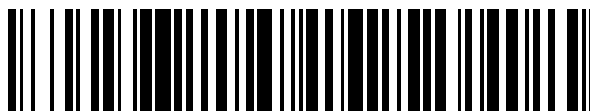


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 154**

51 Int. Cl.:

C09K 5/06 (2006.01)

H01L 31/042 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/US2013/073029**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.06.2014 WO14093081**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13863181 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2928980**

54 Título: **Un nuevo copolímero de material de cambio de fase para la gestión térmica de módulos PV**

30 Prioridad:

10.12.2012 US 201261735413 P
03.12.2013 US 201314095797

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2018

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950, US

72 Inventor/es:

HAN, JEFFREY;
WANG, WEI, JUN;
ZHANG, HONSHENG y
HUANG, NEO

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 688 154 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

Un nuevo copolímero de material de cambio de fase para la gestión térmica de módulos PV

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a materiales de cambio de fase (PCMs) que pueden utilizarse con módulos fotovoltaicos (PV).

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

10 En la actualidad, materiales compuestos de fluoropolímeros y poli(tereftalato de etileno) (PET) se utilizan comúnmente para láminas de respaldo para módulos fotovoltaicos. Por ejemplo, una capa de fluoropolímero en el exterior proporciona resistencia a la intemperie, y el PET en la capa central proporciona aislamiento dieléctrico y resistencia mecánica. Además, otra capa de fluoropolímero en la otra cara de una capa central puede proporcionar una unión a un material encapsulante en el módulo fotovoltaico, por ejemplo, un encapsulante de etileno acrilato de vinilo (EVA).

15 Sin embargo, las láminas de respaldo que utilizan fluoropolímeros y PET tienen varios inconvenientes. Primero, el PET se hidroliza fácilmente y, como tal, puede fallar en condiciones de calor y/o humedad. En segundo lugar, fluoropolímeros tales como PVF, PVDF o ETFE son difíciles de procesar en películas, son caros y están sujetos a limitaciones en el suministro de materia prima. En tercer lugar, el uso de diferentes capas poliméricas requiere un adhesivo para unirlos, y este adhesivo puede fallar potencialmente en el uso a largo plazo al aire libre.

20 Como tal, se ha investigado un cierto número de composiciones de lámina de respaldo alternativas para uso con módulos fotovoltaicos. Por ejemplo, Honeywell Corporation ha desarrollado capas de poliolefinas termoplásticas formuladas que se adhieren bien a módulos fotovoltaicos encapsulados en EVA, pero a diferencia de la tecnología existente, tienen un rendimiento favorable a altas temperaturas de funcionamiento y no tienen una alta tasa de transmisión de vapor de agua. Ejemplos de capas de este tipo se pueden encontrar en la Solicitud Provisional de EE.UU. 61/731.400 ("la solicitud '400"), presentada el 29 de noviembre de 2012, titulada "Photovoltaic Module Backsheet Having a Thermoplastic Polyolefin Composite Layer".

25 Sin embargo, las altas temperaturas en los módulos fotovoltaicos no solo afectan a la integridad de los materiales en los mismos - las altas temperaturas también pueden afectar a la producción de electricidad del módulo fotovoltaico. Investigaciones han confirmado que el rendimiento de electricidad de las células fotovoltaicas de silicio disminuye drásticamente a medida que aumenta la temperatura. Por ejemplo, tal como se señala en la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. N° 2010/0288333 A1 ("la solicitud '333"), en comparación con una temperatura de ensayo de 25°C, se espera que un módulo fotovoltaico de silicio cristalino se comporte un 69% menos eficiente a una temperatura de 64°C. La solicitud '333 propone el uso de PCM sólidos/líquidos en láminas de respaldo de módulos fotovoltaicos; sin embargo, de manera similar a los problemas abordados en la solicitud '400, estos materiales tienen una deficiente estabilidad dimensional a altas temperaturas cuando el PCM estaba en forma líquida.

35 Los documentos WO2009/138990 y WO2011/130657 se refieren a células solares que emplean material de cambio de fase.

Los documentos US2011225290, US2010264353 y US201016513, C. Chen et al en Solar Energy 85 (2011) 2679-2685 y P. Xi et al. en energy conversión y management, 50 (2009) 1522-1528 se refieren a material de cambio de fase.

BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

40 Para abordar los problemas anteriores, se investigaron materiales de cambio de fase sólido/sólido (PCMs sólidos/sólidos) para su uso con módulos fotovoltaicos. Un PCM sólido/sólido es un material que, cuando se utiliza en un módulo fotovoltaico, es capaz de recoger y almacenar el exceso de calor cambiando de forma cristalina a amorfa. Se pueden utilizar PCMs sólidos/sólidos o incorporar en diversos productos y aplicaciones en donde se desea la regulación de la temperatura y el almacenamiento térmico. Por ejemplo, un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención podría procesarse en una película e incorporarse en un módulo fotovoltaico.

