

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 404**

51 Int. Cl.:

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 17/10 (2006.01)

B32B 18/00 (2006.01)

B32B 37/24 (2006.01)

B32B 38/10 (2006.01)

C23C 24/10 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2008** **E 13183271 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.08.2017** **EP 2671717**

54 Título: **Realización de un material compuesto funcional**

30 Prioridad:

23.11.2007 DE 102007056587

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.12.2017

73 Titular/es:

**FAHRENHEIT GMBH (100.0%)
Siegfriedstr. 19
80803 München, DE**

72 Inventor/es:

**MITTELBACH, WALTER;
HERRMANN, RALPH y
BAUER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 645 404 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

Realización de un material compuesto funcional.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la realización de un material compuesto funcional que comprende un soporte de material metálico y/o de material cerámico y/o de material vítreo, y un material superficial funcional, según el preámbulo de la reivindicación 1.

10 Los materiales compuestos funcionales tienen un ámbito de aplicación técnica muy amplio. Dichos materiales cobran una importancia capital particularmente en procesos de adsorción y catálisis con una clara absorción de calor. Además, se emplean en el ámbito de la protección anticorrosión y de la protección contra incrustaciones para proteger las superficies de aparatos químicos y técnicos contra las influencias de materiales químicos agresivos o para evitar la deposición de incrustaciones.

15 Los materiales compuestos funcionales comprenden un material de soporte, p. ej. materiales metálicos, cerámicas o materiales vítreos y un material funcional dispuesto sobre su superficie, que es apto como catalizador, adsorbedor, protector contra la corrosión o contra las incrustaciones, aislante o capa funcional eléctrica.

20 En los procedimientos de realización tradicionales, los materiales funcionales se aplican como cuerpos de forma, en particular pellets, o como recubrimientos sobre el material de soporte correspondiente. En dichos procedimientos tradicionales, en la mayoría de los casos la superficie del material de soporte no se cubre o recubre totalmente con el material funcional. La consecuencia de ello es una adhesión mecánica insuficiente de los materiales funcionales en la superficie del soporte y un contacto térmico insuficiente entre el material de soporte y el recubrimiento.

25 Los procedimientos de recubrimiento que conducen a un contacto comparativamente sólido, directo y plano entre el material de soporte y el material funcional, en los que la superficie de soporte se cubre totalmente, son por ejemplo una cristalización in-situ, una cristalización de crecimiento o una cristalización de crecimiento con consumo de material. Las características mecánicas del material compuesto y el acoplamiento térmico alcanzado entre ambos componentes que se obtienen con dichos procedimientos ofrecen unos resultados ciertamente mejores, aunque para muchas condiciones de uso no llegan a ser en absoluto óptimos.

30 Así, por ejemplo, como consecuencia de las dilataciones térmicas siempre distintas del material de soporte y del recubrimiento con cambios de temperatura rápidos, se originan habitualmente problemas de solidez combinados con un desprendimiento del recubrimiento funcional. Dichos problemas se originan particularmente en procesos de temperación, en calcinaciones y en activaciones de adsorción. Además, cuanto mayor es el espesor del recubrimiento del material funcional, más queda restringido el transporte de calor en el material compuesto.

35 En el documento WO 02/40744 A1 se describe un procedimiento que se basa en que, mediante un procedimiento con láser, se realizan recubrimientos cerámicos. Al respecto, sobre un sustrato que puede ser de un metal, de una aleación metálica o de cerámica, se aplica un polvo cerámico. El procedimiento descrito en WO 02/40744 A1 prevé, en una primera etapa, la fusión de la superficie del sustrato con la ayuda de un láser para, a continuación, fundir el polvo cerámico. Para ello se ajustan diferentes niveles de potencia en el láser.

40 De los problemas mencionados anteriormente resulta el objetivo en el que se basa la presente invención, proporcionar un procedimiento destinado a la realización de un material compuesto funcional, con el que se puedan evitar de una forma duradera los inconvenientes y las restricciones funcionales mencionados. El material compuesto exigido debe presentar una alta capacidad para hacer frente a las sollicitaciones térmicas, la unión mecánica entre el material de soporte y el recubrimiento funcional debe poder soportar sollicitaciones de carga altas, incluso con espesores de capa grandes, y la transmisión del calor en el material compuesto debe presentar unos valores técnicamente óptimos. El material compuesto exigido debe ser utilizable en múltiples aplicaciones.

45 El objetivo se alcanza con un procedimiento para la realización de un material compuesto con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones subordinadas respectivas indican unas formas de realización aptas y ventajosas del procedimiento de realización.

