



ESPAÑA

(19) ES	(11) NUMERO	450944	(18) A1
	(21)		
	(22) FECHA DE PRESENTACION		

Case Y.2229+Y.2249

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO	(32) FECHA	(23) PAIS
51053 A/75	25 Agosto 1975	Italia
23749 A/76	28 de Mayo 1976	Italia

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B29D // F24J	

(54) TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE PRODUCTOS MANUFACTURADOS DE POLIMETILMETACRILATO PARA COLECTORES DE ENERGIA SOLAR"

(71) SOLICITANTE (S)
POLIVAR S.p.A. Guido DI STEFANO
DOMICILIO DEL SOLICITANTE
72, Via Naro - Pomezia (Roma) Italia 65, Via Padre Semeria (Roma) Italia
(72) INVENTOR (ES)
Gaetano Clementi - Guido Di Stefano
(73) TITULAR (ES)
POLIVAR S.p.A. Guido DI STEFANO
(74) REPRESENTANTE
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para la producción de productos manufacturados o semi-manufacturados, tales como placas, tubos, cúpulas esféricas o similares, de polimetilmetacrilato asociado a, por

5. lo menos, una capa de un material de antirradiación óptica selectivo, aptos para el empleo efectivo como colectores en sistemas para la conversión de la energía solar en energía térmica.

10. Se conocen diversos procedimientos para la preparación de materiales acrílicos en placas coladas y tubos centrifugados, que permiten obtener productos homogéneos que son transparentes, translúcidos u opacos, en los diversos colores, espesores y tamaños. Se conocen también
15. los mismos productos acrílicos obtenidos por colada, aparentemente homogéneos, por cuanto muestran efectos de pigmentación e incorporación de sustancias heterogéneas, y su estratificación, para obtener diversos efectos decorativos.

- Así pues, el objeto de este invento consiste en
20. proporcionar un procedimiento para la producción de dichos productos manufacturados de polimetilmetacrilato que incorporan capas delgadas de óxidos y mas particularmente proporcionar un procedimiento de "polimerización de una resina acrílica, que comprende una secuencia particular de
25. etapas operativas aptas para obtener productos manufacturados tales como placas, tubos, cúpulas y similares, que tienen una incorporación superficial homogénea de dichos óxidos y, contemporáneamente, excelentes características de transparencia de luz y propiedades de transmisión de luz,

- dispersión previa con agitación continua en un monómero de metilmetacrilato catalizado de un óxido de un metal pesado elegido del grupo constituido por óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de hierro, y sus mezclas, preparar luego por separado un pre-polímero de metilmetacrilato transparente (jarabe de colada) con un grado de viscosidad comprendido entre 50 y 75 cps a 25°C, mezclar luego los dos jarabes, preparados por separado, desgasificar a continuación la mezcla así obtenida y verterla luego, según métodos conocidos, en una celda de colada o similar y, por último, iniciar el ciclo de polimerización térmica al cabo de, por lo menos, una hora después de la operación de colada, para asegurar un fraguado homogéneo de la capa de dichos óxidos.
- 5.
- 10.

- Más particularmente dicho procedimiento prevee, todavía según el invento, la producción particular de tubos acrílicos centrifugados que incorporan dicha capa interna delgada de óxidos, la preparación de dicho jarabe que contiene el óxido u óxidos pre-dispersados, luego la preparación, por separado, del jarabe transparente que tiene un grado de viscosidad comprendido entre 150 y 250 cps la siguiente colada o vertido del jarabe transparente en un molde o matriz metálico configurado a modo de tubo, seguido de centrifugación a una temperatura que permite la polimerización hasta alcanzar el "estado de gel", la posterior introducción de dicho jarabe que contiene óxido en el interior de dicho tubo en estado de gel y, por último, el completado de la polimerización bajo condiciones de centrifugación.
- 15.
- 20.
- 25.

El invento se describirá ahora con mayor detalle

según algunas de sus formas preferidas de realización práctica, tal como se expondrá claramente en los ejemplos ilustrativos y no limitativos que siguen.

5. Según ya se ha indicado, el presente invento se refiere a la realización de placas, tubos y otros artículos manufacturados con polimetilmetacrilato incorporando una capa delgada de óxido, particularmente aptos para utilizarse en colectores de energía solar.

