(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 322 554**

(51) Int. Cl.:
B08B 3/04 (2006.01)
B22D 31/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01994786 .0**
(96) Fecha de presentación : **13.12.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1409162**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

(54) Título: **Procedimiento y aparato para la impregnación de objetos porosos.**

(30) Prioridad: **14.12.2000 DE 100 62 316**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **23.06.2009**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **23.06.2009**

(73) Titular/es: **Internationale Metall Imprägnier GmbH**
Daimlerstrasse 10
40789 Monheim am Rhein, DE

(72) Inventor/es: **Glücks, Gabriele**

(74) Agente: **Zea Checa, Bernabé**

ES 2 322 554 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

Procedimiento y aparato para la impregnación de objetos porosos.

La presente invención se refiere a un procedimiento y a un aparato para la impregnación de objetos porosos con un medio de impregnación endurecible por calor, en el que el exceso de medio de impregnación es eliminado por lavado y aclarado de la superficie del objeto, después de lo cual tiene lugar el endurecimiento del medio de impregnación mediante calentamiento. El procedimiento es apropiado, en especial, para la impregnación de piezas metálicas, piezas de fundición metálica, mezclas de materiales minerales, madera y otros materiales porosos.

Los procedimientos de impregnación de este tipo son conocidos desde hace mucho tiempo, por ejemplo, por la patente GB-1 547 801. Se utilizan medios de impregnación endurecibles por calentamiento, por ejemplo a base de poliéster, no obstante en especial se utilizan a base de (meta)crilatos. De manera típica, de acuerdo con el estado de la técnica, los objetos porosos a impregnar son impregnados con un medio de impregnación líquido endurecible por calor, después de lo cual el exceso de medio de impregnación es separado de la superficie del objeto mediante agua que contiene agentes con actividad superficial y finalmente con un aclarado con agua sin añadidura de agentes con actividad superficial, pasando finalmente al calentamiento del medio de impregnación, en especial en un baño de agua (baño de polimerización) para su endurecimiento. Para facilitar la eliminación del exceso de medio de impregnación se recomienda añadir también al medio de impregnación un agente con actividad superficial, así como utilizar en el medio de impregnación uno o varios monómeros solubles en agua. Por esta razón, los medios de impregnación habituales en el comercio contienen en la actualidad tensoactivos y monómeros solubles en agua tales como, por ejemplo, hidroxipropilmetacrilato que tienen una solubilidad en el agua de 15% en peso, aproximadamente (20ºC). Se ha demostrado que en los procedimientos utilizados hasta el momento se disuelve en el agua de lavado hasta 25% en peso de las fracciones sobrantes eliminadas del medio de impregnación. El resultado de ello es un arrastre en los baños siguientes y la precipitación en el baño de polimerización, lo que conduce al ensuciamiento de las superficies de los objetos impregnados y de los baños. Por estas razones, en una instalación convencional, los baños deben ser descartados de manera regular. Asimismo los sobrantes de medio de impregnación se empobrecen de determinadas fracciones de monómeros, de manera que solamente se pueden utilizar nuevamente a efectos de nueva impregnación después de procesos de preparación.

Es objetivo de la presente invención el desarrollo de un procedimiento y un aparato para la impregnación de objetos que contienen poros con un medio de impregnación líquido, con el cual se impide básicamente el enriquecimiento del agua de lavado con medio de impregnación, de manera que el agua de lavado puede ser utilizada a largo plazo y en el que resulta posible un reciclado del medio de impregnación sobrante retirado de los objetos impregnados sin una preparación costosa.

