

(12)

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11 Número de publicación: 2 380 156

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

51 Int. Cl.: C23C 18/06 B01J 37/00

B01J 37/08

T3

- 96 Número de solicitud europea: 08802344 .5
- 96 Fecha de presentación: 18.09.2008
- Número de publicación de la solicitud: 2198071
  Fecha de publicación de la solicitud: 23.06.2010

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

- (54) Título: Método para recubrir parcialmente componentes complejos con componentes catalíticamente activos
- 30 Prioridad: 19.09.2007 DE 102007044585

73 Titular/es:

SÜD-CHEMIE AG LENBACHPLATZ 6 80333 MÜNCHEN, DE

Fecha de publicación de la mención BOPI: 09.05.2012

(72) Inventor/es:

ANFANG, Hans-Georg y SPEYER, Thomas

Fecha de la publicación del folleto de la patente: 09.05.2012

(74) Agente/Representante:

Canela Giménez, María Teresa

ES 2 380 156 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**

La invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento parcial de un cuerpo de moldeo cuya superficie comprende una zona que se ha de recubrir y otra que se debe dejar libre, dotando primero a la zona que se debe dejar libre de una capa protectora compuesta de un material que se elimina mediante pirólisis sin dejar restos.

- En el recubrimiento de componentes, a menudo resulta preferible o necesario realizar únicamente un recubrimiento parcial de los componentes y, dado el caso, dotar a las zonas que se deben dejar libres en el respectivo proceso de recubrimiento de otros materiales de recubrimiento en pasos posteriores o dejar dichas zonas totalmente sin recubrir. Así, por ejemplo, resulta preferible que se mantengan sin recubrir aquellas zonas que están impresas o se vayan a imprimir, por ejemplo, con un código de barras. También puede ser necesario dejar sin recubrir las zonas que rodean aberturas destinadas, por ejemplo, a sondas de medición, o las zonas que rodean agujeros ciegos en los que se vayan a colocar uniones atornilladas. Las zonas que se han de dejar libres también pueden estar destinadas a la instalación de contactos eléctricos u otros fines.
- En el estado actual de la técnica se conocen procedimientos con los que se pueden efectuar recubrimientos parciales. Así, el documento DE-A-43 34 131 describe un procedimiento en el que se recubren parcialmente objetos ferromagnéticos, dotando primeramente a las zonas que se han de dejar libres de una lámina permanentemente magnética y recubriendo después los objetos ferromagnéticos. Debido a las fuerzas magnéticas, las láminas se adhieren cubriendo herméticamente la superficie del objeto ferromagnético. Después del recubrimiento se puede retirar la lámina, quedando sin tratar la zona que se debe dejar libre. No obstante, esto presenta la desventaja de que el procedimiento sólo se puede aplicar a materiales ferromagnéticos. Asimismo, resulta costoso volver a retirar la lámina después del recubrimiento.
  - Del documento DE-A-29 40 582 se conoce un procedimiento de recubrimiento de elementos con múltiples orificios en el que se introducen piezas de moldeo en los orificios del elemento que se ha de recubrir, aplicando el medio de recubrimiento al elemento en un grosor inferior a la altura sobresaliente de las piezas de moldeo. Las piezas de moldeo tienen forma cónica, piramidal o similar a un tejado de dos aguas, siendo el respectivo ángulo de inclinación de la superficie de moldeo que entra en contacto con el orificio correspondiente del elemento mayor que el de la superficie del elemento adyacente a los orificios. La superficie de moldeo entra en contacto con el canto superior del orificio sellándolo linealmente. La desventaja de este procedimiento consiste en que no es posible cubrir otras zonas que rodeen el orificio. Asimismo, no se garantiza una disposición lo suficientemente segura de las piezas de moldeo en los orificios.

