(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 829 801**

(51) Int. CI.:

B22F 1/00 (2006.01)
B22F 3/115 (2006.01)
C23C 4/04 (2006.01)
C23C 4/134 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.09.2014 PCT/US2014/056323**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.03.2016 WO16043754**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.09.2014 E 14901897 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 3194096**

(54) Título: **Uso de materia prima en polvo preformulada en el procedimiento de recubrimiento por pulverización térmica en suspensión**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.06.2021

(73) Titular/es:

OERLIKON METCO (US) INC. (100.0%)
1101 Prospect Ave.
Westbury NY 11590, US

(72) Inventor/es:

CALLEN, BRIAN;
LIU, JING;
NESTLER, MONTIA;
STELMACK, EUGENE y
RUNTE, MATHIAS

(74) Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

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

Uso de materia prima en polvo preformulada en el procedimiento de recubrimiento por pulverización térmica en suspensión

Campo técnico

El campo de la técnica al que generalmente pertenece la presente invención es la pulverización térmica en suspensión.

Antecedentes

La pulverización por plasma en suspensión (SPS) es un procedimiento relativamente nuevo que se deriva de la pulverización por plasma atmosférico (APS) para depositar recubrimientos sobre diversos materiales de sustrato. La materia prima para su uso en tales procedimientos consiste típicamente en partículas finas suspendidas en portadores líquidos que frecuentemente son de naturaleza peligrosa, son altamente especializados y, por lo tanto, presentan desafíos relacionados con el procesamiento, la manipulación, el almacenamiento y el transporte. Como resultado, existe el deseo de proporcionar estas materias primas especializadas mediante procedimientos alternativos de producción y de suministro que sean más eficientes y rentables. Las composiciones en polvo con nanopartículas de óxido sobre las que se deposita un agente dispersante ya se conocen del documento US2004179800 A1.

Los materiales y los procedimientos descritos en la presente memoria resuelven los desafíos descritos anteriormente y, además, proporcionan beneficios y ventajas adicionales no reconocidos actualmente en esta técnica.

Breve sumario

Se describe una composición en polvo para su uso en los procedimientos de recubrimiento por pulverización térmica en suspensión. La composición incluye partículas primarias que tienen al menos un agente dispersante depositado sobre las mismas, en el que la cantidad de agente dispersante depositada sobre dicho polvo representa de 0,1 % a 10 % en peso del polvo, la composición da como resultado una suspensión homogénea y estable cuando se combina con un portador líquido para su uso en los procedimientos de pulverización térmica en suspensión.

Las realizaciones adicionales incluyen: la composición descrita anteriormente donde las partículas primarias están aglomeradas y/o no aglomeradas; la composición descrita anteriormente en la que las partículas primarias tienen un tamaño de hasta aproximadamente 10 micrómetros; la composición descrita anteriormente en la que las partículas primarias tienen un tamaño de hasta aproximadamente 2 micrómetros; la composición descrita anteriormente en la que las partículas primarias tienen un tamaño de hasta aproximadamente 0,1 micrómetros; la composición descrita anteriormente en la que las partículas primarias tienen un tamaño de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 0,1 micrómetros; la composición descrita anteriormente donde las partículas primarias comprenden al menos uno de: óxidos de aluminio, zirconio, titanio, cromo, manganeso, cobalto, itrio, lantano, lantano estroncio, manganeso, manganeso cobalto hierro, disprosio; carburos de titanio, tantalio, tungsteno, cromo, vanadio, níquel; lantano estroncio manganita, metal puro y/o aleaciones en base a níquel, hierro cobalto, cromo, aluminio, cobre; fluoruro de itrio, ferrita de lantano estroncio cobalto, zirconia gadolinia iterbia itria, zirconato de gadolinio, manganato de lantano estroncio, ferrita de lantano estroncio cobalto; zirconia estabilizada con magnesia, calcia, disprosia, itria, ceria, iterbia; zirconato de iterbio, estroncio y mezclas y/o compuestos de los mismos; la composición descrita anteriormente donde el agente dispersante es una sal polimérica, una sal inorgánica, un compuesto orgánico no iónico y/o un ácido o base que produce el efecto de dispersión a través del pH; la composición descrita anteriormente donde el agente dispersante es el ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] acético; la composición descrita anteriormente en la que el agente dispersante está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 % en peso; la composición descrita anteriormente en la que el agente dispersante está presente en una cantidad de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 1 % en peso; la composición descrita anteriormente donde el material en polvo contiene adicionalmente un aglutinante depositado sobre el mismo; la composición descrita anteriormente donde el aglutinante es alcohol polivinílico; la composición descrita anteriormente en la que el aglutinante está presente en una cantidad de hasta aproximadamente 0,2 % en peso; la composición descrita anteriormente en la que el aglutinante está presente en una cantidad de aproximadamente un 0,01 % a aproximadamente un 0,2 % en peso; la composición descrita anteriormente en la que el líquido portador es un líquido orgánico; la composición descrita anteriormente donde el portador es uno o más de una cetona, alcohol, glicol y/o hidrocarburos alifáticos; la composición descrita anteriormente donde el portador es uno o más de agua, acetona, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, hexano y/u octano; y la composición descrita anteriormente en forma de pasta.

Estas y otras realizaciones resultarán evidentes a partir de las siguientes descripciones.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 muestra un ejemplo de un polvo secado por pulverización descrito en la presente memoria.
La Figura 2 muestra los ejemplos de medición de carbono total para los productos producidos como se describe en la presente memoria.
La Figura 3 muestra los ejemplos de las velocidades de asentamiento para los productos producidos como se describe en la presente memoria.
La Figura 4 muestra los ejemplos de los tiempos de mezclado para los aglomerados producidos como se describe en la presente memoria.
La Figura 5 muestra un ejemplo de un recubrimiento de pulverización por plasma en suspensión como se describe en la presente memoria.
La Figura 6 muestra los ejemplos de las velocidades de asentamiento para los productos producidos como se describe en la presente memoria.
La Figura 7 muestra una representación de una partícula con el dispersante depositado como se describe en la presente memoria.
La Figura 8 muestra una representación de un aglomerado con el dispersante depositado como se describe en la presente memoria.
La Figura 9 muestra una representación de un aglomerado con el dispersante y el aglutinante depositados como se describe en la presente memoria.

Descripción detallada

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que se exponen, el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se informan con la mayor precisión posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene ciertos errores inherentes que resultan de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba. Todo intervalo numérico dado a lo largo de esta memoria descriptiva incluirá todos los intervalos numéricos estrechos que caen dentro de tal intervalo numérico ancho, como si tales intervalos numéricos estrechos estuvieran todos expresamente escritos en la presente memoria.

Las ventajas adicionales de la invención se expondrán en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes a partir de la descripción, o pueden aprenderse al llevar a la práctica la invención. Se debe entender que la descripción general anterior y la siguiente descripción detallada son solamente ilustrativas y explicativas y no son restrictivas de la invención, como se reivindica.