45 De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un PCM sólido/sólido formulado que tiene un polímero de cadena principal de poliolefina y una cadena lateral cristalizante según se define en la reivindicación 1. Más específicamente, el PCM sólido/sólido tiene una cadena principal de copolímero que tiene una unidad repetitiva de poliolefina, y las cadenas laterales cristalizables están injertadas en la cadena principal del copolímero. El copolímero es poli(metacrilato de etileno-co-glicidilo) (PE-co-GMA), y polietilenglicol (PEG) es la cadena lateral cristalizante.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 25°C y 75°C. Incluso más preferiblemente, el PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 70°C. Lo más preferiblemente, el PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 60°C.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención tiene un calor latente de cambio de fase de al menos 40 kJ/kg. Incluso más preferiblemente, un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención tiene un calor latente de cambio de fase de al menos 50 kJ/kg.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método para preparar un PCM, que comprende injertar una cadena lateral cristalizante en una unidad no olefínica de un copolímero que contiene poliolefina. Preferiblemente, la cadena lateral cristalizante es PEG, y el metacrilato de glicidilo es la unidad no olefínica.

De acuerdo con un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una lámina de respaldo que comprende un PCM sólido/sólido que experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 25°C y 75°C. Incluso más preferiblemente, el PCM sólido/sólido en la lámina de respaldo experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 70°C. Más preferiblemente, el PCM sólido/sólido en la lámina de respaldo experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 60°C.

De acuerdo con un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona un módulo fotovoltaico que comprende un PCM sólido/sólido que experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 25°C y 75°C. Incluso más preferiblemente, el PCM sólido/sólido en la lámina de respaldo experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 70°C. Lo más preferiblemente, el PCM sólido/sólido en la lámina de respaldo experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 60°C.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se han elegido ejemplos específicos para fines de ilustración y descripción, y se muestran en los dibujos adjuntos, que forman parte de la memoria descriptiva.

Las FIGS. 1A y 1B, respectivamente, ilustran el análisis espectroscópico de IR y H RMN de un PCM sólido/sólido de la presente invención.

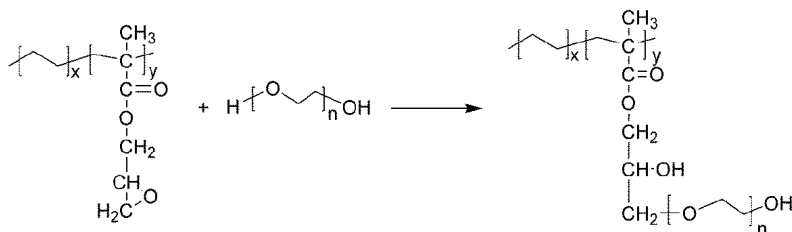
Las FIGS. 2A y 2B ilustran análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de un PCM sólido/sólido de la presente invención.

La FIG. 3 ilustra un ejemplo de una lámina de respaldo compuesta de tres capas de la presente invención.

La FIG. 4 ilustra el análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de un segundo PCM sólido/sólido que puede utilizarse en un módulo fotovoltaico de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Un ejemplo de copolímero de PCM sólido/sólido que se ha sintetizado incluye una cadena principal que tiene una unidad repetitiva de poliolefina y cadenas laterales de PEG. El polímero de esqueleto es poli(metacrilato de etileno-co-glicidilo) (PE-co-GMA). Los grupos reactivos son los grupos epóxido de la unidad GMA. La cadena lateral cristalizante es PEG que contiene grupos hidroxilo. Mediante la reacción entre los grupos epóxido e hidroxilo, las unidades de PEG se injertan en el polímero de esqueleto, luego se obtiene un copolímero de PCM de poli(metacrilato de etileno-co-glicidilo-injerto-etilenglicol) (PE-co-GMA-g-PEG). El esquema de reacción se muestra a continuación:



en donde x es un número de grupos repetitivos en una unidad de polietileno, y es un número de grupos repetitivos para una unidad de metacrilato de glicidilo, y n es el número de grupos repetitivos en una unidad de PEG.

El procedimiento de síntesis del copolímero PE-co-GMA-g-PEG es el siguiente:

Se añadieron 350 g de PEG (PM = 4000) a un matraz equipado con agitador, condensador, purga de nitrógeno y controlador de temperatura y luego se calentó a 80°C. Se disolvieron 30 g de PE-co-GMA en 1,5 L de tolueno. La solución de PE-co-GMA se añadió gota a gota al matraz y la temperatura se mantuvo a 80°C durante 6 h. Después de que la solución se enfriara, la solución de copolímero se separó del PEG en exceso. Al evaporar la mayor parte del disolvente, se obtuvo la resina de copolímero después de secarse a 120°C durante 5 h.

