

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 685**

51 Int. Cl.:

H01L 31/048 (2014.01)

C09D 123/14 (2006.01)

C08L 23/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.05.2015 PCT/EP2015/060323**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.11.2015 WO15173175**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.05.2015 E 15721255 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2020 EP 3143645**

54 Título: **Composición de polipropileno para producir una capa de un módulo fotovoltaico**

30 Prioridad:

12.05.2014 EP 14167926

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

09.02.2021

73 Titular/es:

**BOREALIS AG (100.0%)
Wagramerstrasse 17-19
1220 Vienna, AT**

72 Inventor/es:

**PIEL, TANJA;
SULTAN, BERNT-ÅKE;
SANDHOLZER, MARTINA y
BERNREITER, KLAUS**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 804 685 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 polipropileno para producir una capa de un módulo fotovoltaico

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a una composición de polipropileno para un elemento de capa, a una capa de un elemento monocapa o multicapa, a un módulo fotovoltaico que comprende una capa que comprende una composición de polipropileno de la invención y al uso de la composición de polipropileno de la invención para producir una capa de módulo fotovoltaico.

Los módulos fotovoltaicos, también conocidos como módulos de células solares, producen electricidad a partir de la luz y se utilizan en diversos tipos de aplicaciones, también conocidas en el campo. El tipo de módulo fotovoltaico puede variar. Los módulos habitualmente tienen una estructura multicapa, es decir, varios elementos de capa diferentes con diferentes funciones, y pueden ser rígidos o flexibles. Los elementos de capa del módulo fotovoltaico pueden variar con respecto a los materiales de capa y la estructura de capa. El módulo fotovoltaico rígido puede contener, por ejemplo, un elemento superior de vidrio rígido, un elemento de capa de encapsulación frontal, al menos un elemento de células fotovoltaicas junto con conectores, un elemento de capa de encapsulación posterior, un elemento de capa de lámina de refuerzo y, por ejemplo, un marco de aluminio. En módulos flexibles, el elemento de la capa superior puede ser, por ejemplo, una capa fluorada hecha de polivinilfluoruro (PVF) o polímero de polivinilideno fluoruro (PVDF). Los elementos de capa ejemplificados anteriormente pueden ser elementos monocapa o multicapa. Además, puede haber (una) capa(s) adhesiva(s) entre las capas de un elemento o entre los diferentes elementos de capa.

El elemento de la lámina de refuerzo puede contener capas pigmentadas. El elemento de lámina de refuerzo habitualmente funciona como un elemento de aislamiento. Sin embargo, también existen módulos fotovoltaicos con elemento conductivo de capa de lámina de refuerzo, dependiendo del tipo de módulo fotovoltaico.

La capa de la lámina de refuerzo habitualmente es una estructura multicapa que contiene, por ejemplo, una capa de un polímero fluorado, por ejemplo, PVF o PVDF, poliamida o poliéster. Estas soluciones son costosas y muchas de ellas también tienen una resistencia de aislamiento limitada, se hidrolizan fácilmente y proporcionan tasas de transmisión de vapor de agua bastante altas. Para compensar los inconvenientes anteriores, se necesitan elementos con estructuras multicapa, habitualmente también provistos de (una) capa(s) adhesiva(s) entre las capas. Las estructuras multicapa complican los procesos de fabricación y también generan un riesgo de deslaminación cuando están en uso.

La patente EP2277694 describe un módulo fotovoltaico que comprende un elemento de lámina de refuerzo que es un elemento multicapa en el que la capa protectora comprende una mezcla flexible de componentes de polipropileno. Los componentes de polipropileno en los ejemplos son los Hifax CA 10 A y Hifax CA 60 comerciales de LyondellBasell que según la ficha técnica pública de la compañía productora tienen una temperatura de ablandamiento Vicat de 60 °C o menos (A50 (50 °C/h 10 N)).

El documento WO 2005/040270 A1 desvela una película moldeada transparente y coloreada para la aplicación del etiquetado de moldes, en la que la película moldeada es una película moldeada mono o multicapa que tiene al menos una capa de composiciones de polímero de dos componentes. El primer componente es un polipropileno de alta cristalinidad. El segundo componente es un copolímero de polipropileno heterofásico.

El documento WO 00/39238 A1 desvela cierres de botellas hechos de poliolefinas, en el que la composición de polímero olefínico comprende del 90 % al 100 % en peso de un homopolímero de propileno cristalino y del 0 % al 10 % en peso de un copolímero elastomérico.

La tecnología de los módulos fotovoltaicos todavía se encuentra en un desarrollo considerable y existe una necesidad continua de diferentes soluciones para los materiales de capa a fin de satisfacer las diversas demandas en el campo de los módulos fotovoltaicos.

Figuras

La Figura 1 ilustra esquemáticamente un ejemplo de un módulo fotovoltaico.

60 Descripción de la invención

Por consiguiente, la presente invención se dirige a un módulo fotovoltaico que comprende al menos un elemento fotovoltaico y al menos una capa que comprende, preferiblemente que consiste en, una composición de polipropileno, en el que la composición de polipropileno comprende un copolímero heterofásico de propileno (A) que comprende, preferiblemente consiste en,

- un componente de matriz de polipropileno y
- un componente de copolímero de propileno elastomérico que se dispersa en dicha matriz de polipropileno,

y en el que la composición de polímero de polipropileno tiene

- 5
- una fracción de xileno soluble en frío (XCS) en una cantidad del 2 % al 30 % en peso, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 16152 (a 25 °C),
 - un índice de fluidez, MFR₂, de 0,2 a 20,0 g/10 min (norma ISO 1133, carga de 2,16 kg, 230 °C), y
 - una temperatura de ablandamiento Vicat de 148 °C a 165 °C, cuando se mide de acuerdo con el método A de la
- 10 norma ASTM D 1525.

La "composición de polipropileno" también se denomina en el presente documento "composición de la invención". El "copolímero heterofásico de propileno (A)" también se denomina en el presente documento "copolímero de PP (A)". El "componente de matriz de polipropileno" también se denomina en el presente documento "componente de matriz".

15 El "componente de copolímero de propileno elastomérico" también se denomina en el presente documento "componente elastomérico". La "fracción de xileno soluble en frío (XCS)" también se denomina en el presente documento "fracción XCS".

El "elemento fotovoltaico" significa que el elemento tiene actividad fotovoltaica. El elemento fotovoltaico puede ser un elemento de célula(s) fotovoltaica(s) como se conoce en la técnica o, por ejemplo, una capa de sustrato sobre la cual se somete una capa o depósito con actividad fotovoltaica, por ejemplo, una capa de vidrio en la que se imprime material de tinta con actividad fotovoltaica sobre uno de sus lados o un material con actividad fotovoltaica depositado sobre el sustrato. Por ejemplo, en las llamadas soluciones de película delgada de módulos fotovoltaicos, la tinta con actividad fotovoltaica se imprime sobre un lado de un sustrato de vidrio.

20

El elemento fotovoltaico es más preferiblemente un elemento de célula(s) fotovoltaica(s).

25

"Célula(s) fotovoltaica(s)" significa en el presente documento (un) elemento(s) de capa de células fotovoltaicas junto con conectores.

30

La "al menos una capa" significa en el presente documento una capa que es distinta de la capa conocida como capa adhesiva o como capa de sellado. La capa adhesiva (capa de sellado) es más delgada que la capa mencionada anteriormente y se utiliza para mejorar la adhesión entre dos capas reales. Los polímeros de capa adhesiva contienen preferiblemente grupos polares o son una mezcla de dos o más componentes poliméricos, por lo que al menos un componente contiene grupos polares.

35

Por consiguiente, el módulo fotovoltaico de la invención comprende al menos una capa que comprende la composición de la invención y opcionalmente una o más capas adicionales, por ejemplo, capa(s) adhesiva(s) que comprende(n) la composición de la invención.

40

Sorprendentemente, se ha comprobado que la combinación específica del contenido de solubles en frío de xileno (XCS) dado (parte amorfa), MFR y alta temperatura de ablandamiento Vicat de la composición de polipropileno de la invención proporciona una combinación de propiedades muy ventajosa, en concreto, 1) un nivel de rigidez (expresado como módulo de flexión tal y como se define a continuación), que es sorprendentemente útil en módulos fotovoltaicos, 2) una alta estabilidad térmica tanto durante la laminación como en la aplicación de uso final, y 3) un comportamiento de contracción muy ventajoso. Además, una capa de la composición de la invención tiene una excelente protección contra el agua (es decir, una baja tasa de transmisión de vapor de agua) y un excelente rendimiento eléctrico, como se muestra a continuación en la parte experimental.

45

Por consiguiente, la composición polimérica de la invención permite usar, si se desea, elementos de capa más simples en módulos fotovoltaicos, es decir, los elementos de capa pueden tener menos capas y/o capas más delgadas, por lo que se puede reducir el espesor del módulo fotovoltaico. Además, la capa formada, por ejemplo, laminada, de la composición de polipropileno ha minimizado o no tiene contracción.

50

Además, la composición de la invención proporciona un material de capa que es muy factible para el proceso de laminación a altas temperaturas de laminación. Además, se puede evitar o minimizar la formación de burbujas en el laminado obtenido.