En el pasado, las materias primas SPS se proporcionaban en forma de suspensiones líquidas listas para usar, o sus componentes individuales de polvos (que consisten en partículas primarias en forma aglomerada y/o no aglomerada), los medios líquidos y los dispersantes como los ingredientes que se obtienen de fuentes independientes. Las partículas primarias se denominan aquí como las partículas discretas más pequeñas que aparecen como unidades individuales o forman estructuras conectadas más grandes denominadas aquí aglomerados. Un polvo es una colección de partículas compuesta por partículas primarias y/o aglomeraciones de partículas primarias y puede incluir componentes adicionales como los aglutinantes.

Las suspensiones líquidas listas para usar tienen las desventajas inherentes del envasado complejo, el transporte costoso y la vida útil limitada. Cuando las suspensiones se preparan a partir de componentes separados, el usuario debe tener conocimiento y tener en cuenta el nivel de dosificación correcto del dispersante como un ingrediente distinto y necesario de la formulación de la suspensión. A continuación, el usuario calcularía, mediría y dispensaría la cantidad prescrita del dispersante de acuerdo con la composición de la suspensión requerida.

La relación o el porcentaje de la materia prima en polvo con respecto al medio líquido se denomina como la carga de sólidos de la suspensión. Las composiciones de la suspensión pueden variar en términos de la carga de sólidos en función del equipo de pulverización por plasma usado u otras consideraciones. La carga de sólidos varía típicamente de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o más, por ejemplo, hasta 50 % en peso.

El dispersante que se contabiliza y controla por el usuario final es indeseable tanto desde el punto de vista del fabricante como del usuario final. El fabricante de un material de materia prima que está diseñado para las suspensiones puede tener los conocimientos que se consideran patentados en la naturaleza y la aplicación de ciertos dispersantes. Además, el usuario final puede tener inconvenientes al realizar las tareas asociadas de contabilización y de manipulación de dispersantes como componentes separados en la fabricación de suspensiones. El sistema descrito en la presente memoria proporciona el polvo de materia prima seca que contiene la cantidad óptima de dispersante (es decir, preformulada) que elimina la participación del usuario final y produce las composiciones de suspensión patentadas. Preferentemente, el polvo seco que contiene el dispersante fluye libremente, típicamente no forma polvo y es capaz de verterse en forma de polvo, es decir, no como una pasta o un líquido. La invención proporciona la cantidad óptima de dispersante para la suspensión de forma independiente y, por lo tanto, se autocorrige para cualquier carga de sólidos seleccionada por el usuario final, una característica que no existe actualmente. Dicho esto, también es posible mezclar suficiente líquido con el polvo seco para formar una pasta y aun así obtener los beneficios descritos en la presente memoria, es decir, que el usuario final añada el líquido adicional in situ.

Se describe en la presente memoria un polvo de materia prima submicrométrica preformulado para su uso en la pulverización en suspensión. Los polvos de materia prima actuales requieren que se añadan agentes dispersantes como componentes separados cuando se producen las suspensiones. Los polvos y especialmente los polvos submicrométricos que pueden aglomerarse libremente y cargarse previamente con agentes dispersantes mediante un procedimiento de secado por pulverización, proporcionan una materia prima seca de un solo componente, ya formulada, que reduce la formación de polvo, mejora la manipulación y permite que el fabricante elabore las formulaciones y controle su calidad. Cualquier agente dispersante típicamente usado en la pulverización térmica en suspensión puede usarse en los procedimientos descritos en la presente memoria, tales como, por ejemplo, las sales poliméricas, las sales inorgánicas y los compuestos orgánicos no iónicos, etc. Si bien el agente dispersante proporciona beneficios en el procedimiento de secado por pulverización, la cantidad y el tipo de agente dispersante necesarios para los procedimientos descritos en la presente memoria deben ser tales que puedan producir una suspensión homogénea y estable para el recubrimiento por pulverización térmica cuando se combinan con el portador apropiado. Típicamente, cuando se depositan tales cantidades sobre el polvo final, representan hasta aproximadamente el 10 % en peso, con hasta el 5 % en peso del polvo y las cantidades particularmente útiles entre aproximadamente el 0,1 % y aproximadamente el 5 % en peso. Si bien es útil como se describe en el procedimiento de secado por pulverización, se debe tener cuidado de controlar la cantidad de dispersante usada específicamente para su uso en el procedimiento térmico de suspensión previsto, por ejemplo, el uso de demasiado dispersante en el procedimiento de secado por pulverización podría producir el efecto contrario de una desestabilización o floculación, o inhibir la suspensión en el procedimiento de pulverización térmica en suspensión.

Si bien algunos polvos submicrométricos secados por pulverización están disponibles comercialmente, entre otras cosas, no están cargados previamente con agentes dispersantes como se describe en la presente memoria para su uso en suspensiones en pulverización térmica. La carga previa de dispersante, junto con la aglomeración de las partículas primarias, simplifica enormemente la preparación de las suspensiones por parte del usuario final. Aunque se prefiere la aglomeración de las partículas primarias, no es necesaria para producir el mismo efecto beneficioso sobre la suspensión que las partículas primarias no aglomeradas tratadas de manera similar con la misma cantidad de dispersante por otros procedimientos. Los dispersantes pueden depositarse sobre las partículas primarias o los aglomerados de partículas primarias por diversos medios convencionales. Se proporciona el procedimiento de formación de una solución que consiste en un soluto dispersante disuelto en un solvente que forma luego una suspensión con las partículas, seguido de la eliminación del solvente a través de un procedimiento de evaporación tal como el secado, que deja el dispersante depositado sobre las partículas primarias y/o los aglomerados formados a partir de las partículas primarias. Por tanto, el secado por pulverización como ejemplo específico no es un procedimiento necesario para depositar dispersantes sobre las partículas. Pueden emplearse procedimientos de deposición alternativos tales como el secado en horno común o la aplicación directa del dispersante a las partículas o aglomerados mediante la mezcla en seco con un efecto similar.

Las composiciones de suspensión comunes implican líquidos portadores inflamables tales como etanol e isopropanol, que *frecuentemente* se clasifican como materiales peligrosos. Un problema importante que enfrentan los fabricantes con la distribución de tales suspensiones totalmente fabricadas es que son difíciles y costosas de almacenar y enviar, debido a la naturaleza peligrosa del alcohol, y formarán sedimentos con el tiempo. Las soluciones descritas en la presente memoria, entre otras cosas, permiten a los usuarios finales preparar suspensiones frescas in situ mediante el uso de algunos componentes básicos de un polvo aglomerado preformulado con, por ejemplo, alcohol suministrado por el usuario y unidades mecánicas de mezcla/dispersión así, por ejemplo, eliminar la necesidad de manipulación, el procesamiento, el almacenamiento y el envío costosos de alcohol que de otro modo serían necesarios para las suspensiones completamente hechas.

Son particularmente útiles las partículas primarias de tamaño submicrométrico producidas por Oerlikon Metco en molinos que usan medios de agua con una distribución de tamaño prescrita (típicamente de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 1 micrómetro) para formar una suspensión. La suspensión molida se transfiere a un secador por pulverización donde se ajusta el contenido de agua y se añade un dispersante a un contenido prescrito antes del secado. Los aglutinantes pueden ayudar a la formación de los aglomerados, por ejemplo, aglomerados esféricos, durante el secado por pulverización y pueden usarse para ayudar en esta etapa de fabricación siempre que no eviten o inhiban la dispersión de las partículas submicrométricas en la suspensión de uso final.

