximadamente 25% en peso, sobre la base del peso total de la composición. En otra realización, para dispersiones, En otra realización, para dispersiones, el fluoropolímero está presente en una cantidad de aproximadamente 25% a aproximadamente 50% en peso, sobre la base del peso total de la composición líquida.

La forma del polímero en la composición de revestimiento líquida depende del tipo de fluoropolímero y el disolvente usado. Normalmente el PVF homopolímero está en forma de dispersión. El PVDF homopolímero puede estar en forma de dispersión o solución dependiendo del disolvente seleccionado. Por ejemplo, el PVDF homopolímero puede formar soluciones estables a temperatura ambiente en muchos disolventes orgánicos polares tales como cetonas, ésteres y algunos éteres. Entre los ejemplos adecuados figuran acetona, metiletil cetona (MEK) y tetrahidrofurano (THF). Dependiendo del contenido de comonomero y el disolvente seleccionado, se pueden usar copolímeros de VF y VF2 en forma de dispersión o solución.

En una realización en la que se usa fluoruro de polivinilo homopolímero (PVF), se preparan formulaciones de revestimiento adecuadas usando dispersiones del fluoropolímero. La naturaleza y preparación de dispersiones se describen en detalle en las patentes U.S. n.º. 2.419.008, n.º. 2.510.783 y n.º. 2.599.300. En una realización específica, las dispersiones de PVF se forman en dimetilacetamida, carbonato de propileno, γ -butirolactona, N-metilpirrolidona o dimetilsulfóxido.

Para preparar la composición de revestimiento líquida de fluoropolímero en forma de dispersión, el fluoropolímero y el polímero adhesivo compatible reticulable, el agente de reticulación y, opcionalmente, uno o varios dispersivos y/o pigmentos generalmente se muelen primeramente en un disolvente adecuado. Alternativamente, los diversos componentes se muelen o se mezclan apropiadamente por separado. Los componentes que son solubles en el disolvente no requieren molienda.

Para la preparación de la dispersión se pueden usar una amplia variedad de molinos. Típicamente, el molino emplea un medio de trituración densamente agitado, tal como arena, granalla de acero, perlas cerámicas, granalla cerámica, zirconia o guijarros, en un molino de bolas, un ATTRITOR® adquirible de Union Process, Akron, Ohio, o un molino de medio agitado, tal como un molino "Netzsch" asequible de Netzsch Inc., Exton, Pensilvania. La dispersión se muele durante un tiempo suficiente para causar la desaglomeración del PVF. El tiempo de mantenimiento típico en un molino Netzsch varía de treinta segundos a 10 minutos.

El polímero adhesivo reticulable compatible se emplea en la composición de revestimiento líquida a un nivel suficiente para proporcionar al sustrato polímero la unión deseada, pero inferior al nivel al que serán afectadas de forma significativamente adversa las propiedades del fluoropolímero deseadas. En una realización, la composición de revestimiento líquida contiene aproximadamente de 1 a aproximadamente 40% en peso de polímero adhesivo reticulable compatible. En realizaciones más específicas, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25% en peso de polímero adhesivo reticulable compatible y, en realizaciones aún más específicas, de 1 a aproximadamente 20% en peso de polímero adhesivo reticulable compatible, en relación al peso del fluoropolímero.

El agente de reticulación se emplea en la composición de revestimiento líquida a un nivel suficiente para

proporcionar la reticulación deseada del polímero adhesivo reticulable compatible. En una realización, la composición de revestimiento líquida contiene aproximadamente de 50 a aproximadamente 400% en moles de agente de reticulación por equivalente molar de polímero adhesivo reticulable. En una realización más específica, la composición de revestimiento líquida contiene aproximadamente de 75 a 150% en moles de agente de reticulación por equivalente molar de polímero adhesivo reticulable. En otra realización más específica, la composición de revestimiento líquida contiene de aproximadamente 90 a aproximadamente 125% en moles de agente de reticulación por equivalente molar de polímero adhesivo reticulable.

Películas sustrato polímeras

Las películas sustrato polímeras usadas en la invención se pueden seleccionar entre un gran número de polímeros, siendo deseables los termoplásticos por su capacidad de resistir temperaturas de procesamiento más altas. La película sustrato polímera comprende grupos funcionales en su superficie que interactúan con el polímero adhesivo reticulable compatible, el agente de reticulación o ambos, para promover la unión del revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato. En una realización, se selecciona un poliéster para la película sustrato polímera entre poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) y coextruidos de poli(tereftalato de etileno) y poli(naftalato de etileno).

