



ESPAÑA

19 ES	11 NUMERO	10 AI
21	477.343	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	31.1.79	

PATENTE DE INVENCION

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 28 04 447.5	2.2.78	Rep.Fed.Al.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 25D 11-02	

64 TITULO DE LA INVENCION
"PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CAPAS ABSORBENTES SELETTIVAS DE ALTA CAPACIDAD DE ABSORCION Y BAJA EMISION, EN ESPECIAL PARA COLECTORES SOLARES"

71 SOLICITANTE (ES)
WALTER STEINRUCKE

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Unter Sachsenhausen 35, D-5000 Köln 1, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)
Ralf Krauss

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 70.958)

Los colectores solares ganan importancia en medida creciente, para calentar agua para fines de consumo y para calefacción, puesto que los portadores de energía fósiles escasean cada vez más y además llevan consigo inconvenientes respecto al medio ambiente. Sin embargo, 5
contra el empleo en gran escala de estos colectores solares no contaminantes del medio ambiente se oponen un precio relativamente elevado y los grados de rendimiento parcialmente desfavorables de la transformación de la energía solar en calor, sobre todo en el caso de la irradiación difusa de la luz solar. Así construcciones con varias capas de cubierta y con aislamiento especial tienen ciertamente un alto grado de rendimiento, pero son extraordinariamente caras, y por consiguiente tienen una relación desfavorable entre el rendimiento efectivo y costos 15
a incurrir.

Se han realizado ya algunos intentos de mejorar el grado de rendimiento de la transformación de energía incluso en el caso de irradiación difusa de la luz solar, y simultáneamente facilitar la construcción de colectores solares, habiéndose recubierto superficialmente el absorbedor en los colectores solares con materiales selectivamente absorbentes. Estas capas absorbentes selectivas tienen ciertamente muy buenas propiedades de absorción y una emisión sólo baja, y garantizan la fabricación de absorbedores de buena efectividad, pero tienen también algunos inconvenientes considerables, que por una parte se encuentran en el tipo de los materiales propiamente dichos y en la posibilidad de su aplicación, pero por 25
otra parte también en el precio, que sigue siendo elevado, 30

unido a ellas. Esto se debe a que la mayor parte de las sustancias adecuadas para la absorción tienen que ser aplicadas en forma de barnices o tienen que ser coloreadas posteriormente, para poder actuar realmente como capas de absorción. En la tabla siguiente estén comparados algunos recubrimientos conocidos 1 a 4, incluidas sus propiedades en cuanto a selectividad, absorción, emisión y factor de calidad, y tres óxidos metálicos 5 a 7, cuyas constantes indicadas muestran que estos óxidos metálicos tendrían que ser en sí especialmente idóneos para ser empleados para este sector especial de utilización, si se lograra aplicarlos sobre el absorbedor sin el empleo conjunto de los barnices y otros recubrimientos hasta ahora habituales.

15

Material	selectivo sí/no	Absorción (a)	Emisión (e)	Factor de calidad a:e
----------	--------------------	------------------	----------------	-----------------------------

20

Barniz de secado
en estufa, de resina epoxídica,

setinado con pigmento negro

no

0,94

0,88

1,07

Vidrio soluble potásico

con pigmento negro

no

0,93

0,88

1,06

25

Resina de silicona con

pigmento negro

no

0,95

0,85

1,12

Capa de aluminio anodizado

negro, 15 μ m

no

0,97

0,95

1,02

30

Oxido de cobre, negro

sí

0,9

0,1

9

Material	selectivo sí/no	Absorción (a)	Emisión (e)	Factor de calidad a:e
----------	--------------------	------------------	----------------	-----------------------------