La suspensión molida antes mencionada se seca posteriormente por pulverización para producir esferas de aproximadamente 20 micrómetros a aproximadamente 150 micrómetros de tamaño que están compuestas por partículas submicrométricas poco aglomeradas y se cargan con el dispersante. El dispersante se deposita sobre las partículas en términos de porcentaje en peso. El porcentaje en peso usado depende de la naturaleza de las partículas (es decir, la composición del material y el área de la superficie) y el medio líquido de elección (es decir, si se usa alcohol etílico o agua o algún otro líquido o combinaciones de líquidos) y la naturaleza química del dispersante en sí mismo. Los niveles de dispersante ilustrativos pueden variar desde aproximadamente 0,1 % o menos hasta aproximadamente 5 % o más, por ejemplo, hasta aproximadamente 10 % en peso. El dispersante puede depositarse sobre las partículas mediante cualquier procedimiento convencional, como el secado por pulverización, el secado en horno o la aplicación directa que puede no implicar secado.

El producto resultante es un polvo que preferentemente tiene solo un pequeño contenido de partículas submicrométricas libres (es decir, no aglomeradas). Los aglomerados formados a partir de las partículas primarias pueden ser de forma esférica y/o no esférica, por ejemplo, en tamaños de hasta 10 micrómetros, hasta 300 micrómetros, hasta un milímetro o más, por ejemplo, hasta 5 milímetros. De hecho, como resultado de las condiciones particulares del procedimiento de secado por pulverización seleccionado, los aglomerados pueden variar desde un tamaño muy pequeño de solo varias partículas primarias pegadas entre sí, hasta un tamaño muy grande de varios milímetros. Como realización preferente, puede usarse cualquier tamaño de aglomerado (o partícula primaria) que produzca un polvo que fluye libremente y no espolvorea, que puede verterse y fluir libremente, ya sea aglomerado o no aglomerado.

Este producto preformulado puede luego empaquetarse, almacenarse, venderse y enviarse como materia prima para la pulverización en suspensión. El usuario final mezclaría esta materia prima junto con agua y/o cualquier medio líquido típico (por ejemplo, líquido orgánico) para las suspensiones usadas en la pulverización por plasma en suspensión, que incluye, por ejemplo, una o más de una cetona, alcohol, glicol o hidrocarburos alifáticos, tales como, por ejemplo, acetona, alcohol metílico, alcohol etílico, alcohol isopropílico, etilenglicol, alcanos tales como hexano u octano y sus mezclas, en las proporciones prescritas (es decir, aproximadamente el 25 % como un ejemplo) mediante el uso típicamente de un mezclador de dispersión. La mezcla de dispersión convencional de alguna forma se usa típicamente y puede incluir, pero no se limita a, los mezcladores en línea o por lotes de alta velocidad disponibles comercialmente, los sistemas comerciales de dispersión ultrasónica o molienda en jarra, por ejemplo, para preparar la suspensión que se usa posteriormente en un sistema de alimentación por suspensión. Este enfoque permitirá al usuario final preparar suspensiones frescas cuando las necesite, y eliminará los aspectos costosos y difíciles de manipular, procesar, almacenar y enviar grandes cantidades de alcohol, por parte del fabricante, por ejemplo.

Si bien cualquier material de recubrimiento usado típicamente en los procedimientos de recubrimiento por pulverización térmica puede adaptarse como material de materia prima para los procedimientos descritos en la presente memoria, algunos materiales de recubrimiento representativos que pueden usarse con los procedimientos descritos en la presente memoria incluyen, pero no se limitan a, al menos uno de los siguientes: óxidos de aluminio, zirconio, titanio, cromo, manganeso cobalto, itrio, lantano, lantano estroncio, manganeso, manganeso cobalto hierro, disprosio; carburos de titanio, tantalio, tungsteno, cromo, vanadio, níquel; lantano estroncio manganita, el metal puro y/o las aleaciones en base a níquel, hierro cobalto, cromo, aluminio, cobre; fluoruro de itrio, ferrita de lantano estroncio cobalto, zirconia gadolinia iterbia itria, zirconato de gadolinio, manganato de lantano estroncio, ferrita de lantano estroncio cobalto; zirconia estabilizada con magnesia, calcia, disprosia, itria, ceria, iterbia; zirconato de iterbio, estroncio y mezclas y/o compuestos de los mismos.

Si bien la materia prima descrita en la presente memoria es particularmente útil para los procedimientos de recubrimiento por pulverización térmica en suspensión, tales como, por ejemplo, los procedimientos de pulverización por plasma en suspensión (SPS), los procedimientos de suspensión HVOF (oxicombustible de alta velocidad), también puede adaptarse para su uso en los procedimientos de pulverización térmica adicional. El tamaño de las partículas primarias producidas por los procedimientos descritos en la presente memoria debería ser tal que las partículas puedan utilizarse con los sistemas de pulverización térmica en suspensión. Típicamente, pueden usarse las partículas primarias de hasta aproximadamente 0,1 micrómetros, hasta aproximadamente 1 micrómetro, hasta aproximadamente 2 micrómetros, hasta aproximadamente 3 micrómetros, hasta aproximadamente 4 micrómetros, hasta aproximadamente 5 micrómetros, hasta aproximadamente 6 micrómetros, hasta aproximadamente 7 micrómetros, hasta aproximadamente 8 micrómetros, hasta aproximadamente 9 micrómetros y/o hasta aproximadamente 10 micrómetros, de manera que pueden formarse suspensiones homogéneas y estables. Aunque se ha descubierto que las partículas primarias de hasta aproximadamente 2 micrómetros, por ejemplo, de aproximadamente 0,1 micrómetros a 1 micrómetro, son particularmente útiles, también pueden usarse partículas primarias muy pequeñas, por ejemplo, las nanopartículas, y otras partículas pequeñas de hasta aproximadamente 0,1 micrómetros, por ejemplo, 0,01 micrómetros a 0,1 micrómetros.

Los dispersantes incluyen, pero no se limitan a, las sales poliméricas tales como el ácido poliacrílico, el ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] acético y la polietilenimina, sales inorgánicas tales como el metafosfato de sodio y el tetraborato de sodio, y los compuestos orgánicos no iónicos tales como la trietanolamina y el TRITON X-100™, y los compuestos ácidos y básicos que producen un efecto de dispersión mediante el ajuste del pH como el bicarbonato de sodio y el ácido cítrico.

El uso de la cantidad correcta de dispersante es en base a la cantidad de polvo en la suspensión. Los usuarios típicamente querrán las suspensiones a diferentes concentraciones, es decir, 20 % de sólidos, 30 % de sólidos, etc. Esto requiere que el usuario final sepa la cantidad correcta de dispersante que debe usar, calcule cuánto usar y mida con precisión. Como se describe en la presente memoria, dado que la cantidad correcta de dispersante ya está en las partículas, por ejemplo, para producir una suspensión líquida con la estabilidad adecuada, la dispersión de partículas y la viscosidad baja para las propiedades de flujo de material requeridas en el sistema de alimentación SPS, puede usarse la carga de polvo en cualquier cantidad y el dispersante siempre está presente en la cantidad correcta, sin que el usuario final necesite saber cuánto debe añadirse. El usuario simplemente añade tanto líquido como desee para su propósito previsto, y el dispersante ya estará presente en la concentración correcta.