55

Como se ha dicho, la composición de polipropileno también tiene una estabilidad de temperatura muy ventajosa en aplicaciones de uso final que pueden prolongar la vida útil del módulo.

60

Preferiblemente, la composición de polipropileno de la invención permite producir elementos multicapa, preferiblemente elementos multicapa de lámina de refuerzo, de un módulo fotovoltaico, en el que la capa o capas del elemento de lámina de refuerzo están libres de polímero que contiene fluoruro, tales como capas de polímero de fluoruro de polivinilideno o de polímero de fluoruro de polivinilo. Por lo tanto, preferiblemente la capa del elemento monocapa de la lámina de refuerzo o las capas del elemento de lámina de refuerzo multicapa del módulo

65

fotovoltaico de la invención está/están libre/es de polímero que contiene fluoruro.

Además, debido a las excelentes propiedades mecánicas y térmicas, la composición de la invención permite utilizar elementos multicapa en módulos fotovoltaicos, cuyos elementos consisten en capas basadas en poliolefinas. El polímero o polímeros de poliolefina pueden comprender, por ejemplo, uno o más monómeros seleccionados entre etileno y/o alfa-olefinas y, opcionalmente, uno o más de otros comonómeros seleccionados entre monómero que contiene silano y comonómeros polares. Opcionalmente, los grupos funcionales silano o polar, como el anhídrido maleico (MAH), pueden injertarse en una poliolefina de etileno y/o alfa-olefina.

Generalmente, un polipropileno heterofásico es un copolímero de propileno que comprende un homopolímero de propileno o un componente de matriz de copolímero aleatorio de propileno (1) y un componente de copolímero elastomérico (2) de propileno con uno o más copolímeros de etileno y/o de alfa olefina C4-C8, en el que el componente copolimérico elastomérico (amorfo) (2) se dispersa en dicho homopolímero de propileno o polímero de matriz de copolímero aleatorio (1).

Por consiguiente, el copolímero heterofásico de propileno (A) como se usa en el presente documento significa que el componente de copolímero de propileno elastomérico (amorfo) se dispersa (finamente) en el componente de matriz de polipropileno.

En el caso de que el componente de la matriz sea un homopolímero de propileno, entonces la cantidad de la fracción de xileno soluble en frío (XCS) (fracción amorfa) (% en peso) del copolímero heterofásico de propileno (A) se entiende en esta solicitud también como la cantidad del componente de copolímero de propileno elastomérico presente en el copolímero de PP (A). Es decir, la fracción XCS del copolímero de PP (A) es en la práctica, y se considera en el presente documento como el componente elastomérico, ya que la cantidad de fracción XCS en el componente de la matriz es notablemente inferior.

La invención se dirige además a un uso de la composición de la invención tal y cómo se define arriba o abajo para producir al menos una capa de un elemento de un módulo fotovoltaico.

La composición de la invención, el copolímero de PP (A) de la invención, la al menos una capa, la capa preferida del elemento mono o multicapa, de un módulo fotovoltaico y el módulo fotovoltaico de la invención se describen a continuación y se reivindica con detalles adicionales, realizaciones, intervalos y propiedades preferidos, cuyas realizaciones, intervalos y propiedades preferidos se pueden combinar en cualquier orden.

Composición de polipropileno y copolímero heterofásico de propileno (A) de la invención

La composición de polipropileno, preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (A), preferiblemente tiene un módulo de flexión de al menos 900 MPa, preferiblemente de 950 a 3000 MPa, preferiblemente de 1000 a 2400 MPa, preferiblemente de 1100 a 2300 MPa, más preferiblemente de 1200 a 2200, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO178 tal y cómo se describe a continuación en Métodos de determinación.

La composición de polipropileno, preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (A), tiene preferiblemente una temperatura de fusión de 158 °C a 170 °C, preferiblemente de 160 °C a 170 °C, preferiblemente de 163 °C a 170 °C, más preferiblemente de 164 °C a 169 °C, cuando se mide tal y cómo se describe a continuación en Métodos de determinación.

La composición de polipropileno, preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (A), tiene preferiblemente una fracción de xileno soluble en frío (XCS) en una cantidad del 2 % al 30 % en peso, preferiblemente del 3 % al 20 % en peso, preferiblemente del 4 % al 17 % en peso, más preferiblemente del 4 % al 16 % en peso, cuando se mide tal y cómo se describe a continuación en Métodos de determinación.

La composición de polipropileno, preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (A), tiene preferiblemente un MFR₂ de 0,2 a 15,0 g/10 min, preferiblemente de 0,3 a 10 g/10 min, cuando se mide tal y cómo se describe a continuación en Métodos de determinación. El MFR contribuye a la procesabilidad y las propiedades mecánicas de la composición de polipropileno.

La composición de polipropileno, preferiblemente el copolímero heterofásico de propileno (A), tiene una temperatura de ablandamiento Vicat de 148 °C a 165 °C, más preferiblemente de 150 °C a 168 °C, cuando se mide tal y cómo se describe a continuación en Métodos de determinación.

El copolímero heterofásico de propileno (A) tiene un contenido de comonómero del 0,5 % al 20 % en peso, preferiblemente del 1,0 % al 20 % en peso, preferiblemente del 1,2 % al 10 % en peso, más preferiblemente del 2,0 % al 10 % en peso, más preferiblemente del 2 % al 8 % en peso, cuando se mide tal y cómo se describe a continuación en Métodos de determinación. El comonómero(s) se selecciona preferiblemente entre etileno y/o comonómeros de alfa olefina C4-C8, preferiblemente de etileno.

5 El componente de matriz de polipropileno del copolímero heterofásico de propileno (A) puede ser un copolímero u homopolímero aleatorio de propileno unimodal o multimodal que tienen un significado bien conocido. Copolímero aleatorio multimodal u homopolímero de propileno significa en el presente documento que tiene al menos dos fracciones de polímero que son diferentes, por ejemplo, con una o dos de las siguientes propiedades: 1) peso molecular promedio en peso o 2) MFR. En caso del copolímero aleatorio de propileno como componente de la matriz, el copolímero también puede ser multimodal con respecto a 3) el contenido de comonomero, opcionalmente en combinación con cualquiera o ambas de las diferencias anteriores 1) y 2).

10 El componente de matriz del copolímero de PP (A) puede ser un homopolímero o un copolímero aleatorio de propileno. Se prefiere que el componente de matriz del copolímero de PP (A) sea un homopolímero de propileno.

Por consiguiente, se prefiere que todos los comonomeros definidos anteriormente que estén presentes en el copolímero de PP (A) se originen a partir del componente de copolímero de propileno elastomérico.

15 El copolímero de PP (A) tiene preferiblemente una fracción de xileno soluble en frío (XCS) en una cantidad preferiblemente del 3 % al 20 % en peso. En el caso de una realización preferida, en la que el componente de la matriz es un homopolímero de propileno, el contenido de XCS representa la cantidad (% en peso) del componente elastomérico del copolímero de PP (A).

20 Se prefiere que el copolímero de PP (A) consista en el componente de matriz y el componente elastomérico. El copolímero de PP (A) puede comprender opcionalmente una fracción de prepolímero, como es bien conocido en el campo de los polímeros. En tal caso, la cantidad del prepolímero se calcula a la cantidad del componente de la matriz.

25 Además, se prefiere que la capa de un dispositivo eléctrico, o la al menos una capa preferida del módulo fotovoltaico, comprenda un copolímero de PP (A) que no está injertado. No injertado significa que dicho copolímero de PP (A) no está injertado con grupos funcionales, tales como grupos polares, como grupos de anhídrido de ácido maleico (MAH), o grupos que contienen silano.

30 Naturalmente, el elemento o elementos del módulo fotovoltaico de la invención pueden contener, además de la capa de un dispositivo eléctrico, o la al menos una capa preferida del módulo fotovoltaico, otra capa o capas que comprenden el copolímero de PP (A) de la invención que está injertada.

35 La composición de la invención puede comprender componentes poliméricos adicionales que son diferentes del copolímero de PP (A). Como ejemplo, otros componentes poliméricos son otros componentes poliolefínicos diferentes del copolímero de PP (A), tales como homo o copolímeros de etileno o alfa olefinas C3 a C8 junto con comonomero(s) distintos del primer monómero. Lo más preferiblemente, los componentes poliméricos presentes en la composición de la invención consisten únicamente en el copolímero de PP (A). Los "componentes poliméricos" excluyen en el presente documento cualquier polímero portador de productos aditivos, por ejemplo, lotes maestros de aditivos junto con el polímero portador, opcionalmente presente en la composición de la invención. Dichos polímeros portadores opcionales se calculan a la cantidad del aditivo respectivo basándose en la cantidad (100 %) de la composición de la invención.

45 Por consiguiente, en una realización, la composición de la invención comprende preferiblemente aditivos distintos de cargas (como retardantes de llama (FR)), luego la composición de la invención comprende, basándose en la cantidad total (100 % en peso) de la composición de copolímero de propileno,

- del 90 al 99,9999 % en peso del copolímero de PP (A) y
- del 0,0001 % al 10 % en peso de aditivos opcionales y preferibles.

50 La cantidad total de aditivos opcionales y preferibles está preferiblemente entre el 0,0001 % y el 5,0 % en peso, preferiblemente entre el 0,0001 % y el 2,5 % en peso.