5	Oxido de níquel, negro	sí	0,8	0,1	8
	Oxido de manganeso, negro	sí	0,8	0,2	4

De esta tabla se deduce que determinados óxi-
dos metálicos negros deben tener un excelente factor de ca-
lidad frente a los materiales hasta ahora habituales, por
ejemplo en comparación con aluminio anodizado, el material
con el mejor coeficiente de absorción conocido hasta ahora,
puesto que el coeficiente de absorción, de por sí bajo en
el caso de estos óxidos metálicos, se compensa por una emi-
sión fundamentalmente menor, y por consiguiente el factor
de calidad se eleva considerablemente. Sin embargo, para
lograr este excelente factor de calidad es indispensable-
mente necesario que los óxidos metálicos se presenten como
químicamente puros y con el tamaño de grano más pequeño po-
sible, para de este modo no sólo reprimir reacciones quí-
micas y con ello modificaciones del grado de rendimiento,
sino también para hacer posible una aplicación homogénea
del espesor de capa más pequeño posible, puesto que el pre-
cio de estos óxidos en forma pura es actualmente aún muy
alto, y dependiendo del óxido y el grado de pureza, es por
kilogramo entre 15 y 130 marcos alemanes (600 y 5200 ptas).
Puesto que además hasta ahora estos óxidos sólo pueden pa-
sar a emplearse como pigmentos en un material de vehículo,
por ejemplo un barniz orgánico de resina sintética, sati-
nado, estable frente a temperaturas elevadas, simultánea-
mente está unido a ellos un empeoramiento de la transmi-

sión de calor al absorbedor y de la emisión, lo que se hace apreciable por un empeoramiento del grado de rendimiento. Además, en el caso de estos materiales de vehículo para los pigmentos se trata de barnices especiales caros, que adicionalmente a los pigmentos muy caros, aumentan considerablemente aún más el precio final de los colectores solares.

La presente invención se basó en la misión de crear un procedimiento para la fabricación de capas absorbentes selectivas de elevada capacidad de absorción y de baja emisión, en especial para colectores solares, que no sólo lleve consigo ventajas respecto a los costos de fabricación de tales capas de absorbedor, sino que en especial hiciera posible un recubrimiento comparativamente sencillo y sobre todo directo del absorbedor, sin vehículo intermedio.

La sorprendente solución de esta misión la constituye un procedimiento que esté caracterizado porque la superficie del absorbedor, que consta de un metal formador de un óxido negro o que tiene una capa de cubierta de dicho metal, se transforma en el óxido negro por oxidación electrolítica en solución alcalina, a temperatura ambiente o a temperatura un poco superior a ésta.

Por consiguiente, para la realización de este procedimiento, el absorbedor se fabrica directamente a base de un metal adecuado, que forma un óxido negro, o el absorbedor se recubre con tal metal, después de lo cual esta superficie metálica se transforma en el óxido negro por oxidación electrolítica.

Como materiales para el absorbedor propiamente

te dicho o para su capa de cubierta, que cubre a un material de base adecuado, pueden ser empleados con especial ventaja, por razón del ahorro de costos, cobre, níquel o manganeso. Evidentemente se pueden emplear también otros metales que forman un óxido negro, si finalidades especiales de utilización del absorbedor pueden hacer parecer esto conveniente y si los costos no desempeñan un papel tan grande.

Si no se emplea ningún absorbedor macizo, sino uno con sólo una capa de cubierta, el material de base se recubre con cobre, níquel o manganeso de modo conocido de por sí. En tal caso hay que prestar atención a que el recubrimiento metálico esté bien y homogéneamente unido al material de base, para en la elaboración posterior evitar una formación, eventualmente posible, de ampollas entre el material de base y la capa de cubierta, puesto que éstas pueden influir negativamente en el grado de rendimiento posterior de la capa de absorbedor.

La oxidación electrolítica del absorbedor o de la capa de cubierta se realiza según la invención, como ya se ha mencionado, en solución alcalina a temperatura ambiente o a temperatura poco superior a ella, con transformación de los metales empleados, es decir preferentemente de cobre, níquel o manganeso, en el correspondiente óxido negro. Esta oxidación electrolítica se lleva a cabo en una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino, a saber en una solución al 0,2 a 5 por ciento en peso, en especial en una solución al 0,3 a 3 por ciento en peso. Como medio acuoso para la oxidación electrolítica se han acreditado en especial soluciones de hidró-

xido sódico o potásico con una concentración de hidróxi-
do de metal alcalino en el margen entre 0,5 y 1 por cien-
to en peso. Se ha manifestado que se forman capas de óxi-
dos de los metales citados, especialmente buenas, si se
5 trabaja en el margen de temperaturas entre 28° y 38°C,
prefiriéndose un margen de temperaturas entre 30° y 35°C.