La materia prima descrita en la presente memoria es sustancialmente seca, es decir, el contenido de humedad, típicamente menos de aproximadamente 0,05 % en peso, es comparable a la materia prima en polvo convencional usada para la pulverización térmica.

Aunque la materia prima descrita en la presente memoria puede estar compuesta por partículas primarias en forma aglomerada, esto no es necesario. Si bien la aglomeración no mejora ni aumenta la suspensión de uso final, algunos beneficios potenciales incluyen las características de manipulación mejoradas, la reducción de la formación de polvo, la transferencia y el flujo mejorados para el usuario final, etc.

Pueden incluirse opcionalmente aglutinantes convencionales, tales como el PVA u otro látex, para la etapa de fabricación de secado por pulverización, pero no son necesarios. Es conveniente usar suficiente aglutinante para promover o facilitar la aglomeración, es decir, menos partículas libres. Pero se debe tener cuidado de no usar tanto que evite la disolución de los aglomerados para liberar las partículas primarias cuando se añada un líquido portador. Por tanto, la cantidad de aglutinante usada dependerá del aglutinante específico seleccionado, pero típicamente, por ejemplo, con PVA, se ha encontrado que funcionan bien las cantidades de hasta aproximadamente 0,2 % en peso.

En función de la naturaleza de los materiales particulares implicados, se usan niveles de dispersante de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 10 %, sin embargo, en función de las consideraciones mencionadas anteriormente.

Ejemplo 1

Se prepara una materia prima seca preformulada de YSZ (zirconia estabilizada con itria) como sigue. El YSZ (Metco 204B-XCL) se muele a un tamaño de partícula submicrométrico, medido con instrumentación de medición MICROTRAC S3500 convencional para que sea D 90 <1,0 micrómetro (µm) (es decir, el 90 % de las partículas de menos de 1 micrómetro de tamaño) mediante el uso de un molino comercial para formar una suspensión acuosa MS1. La suspensión MS1 se transfiere a un tanque secador por pulverización con el dispersante MEEA (ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] acético) y el aglutinante de PVA (alcohol polivinílico) añadido. La suspensión se seca por pulverización para formar aglomerados de 10 micrómetros a 100 micrómetros de tamaño, que produce una materia prima seca preformulada que contiene el dispersante, designado como PF1, que se empaqueta y almacena para su uso posterior. La materia prima seca se combina con etanol hasta un contenido de sólidos del 25 % en peso en un recipiente de mezcla. Se usa un mezclador de dispersión comercial de alta velocidad para romper completamente los aglomerados secados por pulverización y dispersar las partículas submicrométricas para formar la suspensión. El dispersante que se añade en la etapa de secado por pulverización sirve para estabilizar la suspensión. La suspensión dispersa ya está lista para usarse para la pulverización por plasma en suspensión. La suspensión puede almacenarse en recipientes antes de su uso. Inmediatamente antes de su uso, la suspensión se vuelve a mezclar por medios mecánicos simples como un agitador superior, agitador de latas de pintura o mediante la agitación del recipiente a mano, o mediante el uso de otros medios similares si se ha almacenado durante más de unas pocas horas.

La Figura 1 muestra polvo seco por pulverización con 1 % de MEEA y 0,02 % de PVA. El nivel de 0,1 % de PVA también parece ser efectivo para producir los aglomerados esféricos. El nivel de PVA de 0,02 % produce algunas esferas, en su mayoría con aglomerados de forma irregular más pequeños.

Ejemplo 2

Se prepara una materia prima seca preformulada de YSZ (zirconia estabilizada con itria) como sigue. El YSZ (Metco 204B-XCL) se muele a un tamaño de partícula submicrométrico, medido con instrumentación de medición MICROTRAC S3500 convencional para que sea D 90 <1,0 micrómetro (µm) (es decir, el 90 % de las partículas de menos de 1 micrómetro de tamaño) mediante el uso de un molino comercial para formar una suspensión acuosa MS2. Posteriormente, la MS2 se secó en un horno de circulación de aire y luego se volvió a suspender con agua y MEEA al 1 %, y luego se secó por pulverización para producir una muestra designada como SD4. No se usó PVA. Se probó la SD4 para controlar los cambios en el contenido de MEEA y la efectividad en la suspensión luego de la exposición directa a condiciones severas. Se prepararon alícuotas de SD4 como lechos delgados en bandejas y se colocaron en una cámara ambiental a 50 °C y 80 % de humedad relativa (RH) durante 28 días. Posteriormente, las muestras se midieron en busca de cambios en el contenido de MEEA mediante el análisis de combustión para medir el contenido de carbono total y la resistencia química mediante las pruebas de estabilidad de la suspensión. La Figura 2 muestra que el contenido de dispersante MEEA en la SD4 medido por el análisis de combustión no cambió significativamente después de 14 y 28 días de exposición. La pequeña disminución puede deberse a la dispersión de la medición. Además, el valor medido cercano al 1 % indica que el procedimiento de secado por pulverización no disminuyó el contenido de MEEA del polvo.

La degradación de la efectividad del dispersante MEEA por la descomposición u oxidación puede detectarse mediante las pruebas de estabilidad de la suspensión mediante la velocidad de sedimentación. La velocidad de sedimentación se mide mediante el reposo de la suspensión en un recipiente de vidrio y la observación de la fase líquida transparente superior a lo largo del tiempo. La interfaz nítida entre la capa de líquido transparente en

crecimiento en la parte superior y la suspensión en asentamiento que contiene las partículas en la parte inferior es la línea de sedimentación. La línea de sedimentación desciende gradualmente con el tiempo a medida que la suspensión se asienta lo que deja en la parte superior el líquido portador transparente. La estabilidad de la suspensión, o la efectividad del dispersante, se mide por la velocidad a la que desciende la línea de sedimentación. Las líneas de sedimentación que permanecen altas durante más tiempo indican la mejor estabilidad. La efectividad del dispersante para la SD4 después de la exposición a 50 °C a 80 % de HR durante 21 días se compara con la SD4 almacenada en las condiciones ambientales (20 °C -30 % de HR durante el mismo período en una prueba de estabilidad que se muestra en la Figura 3. Se prepararon las suspensiones de etanol de prueba con una carga de sólidos del 25 % con las dos muestras SD4 para el análisis de la velocidad de sedimentación. Los resultados muestran que la exposición a las condiciones severas no alteró la efectividad del dispersante MEEA en el polvo secado por pulverización, como lo indican las velocidades de sedimentación comparables durante 168 horas.

Se mezcló polvo secado por pulverización con MEEA al 1 % y PVA al 0,02 % con etanol con una carga de sólidos del 25 % mediante el uso de un mezclador de dispersión convencional de alta velocidad para producir una suspensión de prueba S1. Se tomaron muestras de la suspensión después de 10 minutos y 20 minutos de tiempo de mezclado, y luego se analizó mediante MICROTRAC convencional para determinar la distribución del tamaño de partícula para determinar la efectividad del mezclado a alta velocidad en la reducción de los aglomerados a sus partículas constituyentes.

