

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



|    |    |                       |        |    |    |
|----|----|-----------------------|--------|----|----|
| 19 | ES | NUMERO                | 447356 | 10 | A1 |
|    |    | FECHA DE PRESENTACION |        |    |    |

(Case 37-9873/E)

PATENTE DE INVENCION

|  |                                |                                      |
|--|--------------------------------|--------------------------------------|
| 60 PRIORIDADES:  |                                |                                      |
| 61 NUMERO  | 62 FECHA                       | 63 PAIS                              |
| 5445/75  | 28 Abril 1975                  | Suiza                                |
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD   | 61 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
|  | F28F                           |                                      |
| 64 TITULO DE LA INVENCION  |                                |                                      |
| "PERFECCIONAMIENTOS EN UN ACUMULADOR DE CALOR CON UN CAMBIADOR DE CALOR EMBUTIDO EN UNA SUBSTANCIA CRISTALINA" |                                |                                      |
| 71 SOLICITANTE (S)   |                                |                                      |
| CIBA-GEIGY AG  |                                |                                      |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE  |                                |                                      |
| BASILEA (Suiza)  |                                |                                      |
| 72 INVENTOR (ES)   |                                |                                      |
| Dr. Rolf Schmid<br>Dr. Ursula Kreibich   |                                |                                      |
| 73 TITULAR (ES)  |                                |                                      |
| CIBA-GEIGY AG  |                                |                                      |
| 74 REPRESENTANTE   |                                |                                      |
| D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial  |                                |                                      |

MEMORIA DESCRIPTIVA

- Este invento se refiere a un acumulador de calor con un cambiador de calor embutido en una substancia cristalina, el cual tiene una temperatura máxima de servicio superior a la temperatura de fusión de la substancia cristalina, y al empleo de dicho acumulador.
- 5.

- Las instalaciones conocidas para el almacenamiento de la energía solar, de calores residuales como la energía de evaporación y la energía de los gases de escape y similares consisten por lo general en un colector que recoge el calor que se ha de almacenar, de un sistema de tuberías de conducción que contiene líquidos transmisores del calor y del acumulador de calor propiamente dicho. Este último contiene en la mayoría de los casos una mezcla o solución de sales como material acumulante.
- 10.

- Con el empleo de soluciones y fusiones salinas en los acumuladores de calor se suelen originar grandes problemas de corrosión. Por ello se necesitan para contener las sales recipientes de metal, sobre todo resistentes a la corrosión, los cuales son pesados y buenos conductores del calor. Ambas propiedades resultan desventajosas, aun prescindiendo por completo de que las instalaciones en conjunto son más caras con tales recipientes.
- 15.
- 20.

Además de eso, hay que contar siempre con rupturas y fugas de los depósitos y los conductos para la sal, lo que tiene por consecuencia el escape, extremadamente indeseable, de las soluciones o las fusiones.

5. Una sollicitación especial de los depósitos o recipientes la constituye el cambio continuo del agregado del estado sólido al líquido y viceversa. Es bien sabido que a cada nueva fusión de las sales surgen tensiones térmicas que conducen a un abombamiento del depósito de sal. El volumen abombado es colmado plenamente por la fusión salina. Después de la solidificación de ésta quedan establecidas las condiciones para el próximo abombamiento. Esta sollicitación, en particular, conduce con mucha rapidez a la temida inestabilidad de la instalación.
- 10.
15. Misión del invento es pues la creación de un acumulador de calor que carezca de dichos defectos de los acumuladores conocidos. Según el invento este problema se resuelve haciendo que la substancia cristalina y el cambiador de calor estén integrados en un cuerpo de moldeo ligado por materia sintética reticulada. Según una modalidad preferida de realización, la propia materia sintética reticulada es cristalina y forma al mismo tiempo la substancia cristalina. Por "materia sintética cristalina" o "resina sintética cristalina" debe entenderse en esta descripción y de acuerdo con el invento un producto que de ordinario es parcialmente cristalino. Mediante la modalidad preferida
- 20.
- 25.

- de realización se evita al mismo tiempo otro inconveniente considerable de los acumuladores de calor conocidos, como es el de que con los medios salinos de acumulación conocidos no es posible, aun mezclando diversas sales, lograr siempre la temperatura óptima de fusión para cada finalidad de empleo prevista. La elección prácticamente libre de la temperatura de fusión de la substancia del acumulador tiene importancia fundamental, sobre todo para el almacenamiento de la energía solar.
5. Según la posición y la estructura del sistema calefactor, para el aprovechamiento óptimo deben poder utilizarse substancias acumuladoras con temperaturas de fusión diferentes. Pero esto no está siempre asegurado con las sales y las mezclas de sales. Si se elige una mezcla salina que no corresponda a una composición eutéctica, al solidificarse la fusión aparecen siempre desmezclamientos. Únicamente las mezclas puramente eutécticas cristalizan en una composición homogénea. Pero las fusiones eutécticas propenden fuertemente a la subrefrigeración y deben por lo tanto ser cebadas.
10. Esto tiene a su vez por consecuencia que gradualmente se manifiesten también aquí desmezclamientos. Mediante la elección de mezclas salinas eutécticas únicamente no es factible la realización de cualquier temperatura deseada de fusión, porque el número de los eutécticos es limitado. Además, muchas temperaturas de fusión eutécticas sólo pueden establecerse con la elección de sales caras, lo que excluye desde un principio la realización práctica de tales eutécticos.
- 15.
- 20.
- 25.

- La materia sintética reticulada y cristalina que está contenida en el acumulador de calor de este invento presenta, en comparación con las sales, la peculiaridad y la ventaja de que al ser cargada y descargada con energía calórica no se produce ningún cambio en el estado de agregación (es decir, no hay paso de "sólido" a "líquido" y viceversa). Las cristalitas contenidas en ella funden ciertamente dentro del campo del punto de fusión de la cristalita; pero el estado sólido, y con él la forma dada, se mantiene. Al mismo tiempo surge la mayoría de las veces una formación de transparencia de la materia sintética y eventualmente paso al estado de elasticidad de goma con absorción simultánea del calor de fusión. Mediante la selección apropiada de los componentes fundamentales (de preferencia, poliésteres y sus ácidos) utilizados para la fabricación de la materia sintética cristalina y reticulada, así como del sistema de reticulación (compuestos de epóxido, densidad de reticulación), puede ajustarse prácticamente cualquier temperatura de fusión de la cristalita, sobre todo en el campo de temperatura que más interesa en la práctica, de unos 30 a 70° C, y adaptarse así óptimamente la substancia acumuladora del calor a la finalidad de empleo imaginada para ella.
5. El invento se explica a continuación con más detalle haciendo referencia a un ejemplo de realización que está representado en el dibujo. La única figura de éste muestra un acumulador de calor de acuerdo con el
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

invento, el cual aparece en sección y aplicado a una instalación para el aprovechamiento de la energía solar.

La instalación para el aprovechamiento de la energía solar que aquí se ha representado, de dos etapas, comprende como parte central un acumulador de calor 1 y asimismo dos absorbedores de energía solar 2 y 3, dos cambiadores de calor útil 4 y 5, dos bombas de circulación 6 y 7 y un sistema de conducción provisto de válvulas 8 a 11, el cual une dichas partes de la manera que se describe más adelante con dos circuitos separados de líquido transmisor de calor.