50 El límite de material entre el soporte y el material superficial funcional no es plano. El límite de material se estructura más bien dentro de una capa límite. Dicha capa límite presenta un espesor identificado como profundidad de reticulación. La misma queda delimitada en la dirección del material superficial funcional por un límite superior y en la dirección del soporte por un límite inferior. Como resultado de ello, el soporte en su superficie correspondiente se encuentra ensamblado con el material superficial funcional. Ello supone una unión mucho más fuerte del material superficial funcional sobre la superficie del soporte con un contacto térmico intenso entre ambos componentes. De este modo, la resistencia de transición térmica entre el soporte y el material superficial se minimiza.

El límite de material se configura como una secuencia coherente de conformaciones superficiales del soporte con espacios intermedios, presentando cada conformación una altura igual a la profundidad de reticulación. Además de ello, en el interior de una anchura horizontal de la capa límite correspondiente a un múltiplo de la profundidad de reticulación se dispone una conformación y por lo menos un espacio intermedio.

5 Ello supone una coordinación óptima entre la altura de las conformaciones y con ello del espesor de la capa límite o su profundidad de reticulación y la anchura de las conformaciones, que son necesarias para una resistencia mecánica óptima y para un buen contacto térmico en el compuesto.

10 Según la presente invención, para la realización de las conformaciones se emplea un procedimiento para el crecimiento de una estructura superficial. Utilizando zeolita según la presente invención se recurre a una cristalización de crecimiento con consumo de material y tiene lugar una disolución controlada del soporte con un crecimiento de zeolita controlado.

15 Convenientemente, las conformaciones presentan una primera anchura de forma en la zona del límite inferior y una segunda anchura de forma diferente de la primera anchura de forma en la zona del límite superior de la capa límite estructurada. El contorno de las conformaciones que con ello se alcanza puede mejorar el contacto térmico entre el soporte y el recubrimiento y contribuye a una mayor solidez del compuesto.

20 En una forma de realización ventajosa, el límite de material resultante transcurre repetidamente sobre una anchura horizontal por lo menos igual al doble de la profundidad de reticulación, a lo largo del límite inferior y del límite superior de la capa límite estructurada. Se ha constatado que dicha proporción entre la anchura y la altura de las conformaciones resulta particularmente favorable desde los puntos de vista térmico, químico y mecánico.

25 La longitud del límite de material alternante debe dimensionarse convenientemente de tal modo que sea como mínimo igual a 1,1 veces, preferentemente 1,3 a 2,5 veces, una longitud de un límite de material plano del soporte. La superficie de contacto aumentada entre el soporte y el material superficial funcional que ello conlleva se ha puesto de relieve como ventajosa térmicamente. La profundidad de reticulación presenta un valor comprendido entre 5 y 100 μm , particularmente de 5 a 60 μm .

30 Las conformaciones pueden configurarse en diferentes formas. En una primera variante, las conformaciones forman una fila de nervios con un contorno rectangular, en cola de milano y/o ondulado. El contorno rectangular y ondulado resulta ventajoso en lo que respecta al contacto térmico entre el material superficial y el soporte y en lo que respecta a una realización simple, mientras que el contorno en forma de cola de milano proporciona una unión mecánica muy sólida en la formación del compuesto.

35 Las conformaciones pueden configurarse asimismo como una matriz de botones con un contorno tipo campana, de forma de pirámide truncada invertida o erguida y/o en forma de cabeza de seta. En contraposición a los nervios que se extienden preferentemente en una dirección longitudinal, los botones configuran una estructura de montaña-valle sin dirección preferida.

40 El soporte puede ser de diferentes materiales. Puede ser de un material metálico, de un material cerámico, o de un material vítreo. Puede existir en forma de una chapa o de una placa, de un tubo o de una seta. Para el material superficial se toman en consideración asimismo diferentes materiales. El material superficial puede ser un adsorbedor, un material activo catalíticamente o una protección anticorrosión y/o antiincrustaciones, un aislante o un material funcional eléctricamente.

45 El material compuesto realizado según la presente invención se expondrá a continuación con mayor detalle con la ayuda de unos ejemplos de forma de realización. Para piezas iguales o para piezas que actúan igual se emplean las mismas referencias. Para la clarificación son aptas las figuras 1 a 5 adjuntas. Las figuras representan:

50 La figura 1 representa una primera forma de realización a título de ejemplo con una secuencia de conformaciones en un contorno rectangular,

55 La figura 1a representa una superficie del soporte en una vista superior a título de ejemplo,

La figura 2 representa unas formas de realización modificadas de las conformaciones de la figura 1 como forma de trapecio o de cola de milano,

60 La figura 3 representa unas conformaciones con un contorno ondulado,

La figura 4 representa unas conformaciones con un contorno en forma de cabeza de seta,

65 La figura 5 representa unas conformaciones en forma de botones en forma de campana.

La figura 1 representa un soporte 1 con un material superficial funcional 2 superpuesto que cubre totalmente el soporte. La superficie del soporte encarada a la capa superficial presenta un matriz de conformaciones 7 con unos espacios intermedios 8 dispuestos entre las conformaciones. El conjunto de las conformaciones y espacios intermedios forma una capa límite estructurada 3 con una profundidad de reticulación d . La profundidad de reticulación identifica la distancia entre un límite inferior 4 y un límite superior 5 de la capa límite estructurada. Se corresponde con la distancia entre el nivel más alto y el nivel más profundo de las conformaciones.