En la película sustrato también se pueden incluir cargas, cuya presencia puede mejorar las propiedades físicas del sustrato, por ejemplo, un módulo y una resistencia a tracción más altos. También pueden mejorar la adherencia del fluoropolímero a la película sustrato. Un ejemplo de carga es el sulfato bórico, aunque también pueden usarse otros.

La superficie de la película sustrato polímera que se ha de revestir puede poseer naturalmente grupos funcionales adecuados para unirse como en grupos hidroxilo y/o ácido carboxílico de una película de poliéster o amina y/o funcionalidad de ácido de una película de poliamida. La presencia de estos grupos funcionales intrínsecos en la superficie de una película sustrato polímera proporciona claramente beneficios por simplificar el proceso de unión de un revestimiento a la película sustrato polímera para formar una película multicapa. La invención emplea polímeros adhesivos reticulables compatibles y/o agentes de reticulación en la composición de revestimiento que puede aprovecharse de la funcionalidad intrínseca de la película sustrato polímera. De esta manera, una película sustrato polímera no modificada se puede unir químicamente a un revestimiento de fluoropolímero (esto es, sin usar capas de imprimación o adhesivos, o tratamientos de activación de superficies separados) para formar una película multicapa con una adherencia excelente. El término "película sustrato polímera no modificada" tal como se usa en esta solicitud, significa sustratos polímeros que no incluyen capas de imprimación o adhesivos y que no incluyen tratamiento de superficie o activación de superficie tales como los que se describen en el párrafo siguiente. Además, una película sustrato polímera no imprimada se puede unir químicamente a un revestimiento de fluoropolímero formando una película multicapa de excelente adherencia. El término "película sustrato polímera no imprimada", tal como se usa en esta solicitud, significa sustratos polímeros que no incluyen capas de imprimación pero pueden incluir un tratamiento de superficie o activación de superficie tales como las que se describen en el párrafo siguiente.

Pueden necesitarse muchas películas sustrato polímeras, o sería beneficioso que se modificaran para proporcionar grupos funcionales adicionales adecuados para unirse al revestimiento de fluoropolímero, sin embargo, y esto se puede lograr por tratamiento de superficie o activación de la superficie. Esto es, la superficie se puede hacer más activa formando grupos funcionales de ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo, anhídrido y/o combinaciones de los mismos en la superficie. En una realización, la activación de superficie se puede lograr por exposición química, tal como a un ácido de Lewis gaseoso como BF_3 , o a ácido sulfúrico o a hidróxido sódico caliente. Alternativamente, la superficie se puede activar exponiendo una o ambas superficies a una llama abierta mientras que se enfría la superficie opuesta. La activación de superficie se puede realizar también sometiendo la película a descarga de chispa tal como tratamiento corona o tratamiento con plasma de nitrógeno atmosférico. Adicionalmente, la activación de superficie se puede realizar por incorporación de comonomeros compatibles en el sustrato polímero cuando se forma una película. Los expertos en la técnica apreciarán la amplia variedad de procedimientos que se pueden usar para formar grupos funcionales compatibles en la superficie de una película sustrato polímera.

50 Aplicación del revestimiento

Las composiciones de fluoropolímero para hacer la película revestida de fluoropolímero de acuerdo con un aspecto de la presente invención se pueden aplicar directamente como líquido a películas sustrato polímeras adecuadas por medios de revestimiento convencionales sin necesidad de formar una película preformada. Entre las técnicas para producir tales revestimientos figuran métodos convencionales de colada, inmersión, esparcimiento y pintura. Cuando el revestimiento de fluoropolímero contiene fluoropolímero en forma de dispersión, típicamente se aplica

5 por colada la dispersión sobre la película sustrato, usando medios convencionales tales como atomización, con rodillo, con cuchillo, cortina, dispositivos de repujado y cualquier otro método que permita la aplicación de un revestimiento uniforme sin rayas u otros defectos. En una realización, el espesor del revestimiento en seco de una dispersión colada es de entre aproximadamente 2,5 μm y aproximadamente 250 μm . En una realización más específica entre aproximadamente 13 μm y aproximadamente 130 μm .