El acumulador de calor 1 comprende dos bloques concéntricos 13 y 14, separados por una capa aislante 12 y hechos de una materia sintética cristalina y reticulada que se especifica con detalle más adelante, y está envuelto por todos lados por una camisa 15 de materia de espuma calorífuga. La temperatura de fusión de la cristalita del bloque exterior 14 está ajustada a 45° C, y la del bloque interior 13, a 60° C. La camisa de materia de espuma se compone de dos capas, de las cuales la externa, 15a, es de espuma dura y la interna, 15, de espuma sintética de elasticidad blanda. También la capa aislante 12 está hecha de una espuma de elasticidad blanda. De este modo se absorben los cambios de volumen que se producen con el calentamiento o el enfriamiento.

En los bloques 13 y 14 de materia sintética que constituyen los medios de acumulación están embutidos

- respectivos cambiadores de calor 16 y 17 en forma de serpentines de tubo de cobre, los cuales forman un cuerpo íntegro con el bloque correspondiente de materia sintética. En lugar de serpentines de tubo de cobre
5. resulta también apropiado, como es lógico, prácticamente cualquier otro tipo de cambiador de calor. Por motivos de aislamiento son convenientes en particular los cambiadores de calor en los que el medio transmisor de calor corre, en el curso de su circulación por el cambiador, de las zonas periféricas a las centrales, y viceversa. Un cambiador de calor de este tipo es realizable, como se demuestra en el dibujo, mediante dos o más serpentines tubulares coaxiales y comunicantes, por ejemplo. Los serpentines pueden estar también provistos, por ejemplo, de nervaduras o similares que incrementen la superficie.
- 10.
- 15.

Para mantener lo más bajas que sea posible las pérdidas de calor ocasionadas por la radiación, etc., el acumulador de calor 1 tiene forma cilíndrica. Esta forma geométrica constituye como es sabido una transacción favorable entre la exigencia de la relación más pequeña que sea posible de superficie a volumen y una configuración ajustada a la práctica. Como se comprende, también son aptas y factibles otras formas geométricas.

20.

A diferencia del acumulador de calor 1, los absorbedores 2 y 3 de energía solar, que en el dibujo se representan sólo en sección, están hechos con gran superficie. Son de un tipo de construcción ya de sí

.25.

5. conocido y se componen cada uno de un cambiador de calor, respectivamente 22 y 23, plano y dispuesto en una caja, respectivamente 18 y 19, con acristalamiento doble, respectivamente 20 y 21. Su superficie es en total de unos 30 m<sup>2</sup>.

10. Los dos cambiadores de calor útil 4 y 5 se componen cada uno de una caldera termoaislada 24 y respectivamente 25 en la que están dispuestos dos serpentines para cada una, 26 y 27 y respectivamente 28 y 29, así como un caldeo eléctrico, 30 y respectivamente 31. Cada caldera tiene además una entrada, 32 y respectivamente 33, y una salida, 34 y respectivamente 35. Ambas calderas 24 y 25 están conectadas en serie. Se hallan, por ejemplo, en una instalación de preparación de agua  
15. caliente, no representada, en la que entra agua fría por la admisión 32 de la caldera 24 y de la que puede tomarse agua caliente de la caldera 25 por la salida 35 de ésta.

20. Ambos serpentines cambiadores de calor 27 y 29 están igualmente conectados en serie. Se hallan en el circuito de una instalación calentadora de agua caliente, no representada, y sirven para calentar el agua calefactora.

25. Como se desprende del dibujo, se han previsto dos circuitos separados para el medio transmisor de calor, que en este caso es también el agua. Uno de los circuitos comprende el cambiador de calor 16, embutido en el bloque externo 14 del acumulador de calor 1, el absorbedor o

- colector de energía solar 2, la bomba de circulación 6 y el serpentín cambiador 26 que se halla en el cambiador de calor útil 4, lo mismo que las válvulas de tres vías 8 y 9, situadas en los tubos conductores, no representados. El segundo circuito comprende el cambiador de calor 17 del bloque acumulador de calor 13, el absorbedor de energía solar 3, la bomba de circulación 7 y el serpentín cambiador 28 del cambiador de calor útil 5, lo mismo que las dos válvulas de tres vías 10 y 11.
- 5.
10. Para almacenar la energía solar captada por los absorbedores o colectores 2 y 3 se ponen en la posición representada las válvulas 8 a 11 y se hacen funcionar las bombas de circulación. Los medios transmisores de calor calentados en los colectores afluyen entonces por el cambiador de calor correspondiente a los bloques acumuladores 13 y 14 y por los cambiadores de calor útil 4 y 5. Se cargan así de una parte los bloques acumuladores 13 y 14 y por otra parte se calienta el agua útil que se halla en las calderas 24 y 25 y también indirectamente la que se halla
- 15.
20. en los serpentines cambiadores de calor 27 y 29. El cambiador de calor útil 4 tiene aquí la función de un precalentador. La temperatura alcanzada en este precalentador es de unos 35° C. El cambiador de calor útil 5 calienta hasta una temperatura de uso de unos 50° C el agua útil así precalentada. Este sistema de dos etapas permite un aprovechamiento óptimo de la energía solar.
- 25.

Para descargar el acumulador de calor, se llevan las válvulas de tres vías 8 a 11 a una posición que ponteas los colectores de energía solar y los excluye de los circuitos. El calentamiento del agua útil se realiza así con las pérdidas mínimas, mediante el calor contenido en el acumulador 1.

En épocas de sol más débil o insuficiente para la carga completa del acumulador de calor, la cantidad de calor que falta es aportada por los caldeos eléctricos establecidos en los cambiadores de calor útil. Es entonces posible también un funcionamiento mixto, en el que, por ejemplo, la carga del acumulador se realiza en un circuito por medio de la energía solar y en el otro circuito por medio de la energía eléctrica.

Como es natural, el montaje que se ha representado de las diversas piezas de la instalación para el aprovechamiento de la energía solar no es el único posible. Para ciertos fines puede ser también ventajoso, por ejemplo, establecer otras etapas todavía y/o conectar algunas etapas no en paralelo, sino en serie. Se comprende que para muchos fines puede bastar también una sola etapa.

Asimismo es factible configurar el propio acumulador de calor como colector de energía solar. Como es lógico, en tal caso debe elegirse una forma geométrica que con pequeño volumen presente la mayor superficie posible.

Se comprende asimismo que el acumulador de calor de este invento no sólo es utilizable en la tierra, sino también, a causa de la ausencia de una fase líquida, en el vacío, o sea que es perfectamente funcionable en el espacio, por ejemplo, y por tanto especialmente apto para tales casos.

5. La materia sintética reticulada y cristalina del acumulador de calor de este invento es de preferencia una resina de colada tal que permita la preparación de cuerpos de moldeo de gran volumen.