55 En cuanto a aditivos opcionales y preferibles, la composición de la invención puede contener aditivos adicionales, preferiblemente aditivos convencionales para aplicaciones de módulos fotovoltaicos, incluyendo sin limitación, antioxidantes, estabilizadores de luz UV, agentes nucleantes, clarificadores, abrillantadores, captadores de ácido, así como agentes deslizantes, pigmentos, como negro de humo, óxido de titanio y talco, etc. Cada aditivo se puede usar, por ejemplo, en cantidades convencionales, con las cantidades totales de los aditivos presentes en la composición de propileno que son preferiblemente tal y cómo se definen a continuación. Dichos aditivos generalmente están disponibles en el mercado y se describen, por ejemplo, en el "Manual de aditivos plásticos", quinta edición, 2001 de Hans Doubt.

60 En otra realización, la composición de la invención comprende, además de los aditivos opcionales y preferibles como se ha definido anteriormente, también cargas, tales como FR con cantidades retardantes de llama o negro de humo con altas cantidades, entonces la composición de la invención comprende, basándose en la cantidad total (100 % en peso) de la composición de copolímero de propileno,

- del 30 % al 90 % en peso, preferiblemente del 40 % al 70 % en peso, del copolímero de PP (A) y
- del 10 % al 70 % en peso, preferiblemente del 30 % al 60 % en peso, de carga(s) y aditivos opcionales y preferibles.

5 Como ejemplos no limitantes, las cargas comprenden retardantes de llama, tales como hidróxido de magnesio, polifosfato de amonio, etc.

El copolímero de PP (A) puede ser de calidad comercial o puede producirse, por ejemplo, mediante procesos de polimerización convencionales.

10 En cuanto a la polimerización del copolímero heterofásico de propileno (A), los componentes individuales (matriz y componentes elastoméricos) del copolímero de PP (A) se pueden producir por separado y combinar mecánicamente mezclando en una mezcladora o extrusora. Sin embargo, se prefiere que el copolímero de PP (A) que comprende el componente de matriz y el componente elastomérico se produzca en un proceso secuencial, usando reactores en configuración en serie y operando en diferentes condiciones de reacción. Como consecuencia, cada fracción preparada en un reactor específico tendrá su propia distribución de peso molecular, MFR y/o distribución de contenido de comonomero.

15 El copolímero heterofásico de propileno (A) según esta invención se produce preferiblemente en un proceso de polimerización secuencial, es decir, en un proceso de múltiples etapas, conocido en la técnica, en el que el componente de matriz se produce al menos en un reactor de suspensión, preferiblemente al menos en un reactor de suspensión, y opcional, y preferiblemente en un reactor de fase gaseosa posterior, y posteriormente el componente elastomérico se produce al menos en uno, es decir, uno o dos reactores de fase gaseosa (gpr), preferiblemente en un gpr.

20 Por consiguiente, se prefiere que el copolímero de PP (A) se produzca en un proceso de polimerización secuencial que comprende las etapas de

- (a) polimerizar propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C4 a C12, preferiblemente propileno como el único monómero, en presencia de un catalizador en un primer reactor (R1),
- (b) transferir la mezcla de reacción de la primera fracción de polipropileno polimerizado, preferiblemente homopolímero de propileno, junto con el catalizador, a un segundo reactor (R2),
- (c) polimerizar en el segundo reactor (R2) y en presencia de dicho primer polímero de polipropileno, propileno y opcionalmente al menos un etileno y/o α -olefina C4 a C12, preferiblemente propileno como el único monómero, para obtener de este modo la segunda fracción de polipropileno, preferiblemente dicha segunda fracción de polipropileno es un segundo homopolímero de propileno, por lo que dicha primera fracción de polipropileno y dicha segunda fracción de polipropileno forman el componente matriz del copolímero de PP (A),
- (d) transferir la mezcla de reacción del componente de matriz polimerizada de la etapa (c) a un tercer reactor (R3),
- (e) polimerizar en el tercer reactor (R3) y en presencia del componente de matriz obtenido en la etapa (c), propileno y al menos un etileno y/o α -olefina C4 a C12 obteniendo así el componente elastomérico del copolímero de PP (A), en el que el componente de copolímero de propileno elastomérico se dispersa en dicho componente de matriz.

45 Opcionalmente, el componente elastomérico se puede producir en dos reactores, por lo que después de la etapa (e) anterior,

- (f) transferir el polipropileno (PP) en el que se dispersa la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico en un cuarto reactor (R4), y
- (g) polimerizar en el cuarto reactor (R4) y en presencia de la mezcla obtenida en la etapa (e) propileno y al menos un etileno y/o α -olefina C4 a C12 obteniendo así la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico, por lo que el polipropileno (PP), la primera fracción de copolímero de propileno elastomérico y la segunda fracción de copolímero de propileno elastomérico forman el copolímero de PP (A).

55 Preferiblemente, entre el segundo reactor (R2) y el tercer reactor (R3), los monómeros se evaporan.

El término "proceso de polimerización secuencial" indica que el copolímero heterofásico de propileno (A) se produce en al menos dos, tal como tres, reactores conectados en serie. Por consiguiente, el presente proceso comprende al menos un primer reactor (R1) y un segundo reactor (R2), más preferiblemente un primer reactor (R1), un segundo reactor (R2), un tercer reactor (R3) y opcionalmente un cuarto reactor (R4). El término "reactor de polimerización" indicará una de las principales etapas de polimerización. Así, en caso de que el proceso consista en cuatro reactores de polimerización, esta definición no excluye la opción de que el proceso global comprenda, por ejemplo, una etapa de prepolimerización en un reactor de prepolimerización. El término "consiste en" es solo una formulación de cierre en vista de los principales reactores de polimerización.

65 Cualquier fracción de prepolímero se cuenta en la cantidad de la primera fracción de polipropileno.

El primer reactor (R1) es preferiblemente un reactor de suspensión (SR) y puede ser cualquier reactor de tanque agitado simple o reactor de circuito cerrado, continuo o discontinuo, que funcione en masa o en suspensión. En masa significa una polimerización en un medio de reacción que comprende al menos el 60 % (p/p) de monómero.

5 De acuerdo con la presente invención, el reactor de suspensión (SR) es preferiblemente un reactor de circuito cerrado (LR) (en masa).

El segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor opcional (R4) son preferiblemente reactores de fase gaseosa (GPR). Dichos reactores de fase gaseosa (GPR) pueden ser cualquier reactor de lecho fluido o mezclado mecánicamente. Preferiblemente, los reactores de fase gaseosa (GPR) comprenden un reactor de lecho fluido agitado mecánicamente con velocidades de gas de al menos 0,2 m/s. Por lo tanto, se aprecia que el reactor de fase gaseosa es un reactor de lecho fluidizado, preferiblemente con un agitador mecánico.

10

Así, en una realización preferida, el primer reactor (R1) es un reactor de suspensión (SR), como un reactor de circuito cerrado (LR), mientras que el segundo reactor (R2), el tercer reactor (R3) y el cuarto reactor opcional (R4) son reactores de fase gaseosa (GPR). En consecuencia, para el proceso actual, se utilizan al menos tres, en concreto, un reactor de suspensión (SR), como un reactor de circuito cerrado (LR), un primer reactor de fase gaseosa (GPR-1), un segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y un tercer reactor de fase gaseosa (GPR-3) conectados en serie. En el caso de una etapa de prepolimerización, se coloca un reactor de prepolimerización antes del reactor de suspensión (SR).

15
20

Un proceso de etapas múltiples preferido es un proceso de "fase de gas en circuito cerrado", como el desarrollado por Borealis A/S, Dinamarca (conocido como tecnología BORSTAR®) descrito, por ejemplo, en la bibliografía de patentes, como en las patentes EP 0 887 379, WO 92/12182 WO 2004/000899, WO 2004/111095, WO 99/24478, WO 99/24479 o en WO 00/68315.

25

Otro proceso de fase de gas de suspensión adecuado es el proceso Spheripol® de LyondellBasell.

Preferiblemente, en el proceso actual para producir el copolímero heterofásico de propileno (A) como se ha definido anteriormente, las condiciones para el primer reactor (R1), es decir, el reactor de suspensión (SR), como reactor de circuito cerrado (LR), de la etapa (a) pueden ser las siguientes:

30

- la temperatura está dentro del rango de 50 °C a 110 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C, más preferiblemente entre 68 °C y 95 °C,
- 35 - la presión está dentro del rango de 20 bar a 80 bar (2000-8000 kPa), preferiblemente entre 40 bar a 70 bar (4000-7000 kPa),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Posteriormente, la mezcla de reacción de la etapa (a) se transfiere al segundo reactor (R2), es decir, el reactor de fase gaseosa (GPR-1), es decir, a la etapa (c), por lo que las condiciones en la etapa (c) son preferiblemente las siguientes:

40

- la temperatura está dentro del rango de 50 °C a 130 °C, preferiblemente entre 60 °C y 100 °C,
- 45 - la presión está dentro del rango de 5 °C bar a 50 bar (500-5000 kPa), preferiblemente entre 15 bar y 35 bar (1500-3500 kPa),
- se puede añadir hidrógeno para controlar la masa molar de una manera conocida per se.