Los resultados medidos por MICROTRAC en la Figura 4 indican que el tiempo de mezcla de dispersión de 10 minutos fue insuficiente para romper los aglomerados. El tiempo de mezclado de 20 minutos proporcionó una mejor disolución de aglomerados que se acercó a los resultados medidos M producidos por 20 minutos de mezclado seguido de varios minutos de sonicación para romper completamente los aglomerados.

La suspensión preparada a partir del ensayo del mezclador de dispersión S1 se evaluó en un alimentador de suspensión (Metco 5MPE-SF) y se pulverizó sobre un sustrato de acero con una pistola de pulverización por plasma TRIPLEXPRO™ -210 convencional para confirmar la manipulación de la suspensión y la estructura del recubrimiento en comparación con las suspensiones convencionales. No se informaron problemas de alimentación. La estructura de recubrimiento producida muestra una estructura de columnas que es comparable con las suspensiones convencionales (Figura 5) mediante el uso de los mismos parámetros.

Ejemplo 3

La muestra PF1 se mezcla con alcohol etílico al 25 % de carga de sólidos y luego se dispersa mediante tratamiento de sonicación para producir la muestra de suspensión estable S2. La muestra S2 es un ejemplo de una suspensión producida a partir de materia prima preformulada. La suspensión molida MS2 que se había secado en horno y luego se mezcló con el dispersante MEEA con una carga de sólidos del 1 % y alcohol etílico con una carga de sólidos del 25 % y luego se dispersó mediante tratamiento de sonicación para producir una muestra de suspensión estable S3. La muestra S3 es un ejemplo de una suspensión producida como un procedimiento convencional listo para usar. La suspensión molida MS2 que se había secado al horno y luego se mezcló con alcohol etílico al 25 % de carga de sólidos sin el dispersante y luego se mezcló mediante tratamiento de sonicación, la muestra de suspensión S4 producida es un ejemplo de una suspensión producida en ausencia de dispersante. La Figura 6 compara las velocidades de sedimentación de estas suspensiones, es decir, de la materia prima S2 preformulada, el procedimiento listo para usar con el dispersante S3 y el procedimiento listo para usar sin el dispersante S4. Se observaron suspensiones estables con velocidades de sedimentación comparables para las suspensiones preformulada y lista para usar S2 y S3. La suspensión preparada sin el dispersante tenía poca estabilidad como se observa por la rápida velocidad de sedimentación.

En las Figuras 7, 8 y 9 también se muestra una representación de varias realizaciones descritas en la presente memoria. La Figura 7, por ejemplo, muestra una representación de una partícula 71 con el dispersante 72 depositado sobre la misma. La Figura 8 muestra una representación de un aglomerado 81 de partículas individuales 82 con el dispersante 83 depositado sobre las mismas. Y la Figura 9 muestra una representación de un aglomerado 91 de partículas individuales 92 con el dispersante 93 y el aglutinante 94 depositados sobre las mismas.

Por tanto, el alcance de la invención incluirá todas las modificaciones y variaciones que puedan caer dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Otras realizaciones de la invención serán evidentes para aquellos con experiencia en la técnica a partir de la consideración de la memoria descriptiva y la práctica de la invención divulgada en la presente memoria. Está destinado a que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren solo ilustrativos, con un alcance y espíritu verdadero de la invención que está indicado por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. El uso de una composición en polvo en procedimientos de recubrimiento por pulverización térmica en suspensión, comprendiendo la composición en polvo partículas primarias que tienen al menos un agente dispersante depositado sobre las mismas, en el que la cantidad de agente dispersante depositada sobre dicho polvo representa del 0,1 % al 10 % en peso del polvo, la composición da como resultado una suspensión homogénea y estable cuando se combina con un portador líquido para su uso en los procedimientos de pulverización térmica en suspensión.

2. El uso de la reivindicación 1, en el que las partículas primarias están aglomeradas y/o no aglomeradas.

3. El uso de la reivindicación 1, en el que las partículas primarias tienen un tamaño de hasta 10 micrómetros.

4. El uso de la reivindicación 1, en el que las partículas primarias tienen un tamaño de 0,1 a aproximadamente 1 micrómetro.

5. El uso de la reivindicación 1, en el que las partículas primarias comprenden al menos uno de: óxidos de aluminio, zirconio, titanio, cromo, manganeso cobalto, itrio, lantano, lantano estroncio, manganeso, manganeso cobalto hierro, disprosio; carburos de titanio, tantalio, tungsteno, cromo, vanadio, níquel; lantano estroncio manganita, metal puro y/o aleaciones en base a níquel, hierro cobalto, cromo, aluminio, cobre; fluoruro de itrio, ferrita de lantano estroncio cobalto, zirconia gadolinia iterbia itria, zirconato de gadolinio, manganato de lantano estroncio, ferrita de lantano estroncio cobalto; zirconia estabilizada con magnesia, calcia, disprosia, itria, ceria, iterbia; zirconato de iterbio, estroncio y mezclas y/o compuestos de los mismos.

6. El uso de la reivindicación 1, en el que el agente dispersante es una sal polimérica, una sal inorgánica, un compuesto orgánico no iónico y/o un ácido o base que produce el efecto de dispersión mediante el ajuste del pH.

7. El uso de la reivindicación 1, en el que el agente dispersante es el ácido 2-[2-(2-metoxietoxi)etoxi] acético.

8. El uso de la reivindicación 1, en el que la composición en polvo contiene adicionalmente un aglutinante depositado sobre la misma.

9. El uso de la reivindicación 8, en el que el aglutinante es alcohol polivinílico.

10. El uso de la reivindicación 8, en el que el aglutinante está presente en una cantidad de hasta aproximadamente el 5 % en peso.