El PCM sólido/sólido se ensayó utilizando espectroscopía IR y H RMN, así como con calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Como puede verse en los espectros de RMN representados en la FIG. 1, aparece un pico perteneciente a PEG (d, 3,6-3,7) en el copolímero de PCM sólido/sólido. A pesar de que hay un pico que pertenece al polímero de esqueleto en este desplazamiento químico, el aumento obvio de la intensidad de este pico demuestra la existencia de PEG en el copolímero de PCM. A partir de la prueba IR, aparecen nuevos picos a 3500 cm⁻¹ (grupo hidroxilo) y 1100 cm⁻¹ (grupo éter) pertenecientes a PEG en los espectros del copolímero de PCM. Ambas medidas demuestran el injerto con éxito de PEG en el polímero de esqueleto.

Se han sometido a ensayo las propiedades térmicas del copolímero de PCM. A partir de las curvas de DSC mostradas en la FIG. 2A y la FIG. 2B, la temperatura de cambio de fase cubre desde 40~70°C, y el calor latente de cambio de fase es de aproximadamente 50 kJ/kg. Además, el copolímero de calor latente es estable en un ciclo de diez veces.

De acuerdo con una comparación visual de PCM sólido/sólido a temperatura ambiente y temperatura elevada por encima de la temperatura de cambio de fase, las películas de copolímero de PCM sólido/sólido permanecen en estado sólido. Por lo tanto, se demuestra que el copolímero de PCM realiza un cambio de fase sólido/sólido.

Como tal, un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención podría incorporarse en una lámina de respaldo de un módulo fotovoltaico, o utilizarse de otro modo con el módulo fotovoltaico, sin experimentar los problemas de estabilidad dimensional experimentados por la técnica anterior. Por ejemplo, una lámina de respaldo puede tener cualquier número adecuado de capas, que incluye, por ejemplo, la estructura de tres capas ilustrada en la FIG. 3. Tal como se muestra en la FIG. 1, una lámina de respaldo 100 incluye una primera capa exterior 101, una capa interior 102 y una segunda capa exterior 103. La lámina de respaldo 100 puede fabricarse utilizando cualquier equipo adecuado, que incluye, por ejemplo, un laminador o una extrusora. Las capas se pueden clasificar en base a las necesidades de una aplicación particular. Más preferiblemente, un PCM sólido/sólido de la presente invención se co-extrude con otras capas para formar una lámina de respaldo. Incluso más preferiblemente, y ventajosamente, una unidad poliolefínica en un PCM sólido/sólido de la presente invención asegura la compatibilidad con otras poliolefinas en la lámina de respaldo. Lo más preferiblemente, se incorpora al menos algún PCM sólido/sólido en una capa exterior de una lámina de respaldo, o se configura de otra manera para estar directamente en contacto con el encapsulante para una porción generadora de electricidad de un módulo fotovoltaico, para recoger y eliminar fácilmente el calor de esa porción generadora de electricidad.

Preferiblemente, las poliolefinas y sus copolímeros con grupos reactivos se utilizan como polímeros de esqueleto en la presente invención. La poliolefina incluye polietileno (PE). Grupos reactivos incluyen epóxido, glicidilo.

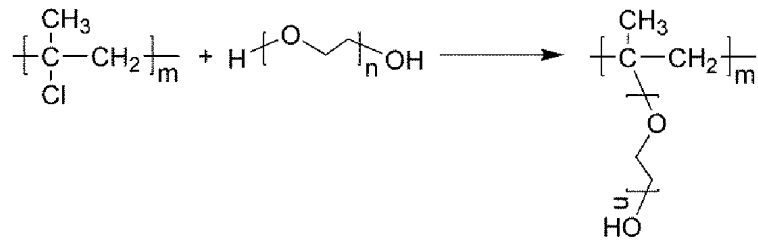
Preferiblemente, las cadenas laterales cristalizables utilizadas de acuerdo con la presente invención son compuestos que tienen al menos un grupo reactivo en la molécula. Grupos reactivos incluyen hidroxilo, ácido carboxílico, amina, cloruro de acilo. Cadenas laterales incluyen poliéteres con grupos terminales hidroxilo (p. ej., poli(etilenglicol) (PEG) con peso molecular (PM) de 1.000 a 100.000.

Preferiblemente, los polímeros de esqueleto y las cadenas laterales cristalizables se seleccionan de manera que un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención experimente un cambio de fase a una temperatura de entre 25°C y 75°C. Incluso más preferiblemente, el PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 70°C. Lo más preferiblemente, el PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 35°C y 60°C.