La altura h de cada conformación individual se corresponde sustancialmente con la profundidad de reticulación d de la capa límite estructurada 3. Las superficies de las conformaciones y de los espacios intermedios dispuestos entre ellas forman el límite de material 6 resultante entre el soporte y el material superficial 2, en el que el material superficial y el material del soporte se encuentran en contacto inmediato. Tal como se puede observar en la figura 1, el límite de material 6 alterna entre el límite superior y el inferior 5 y 4 de la capa límite 3. Su transcurso viene determinado por la forma de las conformaciones 7 y sus espacios intermedios 8. En comparación con un límite de material 9 de una superficie de soporte plana presenta una longitud ampliada. El material que proporciona la integración no está previsto y no es necesario.

La secuencia de conformaciones 7 y sus espacios intermedios 8 se fija lateralmente en relación con la magnitud de una anchura horizontal b . La anchura horizontal está referida convenientemente a la profundidad de reticulación d de la capa límite estructurada. Forma una escala lateral para la estructura superficial del soporte. En la forma de realización representada en la figura 1, la anchura horizontal b es de aproximadamente el doble de la profundidad de reticulación d , encontrándose en el interior de dicho escalado por lo menos una conformación 7 y un espacio intermedio 8. La anchura horizontal b no forma ningún parámetro de red en el sentido estricto. La anchura de las conformaciones y sus espacios intermedios puede variar individualmente. Tiene más importancia el número de conformaciones en el interior del escalado prescrito por la anchura horizontal b y la relación entre b y la profundidad de reticulación d .

Tal como se representa en la figura 1a en la vista superior, las conformaciones en la dirección lateral pueden estar conformadas totalmente irregulares, de tal modo que las magnitudes definidas en las figuras 1 y 2 para la caracterización de las conformaciones en lo que respecta a su anchura pueden oscilar alrededor de un valor medio. La profundidad de reticulación en la mayor parte de la superficie del soporte es sustancialmente la misma.

Tal como se representa en la figura 2 y en las figuras siguientes, las conformaciones pueden presentar un contorno que se desvía de la forma rectangular. En tal caso, debe distinguirse entre una primera anchura de forma s_1 en la zona del pie de la conformación en el límite inferior 4 y una segunda anchura de forma s_2 en la zona del límite superior 5 de la capa límite estructurada. En una conformación de forma trapezoidal representada en la imagen de la izquierda de la figura 2, con base ampliada, la primera anchura de forma s_1 es superior a la segunda anchura de forma s_2 . En una conformación de forma de cola de milano representada a la derecha de la figura 2, la segunda anchura de forma s_2 es superior a la primera anchura de forma s_1 . Los valores de las anchuras de forma y asimismo su relación de magnitudes pueden variar dentro de ciertos límites en la secuencia de las conformaciones sobre una superficie del soporte. Las conformaciones no forman necesariamente una reja regular.

La figura 3 representa unas conformaciones 7 y unos espacios intermedios 8 en una forma de onda. El límite de material 6 alterna continuamente entre el límite inferior 4 y el límite superior 5 de la capa límite estructurada 3. La primera anchura de forma s_1 se corresponde con las distancias horizontales entre los puntos más profundos en el interior de los espacios intermedios 8, la segunda anchura de forma dispuesta en la proximidad del límite superior 5 es, en esta forma de realización en el caso ideal tan pequeña como se quiera. Sin embargo, en la práctica las puntas del transcurso en forma de onda del límite de material en la zona de la capa superficial presentan un cierto achatamiento, y con ello, la segunda anchura de forma s_2 tiene un valor pequeño, aunque finito.

La figura 4 representa unas conformaciones 7 con una forma del tipo de cabeza de seta. Una forma más ancha en la zona del límite inferior 4 se transforma en la zona entre los límites 4 y 5 en una parte central más estrecha y vuelve a ensancharse en la zona del límite superior 5. La estructura de cabeza de seta puede interpretarse como una forma de realización redondeada de la estructura de cola de milano de la figura 2.

En las formas de realización que se representan en las figuras 3 y 4 se extienden las conformaciones 7 en forma de nervio sobre una zona parcial de la superficie del soporte, de tal modo que sus secciones transversales se extruden sobre la superficie del soporte.

