

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 761**

51 Int. Cl.:  
**C23C 18/12** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08774318 .3**
- 96 Fecha de presentación: **26.06.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2162565**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2010**

54 Título: **Capa de compuesto ultraduro sobre superficies metálicas y procedimiento para su fabricación**

30 Prioridad:  
**27.06.2007 DE 102007029668**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.06.2012**

73 Titular/es:  
**EPG (Engineered nanoProducts Germany) AG  
Goethestrasse 30  
64347 Griesheim, DE**

72 Inventor/es:  
**MENNIG, Martin y  
SCHMIDT, Helmut**

74 Agente/Representante:  
**Isern Jara, Jorge**

**ES 2 382 761 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**

Capa de compuesto ultraduro sobre superficies metálicas y procedimiento para su fabricación

- 5 Las superficies metálicas, excepto las de metales duros o metales templados especiales, son por lo general relativamente blandas si se comparan con los materiales cerámicos. Por ello son muy sensibles frente a medios abrasivos o productos de pulido o chorreado. Esto significa que las superficies metálicas, en especial cuando están pulidas, son muy sensibles a los productos de limpieza (abrillantadores), lana (estopa) de acero, pero también frente a otros objetos rascadores (raspadores), p.ej. cremalleras o clips sujetapapeles. Entonces las superficies metálicas pierden muy rápidamente su superficie de aspecto distinguido y se vuelven mates y deslustrados (vulgares).
- 10
- 15 Pero también en otros sectores son importantes las superficies metálicas templadas: por ejemplo en la industria mecánica y en el sector de la automoción se emplean superficies de acero cromado para endurecer las superficies sometidas a desgaste, p.ej. pistones y bielas, camisas de cilindro y muchos otros, con el fin de evitar o reducir el desgaste y de este modo prolongar la vida útil. En otros procedimientos se endurecen las superficies por ejemplo por nitrurado o carbonización, en las que por la difusión del nitrógeno o carbono a través de la superficie se generan nitruros o carburos.
- 20 También con la deposición de nitruros o carburos por el procedimientos llamado CVD (p.ej. TiN, ZrN, carbono vitrificado) se pueden aplicar capas duras sobre las superficies. Estas capas son por lo general muy delgadas y los procedimientos en cuestión solo se pueden aplicar con limitaciones a superficies grandes y/o geometrías complejas. Además, con el procedimiento CVD solamente se puede fabricar un número muy limitado de colores.
- 25 Los procedimientos PVD se emplean también para recubrir superficies, pero por lo general estas capas debido a su deposición (crecimiento) normalmente de tipo columna no son muy estables desde el punto de vista mecánico ni químico.
- 30 Las capas cerámicas pueden aplicarse sobre superficies metálicas por procedimientos de proyección a la llama o proyección de plasma. Estas capas tienen un grosor que puede alcanzar varios centenares de  $\mu\text{m}$ , suelen ser muy resistentes a la abrasión, pero no son transparentes, son muy frágiles y por lo general no resisten los choques térmicos.
- 35 Las capas delgadas transparentes basadas en sistemas sol-gel y los sistemas nanométricos pueden fabricar por procedimientos de recubrimiento húmedo. En el documento DE-A-10 2004 001097 (correspondiente al WO-A-2005/066388) se describe una tecnología de recubrimiento, con la que se pueden obtener capas de un grosor de unos pocos  $\mu\text{m}$  sobre superficies metálicas. A pesar de estos grosores pequeños, las capas son muy resistentes a la abrasión y no se rayan por ejemplo con las esponjas de fregar que contienen corindón. No obstante, después de una acción prolongada de los materiales de molienda y pulido basados en corindón o carburo de silicio pueden resultar seriamente dañadas.
- 40 En el documento US-A1-2003/0012971 se describe un sustrato, p.ej. una aleación de aluminio, con un recubrimiento para mejorar la resistencia a la abrasión y a la corrosión, que contiene partículas inorgánicas de un tamaño por lo menos de 1 micras incrustadas dentro del compuesto ormosilo (silano modificado orgánicamente), el recubrimiento puede conseguir por aplicación de un compuesto ormosilo que contenga dichas partículas sobre el sustrato.
- 45 En DE-A1-10 2005 050593 se describe un encolante (ensimaje) que contiene partículas de nitruro de silicio y un ligante (aglomerante), es decir, partículas sólidas nanométricas o productos previos de fabricación, para el recubrimiento duradero de objetos moldeados, que son apropiados para masa fundidas corrosivas de metales no férricos.
- 50 En el documento DE-A1-10 2006 040385 se describen capas desmoldeantes duraderas, estables a la temperatura, en las que se emplean ligantes nanométricos como fase aglomerante para el nitruro de boro hexagonal, similar al grafito.
- 55 El objeto de la invención consiste, pues, en desarrollar un sistema de recubrimiento transparente, traslúcido o coloreado, para superficies metálicas, que no presente los inconvenientes recién citados. En comparación con los sistemas mencionados deberá tener en especial una resistencia a la abrasión extraordinariamente elevada y poder aplicar por un procedimiento de recubrimiento de química húmeda. Aparte de la capa protectora ultradura debería permitir además conferir cualquier coloración deseada al sustrato metálico.
- 60 Este objeto se alcanza de modo sorprendente con la aplicación de una composición de recubrimiento, que contiene productos previos de un matriz inorgánica vítrea y cargas de relleno finas, muy resistentes a la abrasión, sobre la superficie metálica de un sustrato y su densificación (compactación) térmica; el tamaño de las partículas de la carga de relleno abrasiva empleada es menor que el grosor de la capa formada y la cantidad de las cargas de relleno abrasivas dentro de la capa de compuesto se sitúa entre el 1 y el 35 % del peso total de la capa de compuesto acabado.
- 65