Las condiciones en el segundo reactor de fase gaseosa (GPR-2) y en el tercer reactor opcional de fase gaseosa (GPR-3) son similares al segundo reactor (R2) (= primer reactor de fase gaseosa (GPR-1)).

50

El tiempo de residencia puede variar en las tres zonas del reactor.

En una realización del proceso para producir el componente de matriz del copolímero de PP (A), el tiempo de residencia en el reactor en masa, por ejemplo, de circuito cerrado, está en el intervalo de 0,1 a 2,5 horas, por ejemplo, de 0,15 a 1,5 horas y el tiempo de residencia en el reactor de fase gaseosa generalmente es de 0,2 a 6,0 horas, como de 0,5 a 4,0 horas.

55

Si se desea, la polimerización puede realizarse de manera conocida en condiciones supercríticas en el primer reactor (R1), es decir, en el reactor de suspensión (SR), como en el reactor de circuito cerrado (LR), y/o como un modo condensado en los reactores de fase gaseosa (GPR).

60

Preferiblemente, el proceso también comprende una prepolimerización con el sistema catalizador, tal y cómo se describe en detalle a continuación, que comprende un procatalizador de Ziegler-Natta, un donador externo y opcionalmente un cocatalizador.

65

En una realización preferida, la prepolimerización se realiza como polimerización en suspensión en masa en

propileno líquido, es decir, la fase líquida comprende principalmente propileno, con una pequeña cantidad de otros reactivos y, opcionalmente, componentes inertes disueltos en el mismo.

5 La reacción de prepolimerización se realiza habitualmente a una temperatura de 10 °C a 60 °C, preferiblemente de 15 °C a 50 °C, y más preferiblemente de 20 °C a 45 °C.

10 La presión en el reactor de prepolimerización no es crítica, pero debe ser lo suficientemente alta como para mantener la mezcla de reacción en fase líquida. Por lo tanto, la presión puede ser de 20 a 100 bar (2000-10.000 kPa), por ejemplo, de 30 a 70 bar (3000-7000 kPa).

15 Los componentes del catalizador preferiblemente se introducen todos en la etapa de prepolimerización. Sin embargo, cuando el componente catalizador sólido (i) y el cocatalizador (ii) pueden introducirse por separado, es posible que solo una parte del cocatalizador se introduzca en la etapa de prepolimerización, y la parte restante en las etapas de polimerización posteriores. También en dichos casos es necesario introducir tanto cocatalizador en la etapa de prepolimerización que se obtiene una reacción de polimerización suficiente en el mismo.

20 Es posible añadir otros componentes también a la etapa de prepolimerización. Por lo tanto, se puede añadir hidrógeno a la etapa de prepolimerización para controlar el peso molecular del prepolímero como se conoce en la técnica. Además, se puede usar un aditivo antiestático para evitar que las partículas se adhieran entre sí o a las paredes del reactor.

El control preciso de las condiciones de prepolimerización y los parámetros de reacción está dentro de las capacidades de la persona experta.

25 Después de que el copolímero heterofásico de propileno (A) se ha eliminado de la última etapa de polimerización, preferiblemente se somete a etapas de proceso para eliminar los hidrocarburos residuales del polímero. Dichos procesos son bien conocidos en la técnica y pueden incluir etapas de reducción de presión, etapas de purga, etapas de arrastre con vapor, etapas de extracción, etc. También son posibles combinaciones de diferentes etapas. Después de la eliminación de los hidrocarburos residuales, el copolímero de PP (A) se mezcla preferiblemente con aditivos, como es bien conocido en la técnica. Dichos aditivos se describen a continuación bajo la composición polimérica de la invención. Las partículas de polímero se extruyen entonces a gránulos como se conoce en la técnica. Preferiblemente, se usa una extrusora de doble tornillo co-giratoria para la etapa de extrusión. Dichas extrusoras son fabricadas, por ejemplo, por Coperion (Werner & Pfleiderer) y Japan Steel Works.

35 El copolímero de PP (A) de la invención se produce preferiblemente por polimerización usando cualquier tipo de Ziegler-Natta adecuado. El catalizador de tipo Ziegler-Natta adecuado típico es un componente de catalizador de Ziegler-Natta sólido estereoespecífico de alto rendimiento que comprende como componentes esenciales Mg, Ti y Cl. Además del catalizador sólido, los cocatalizadores y los donadores externos se usan habitualmente en el proceso de polimerización.

40 Los componentes del catalizador pueden estar soportados sobre un soporte particulado, tal como óxido inorgánico, como sílice o alúmina, o, generalmente, el haluro de magnesio puede formar el soporte sólido. También es posible que los componentes del catalizador no estén soportados en un soporte externo, sino que el catalizador se prepara por el método de solidificación en emulsión o por el método de precipitación.

45 Alternativamente, el copolímero de PP (A) de la invención se puede producir usando un sistema catalítico modificado tal y cómo se describe a continuación.

50 Más preferiblemente, se usa un compuesto de vinilo de fórmula (I) para la modificación del catalizador:



55 en la que R1 y R2 juntos forman un anillo saturado, insaturado o aromático de 5 o 6 miembros, que opcionalmente contienen sustituyentes, o representan independientemente un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, por lo que en el caso de que R1 y R2 formen un anillo aromático, no está presente el átomo de hidrógeno del resto -CHR1R2.

60 Más preferiblemente, el compuesto de vinilo (I) se selecciona entre: vinil cicloalcano, preferiblemente vinil ciclohexano (VCH), vinil ciclopentano, polímero de 3-metil-1-buteno y polímero de vinil-2-metilciclohexano. Lo más preferiblemente, el compuesto de vinilo (I) es un polímero de vinil ciclohexano (VCH).

65 El catalizador sólido generalmente también comprende un donador de electrones (donador de electrones interno) y opcionalmente aluminio. Los donadores de electrones internos adecuados son, entre otros, ésteres de ácidos carboxílicos o ácidos dicarboxílicos, como ftalatos, maleatos, benzoatos, citraconatos y succinatos, 1,3-diéteres o compuestos de silicio que contienen oxígeno o nitrógeno. Además, se pueden usar mezclas de donadores.

El cocatalizador habitualmente comprende un compuesto de alquil aluminio. El compuesto de alquil aluminio es preferiblemente trialquil aluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-isobutilaluminio o tri-n-octilaluminio. Sin embargo, también puede ser un haluro de alquilaluminio, como cloruro de dietilaluminio, cloruro de dimetilaluminio y sesquicloruro de etilaluminio.

5 Los donadores de electrones externos adecuados utilizados en la polimerización son bien conocidos en la técnica e incluyen éteres, cetonas, aminas, alcoholes, fenoles, fosfinas y silanos. Los donadores externos de tipo silano habitualmente son compuestos de organosilano que contienen enlaces Si-OCOR, Si-OR o Si-NR₂, que tienen silicio como átomo central, y R es un alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo o cicloalquilo con 1-20 átomos de carbono que son conocidos en la materia.

15 Ejemplos de catalizadores y compuestos adecuados en catalizadores se muestran entre otros, en los documentos WO 87/07620, WO 92/21705, WO 93/11165, WO 93/11166, WO 93/19100, WO 97/36939, WO 98/12234, WO 99/33842, WO 03/000756, WO 03/000757, WO 03/000754, WO 03/000755, WO 2004/029112, EP 2610271, WO 2012/007430, WO 92/19659, WO 92/19653, WO 92/19658, US 4382019, US 4435550, US 4465782, US 4473660, US 4560671, US 5539067, US5618771, EP45975, EP45976, EP45977, WO 95/32994, US 4107414, US 4186107, US 4226963, US 4347160, US 4472524, US 4522930, US 4530912, US 4532313, US 4657882, US 4581342, US 4657882.

20 **Módulo fotovoltaico**

Preferiblemente, la al menos una capa del módulo fotovoltaico de la invención es una capa de un elemento monocapa o multicapa de un módulo fotovoltaico.

25 Por consiguiente, se prefiere que la capa que comprende, preferiblemente que consiste en, la composición polimérica, que comprende, preferiblemente consiste en el copolímero heterofásico de propileno (A) como único componente(s) polimérico(s), sea una capa de un elemento multicapa del módulo fotovoltaico.

30 En una realización preferible, dicha capa del módulo fotovoltaico que comprende, preferiblemente que consiste en, la composición de polímero, que comprende, preferiblemente consiste en el copolímero heterofásico de propileno (A) como único componente(s) polimérico(s), es una capa laminada de un elemento multicapa.

35 En otra realización igualmente preferible, dicha capa del módulo fotovoltaico que comprende, preferiblemente que consiste en, la composición de polímero, que comprende, preferiblemente consiste en el copolímero heterofásico de propileno (A) como único componente(s) polimérico(s), es una capa coextruida de un elemento multicapa.

40 Se prefiere que dicha capa que comprende, preferiblemente que consiste en, la composición de polímero, que comprende, preferiblemente consiste en el copolímero heterofásico de propileno (A) como único componente(s) polimérico(s), sea una capa de un elemento de lámina de refuerzo, preferiblemente un laminado o una capa coextruida de un elemento multicapa de la lámina de refuerzo de un módulo fotovoltaico.