11. El uso de la reivindicación 1, en el que la composición está en forma de pasta.

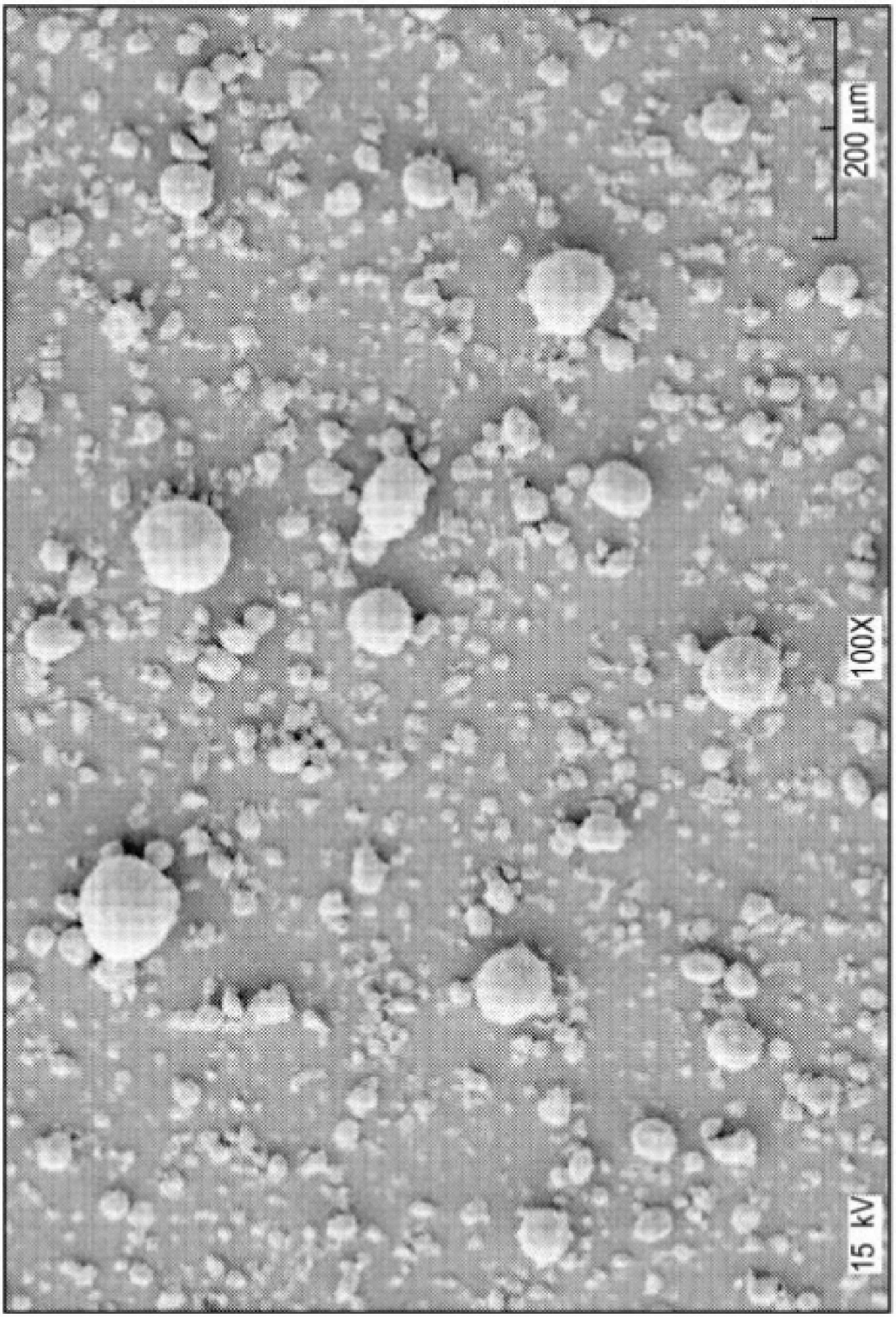


Figura 1

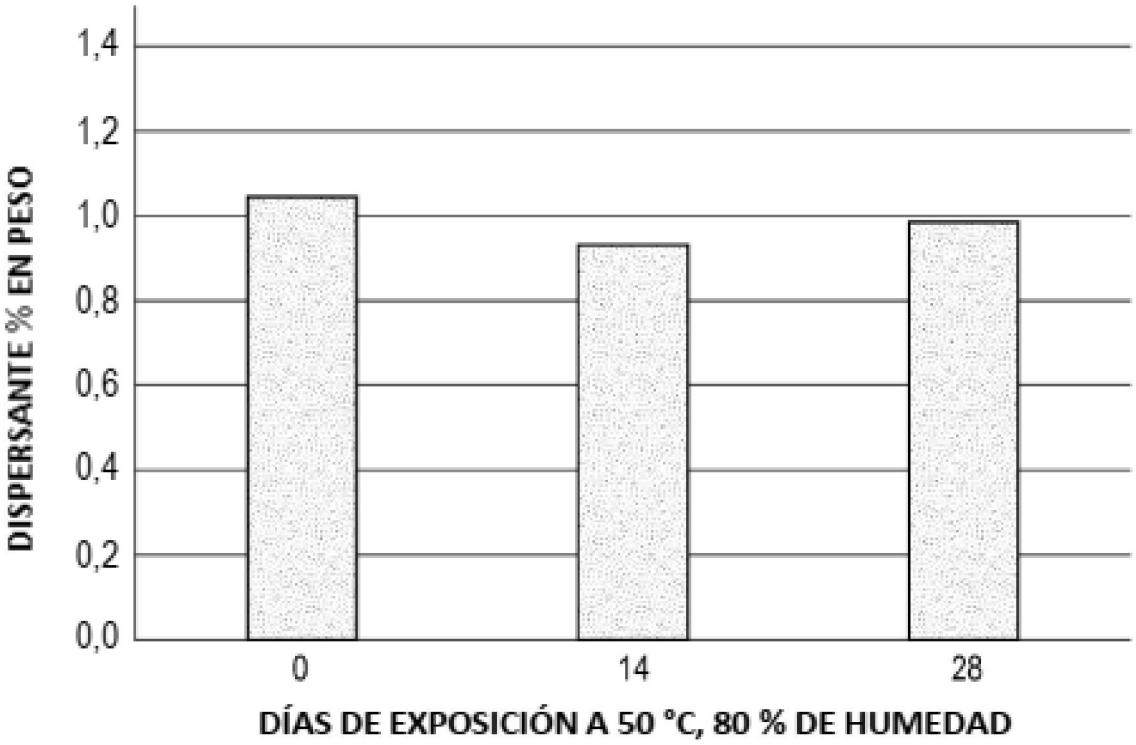


Figura 2