Se ha demostrado que este objetivo se puede conseguir con el procedimiento que constituye uno de los objetos de la invención para la impregnación de objetos que presentan poros mediante la aplicación a los poros de un medio de impregnación endurecible por calor, líquido, que se encuentra esencialmente libre de fracciones solubles en agua; lavado del medio de impregnación sobrante de la superficie mediante agua y endurecimiento del medio de impregnación por calentamiento del objeto impregnado, que se caracteriza porque el lavado se realiza en un primer baño de lavado y en un baño de aclarado posterior, en el que se añade al agua del baño de aclarado uno o varios medios con actividad superficial y en el que el lavado en el baño de lavado se realiza con agua que se encuentra esencialmente libre de medio con actividad superficial o que contiene una cantidad de medio con actividad superficial que es menor que el del agua del baño de aclarado.

De acuerdo con la presente invención se utiliza un medio de impregnación líquido endurecible por calentamiento, que esencialmente se encuentra libre de fracciones solubles en agua. La solubilidad en agua se encuentra preferentemente en ≤ 1% en peso, preferentemente como máximo 0,3% en peso (en ambos casos a 20º). Mediante el reducido contenido de fracciones solubles en agua, el agua del primer baño de lavado consigue con rapidez una pequeña fracción de saturación de medio de impregnación (por ejemplo, hasta 0,3% en peso, como máximo) lo que, de manera sorprendente, tiene lugar también para un contenido de medio con actividad superficial en el agua de lavado. Puesto que los medios de impregnación presentan una fracción muy reducida soluble en agua, los monómeros contenidos en el medio de impregnación presentan solubilidades similares, por lo que los medios de impregnación sobrantes eliminados se encuentran sin modificaciones y pueden ser separados del agua de lavado y pueden ser dirigidos directamente sin otros análisis ni preparaciones a las etapas de impregnación. En el baño de lavado se produce una situación de estabilidad, de manera que no es necesario el cambio o eliminación del agua de lavado.

De acuerdo con la invención, el primer proceso de lavado es seguido de otro proceso de lavado (a continuación denominado aclarado o bien proceso de aclarado), en el que se utiliza agua de lavado que contiene un medio con actividad superficial (por ejemplo, tensoactivo). Puesto que el proceso de aclarado recibe objetos que ya han sido lavados, la cantidad de resina sobrante es reducida, de manera que el baño de lavado adicional puede ser utilizado durante un periodo de tiempo más largo que lo que ocurre en los baños conocidos en este momento. Esta formación de una situación estable tiene lugar de manera sorprendente a pesar del contenido de medio con actividad superficial del baño de aclarado que asciende, por ejemplo, a 0,5 a 7% en peso con referencia al total del baño de aclarado. Esta circunstancia conduce a que las pequeñas cantidades de medio de impregnación sobrante que se encuentran presentes pueden ser retiradas del baño de aclarado. Esto puede ser fomentado de manera que se escogen medios con actividad superficial que tienen un efecto desemulsionante. Estos medios son habituales para el técnico en la materia.

De acuerdo con la invención, el proceso de aclarado comprende el endurecimiento del medio de impregnación en los poros del objeto a impregnar. El endurecimiento puede tener lugar de modo habitual, por ejemplo mediante calentamiento o por radiaciones ricas en energía. De manera preferente, el endurecimiento tiene lugar en un baño de agua, el llamado baño de polimerización que funciona, por ejemplo, a temperaturas hasta 90ºC. El agua utilizada en el baño de polimerización puede encontrarse libre de medio con actividad superficial o puede comprender pequeñas proporciones de dicho medio con actividad superficial. Determinadas piezas impregnadas, en especial aquellas que tienen una porosidad muy grande, tal como los materiales sinterizados, "son difíciles de cocer". Eso significa que el medio de impregnación en el agua sale por su expansión durante el calentamiento. La resina sobrante de los poros y restos del baño de aclarado pueden ser eliminados del baño de polimerización, por ejemplo, mediante procesos de decantado, centrifugación y/o filtrado.