10. En efecto, se sabe que una placa tradicional de resina acrílica transparente (o un tubo acrílico), cuando se expone a la luz del sol es atravesado por la luz y acumula una pequeña cantidad de radiación de infrarrojos.

15. Una placa obtenida de conformidad con este invento, con la superficie transparente enfrentada a los rayos solares, es atravesada por éstos hasta que inciden en los óxidos de cobalto, níquel, hierro o sus mezclas opacos subyacentes que se han estratificado durante la polimerización de la placa. Los óxidos utilizados para esta finalidad tienen propiedades de anti-irradiación ópticamente selectiva con un elevado coeficiente de absorción de radiación solar. Cuando se calientan estos óxidos reemiten energía radiante en la banda de infrarrojos, cuya energía radiante es retenida por la capa transparente sobreyacente, de por sí opaca a la radiación de infrarrojos. De este modo
20. se obtiene un "atrapamiento" eficaz de la energía re-emitida por conducción así como por radiación.
25.

La superficie opaca de la placa o tubo en los colectores de energía solar sirve como un intercambiador de calor puesto que se pone en contacto directo con el

fluido al que debe transferir energía.

5. La producción, de conformidad con el invento, de una placa acrílica colada con una capa incorporada de óxidos de cobalto, níquel, hierro y/o sus mezclas, requiere condiciones operativas específicas.

10. En efecto, se conocen muchos procedimientos de colada para la colada de monómeros o jarabes de pre-polímero acrílico catalizado en celdas constituidas por dos placas de cristales distanciadas, cerradas por espesores flexibles.

15. Para obtener una placa acrílica colada con las características de conformidad con el invento, o sea, una capa de polímero transparente que corresponde a casi todo su espesor y que tiene una delgada capa subyacente de polímero que incorpora óxidos de metal pesado tal como óxidos de cobalto, níquel o hierro, se requieren las condiciones precisas y específicas siguientes:

20. - 1 La cantidad de óxidos que ha de incorporarse debe calcularse en relación a la unidad superficial de la placa con valores comprendidos entre 0,0070 y 0,01 g por cm^2 de superficie de la placa;
25. - 2 los óxidos citados deben dispersarse mediante agitación continua a elevada velocidad en un monómero de metilmetacrilato catalizado, durante un tiempo no inferior a 30 minutos y, a cualquier velocidad hasta que, debido al efecto termo-mecánico catalítico, se obtiene un grado de polimerización que es proporcional al valor de la viscosidad, comprendida entre 200 y 250 cps a 25°C;

5. - 3 el jarabe acrílico que contiene los óxidos pre-dispersados debe ser alrededor del 10% del jarabe acrílico de colada, preparado por separado y con un valor de viscosidad comprendido entre 50 y 75 cps a 25°C. Los dos jarabes, preparados por separado, se mezclan entre sí; luego se desgasifica la mezcla y luego se efectúa la colada a una viscosidad comprendida entre 60 y 80 cps a 25°C;
10. - 4 el ángulo de inclinación de la celda de colada debe estar comprendido entre 10° y 20°, y será variable en relación a la profundidad de la celda. La colada se lleva a cabo con rapidez y luego se devuelve al recipiente la posición horizontal. El ciclo de polimerización térmica se inicia luego al cabo de, por lo menos, una hora después de la colada, para asegurar un fraguado homogéneo de la capa de óxido.

20. Sin embargo, son completamente distintas las condiciones específicas para la producción de tubos acrílicos centrifugados con una capa interna de óxidos de cobalto, níquel, hierro o sus mezclas incorporada.

25. Para obtener tubos acrílicos centrifugados, que tengan las características de este invento, o sea, una capa de polímero transparente en el exterior del tubo y una delgada capa interna de polímero que comporte incorporados uniformemente óxidos de cobalto, níquel o hierro o sus mezclas, será necesario llevar a cabo varias etapas subsiguientes de polimerización de las dos capas.

Si bien las condiciones operativas descritas en los párrafos 1 y 2 para la producción de placas de con-

formidad con este invento permanecen válidas, para la producción de los tubos no se mezclan entre sí los dos jarabes tal como se ha descrito en dicho párrafo 3. El jarabe transparente, que tiene en este caso grados de viscosidad aún superiores, entre 150 y 250 cps, se moldea en un tubo de metal y se centrifuga a una temperatura que permita su polimerización hasta alcanzar el "estado de gel".