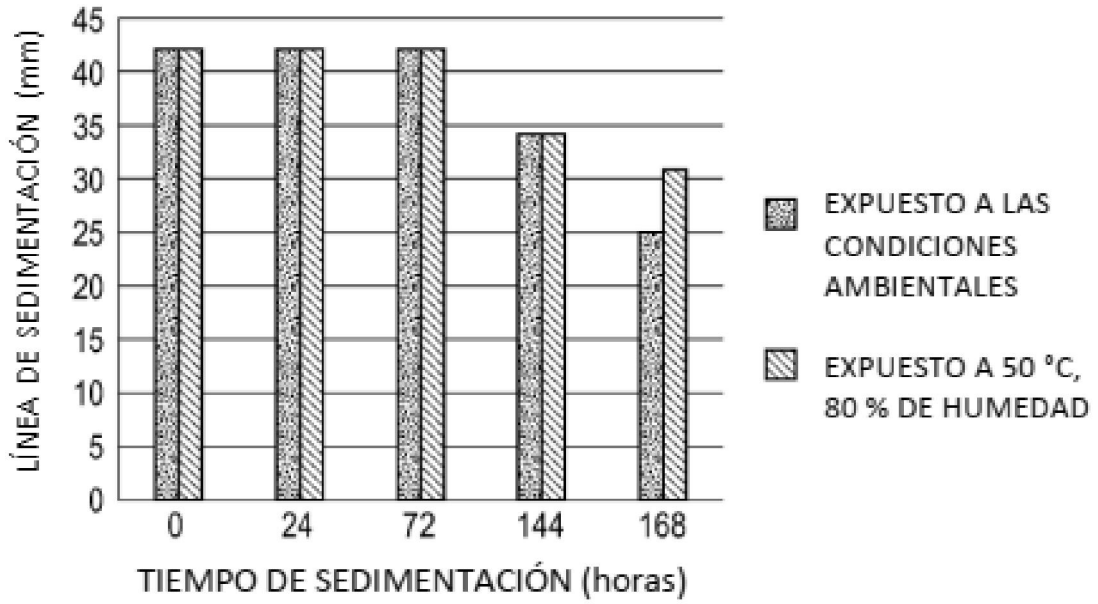


Figura 3

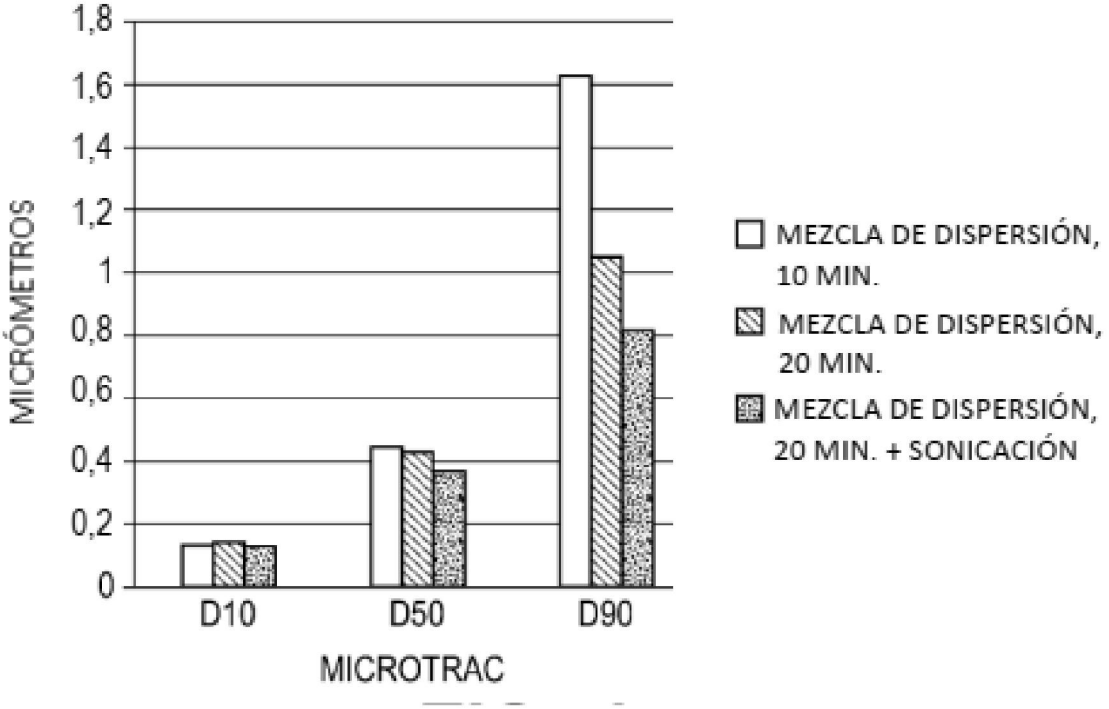


Figura 4

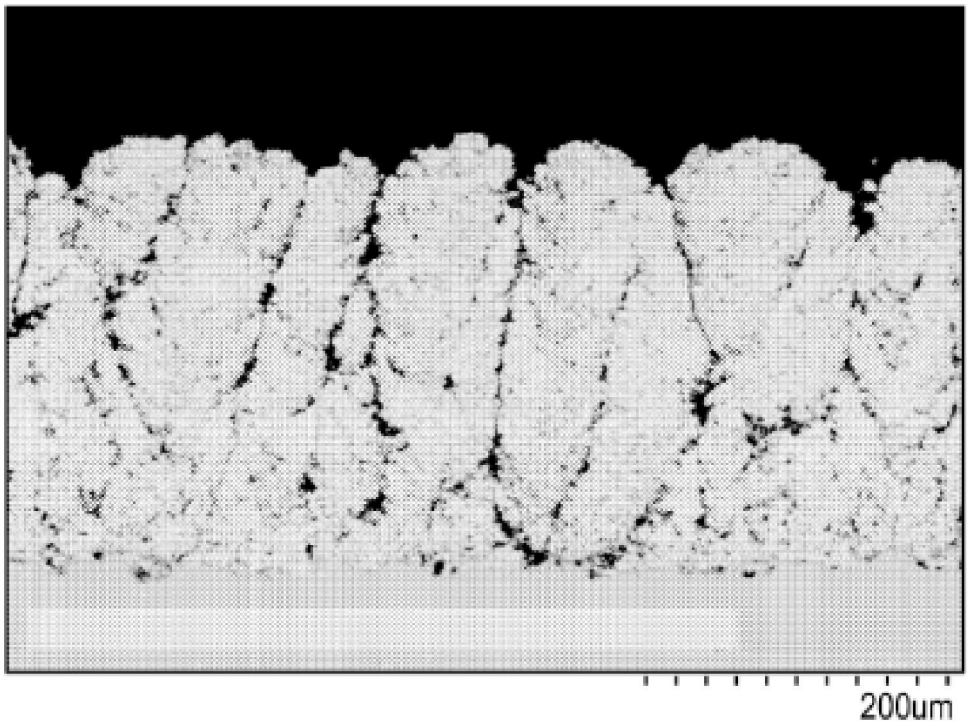


Figura 5

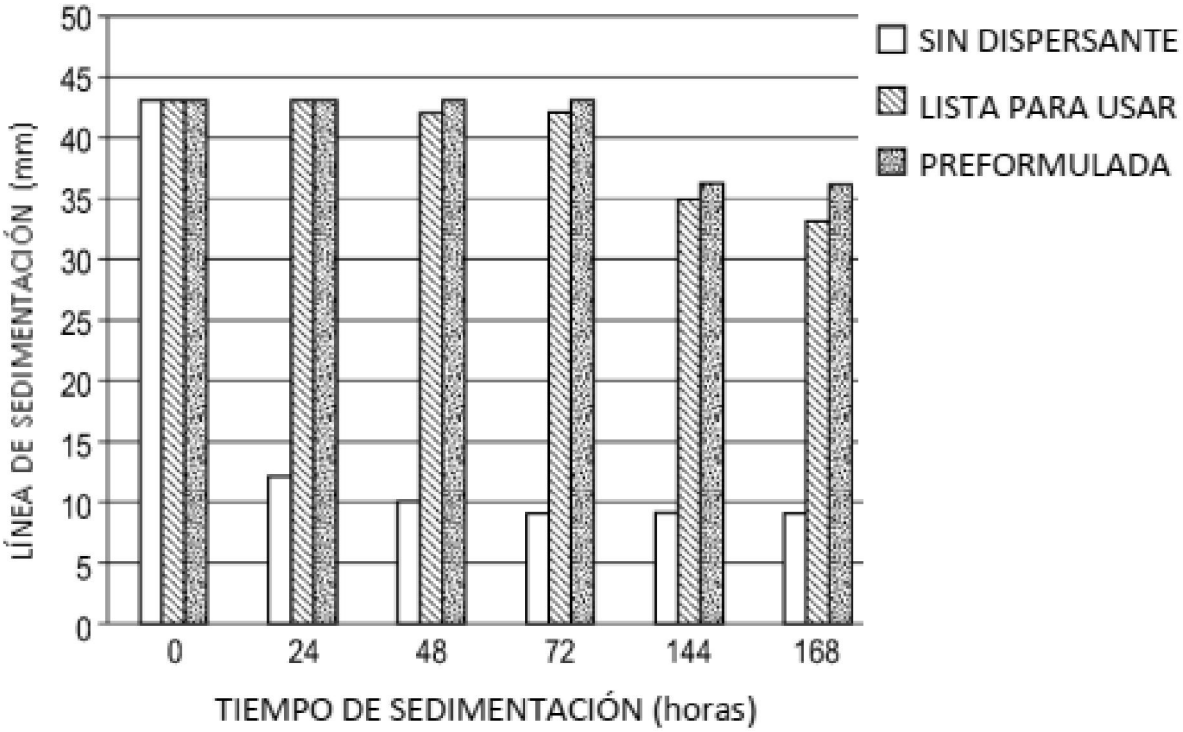


