

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

(19) ES (11) (21) (22)	NUMERO 527.786	(16) A1
	FECHA DE PRESENTACION 5-12-1983	



ESPAÑA

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES:	(31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
	06/446,939	6-12-82	EE.UU.

(34) FECHA DE PUBLICIDAD	(35) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(36) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B.O.B. 5/00, B.O.I.S. 1/80	

(37) TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO DE ELIMINAR DE UN ARTICULO SOLIDO CONTAMINANTES ADHERIDOS A LAS SUPERFICIES DEL ARTICULO"

(71) SOLICITANTE (S)

HUGHES AIRCRAFT COMPANY

(PD-82004 Spain)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

200 North Sepulveda Boulevard, El Segundo, California 90245, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

William A. Mueller

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 84.987)

PIAS Y CERTIFICACIONES

Fundamento de la invención

1. Campo de la invención

Esta invención se refiere en general a un método de eliminar contaminantes de artículos y, en particular, a un método simple, rápido y efectivo de eliminar de la superficie e intersticios de un artículo sólido una variedad de contaminantes con los cuales el artículo puede haber entrado posiblemente en contacto durante su fabricación. Más específicamente, la presente invención se refiere a un método de eliminar contaminantes orgánicos de tales artículos empleando gases en estado supercrítico.

2. Descripción de la técnica anterior

Los componentes y materiales empleados en la fabricación de instrumentos para aplicaciones aeroespaciales deben estar libres de contaminantes. La presencia de cantidades traza de contaminantes en componentes de instrumentos de precisión empleados en vehículos espaciales, que ordinariamente no interfiere con el funcionamiento de estos dispositivos en tierra, se manifiesta en las condiciones del espacio exterior e interfiere con el funcionamiento preciso normal de estos delicados dispositivos. Así, es crítico que los componentes estén libres de todos y cualesquiera contaminantes, particularmente contaminantes orgánicos. La contaminación del componente puede consistir en materiales saponificables tales como aceites, como en materiales no saponificables tales como resinas. Los componentes constituidos por metal o materiales plásticos sintéticos pueden contener residuos contaminantes gaseosos o vaporizables procedentes de la fabricación y elaboración del metal, tales como prepolímeros no curados, agentes pa-

ra facilitar la extracción del molde y monómeros no reaccionados empleados en la elaboración de estos materiales.

Para producir el nivel requerido de limpieza de los materiales empleados en la fabricación de componentes, que satisfaga las normas estatales de limpieza, la técnica ha desarrollado procedimientos de limpieza para estos materiales empleando alto vacío, por ejemplo 10^5 torr (milímetros de mercurio o mm Hg) y elevadas temperaturas, hasta de 250°C , para eliminar contaminantes orgánicos, absorbidos y adsorbidos, de los materiales. Esta técnica de limpieza, a la que en la técnica se hace referencia como "limpieza en vacío térmica", no es completamente satisfactoria en cuanto que el proceso de limpieza debe ser realizado en un sistema, caro y complejo, de alto vacío que normalmente requiere aproximadamente quince horas para obtener la deseada superficie libre de contaminantes.

Una alternativa a la limpieza en vacío térmica, empleada por la técnica anterior para efectuar la limpieza de componentes metálicos, es la extracción con disolventes. El procedimiento de limpieza por extracción con disolventes, además de requerir tiempos de tratamiento prolongados, tiene el inconveniente de que, cuando se limpian materiales porosos, pueden adsorberse cantidades de traza del disolvente empleado para la limpieza, por ejemplo hidrocarburos clorados, en la pieza que está siendo limpiado de este modo, contribuyendo al problema de contaminación.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, la rápida eliminación de contaminantes de base orgánica de artículos tanto porosos como no porosos, sin daño o contami-

nación del artículo, se efectúa poniendo en contacto el artículo que tiene el contaminante, en un recipiente a presión, con un gas en condiciones supercríticas de temperatura y presión, con lo cual el contaminante en la superficie y/o en los intersticios del artículo es absorbido por el gas, y, después de esto, purgando el gas del recipiente a presión para obtener el artículo con el contaminante eliminado del mismo. Por superficies se entiende no sólo superficies exteriores, sino también superficies interiores que comunican con éstas.