- La invención se refiere, pues, a un sustrato metálico con una capa de compuesto ultraduro de matriz inorgánica vítrea, que contiene una o varias cargas de relleno abrasivas; el diámetro de las partículas de las cargas de relleno o, en el caso de que las partículas de las cargas de relleno tengan una geometría de tipo plaquita, el grosor de las partículas de las cargas de relleno será menor que el grosor de la capa de compuesto y la cantidad de las cargas de relleno abrasivas dentro de la capa de compuesto se sitúa entre el 1 y el 35 % del peso total de la capa de compuesto acabada; y un procedimiento para la fabricación de estos sustratos metálicos recubiertos con la capa de compuesto.
- De modo sorprendente, estas capas de compuesto se caracterizan por su resistencia enormemente elevada al rayado y a la abrasión, de modo que se puede hablar de capas ultraduras. Dado que la capa de compuesto puede depositarse por química húmeda, la fabricación es además sencilla y económica y puede dotarse con esta capa de compuesto incluso los sustratos metálicos de geometrías complejas. Además, dado que la capa de compuesto puede fabricarse transparente y que pueden intercalarse capas intermedias entre el sustrato metálico y la capa de compuesto, de aquí resulta que, según convenga, pueden generarse efectos de color incorporando los colorantes apropiados a la capa de compuesto propiamente dicha o a una capa intermedia. Por otro lado, las capas pueden ser muy delgadas.
- Los mejores resultados se han conseguido cuando se han empleado las composiciones de recubrimiento descritas en el documento DE-A-10 2004 001097 para la formación de la matriz vítrea inorgánica. También los procedimientos de densificación térmica de la capa, allí descritos, han demostrado ser adecuados. Las composiciones de recubrimiento allí descritas para la matriz vítrea inorgánica y los pasos del procedimiento de la densificación térmica se incorporan a la presente como referencias. A continuación se describe la invención con detalle.
- Como sustrato metálico a recubrir o superficie metálica a recubrir según la invención son apropiadas todas las superficies compuestas por un metal o una aleación metálica o que contienen dicho metal o dicha aleación metálica, p.ej. los sustratos de otro material, que por lo menos en una superficie esté provisto de una capa metálica. El metal incluye en esta solicitud también a las aleaciones de metales. El sustrato metálico puede ser p.ej. un producto semi-fabricado, por ejemplo planchas, chapas, tubos, varillas o alambre, componentes o productos acabados. El sustrato metálico puede tener la totalidad de su superficie ocupada con la capa del compuesto. Obviamente también es posible dotar de dicha capa de compuesto solamente algunas zonas o partes individuales de la superficie metálica, p.ej. cuando solamente determinadas zonas necesitan una protección de este tipo.
- Los ejemplos de metales adecuados para el sustrato metálico son el aluminio, titanio, estaño, cinc, cobre, cromo o níquel, incluyendo las superficies cincadas, cromadas o esmaltadas. Son ejemplos de aleaciones metálicas en especial el acero o el acero inoxidable, las aleaciones de aluminio, magnesio y cobre, por ejemplo el latón y el bronce. De modo especialmente preferido se emplean superficies metálicas de acero, acero inoxidable, acero cincado, cromado o esmaltado, o de titanio.
- La superficie metálica o el sustrato metálico puede tener la superficie plana (lisa) o estructurada. La geometría del sustrato metálico puede ser simple, p.ej. una chapa simple, o compleja, p.ej. con cantos, redondeados, relieves o depresiones. La superficie metálica se limpiará con preferencia antes de depositar sobre ella la composición de recubrimiento y se quitará la grasa y el polvo que pueda tener. Antes aplicar el recubrimiento se puede realizar también un tratamiento de la superficie, p.ej. una descarga corona.
- La capa de compuesto endurecida está formada por una matriz vítrea inorgánica, que contiene una o varias cargas de relleno abrasivas. La capa es, pues, un compuesto formado por la matriz y la carga de relleno, con preferencia una carga de relleno de material duro.
- La carga de relleno es de un material abrasivo, en especial un material muy resistente a la abrasión o muy abrasivo. Los expertos ya conocen estos materiales, que se emplean p.ej. como productos para lijar, amolar, rectificar, etc. Las cargas de relleno abrasivas que se empleen deberán tener una dureza por lo menos de 7 en la escala de Mohs y con mayor preferencia de > 7. La o las cargas de relleno abrasivas empleadas son con preferencia cargas de relleno de un material duro. Los expertos ya conocen los materiales duros en general, son productos comerciales y se emplean p.ej. en la industria de los metales duros o en la industria de los abrasivos. Una visión de conjunto de los ejemplos de materiales abrasivos o materiales duros apropiados para la presente invención se encontrará p.ej. en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª ed., tomo 20, "Schleifen und Schleifmittel" (Amolar y materiales abrasivos), pp. 449-455, y tomo. 12, "Hartstoffe (Einteilung)" (Materiales duros (clasificación)), pp. 523-524, editorial Verlag Chemie, Weinheim, Nueva York, 1976.
- Los materiales abrasivos, en especial los materiales duros, se caracterizan por su dureza elevada. Ya se conocen muchos materiales del tipo abrasivo o duro, en especial como materiales abrasivos, todos ellos pueden utilizarse para los fines de la presente invención. Se pueden utilizar cargas de relleno abrasivas o materiales duros metálicos y no metálicos, siendo preferidos los no metálicos. En una forma preferida de ejecución se emplean cargas de relleno abrasivas transparentes. Se puede utilizar una carga de relleno abrasiva o mezclas de dos o más cargas de relleno

abrasivas. Se pueden utilizar también mezclas de cargas de rellenos abrasivas del mismo material, que se diferencian p.ej. en el tamaño y/o en la forma de las partículas, obviamente pueden utilizarse también junto con cargas de relleno abrasivas de otros materiales.