10. Como se comprende, no es estrictamente necesario que el material acumulador de calor del acumulador de este invento sea una materia sintética reticulada y cristalina. También podría estar constituido, por ejemplo, por una espuma de materia sintética reticulada, de células cerradas que incluyeran un medio acumulador apropiado. Asimismo es posible encerrar sustancias cristalinas (como, por ejemplo, parafina, ácido palmítico, ácido láurico, etc.) en recipientes apropiados de pequeño volumen, rodearlos por colada con una resina de fundición (de preferencia, un polímero reticulado y cristalino de los tipos que se han indicado antes) y configurarlos así, junto con el cambiador de calor embutido, en un cuerpo íntegro.

15. A continuación se exponen más detalladamente algunas materias sintéticas de muy buena aptitud como sustancia acumuladora de calor y se explica su preparación.

En calidad de materia sintética reticulada y cristalina el acumulador de calor de este invento contiene de preferencia una resina de epóxido, de poliuretano o de poliéster o una mezcla de estas resinas sintéticas, las cuales contienen como bloques formadores de cristalita respectivos radicales de ácidos dicarboxílicos de cadena larga o dialcoholes de cadena larga de la fórmula I



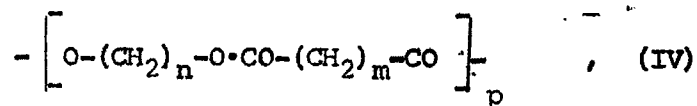
en la que

10.  $X^1$  y  $X^2$  representan cada uno un grupo  $-CO-O$  o un grupo  $-O$  y
- A significa un radical, fundamentalmente lineal, en el que cadenas polimetilénicas alternan regularmente con átomos de oxígeno etéreo o con grupos de éster carboxílico y en el que
15. el cociente  $Z/Q$  (donde  $Z$  es el número de los grupos  $CH_2$  existentes en el elemento estructural recurrente del radical A y  $Q$  es el número de los puentes de oxígeno existentes en el elemento
20. estructural recurrente del radical A) debe importar a lo menos 3 y de preferencia a lo menos 5 ó 6, además de que el número total de los átomos de carbono existentes en las cadenas de carbono alternantes del radical A
25. importa 30 a lo menos.

Resinas de epóxido de este tipo, que contienen respectivos radicales de ácidos dicarboxílicos de cadena larga de la fórmula I, están descritas, por ejemplo, en una publicación de Hans Batzer y colaboradores en "Die angewandte makromolekulare Chemie" 29/30 (1973), páginas 349 a 412.

Entre estas resinas de epóxido especiales se cuentan también en particular resinas de epóxido reticuladas y cristalinas (L) que se preparan por reacción de compuestos de epóxido provistos de dos o más grupos epoxídicos con

a) ácidos poliésterpolycarboxílicos A que contienen fundamentalmente segmentos de la fórmula IV



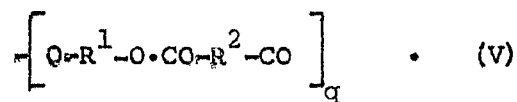
donde

n y m son iguales o diferentes, significan 2 o un número mayor de 2 y vale para ellos la condición de que  $n + m = 6$  a 30

y

p significa un número por valor de 2 a 40, pero tan grande que el segmento contenga a lo menos 30 grupos  $-\text{CH}_2$ ,

b) ácidos poliésterpolycarboxílicos B que contienen fundamentalmente segmentos de la fórmula V



donde

5.  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  son iguales o diferentes y significan un radical alquilénico con 2 átomos de C a lo menos en la cadena, por puente de O existen en la cadena por término medio a lo menos 3,5 y a lo sumo 30 átomos de C, sin tener en cuenta los átomos de C de los radicales  $-\text{CO}\cdot\text{O}$ ,
10. los radicales  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  juntos contienen a lo menos un grupo alquilico, cicloalquilico o arílico como substituyente para un átomo de H o un grupo alquilénico formador de anillo, y eventualmente substituído, como substituyente para 2 átomos de H de una cadena y
15.  $q$  significa un número por valor de 2 a 40, pero tan grande que el segmento contenga a lo menos 30 átomos de C sin tener en cuenta los átomos de C de los radicales  $-\text{CO}\cdot\text{O}$  en la cadena,
- 20.
- 25.

y eventualmente

- c) endurecedores C, eventualmente en presencia de aceleradores,

- en tal relación cuantitativa que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren de 0,5 a 1,2 equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico, que 5/10 a 9/10 de estos 0,5 a 1,2 equivalentes correspondan al ácido poliésterpolicarboxílico A y los restantes 5/10 a 1/10 correspondan al ácido poliésterpolicarboxílico B y que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren hasta 0,6 equivalentes del endurecedor C, y con la condición de que en los casos en los que sólo se utilicen compuestos de epóxido difuncionales y ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B difuncionales los grupos epoxídicos deben hallarse en exceso y es necesaria la reacción con un endurecedor C. Para la fórmula IV rige predominantemente la condición de que  $n + m = 6$  a 24.
5. De preferencia la preparación de las resinas de epóxido (L) se efectúa de manera que por un equivalente del compuesto de epóxido entren de 0,7 a 1,2, y particularmente de 0,9 a 1,1, equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico.
10. Los ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B empleados en la reacción pueden prepararse prácticamente según los mismos procedimientos fundamentales, por esterificación de dialcoholes alifáticos y ácidos dicarboxílicos alifáticos correspondientes o por formación de éster de derivados apropiados de estos alcoholes y estos ácidos dicarboxílicos (como, por ejemplo, los anhídridos, los cloruros de ácido, etc.). Para ello los ácidos dicarboxílicos deben hallarse en exceso.
- 15.
- 20.
- 25.

En el caso del empleo conjunto de pequeñas cantidades de polialcoholes alifáticos con 3 grupos OH a lo menos (en particular, glicerina), se obtienen ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B ramificados, o sea por lo menos trifuncionales.

5.

La misma buena aptitud para la preparación de las resinas de epóxido (L) tienen los ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B ramificados que en el caso del empleo conjunto de pequeñas cantidades de ácidos policarboxílicos (o sus anhídridos) con 3 grupos a lo menos de carboxilo (como, por ejemplo, el ácido trimelítico) se originan en la preparación de ellos.

10.

Pero también pueden utilizarse ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B ramificados que son asequibles mediante la esterificación de los grupos OH terminales de poliésterpolioles de cadena larga, y particularmente poliésterdioles de cadena larga, con ácidos policarboxílicos provistos de 3 grupos  $-CO\cdot OH$  a lo menos (como, por ejemplo, el ácido trimelítico) o los anhídridos respectivos.

15.

20.

Las reglas fundamentales para la preparación de los ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B empleados como sustancias de partida para las resinas de epóxido (L) corresponden por lo demás totalmente con las que deben observarse en la preparación de los "ácidos dicarboxílicos de cadena larga" utilizados según la patente británica 1.164.584 y que están extensamente descritos

25.

5. en dicha patente. Otros datos sobre los fundamentos de la preparación de tales ácidos poliésterpolicarboxílicos alifáticos de cadena larga pueden tomarse también de una publicación de Hans Batzer y colaboradores en "Die Angewandte Makromolekulare Chemie" 1973, páginas 349 a 412.