Preferiblemente, la capa del elemento monocapa de la lámina de refuerzo o las capas del elemento de lámina de refuerzo multicapa del módulo fotovoltaico de la invención están libres de polímero que contiene fluoruro.

45 El espesor del elemento de la lámina de refuerzo es preferiblemente de 0,02 a 2 mm, más preferiblemente de 0,1 a 1 mm y lo más preferiblemente de 0,2 a 0,5 mm.

50 Como es bien sabido, los elementos y la estructura de capas del módulo fotovoltaico de la invención pueden variar dependiendo del tipo de módulo deseado. El módulo fotovoltaico puede ser rígido o flexible. Un módulo fotovoltaico preferible de la invención comprende un elemento superior protector, por ejemplo, una lámina frontal de vidrio (cubierta frontal de vidrio), elemento de encapsulación frontal (encapsulante frontal), elemento(s) de células fotovoltaicas (células fotovoltaicas + conectores), elemento de encapsulación posterior (encapsulante trasero), elemento de lámina de refuerzo, preferiblemente elemento multicapa de lámina de refuerzo, y opcionalmente una cubierta protectora, como un marco de metal, tal como un marco de aluminio (con caja de conexiones). Además, los elementos anteriores pueden ser elementos monocapa o elementos multicapa.

Preferiblemente, al menos una capa del elemento de la lámina de refuerzo, preferiblemente del elemento multicapa de la lámina de refuerzo, comprende, preferiblemente consiste en, la composición de la invención.

60 El módulo fotovoltaico anterior puede tener elementos de capa adicionales además de los elementos mencionados anteriormente. Además, las capas de dichos elementos de capa pueden ser elementos multicapa y comprender también capas adhesivas para mejorar la adhesión de las capas del elemento multicapa. Puede haber capas adhesivas también entre los diferentes elementos. Como ya se ha mencionado anteriormente, una capa adhesiva opcional puede comprender la composición de la invención, por ejemplo, como una mezcla con componentes polares. O la capa adhesiva opcional puede comprender la composición de la invención, en la que el copolímero de PP (A) está injertado con funcionalidades polares.

Las láminas de vidrio, el elemento fotovoltaico, que es preferiblemente el elemento o elementos de las células fotovoltaicas junto con los conectores, y otros materiales para capas para el elemento o elementos de encapsulación y para el elemento de lámina de refuerzo utilizables con la capa actual de la composición de la invención, por ejemplo, son bien conocidos en el campo de los módulos fotovoltaicos y están disponibles en el mercado o pueden producirse de acuerdo con los métodos conocidos en la bibliografía para el campo de los módulos fotovoltaicos.

La Figura 1 ilustra la realización anterior del módulo fotovoltaico de la invención.

El módulo fotovoltaico de la invención se puede producir de una manera bien conocida en el campo de los módulos fotovoltaicos. Los elementos de capa polimérica que incluyen el elemento de lámina de refuerzo se producen, por ejemplo, por extrusión, preferiblemente por extrusión de película moldeada, de una manera convencional usando la extrusora convencional y el equipo de formación de película. Los elementos multicapa pueden coextruirse o laminarse parcial o totalmente.

Los diferentes elementos del módulo fotovoltaico habitualmente se ensamblan por medios convencionales para producir el módulo fotovoltaico final. Los elementos se pueden proporcionar por separado o parcialmente en forma integrada para dicha etapa de ensamblaje. Los diferentes elementos habitualmente se unen mediante laminación utilizando las técnicas de laminación convencionales en el campo.

El ensamblaje del módulo fotovoltaico es bien conocido en el campo de los módulos fotovoltaicos.

Métodos de determinación

Índice de fluidez: El índice de fluidez (MFR) se determina de acuerdo con la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la capacidad de flujo y, por lo tanto, de la capacidad de procesamiento del polímero. Cuanto mayor sea el índice de fluidez, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se mide a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.

Densidad: ISO 1183, medida en placas moldeadas por compresión

Contenido de comonomero: El contenido de comonomero se determinó mediante espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier cuantitativa (FTIR) después de la asignación básica calibrada mediante espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa de ¹³C de una manera bien conocida en la técnica. Las películas delgadas se comprimen a un espesor de entre 100-500 micrómetros y los espectros se registran en modo de transmisión.

Específicamente, el contenido de etileno de un copolímero de polipropileno-co-etileno se determina usando el área de pico corregida de la línea de base de las bandas cuantitativas encontradas en 720-722 y 730-733 cm⁻¹. Específicamente, el contenido de buteno o hexeno de un copolímero de polipropileno se determina usando el área de pico corregida de la línea base de las bandas cuantitativas encontradas a 1377-1379 cm⁻¹. Se obtienen resultados cuantitativos basados en la referencia al espesor de la película.

Se supone que el contenido de comonomero sigue la regla de mezcla (ecuación 2):

$$C_b = w_1 \cdot C_1 + w_2 \cdot C_2 \quad (ec. 2)$$

Donde C es el contenido de comonomero en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla general, componente 1 y componente 2, respectivamente.

Como es bien sabido por el experto en la materia, el contenido de comonomero en peso en un copolímero binario se puede convertir al contenido de comonomero en moles usando la siguiente ecuación

$$c_m = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{c_w} - 1\right) \cdot \frac{MW_c}{MW_m}} \quad (ec. 3)$$

donde c_m es la fracción molar de las unidades de comonomero en el copolímero, c_w es la fracción en peso de las unidades de comonomero en el copolímero, MW_c es el peso molecular del comonomero (como etileno) y MW_m es el peso molecular del monómero principal (es decir, propileno).

Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f): Medidos con calorimetría de barrido diferencial (DSC) Mettler TA820 en 5 a 10 mg de muestras. La DSC se ejecuta de acuerdo con la norma ISO 3146/parte 3/método C2 en un ciclo de calor/frío/calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min (calentamiento y enfriamiento) en el rango de temperatura de +23 °C a +210 °C. La temperatura de fusión y el **calor de fusión (H_f)** se determinan a partir de la

segunda etapa de calentamiento. Las temperaturas de fusión se tomaron como los picos de las endotermias.

5 Módulo de flexión: El módulo de flexión se determinó de acuerdo con la norma ISO 178. Las muestras de ensayo que tenían unas dimensiones de 80 x 10 x 4,0 mm³ (largo x ancho x espesor) se prepararon mediante moldeo por inyección de acuerdo con la norma EN ISO 1873-2. La longitud de separación entre los soportes fue de 64 mm, la velocidad de prueba fue de 2 mm/min y la fuerza fue de 100 N.

10 Xileno soluble en frío (XCS): La cantidad de la fracción de xileno soluble en frío se determinó de acuerdo con la norma ISO 16152. La cantidad de polímero que permanece disuelto a 25 °C después del enfriamiento se da como la cantidad de polímero soluble en xileno.

En el presente documento se supone que el contenido de polímero soluble en xileno sigue la regla de mezcla (ecuación 4):

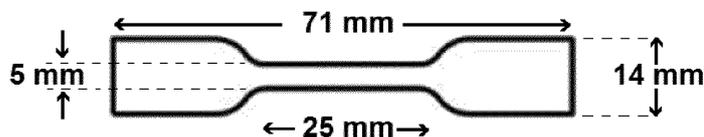
$$15 \quad XS_b = w_1 \cdot XS_1 + w_2 \cdot XS_2 \quad (ec. 4)$$

Donde XCS es el contenido de polímero soluble en xileno en % en peso, w es la fracción en peso del componente en la mezcla y los subíndices b, 1 y 2 se refieren a la mezcla global, componente 1 y componente 2, respectivamente.

20 Resistencia al impacto Charpy con muesca: NIS se determinó de acuerdo con la norma ISO 179-1eA: 2000 en muestras con muescas en V de 80 x 10 x 4 mm³ a 23 °C, 0 °C, -10 °C o -20 °C, como se especifica en la parte experimental. Las muestras de ensayo se prepararon mediante moldeo por inyección utilizando una maquinaria IM V TECH 60 en línea con la norma EN ISO 1873-2 (80 x 10 x 4 mm³).

25 La temperatura de fusión fue de 200 °C y la temperatura del molde fue de 40 °C.

30 Módulo de tracción; esfuerzo de tracción en el límite elástico y el esfuerzo de tracción hasta rotura: Se miden de acuerdo con la norma ISO 527-2: 1996 (velocidad de la cabeza transversal = 1 mm/min; 23 °C) usando una forma de hueso de perro extraído de las muestras de película preparadas tal y como se describe en la parte experimental. Dimensiones del hueso de perro:



35 Tensión de ruptura: Se midió la ruptura eléctrica a 50 Hz y a un aumento de tensión de 2 kV/s en un corte de 50 x 50 mm de las láminas de refuerzo respectivas. Se utilizaron electrodos de acero inoxidable de acuerdo con la norma EN 60243 y con un diámetro de 25 mm y bordes redondeados a un radio de 3 mm. La prueba se realizó a 22 °C en aceite mineral (Shell Diala). La corriente de disparo fue de 5 mA.

40 Velocidad de transmisión del vapor de agua: La transmisión del vapor de agua se midió a 23 °C y una humedad relativa del 85 % de acuerdo con la norma ISO 15106-3.