Además de los hidróxidos sódico o potásico, de
por sí pueden encontrar también utilización otros electro-
litos, aunque hay que cuidar en su elección de que estos
10 electrolitos no pasen a formar, ni siquiera en caliente,
ningún compuesto químico con las superficies metálicas a
transformar, y que en la transformación de la superficie
únicamente den lugar a una elevada conductividad del agua
destilada. Estos electrolitos deben dejar libre junto al
15 ánodo sólo oxígeno y junto al cátodo sólo hidrógeno, pero
sin modificarse químicamente consigo mismos ni tomar par-
te en la reacción de formación de los óxidos. Concentra-
ciones de electrolitos superiores a las antes mencionadas
dan lugar a una tendencia a la formación de oxihidratos
20 sobre las superficies a transformar, pudiendo retrasar
o incluso impedir la formación de óxido, y en ciertas
circunstancias también formando sólo una capa irregular
de óxido. Las distancias entre electrodos y las tensio-
nes del baño pueden ser determinadas por un especialis-
25 ta, basándose en su experiencia en la especialidad o me-
diante un ensayo previo sencillo, y pueden variar según
el metal y los electrolitos empleados, habiendo de tener
se presente además que temperaturas superiores o inferio-
res a las antes indicadas impiden la formación de una ca-
30 pa regular de óxido y asimismo favorecen una indeseada y

perjudicial formación de oxihidratos.

Evidentemente el procedimiento según la invención es también utilizable con gran ventaja en el caso de la fabricación de absorbedores de tejados y de otros absorbedores superficiales descubiertos.

A continuación se ilustra más detalladamente el procedimiento según la invención con ayuda de un ejemplo característico.

Ejemplo

En un recipiente suficientemente grande a base de un material no conductor se introduce solución al 0,5 a 1 por ciento en peso de hidróxido sódico en agua destilada, y se calienta a una temperatura de 30° a 35°C. En este baño se introduce verticalmente el cuerpo absorbedor de un colector solar, eventualmente con empleo de soportes adecuados, de tal modo que el cuerpo absorbedor esté completamente cubierto por el electrolito. A continuación el cuerpo absorbedor se conecta de modo eléctricamente conductor con el polo positivo de una fuente adecuada de corriente continua. En el electrolito se introduce luego un contraelectrodo, que puede consistir en cobre electrolítico o carbón, y se conecta de modo eléctricamente conductor con el polo negativo de la fuente de corriente continua. La distancia del contraelectrodo al cuerpo absorbedor debe ser de aproximadamente 1,5 cm. Al contraelectrodo y al cuerpo absorbedor se aplica después una tensión continua de alrededor de 26 voltios, que se mantiene constante independientemente de las corrientes que se produzcan. En el caso de la aplicación de la ten-

5 sión se ajusta una corriente proporcional a la superficie del cuerpo absorbedor, que disminuye en el curso del procedimiento, es decir de la transformación de la superficie del absorbedor en el óxido. Junto al contraelectrodo conectado como cátodo se forma hidrógeno, y junto al cuerpo absorbedor conectado como ánodo se forma oxígeno. Este oxígeno en estado nascente es un agente oxidante muy fuerte y extraordinariamente reactivo, y reacciona con la superficie de cobre del cuerpo absorbedor ya a temperaturas bajas con formación de óxido de cobre negro (CuO). Este óxido de cobre crece como capa desde la superficie y forma una capa superior sólo incoherentemente adherida, fácil de desprender, de óxido de cobre floco-lento, y una capa situada bajo ella, coherente y firmemente unida al absorbedor, de óxido de cobre negro mate con las características de absorción y de emisión deseadas.