Acidos poliésterpolicarboxílicos A apropiados son, por ejemplo, los que se basan en los polialcoholes y ácidos policarboxílicos siguientes:

10. 16 moles de ácido adípico - 15 moles de hexan-1,6-diol  
21 moles de ácido succínico - 20 moles de butan-1,4-diol  
11 moles de ácido sebácico - 10 moles de hexan-1,6-diol  
glicerina - ácido succínico - butandiol (1 : 24 : 21)  
11 moles de ácido succínico - 10 moles de butandiol
15. 11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de hexandiol  
11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de butandiol  
11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de propan-1,3-diol
20. 7 moles de ácido dodecandicarboxílico - 6 moles de hexandiol  
7 moles de ácido dodecandicarboxílico - 6 moles de dodecandiol
25. 7 moles de ácido sebácico - 6 moles de dodecandiol  
11 moles de ácido sebácico - 6 moles de dodecandiol  
trimetilhexandiol - anhídrido succínico - butandiol  
(1 : 30 : 27)

11 moles de ácido dodecandicarboxílico - 10 moles de  
etilenglicol

5 moles de ácido decandicarboxílico - 4 moles de  
dodecandiol

5. 11 moles de ácido decandicarboxílico - 10 moles de  
hexandiol

Acidos poliésterpolicarboxílicos B apropiados son, por ejemplo, los que se basan en los polialcoholes y ácidos ácidos policarboxílicos siguientes:

10. 11 moles de ácido sebácico - 10 moles de neopentilglicol

8 moles de ácido adípico - 7 moles de neopentilglicol

13 moles de ácido adípico - 12 moles de neopentilglicol

8 moles de ácido adípico - 7 moles de trimetilhexandiol

8 moles de ácido trimetiladípico - 7 moles de

15. neopentilglicol

14 moles de ácido adípico - 13 moles de neopentilglicol

4 moles de ácido graso dimerizado - 3 moles de

dietilenglicol

4 moles de ácido graso dimerizado - 3 moles de

20. hexandiol

3 moles de ácido graso dimerizado - 2 moles de

hexandiol

glicerina - ácido adípico - butandiol - neopentilglicol

(1 : 9 : 3 : 3)

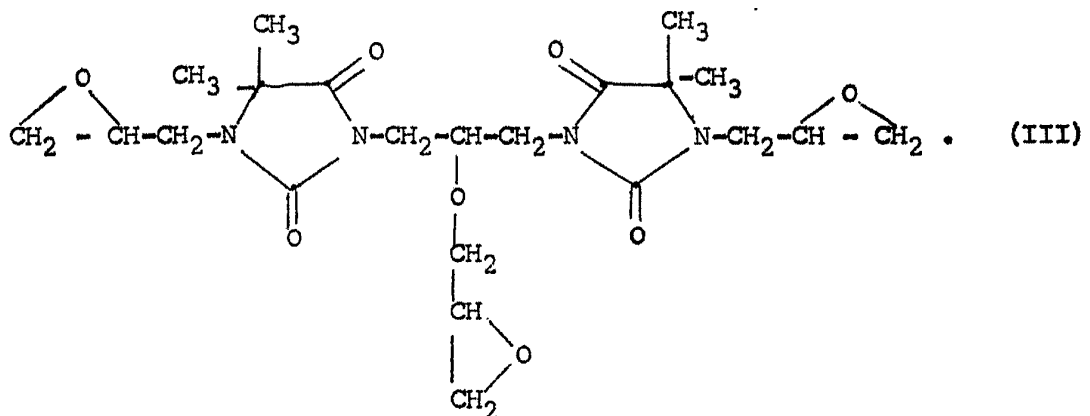
25. trimetilhexandiol - ácido adípico - hexandiol -

neopentilglicol (1 : 8 : 2 : 3)

14 moles de ácido succínico - 13 moles de neopentilglicol  
4 moles de anhídrido hexahidroftálico - 3 moles de  
neopentilglicol.

5. De los ácidos poliésterpolicarboxílicos alifá-  
ticos que se han descrito cabe decir todavía que ellos, o  
compuestos semejantes, constituyen también los sillares  
fundamentales de las resinas de epóxido más generales  
citadas antes y las resinas de poliuretano y de poliéster  
que contienen radicales de la fórmula I. Estos resinas  
10. de epóxido comunes se preparan también por procedimientos  
análogos, con la única diferencia de que se utiliza cada  
vez un solo ácido poliésterpolicarboxílico.

15. En calidad de compuestos de epóxido provistos  
de dos o más grupos epoxídicos pueden utilizarse práctica-  
mente todos los compuestos de poliepóxido conocidos por  
el experto a base de las publicaciones y las patentes. Al  
propio tiempo pueden hacerse reaccionar uno o varios  
compuestos de epóxido diferentes. Tienen muy buena aptitud  
el isocianurato de triglicidilo y los compuestos de  
20. triglicidilo que contienen uno o más grupos de hidantoína  
y/o dihidrouracilo, en particular los compuestos de epóxido  
de la fórmula III



- La reacción para preparar las resinas de epóxido (L) puede efectuarse fundamentalmente tanto en una sola etapa como en varias etapas. Si se utilizan como compuestos de epóxido los de 3 grupos epoxídicos
5. por lo menos y ácidos poliésterdicarboxílicos A y B, puede actuarse, por ejemplo, en una sola etapa, o sea que se parte de una mezcla reaccional que contiene todos los componentes de la reacción al mismo tiempo. Exactamente así (o sea en una sola etapa) puede actuarse
10. también cuando en lugar de los ácidos dicarboxílicos se utilizan ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B con 3 grupos de carboxilo por lo menos. También en el caso inverso, o sea cuando se utilizan ácidos poliéstercarboxílicos A y B provistos de 3 grupos de carboxilo por lo
15. menos y compuestos de diepóxido, es posible la actuación en una sola etapa, que constituye la modalidad normal de reacción para este caso.

- Si se utilizan compuestos de diepóxido solos y ácidos poliésterdicarboxílicos solos, únicamente se
20. puede actuar en una sola etapa cuando se emplea un exceso de los compuestos de epóxido y al mismo tiempo se añade un anhídrido policarboxílico.

- En la modalidad de varias etapas se prepara primeramente, en una primera etapa, un aducto de los
25. compuestos de epóxido y los ácidos poliésterpolicarboxílicos A y/o B provisto de grupos epoxídicos, en el cual entran preferentemente por 2 equivalentes de los compuestos

- de epóxido de 0,5 a 1 equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico. En una segunda etapa de reacción se efectúa luego la reticulación haciendo reaccionar los aductos con el resto de los ácidos poliésterpolicarboxílicos A y/o B. También puede actuarse efectuando la reticulación de la segunda etapa en presencia de agentes de endurecimiento corrientes. Asimismo pueden añadirse suplementariamente otros compuestos de epóxido monómeros y cantidades correspondientemente mayores de agentes de endurecimiento.
- 5.
- 10.