25

45

50

- Del documento US-A-5 328 723 se conoce la utilización de agentes cubridores de tipo tapón que presentan una sección cónica insertable en la escotadura con sección transversal redonda y están compuestos de un termoplástico espumado. Con ello no se garantiza una cobertura lo suficientemente fiable de las zonas que se deben dejar libres, sobre todo en el caso de recubrimientos automatizados. Además, los dos últimos procedimientos descritos del estado actual de la técnica presentan la desventaja de que no se pueden recubrir parcialmente, o sólo de forma muy costosa, superficies planas no dotadas de escotaduras o agujeros.
- En el documento DE-A-10 149 892 se explica un procedimiento que permite el recubrimiento parcial de superficies planas no dotadas de escotaduras o agujeros. En este procedimiento se protegen parcialmente las superficies metálicas que se deben tratar, cubriendo primeramente con un líquido que actúa de capa protectora la zona de la superficie metálica que se ha de dejar libre y sin tratar. Dicho líquido pasa de estado líquido a estado sólido mediante exposición y/o irradiación o por absorción de calor. Después se trata la superficie y se elimina nuevamente la capa protectora. Este procedimiento se ha desarrollado para la galvanización parcial de superficies.
  - Con este procedimiento no se pueden aplicar parcialmente capas catalíticamente activas a cuerpos de moldeo. La capa protectora, que se endurece por absorción de calor, es decir, está líquida a altas temperaturas, se mezcla en estado líquido con la suspensión aplicada de recubrimiento por inmersión. Además, la capa protectora no se puede eliminar disolviéndola con un disolvente si está cubierta con una capa de recubrimiento por inmersión. Con la ayuda de este procedimiento no se puede dotar parcialmente a cuerpos de moldeo de un recubrimiento por inmersión.
  - El documento DE 101 49 892 A1 describe un procedimiento de aplicación parcial de un recubrimiento a una superficie metálica mediante un tratamiento superficial y, en particular, un tratamiento galvánico para obtener zonas con recubrimiento y zonas sin éste. Las partes de la superficie metálica que no se deben recubrir se cubren primero con un líquido que actúa de capa protectora que pasa de estado líquido a estado sólido mediante exposición y/o irradiación o por absorción de calor; después se trata la superficie y se elimina nuevamente la capa protectora.
  - El documento DE 10 2004 058 705 B3 explica un procedimiento de enmascaramiento desechable para un procedimiento de recubrimiento térmico y el correspondiente procedimiento de recubrimiento térmico, estando el enmascaramiento desechable formado por partículas humedecidas prensadas entre sí en un molde negativo.
- También el documento EP 1 510 592 A1 describe un procedimiento parcial de recubrimiento de un componente, aplicando un enmascaramiento compuesto al menos parcialmente de un polvo de cerámica que se puede eliminar después de recubrir el componente. Este documento no especifica ninguna eliminación térmica.

Del documento EP 1 829 608 se conoce un procedimiento en el que unas capas de reactor, que presentan zonas de unión y zonas de paso, se enmascaran en las zonas de unión con un barniz cobertor y se rellenan en las zonas de paso con un catalizador en el procedimiento de recubrimiento por inmersión. A continuación se elimina químicamente la cobertura y, por último, se unen las capas de reactor.