La figura 5 representa una estructura de botones dispuesta sobre la superficie del soporte, con una matriz no necesariamente uniforme de botones en forma de campana 11 y valles dispuestos entre los mismos, que se recubre con la capa superficial 2. Los botones pueden ser también de forma trapezoidal o de forma de cola de milano.

Las superficies límite estructuradas, los transcurso de los límites de material y sus parámetros explicados anteriormente se pueden comprobar y examinar muy fácilmente mediante procedimientos microscópicos. Estos se combinan convenientemente con un procesamiento digital de la imagen. A partir del límite de material reconocible en la sección como línea unidimensional se puede concluir, con la condición de una estructuración suficientemente isótropa, que existe una superficie de contacto bidimensional entre el soporte y el recubrimiento superficial.

Para ello, de las muestras de material compuesto a examinar se preparan preferentemente unas secciones transversales integradas, de las que se captan fotografías microscópicas digitales. La ampliación se selecciona convenientemente de tal modo que el sector de la imagen a analizar comprenda por lo menos 6, aunque mejor 10 conformaciones. La escala de la observación se ajusta convenientemente para obtener una relación conveniente entre los píxeles de la imagen y la profundidad de reticulación. Utilizando un software de procesamiento de la imagen comercial, en particular un programa de dibujo basado en vectores, pueden determinarse muy fácilmente las magnitudes descritas anteriormente, es decir, la profundidad de reticulación, la anchura de las conformaciones y la longitud del límite de material resultante.

Para la evaluación de la estructura superficial y profundidad de reticulación originadas se parte de la sección del material compuesto funcional. Del mismo se traslada un segmento de aproximadamente 1 milímetro de longitud, en una ampliación de 100 veces, a un formato de imagen por ejemplo de 1024x768 píxeles. Si la estructura superficial resultante es anisótropa, se recomienda una realización de las secciones en diferentes ángulos con una sucesiva evaluación correspondiente de las imágenes originadas.

Se han acreditado como particularmente aptas las profundidades de reticulación comprendidas entre 15 y 60 μm . Sin embargo, unas profundidades de reticulación a partir de 5 μm y hasta 100 μm son realizables sin más, y muestran asimismo unas buenas características en el uso del material compuesto. En la sección transversal se puede determinar la longitud del límite de material 6 resultante y compararla con la longitud del límite de material en una superficie no estructurada del soporte.

Los ensayos han puesto de manifiesto que las conformaciones, en particular su anchura, su altura y las profundidades de reticulación resultantes de las mismas, se han seleccionado particularmente aptas cuando el límite de material resultante se ha ampliado según un factor por lo menos de 1,4 respecto al límite de material de una superficie del soporte plana, no estructurada.

Los ejemplos de forma de realización representados del material compuesto presentan una resistencia mecánica claramente mejorada, incluso bajo sollicitaciones térmicas. En particular en capas superficiales funcionales con características del material quebradizas, el riesgo de un desconchado de los recubrimientos bajo sollicitaciones térmicas y mecánicas se reduce claramente. El límite de material aumentado como consecuencia de las conformaciones aumenta la transmisión de calor entre el soporte y la capa superficial funcional y, por consiguiente, posibilita unos recubrimientos más gruesos con la misma eficiencia en aplicaciones que presentan una fuerte absorción de calor. Este es el caso, particularmente, en los procesos de catálisis y adsorción.

Para la realización de una superficie del soporte en una de las formas de realización mencionadas se recurre, según la presente invención, a una cristalización de crecimiento con consumo de material empleando zeolitas. En dicho proceso tiene lugar una disolución controlada del soporte con un crecimiento controlado de la zeolita. De este modo se origina una estructura de montaña y valle con unos botones en forma de cola de milano según la forma de realización de la figura 5.

Una capa de zeolita con las características mencionadas se puede producir en un procedimiento de química húmeda, por ejemplo añadiendo a una solución de reacción de una parte de ácido fosfórico (H_3PO_4), 0,38 partes de dióxido de silicio (SiO_2) en forma de sol de silicio, 3 partes de morfolina y 70 partes de agua, un material de soporte de aluminio o de una aleación de aluminio en una cantidad en la que la relación entre la superficie medida del material de soporte en centímetros cuadrados y el volumen dado en mililitros de la solución sea aproximadamente de 2 a 5. La mezcla aplicada de este modo se calienta en un recipiente a presión durante 96 horas hasta una temperatura de 175 $^\circ\text{C}$ y, a continuación, se enjuaga en agua. Como resultado del tratamiento se origina una capa de zeolita SAPO-34 sobre la superficie del soporte.