- En calidad de endurecedores corrientes para las resinas de epóxido son utilizables todas las sustancias que se describen en las numerosas publicaciones y patentes que se refieren a dichas resinas. Entre otras, cabe reseñar aquí las sustancias siguientes:
- 15.

compuestos con grupos amínicos, polialcoholes, ácidos policarboxílicos y sus anhídridos, amidas de ácido, poliésteres, condensados de fenol-formaldehído y precondensados de resina amínica.

20. Como aceleradores apropiados cabe señalar a título de ejemplos las aminas terciarias y los imidazoles.

- Lo que se ha dicho aquí respecto a la modalidad de una y de varias etapas para la preparación de las resinas de epóxido (L) vale también análogamente, en términos muy generales, para la preparación de las resinas de epóxido, en el sentido lato, que contienen como bloques formadores de cristalita respectivos radicales de ácidos
- 25.

dicarboxílicos o dialcoholes de cadena larga de la fórmula I. Para la preparación de las resinas de epóxido vale además, en términos generales, lo siguiente:

5. La reacción se realiza preferentemente en la fusión. Para ello son necesarias preferentemente temperaturas entre 50° y 200°C y tiempos de reacción de más de 1 hora hasta unas 20 horas. Fundamentalmente, la reacción puede efectuarse también en solución.

10. Como se comprende, las materias sintéticas pueden contener además suplementos usuales, como materias de relleno, agentes de refuerzo, desmoldeadores, agentes contra el envejecimiento, sustancias ignífugas, colorantes o pigmentos.

15. En calidad de materias de relleno o agentes de refuerzo son aptas las sustancias fibrosas o pulverulentas, tanto inorgánicas como orgánicas. Cabe citar el cuarzo en polvo, el trihidrato de óxido de aluminio, la mica, el aluminio en polvo, el óxido de hierro, la dolomita molida, la creta en polvo, el yeso, el esquisto en polvo, el caolín sin calcinar (bol), el caolín calcinado, las fibras de vidrio, las fibras de boro y las fibras de amianto. Puede repercutir muy favorablemente un contenido en forma de fibras o polvos de materias que faciliten la conductibilidad térmica. Materias de esta índole son, por ejemplo, los metales (como el aluminio en polvo), el carbón (como el hollín, y el grafito en forma de polvo) y las fibras de carbono.

20.

25.

Para la formación óptima y acelerada de la estructura cristalina de los polímeros está también indicada la adición de agentes de nucleación, como las ftalocianinas, el hollín y similares.

Ejemplo 1

- Se calentaron a 100° C 880 g (0,567 equivalentes) de un poliéster ácido constituido por 11 moles de ácido sebácico y 10 moles de hexandiol (preparado por el procedimiento de fusión), se mezclaron bien con 94,6 g (0,567 equivalentes) del compuesto de triglicídilo de la fórmula III, se evacuó y se vertió la mezcla en un molde de Antikorodal de 200 x 200 x 24 mm, precalentado a 120° C y tratado con un desmoldeador hecho de silicona. En el molde de colada se hallaba un tubo de cobre de unos 130 cm de longitud, sobre el que se habían soldado laminillas de cobre y que estaba doblado en meandro cinco veces. La luz del tubo era de 4 mm y el espesor de las paredes de 6 mm. Las guías del tubo en las espirales tenían una altura de 17 cm y una distancia de 2,5 cm cada una.
- 5.
- 10.
- 15.

- Se calentó a 140° C el sistema de resina de epóxido durante 16 horas. Se obtuvo así un sistema acumulador tenaz y cristalino. La resina de epóxido tenía un punto de fusión de la cristalita de 62° C y una entalpia de fusión de 20 cal/g. Por encima del punto de fusión la resina de epóxido tenía elasticidad de goma.
- 20.

- Se tiñó de negro una superficie del acumulador, se la montó con un aislamiento de vidrio como colector y se la expuso al sol. Después de 5 horas de exposición, el colector quedó calentado en el centro hasta 72° C. Tenía por completo elasticidad de goma y por tanto, además del
- 25.

calor específico, había captado (acumulado) el calor de fusión. Esto significa que durante 5 horas el colector había absorbido una energía de unas 1000 kcal/m<sup>2</sup>. La prueba se realizó el 21-II-1975 en Basilea.

5.

#### Ejemplo 2

De acuerdo con el Ejemplo 1, se coló otro acumulador de calor que medía 200 x 200 x 48 mm.

10. Se aisló el acumulador con espuma de poliestireno de 10 cm de espesor y se le calentó con agua caliente a 65° C. Al cabo de 5 horas, el polímero cristalino estaba completamente "fundido", es decir, se hallaba en estado de elasticidad gomosa, y en el centro de la placa y la superficie se registró una temperatura de 63° C.

15. Por el acumulador calentado a 63° C se hizo pasar agua de 22°. Pudieron calentarse a 40° C 2,7 litros de agua. Este ensayo demuestra que de 34 kcal de calor de cristalización y 20 kcal de calor específico pudieron recuperarse alrededor de 48 kcal.

#### Ejemplo 3

20.

Se unió con un acumulador como el del Ejemplo 1 un colector según el estado de la técnica (chapa de cobre rayada de negro de 200 x 600 mm). Después de 4 horas de exposición al sol, se midió en la placa acumuladora una temperatura de 74° C. El acumulador pudo pues ser cargado

con energía solar valiéndose del colector disponible, o sea que fué posible pasarlo al estado de elasticidad gomosa.

Realización de la prueba: el 27-II-1975

5. (tiempo soleado, pero algo neblinoso), en Basilea.

#### Ejemplo 4

10. Se preparó como en el Ejemplo 1 un acumulador que medía 200 x 200 x 54 mm, pero en lugar del poliéster de ácido sebácico se empleó un de 11 moles de ácido adípico y 10 moles de hexandiol. Se calentó el acumulador como en el Ejemplo 3. Después de una exposición de 4 horas al sol, el acumulador alcanzó una temperatura de 51° C (temperatura inicial = 31° C). De esta manera pudo ser cargado, o sea puesto en estado de elasticidad gomosa.

15. Realización de la prueba: el 26-II-1975, en Basilea (soleado, pero muy neblinoso).

#### Ejemplo 5

20. Se fundieron y calentaron a 140° C 24,85 kg de un poliéster hecho de 11 moles de ácido adípico y 10 moles de hexandiol (Preparación por el procedimiento de fusión), con un peso de equivalentes de ácido de 1130. Se mezclaron a la fusión 3,67 kg del compuesto triepoxídico de la fórmula III y 330 g de azul de ftalocianina. Después de añadir 36,7 g de dimetilaminobencilamina se volvió a
25. mezclar bien y se coló la mezcla en un cilindro ligeramente

cónico, de 30 cm de diámetro y 38 cm de altura. En la mezcla caliente, todavía flúida, se embutió una espiral de cobre (diámetro externo = 6 mm; diámetro interno = 4 mm), disponiendo los tubos a distancia de 2,5 a 3 cm.

5. Después de 16 horas de endurecimiento a 140° C, se obtuvo un cuerpo moldeado que en caliente tenía elasticidad de goma y que empezó a cristalizar en el borde a 40° C recién al cabo de 24 horas, sin aislamiento adicional. Durante unas 10 horas la temperatura se mantuvo a 40°-41° C a unos 2 cm de distancia del borde. En el interior del cuerpo moldeado la temperatura se mantuvo superior a 35° C por un período mucho más largo todavía (40 horas).
- 10.