Mediante la práctica de la presente invención, se eliminan contaminantes orgánicos de artículos en una hora o menos, para conseguir un artículo sustancialmente libre de contaminantes, comparado con los procedimientos de limpieza en vacío térmica que requieren quince horas o más para conseguir un nivel equivalente de limpieza, y varios días de tratamiento mediante la extracción con disolventes.

Tal como se demostrará adicionalmente después, siguiendo la práctica de la presente invención se eliminó dos veces más contaminante volátil, a temperaturas cercanas a la ambiente, de piezas de caucho de silicona difíciles de limpiar, en un cincuentavo del tiempo si se compara con la limpieza de piezas de caucho equivalentes empleando limpieza en vacío térmica.

Descripción detallada de la invención

Es sabido que, cuando la temperatura de un gas está por encima de una cierta temperatura, conocida como temperatura crítica, no es posible licuar el gas por aplicación de presión solamente. Es necesario reducir la temperatura por debajo de la temperatura crítica para po-

der licuar el gas. A la temperatura crítica, al estar sometido el gas a una presión cada vez más alta, por ejemplo en el orden de varias decenas de miles de mm de mercurio, la densidad del gas se aproxima a la de un líquido, y el gas actúa como un disolvente para una variedad de diferentes tipos de materiales orgánicos y organometálicos, incluyendo organometálicos hidrocarbonados alifáticos y aromáticos tales como alquilos metálicos y alcoholatos, siliconas y bu roalquilos y ésteres orgánicos de ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico y fosfórico. Las temperaturas y presiones críticas para una variedad de gases a las cuales éstos existen en condición supercrítica pueden ser halladas en la Patente de EE.UU. nº 4.124.528, cuyas enseñanzas son incorporadas en la presente invención como anterioridad.

En la práctica de la presente invención, el artículo de fabricación que ha de limpiarse se coloca en un recipiente apropiado tal como una cámara de presión o autoclave, y el gas que ha de efectuar la limpieza de la superficie del artículo es admitido al recipiente en una condición supercrítica.

La limpieza del artículo se lleva a cabo en el recipiente bajo presión en condiciones que mantienen la condición supercrítica del gas empleado para la limpieza. Normalmente, la limpieza se realiza en un intervalo de temperaturas de aproximadamente 35°C a aproximadamente 100°C, a aproximadamente 62 mm Hg hasta aproximadamente 517 mm Hg de presión, y preferentemente aproximadamente 40°C a aproximadamente 50°C y aproximadamente 155 mm Hg a aproximadamente 413 mm Hg de presión. Los gases inertes que tienen una temperatura crítica por debajo de aproximadamente 200°C se consideran los más ventajoso

5
10
15
20
25
30

sos en la práctica de la presente invención. Ejemplos de tales gases son alcanos y especialmente alcanos inferiores tales como etano, propano y butano, alquenos y especialmente alquenos inferiores tales como etileno, propileno y butileno, dialquiléteres tales como dimetiléter, SO_2 , CO_2 , alcanos halogenados tales como CHF_3 , CClF_3 , CFCl_3 , $\text{CF}_2=\text{CH}_2$, $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_3$, CF_4 , CH_3-CF_3 , CHCl_2F , CCl_2F_2 , N_2O , gases nobles tales como argón, NH_3 y N_2 . Los gases tales como CO_2 son preferidos en la práctica de la presente invención ya que la temperatura supercrítica de tales gases está cerca de la temperatura ambiente; los gases son baratos, no tóxicos, y relativamente inertes hacia la mayoría de los sustratos sólidos. El CO_2 es especialmente preferido ya que este gas, en el estado supercrítico, tiene una viscosidad muy baja, a saber 0,05 centipoises, que es un veintavo de la del agua. Como resultado, el gas en estado supercrítico puede penetrar muy fácilmente en el contaminante para efectuar su rápida eliminación del artículo que está siendo limpiado.

Para favorecer la rápida limpieza del artículo con el gas supercrítico, es adicionalmente ventajoso para la práctica de la presente invención que el artículo que ha de limpiarse sea precalentado, con anterioridad a su colocación en el recipiente a presión, a una temperatura superior a la ambiente, por ejemplo a aproximadamente 30°C a aproximadamente 100°C , y preferentemente a aproximadamente 40° a 50°C .