El jarabe que contiene el óxido o los óxidos pre-dispersados se funde subsiguientemente en el interior de la primera capa tubular que se encuentra ya en un avanzado grado de polimerización y se completa la polimerización en condiciones de centrifugación.

El invento se comprenderá con mayor claridad por medio de los ejemplos que siguen, los cuales se refieren a la preparación de placas coladas y tubos centrifugados para colectores solares, ofreciéndose los ejemplos, obviamente, con fines meramente ilustrativos que no limitan en alcance del propio invento.

EJEMPLO 1.

Una placa colada de polimetilmetacrilato de un espesor total de 4 mm, incorporando una capa de Co_3O_4 selectiva de 3/10 mm de espesor, se produjo del modo siguiente:

a) - se lavó el óxido de cobalto con monómero de metilmetacrilato no inhibido; luego se dispersó en una refinadora en la relación de 65% de óxido y 35% de butil-lactato o dibutil-ftalato o dialil-ftalato. De este modo se obtuvo un producto en forma de una pasta;

- b) - Se preparó por separado, bajo agitación, una mezcla constituida por el 75% de jarabe acrílico a 150 cps (solución de polímero), 2% de dinitrocelulosa y 23% de la pasta de óxido obtenida previamente;
5. c) - se preparó un jarabe de colada (polímero de colada) con una viscosidad de 60-75 cps a 55°C y la mezcla antes citada, como se obtuvo en el punto b), se mezcló con dicho jarabe de colada en la proporción de 70 g de mezcla por cada 1000 g de jarabe de colada,
10. para obtener una capa de óxido incorporada de 3/10 mm de espesor en una placa de un espesor total de 4 mm. La mezcla se llevó a cabo a una temperatura comprendida entre 75° y 55°C durante 10-15 minutos, después de lo cual se adicionaron 180 ppm de un catalizador
15. AZDN (azodisobutironitrilo).

Se vertió la mezcla así obtenida en una celda constituida por dos placas de cristal enfrentadas con un espesor no inferior a 10 mm, para asegurar las condiciones isotérmicas óptimas. La colada se lleva a cabo rápidamente, con un ángulo de inclinación de la celda de 25°-30° con respecto a la horizontal y llevando luego rápidamente la celda a la posición horizontal.

20.

La celda, una vez llevada a la posición horizontal, se dejó en un ambiente protegido de la luz directa y de fuentes de calor, para permitir el fraguado de las partículas de óxido pesadas. Bajo estas condiciones el tiempo de decantación varía de 1 a 2 horas para temperaturas ambientales comprendidas entre 20° y 30°C.

25.

Por último se efectuó el ciclo de polimerización

en un horno de aire (baja velocidad) con una corriente de aire de alrededor 2 m/seg., según la técnica conocida, o sea, durante tiempos y temperaturas apropiados para las características del metacrilato utilizado.

5. De este modo se obtuvo una placa perfectamente transparente con una capa de óxido incorporada de forma uniforme sobre una de sus caras o superficies.

EJEMPLO 2.

10. Una placa colada, como la descrita en el ejemplo 1, incorporando una capa de óxido de níquel del mismo espesor, se obtuvo como sigue:

- a) se preparó una pasta de óxido como en el punto a) del ejemplo 1.
15. b) se preparó, bajo agitación, una mezcla constituida por el 72% de jarabe acrílico, 2% de dinitrocelulosa y 26% de la pasta de óxido tal como se ha indicado en el punto a).

20. A continuación se procedió bajo las mismas condiciones que las del ejemplo 1 y se obtuvo una placa transparente con una capa gruesa de óxido de 2/10 mm uniformemente incorporada en una superficie de la placa.

EJEMPLO 3.

25. Una placa de espesor total de 4 mm, incorporando una capa de óxido de hierro (Fe_2O_3) de 3/10 mm de espesor se preparó como sigue:

- a) la pasta de óxido de hierro se preparó operando exactamente tal como en el punto a) del ejemplo 1;
- b) por separado se preparó una mezcla constituida por el 65% de jarabe acrílico, 2% de dinitrocelulosa y 33%

de pasta de óxido obtenido tal como se ha expuesto en el punto a).