- 5 El documento US 2005 0191480 describe un procedimiento en el que primeramente se aplica un polímero a un filtro totalmente poroso mediante inmersión, después se rellenan los poros con una suspensión de recubrimiento por inmersión y, por último, se elimina el polímero de forma pirolítica.
- La invención tiene por objeto encontrar un procedimiento con el que se puedan recubrir parcialmente superficies planas o irregulares con rapidez y, dado el caso, de forma automatizada. En particular, se deben recubrir cuerpos de moldeo con una suspensión de recubrimiento por inmersión.
  - Esta tarea se resuelve según el objeto de la reivindicación 1 mediante un procedimiento de recubrimiento parcial de un cuerpo de moldeo cuya superficie comprende una zona que se ha de recubrir y otra que se debe dejar libre, caracterizado por que en el procedimiento se aplica una capa protectora a la zona que se debe dejar libre y un recubrimiento a la superficie, estando compuesto el recubrimiento de una suspensión de recubrimiento por inmersión y calentando el cuerpo de moldeo recubierto a una temperatura a la que se elimine la capa protectora de forma pirolítica sin dejar restos.
- Con este recubrimiento se debe recubrir el cuerpo de moldeo en los lugares deseados. En un procedimiento preferente, este recubrimiento puede ser un recubrimiento endurecible que se endurezca a temperatura ambiente o a mayor temperatura. También es posible un recubrimiento que se endurezca con el efecto de la luz. En la suspensión de recubrimiento por inmersión, la capa se endurece, por ejemplo, a 550 °C. Normalmente las suspensiones de recubrimiento por inmersión se calcinan a esta temperatura.

15

- Con el procedimiento según la invención se pueden recubrir parcialmente cuerpos de moldeo en pocos pasos y sin apenas costes. El recubrimiento por inmersión ha de quedar adherido en la zona de la superficie del cuerpo de moldeo que se debe recubrir, mientras que la zona que se ha de dejar libre debe quedar sin recubrimiento por inmersión tras la realización del procedimiento. Aplicando primeramente la capa protectora a la zona que se debe dejar libre, la suspensión de recubrimiento por inmersión aplicada posteriormente no tiene contacto directo con la superficie del cuerpo de moldeo. Si después aumenta la temperatura, el material del que está compuesta la capa protectora se piroliza, deslaminándose el recubrimiento por inmersión. La "eliminación pirolítica" significa en este contexto que la capa protectora se elimina o quema mediante pirólisis. En la pirólisis se descomponen térmicamente compuestos químicos, provocando una ruptura de enlaces dentro de grandes moléculas debido a las altas temperaturas. En el marco de esta invención se debe entender siempre que esto puede ocurrir tanto por oxidación u oxidación parcial, es decir, en atmósfera de aire u oxígeno, como sin suministro de oxígeno. La capa protectora se quema mediante pirólisis sin dejar restos.
- El procedimiento resulta especialmente adecuado en la fabricación de catalizadores de recubrimiento. Éstos se fabrican normalmente recubriendo un cuerpo portante de catalizador con óxidos metálicos porosos catalíticamente activos de gran superficie y aplicando estos óxidos metálicos al cuerpo portante de catalizador mediante la llamada suspensión de recubrimiento por inmersión, es decir, una suspensión de óxidos metálicos en un medio líquido. Normalmente se seca después la suspensión de recubrimiento por inmersión aplicada y, dado el caso, se impregna con un componente activo y se activa por calcinación. Gracias al polvo de cerámica que contiene la suspensión de recubrimiento por inmersión, el recubrimiento así fabricado posee una gran superficie, en la que se encuentran metales nobles catalíticamente activos.
  - Según la invención, la capa protectora se aplica a la zona que se debe dejar libre mediante rociado, cepillado, inmersión o rodillo. En la práctica, el material que forma la capa protectora se puede suspender o disolver en un disolvente y aplicar después a la zona que se debe dejar libre. Dado el caso, la capa protectora se debe secar o endurecer. Estos pasos de procedimiento son los pasos menos costosos para aplicar una capa protectora.
- Según otra forma de ejecución preferente, el material que forma la capa protectora puede comprender un barniz, una resina, un adhesivo, en particular, un adhesivo convencional, o un polímero. El material comprende preferentemente una o varias de las siguientes sustancias: polietilenglicol, polipropilenglicol, poliacrilato, poli(met)acrilato, polibutirato, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, poliolefina, poliuretano, acetato de polietilenvinilo o una resina como, por ejemplo, barniz de resina acrílica, resina epoxi, resina de melanina-formaldehído o resina de fenolformaldehído. En el marco de esta invención se debe entender que los polímeros se pueden emplear en forma de homopolímeros y copolímeros de cualquiera de los polímeros indicados anteriormente como materiales adecuados para la capa protectora. A la hora de elegir el material de la capa protectora, resulta determinante que, al aplicar la suspensión de recubrimiento por inmersión o en un paso de procedimiento posterior, el material no se mezcle con dicha suspensión y se pueda pirolizar sin dejar restos. Éste es sobre todo el caso de los polímeros que contienen oxígeno. Por tanto, dichos polímeros resultan especialmente preferentes como material para la capa protectora.