De manera preferente, en el procedimiento de la invención, el agua del recipiente de lavado recibe la adición únicamente de una pequeña cantidad de medio con actividad superficial, de manera que es especialmente preferente que no se utilice esencialmente cantidad alguna de medio con actividad superficial. La cantidad utilizada se encuentra preferentemente por debajo de la cantidad de medio con actividad superficial que se encuentra en el baño de aclarado, por ejemplo, de 0 a 3% en peso referido al baño de lavado. De este modo, no solamente se favorece la formación de una situación estable en el baño de lavado, sino que se facilita la nueva utilización del medio de impregnación sobrante que se ha separado. Por iguales razones es preferible que el medio de impregnación utilizado presente solamente una pequeña proporción de medio con actividad superficial, por ejemplo de 0 a 3% en peso, y más preferible que se encuentre esencialmente libre de medio con actividad superficial.

El procedimiento según la presente invención presenta la ventaja de que puede ser llevado a cabo en instalaciones de impregnación habituales, que comprenden un recipiente de impregnación, uno o varios, preferentemente un recipiente de lavado, uno o varios, preferentemente un recipiente de aclarado y un aparato de endurecimiento. Los recipientes de lavado, así como los recipientes de aclarado y polimerización presentan preferentemente aparatos para la separación del medio de impregnación sobrante del agua contenida en los recipientes, por ejemplo, aparatos decantadores o centrifugaciones. El baño de polimerización está dotado preferentemente de un aparato de filtrado para la retirada de la resina endurecida procedente de los objetos impregnados que puede polimerizar.

La invención se refiere adicionalmente a un aparato para la realización del procedimiento con un recipiente para la impregnación, como mínimo, un recipiente para recibir el baño de lavado, como mínimo, un recipiente para recibir un baño de aclarado y aparatos para el endurecimiento que se caracterizan porque el recipiente para la recepción del baño de lavado presenta aparatos habituales para el decantado y/o centrifugación y el recipiente para recibir el baño de aclarado presenta aparatos habituales para filtrado, decantado y/o centrifugación. De acuerdo con una forma de realización preferente, el recipiente para recibir el baño de lavado presenta aparatos para la realimentación de medio de impregnación separado hacia el recipiente de impregnación.

El recipiente de impregnación puede consistir en un recipiente habitual para recibir el medio de impregnación. La impregnación puede tener lugar mediante inmersión, aplicación de presión o de vacío. Preferentemente, se utiliza para el recipiente de impregnación un autoclave habitual en el que se puede llevar a cabo impregnaciones al vacío. Para ello, los objetos porosos a impregnar son colocados en un autoclave vacío. Después de la aplicación de un vacío hasta ≤ 10 mbar el medio de impregnación es conducido al autoclave. A continuación, se aumenta el vacío y por la diferencia de presión entre el vacío y la presión atmosférica, penetra la resina en los poros de los objetos a impregnar.

Después de la impregnación, los objetos son retirados del autoclave y conducidos a un primer baño de lavado en agua. El lavado puede tener lugar con movimiento y aumento de la temperatura. En cuanto al recipiente del baño de lavado, se utiliza un recipiente de tipo habitual, por ejemplo, para el lavado giratorio, para limpieza por chorros o limpieza por inmersión.

Los objetos impregnados son colocados a continuación en el baño de aclarado, que contiene uno o varios medios con actividad superficial, a efectos de retirar una ligera película restante que permanece posiblemente en la superficie. También el aclarado puede ser llevado a cabo en caso deseado con elevación de temperatura y movimiento. Igual que en el caso del baño de lavado, el aclarado será llevado a cabo en un recipiente de tipo habitual, tal como es utilizado en el estado de la técnica, por ejemplo para el lavado giratorio, la limpieza por chorros o por inmersión. También los recipientes para lavado y los de aclarado pueden estar dotados de aparatos de tipo habitual para el movimiento o calentamiento, a efectos de aumentar la potencia de lavado.