La capacidad absorbente de los gases en condición supercrítica con respecto a la mayoría de los contaminantes, y particularmente contaminantes de origen básica-

mente orgánico, se eleva al incrementar la presión. Así, cuando se pone en práctica el procedimiento de limpieza de acuerdo con la práctica de la presente invención, se seleccionan una presión que es sustancialmente mayor que la presión crítica del gas y una temperatura sólo ligeramente por encima de la temperatura crítica, para mantener el gas en la condición supercrítica.

Es todavía más ventajoso para la práctica de la presente invención que las condiciones de temperatura y de presión bajo las cuales el gas es hecho entrar en contacto con el artículo que ha de limpiarse estén suficientemente por encima de la temperatura y presión críticas para tener una fase física única, esto es, la fase gaseosa, del gas presente en el recipiente puesto bajo presión durante la operación de limpieza. Así para el CO₂, que tiene una temperatura crítica de 32°C y una presión crítica de 55,490 mm Hg, cuando tal gas se emplea como medio de limpieza, el gas es mantenido a una temperatura de aproximadamente 35°C a aproximadamente 100°C y una presión de 103,430 mm Hg a 517,149 mm Hg en el recipiente a presión.

Al efectuar la limpieza de las superficies de artículos de acuerdo con la práctica de la presente invención, el artículo, cuando se coloca en el recipiente a presión para su limpieza, es puesto en contacto con el gas en condiciones supercríticas durante un período de tiempo que varía desde aproximadamente 0,25 horas hasta aproximadamente cuatro horas, y preferentemente desde aproximadamente 0,5 horas hasta aproximadamente una hora, para efectuar la completa eliminación de contaminantes.

Después que ha transcurrido tiempo suficiente en el recipiente a presión para que los contaminan-

tes hayan sido absorbidos por el gas y eliminados de los artículos, la presión en el recipiente se descarga y el gas que contiene los contaminantes absorbidos se da salida o se purga del recipiente a la atmósfera. Cuando se ha alcanzado la presión ambiente el artículo limpiado se retira del recipiente.

Si se pretende que el gas sea reciclado para su reutilización en la eliminación de contaminantes, el gas en condición supercrítica se da salida o se purga del recipiente a presión a un recipiente de recogida apropiado donde se reduce la presión o se disminuye la temperatura a presión constante, las cuales condiciones transforman el gas en un no disolvente del contaminante, que entonces precipita del gas. El gas, liberado de contaminantes, puede entonces recomprimirse y reciclarse para su empleo en la limpieza de artículos contaminados.

Lo que sigue son ejemplos que muestran la limpieza de diversos artículos de fabricación empleando gases en condición supercrítica, conforme al método de la presente invención.

Ejemplo 1

Un autoclave de alta presión (presión máxima de trabajo 517.149 mm Hg) de 300 ml de capacidad se equipó con una entrada de gas, una salida de gas, manómetro, una sonda de termopar, y medios de calefacción. A la entrada de gas estaba conectada una botella de suministro de CO₂ que proporcionaba CO₂ a 41,372 mm Hg manométricos. Una bomba de sobrepresión de gas que trabaja mediante el aire comprimido a 5.171 mm Hg de la instalación general y que tiene la capacidad de elevar la presión de la botella a

un máximo de 517.149 mm Hg, se conectó a la botella de CO₂. El autoclave se purgó con CO₂ y se calentó a 37,8°C. Una junta tórica compuesta de caucho de silicona, con un peso de 0,460 g, se colocó en el autoclave. Se alimentó CO₂ gas a la bomba de sobrepresión y el autoclave se puso bajo presión a 413,719 mm Hg.

Después del contacto de la junta tórica con el CO₂ a 37,8°C y 413,719 mm Hg de presión durante una hora, la presión en el autoclave se descargó, y el CO₂ que contenía los contaminantes absorbidos se dio salida a la atmósfera. Cuando se alcanzó la presión ambiente en el autoclave, la junta tórica limpiada se retiró del autoclave y se pesó para determinar la pérdida de peso extraíble efectuada por la operación de limpieza. La pérdida de peso se determinó en 0,011 g, lo que representaba la eliminación de 2,4% en peso de contaminantes.