5 Los ejemplos de materiales duros son los carburos, los nitruros, los boruros, los oxicarburos o los oxinitruros de los metales de transición o semimetales, por ejemplo de Si, Ti, Ta, W y Mo, p.ej. TiC, WC, TiN, TaN, TiB<sub>2</sub>, MoSi<sub>2</sub>, los cristales mixtos de materiales duros, por ejemplo de TiC-WC o TiC-TiN, los carburos dobles y los carburos complejos, por ejemplo el Co<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C y Ni<sub>3</sub>W<sub>3</sub>C, y los compuestos intermetálicos, p.ej. de los sistemas W-Co o Mo-Be, los diamantes naturales y sintéticos, el corindón (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), p.ej. el esmeril, los corindones fundidos o corindones sinterizados, las piedras preciosas naturales o sintéticas, por ejemplo el zafiro, el rubí o el circonio, el boro, el nitruro de boro cúbico, el carburo de boro (B<sub>4</sub>C), el carburo de silicio (SiC) y el nitruro de silicio (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), el cuarzo, el vidrio o el vidrio en polvo. Los ejemplos cargas de relleno resistentes a la abrasión que se pueden utilizar son el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el SiO<sub>2</sub> en plaquitas, el TiO<sub>2</sub> y similares.

15 Los materiales duros empleados con preferencia son los carburos, los nitruros o los boruros de metales de transición, los diamantes naturales o sintéticos, el corindón y el corindón en plaquitas, las piedras preciosas naturales o sintéticas, el boro, el nitruro de boro, el carburo de boro, el carburo de silicio, el nitruro de silicio y el nitruro de aluminio, siendo preferidos los no metálicos. Los materiales duros especialmente indicados son el corindón, el carburo de silicio y el carburo de wolframio.

20 La cantidad de carga de relleno abrasiva empleada en la capa de compuesto puede variar dentro de amplios márgenes en función de la finalidad de uso. Pero por lo general pueden conseguirse resultados ventajosos cuando la cantidad de las cargas de relleno abrasivas dentro de la capa del compuesto se sitúa entre el 1 y el 10 % en peso, con preferencia entre el 1 y el 5 % en peso y con preferencia especial entre el 1,5 y el 3 % del peso total de la capa de compuesto acabada.

25 Las cargas de relleno son partículas. Las partículas pueden presentar cualquier forma. Pueden tener forma p.ej. de bolas, de bloques o de plaquitas. Los expertos ya saben que las partículas pueden presentar a menudo formas irregulares, p.ej. cuando son agregados. En el supuesto de que no haya direcciones privilegiadas, para la determinación del tamaño se supone a menudo que la forma es esférica. En el caso de partículas en forma de plaquitas o de escamas existen dos direcciones privilegiadas.

30 En una forma preferida de ejecución de la invención, por lo menos una carga de relleno abrasiva, con mayor preferencia una carga de relleno abrasiva, tiene una geometría de plaquita, un ejemplo de ello es el corindón de plaquitas. En otra forma preferida de ejecución de la invención se emplean por lo menos una carga de relleno abrasiva de geometría de plaquitas y una carga de relleno abrasiva que no tenga geometría de plaquitas, p.ej. partículas sin dirección privilegiada, p.ej. una mezcla de corindón de tipo plaquita y corindón radial. En el supuesto de que se utilicen cargas de relleno abrasivas en forma de plaquitas y cargas de relleno abrasivas que no tengan forma de plaquitas, la proporción de equilibrio entre la carga de relleno abrasiva de forma de plaquitas y la carga de relleno abrasiva que no tiene forma de plaquitas en la capa se situará con preferencia entre 1 y 10, con mayor preferencia entre 1,5 y 5 y con preferencia especial entre 2 y 3.

35 La capa de compuesto acabada después de la densificación térmica puede tener p.ej. un grosor de capa de hasta 20 µm, con preferencia hasta 10 µm y con preferencia especial hasta 4 µm, sin que aparezcan grietas durante el secado ni durante la densificación. Por lo general el grosor de capa se sitúa por lo menos en 1 µm, con preferencia por lo menos en 2 µm. El grosor de la capa de compuesto puede situarse p.ej. entre 3 y 8 µm. Para conseguir el efecto deseado, el tamaño de las partículas del material duro empleado en las cargas de relleno será menor que el grosor de la capa de compuesto resultante de la densificación térmica. El tamaño de partícula es con preferencia netamente inferior al grosor de la capa de compuesto, p.ej. el tamaño de las partículas es por lo menos 2 veces menor y con preferencia por lo menos 5 veces menor (es decir, el tamaño de las partículas es con preferencia menor que 1/2, con mayor preferencia menor que 1/5 del grosor de la capa).