Adhesión (resistencia al desprendimiento) entre el encapsulante y la lámina de refuerzo

45 Se colocó una película de teflón entre el vidrio y la capa externa de encapsulante para evitar la adhesión hacia el vidrio. En este punto, se cortaron franjas de 15 mm de ancho y se probaron a 50 mm/minutos a temperatura ambiente con una máquina de ensayo de la tracción de Zwick. La resistencia al desprendimiento calculada es un promedio de tres muestras.

50 Viscosidad intrínseca: La viscosidad intrínseca se midió de acuerdo con la norma DIN ISO 1628-1 (octubre de 1999) en decalina a 135 °C.

Temperatura de ablandamiento Vicat: Medida según el método A de la norma ASTM D 1525 (50 °C/h, 10 N).

55 **Parte experimental**

A. Prueba de las composiciones de la invención (Inv. 1-Inv. 5)

Inventivo 1 (Inv. 1):

60 Polimerización de un copolímero heterofásico de propileno (A)

Preparación del catalizador:

- 5 Primero, se suspendieron 0,1 mol de $MgCl_2 \cdot 3 EtOH$ en condiciones inertes en 250 ml de decano en un reactor a presión atmosférica. La solución se enfrió a una temperatura de $-15\text{ }^\circ\text{C}$ y se añadieron 300 ml de $TiCl_4$ frío manteniendo la temperatura a dicho nivel. A continuación, la temperatura de la suspensión se incrementó lentamente a $20\text{ }^\circ\text{C}$. A esta temperatura, se añadieron 0,02 mol de dietilhexilftalato (DOP) a la suspensión. Después de la adición del ftalato, la temperatura se elevó a $135\text{ }^\circ\text{C}$ durante 90 minutos y la suspensión se dejó reposar durante 60 minutos. A continuación, se añadieron otros 300 ml de $TiCl_4$ y la temperatura se mantuvo a $135\text{ }^\circ\text{C}$ durante 120 minutos. Después de esto, el catalizador se filtró del líquido y se lavó seis veces con 300 ml de heptano a $80\text{ }^\circ\text{C}$. A continuación, el componente catalizador sólido se filtró y se secó. El catalizador y su concepto de preparación se describen en general, por ejemplo, en las publicaciones de patentes EP 491 566, EP 591 224 y EP 586 390.
- 15 A continuación se añadieron trietilaluminio (TEAL), díciclopentildimetoxisilano (DCPDMS) como donador (Do), catalizador como se produjo anteriormente y vinilciclohexano (VCH) en aceite, como aceite mineral, por ejemplo Technol 68 (viscosidad cinemática a $40\text{ }^\circ\text{C}$ de 62-74 cSt), en cantidades de modo que la relación Al/Ti era de 3-4 mol/mol, la relación Al/Do también era de 3-4 mol/mol, y la relación en peso de VCH/catalizador sólido era de 1:1. La mezcla se calentó a $60\text{-}65\text{ }^\circ\text{C}$ y se dejó reaccionar hasta que el contenido del vinilciclohexano sin reaccionar en la mezcla de reacción fue inferior a 1000 ppm. La concentración de catalizador en la suspensión final de aceite-catalizador era del 10-20 % en peso.

Polimerización

- 25 En el ejemplo Inv. 1, la matriz estaba formada de un homopolímero de propileno que se preparó en un reactor de circuito cerrado y un reactor de fase gaseosa (GPR1). El polímero obtenido se estabilizó con estabilizador convencional y antioxidante. En la Tabla 1 se muestra más información sobre el homopolímero de propileno que constituye la matriz.
- 30 Posteriormente, el homopolímero de propileno se transfirió a un segundo reactor de fase gaseosa (GPR2) donde se preparó el polipropileno elastomérico. El polímero obtenido se estabilizó en una extrusora de doble tornillo convencional con estabilizadores convencionales, es decir, estearato de calcio y antioxidante fenólico, en cantidades convencionales, y se granuló para pruebas adicionales como se indica a continuación.

35

Tabla 1: Parámetros del proceso

| | |
|--|--------|
| | Inv. 1 |
| Alimentación del catalizador (g/h) | 5,0 |
| Contenido de Ti, % | 1,9 |
| Alimentación del donador (g/t propileno) | 80 |
| Relación Al/Ti (mol/mol) | 127 |
| Relación Al/donador (mol/mol) | 5,0 |
| Prepolimerización | |
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 40 |
| Alimentación de hidrógeno (g/h) | 0,5 |
| Reactor de circuito cerrado | |
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 85 |
| Presión (kPa) | 5462 |
| Relación H ₂ /C ₃ (mol/kmol) | 0,07 |
| MFR10 (g/10 min) | 1,1 |
| Reactor de fase gaseosa 1 | |
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 95 |
| Presión (kPa) | 2301 |
| Relación H ₂ /C ₃ (mol/kmol) | 214 |
| MFR2 (g/10 min) | 0,33 |
| Reactor de fase gaseosa 2 | |
| Temperatura ($^\circ\text{C}$) | 60 |
| Presión (kPa) | 2000 |
| Relación C ₂ /C ₃ (mol/kmol) | 700 |
| Relación H ₂ /C ₂ (mol/kmol) | 14 |

Inventivo 2 (Inv. 2):

Polimerización de un copolímero heterofásico de propileno (A)

1. Componente de la matriz: Homopolímero de propileno

5 Catalizador:

El catalizador de Ziegler-Natta, ZN104, comercializado por Basell.

Polimerización

10 Un reactor de autoclave de 5 l se purificó mediante limpieza mecánica, lavado con hexano y calentamiento al vacío/ciclos de N₂ a 160 °C. Después de buscar fugas con 30 bar (3000 kPa) de N₂ durante la noche, el reactor se sometió a vacío y se llenó con 1110 g de propileno mediante pesaje y 8 ml de H₂ mediante control de la presión desde un cilindro de acero 501. Se activaron 10 mg de catalizador ZN104 durante 10 minutos con una mezcla de trietilaluminio (TEAl; solución en hexano 1 mol/l) y dicitlopentildimetoxisilano como donador (0,3 mol/l en hexano) – en una relación molar de 5 después de un tiempo de contacto de 5 min– y 10 ml de hexano en un alimentador de catalizador. La relación molar de TEAl y Ti de catalizador fue de 250. Después de la activación, el catalizador se purgó con 300 g de propileno en el reactor agitado con una temperatura de 23 °C. La velocidad de agitación se mantuvo a 250 rpm. Después de 6 minutos de prepolimerización a 23 °C la temperatura se incrementó a 70 °C en aproximadamente 14 minutos. Después de mantener esa temperatura durante 1 hora, se detuvo la polimerización por evaporación instantánea de propileno y enfriamiento a temperatura ambiente.

Después de purgar el reactor con N₂, el polvo de homopolímero se transfirió a un recipiente de acero y se estabilizó con estabilizadores convencionales, es decir, estearato de calcio y antioxidante fenólico, en cantidades convencionales.

La cantidad de homopolímero de polvo de propileno (componente de matriz) fue de 113 g y el MFR (230 °C, 2,16 kg) del polvo fue de 3 g/10 min.

30 2. Componente elastomérico: Copolímero de propileno con etileno

Catalizador

El catalizador de Ziegler-Natta ZN101 está disponible en el mercado en Basell.

Polimerización

Un reactor de 5 l (autoclave) lleno con aproximadamente 0,2 barg (20 kPag) de propileno (grado de polimerización) se presurizó con la cantidad requerida de H₂ para lograr la viscosidad intrínseca deseada del copolímero elastomérico. A continuación, se añadieron 300 g de propileno. Se pusieron en contacto 5 mg de un catalizador ZN101 con 0,3 ml de aceite blanco durante aproximadamente 16 horas y a continuación se activaron durante 5 minutos con una mezcla de Trietilaluminio (TEAl; solución en hexano 1 mol/l) y un alcoxisilano (Dicitlopentildimetoxisilano en los ejemplos) como donador (0,3 mol/l en hexano) –en una relación molar de 76 usando un tiempo de contacto de 5 min. La relación molar de TEAl y Ti de catalizador fue de 380 y la concentración de TEAl en la mezcla de TEAl/donador de 12,6 mg/ml de hexano. Después de la activación, el catalizador se transfirió al reactor derramándolo con 500 g de propileno. Después de 12 minutos de prepolimerización a 30 °C, se añadió una cantidad específica de etileno al reactor y la temperatura se incrementó a la temperatura de polimerización objetivo (55 °C en los ejemplos). Durante el calentamiento, se inició una dosificación de etileno adicional para alcanzar la presión total objetivo a la temperatura de polimerización objetivo. La presión total se mantuvo constantemente mediante la dosificación continua de etileno durante la polimerización. La reacción se detuvo 30 minutos después del final de la prepolimerización mediante evaporación instantánea de monómeros y enfriamiento.

El componente elastomérico obtenido se estabilizó con estabilizadores convencionales, es decir, estearato de calcio y antioxidante fenólico, en cantidades convencionales.