5. A continuación se llevó a cabo la mezcla, colada y polimerización bajo las mismas condiciones que las indicadas en el ejemplo 1 y se obtuvo una placa transparente con una capa de óxido uniformemente incorporada.

EJEMPLO 4

10. Una placa de polimetilmetacrilato, incorporando una capa de una mezcla de óxidos de cobalto, níquel e hierro, en partes iguales en peso, se obtuvo operando bajo las mismas condiciones que las expuestas en los ejemplos precedentes, con la única diferencia de que la mezcla del punto b) de los ejemplos precedentes se preparó mezclando, bajo agitación, 70% de jarabe acrílico, 2% de dinitrocelulosa y 28% de la pasta constituida por los tres óxidos antes citados.

15. La placa así obtenida mostró características iguales a las obtenibles con los otros óxidos, de conformidad con los ejemplos aquí expuestos anteriormente.

20. EJEMPLO 5.

25. Para obtener un tubo de polimetilmetacrilato transparente de 4 mm de espesor total, con una capa de óxido de 3/10 mm de espesor incorporada en el interior de la superficie cilíndrica se explotó el conocido procedimiento de centrifugación para tubos acrílicos.

En efecto, se preparó en un molde metálico el tubo transparente de 3 mm de espesor, interrumpiendo no obstante la polimerización en el estado de "gel" (polimerización incompleta); a continuación se preparó, por separado, una

pasta de óxido de cobalto u otros óxidos tal como se ha indicado en el punto a) de los ejemplos 1-4, así como una mezcla tal como se ha indicado en los puntos b) de los mismos ejemplos 1-4.

5. Luego se preparó, por separado, un jarabe adicional de colada efectuando una mezcla compuesta en las proporciones de 330 g de mezcla por 1000 g de jarabe de colada; se introdujo la mezcla así obtenida en el tubo acrílico pre-polimerizado en tal cantidad, con respecto a las dimensiones del tubo, que el espesor final del propio tubo fuera, tal como se ha establecido, de 4 mm.

10. Luego se completó el procedimiento de polimerización mediante centrifugación de conformidad con el arte específico para estos productos. El tubo extraído del molde mostró características ópticas y estructurales iguales a las de las placas obtenidas mediante colada como en los ejemplos precedentes.

15. Las placas y tubos que incorporan los diversos óxidos de metal de conformidad con los ejemplos anteriormente expuestos se probaron en colectores solares alimentados con volúmenes iguales de agua y expuestos bajo las mismas condiciones de exposición y durante iguales períodos operativos, en Pomezia (Roma) el 7 de septiembre de 1.975, desde las 8 a.m. hasta las 18 horas. A la presente descripción se une una gráfica que registra las curvas de absorción de radiación solar relativas a los colectores expuestos.

20. Mas concretamente se construyeron 12 colectores solares todos ellos con la misma superficie de absorción

25.

y se marcaron:

- I_1 - colector que utiliza placas acrílicas planas transparentes de características comerciales estandars (para fines comparativos);
- 5. T_1 - colector que utiliza tubos acrílicos transparentes asimismo de características estandars conocidas;
- I_2 - colector que utiliza placas acrílicas opacas (negras) de características comerciales estandars conocidas;
- T_2 - colector utilizando tubos acrílicos ennegrecidos de características comerciales estandars conocidas;
- 10. I_3 - colector con placa acrílica obtenida según el ejemplo 1 (capa de óxido de cobalto);
- T_3 - colector con tubo acrílico obtenido de conformidad con el ejemplo 5 (capa incorporada de óxido de cobalto);
- 15. I_4 - colector con placa que incorpora óxido de níquel (ejemplo 2);
- T_4 - colector con tubo que incorpora óxido de níquel (ejemplo 5);
- 20. I_5 - colector con placa que incorpora óxido de hierro (ejemplo 3);
- T_5 - colector con tubo que incorpora óxido de hierro (ejemplo 5);
- I_6 - colector con placa que incorpora mezcla de óxidos (ejemplo 4);
- 25. T_6 - colector con tubo que incorpora una mezcla de óxidos (véase el ejemplo 5).