Lista de referencias

- 1 Soporte
- 2 Material superficial funcional
- 3 Capa límite
- 4 Límite inferior
- 5 Límite superior
- 6 Límite de material
- 7 Conformación
- 8 Espacio intermedio

ES 2 645 404 T3

- 9 Límite de material de una superficie del soporte plana
- 10 Nervio
- 11 Botón

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la realización de un material compuesto funcional, que comprende un soporte (1) de material metálico y/o de un material cerámico y/o de un material vítreo, y de un material de superficie funcional (2), presentando el soporte una capa límite estructurada (3) con un límite inferior (4) y un límite superior (5) con una profundidad de reticulación (d) entre el límite superior y el límite inferior, y un límite de material (6) que alterna entre el límite inferior y el límite superior, en la superficie encarada al material superficial funcional, configurándose el límite de material (6) como una secuencia coherente de conformaciones superficiales (7) del soporte con espacios intermedios (8), presentando cada conformación una altura (h), que es igual a la profundidad de reticulación, y existiendo en el interior de una anchura horizontal (b), correspondiente a un múltiplo de la profundidad de reticulación, de la capa límite, por lo menos una conformación y por lo menos un espacio intermedio (8), **caracterizado porque** para realizar las conformaciones se emplea un procedimiento para el crecimiento de una estructura superficial, en el que utilizando zeolitas se recurre a una cristalización con consumo de material y tiene lugar una disolución del soporte controlada con un crecimiento de zeolita controlado.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** las conformaciones (7) presentan una primera anchura de forma (s1) en la zona del límite inferior (4) y una segunda anchura de forma (s2), diferente de la primera anchura de forma, en la zona del límite superior (4) de la capa límite estructurada (3).
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizado porque** el límite de material (6) resultante se extiende repetidamente sobre una anchura horizontal (b) igual por lo menos al doble de la profundidad de reticulación (2d) en el límite inferior (4) y en el límite superior (5) de la capa límite estructurada (3).
4. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** una longitud del límite de material (6) alternante es por lo menos igual a 1,1 veces, preferentemente 1,3 a 2,5 veces la longitud de un límite de material (9) plano del soporte (1).
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la profundidad de reticulación (d) presenta un valor de 5 a 100 μm , en particular de 5 a 60 μm .
6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** las conformaciones se configuran como un modelo isótropo (10) con un contorno de forma rectangular, trapezoidal, en cola de milano y/o ondulada, visto en sección.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** las conformaciones se configuran como una matriz de botones (11) con un contorno tipo campana, en forma de pirámide truncada invertida o erguida, y/o tipo cabeza de seta.
8. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el material superficial (2) es un adsorbente y/o un material activo catalíticamente y/o un aislante y/o un material activo eléctricamente y/o una protección contra la corrosión y/o una protección contra incrustamientos