40 En el caso de las partículas que no tienen forma de plaquitas, es decir, en especial en el caso de partículas sin direcciones privilegiadas, el tamaño de partícula se refiere al diámetro. En tales casos se entiende por diámetro el diámetro medio referido al volumen medio (valor d<sub>50</sub>). Este valor puede determinarse p.ej. ópticamente con dispersión dinámica de rayos láser, p.ej. con un analizador de tipo UPA (Ultrafine Particle Analyzer, Leeds Northrup).

45 Cuando se emplean cargas de relleno abrasivas de forma de plaquitas, en especial las de materiales duros, se ha puesto de manifiesto de modo sorprendente que en estas partículas de forma de plaquitas el tamaño de partícula relevante no es el diámetro, sino el grosor de las plaquitas. Por consiguiente, en el caso de las partículas de cargas de relleno de forma de plaquitas, el grosor de estas tendrá que ser menor, con preferencia claramente menor que el grosor de la capa de compuesto. El diámetro referido a las dos direcciones privilegiadas no es considerable y puede ser incluso mayor que el grosor de la capa. Dado que en el caso de las plaquitas el grosor es por naturaleza mucho menor que el diámetro, se podrán emplear dichas plaquitas con un diámetro relativamente grande.

65

Las dimensiones de las partículas de forma de plaquita, es decir, el grosor y el diámetro, pueden determinarse p.ej. con el microscopio óptico, por evaluación de la imagen. Dado que son partículas de tipo plaquita, el diámetro se refiere al diámetro lateral o al diámetro equivalente de un círculo, cuya proyección genere la misma superficie, en la posición estable de las partículas. El grosor y el diámetro significan aquí el grosor medio y el diámetro medio, referidos al volumen medio (valor  $d_{50}$ ).

Dado que las cargas de relleno abrasivas de forma de plaquitas, p.ej. el corindón de forma de plaquitas, proporcionan resultados especialmente buenos, es preferida la utilización por lo menos de una carga de relleno abrasiva en forma de plaquitas, en especial de un material duro. El grosor de las plaquitas es con preferencia inferior a 1  $\mu\text{m}$ . De modo preferido, las cargas de relleno de forma de plaquitas se emplean con un grosor de 0,100 a 0,3  $\mu\text{m}$ , siendo el diámetro de 3 a 10  $\mu\text{m}$ . Las cargas de relleno de forma de plaquitas empleadas con preferencia especial tienen un grosor situado aprox. en 0,2 micras y un diámetro de plaquita comprendido aprox. entre 3 y 7  $\mu\text{m}$ . De este modo se consiguen superficies muy lisas con capas de pocos  $\mu\text{m}$  de grosor.

La capa de compuesto contiene una matriz inorgánica vítrea. Por la combinación de esta matriz y las cargas de relleno de su interior, empleadas según la invención, tal como se ha descrito previamente, se obtiene de modo sorprendente una capa ultradura. La matriz contiene con preferencia un silicato alcalinotérreo y/o alcalino. Los expertos ya conocen la obtención de tales matrices inorgánicas vítreas o de matrices que contienen silicatos alcalinotérreos y/o alcalinos. En este caso se trata con preferencia especial de una matriz que se obtiene con arreglo al procedimiento y con los materiales descritos en el documento DE-A-10 2004 001097.

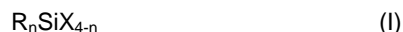
Para producir la capa de compuesto se aplica (se deposita) sobre un sustrato metálico una composición de recubrimiento, que contiene un producto hidrolizado o condensado de un compuesto hidrolizable como compuesto previo de la matriz formado del vidrio y una o varias cargas de relleno abrasivas, con preferencia de un material duro, siendo el diámetro de las partículas de las cargas de relleno o, en el caso de las partículas de cargas de relleno que tienen geometría de plaquitas, el grosor de las partículas de las cargas de relleno de la composición de recubrimiento menor que el grosor de de la capa de compuesto. Es decir, la capa de compuesto se aplica por vía química húmeda.

El hidrolizado o condensado de compuestos hidrolizables es con preferencia una suspensión o una solución de recubrimiento, con preferencia especial un sol que se obtiene con preferencia por el procedimiento sol-gel o por procesos similares de hidrólisis y condensación.

Los compuestos hidrolizables abarcan con preferencia por lo menos un silano hidrolizable modificado orgánicamente. El hidrolizado o condensado es con preferencia especial una suspensión o una solución de recubrimiento que contiene silicatos alcalinos o alcalinotérreos y con preferencia un sol de recubrimiento que contiene silicatos alcalinos o alcalinotérreos.

Como suspensión o solución de recubrimiento que contiene silicatos alcalinos o alcalinotérreos se emplea con preferencia una composición de recubrimiento que se obtiene por hidrólisis y condensación por lo menos de un silano hidrolizable modificado orgánicamente, en presencia de óxidos o hidróxidos de metales alcalinos o alcalinotérreos y eventualmente partículas nanométricas de  $\text{SiO}_2$ .

Una composición de recubrimiento de este tipo puede obtenerse p.ej. por hidrólisis y condensación de uno o de varios silanos de la fórmula general (I):



en la que los grupos X, iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, iguales o distintos entre sí, significan hidrógeno, restos alquilo, alquenoilo o alquilo de hasta 4 átomos de carbono y restos arilo, aralquilo y alcarilo de 6 a 10 átomos de carbono y n significa el número 0, 1 ó 2; con la condición de que por lo menos se emplee un silano, en el que  $n = 1$  ó 2, o los oligómeros derivados del mismo, en presencia por lo menos de un compuesto elegido entre el grupo de los óxidos y de los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, añadiéndose eventualmente partículas nanométricas de  $\text{SiO}_2$ .