Según una forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención, la capa protectora se seca tras su aplicación entre diez segundos y tres horas y, preferentemente, entre cinco minutos y 60 minutos y, con mayor preferencia, entre cinco y 10 minutos en el aire a temperatura ambiente o a una mayor temperatura de hasta 120 °C.

Según la elección del material que forma la capa protectora, puede ser necesario secar dicha capa. Si, por ejemplo, la capa protectora es un barniz o un adhesivo, puede ser necesario que el material se endurezca. Si el material que forma la capa protectora es un polímero, éste se puede disolver previamente en un disolvente antes de aplicarlo en los lugares correspondientes, por ejemplo, mediante rociado, pudiendo ser necesario dejar que se evapore el disolvente después de la aplicación.

De acuerdo con un procedimiento preferente según la invención para el recubrimiento parcial de un cuerpo de moldeo con una superficie que comprende una zona que se ha de recubrir y otra que se debe dejar libre, se aplica primeramente una capa protectora a la zona que se debe dejar libre y se seca la misma, se aplica una suspensión de recubrimiento por inmersión a la superficie, se seca y calcina después dicha suspensión y se calienta el cuerpo de moldeo recubierto a una temperatura a la que se elimine la capa protectora mediante pirólisis sin dejar restos.

Según una forma de ejecución especialmente preferente, la suspensión de recubrimiento por inmersión se seca a una temperatura de entre 80 y 120°C. La suspensión de recubrimiento por inmersión se calcina después a una temperatura de entre 200 y 600°C, preferentemente de entre 400 y 500°C. Resulta especialmente preferente realizar la calcinación y la pirólisis a la misma temperatura. De este modo, la calcinación de la suspensión de recubrimiento por inmersión y la pirólisis de la capa protectora se llevan a cabo en un solo paso de procedimiento. A diferencia de los procedimientos conocidos de recubrimiento parcial de cuerpos de moldeo, en esta forma de ejecución preferente de la invención la zona recubierta y la zona libre de la superficie se obtienen en un solo paso de procedimiento. No se debe eliminar ningún elemento protector como, por ejemplo, láminas después del recubrimiento. Esta ventaja se consigue al lograr la terminación del recubrimiento, es decir, la calcinación, y la "fabricación" de la zona que se debe dejar libre en la superficie calentándola una sola vez a una determinada temperatura.

La eliminación íntegra de los restos del recubrimiento por inmersión en las zonas que se han de dejar libres se puede acelerar también con otros pasos de procedimiento. En una forma de ejecución preferente del procedimiento según la invención, el cuerpo de moldeo se sacude después del calentamiento. De este modo, los restos del recubrimiento por inmersión se deslaminan de las zonas que se deben dejar libres. En el marco de esta invención también se entiende por sacudir golpear una sola vez el cuerpo de moldeo recubierto.

En un procedimiento preferente, la zona de la superficie que se debe dejar libre se puede cepillar de forma alternativa después de la pirólisis o exponer a un chorro de aire a presión. De este modo, se eliminan restos mínimos o polvo de la zona que se debe dejar libre.