PCMs sólidos/sólidos preferidos de acuerdo con la presente invención tienen un calor latente de cambio de fase de al menos 40 kJ/kg. Incluso más preferiblemente, un PCM sólido/sólido de acuerdo con la presente invención tiene un calor latente de cambio de fase de al menos 50 kJ/kg.

Un PCM sólido/sólido alternativo para uso en un módulo fotovoltaico de la presente invención comprende una cadena principal copolimérica que tiene una unidad repetitiva de poliolefina (es decir, polietileno) y una cadena lateral cristalizable (p. ej., PEG). En la alternativa, de acuerdo con la presente invención, un PCM sólido/sólido que tiene una cadena principal de poliolefina que no es copolimérica, p. ej., polipropileno, se puede utilizar en un módulo fotovoltaico, siempre que el PCM sólido/sólido experimente un cambio de fase a una temperatura de entre 25°C y

75°C. Un copolímero de injerto de este tipo basado en polipropileno clorado y PEG se preparó de la siguiente manera:



- 5 Se disolvieron 6 gramos de polipropileno clorado (CPP) y 200 gramos de PEG (PM = 4000) en tolueno (200 ml) en un matraz equipado con agitador mecánico, condensador y entrada de nitrógeno. Se añadió NaOH (4,4 g) al matraz como catalizador. La solución se agitó a 120°C durante aproximadamente 4-5 horas. La solución se vertió luego en 1 litro de metanol, después de que la solución se enfriara a temperatura ambiente. Se filtró un precipitado de la solución mixta, y luego se lavó con metanol y agua sucesivamente. Se obtuvo un polvo amarillo pálido después de secarse en un horno de vacío.
- 10 Tal como se muestra en la prueba de DSC representada en la FIG. 4, el copolímero de injerto tiene un cambio de fase de sólido a sólido en torno a 40-50°C, y el calor latente de cambio de fase es de aproximadamente 60-80 kJ/kg.

REIVINDICACIONES

1. Un material de cambio de fase sólido/sólido, que comprende:
un copolímero de la cadena principal que tiene una unidad repetitiva de poliolefina; y
una cadena lateral cristalizable injertada en dicho copolímero de la cadena principal,
5 en donde el material de cambio de fase sólido/sólido experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 30°C y 75°C, y
en donde el copolímero es poli(metacrilato de etilen-co-glicidilo) (PE-co-GMA), y polietilenglicol (PEG) es la cadena lateral cristalizable; y
10 en donde el PEG está injertado en el copolímero de la cadena principal mediante la reacción entre grupos epóxido e hidroxilo.
2. El material de cambio de fase sólido/sólido de la reivindicación 1, en donde el material de cambio de fase sólido/sólido experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 40°C y 70°C.
3. El material de cambio de fase sólido/sólido de la reivindicación 1, en donde el material de cambio de fase sólido/sólido tiene un calor latente de cambio de fase de al menos 40 kJ/kg.
- 15 4. Una lámina de respaldo para un módulo fotovoltaico, que comprende el material de cambio de fase sólido/sólido de la reivindicación 1.
5. Un módulo fotovoltaico, que comprende un material de cambio de fase sólido/sólido según la reivindicación 1, en donde el material de cambio de fase sólido/sólido experimenta un cambio de fase a una temperatura de entre 30°C y 75°C.