Entre los anteriores silanos de la fórmula (I) se encuentra por lo menos un silano, en cuya fórmula general n adopta el valor 1 ó 2. Por lo general se emplea una combinación de por lo menos dos silanos de la fórmula general (I), pero se emplea con preferencia por lo menos un silano de la fórmula (I), en la que  $n = 0$  y por lo menos un silano de la fórmula (I), en la que  $n = 1$  ó 2. En este caso se utilizan estos silanos con preferencia en una proporción tal que el valor promedio de n (referido a moles) se sitúe entre 0,2 y 1,5, con ventaja entre 0,5 y 1,0. El valor promedio de n se sitúa con preferencia especial entre 0,6 y 0,8.

Los grupos X de la fórmula general (I), que pueden ser iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo. Los ejemplos concretos de grupos X hidrolizables son los átomos de halógeno (en especial de cloro y de bromo), los grupos alcoxi y los grupos aciloxi que tengan hasta 6 átomos de carbono. Son especialmente preferidos

los grupos alcoxi, en especial los grupos alcoxi C<sub>1-4</sub>, como el metoxi, etoxi, n-propoxi e i-propoxi. Los grupos X de un silano son con preferencia idénticos, utilizándose con preferencia especial los grupos metoxi y en especial los etoxi.

Los grupos R de la fórmula general (I), que en el caso de que n = 2 pueden ser iguales o idénticos, son p.ej. hidrógeno, grupos alquilo, alqueniilo o alquiniilo de hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo o alcarilo de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos concretos de grupos de este tipo son el metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo y tert-butilo, vinilo, alilo y propargilo, fenilo, toliilo y bencilo. Los grupos R pueden tener los sustituyentes habituales, pero tales grupos con preferencia no llevan sustituyentes. Los grupos R preferidos con los grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, en especial el metilo, el etilo y el fenilo.

Se emplea con preferencia por lo menos un alquiltrialcoxisilano de la fórmula (I), en especial el metiltrietoxisilano (MTEOS), metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano y etiltrietoxisilano. Se utiliza además con preferencia por lo menos un tetraalcoxisilano, en especial el tetraetoxisilano (TEOS) y el tetrametoxisilano.

Según la invención es preferido que se utilicen por lo menos dos silanos de la fórmula general (I), en la que en un caso n = 0 y en el otro caso n = 1. Estas mezclas de silanos contienen por ejemplo un alquiltrialcoxisilano (p.ej. (m)etiltri(m)etoxisilano) y un tetraalcoxisilano (p.ej. tetra(m)etoxi-silano), que se utilizan con preferencia en una proporción tal, que el valor promedio de n se sitúe dentro de los intervalos indicados previamente. Una combinación especialmente preferida de silanos de partida de la fórmula (I) es la formada por el metiltri(m)etoxisilano y el tetra(m)etoxisilano. En tal caso (m)etoxi y (m)etilo significan metoxi o etoxi y metilo o etilo.

La hidrólisis y la condensación o la policondensación del o de los silanos de la fórmula (I) se realiza en presencia por lo menos de un compuesto del grupo de los óxidos y de los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos.

Estos óxidos e hidróxidos son con preferencia los de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba. Son ejemplos de ello el Li<sub>2</sub>O, LiOH, Na<sub>2</sub>O, NaOH, KOH, Mg(OH)<sub>2</sub>, CaO, Ca(OH)<sub>2</sub>, BaO y Ba(OH)<sub>2</sub>, siendo preferidos los hidróxidos.

Se emplean con preferencia los hidróxidos u óxidos de metales alcalinos, en especial de Na y/o K, en especial NaOH y KOH. Cuando se emplee un óxido o un hidróxido de metales alcalinos, este se utilizará con preferencia en una cantidad tal que la proporción entre los átomos de Si y del metal alcalino se sitúe entre 20:1 y 7:1, en especial entre 15:1 y 10:1, tomándose también en consideración la cantidad de Si de las partículas de SiO<sub>2</sub> nanométricos, si se utilizan. En cualquier caso, la proporción entre los átomos de silicio y de metal alcalinotérreo y/o metal alcalino se elegirá para que tenga un valor tan grande que el recubrimiento resultante no sea soluble en agua (por ejemplo en el caso del silicato sódico o vidrio soluble).

Las partículas de SiO<sub>2</sub> nanométrico, que se emplean eventualmente además de los silanos hidrolizables de la fórmula general (I), se utilizarán con preferencia en una cantidad tal que la proporción entre todos los átomos de Si de los silanos de la fórmula general (I) y todos los átomos de Si de las partículas de SiO<sub>2</sub> nanométrico se sitúe entre 5:1 y 1:2, en especial entre 3:1 y 1:1.

Se entiende por partículas de SiO<sub>2</sub> nanométrico las partículas de SiO<sub>2</sub>, cuyo diámetro medio referido al volumen medio (valor d<sub>50</sub>) se sitúa con preferencia en un valor inferior a 100 nm, con mayor preferencia inferior a 50 nm y en especial inferior a 30 nm. Este tamaño puede determinarse ópticamente con rayos láser, del modo descrito previamente para las cargas de relleno. En este caso pueden utilizarse también p.ej. los productos ácido silícico comercia-

les, p.ej. los soles de sílice, por ejemplo los productos Levasil<sup>®</sup>, soles de sílice de Bayer AG, o los ácidos silícicos pirogénicos, p.ej. los productos Aerosil de Degussa. Los materiales en forma de partículas pueden añadirse en forma pulverulenta o de soles. Pero también pueden formarse "in situ" por hidrólisis y policondensación de los silanos.