Este procedimiento resulta especialmente preferente para mantener libres de recubrimientos por inmersión zonas de un cuerpo de moldeo dotadas de impresiones y, en particular, de un código de barras. Por ejemplo, a las zonas impresas de los cuerpos de moldeo que se deben recubrir también se les puede dotar a modo profiláctico de una capa protectora que después se pirolice. De este modo, se evitan pasos de limpieza más costosos.

Este procedimiento se utiliza de forma especialmente ventajosa para el recubrimiento de cuerpos portantes de catalizador de metal o cerámica, o bien, de intercambiadores de calor. Por tanto, el procedimiento según la invención resulta especialmente preferente para el recubrimiento parcial de cuerpos de moldeo que constituyan una estructura de espuma, un cuerpo de nido de abeja o un microintercambiador de calor.

El procedimiento resulta especialmente ventajoso para estos cuerpos de moldeo, ya que dichos cuerpos disponen de superficies estructuradas que son heterogéneas y, por tanto, no se pueden enmascarar o sólo con dificultad con los procedimientos descritos en el estado actual de la técnica y, en particular, en el documento DE-A-43 34 131 para aplicar después el recubrimiento únicamente en los lugares deseados del cuerpo de moldeo.

A continuación se explica con más detalle la doctrina de la invención mediante una figura y un ejemplo. Sin embargo, se entiende que los procedimientos según la invención no se limitan exclusivamente a ellos.

Fig. 1: Representación esquemática del procedimiento según la invención que abarca los pasos A - C.

La Figura 1 muestra en la parte superior un cuerpo de moldeo (100) cuya superficie está compuesta de una zona que se ha de recubrir (101a) y otra que se debe dejar libre (101b). En el paso de procedimiento A se aplica una capa protectora (102) a la zona que se debe dejar libre (101b). Después, en el paso de procedimiento B se aplica una capa de una suspensión de recubrimiento por inmersión (103) a toda la superficie del cuerpo de moldeo (100). A continuación, en un paso de procedimiento C se calienta el cuerpo de moldeo recubierto para que se pirolice el material del que está compuesto la capa protectora (102). Por tanto, se pierde el contacto entre los componentes de la suspensión de recubrimiento por inmersión y la superficie del cuerpo de moldeo (100) en la zona que se debe dejar libre (101b), por lo que las capas se deslaminan en la zona y sólo queda recubierta la zona deseada (101a).

Ejemplo de ejecución

5

10

15

20

25

40

55

Una superficie metálica que se calienta durante tres horas a 1000°C se divide en cinco subzonas que se numeran del 1 al 5. La subzona 1 queda sin tratar, por lo que no obtiene ninguna capa protectora. La subzona 2 se recubre con spray de plástico 70 (CRC Industries Deutschland GmbH, Iffezheim). Se trata de un barniz de resina acrílica que queda sin tratar. A la subzona 3 se le dota de una capa protectora de polibutirato, a la subzona 4 de una capa de adhesivo UHU y

a la subzona 5 de una capa de Vinapas. Se trata del producto EP 65 W (empresa Wacker-Chemie), una composición que contiene principalmente acetato de polivinilo. A continuación se secan todas las subzonas durante dos horas a 80°C y se sumergen en una suspensión de recubrimiento por inmersión (fabricación: véase el ejemplo 3 del documento US-A-4 900 712), que se vuelve a secar después durante dos horas a 80°C. A continuación, se calienta la chapa metálica recubierta durante tres horas a una temperatura de 550°C. Después de la calcinación se golpea una sola vez sobre la mesa la chapa metálica recubierta. A continuación, se comprueba la densidad de recubrimiento de la superficie. Mientras la superficie sin tratar (subzona 1) permanece recubierta casi por completo (90 al 100% de la superficie) con una capa de recubrimiento por inmersión, las subzonas restantes (subzonas 2 - 5) quedan libres de dicha capa. En el caso de la capa protectora de polibutirato (subzona 3), la masa de recubrimiento restante permanece adherida en un primer momento y se elimina por completo cepillando la chapa metálica una sola vez.