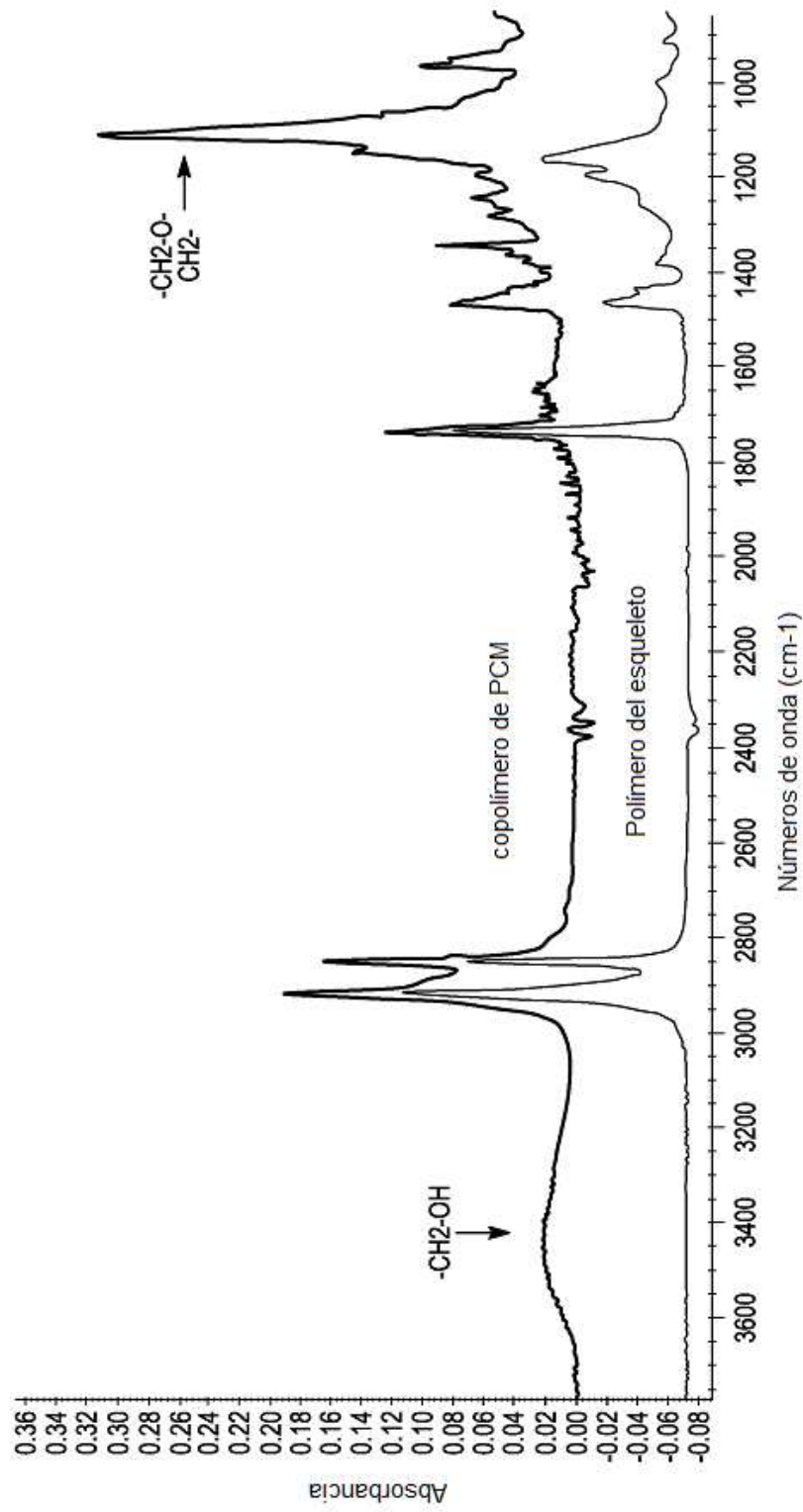
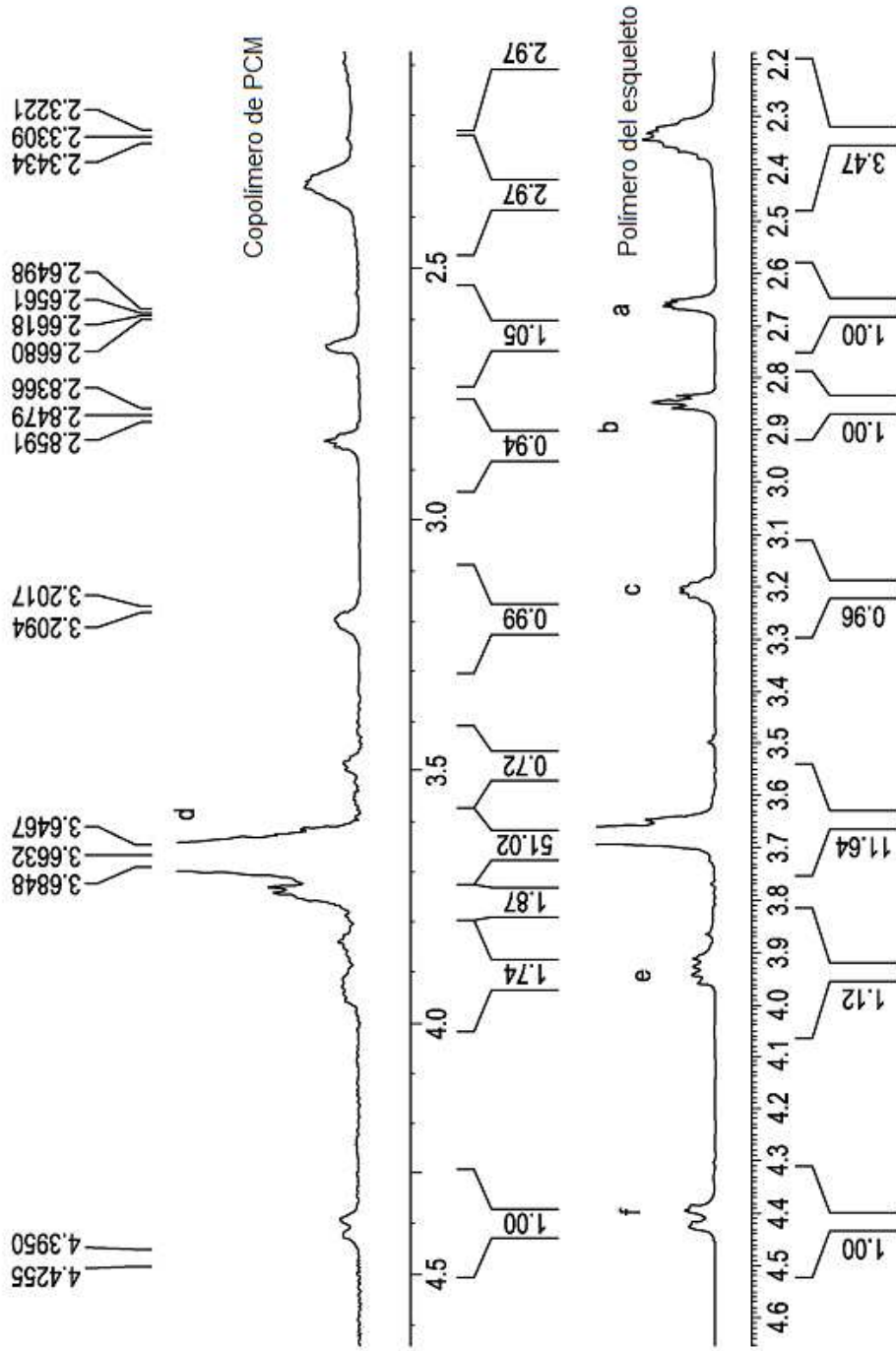