En una forma de ejecución, durante la hidrólisis y policondensación de los silanos pueden añadirse uno o varios compuestos hidrolizables adicionales, que no contengan silicio. El compuesto es con preferencia un compuesto de boro o un compuesto metálico. Cuando se utilizan estos compuestos metálicos o de boro hidrolizables para la hidrólisis y condensación, el metal o el boro se integran en la matriz. El compuesto hidrolizable tiene con preferencia la fórmula general (II):



en la que M significa un metal de los grupos principales de I a VIII o de los grupos secundarios de II a VIII del Sistema Periódico de los Elementos o es boro, X tiene el significado definido para la fórmula (I), pudiendo dos grupos X reemplazarse por un grupo oxo; y "a" corresponde a la valencia del elemento.

Los ejemplos de tales compuestos son los compuestos de elementos que generan el vidrio o la cerámica, en especial los compuestos por lo menos de un elemento M de los grupos principales de III a V y/o de los grupos secundarios de II a IV del Sistema Periódico de los Elementos. Son con preferencia compuestos hidrolizables de Al, B, Sn,

Ti, Zr, V o Zn, en especial los del Al, Ti o Zr, o mezcla de dos o más de estos elementos. Pueden utilizarse también p.ej. los compuestos hidrolizables de los elementos de los grupos principales I y II del Sistema Periódico (p.ej. Na, K, Ca y Mg) y de los grupos secundarios de V a VIII del Sistema Periódico (p.ej. Mn, Cr, Fe y Ni). Pueden utilizarse también compuestos hidrolizables de los lantanoides, p.ej. el Ce. Son preferidos los compuestos hidrolizables de los elementos B, Ti, Zr y Al, siendo especialmente preferido el Ti.

Los compuestos preferidos son p.ej. los alcóxidos de B, Al, Zr y Ti. Los compuestos hidrolizables apropiados son p.ej.  $\text{Al}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-n\text{-C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{Al}(\text{O}-\text{sec}-\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlCl}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{Ti}(\text{2-etilhexoxi})_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{O}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{2-etilhexoxi})_4$ , y los compuestos de Zr que tengan restos sequestrantes, p.ej. restos  $\beta$ -dicetona y (met)acrilato, etanolato sódico, acetato potásico, ácido bórico,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OCH}_3)_4$ ,  $\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ,  $\text{VOCl}_3$  y  $\text{VO}(\text{OCH}_3)_3$ .

La hidrólisis y policondensación de los silanos pueden realizarse en ausencia o presencia de un disolvente orgánico. Con preferencia no se añade disolvente orgánico alguno. En caso de emplear un disolvente orgánico, los componentes de partida son con preferencia soluble en el medio de reacción. Por lo demás, la hidrólisis y policondensación pueden realizarse con arreglo a los métodos que son familiares para los expertos. Para la hidrólisis y condensación se añade agua. El agua puede añadirse también en exceso, eventualmente una parte del agua no se añade hasta después de haberse realizado por lo menos parcialmente la hidrólisis y/o condensación.

Como disolventes orgánicos son indicados en especial los disolventes miscibles con agua, por ejemplo los alcoholes alifáticos mono- o polihídricos, por ejemplo el metano, etano, 1- ó 2-propanol, los glicoles, por ejemplo los butilglicoles, los éteres, por ejemplo el éter de dietilo, los ésteres, por ejemplo el acetato de etilo, las cetonas, las amidas, los sulfóxidos y las sulfonas o las mezclas de los mismos, por ejemplo una mezcla de etanol, isopropanol y butilglicol. Algunas veces puede ser convenientes el uso de disolventes de punto de ebullición elevado, por ejemplo los poliéteres, como el trietilenglicol, dietiléter del dietilenglicol, monobutiléter del etilenglicol y dimetiléter del tetraetilenglicol. Estos ejemplos son apropiados también para las aplicaciones descritas seguidamente de los disolventes orgánicos.

Con independencia de si antes de la hidrólisis y condensación se añade un disolvente, una vez se haya realizado por lo menos parcialmente la reacción podrá añadirse un disolvente orgánico o incluso agua, p.ej. para ajustar la viscosidad o para añadir las cargas de relleno u otros aditivos. La composición de recubrimiento resultante puede, pues, contener un disolvente orgánico y/o agua.

Las cargas de relleno abrasivas se dispersan con preferencia en esta suspensión o solución de recubrimiento o del sol de la matriz formadora de vidrio con el fin de generar la composición de recubrimiento. Pero también es posible combinar esta carga de relleno con los compuestos hidrolizables y realizar la hidrólisis y/o condensación en presencia de las cargas de relleno. La carga de relleno puede añadirse a la composición de recubrimiento p.ej. directamente en forma de polvo o de suspensión o en un disolvente orgánico.