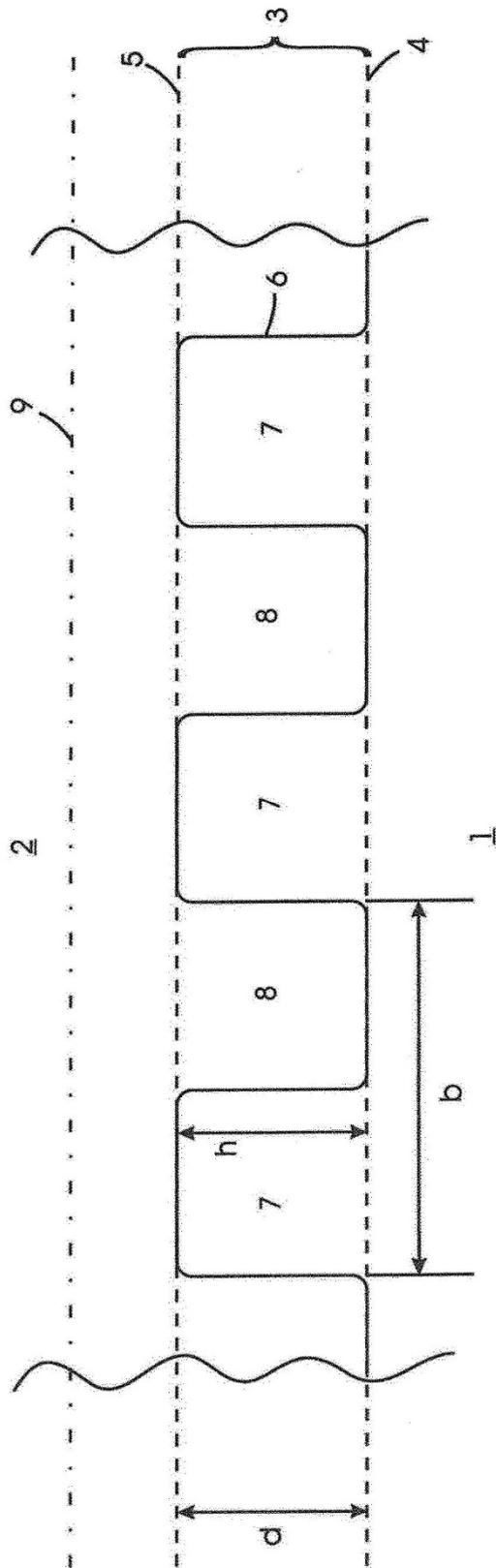


Fig. 1

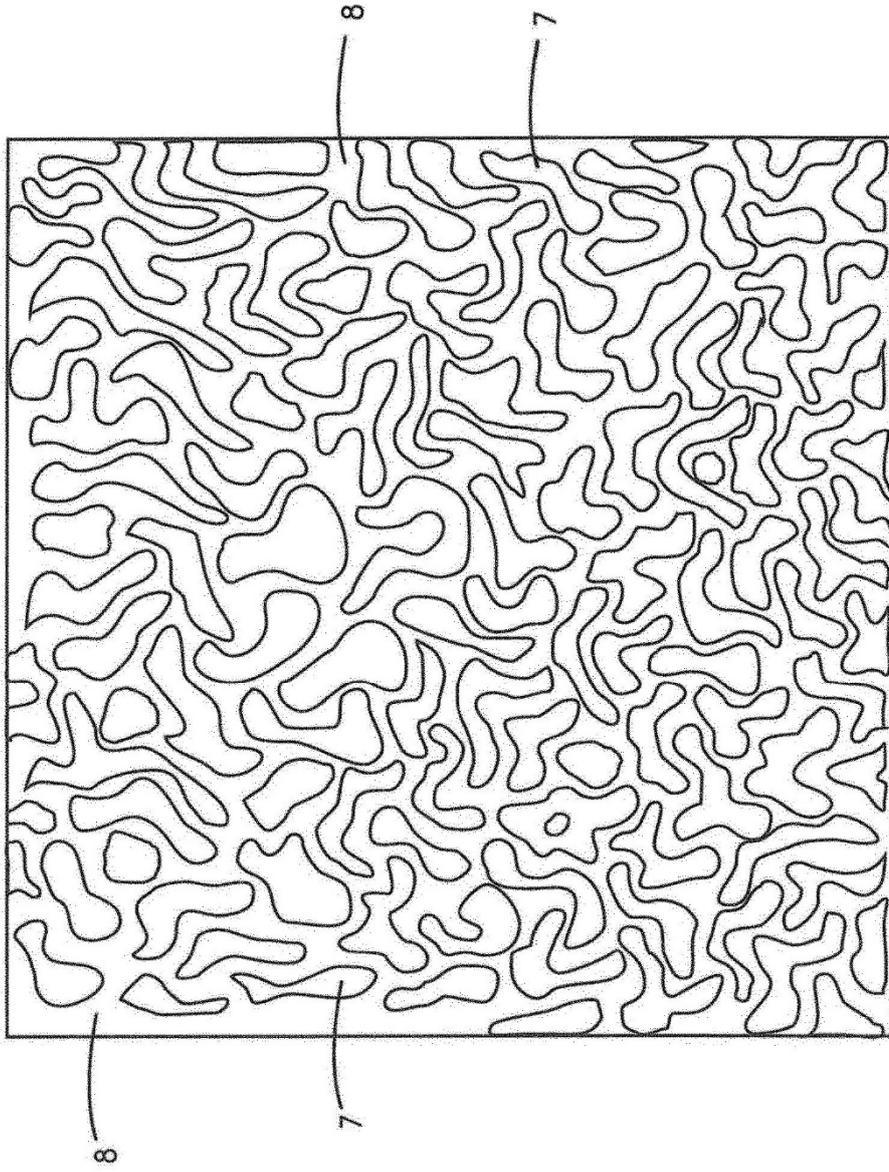


Fig. 1a