Por contraste, una junta tórica de caucho de silicona idéntica, con un peso de 0,494 g, se limpió utilizando un aparato de limpieza en vacío térmica, enteramente de vidrio, en el cual la junta tórica se calentó a 180°C durante 120 horas, en un vacío de aproximadamente 10⁻⁵ torr (mm Hg). La pérdida de peso extraíble se determinó en 0,0014 g, representando la eliminación de 0,4% en peso de contaminantes. El contacto subsiguiente de la junta tórica limpiada en vacío térmicamente, con disolvente isopropanol a la temperatura ambiente del laboratorio eliminó otros 0,004 g, o un 0,8% en peso adicional, de contaminantes, representando una eliminación total de contaminantes de sólo 1,1% en peso.

Para determinar el efecto del tratamien-

5

to con CO_2 supercrítico en las propiedades físicas del material de caucho de silicona, juntas tóricas que habían sido tratadas de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1 se sometieron a pruebas a la tracción y de dureza utilizadas para la evaluación de propiedades mecánicas y físicas de cauchos.

Los resultados de estas pruebas están consignados en la tabla I a continuación.

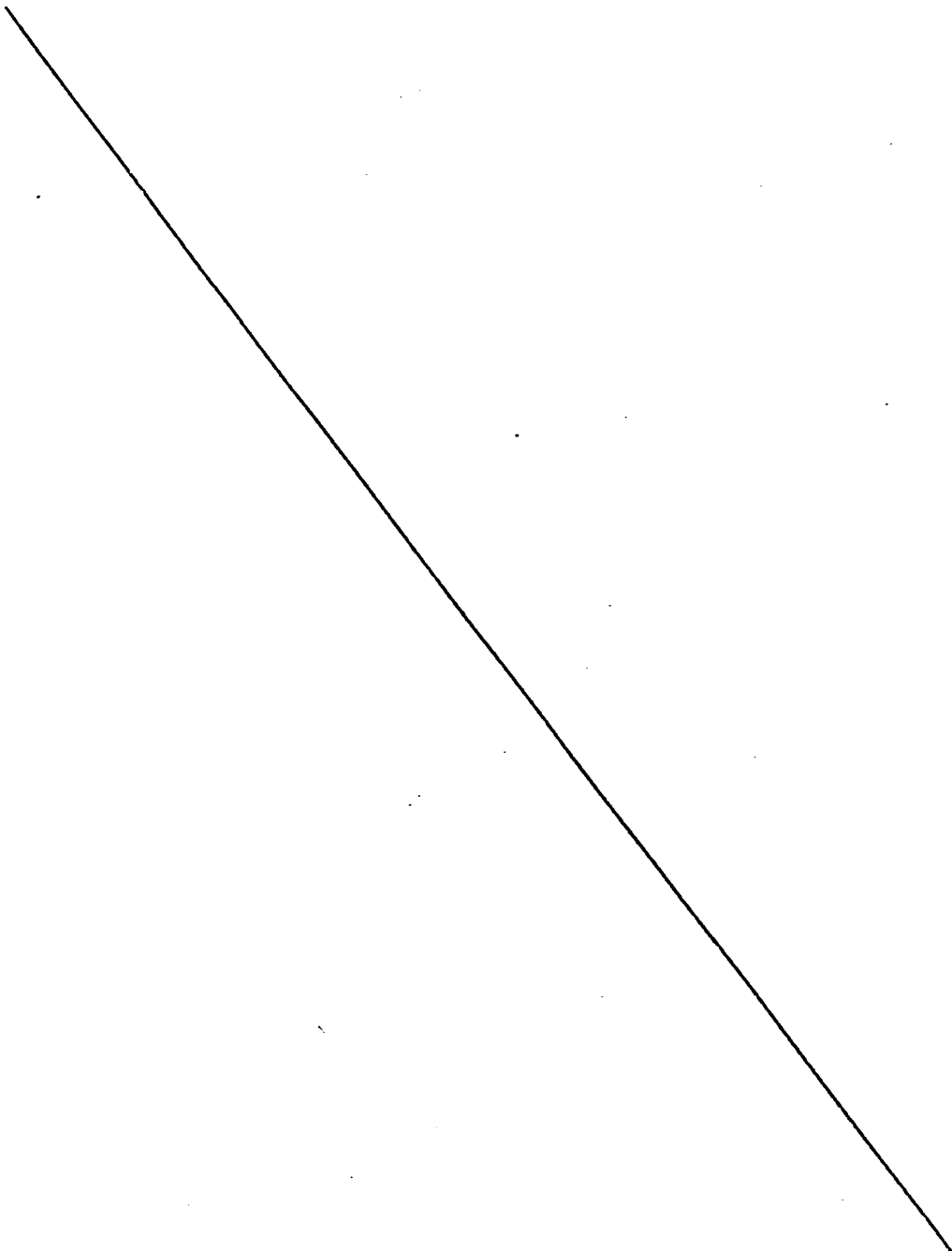


TABLA I
Propiedades a la tracción y de dureza

Tratamiento del caucho de silicona	Resistencia a la tracción* (mm Hg)	Alargamiento* (%)	Dureza* (Shore A)
CO ₂ supercrítico	44.165	132	75
Ninguno	46.905	158	72
* Promedio de seis pruebas			

Los resultados consignados en la tabla I ponen de manifiesto que el tratamiento de caucho de silicona con CO_2 en condiciones supercríticas produce solamente un pequeño cambio en las propiedades mecánicas y físicas del caucho.

Ejemplo II

El procedimiento del ejemplo I se repitió para limpiar un polímero de poliimida que contenía contaminación en forma de disolventes volátiles, mediante exposición a CO_2 durante una hora en condiciones supercríticas de 413,718 mm Hg de presión y una temperatura de 45°C.