10 Después de la aplicación, el polímero adhesivo reticulable compatible se retícula, se elimina el disolvente y el revestimiento de fluoropolímero se adhiere a la película sustrato. Con algunas composiciones en las que el fluoropolímero está en forma de solución, con las composiciones de revestimiento de fluoropolímero líquidas se pueden revestir películas sustrato polímeras y se deja que sequen al aire a temperatura ambiente. Aunque no sea necesario producir una película coalescente, generalmente es deseable aplicar calor para reticular el polímero adhesivo reticulable compatible y secar más rápidamente el revestimiento de fluoropolímero. La reticulación del polímero adhesivo reticulable compatible, la eliminación del disolvente y la adhesión del revestimiento de fluoropolímero al sustrato polímero se pueden realizar en un calentamiento único o mediante calentamientos múltiples. Las temperaturas de secado están en el intervalo de aproximadamente 25°C (condiciones ambiente) a aproximadamente 200°C (temperatura del horno – la temperatura de la película será más baja). La temperatura usada debe ser suficiente para promover la interacción de los grupos funcionales en el polímero adhesivo reticulable y/o el agente de reticulación con los grupos funcionales de la película sustrato polímera con el fin de asegurar una unión segura del revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera. Esta temperatura varía ampliamente con el polímero adhesivo reticulable compatible y el agente de reticulación empleado y los grupos funcionales de la película sustrato. La temperatura de secado puede variar desde la temperatura ambiente a temperaturas del horno que exceden de la requerida para la coalescencia de fluoropolímeros en forma de dispersión como se discute mas adelante.

25 Cuando el fluoropolímero de la dispersión está en forma de dispersión, es necesario eliminar el disolvente para que se produzca la reticulación del polímero adhesivo compatible, y también calentar el fluoropolímero a temperatura suficientemente alta que haga coalescer las partículas de fluoropolímero a una película continua. Además, es deseable la unión de la película sustrato polímera. En una realización, el fluoropolímero del revestimiento se calienta a una temperatura de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C. El disolvente usado es deseable que coadyuve en la coalescencia, esto es, que permita el uso de una temperatura más baja para la coalescencia del revestimiento de polímero que la que sería necesaria sin que hubiera disolvente. Así, las condiciones usadas para coalescer el fluoropolímero variarán con el polímero usado, el espesor de la dispersión usada y la película sustrato y otras condiciones operativas. Para revestimiento de PVF homopolímero y tiempos de mantenimiento de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 3 minutos, para coalescer la película se pueden usar temperaturas del horno de aproximadamente 171°C a aproximadamente 249°C, y se ha encontrado que son particularmente satisfactorias temperaturas de aproximadamente 193°C a aproximadamente 232°C. Las temperaturas del aire del horno no son representativas, obviamente, de las temperaturas alcanzadas por el revestimiento de fluoropolímero, que serán inferiores.

35 La formación de una red reticulada de polímero adhesivo compatible puede dar por resultado la formación de redes interpenetrantes de polímero adhesivo reticulable compatible y fluoropolímero, creando una red interbloqueada. Así, incluso si hay segregación o separación de fase de las dos redes de polímero dentro del revestimiento de fluoropolímero y en ausencia de enlace químico entre las dos redes, se forma un revestimiento duradero. Siempre que haya una unión adecuada entre el polímero adhesivo reticulado compatible y la película sustrato polímera se puede lograr una adherencia excelente entre las capas de la película multicapa.

40 La composición de revestimiento de fluoropolímero se aplica a una película sustrato polímera. En una realización, la película sustrato polímera es poliéster, poliamida o poliimida. En una realización específica, la película sustrato polímera es un poliéster tal como poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) o un coextruido de poli(tereftalato de etileno)/poli(naftalato de etileno). En otra realización, el revestimiento de fluoropolímero se aplica a ambas superficies de la película sustrato. Esto se puede realizar simultáneamente en ambas caras de la película sustrato polímera o alternativamente, la película sustrato revestida se puede secar, girar al lado no revestido y volver a someterla a la misma cabecera de revestimiento para aplicar revestimiento al lado opuesto de la película, quedando revestidas ambas caras de la película.

Módulos fotovoltaicos

55 Las películas revestidas de fluoropolímero son especialmente útiles en módulos fotovoltaicos. Una construcción típica de un módulo fotovoltaico incluye una capa gruesa de vidrio como material vítreo. El vidrio protege células solares que comprenden obleas y alambres de silicio que están embebidos en un compuesto selladura de plástico resistente a la humedad tal como un acetato de etilenvinilo. Alternativamente, se pueden aplicar células solares de una película delgada de diferentes materiales semiconductores, tales como CIGS (cloruro de cobre-indio-galio)

CTS (cadmio-teluro-sulfuro) un-Si (silicio amorfo) y otros en una hoja soporte que también está encamisada en ambas caras con materiales encapsulantes. Adherido al encapsulante hay una hoja soporte. Las películas revestidas de fluoropolímero son útiles para tales hojas soporte. El revestimiento de fluoropolímero comprende fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de polímero de fluoruro de vinilideno mezclados con polímero adhesivo reticulable compatible que contiene grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, anhídrido, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo y combinaciones de los mismos. La película sustrato polímera comprende grupos funcionales sobre su superficie que interaccionan con el polímero adhesivo reticulable compatible para promover la unión del revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato. En una realización, la película sustrato polímera es un poliéster y, en una realización más específica, un poliéster seleccionado entre el grupo constituido por poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) y un coextruido de poli(tereftalato de etileno)/poli(naftalato de etileno). El poliéster proporciona aislamiento eléctrico y propiedades de barrera de la humedad y es un componente económico de la hoja soporte. En algunas realizaciones, ambas superficies de la película sustrato polímera están revestidas con el revestimiento de fluoropolímero creando un emparedado de poliéster entre dos capas de revestimiento de fluoropolímero. Las películas de fluoropolímero proporcionan resistencia mecánica, resistencia a la intemperie, resistencia a UV excelentes y propiedades de barrera de la humedad la hoja soporte.