## REIVINDICACIONES

- **1.** Procedimiento de recubrimiento parcial de un cuerpo de moldeo cuya superficie comprende una zona que se ha de recubrir y otra que se debe dejar libre, **caracterizado por que** en el procedimiento
- a) se aplica una capa protectora exclusivamente a la zona de la superficie del cuerpo de moldeo que se debe dejar libre mediante rociado, cepillado, inmersión o rodillo,

5

- b) se aplica un recubrimiento a la superficie, estando compuesto dicho recubrimiento de una suspensión de recubrimiento por inmersión, es decir, una suspensión de óxidos metálicos, y calentando el cuerpo de moldeo recubierto a una temperatura a la que se elimine la capa protectora de forma pirolítica sin dejar restos.
- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el recubrimiento es un recubrimiento endurecible.
- **3.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se utiliza como capa protectora un barniz, una resina, un adhesivo, en particular, un adhesivo convencional, o un polímero.
  - **4.** Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado por que** se utiliza un polímero que comprende polietilenglicol, polipropilenglicol, p
- 5. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que se utiliza una resina que comprende resina de fenolformaldehído, resina epoxi, resina de melanina-formaldehído o barniz de resina acrílica.
  - **6.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la capa protectora se seca tras su aplicación entre diez segundos y tres horas y, preferentemente, entre cinco minutos y 60 minutos y, con mayor preferencia, entre cinco y diez minutos.
- 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la suspensión de recubrimiento por inmersión se seca y calcina después de la aplicación.
  - **8.** Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado por que** la suspensión de recubrimiento por inmersión se seca a una temperatura de entre 80 y 120 °C.
- **9.** Procedimiento según la reivindicación 7 o la reivindicación 8, **caracterizado por que** la suspensión de recubrimiento por inmersión se calcina a temperaturas de entre 200 y 600°C.
  - **10.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el cuerpo de moldeo se sacude después de la pirólisis.
  - **11.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la zona de la superficie a la que se ha aplicado la capa protectora se cepilla después de la pirólisis o se expone a un chorro de aire a presión.
- **12.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la zona que se debe dejar libre está dotada de una impresión o un código de barras.
  - **13.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el cuerpo de moldeo es un cuerpo portante de catalizador de metal o cerámica o un intercambiador de calor.
- **14.** Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el cuerpo de moldeo constituye una estructura de espuma, un cuerpo de nido de abeja o un microintercambiador de calor.
  - **15.** Utilización de una capa protectora que se puede eliminar de forma pirolítica sin dejar restos para el recubrimiento parcial de un cuerpo de moldeo cuya superficie comprende una zona que se ha de recubrir y otra que se debe dejar libre, realizándose un procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores.

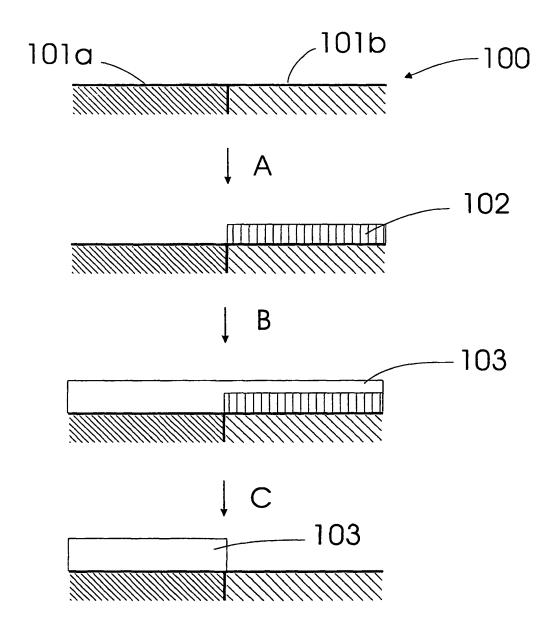


Figura 1