La cantidad de contaminantes volátiles remanentes en el polímero después de la limpieza se determinó mediante el ensayo E-595 de la American Society for Testing and Materials (ASTM), descrito en el 1981 Annual Handbook of ASTM Standards, en condiciones de 125°C de temperatura y un vacío de 10^{-5} torr (mm Hg), o mediante termogravimetría-espectrometría de masas (TGA-EM) en condiciones de una atmósfera y temperaturas de 210°C u 820°C.

Los resultados de estas pruebas están consignados en la tabla II a continuación.

A fin de contrastar, muestras idénticas de polímero de poliimidase limpiaron utilizando condiciones de limpieza en vacío térmica en donde la muestra de polímero se calentó durante cuatro horas a 80°C en un vacío de aproximadamente 10^{-5} torr (mm Hg).

Los resultados de estas pruebas comparativas están también consignados en la tabla II a continuación.

TABLA II
Volátiles remanentes en polímero de polimida

Muestra nº	Limpieza con CO ₂ supercrítico	Limpieza en vacío térmica	Condiciones de análisis
1	0,56%	8,31%	ASTM E-595
2	0,76%	6,50%	ASTM E-595
3	1,00%	6,00%	TGA-EM, 210°C
4	37,00%	47,00%	TGA-EM, 820°C

La reducción en volátiles es importante en la elaboración de polímeros, ya que suprime la formación de huecos y áreas de debilidad en el producto acabado.

Haciendo referencia a la tabla II, es evidente de inmediato que, mediante la práctica de la presente invención, la eliminación de volátiles de productos polímeros puede conseguirse hasta un grado mucho más elevado, en un período de tiempo mucho más corto, comparado con la práctica de la técnica anterior representada por la limpieza en vacío térmica.

Ejemplo III

El procedimiento del ejemplo I se repitió con la excepción de que se limpiaron piezas de pequeña sección de menos de 6,35 mm de espesor, de una selección diversa de materiales orgánicos e inorgánicos, mediante exposición a CO₂ en condiciones supercríticas, siendo observados después sólo pequeños cambios en las propiedades mecánicas y físicas de los materiales.