En la gráfica anexa de curvas de absorción de radiación solar, la gráfica A se refiere a colectores con-

vencionales L_1-T_1 ; la gráfica B se refiere, asimismo, a colectores convencionales L_2-T_2 ; las gráficas C-D-E-F se refieren, por el contrario, a los colectores indicados con L_3-T_3 ; L_4-T_4 ; L_5-T_5 y L_6-T_6 respectivamente, obtenidos todos ellos con placas y tubos preparados de conformidad con el invento.

A partir de una comparación directa entre dichas gráficas resulta perfectamente claro que las gráficas C-D-E-F confirman que, bajo las mismas condiciones de concentración de radiación solar y para los mismos tiempos de funcionamiento de los colectores, las placas planas y tubos acrílicos obtenidos de conformidad con el invento exhiben valores de captación de radiación solar y consiguientes rendimientos de energía térmica, que son considerablemente superiores a los valores obtenidos cuando se utilizan en los colectores materiales acrílicos, estándares comercialmente conocidos.

Obviamente el invento anteriormente descrito y ejemplificado puede recibir en la práctica modificaciones y variaciones estructuralmente equivalentes sin por ello apartarse del alcance protector del propio invento.

= . =

NOTA

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana núms. 51053 A/75 del 25 de Agosto de 1975 y nº 23749 A/76 del 28 de Mayo de 1976

1. Procedimiento para la fabricación de produo-

- tos manufacturados de polimetilmetacrilato para colectores de energía solar, que incorporen una o más capas de material altamente selectivo, particularmente placas o tubos que incorporan una capa delgada de óxido de metal pesado, caracterizado porque consiste en preparar un jarabe acrílico pre-polymerizado pre-dispersando bajo continua agitación en un monómero de metilmetacrilato catalizado por lo menos un óxido de metal pesado elegido entre: óxido de cobalto, óxido de níquel, óxido de hierro y sus mezclas, preparar luego, por separado, un pre-polímero de metilmetacrilato transparente (jarabe de colada) con un grado de viscosidad comprendido entre 50 y 75 cps a 25°C, mezclar luego dichos dos jarabes, preparados por separado, desairar (desgasificar) la mezcla así obtenida y colar luego ésta, de conformidad con la técnica conocida, en una celda de colada o similar y, por último, iniciar el ciclo de polimerización térmica al cabo de, por lo menos, una hora después de la operación de colada para asegurar una sedimentación homogénea de la capa de dichos óxidos.
5. 2. Procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado en su realización porque particularmente los citados tubos acrílicos se forman incorporando una delgada capa de óxido sobre su superficie interna y se prevee la preparación de dicho jarabe que contiene el óxido u óxidos pre-dispersados, subsiguientemente a la preparación independiente del jarabe transparente con un grado de viscosidad comprendido entre 150 y 250 cps, luego la colada del jarabe transparente en el molde metálico en forma de tubo, seguido de centrifugación a una temperatura que per-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

mita la polimerización hasta obtener el "estado de gel" y luego la introducción de dicho jarabe que contiene óxido en el interior de dicho tubo en estado de gel y, por último, el completado de la polimerización bajo condiciones de centrifugación.

5.

3. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dichos óxidos metálicos se dispersan en un dispersante elegido entre butil-lactado, dibutil-ftalato y dialil-ftalato, en proporciones de alrededor del 65% de óxido frente alrededor del 35% de dispersante.

10.

4. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque dicha mezcla de jarabe acrílico y de la pasta de óxidos se obtiene mezclando bajo agitación del 65-75% de jarabe acrílico transparente con del 25-35% de pasta de óxido y con alrededor del 2% de dinitrocelulosa.

15.

5. Procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque para las placas coladas de polimetilmetacrilato que incorporan un espesor de óxidos de 2-3/10 mm y con un espesor final de 4 mm, se adiciona el jarabe acrílico de colada a dicha mezcla en las proporciones de alrededor de 70 g de mezcla por 1000 g de dicho jarabe de colada, mientras que para los tubos acrílicos de igual espesor las proporciones serán de alrededor de 330 g de mezcla por 1000 g de jarabe de colada.

25.

6. Procedimiento para la fabricación de productos manufacturados de polimetilmetacrilato para colectores de energía solar.

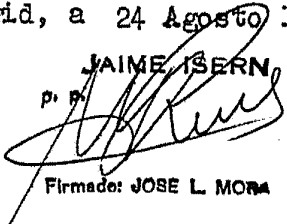
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 17 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 24 Agosto 1976

p. a.