10 La disminución de la corriente durante la formación de la capa de óxido de cobre se explica por el hecho de que el óxido de cobre es un conductor eléctrico peor que el cobre propiamente dicho, y cuanto más coherente y densa es la capa de óxido de cobre sobre el cuerpo absorbedor, más fuertemente se reduce la corriente de régimen con tensión mantenida constante. Se alcanza un óptimo de espesor de la capa de óxido de cobre tan pronto como la corriente del baño electrolítico ha disminuido, a tensión constante, a aproximadamente 50 a 60 % de su valor inicial.

25 La capa de óxido de cobre negro mate formada sobre el cuerpo absorbedor y unida firmemente a él es estable frente a la luz y no cambia en condiciones normales

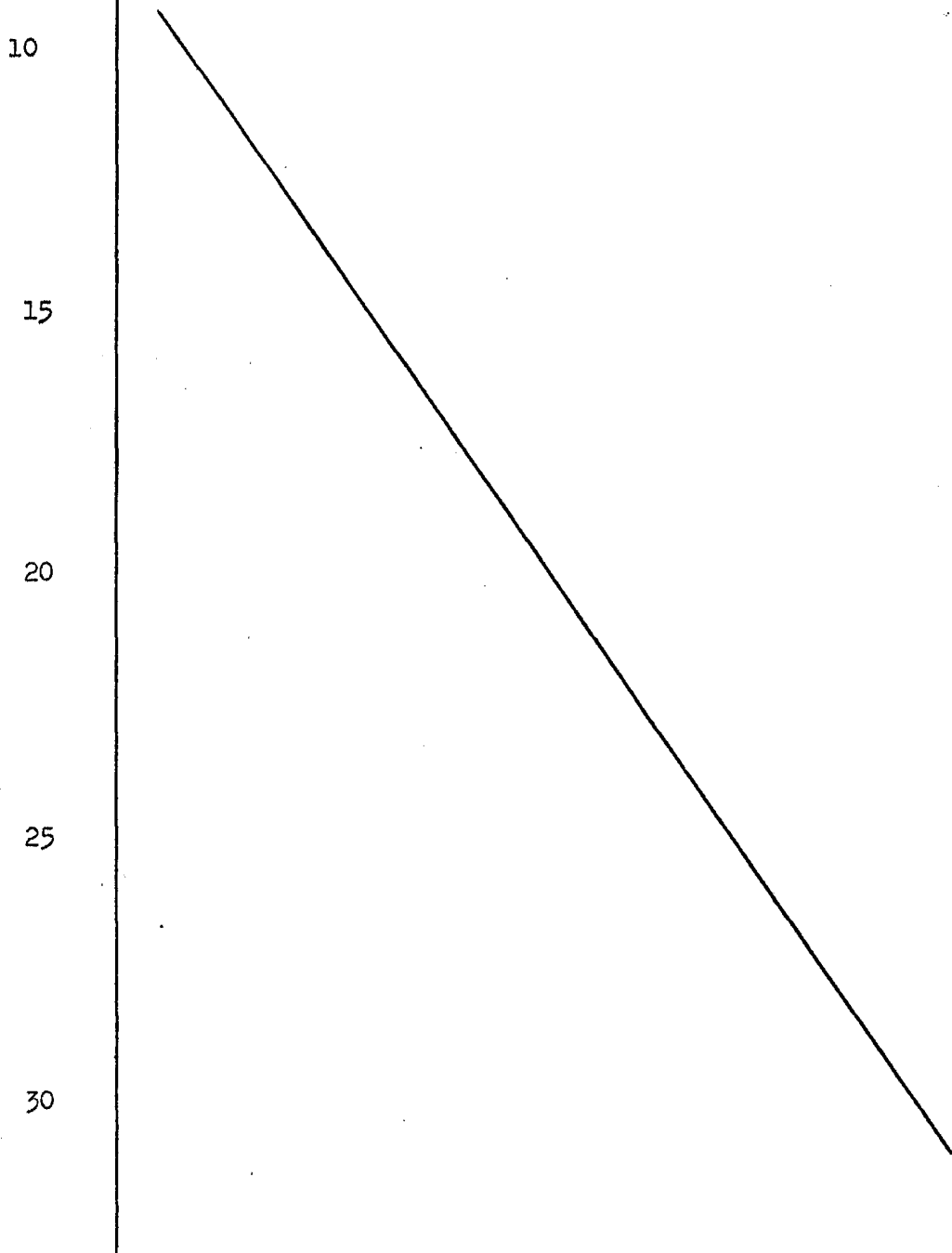
30

de empleo, tiene propiedades óptimas respecto a absorción y emisión, y la mínima resistencia térmica hacia el cuerpo absorbedor.