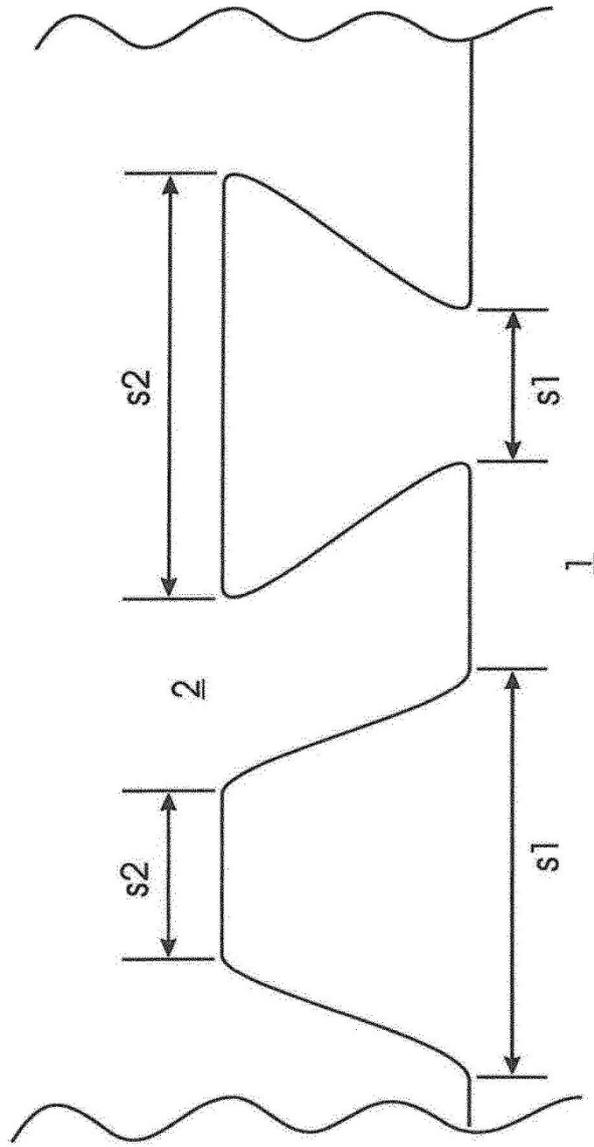


FIG. 2

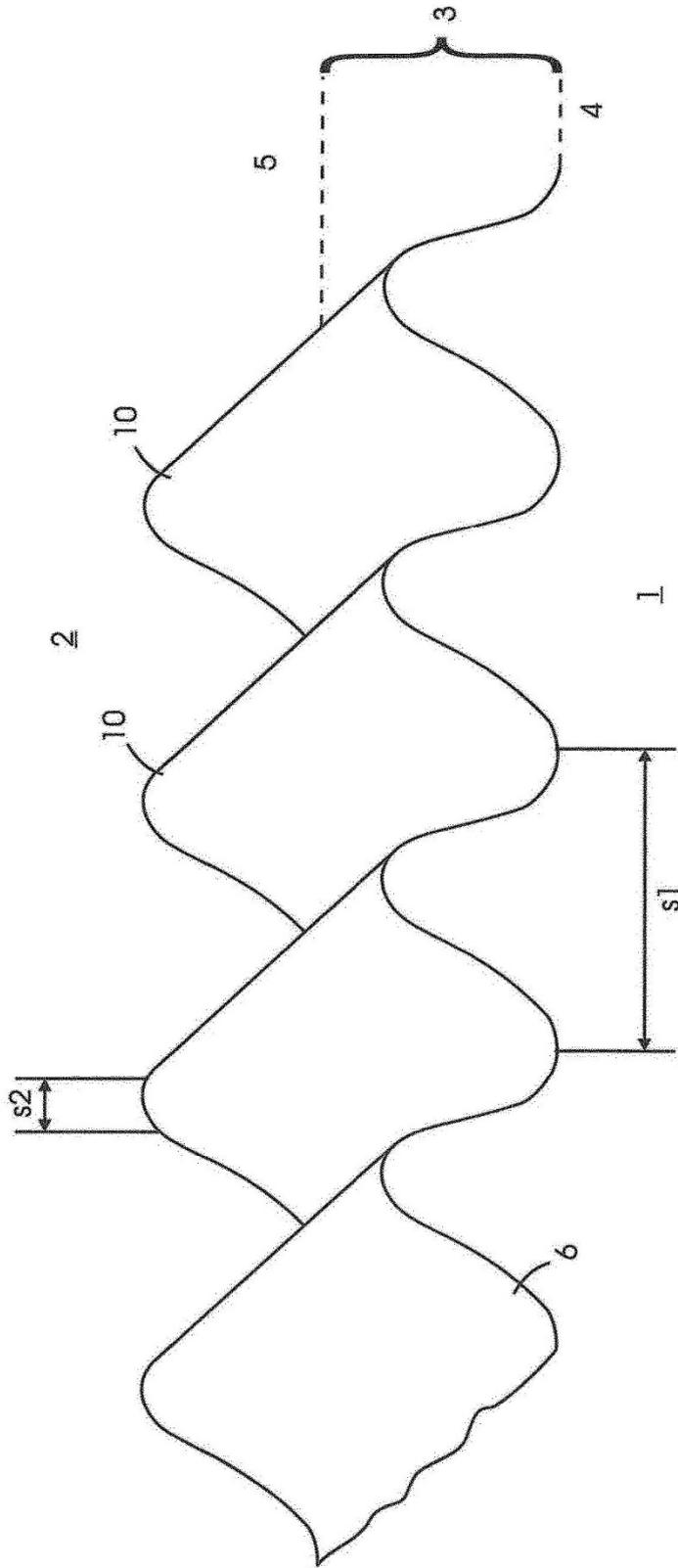


Fig. 3