La prueba demuestra que ya con aislamiento relativamente modesto, especialmente con cuerpos moldeados mayores, el calor puede ser almacenado por más de dos días y que la capa externa del acumulador sirve de aislamiento suplementario.

15.

#### Ejemplo 6

- Se preparó de la misma manera un cuerpo moldeado con un poliéster de ácido sebácico-hexandiol 11:10 en lugar del poliéster de ácido adípico-hexandiol, empleando por 1,0 equivalente de poliéster 1,0 equivalente de la resina de epóxido utilizada en el Ejemplo 5. Los cuerpos moldeados se prepararon sin adición de azul de ftalocianina y manifestaron una temperatura de cristalización de 48-49° C.
- 20.
- 25.

Ejemplo 7

- Se calentaron a 110° C 23,2 kg de un poliéster ácido de 11 moles de ácido dodecandicarboxílico y 10 moles de hexandiol (peso de equivalentes de ácido = 1643) con 1,13 kg de un poliéster ácido de 8 moles de ácido adípico y 7 moles de neopentilglicol (peso de equivalentes = 700). Se mezcló bien con 2,61 kg del compuesto de triepóxido heterocíclico III (peso de equivalentes = 167; relación de equivalentes = 0,9 : 1,0 : 1,0) y 270 g de ácido alfa-naftoico como agente de nucleación y con 70 g de 1-metil-imidazol como acelerador, se evacuó la mezcla y se la coló en un molde como el del Ejemplo 5. Después de 24 horas de endurecimiento a 130° C, se obtuvo un cuerpo moldeado que tenía en caliente elasticidad de goma y que a la temperatura del ambiente pasaba al estado parcialmente cristalino con desprendimiento de calor. Después de sacarlo del molde, se aisló el cuerpo mediante 20 cm de espuma de poliestireno (placa base de corcho) y se le calentó a 80° por medio de la espiral de cobre (1,88 kg de tubo de cobre por 27,0 kg de resina). Con el enfriamiento el cuerpo moldeado tenía 64° C al cabo de 15 horas, y al cabo de 44 horas todavía 61° C en el centro. Un recipiente del mismo tamaño lleno de agua muestra al cabo de 10 horas 60° y ya al cabo de 15 horas 50° C solamente. La materia sintética reticulada y cristalina permite pues un almacenamiento mucho mejor de la energía.

Temperatura de fusión de la cristalita = 68° C

Entalpía de fusión = 19,2 cal/g.

#### Ejemplo 8

- Con la misma mezcla de resina que en el
5. Ejemplo 7 se cuele un cuerpo moldeado semejante, pero que además de las espirales de cobre contiene suplementariamente 6,2 kg de parafina envasada en tubos de 3,5 cm de diámetro. Con el enfriamiento tiene este cuerpo moldeado una temperatura de 66° C al cabo de 10 horas
10. y de 61° C al cabo de 30 horas. Así pues, también este cuerpo moldeado con la parafina colada manifiesta buen almacenamiento del calor.

#### Ejemplo 9

- En un molde rectangular con base de 17 x 100
15. cm que contiene una espiral de cobre de 3 mm de diámetro interno y 10 mm de diámetro externo (en total, 5 kg de cobre) se cuele 63 kg de la mezcla siguiente, evacuada a 110° C:

20. 1,0 equiv. de poliéster de 11 moles de ácido adípico y 10 moles de hexandiol (peso de equivalentes = 1080)
- 1,0 " de compuesto heterocíclico de triepóxido III (peso de equivalentes = 167)
25. 3 % en peso de resina de urea-formaldehído finamente pulverizada

1 % en peso de melamina  
0,1 % en peso de beta-ftalocianina cúprica (azul)  
0,3 % en peso de 1-metilimidazol.

5. Se endurece la mezcla sobre la espiral de cobre a 120° C (unas 40 horas) y después del enfriamiento se la desmoldea. Después de aislar con 20 cm de espuma de poliestireno, se calienta a 80°. El enfriamiento da la curva de decrecimiento siguiente:

Al cabo de 70 horas: 48° C  
10. Al cabo de 160 horas: 44° C.

15. Las cristalitas de la resina de epóxido cristalizan a 44-48° y pueden mantener la temperatura a este nivel por un período de tiempo sorprendentemente largo. A pesar del espesor relativamente escaso de los cuerpos moldeados, éstos presentan ya buena acción acumuladora.

#### Ejemplo 10

20. Se calientan a 110° C 1324 g (= 0,7 equiv.) de un poliéster ácido de 10 moles de ácido dodecandicarboxílico y 9 moles de dodecandiol con un peso de equivalentes de 1892. Se mezcla bien con 117 g (= 0,7 equiv.) de la resina de epóxido heterocíclica III y con 4 g de 1-metilimidazol, se evacua la mezcla y se la cuele en un vaso de 1,5 litros que contiene una espiral de cobre.  
25. Después de endurecimiento a 130° C por 16 horas, se obtiene

- un cuerpo de moldeo blanco, con elasticidad de goma en caliente y cristalino a la temperatura del ambiente. Se calienta a 100° C el cuerpo de moldeo y se le enfría en un aislamiento con 10 cm de poliestireno. Al cabo de 2
5. horas la temperatura en el centro es de 73° C, al cabo de 4 horas de 71° C y luego decrece más rápidamente con 3-4° por hora. Este cuerpo de moldeo da en el intervalo entre 71 y 73° C una entalpia de cristalización de 23 cal/g.

Ejemplo 11

10. Se hace reaccionar en caliente (70° C) en atmósfera de nitrógeno y con exclusión de la humedad 1,0 equivalente de un poliéster de 10 moles de ácido sebácico y 11 moles de hexan-1,6-diol con 1,2 moles de diisocianato de toluileno-2,4. El aducto tiene un peso
15. de equivalentes de isocianato de 862 (en teoría, 868).

- 862 g (= 1,0 equiv.) del aducto obtenido se calientan a 80° C y se mezclan con 44,6 g de hexantriol (= 1,0 equiv.). Se evacúa la mezcla y se la cuele en un vaso que contiene una espiral de cobre. Después de endure-
20. cimiento a 70° C durante 2 horas, a 120° C durante 2 horas más y a 140° C durante 2 horas todavía, se obtiene un cuerpo de moldeo blanco y cristalino a la temperatura del ambiente y que en caliente tiene elasticidad de goma:

- Temperatura de fusión de la cristalita = 51° C
25. Entalpia de fusión = 16 cal/g.