Ejemplos

Los conceptos descritos aquí se describirán más en los ejemplos siguientes, que no limitan el alcance de la invención descrita en las reivindicaciones

Métodos de ensayo

Resistencia a la peladura a 180°

La resistencia a la peladura se mide usando un aparato Instron Modelo 4201 a 5 cm/min, registrando el valor pico y la media de 3 muestras (ASTM D 1876-01, ensayo de peladura en T). Si las muestras se pelan fácilmente a mano durante la iniciación de la peladura, se registró un valor de 0.

Ensayo en cabina de humedad

Después de sacarlas de la cabina de humedad, se califican las muestras con una cuchilla de afeitar y borde recto para producir tiras de una anchura de 6 mm. La aleta de 25 mm se usa como asa y se tira esta lengüeta en un ángulo de aproximadamente 180° lentamente hasta que se rompe la película o se pela. La película se rompe y las peladuras en las interfaces de EVA/vidrio o EVA/revestimiento de fluoropolímero se consideran resultados que pasan. Las peladuras entre el revestimiento de fluoropolímero y el sustrato de PET se consideran fallos.

Adherencia de corte reticular

Después de sacarlas de la cabina de humedad, las muestras se califican con una cuchilla de afeitar, con ayuda de una plantilla de acero inoxidable para hacer 11 cortes paralelo separado en aproximadamente 2,4 mm, a través de la película a la superficie de vidrio. Se repite este procedimiento en ángulos rectos o los primeros cortes para producir una red de 100 cuadrados. Se presiona firmemente sobre el área descrita con la cinta orientada en una dirección paralela a las líneas limitativas una tira de cinta transparente (cinta 3M marca nº. 467 PSA) (de 19 x 5,5 cm). Luego se tira rápidamente de la cinta un ángulo de 90°, pero sin dar tirones. Cualquier rotura entre el revestimiento de fluoropolímero y el sustrato de PET se considera fallo.

Composiciones de mezcla de poliesteruretano/PVF

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 demuestra la adherencia de revestimientos de fluoropolímero a películas sustrato polímeras. Una variedad de dioles y trioles poliéster (Desmophen®, Bayer MaterialSciene) reticulados a revestimiento de fluoropolímero basado en PVF usando el trímero isocianurato de hexametildiisocianato (Desmodur® N-3300, Bayer Materialíense) muestra adherencia a PET no modificado. Los poliésteres de la Tabla 1 son representativos.

Tabla 1: Poliéster dioles y trioles

Desmophen®poliester	Diol-1	Diol-2	Triol	Ácido	Peso equi	MP	MW
F-2060B	EG	BD	TMP	AA	660	30	

Desmophen®poliester	Diol-1	Diol-2	Triol	Ácido	Peso equi	MP	MW
S-1028-55	HD			PA	1020	20	2000
F-2035	HD		TMP	AA	216	35	650
S-1040P55	EG	BD		AA	1020	30	2000
S-101P-55	EG			AA	1020	60	2000
S-101P-110	EG			AA	510	60	1000
S-105-55	HD			AA	1020	60	2000
S-107-55	NPG			AA	1020	25	2000
S-108-46	PG			AA	1220	10	

EG = etilenglicol
 BD = 1,4-butanodiol
 HD = 1,6-hexandiol
 NPG = neopentilglicol
 PG = propilenglicol
 TMP = trimetilolpropano
 AA = ácido adípico
 PA = ácido ftálico

Procedimiento:

- 5 Cada uno de los poliésteres de la Tabla 1 se combinó con una dispersión de PVF de 42% de sólidos en carbonato de propileno (30 partes de poliéster por 100 partes de PVF usando soluciones de 50% de sólidos del poliéster en carbonato de propileno), un equivalente de Desmodur® N-3300 (agente reticulador poliisocianato) en relación al contenido de hidroxilo de poliéster y 0,02 partes de dilaurato de dibutilestano por 100 partes de PVF
- Las mezclas resultantes se sacudieron en una mesa de sacudida de pintura durante 15 minutos.
- Las mezclas se rebajan a una película de PET Melinex® 442 de 75 µm (DuPont Teijin Films) usando un cuchillo de rebaje de 300 µm.
- 10 Se aplicó un lecho pesado de una dispersión de PVF a lo largo de un borde de la película de ensayo húmeda para producir un apoyo al iniciar la peladura después de la tostación.
- Las películas revestidas se tostaron en horno a 220°C durante 5 minutos usando soportes para sujetar la película.
- Después de enfriar, el lecho de PVF puro se usó para iniciar la peladura; las muestras se cortaron en tiras de 25 mm de anchura y se midieron las resistencias a peladura instrumentadas.
- 15 En la Tabla 2 se muestran las resistencias a peladura resultantes.