Los materiales expuestos a las condiciones de CO₂ supercrítico fueron tal como sigue:

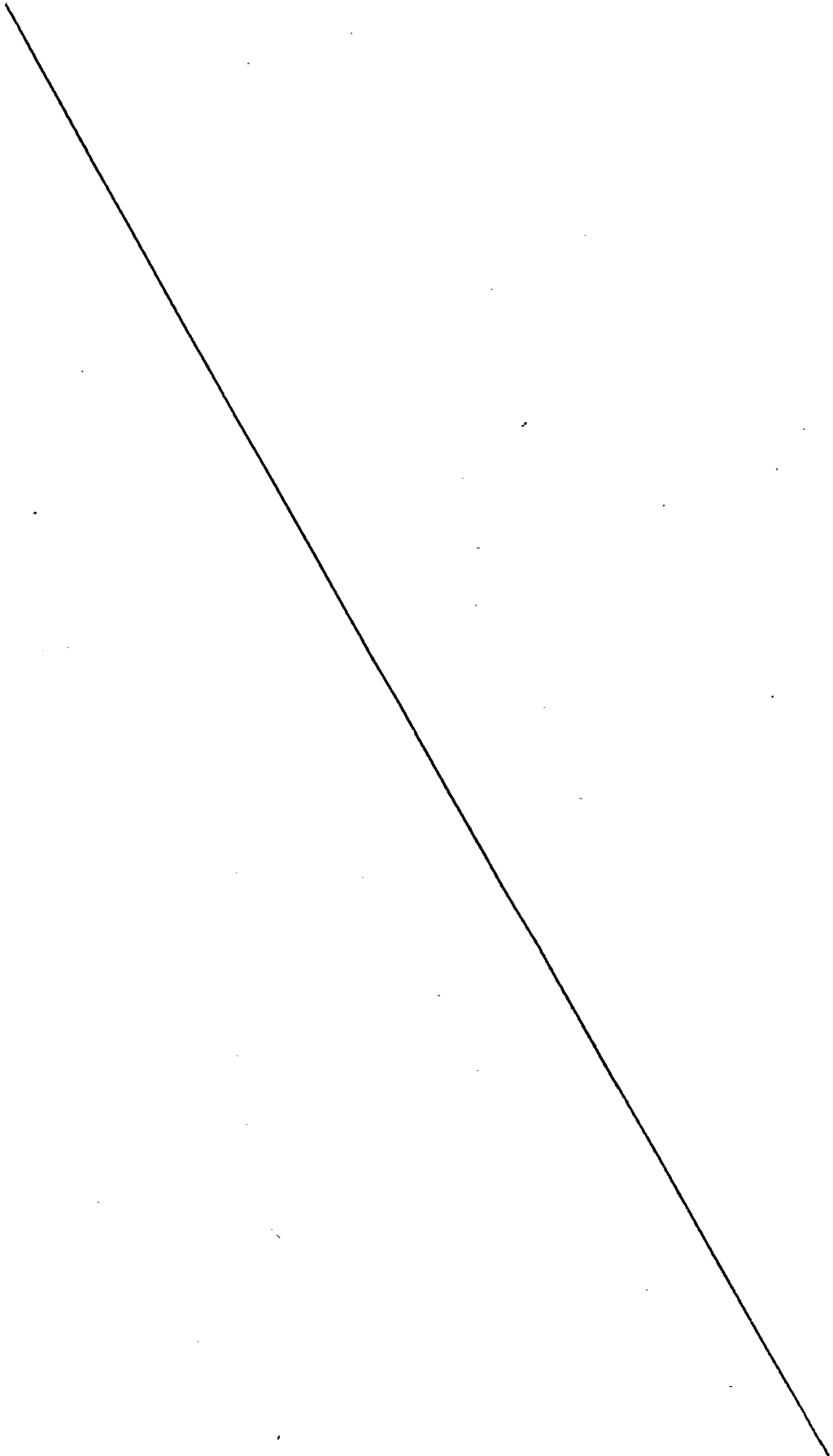
- A. Aleación de colada por láser.
- B. Lámina de fluorosilicona.
- C. Lámina multicapa de resina epoxídica reforzada con fibra de vidrio.
- D. Carbono fibrizado.
- E. Tejido absorbente que contiene carbón activado.
- F. Tejido de laminado fenólico.
- G. Lámina de resina de poliimida.
- H. Conjunto o montaje de cristal de cuarzo.