Figura 6

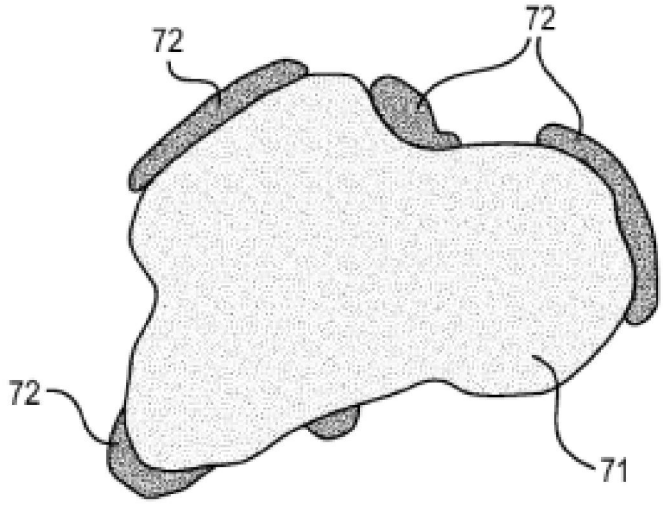


Figura 7

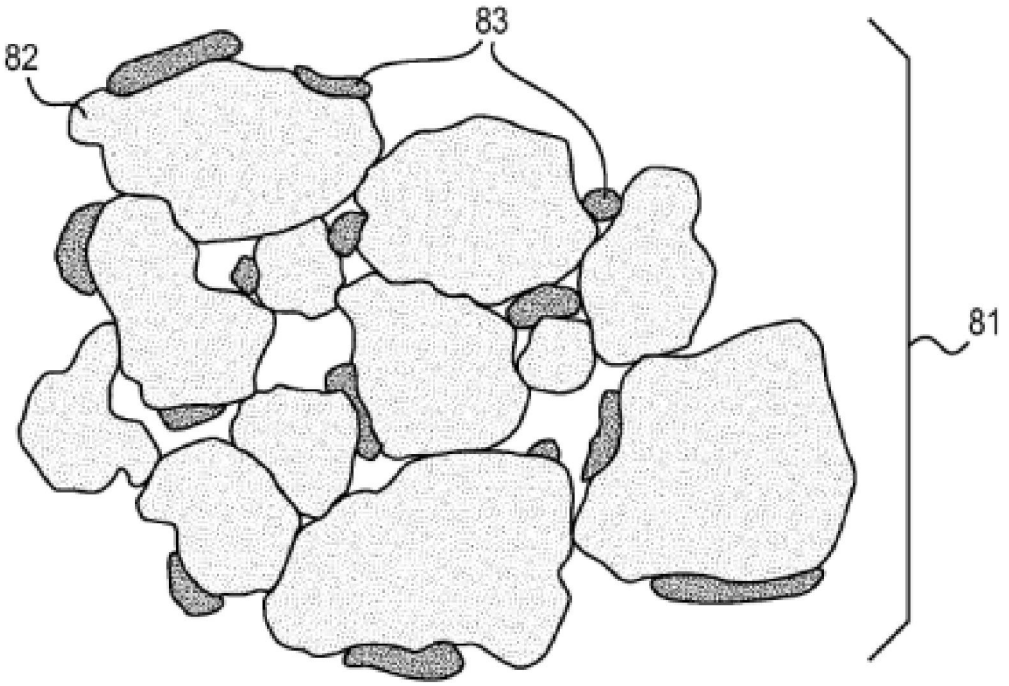


Figura 8

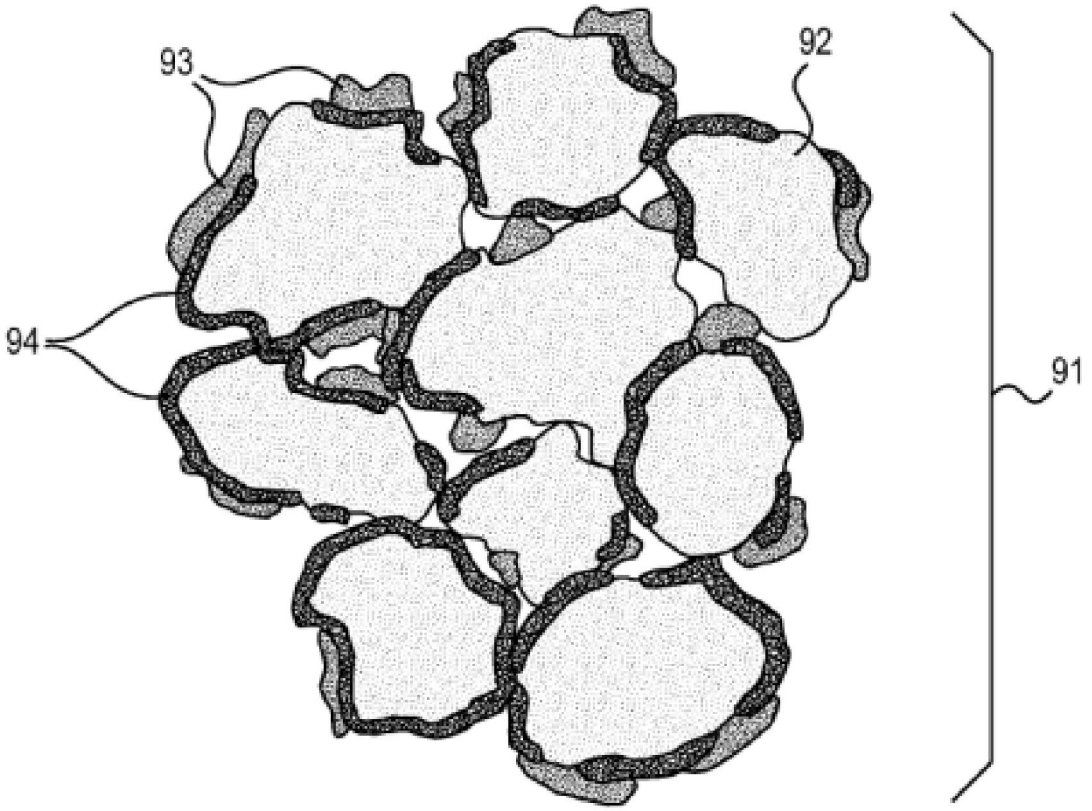


Figura 9