Tabla 2: Resultados de adherencia en PET no modificado

Muestra	Desmophe®poliéster	Peladura media, kg/2,54 cm	Peladura media, kg/cm
1	F-2060B	1,2	0,48
2	S-1028-55	0,4	0,16

Muestra	Desmophe®poliéster	Peladura media, kg/2,54 cm	Peladura media, kg/cm
3	F-2035	0,8	0,32
4	S-1040P-55	1,4	0,56
5	101P-55	1,5	0,6
6	S-101P-110	1,0	0,4
7	S-105-55	0,9	0,36
8	S-107-55	1,5	0,6
9	S-108-46	1,6	0,64

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 demuestra los efectos de la composición de polímero adhesivo reticulado compatible sobre la resistencia de adherencia de revestimientos de fluoropolímero sobre películas sustrato polímeras no modificadas. Algunos polímeros adhesivos reticulados compatibles funcionan mejor que otros y pueden promover adherencia a una concentración mucho más baja. La Tabla 3 muestra resultados para Desmophen® F-2060B y S-101 P-55, poliésteres que variaban de 10 a 30 partes de poliéster por 100 partes de PVF. La Tabla 4 muestra resultados para Desmophen® F-2060B de 1 a 10 partes de poliéster por 100 partes de PVF. Se hicieron las muestras 10 a 26 usando cada una red más pesada de PET, 125 µm Mylar® A (DuPont Teijin Films).

Tabla 3: Sensibilidad de la adherencia a tipo de poliéster y concentración

Muestra	Desmophen® poliéster	PPH poliéster sobre PVF	Peladura media kg/2,54 cm	Peladura media, kg/cm
10	F-2060B	10	3,7	1,48
11	F-2060B	15	3,5	1,4
12	F-2060B	20	2,3	0,92
13	F-2060B	25	2,8	1,12
14	F-2060B	30	2,8	1,12
15	S-101P-55	10	0,7	0,28
16	S-101P-55	15	1,4	0,56
17	S-101P-55	20	1,0	0,4
18	S-101P-55	25	1,9	0,76
19	S-101P-55	30	2,5	1,0

10 **Tabla 4:** Resultados de la adherencia para formulaciones de Desmophen® F-2060B Poliéster de baja concentración

Muestra	Desmophen® poliéster	PPH poliéster sobre PVF	Peladura media kg/2,54 cm	Peladura media kg/2,54 cm
20	F-2060B	1	0,3	0,12
21	F-2060B	2	3,9	1,56
22	F-2060B	3	3,6	1,44
23	F-2060B	4	3,7	1,48
24	F-2060B	5	3,8	1,52
25	F-2060B	10	1,7	0,68

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 demuestra los efectos de la composición del agente de reticulación sobre la resistencia de adherencia de revestimiento de fluoropolímero sobre películas sustrato polímera no modificada. La Tabla 5 muestra los resultados de la adherencia para una variedad de poliésteres en función de la cantidad usada de agente de reticulación Desmodur®. Los mejores resultados se obtienen con un equivalente o exceso de agente de reticulación.

5

Tabla 5: Adherencia en función de la concentración de agente de reticulación

Muestra	Poliéster Desmophen®, 30 PPH en PVF	Agente de reticulación % en moles	Peladura media, kg/2,54 cm	Peladura media, kg/cm
26	F-2060B	75	0,3	0,12
27	F-2060B	100	2,0	0,8
28	F-2060B	125	2,1	0,84
29	F-2060B	150	2,2	0,88
30	S-1028-55	75	0,2	0,08
31	S-1028-55	100	0,3	0,12
32	S-102855	125	0,6	0,24
33	S-102855	150	0,7	0,28
34	F-2035	75	0,5	0,2
35	F-2035	100	1,3	0,52
36	F-2035	125	2,2	0,88
37	F-2035	150	1,6	0,64
38	S-101P-55	75	0,2	0,8
39	S-101P-55	100	2,6	1,04
40	S-101P-55	125	2,2	0,88
41	S-101P-55	150	2,1	0,84
42	S-105-55	75	0,2	0,08
43	S-105-55	100	2,0	0,8