I. Pieza de refrigerante criogénico.

La aleación de colada por láser se sometió a un ciclo de vacío-presión en aceite de silicona (Dow-Corning DC-200) para saturar el metal con el aceite de silicona. La
5 pieza metálica saturada de aceite se limpió entonces conforme a la Military Interim Specification (MIS) 23542D, una especificación de limpieza para estas piezas. Conforme a la MIS-23542D, el material que ha de limpiarse se somete a una extracción exhaustiva en un aparato Soxhlet empleando
10 tolueno como disolvente, seguida de evaporación del disolvente y un examen mediante espectros infrarrojo (IR) del residuo. De acuerdo con la MIS-23542D, el examen IR debe indicar la ausencia de silicona u otros residuos para constatar la eliminación de todas las trazas de contaminantes
15 de aceite de silicona. Conseguir este resultado requirió cuatro días de tratamiento con el aparato de extracción Soxhlet, mientras que empleando el procedimiento del ejemplo I, la eliminación de todas las trazas de contaminantes de aceite de silicona de una aleación de colada por láser similar, saturada similarmente con aceite de silicona, se
20 consiguió en dos horas.

Aunque los componentes específicos del presente sistema están definidos anteriormente, pueden introducirse muchas otras variables que pueden afectar, intensificar o mejorar de otro modo la presente invención. Se pretende que éstas estén cubiertas en la presente. Además, aunque se ofrecen variaciones en la presente solicitud de
25 patente, a los expertos en la técnica se les ocurrirán muchas modificaciones y ramificaciones al leer la presente descripción. Estas, también, se pretende estén incluidas
30

en la presente.



REIVINDICACIONES

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

10 1ª.- Un método de eliminar de un artículo sólido contaminantes adheridos a las superficies del artículo, que comprende: colocar el artículo que tiene contaminantes adheridos a las superficies del mismo en un recipiente a presión; introducir un gas en el recipiente y mantener el gas a una temperatura y presión a las cuales el gas está en una condición supercrítica; mantener el artículo en
15 contacto con el gas supercrítico durante un tiempo suficiente para que se efectúe la absorción de los contaminantes por el gas; y eliminar del recipiente el gas que contiene los contaminantes, con lo cual los contaminantes se separan y se eliminan del artículo.
20

2ª.- El método de la reivindicación 1ª, en donde el gas es dióxido de carbono.

25 3ª.- El método de la reivindicación 2ª, en donde se mantiene el dióxido de carbono en el recipiente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 35°C a aproximadamente 100°C y una presión de aproximadamente 77 mm Hg a aproximadamente 517 mm Hg.

30 4ª.- El método de la reivindicación 1ª, en donde los contaminantes están compuestos de materiales de base orgánica.

5^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde se mantiene en contacto el artículo con el gas en estado supercrítico durante un período de tiempo que varía desde aproximadamente 0,25 horas hasta aproximadamente cuatro horas.

6^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende un caucho.

7^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende un metal.

10 8^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende un polímero orgánico sintético.

9^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende un polímero de poliimida.

15 10^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende carbono.

11^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende un cristal de cuarzo.

20 12^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde el artículo comprende un conjunto de piezas.

13^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde se elimina el contaminante de la superficie externa del artículo mediante el gas.

25 14^a.- El método de la reivindicación 1^a, en donde se elimina el contaminante de los intersticios del artículo.

15^a.- "UN METODO DE ELIMINAR DE UN ARTICULO SOLIDO CONTAMINANTES ADHERIDOS A LAS SUPERFICIES DEL ARTICULO.

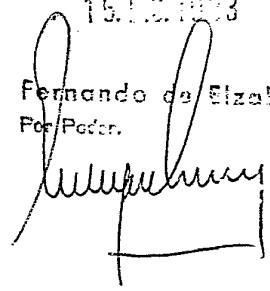
30 Tal y como se ha descrito en la Memoria que

antecede y con los fines que se han especificado.

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

Madrid, 15. DIC. 1923

P.A. Fernando de Elizaburu
Por Poder.



5