JAIME ISERN

p. p.



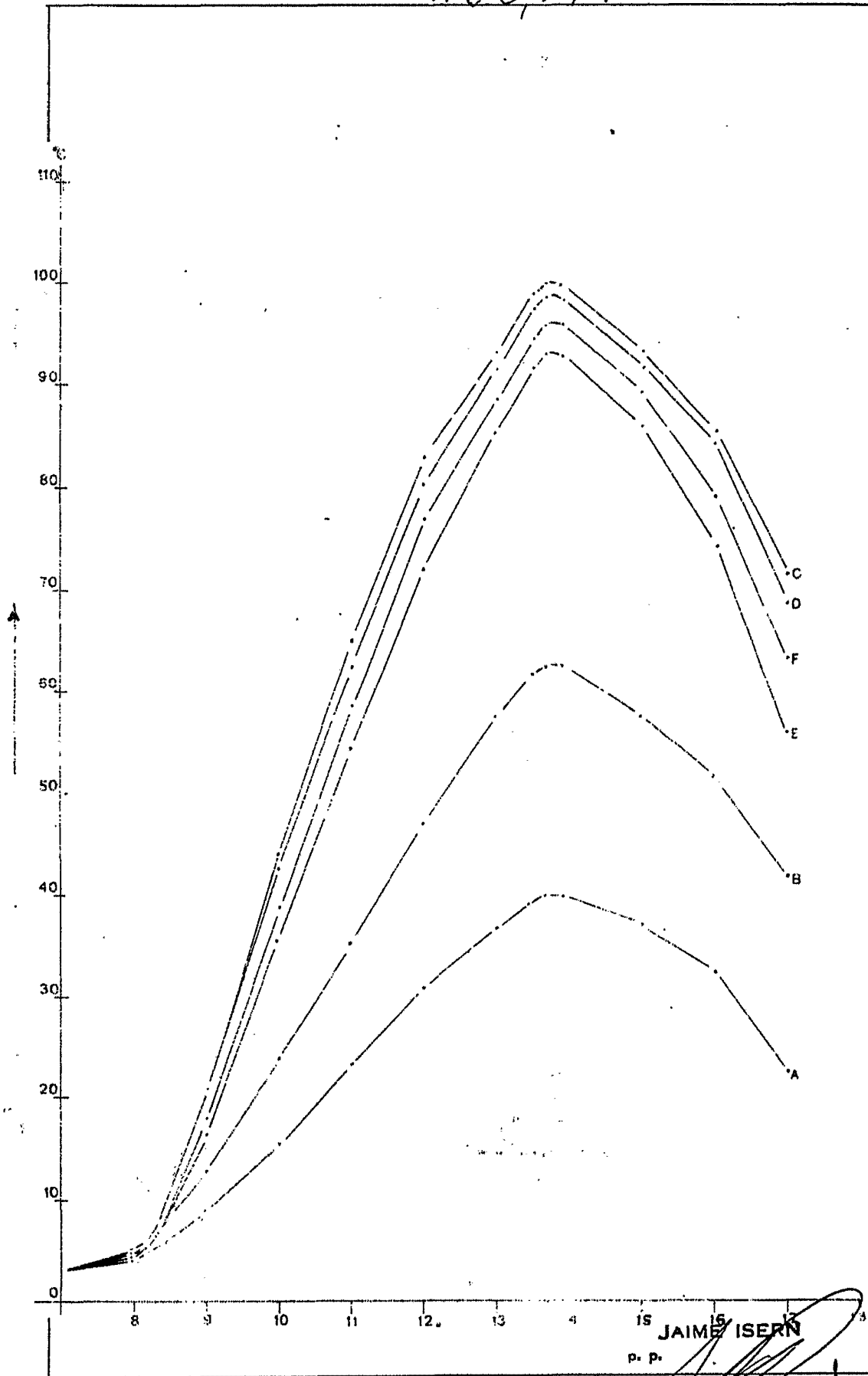
Firmado: JOSE L. MORA

R/s POLIVAR S.p.A. y
Guido Di STEFANO

450,944

Hoja única

Case Y. 2229 + Y. 2249



JAIMÉ ISERN

p. p.

Madrid, a 24 AGO 1976

P.O. Firmado: JOSE L. MORRA