Muestra	Poliéster Desmophen®, 30 PPH en PVF	Agente de reticulación % en moles	Peladura media, kg/2,54 cm	Peladura media, kg/cm
44	S-105-55	125	2,4	0,96
45	S-105-55	150	2,3	0,92

Ejemplo 4

El ejemplo 4 demuestra además los efectos de la composición del agente de reticulación sobre la resistencia de adherencia de revestimientos de fluoropolímero sobre películas sustrato polímeras no modificadas. Además, este ejemplo demuestra los efectos de un pigmento sobre la resistencia de adherencia de revestimientos de fluoropolímero en películas sustrato polímeras. La Tabla 6 muestra una comparación de resultados de adherencia para Desmophen® F-2060B reticulado con HMDI isocianurato trímero (Desmodur® N-3300) o el HMDI biuret trímero (Desmodur® N-75). Los resultados muestran que Desmodur® N-75 es eficaz en la promoción de la adherencia en esta sistema también. Las muestras 46 a 55 usaron el procedimiento descrito en el Ejemplo 1 en redes de 75 µm de Melinex® 442 que además contenían 45 partes de polímero blanco por 100 partes de PVF

Tabla 6: Agente de reticulación alternativo

Muestra	Desmophen® poliéster, 30PPH en PVF	Agente de reticulación Desmodur®	Agente de reticulación % en moles	Peladura media kg/2,54 cm	Peladura mdia kg/cm
46	F-20608B	N-3300	75	0,1	0,0
47	F-20608B	N-3300	100	1,2	0,48
48	F-20608B	N-3300	125	1,8	0,72
49	F-20608B	N-3300	150	1,6	0,64
50	F-20608B	N-3300	200	1,4	0,56
51	F-20608B	N-75	75	0,1	0,04
52	F-20608B	N-75	100	0,7	0,28
53	F-20608B	N-75	125	1,1	0,44
54	F-20608B	N-75	150	0,9	0,3
55	F-20608B	N-75	200	0,4	0,16

Composiciones de mezcla de policarbonato uretano/PVF

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 demuestra además la adherencia de revestimientos de fluoropolímero a películas sustrato polímeras en función de la composición de polímero adhesivo reticulado compatible en el revestimiento de fluoropolímero. La Tabla 7 muestra los resultados de adherencia para redes de policarbonato uretano en una matriz de PVF cuando se forma en una superficie de PET no modificado. El policarbonato uretano deriva de un policarbonatodiol. Se hizo reaccionar Desmphen® C-2200 (Bayer MaterialScience) con el agente de reticulación Desmodur® N-3300 isocianatofuncional. Los procedimientos usados son los mismos que los descritos antes para poliesteruretanos. Todas las muestras utilizaron un equivalente del agente de reticulación en relación al policarbonatodiol y utilizaron 0,02 partes de dilaurato de dibutilestaño por 100 partes de PVF. Desmophen® C-2200 es un policarbonato de 2000 MW derivado formalmente de 1,6-hexanodiol más ácido carbónico. Los resultados muestran la fuerte adherencia a baja concentración de policarbonato uretano en ausencia de pigmento.

Tabla 7: Adherencia con formulaciones mezcla de policarbonato uretano

Muestra	PPH policarbonato diol sobre PVF	% en moles de Desmodur® N-3300 sobre policarbonatodiol	Peladura media, kg/2,54 cm	Peladura media, kg/cm
56	0,5	100	3,7	1,48
57	2	100	3,8	1,52
58	2	100	3,2	1,28

Ejemplo 6

5 La Tabla 8 muestra los resultados de adherencia para la adición de pigmento blanco a una formulación de mezcla de policarbonato uretano como el Ejemplo 5 a 1 parte de policarbonato por 100 partes de PVF y un equivalente de agente de reticulación en relación a policarbonatodiol. Los resultados muestran claramente que el pigmento puede interrumpir la formación de una unión adhesiva con la formulación.

Tabla 8: Resultados de adherencia con pigmento blanco

Muestra	Desmophen® C-2200 sobre PVF (PPH)	% en moles de agente de reticulación sobre Desmophen® C-2200	Pigmento blanco sobre PVF (PPH)	Peladura meda, kg/2,54 cm	Peladura meda, kg/ cm
59	1	100	0	4,8	1,92
60	1	100	10	0,0	0,0
61	1	100	20	0,0	0,0
62	1	100	30	0,0	0,0

Ejemplo 7

10 La Tabla 9 muestra los resultados de la adherencia para formulaciones del tipo descrito en los Ejemplos 5 y 6 pero que permiten la presencia de pigmento. El aumento de la cantidad de policarbonatodiol en combinación con más de un equivalente de agente de reticulación isocianatofuncional produce formulaciones que tolerarán el pigmento y que todavía proporcionan uniones adhesivas fuertes entre la mezcla de policarbonato uretano/PVF y una red de PET no modificado. A 10 partes de policarbonatodiol y 30 partes de pigmento blanco, las mejores uniones se alcanzan en el intervalo de 50 a 200 % en moles de agente de reticulación en relación al policarbonatodiol.