Tabla 2: Condiciones de polimerización y propiedades poliméricas del componente elastomérico obtenido

| | H ₂ | C2 | Presión total | | IV | C3 |
|-------------------------------|----------------|-----|---------------|---|--------|-------------|
| | [barg] | [g] | [barg] | | [dl/g] | [% en peso] |
| Condiciones de polimerización | 3,7 | 60 | 30 | Propiedades del componente elastomérico | 1,8 | 71 |

El 86 % en peso del componente de matriz y el 14 % en peso del componente elastomérico se combinaron en una extrusora de doble tornillo a escala de laboratorio de manera convencional y se granularon para obtener el Inv. 2.

Los gránulos del copolímero de PP (A) de la invención se usaron para medir las propiedades y para las pruebas que se proporcionan a continuación.

5 **Inventivo 3 (Inv. 3), Inventivo 4 (Inv. 4) e Inventivo 5 (Inv. 5)*:** Inv. 3 e Inv. 4 son copolímeros heterofásicos de grados de propileno disponibles en el mercado, suministrados por Borealis AG, y se usan como composiciones de la invención. Inv. 5 es una composición comparativa. Las propiedades se dan en la tabla 3 a continuación:

Inv. 3: Grado BA110CF

10 **Inv. 4:** Grado BD712CF

Inv. 5: Grado BD212CF

Los ejemplos comparativos se produjeron usando el mismo proceso que el polímero inventivo 1:

15

Comp. 1: Copolímero aleatorio de propileno

Comp. 2: Homopolímero de propileno

20 La Tabla 3 y la Tabla 4 muestran las propiedades de los ejemplos inventivos y, respectivamente, de los ejemplos comparativos.

Tabla 3: Propiedades de los ejemplos inventivos

| | Inv. 1 | Inv. 2 | Inv. 3 | Inv. 4 | Inv. 5 * |
|--|--------|--------|--------|--------|----------|
| | heco | heco | heco | heco | heco |
| Densidad | 900 | 905 | 905 | 905 | 905 |
| Punto de fusión DSC; ISO11357 °C | 168 | 168 | 166 | 164 | 166 |
| Vicat A50 (10N); °C | >150 | 154 | 150 | 148 | 145 |
| Contenido de C2 en el polímero; % en peso | 1,4 | 3,6 | 9,0 | 9,0 | 9,0 |
| Soluble en xileno; % en peso | 4,5 | 14 | 15,5 | 14 | 14,5 |
| Módulo de flexión; ISO178, MPa | 2000 | 1400 | 1200 | 1100 | 950 |
| Impacto con muesca Charpy 23 °C; 179/1eA, kJ/m ² | 29 | 35 | 40 | 7 | 7 |
| Impacto con muesca Charpy -20 °C; 179/1eA, kJ/m ² | 2 | 1,2 | 4 | 2,5 | 2,5 |
| MFR2 (230 °C), g/10 min | 0,3 | 3 | 0,85 | 7 | 5 |
| *: solo comparativo | | | | | |

25

Tabla 4: Propiedades de los ejemplos comparativos

| Ejemplo | Comp. 1 | Comp. 2 |
|---|---------|---------|
| Punto de fusión DSC; ISO11357-3, °C | 143 | 164 |
| Punto de ablandamiento Vicat, °C | - | - |
| Módulo de flexión; ISO178, MPa | 800 | 1400 |
| Impacto con muesca Charpy -20 C; 179/1eA, kJ/m ² | <1,0 | < 1,0 |
| MFR2 (230 C), g/10 min | 8 | 8 |
| XCS, % en peso | | |
| Contenido de C2, % en peso | | |

30

Sorprendentemente, se ha comprobado que ya a muy baja incorporación de componente elastomérico en el polipropileno proporciona excelentes propiedades a baja temperatura. Además, la XCS, MFR y temperatura de ablandamiento Vicat reivindicadas dan como resultado una combinación inesperadamente buena de propiedades mecánicas y térmicas, combinación de propiedades que hace que la composición de la invención sea muy ventajosa como material de capa para dispositivos eléctricos, preferiblemente como material de capa para elementos de capa, particularmente para capa(s) de elementos de capa de la lámina de refuerzo, de módulos fotovoltaicos, como se mostrará a continuación.

35

En cuanto a los ejemplos comparativos, el Comp. 2 muestra buenas características de deformación por calor, pero tiende a agrietarse cuando el módulo está expuesto al clima invernal. También el Comp. 1 muestra un rendimiento inferior a baja temperatura.

40

B. Prueba del elemento de la lámina de refuerzo y del módulo fotovoltaico laminado

Los copolímeros de PP (A) de la invención se probaron como un elemento de lámina de refuerzo como tal y cuando se laminaron a un elemento de encapsulación.

1. Lámina de refuerzo

Preparación de la composición de la capa adhesiva

5 Los componentes de la composición de la capa adhesiva:

84,75 % en peso de Inv. 2

10 5 % en peso de Exxelor PO-1020 que es un polipropileno injertado con anhídrido maleico (0,5-1 %) suministrado por ExxonMobil Chemicals. Tiene un índice de fluidez (2,16 kg, 230 °C) de 430 g/10 minutos y una densidad de 900 kg/m³.

15 10 % en peso de óxido de titanio Master Batch

0,1 % en peso de estabilizador UV y 0,15 % en peso de antioxidante fenólico.

20 La composición de la capa adhesiva se preparó usando una extrusora de doble tornillo co-giratoria (tipo: Coperion ZSK 40, Tornillo: Nr 001 PP/TV Undercut)) usando un ajuste de temperatura de: 190-220-225-230-230-230-220-210-200 °C y una velocidad de tornillo de 400 rpm.

Preparación de la lámina de refuerzo de PP de la invención:

25 Se produjo una lámina de refuerzo a base de polipropileno de dos capas por coextrusión tal y cómo se describe a continuación. La lámina de refuerzo final consiste en una capa adhesiva delgada (con un espesor de 20 µm) de la composición de la capa adhesiva como se ha descrito anteriormente y en la capa de lámina de refuerzo en masa real (con un espesor de 280 µm) de la composición polimérica inventiva Inv. 2 como se ha descrito anteriormente.

Tabla 5: Lámina de refuerzo a base de polipropileno de la invención

| | | |
|--------|---------------|--------|
| Capa 1 | Capa adhesiva | 20 µm |
| Capa 2 | Inv. 2 | 280 µm |

30 Coextrusión:

35 La película inventiva de 2 capas se produce en una línea de película moldeada multicapa equipada con 3 extrusoras. Las tres extrusoras están equipadas con una zona de alimentación con muescas y un tornillo de 3 zonas con piezas de mezcla y corte. El diámetro del cilindro de la extrusora A es de 40 mm y la longitud del tornillo de 25D. La extrusora B tiene un diámetro de cilindro de 60 mm y una longitud de tornillo de 30D y la extrusora C un diámetro de cilindro de 45 mm y una longitud de tornillo de 25D. Cada extrusora es alimentada por un sistema de dosificación gravimétrica. Se usó un bloque de alimentación con laminillas y la siguiente distribución como adaptador de coextrusión: Extrusora A 7 % (capa adhesiva), extrusora C 73 % (capa central) y extrusora B 20 % (capa central). Se usó un troquel de percha con regulación automática de la separación del troquel, anchura del troquel de 800 mm y separación del troquel de 0,5 mm. La unidad de rodillo de enfriamiento tiene un diámetro de 450 mm y el 2º rodillo de enfriamiento de 250 mm.

45 Las diferentes capas se produjeron con los mismos ajustes de temperatura: 200-230-250-250-250-250 °C.

50 Para la capa adhesiva delgada se usó una velocidad de tornillo de 7 rpm. Se usaron dos extrusoras de capa en masa más gruesa para dar una capa de 60 µm de espesor operada a 15 rpm y la otra a 51 rpm dando una capa de 220 µm de espesor.

La producción de película se realizó a 6,8 m/min y el rodillo de fundición tenía una temperatura de 48 °C y los dos rodillos de enfriamiento de 48 y 21 °C.

55 Las propiedades físicas de la lámina de refuerzo de la invención se resumen en la Tabla 6 y su rendimiento de contracción con más detalle en la Figura 1.

Tabla 6: Propiedades de la lámina de refuerzo a base de polipropileno de la invención

| Propiedad | | Método de prueba/Comentarios |
|---|------|------------------------------|
| Punto de fusión, °C | 167 | DSC |
| Calor de fusión, J/g | 51 | DSC |
| Resistencia a la tracción hasta rotura, MPa | 46 | |
| Alargamiento hasta rotura, % | 630 | |
| Módulo de flexión, MPa | 1220 | |

(continuación)

| Propiedad | | Método de prueba/Comentarios |
|--|------|---|
| Contracción en todas las direcciones, % | <1 | Más detalles en la Figura a, a continuación |
| Velocidad de transmisión de vapor de agua, g/m ² /24h | 0,15 | 23 °Cm 85 % de humedad relativa |
| Tensión de ruptura, kV | 21,3 | |

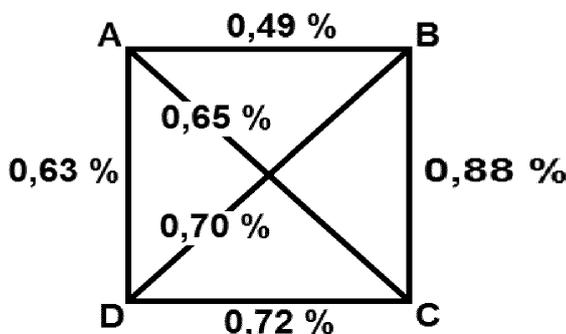


Figura a. Medición de la contracción de la lámina de refuerzo de PP de la invención después de 15 minutos de tratamiento térmico a 155 °C.