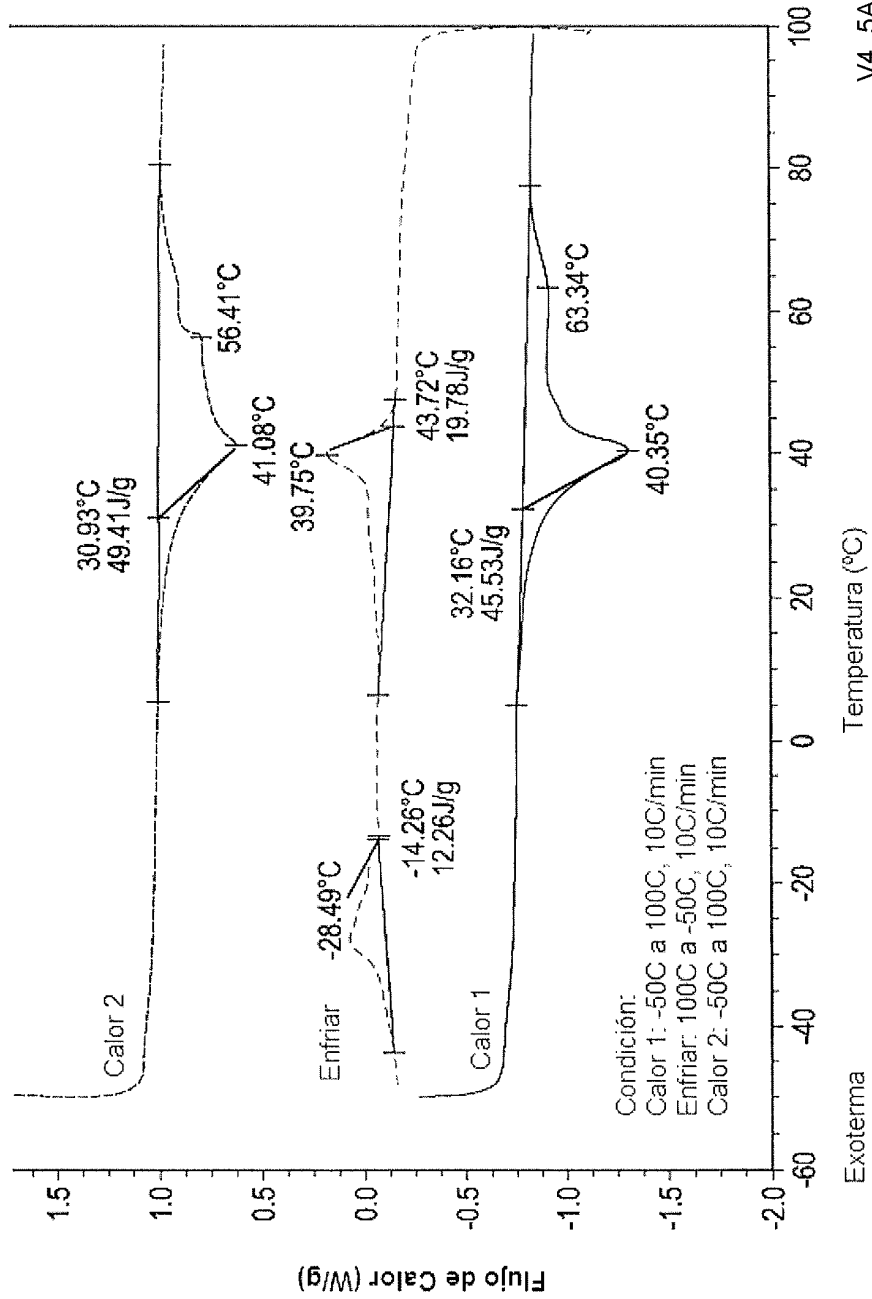