En el aparato que constituye un objeto de la invención se disponen igualmente recipientes de lavado, recipientes de aclarado, y en caso deseado, recipientes de polimerización con un separador habitual por gravedad (aparato de decantación) y/o un aparato centrifugación de tipo habitual, en los que el agua de lavado, de aclarado y de polimerización o bien partes de las mismas pueden ser liberadas de sobrantes de medio de impregnación. Se trata en este caso de aparatos habituales conocidos por los técnicos en la materia. El recipiente de aclarado y el recipiente de polimerización pueden estar dotados, en vez de éstos, o de manera adicional, con un aparato de filtrado de tipo habitual.

Después del lavado y del aclarado los objetos impregnados son conducidos al proceso de endurecimiento para el medio de impregnación. El endurecimiento tiene lugar preferentemente por calentamiento; no obstante, puede tener lugar también por radiaciones ricas en energía, tales como radiaciones de electrones, luz UV o radiaciones de rayos Röntgen. De manera preferente, el endurecimiento tiene lugar en un baño de agua, el llamado baño de polimerización

que funciona, por ejemplo, a temperaturas que llegan a 90ºC. Los tiempos de endurecimiento se encuentran, por ejemplo, entre 5 y 20 minutos según la masa y conductividad de calor de la pieza a impregnar. En el baño de agua se pueden eliminar simultáneamente últimas fracciones de tensoactivos del medio de impregnación.

En los aparatos de endurecimiento se utilizan los aparatos habitualmente conocidos en el estado de la técnica para este objetivo, tales como baños de polimerización habituales, así como aparatos para el endurecimiento mediante radiaciones de electrones, mediante rayos UV o radiación de rayos Röntgen.

De acuerdo con la invención, en el primer baño de lavado a base de agua precipita el medio de impregnación prácticamente en su propio estado, es decir, sin variación. Puede ser separado del agua de manera habitual, por ejemplo mediante decantación en un separador por gravedad y/o mediante centrifugación. El medio de impregnación separado del primer baño de lavado puede ser reciclado sin análisis y sin otras preparaciones para la etapa de impregnación.

En el baño de lavado son eliminados los restos del medio de impregnación con el agua de lavado que contiene un medio con actividad superficial. El medio de impregnación separado del baño de lavado contiene tensoactivos y, por lo tanto, no puede ser reciclado de manera directa. Dado que precipita solamente en pequeñas cantidades, puede ser eliminado.

Si el endurecimiento tiene lugar en un baño de polimerización, éste se puede prever de manera correspondiente con aparatos para la separación del medio de impregnación que se encuentra flotando, por ejemplo, con un separador por gravedad y/o filtros. En caso deseado se elimina también en este caso la resina que se ha separado.

Según la invención, se utilizan medios de impregnación que esencialmente son insolubles en agua. La parte de componentes solubles en agua se encuentra preferentemente en ≤ 1% en peso, siendo especialmente preferente un máximo de 0,3% en peso (en ambos casos a 20ºC).

Como medio de impregnación, se pueden utilizar monómeros, oligómeros y/o polímeros líquidos polimerizables de forma radical. Son preferentes (Met)acrilato (la expresión (Met)acril significa metacril y/o acril); así como poliéster no saturado, maleinato, acrilamida u otros compuestos similares, así como mezclas de los mismos que son esencialmente insolubles en agua. Se pueden utilizar medios habituales conocidos por los técnicos para trabajos de impregnación siempre que sean esencialmente insolubles en agua.

Son medios de impregnación preferentes el (Met)acrilato o bien éster de ácido (Met)acrílico, tal como se han dado a conocer en la literatura técnica para la polimerización radical y en particular como medios de impregnación, de manera que se deben escoger los que no presenten esencialmente carácter soluble en agua. Con la expresión (Met)acril se debe comprender en este caso acril y/o metacril. Son ejemplos para los monómeros monofuncionales utilizables el alquiléster y cicloalquil éster de ácido (Met)acrílico, tales como hexilacrilato, hexilmetacrilato, isooctilacrilato, laurilacrilato, laurilmetacrilato, tridecilacrilato, tridecilmetacrilato, octadecilacrilato, estearilacrilato, caprolactonacrilato, así como ciclohexilacrilato y ciclohexilmetacrilato.