1. Perfeccionamientos en un acumulador de calor con un cambiador de calor embutido en una sustancia cristalina, el cual tiene una temperatura máxima de servicio que es superior a la temperatura de fusión de la sustancia cristalina,
5. caracterizados en que la sustancia cristalina y el cambiador de calor están integrados en un cuerpo de moldeo ligado por materia sintética reticulada.
2. Perfeccionamientos según la reivindicación 1, caracterizados en que la materia sintética reticulada es cristalina y al mismo tiempo forma la sustancia cristalina.
10. 3. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizados en que el cuerpo de moldeo contiene materias de relleno ignífugas (por ejemplo, trihidrato de óxido de aluminio, óxido de antimonio o similares) y/o agentes de nucleación (por ejemplo, ftalocianinas) y/o hollín y/o materias facilitadoras de la conductibilidad
15. 20. térmica (como el aluminio y el grafito).
4. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizados en que el cuerpo de moldeo está reforzado por esteras o tejidos de fibra, especialmente a base de vidrio, amianto o similares.
- 25.

5. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados en que el cuerpo de moldeo contiene a lo menos dos zonas cristalinas de punto de fusión diferente.
5. 6. Perfeccionamientos según la reivindicación 5, caracterizados en que una a lo menos de las zonas contiene un cambiador de calor con conexiones separadas.
10. 7. Perfeccionamientos según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizados en que una parte por lo menos del cambiador de calor integrado en las diversas zonas está conectada en serie;
15. 8. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados en que el cuerpo de moldeo está envuelto por materia aislante calorífuga y esta envoltura forma preferentemente una parte integrante del cuerpo de moldeo y se compone de dos capas, a lo
20. menos, de materia de espuma, la más interna de las cuales tiene elasticidad blanda.
25. 9. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizados en que dos a lo menos de las zonas están aisladas una de otra por una capa calorífuga.

10. Perfeccionamientos según la reivindicación 9, caracterizados en que la capa aislante forma una parte integrante del cuerpo de moldeo y se compone preferentemente de materia de espuma de elasticidad blanda, sobre todo de materia sintética espumada.
- 5.
11. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados en que el cuerpo de moldeo presenta una superficie pequeña en relación a su volumen y tiene especialmente forma cónica o cilíndrica.
- 10.
12. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 5 a 11, caracterizados en que las zonas están dispuestas concéntricamente unas respecto a otras.
- 15.
13. Perfeccionamientos según la reivindicación 12, caracterizados en que las zonas internas presentan un punto de fusión más alto que el de las zonas externas.
- 20.
14. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizados en que el cuerpo de moldeo presenta una superficie absorbente del calor, y especialmente del calor radiante, que es grande en relación a su volumen.
- 25.
15. Perfeccionamientos según la reivindicación 14, caracterizados en que una extensión de la superficie está formada como absorbedor de energía solar.

447359

16. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados en que la temperatura de fusión de la substancia cristalina o las substancias cristalinas se halla en el intervalo de 30 a 70° C aproximadamente.

17. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 5 a 16, caracterizados en que una zona tiene un punto de fusión en el intervalo de unos 30 a 50° C y otra zona tiene un punto de fusión en el intervalo de 40 a 70° C aproximadamente.

18. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizados en que la substancia cristalina es una resina de epóxido, de poliuretano o de poliéster o una mezcla de estas resinas sintéticas, las cuales contienen radicales de ácidos dicarboxílicos de cadena larga o dialcoholes de cadena larga de la fórmula I



en la que

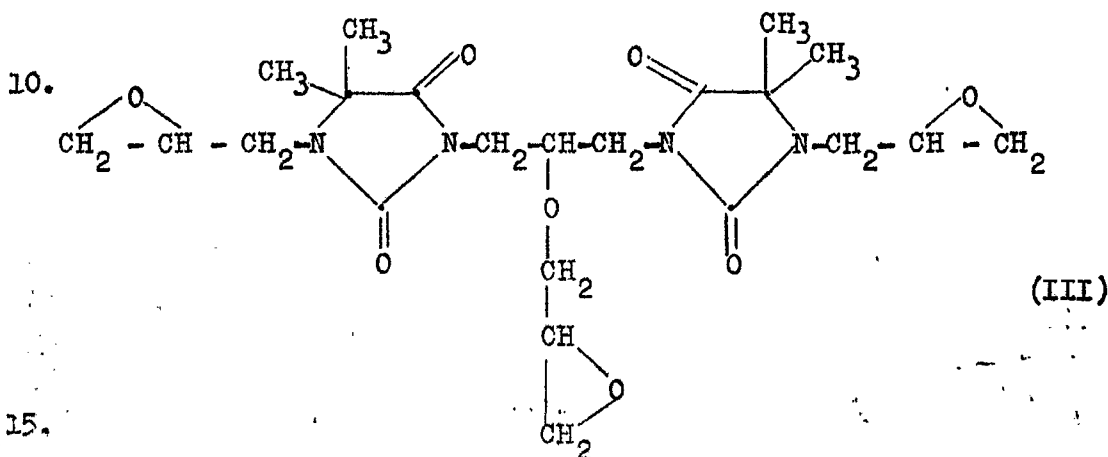
20.  $X^1$  y  $X^2$  representan cada uno un grupo -CO.O o un grupo -O y

A significa un radical, en esencia lineal, en el que cadenas polimetilénicas alternan regularmente con átomos de oxígeno etéreo o con grupos de éster carboxílico y en el que el cociente Z/Q (donde Z es el número de los grupos CH<sub>2</sub> existentes en el elemento estructural recurrente del radical A y Q es el

25.

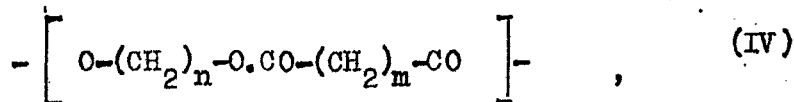
- número de los puentes de oxígeno existentes en el elemento estructural recurrente del radical A) debe importar a lo menos 3 y de preferencia a lo menos 5 ó 6, además de que el número total de los átomos de carbono existentes en las cadenas de carbono alternantes del radical A importa 30 a lo menos.
5. 19. Perfeccionamientos según la reivindicación 18, caracterizados en que la substancia cristalina es una resina de epóxido la cual es un producto de reacción de
10. ácidos poliésterdicarboxílicos y compuestos de poliepóxido de 3 grupos epoxídicos a lo menos en la que entra por 1 equivalente de compuesto de epóxido alrededor de 1 equivalente de ácido policarboxílico.
15. 20. Perfeccionamientos según la reivindicación 18, caracterizados en que la substancia cristalina es una resina de epóxido la cual es un producto de reacción de ácidos poliésterpolicarboxílicos de 3 grupos carboxílicos a lo menos y compuestos de epóxido de 2 grupos epoxídicos a lo menos en la que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entra alrededor de 1 equivalente de ácido poliéstercarboxílico.
20. 21. Perfeccionamientos según la reivindicación 18, caracterizados en que la substancia cristalina es una resina de epóxido la cual es un producto de reacción de
25. compuestos de diepóxido, ácidos poliésterdicarboxílicos y anhídridos dicarboxílicos en la relación de equivalentes de 1 : 0,4 a 0,9 : 0,1 a 0,6.