FIG. 1A





V4, 5A TA Universal

FIG. 2A

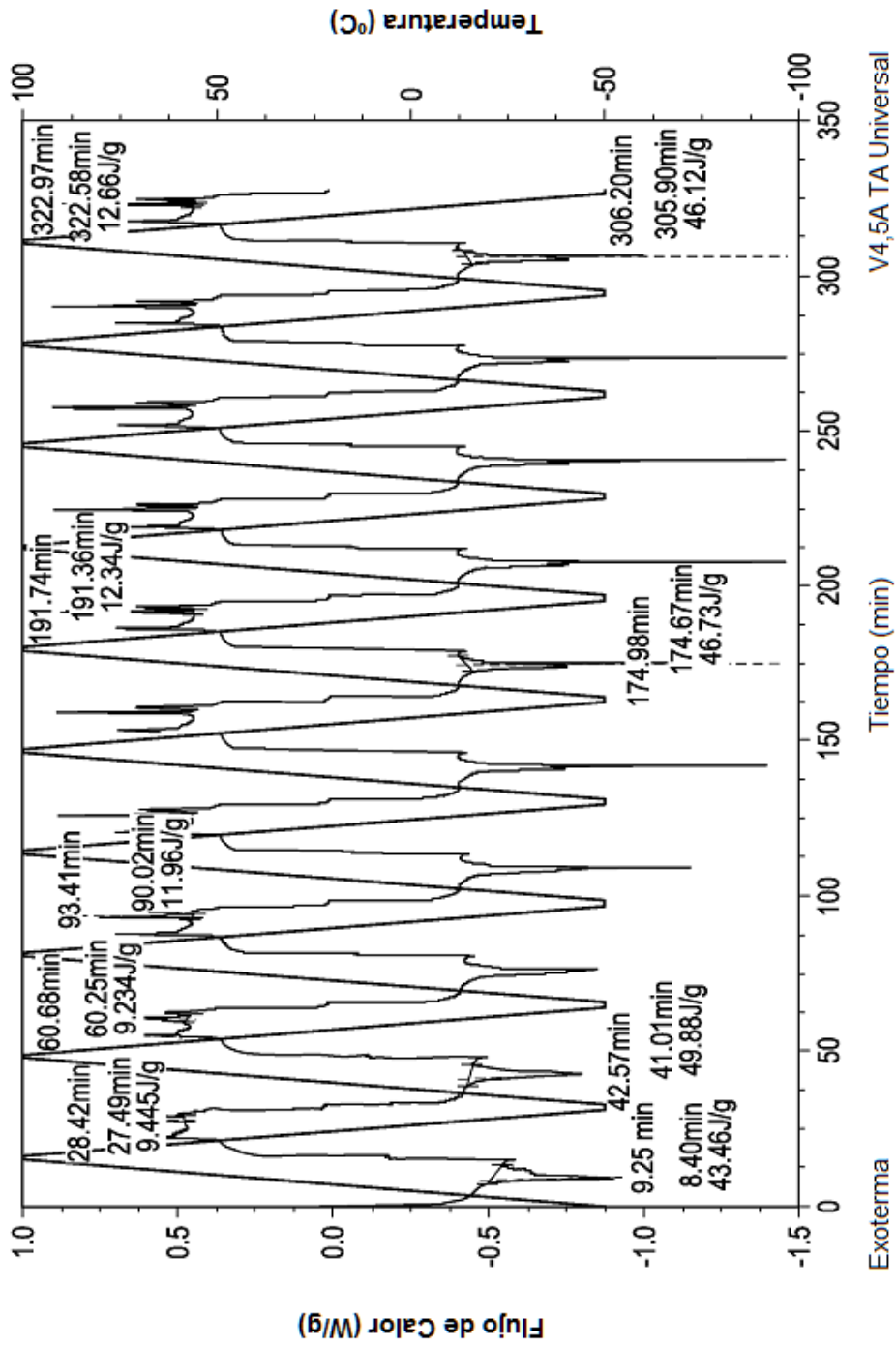


FIG. 2B