2. Módulo fotovoltaico laminado

Laminación

Las películas de encapsulación externa e interna extruidas (con un espesor de 0,45 μm) se cortaron en cuadrados de 30 x 30 cm y laminados que consisten en vidrio/película de encapsulante externa/oblea de silicio cristalino/película de encapsulante interna/lámina de refuerzo y se laminaron en un laminador P. Energy de tipo L036 en diferentes condiciones descritas en la Tabla 7 a continuación.

La película encapsulante externa e interna era EVA comercial de curado rápido Mitsui RC02B suministrada por Mitsui.

La resistencia térmica a la temperatura también se controló en condiciones más realistas, mediante la fabricación de módulos fotovoltaicos en un laminador al vacío con diferentes configuraciones.

Tabla 7: Laminación de módulos fotovoltaicos basados en vidrio/encapsulante de EVA/lámina de refuerzo de PP de la invención en diferentes condiciones de laminación.

| Temperatura | Pre calentamiento | Laminación | Presión | Apariencia |
|-------------|-------------------|------------|---------|--|
| [°C] | [s] | [s] | [mbar] | |
| 140 | 300 | 660 | 800 | OK, sin burbujas, buena adherencia, sin contracción |
| 145 | 300 | 660 | 800 | OK, sin burbujas, buena adherencia, sin contracción |
| 150 | 300 | 660 | 800 | OK, sin burbujas, buena adherencia, sin contracción |
| 155 | 300 | 660 | 800 | OK, sin burbujas, buena adherencia, sin contracción |
| 160 | 300 | 660 | 800 | No OK, fusión de la lámina de refuerzo, lo que resulta en deformación y mala adhesión hacia la encapsulación |

La fuerza de adhesión entre el encapsulante de EVA y la lámina de refuerzo de PP de la invención se evaluó a 1470 °C usando el mismo laminador que se usó para generar los datos en la Tabla 7. La laminación se realizó por evacuación durante 240 s con pasadores hacia arriba, evacuación durante 120 segundos con pasadores hacia abajo, 30 segundos presurizando a 800 mbar (80 kPa) y 550 segundos de tratamientos de vacío. La adhesión de las capas de laminado se probó laminando el encapsulante de EVA contra el lado de la capa adhesiva delgada (que contiene el promotor adhesivo e Inv. 2) de la lámina de refuerzo de la invención y también contra el lado de la capa en masa real (que contiene el 100 % de Inv. 2) de la lámina de refuerzo de la invención. La película encapsulante externa e interna era Vistasolar EVA 486: 10: acetato de vinilileno de curado rápido comercial con una densidad de 950 kg/m³ sin curar y 960 kg/m³ curado, suministrado por Eastman Solutia Solar GMBH.

Tabla 8: Prueba de adhesión (resistencia al desprendimiento)

| | | |
|--------------------------------------|--|--|
| | EVA/lado de capa adhesiva delgada de la lámina de refuerzo | EVA/lado de la capa de la lámina de refuerzo en masa real de la lámina de refuerzo |
| Resistencia al desprendimiento, N/cm | 25 | 21 |

5 Los datos generados muestran que la composición de la invención soporta el rango superior de condiciones de laminación del módulo fotovoltaico (155 °C) con solo una contracción menor, sin formación de burbujas y buena adhesión hacia el encapsulante. La lámina de refuerzo de PP tiene una rigidez adecuada y buenas propiedades mecánicas para las láminas de refuerzo.

10 La Tabla 8 muestra que la adhesión de la composición polimérica como tal es buena y que la composición de la invención combinada con un "compuesto promotor adhesivo" también puede usarse como material de capa adhesiva para aumentar aún más la adhesión, si así se desea.

15 El rendimiento de la migración eléctrica y de vapor de agua se comparó con una lámina de refuerzo comercial establecida a base de tereftalato de polietileno, Covene Dymat PYE (lámina de refuerzo a base de PET).

Tabla 9: Velocidad de transmisión de vapor de agua y rendimiento eléctrico de la lámina de refuerzo en comparación con el producto comercial establecido (lámina de refuerzo comparativa).

| Propiedad | Lámina de refuerzo de la invención | Lámina de refuerzo comparativa Covene Dymat PYE |
|--|------------------------------------|---|
| Espesor, μm | 294 | 315 |
| Velocidad de transmisión de vapor de agua, $\text{g/m}^2/24 \text{ h}$ | 0,15 | 0,70 |
| Ruptura eléctrica kV/mm | 75 | 70 |

20 La Tabla 9 muestra que la lámina de refuerzo basada en PP brinda una protección contra el agua y un rendimiento eléctrico excelentes.

REIVINDICACIONES

1. Un módulo fotovoltaico, que comprende al menos un elemento fotovoltaico y al menos una capa, que comprende una composición de polipropileno,
 5 en donde la composición de polipropileno comprende un copolímero heterofásico de propileno (A), que comprende,
- un componente de matriz de polipropileno, y
 - un componente de copolímero de propileno elastomérico que está disperso en dicha matriz de polipropileno,
- 10 y en donde la composición de polímero de polipropileno tiene:
- una fracción de xileno soluble en frío (XCS) en una cantidad del 2 % al 30 % en peso, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 16152 (a 25 °C),
 - un índice de fluidez, MFR₂, de 0,2 a 20,0 g/10 min (norma ISO 1133, carga de 2,16 kg, 230 °C), y
 - 15 - una temperatura de ablandamiento Vicat de 148 °C a 165 °C, cuando se mide de acuerdo con el método A de la norma ASTM D 1525.
2. El módulo fotovoltaico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de polipropileno tiene un módulo de flexión de al menos 900 MPa, preferiblemente de 950 a 3000 MPa, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO178 tal y como se describe en los Métodos de determinación en la presente memoria descriptiva.
 20
3. El módulo fotovoltaico de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la composición de polipropileno tiene una temperatura de fusión de 158 °C a 170 °C, preferiblemente de 160 °C a 170 °C, preferiblemente de 163 °C a 170 °C, más preferiblemente de 164 °C a 169 °C, cuando se mide tal y como se describe en Métodos de determinación en la presente memoria descriptiva.
 25
4. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el copolímero heterofásico de propileno (A) tiene un contenido de comonomero del 0,5 % al 20 % en peso, preferiblemente del 1,0 % al 20 % en peso, preferiblemente del 1,2 % al 10 % en peso, más preferiblemente del 2,0 % al 10 % en peso, por lo que el comonomero se selecciona preferiblemente entre etileno y alfa comonomero(s) C4-C8, cuando se mide tal y como se describe en Métodos de determinación en la presente memoria descriptiva.
 30
5. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polipropileno tiene un MFR₂ de 0,2 a 15,0 g/10 min, preferiblemente de 0,3 a 10 g/10 min, cuando se mide de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg.
 35
6. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de polipropileno tiene una fracción de xileno soluble en frío (XCS) en una cantidad del 3 % al 20 % en peso.
- 40 7. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente de matriz de polipropileno del copolímero heterofásico de propileno (A) es un homopolímero o un copolímero aleatorio de propileno, preferiblemente un homopolímero de propileno.
- 45 8. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa que comprende la composición de polipropileno es una capa de un elemento multicapa.
9. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa que comprende la composición de polipropileno es una capa laminada de un elemento multicapa.
- 50 10. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa que comprende la composición de polipropileno es una capa coextruida de un elemento multicapa.
11. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa que comprende la composición de polipropileno es una capa de un elemento de lámina de refuerzo, preferiblemente una capa laminada o coextruida de un elemento multicapa de lámina de refuerzo.
 55
12. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa del elemento monocapa de la lámina de refuerzo o las capas del elemento de lámina de refuerzo multicapa del módulo fotovoltaico de la invención está/están libre/es de polímero que contiene fluoruro.
 60
13. El módulo fotovoltaico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el al menos un elemento fotovoltaico es al menos un elemento de célula(s) fotovoltaica(s).
- 65 14. El uso de la composición de polipropileno tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 7, para producir al menos una capa de un elemento de un módulo fotovoltaico.

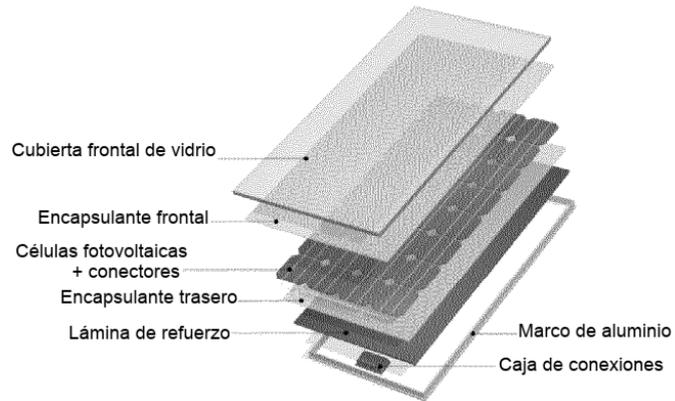


Figura 1