22. Perfeccionamientos, según la reivindicación 18, caracterizados en que la substancia cristalina es una resina de epóxido la cual es un producto de reacción de ácidos poliésterpolicarboxílicos, compuestos de epóxido del grupo del isocianurato de triglicidilo y los compuestos triglicidílicos que contienen uno o más grupos de hidantoina y/o dihidrouracilo, especialmente el compuesto epoxídico de la fórmula III



23. Perfeccionamientos, según la reivindicación 18, caracterizados en que la substancia cristalina es una resina de epóxido (L), elastomérica y reticulada, la cual es un producto de reacción de compuestos de epóxido provistos de dos o más grupos epoxídicos y

20. a) ácidos poliésterpolicarboxílicos A que contienen fundamentalmente segmentos de la fórmula IV



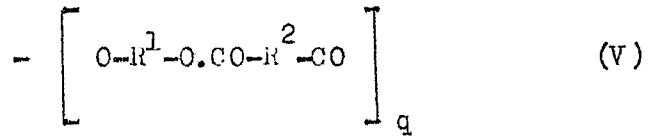
25. donde

n y m son iguales o diferentes, significan

2 o un número mayor de 2 y para ellos rige la condición de que  $n + m = 6$  a 30 y

5. p significa un número por valor de 2 a 40, pero tan grande que el segmento contenga a lo menos 30 grupos  $-CH_2$ ,

b) ácidos poliésterpolicarboxílicos B que contienen fundamentalmente segmentos de la fórmula V



10.

donde

$R^1$  y  $R^2$  son iguales o diferentes y significan un radical alquilénico con 2 átomos de C a lo menos en la cadena,

15.

por puente de O existen en la cadena por término medio a lo menos 3,5 y a lo sumo 30 átomos de C, sin tener en cuenta los átomos de C de los radicales  $-CO.O$ , los radicales

20.

$R^1$  y  $R^2$  juntos contienen a lo menos un grupo alquílico, cicloalquílico o arílico como substituyente para un átomo de H o un grupo alquilénico formador de anillo, y eventualmente substituído, como substituyente para 2 átomos de H de una cadena y

25.

q significa un número por valor de 2 a 40, pero tan grande que el segmento

contenga a lo menos 30 átomos de O' sin tener en cuenta los átomos de O de los radicales -CO.O en la cadena,

y eventualmente

5. c) endurecedores C, eventualmente en presencia de aceleradores,
- en tal relación cuantitativa que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren de 0,5 a 1,2 equivalentes de ácido poliésterpolicarboxílico, que 5/10 a 9/10 de estos 0,5 a 1,2 equivalentes correspondan al ácido poliésterpolicarboxílico A y los restantes 5/10 a 1/10 correspondan al ácido poliésterpolicarboxílico B y que por 1 equivalente de compuesto de epóxido entren hasta 0,6 equivalentes del endurecedor C, y con la condición de que en los casos en los que sólo se utilicen compuestos de epóxido difuncionales y ácidos poliésterpolicarboxílicos A y B difuncionales los grupos epoxídicos están en exceso y se efectúa la reacción con un endurecedor C.
- 10.
- 15.
20. 24. Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que la substancia cristalina es una resina para colada.
25. Perfeccionamientos en un acumulador de calor con un cambiador de calor embutido en una substancia cristalina.
25. Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 40 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Abril 1976

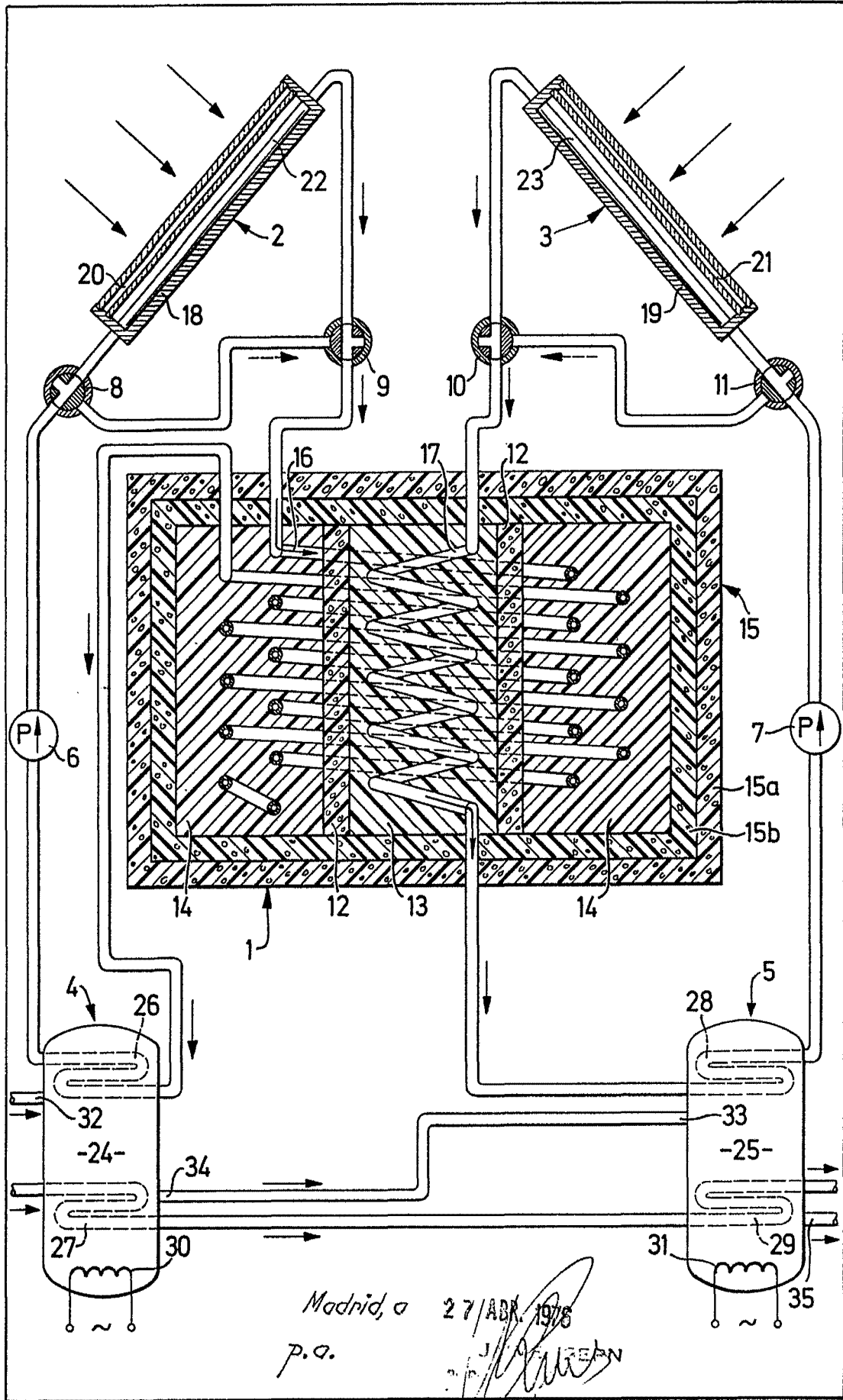
D. D.

J. JIMÉNEZ

P. P.

Firmado JOSÉ L. MORÁN

Case 37-9873/E



Madrid, a 27/ABR. 1976  
 p.a.  
 J. G. GREEN