Es aconsejable utilizar conjuntamente monómeros di y/o poli-funcionales habituales; éstos pueden actuar, por ejemplo, para la mejora de la estabilidad química o bien de la estabilidad frente a la temperatura. Son ejemplos el tetraetilenglicoldiacrilato, trietilenglicoldiacrilato, trimetilolpropantrimetacrilato. Se utilizan, por ejemplo, en cantidades de 0,1 a 30% en peso con referencia a los monómeros totales.

Los (Met)acrilatos pueden ser utilizados solos o en forma de mezcla. Pueden ser también utilizados con mezcla con monoésteres, maleinatos, acrilamidas polimerizables por radicales u otros compuestos similares insolubles en agua, que pueden reaccionar por radicales con (Met)acrilatos.

Para el endurecimiento de los medios de impregnación polimerizables por radicales se pueden utilizar catalizadores habituales, tales como los habituales catalizadores tipo azo, conocidos por los técnicos, tales como por ejemplo azodiisobutironitrilo, así como catalizadores de peróxido habituales, tales como por ejemplo benzoilperóxido, metiletilcetonperóxido, cumolhidroperóxido. Las cantidades de los catalizadores añadidos se encuentran habitualmente en intervalos de 0,1 a 5% en peso. Los catalizadores serán añadidos al medio de impregnación y en caso deseado también al medio de impregnación realimentado con agua desde el aparato de lavado.

A los medios de impregnación se pueden añadir, para la mejora de la estabilidad de almacenamiento y en caso deseado para la formación de complejos, estabilizadores habituales tales como, por ejemplo, hidroquinona, hidroquinona sustituida y alquilfenol; son ejemplos la tert-butilhidroquinona, 2.6 di-tert-buti-14-metilfenol, así como los productos del comercio Irganox 245®, Irganox 1010® o Irganox ND 1024®. Se añaden en cantidades habituales, por ejemplo de 0,01 a 2% en peso de inhibidor.

Al baño de lavado se añaden medios con actividad superficial de acuerdo con la invención, tales como medios emulsionantes, medios reticulantes, detergentes y/o tensoactivos tal como es conocido, por ejemplo, en el estado de la técnica para el primer proceso de lavado, en instalaciones de desengrasado o como aditivo a los medios de impregnación. La elección tiene lugar de manera adecuada según la composición específica del medio de impregnación, así como de acuerdo con las exigencias con respecto a la potencia de desengrase. Se pueden utilizar medios con actividad superficial aniónicos, catiónicos o no iónicos. Son especialmente adecuados medios con actividad superficial no

iónica, en especial los medios con actividad superficial etoxilados y propoxilados de tipo alcohólico conocidos por los técnicos. Son ejemplos de artículos del comercio Surtec 120® y Dansoclean A 2104®. Un medio preferente con actividad superficial es también el matasilicato sódico. En caso deseado, los medios con actividad superficial pueden recibir la adición de aditivos habituales que son conocidos, por ejemplo, para la mejora de la protección anticorrosión o de la potencia de desengrasado. En caso de que los medios de impregnación utilizados de acuerdo con la invención o el agua de lavado del baño de lavado reciban la adición de medios con actividad superficial, éstos son por ejemplo los que se han explicado en lo anterior.

Mediante el proceso de la invención se hace posible la impregnación de objetos porosos. Son ejemplos de ello las piezas de fundición metálica o piezas de metal sinterizado, tal como por ejemplo piezas para motores de vehículos, armaduras y también mezclas de materiales minerales, por ejemplo, objetos de hormigón, no obstante, también se puede aplicar a otros materiales, tales como por ejemplo madera. El procedimiento conduce a impregnaciones estables. Presenta la ventaja de que los baños utilizados alcanzan una situación estable en la introducción y extracción de los objetos a impregnar, de manera que se puede prescindir del cambio del agua y la instalación funciona sin eliminación de agua. El cambio regular de los baños, tal como era necesario en el estado de la técnica, así como la conducción de agua hacia las canalizaciones, quedan por lo tanto evitados. Además, el medio de impregnación sobrante arrastrado en la superficie de los objetos a impregnar desde el baño de impregnación puede ser reciclado sin dificultad y sin pérdidas de componentes.