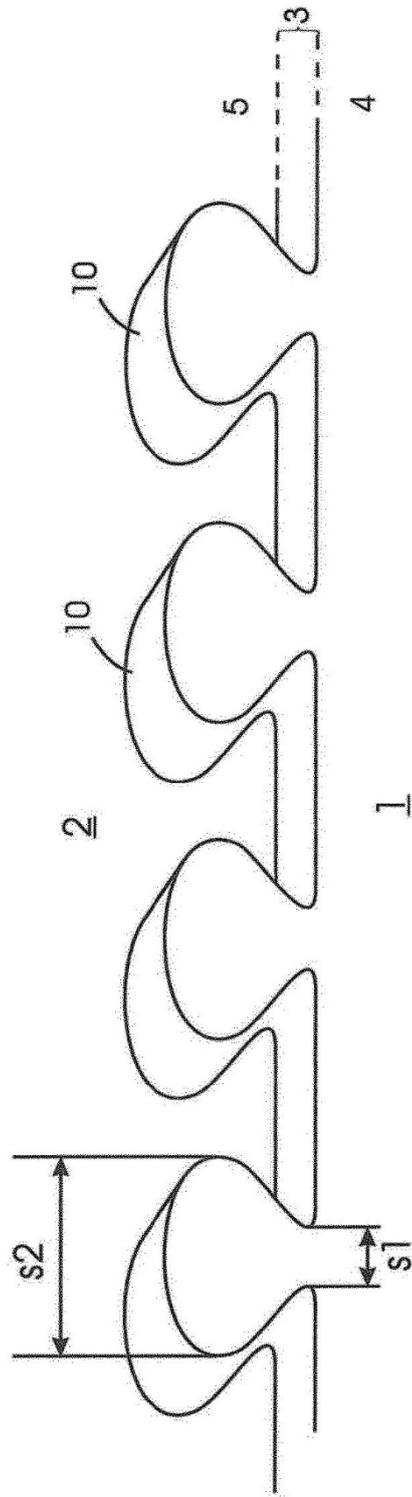


Fig. 4

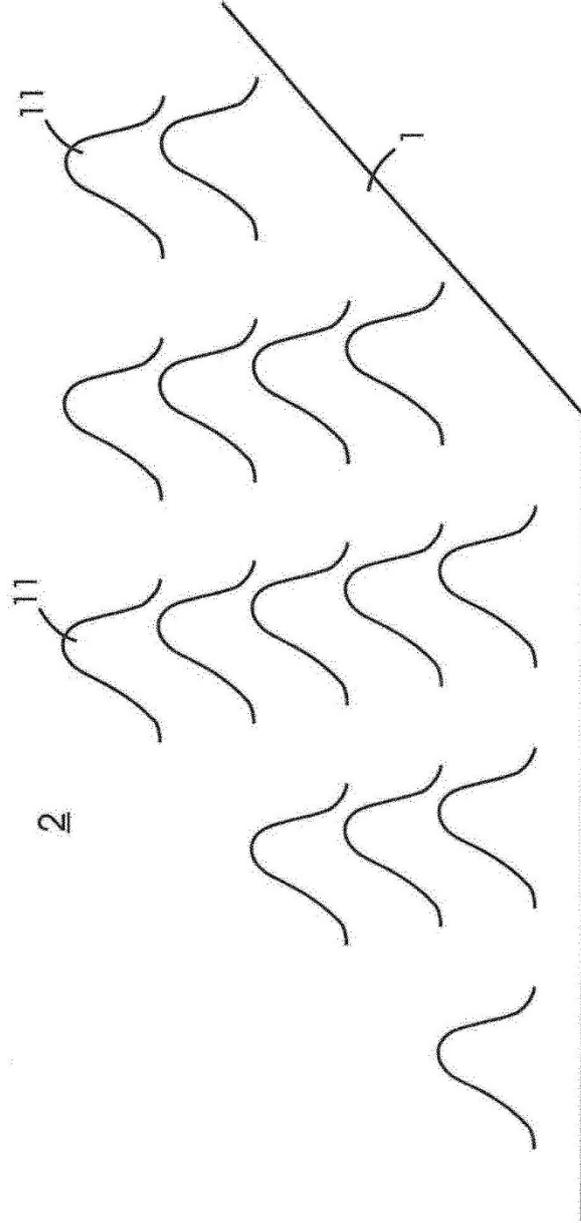


Fig. 5