Aparte de las cargas de relleno abrasivas, la composición de recubrimiento empleada según la invención puede contener los aditivos habituales de la industria de las pinturas, p.ej. aditivos que controlan la reología y el comportamiento de secado, los humectantes y nivelantes, los antiespumantes, tensioactivos, disolventes, colorantes y pigmentos, en especial los pigmentos de color o pigmentos de efecto. Pueden añadirse también los mateantes habituales, p.ej. los polvos de  $\text{SiO}_2$  micrométrico o los polvos cerámicos, con el fin de conseguir capas mate que tengan propiedades anti-huellas dactilares. En el supuesto de que se utilicen, la hidrólisis y policondensación de los silanos puede realizarse en presencia de los mateantes, p.ej. polvos de  $\text{SiO}_2$  micrométrico o polvos cerámicos. Pero estos pueden agregarse también a la composición de recubrimiento en un momento posterior.

La composición de recubrimiento puede aplicarse (depositarse) por los métodos habituales de química húmeda, p.ej. inmersión, colada, centrifugación, pulverización (atomización), aplicación con rodillos, con brocha, con rasqueta o recubrimiento mediante el paso por debajo de la cortina de pintura (curtain coating). Se puede realizar también p.ej. un procedimiento de impresión, p.ej. de serigrafía.

La composición de recubrimiento aplicada sobre la superficie metálica se seca normalmente a temperatura ambiente o bien a una temperatura ligeramente elevada, p.ej. de hasta  $100^\circ\text{C}$ , en especial de hasta  $80^\circ\text{C}$ , y después se condensa térmicamente para formar una capa de tipo vítrea. La densificación térmica puede realizarse eventualmente también por radiación IR o bien láser.

Las temperaturas de densificación pueden variar dentro de amplios intervalos y dependen también por naturaleza de los materiales empleados. Los expertos ya conocen los intervalos apropiados. La densificación térmica se realiza por lo general a una temperatura entre  $300$  y  $800^\circ\text{C}$ , con preferencia entre  $350$  y  $700^\circ\text{C}$ . Por la densificación térmica se carboniza también el material orgánico eventualmente presente, de manera total o bien hasta dejar solo un resto deseado muy pequeño, de modo que se genera una capa inorgánica vítrea. La composición de recubrimiento en películas compactas de  $\text{SiO}_2$ , p.ej. sobre superficies de acero inoxidable o de acero, incluso a temperaturas relativamente bajas, por lo general superiores a  $400^\circ\text{C}$ .

Las capas pueden densificarse térmicamente en una atmósfera normal u oxidante, en atmósfera de gas inerte o en atmósfera reductora o con ciertas cantidades de hidrógeno. La densificación térmica puede constar también de dos o más pasos de condiciones distintas o bien cambiantes de modo sucesivo, lo cual es además preferido en general.

5 Por ejemplo, la densificación térmica se puede realizar en un primer paso en atmósfera oxidante y a temperaturas relativamente bajas para carbonizar el material orgánico y después en un segundo paso en atmósfera inerte y a temperaturas relativamente altas se puede llevar a cabo la densificación definitiva.

10 Se puede densificar p.ej. en el primer paso en una atmósfera que contenga oxígeno, p.ej. en aire o, como alternativa, con vacío, p.ej. con una presión residual de  $\leq 15$  mbares. La temperatura final puede situarse entre 100 y 500°C, con preferencia entre 150 y 450°C, dependiendo las temperaturas exactas entre otras de las condiciones elegidas y del tratamiento posterior deseado.

15 Durante la densificación en atmósfera que contiene oxígeno es preferido emplear aire comprimido como gas de proceso. Es preferido introducir cada hora una cantidad de gas de proceso que sea de 3 a 10 veces mayor que el volumen de la cámara del horno, con lo cual la sobrepresión en la cámara interior del horno se situará entre 1 y 10 mbares, con preferencia entre 2 y 3 mbares. Al mismo tiempo, durante este paso del proceso se puede ajustar la presión parcial del vapor de agua del gas del proceso mediante la introducción de agua en la corriente de aire comprimido antes su entrada en el horno. De este modo puede ajustarse la microporosidad de la capa predensificada o incluso de la capa densificada definitiva. Para producir los recubrimientos, que tengan que estar completamente densificados a una temperatura entre 450 y 500°C, es preferido p.ej. trabajar a una temperatura entre 200 y 400°C, con preferencia especial entre 250 y 350°C y ajustar la humedad relativa del aire del gas del proceso entre el 50 y el 100 % (cantidad de agua referida a la temperatura ambiente). Para el resto de proceso de densificación hasta llegar a la temperatura final de 450 a 500°C recién nombrada se interrumpe la adición de agua.

25 En el segundo paso del tratamiento térmico se realiza otra densificación con formación de la capa de tipo vítreo. El segundo paso de tratamiento térmico se realiza con preferencia en una temperatura final comprendida entre 350 y 700°C, de modo más preferido entre 400 y 600°C y con preferencia especial entre 450 y 560°C. Estos intervalos de temperatura son también preferidos cuando la densificación se realiza en un paso. El segundo paso se efectúa con preferencia en una atmósfera de bajo contenido de oxígeno o en una atmósfera sin oxígeno, con un contenido muy bajo de oxígeno ( $\leq 0,5$  % en volumen). Se puede trabajar p.ej. a presión normal o con vacío. Como atmósfera de bajo contenido de oxígeno se puede emplear un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, con una sobrepresión de 1 a 10 mbares, con preferencia de 1 a 3 mbares.

35 Se pueden llevar a cabo también más de dos pasos de densificación. Es conveniente por ejemplo, después de los dos pasos de densificación antes citados, continuar con otro paso de densificación en condiciones reductoras, p.ej. con una mezcla de hidrógeno y nitrógeno (Formiergas). Más detalles sobre pasos apropiados de densificación y sobre las condiciones correspondientes se encontrarán también en el documento DE-A-10 2004 001097.