Ejemplo

Se preparó una mezcla de 57,45% en peso de laurilmetacrilato, 40% en peso de tridecilmetacrilato y 2% en peso de trietilenglicoldiacrilato, 0,4% en peso de azodiisobutironitrilo, 0,15% en peso de Irganox®1010 (estabilizador de alquilfenol). Se impregnaron en vacío anillos de aluminio con la porosidad de 10-20%. A continuación la superficie fue lavada en un primer baño de lavado con agua y se eliminó el resto de los monómeros de la superficie en un segundo baño de lavado con adición de 0,5% en peso de un tensoactivo comercial. La polimerización en los poros tuvo lugar durante 10 minutos a unos 90ºC en agua. El proceso de impregnación tuvo lugar en total dos veces. Después de la retirada de los anillos sinterizados del agua caliente, la superficie no presentaba restos de la resina.

El resultado de la estanqueización fue comprobado después del enfriamiento de los anillos sinterizados, no pudiéndose reconocer puntos no estancos a 5 bar de presión de aire bajo agua.

Una carga térmica durante 24 horas a 200ºC no produjo variación de los resultados de estanqueidad.

Una instalación de investigación de acuerdo con la invención, con utilización de un medio de impregnación que contenía 2% en peso de un tensoactivo comercial, pudo funcionar más de 3 meses sin necesidad de cambio del baño.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la impregnación de un objeto que presenta poros mediante una aplicación en los poros de un medio de impregnación endurecible, líquido, que se encuentra sustancialmente libre de fracciones solubles en agua, un lavado del medio de impregnación sobrante de la superficie mediante agua y un endurecimiento del medio de impregnación por calentamiento del objeto impregnado, **caracterizado** porque el lavado tiene lugar en un primer baño de lavado y en un baño de aclarado adicional, en el que se añade al agua del baño de aclarado uno o varios medios con actividad superficial y en el que el lavado en el baño de lavado se realiza con agua que se encuentra esencialmente libre de agentes con actividad superficial o que contiene una cantidad de agentes con actividad superficial más reducida que el agua del baño de aclarado.

2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el medio de impregnación sobrante separado por lavado de la superficie es recuperado del baño de lavado y utilizado nuevamente para la impregnación.

3. Procedimiento, según la reivindicación 2, **caracterizado** porque se efectúa la recuperación del medio de impregnación sobrante mediante decantado y/o centrifugación del baño de lavado.

4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se utiliza un medio de impregnación que se encuentra esencialmente libre de medios con actividad superficial.

5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque se utiliza un medio de impregnación que contiene uno o varios acrilatos y/o metacrilatos, esencialmente insolubles en agua.

6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el medio de impregnación sobrante es retirado del baño de aclarado por decantado y/o centrifugación.

7. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el endurecimiento tiene lugar en agua, **caracterizado** porque el agua recibe la adición de uno o varios medios con actividad superficial.

8. Aparato para llevar a cabo el procedimiento, según una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende un recipiente para la impregnación y aparatos para el endurecimiento, **caracterizado** por un recipiente para recibir un baño de lavado y un recipiente para recibir un baño de aclarado, de manera que el recipiente para recibir el baño de lavado presenta aparatos habituales para decantación y/o centrifugación y el recipiente para recibir el baño de aclarado presenta aparatos habituales de filtrado, decantación y/o centrifugación.

9. Aparato, según la reivindicación 8, **caracterizado** porque el recipiente para la recepción del baño de lavado presenta aparatos para la realimentación del medio de impregnación que ha sido separado, hacia el recipiente de impregnación.