15

Tabla 9: Resultados de adherencia con pigmento

Muestra	PPH policarbonato sobre PVF	% en moles de Desmodur® N-3300 sobre Desmophen® C2200	Pigmento sobre PVF	Peladura meda, kg/2,54 cm	Peladura meda, kg/ cm
63	10	100	30	0,2	0,08
64	10	200	30	2,3	0,92
65	10	400	30	0,2	0,8
66	10	150	30	3,2	1,28
67	10	200	30	2,7	1,08
68	10	250	30	1,9	0,76
69	10	300	30	1,1	0,44

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 muestra el procedimiento de revestimiento en condiciones comercialmente prácticas. Además, este ejemplo muestra la importancia de un calentamiento adecuado para producir uniones duraderas que sobrevivirán unas condiciones de calor y humedad abusivas comunes para ensayo de soporte fotovoltaico. La totalidad de estas muestras tienen 10 partes de policarbonatodiol (Desmophen® C-2200) en relación a PVF en combinación con 150 o 200% en moles del agente de reticulación (Desmodur® N-3300). Además, en cada una se utilizó 0,02 partes de catalizador dilaurato de dibutilestaño y 30 partes de pigmento blanco por 100 partes de PVF. Las mezclas de revestimiento se aplicaron a una red de 75 µm de PET no modificado (Melinex® 377) usando un procedimiento de grabado inverso y calcinando luego en un horno de flotación de 3 zonas. Las zonas del horno, cada una de 15 m de largo, se ajustaron a 150°C/175°C/220°C antes de revestir. Las velocidades de las líneas se variaron de 1,5 a 9 metros por minuto.

Los revestimientos resultantes se sometieron luego a tratamiento corona en la superficie exterior usando un dispositivo de chispa mantenido a mano para unir a EVA. Se formaron módulos fotovoltaicos simulados por laminación en vacío a paneles de vidrio usando una resina encapsulante de EVA 15295P/UF (Specialized Technology Resources, Inc.), común en la industria fotovoltaica (10 min en vacío + 5 min a presión a 150°C). Los paneles resultantes tenían la construcción siguiente:

75 µm de PET/25 µm de revestimiento/650 µm de EVA/3125 µm de panel de vidrio

Las muestras hechas de esta manera se sometieron luego a 85°C/85% de h.r. durante 6 semanas. Se realizaron ensayos de peladura y adherencia de corte reticular a las 0, 2, 4 y 6 semanas de exposición. Las uniones entre los revestimientos y EVA eran demasiado fuertes para ser peladas a mano. Se pinzaron en las pestañas hemostatos y luego se retorcieron para forzar la peladura. Los resultados del ensayo de peladura se recogen en la Tabla 10 y los del ensayo de adherencia de corte reticular en la Tabla 11.

Tabla 10: Ensayo de peladura después de exposición en la cabina de humedad

Muestra	% en moles de agente de reticulación	Velocidad de la línea , m/nin	Tiempo 0	2 semanas	4 semanas	6 semanas
70	150	9	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo
71	150	3	Pasa	Pasa	Pasa	Fallo
72	150	1,5	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
73	200	9	Fallo	Fallo	Fallo	Fallo
74	200	3	Pasa	Pasa	Pasa	Fallo
75	200	1,5	Pasa	Pasa	Fallo	Pasa

Tabla 11: Ensayo de corte reticular después de exposición en la cabina de humedad

Muestra	% en moles de agente de reticulación	Velocidad de la línea , m/nin	Tiempo 0	2 semanas	4 semanas	6 semanas
70	150	9	Fallo	Fallo	Fallo	Falla
71	150	3	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
72	150	1,5	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
73	200	9	Fallo	Fallo	Fallo	Falla
74	200	3	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa
75	200	1,5	Pasa	Pasa	Pasa	Pasa

Obsérvese que no se requieren todas las actividades descritas antes en la descripción general o los ejemplos, que puede no ser requerida una porción de una actividad específica, y que además de las descritas, pueden realizarse una o varias otras más. Además, el orden en el que están expuestas las actividades no es necesariamente el orden

en que se realizan. Después de leer la memoria, los expertos experimentados serán capaces de determinar qué actividades se pueden usar para sus necesidades y deseos específicos.