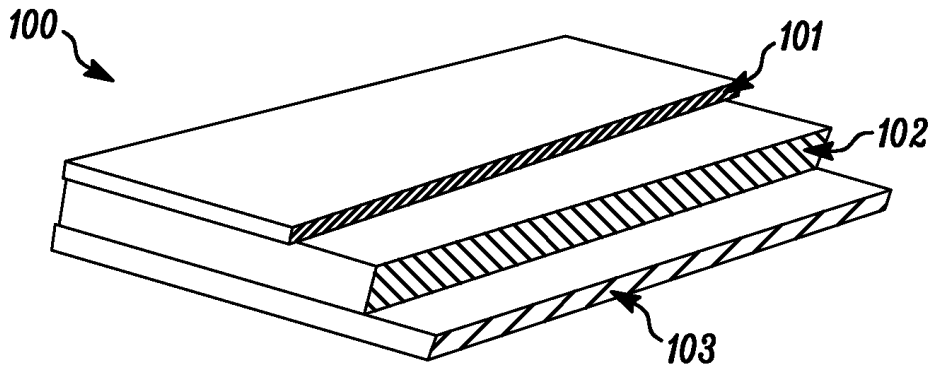


FIG. 3

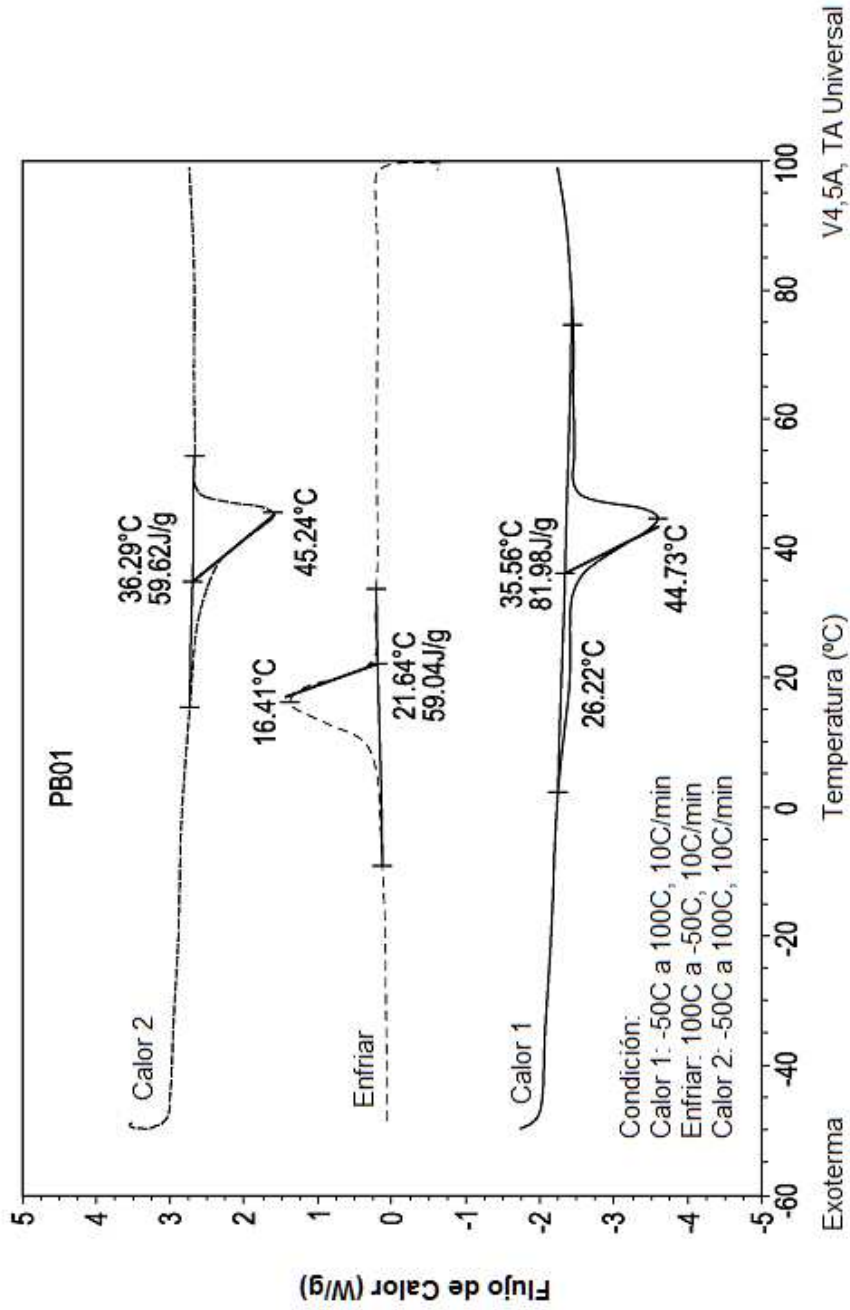


FIG. 4