5 Las ventajas especiales del procedimiento según la invención consisten no sólo en la preparación sencilla y prácticamente sin problemas de la capa de óxido sobre el absorbedor o sobre su capa de cubierta, por transformación de la superficie propiamente dicha, estando esta capa firme y homogéneamente unida al absorbedor, sino
10 en igual medida en la capacidad de resistencia de esta capa de óxido, que es resistente a los arañazos y estable frente a la luz, y que garantiza una absorción óptima de calor con una emisión baja.

15 Frente a los procedimientos de oxidación conocidos, que normalmente tendrían que ser llevados a cabo a temperaturas muy altas, en el caso del cobre por ejemplo a más de 400°C, el procedimiento según la invención lleva consigo también ventajas considerables respecto a la fácil regulabilidad de la oxidación electrolítica y de
20 la formación exacta de la capa de óxido deseada. En el caso de temperaturas superiores de oxidación por oxígeno existe el peligro de que se formen capas de óxido demasiado gruesas, que empeoran la transmisión de calor al absorbedor. Por lo general estas capas de óxido más gruesas son también muy irregulares y presentan considerables
25 diseminaciones en cuanto a sus características. Otro inconveniente de la oxidación de una superficie metálica, llevada a cabo a temperaturas elevadas, es la posibilidad de la formación de capas de óxido en forma de escamas, que
30 ya con una ligera sollicitación mecánica del cuerpo absor-

bedor, incluso en el caso de la producida por una dilatación originada por calor, se desprenderían y dejarían al descubierto el material de base. Ninguna de las capas de absorbedor obtenidas por el procedimiento según la invención manifiesta ninguno de estos inconvenientes, puesto que su fabricación se realice a temperaturas esencialmente más bajas, y en condiciones cuya regulación no plantea ninguna dificultad para un especialista.



REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la fabricación de capas absorbentes selectivas de alta capacidad de absorción y baja emisión, en especial para colectores solares, caracterizado porque la superficie del absorbedor, consistente en un metal formador de un óxido negro o que tiene una capa de cubierta a base de dicho metal, es transformada en el óxido negro por oxidación electrolítica en solución alcalina a temperatura ambiente o un poco superior a ella.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque como material para el absorbedor o para su capa de cubierta se emplean cobre, níquel o manganeso.

25 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque la oxidación electrolítica se lleva a cabo en una solución acuosa al 0,2 hasta 5 por ciento en peso de un hidróxido de un metal alcalino.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque se trabaja en soluciones alcalinas al 0,3 hasta 3 por ciento en peso, de preferencia al 0,5 hasta 1 por ciento en peso.

30 5ª.- Procedimiento según las reivindicacio-

nes 1ª a 4ª, caracterizado porque como hidróxido de metal alcalino se emplea hidróxido sódico o hidróxido potásico.

5 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se trabaja a temperaturas en el margen entre 28º y 38ºC, de preferencia entre 30º y 35ºC.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE CAPAS ABSORBENTES SELECTIVAS DE ALTA CAPACIDAD DE ABSORCION Y BAJA EMISION, EN ESPECIAL PARA COLECTORES SOLARES".

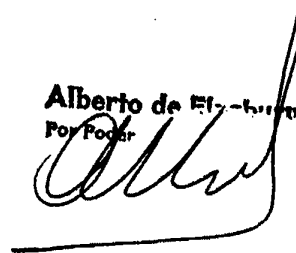
10 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 08. AGO. 1979

P.A.

Alberto de Elche
Por Poder



15

20

25

30