5 En la memoria anterior se ha descrito la invención anterior con referencia a realizaciones específicas. Sin embargo, un experto en la técnica de cualificación normal apreciará que se pueden hacer modificaciones o uno o varios cambios diferentes sin desviarse del alcance de la invención según se define en las reivindicaciones anexas. Consecuentemente, la memoria y las figuras se han de considerar en sentido ilustrativo más que restrictivo y se entiende que tales modificaciones y otros cambios se incluyen dentro del alcance de la invención.

10 En lo que antecede se han descrito uno o varios beneficios, una o varias soluciones de uno o varios problemas, o cualquier combinación de todos ellos, en relación a una o varias realizaciones específicas. Sin embargo, los beneficios, ventajas, soluciones a problemas o cualquier combinación de los mismos, o cualesquier elementos que pueden causar beneficio, ventaja o solución alguna, o que sea más pronunciada, no ha de interpretarse como un rasgo o elemento crítico, requerido o esencial de cualquiera o la totalidad de las reivindicaciones.

15 Se ha de apreciar que ciertos rasgos característicos de la invención que por razones de claridad se han descrito antes y seguidamente en el contexto de realizaciones separadas, también se pueden proporcionar en combinación con una realización individual. Inversamente, diversos rasgos característicos de la invención que se describen por razones de brevedad en el contexto de una realización, también se pueden proporcionar separadamente o en cualquier subcombinación. Además, los valores indicados en intervalos incluyen cada uno y todos los valores del intervalo.

REIVINDICACIONES

1. Una película revestida de fluoropolímero que comprende:

una película sustrato polímera sin capa de imprimación; y

un revestimiento de fluoropolímero sobre la película sustrato polímera, revestimiento de polímero que comprende:

5 un fluoropolímero seleccionado entre homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno; y

10 un polímero adhesivo reticulado compatible que comprende grupos funcionales seleccionados entre ácido carboxílico, ácido sulfónico, aziridina, anhídrido, amina, isocianato, melamina, epoxi, hidroxilo y combinaciones de los mismos, en la que el revestimiento de fluoropolímero comprende redes interpenetrantes de fluoropolímero y polímero adhesivo reticulado compatible, polímero adhesivo reticulado compatible que se selecciona entre el grupo constituido por poliésteres, poliéster uretanos, policarbonatos, policarbonato uretanos, acrílicos, poliuretanos acrílicos, poliéteres, polieter uretanos, copolímeros de etileno alcohol de vinilo, uretanos copolímeros de etileno alcohol de vinilo, poliamidas, poliamida uretanos, poliamida ureas, poliacrilamidas, poliacrilamida uretanos y combinaciones de los mismos;

15 en la que la película de sustrato polímero comprende grupos funcionales en su superficie que interactúan con el polímero adhesivo reticulado compatible promoviendo la unión del revestimiento de fluoropolímero a la película sustrato polímera.

20 2. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que el polímero adhesivo reticulado compatible tiene funcionalidad saliente capaz de reaccionar con grupos funcionales complementarios en una superficie de película sustrato.

3. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que el fluoropolímero se selecciona entre el grupo constituido por homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilo que comprenden como mínimo 60% en moles de fluoruro de vinilo y homopolímeros y copolímeros de fluoruro de vinilideno que comprenden como mínimo 60% en moles de fluoruro de vinilideno..

25 4. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que el revestimiento de fluoropolímero comprende aproximadamente de 1 a aproximadamente 40% en peso de polímero adhesivo reticulado compatible en relación al contenido de sólidos de fluoropolímero.

5. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que el revestimiento de fluoropolímero comprende además pigmento.

30 6. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 5, en la que el revestimiento de fluoropolímero comprende aproximadamente de 1 a aproximadamente 35% en peso de pigmento en relación al contenido de sólidos de fluoropolímero.

7. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 5, en la que el revestimiento de fluoropolímero está en ambos lados de la película sustrato polímera.

35 8. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que la mencionada película sustrato polímera es una película sustrato polímera no modificada.

9. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que la película sustrato polímera comprende poliéster, poliamida, poliimida o cualquier combinación de los mismos.

40 10. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 9, en la que la película sustrato polímera comprende poliéster seleccionado entre el grupo constituido por poli(tereftalato de etileno), poli(naftalato de etileno) y combinaciones de los mismos.

11. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que el revestimiento de fluoropolímero tiene un espesor de aproximadamente 2,5 μm a aproximadamente 255 μm .

45 12. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que la película sustrato polímera tiene un espesor de aproximadamente 12,5 μm a 255 μm .

13. La película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1, en la que la película sustrato polímera

comprende además carga.

14. Una hoja soporte para un módulo fotovoltaico que comprende la película revestida de fluoropolímero de la reivindicación 1.