40 La densificación térmica se realiza por lo general con un programa de control de temperaturas, que permite elevar la temperatura con una cierta velocidad hasta alcanzar la temperatura máxima final. Las temperaturas mencionadas previamente para la densificación se refieren a esta temperatura máxima final. Los tiempos de residencia (permanencia) a las temperaturas máxima durante los pasos de densificación se sitúan habitualmente entre 5 y 75 min y con preferencia entre 20 y 65 min.

45 De este modo se pueden lograr capas de tipo vítreo sobre las superficies metálicas, que presentan una resistencia muy elevada al rayado y a la abrasión. Forman también una capa que cierra herméticamente, que impide la penetración del oxígeno en la superficie metálica incluso a temperaturas elevadas o bien la reduce en gran manera, asegura una excelente protección anticorrosiva y además evita suciedades, p.ej. causadas por las huellas dactilares, agua, aceite, grasa, tensioactivos y polvo. Se pueden obtener p.ej. recubrimientos ultraduros con función anti-huellas dactilares.

50 Eventualmente pueden preverse una o varias capas intermedias intercaladas entre el sustrato metálico y la capa de compuesto, p.ej. para mejorar el anclaje, para aportar una protección adicional o para generar efectos ópticos adicionales. Habitualmente se emplean también para ello capas vítreas inorgánicas. Las capas intercaladas pueden aplicarse también por métodos de química húmeda o de otro tipo, p.ej. por CVD o PVD, después pueden densificarse por separado o, con preferencia, junto con la capa de compuesto. Para la densificación térmica pueden emplearse las mismas condiciones que se han descrito previamente para la capa de compuesto, pero en función de la composición puede ser también conveniente aplicar condiciones distintas. Normalmente, las capas intermedias son también capas vítreas inorgánicas, en una forma preferida de ejecución pueden ser capas que contengan silicatos alcalinos o alcalinotérreos, que ya se han descrito para la capa de compuesto.

60 Por lo general, la o las capas intermedias no contienen cargas de relleno abrasivas como la capa de compuesto. Pero según su finalidad pueden contener otros aditivos. Dado que la capa de compuesto puede formarse para que sea transparente, es posible p.ej. integrar pigmentos de color o pigmentos de efecto en la o las capas intermedias,



para generar los efectos decorativos deseados. También es posible integrar directamente los pigmentos de color o pigmentos de efecto en la capa de compuesto, en tal caso las capas intermedias pueden estar presentes o no. En el supuesto de que en este caso estén presentes una o varias capas intermedias, entonces podrán contener eventualmente pigmentos de color o de efecto.

5 El sustrato metálico provisto de capa de compuesto puede ser un producto semifabricado, por ejemplo planchas, chapas, tubos, varillas o alambres, un componente o un producto acabado. Puede utilizarse p.ej. en instalaciones, herramientas, electrodomésticos, componentes eléctricos, máquinas, piezas de vehículos, en especial piezas de  
10 automóvil, plantas de producción, fachadas, dispositivos de acarreo (transporte), carcasas de conmutación eléctrica, planchas domésticas, carcasas de teléfono o partes de los mismos. Los recubrimientos son apropiados en especial para sustratos metálicos, por ejemplo carcasas metálicas de aparatos electrónicos, componentes metálicos de aparatos ópticos, piezas metálicas del habitáculo o de la carrocería de vehículos, componentes metálicos de aparatos técnicos de medicina, componentes metálicos de electrodomésticos, otros aparatos eléctricos, aparatos para la práctica del deporte, armas, munición, turbinas, útiles domésticos, p.ej. recipientes, cuchillos, componentes metálicos para fachadas, componentes metálicos de sensores, partes de máquinas transportadoras, piezas metálicas de muebles, máquinas para el jardín, máquinas agrícolas, herrajes, componentes de motores y plantas de producción en general.

20 La invención se ilustra con más detalle en los ejemplos siguientes, que en modo alguno se han pensado para limitar el alcance de la invención.

### Ejemplos

25 Producción de recubrimientos muy resistentes al rayado y con función anti-huellas dactilares

30 Ejemplo 1. Recubrimiento incoloro muy resistente al rayado para carcasas de acero inoxidable de conmutadores eléctricos, chorreadas con arena

a) Barniz de base (1) (sol de silicato sódico para recubrimiento)

35 Se agitan a temperatura ambiente durante una noche (por lo menos 12 horas) 25 ml (124,8 mmoles) de metiltrietoxisilano (MTEOS) con 7 ml (31,4 mmoles) de tetraetoxisilano (TEOS) y 0,8 g (20 mmoles) de hidróxido sódico, hasta que se disuelva la totalidad del hidróxido sódico y se forme una solución amarilla transparente.

40 A continuación se añaden lentamente por goteo a temperatura ambiente 3,2 ml (177,8 mmoles) de agua, con lo cual la solución se calienta. Una vez finalizada la adición de agua se agita la solución amarilla transparente a temperatura ambiente, hasta que se haya enfriado de nuevo y a continuación se filtra en un filtro que tiene un tamaño de poros de 0,8  $\mu\text{m}$ .

b) Suspensión del pigmento (2):

45 En una máquina Dispermat se homogeneiza a 20°C con enfriamiento durante 15 minutos una mezcla de un 50 % en peso de Alusion  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corindón de tipo plaquitas, tamaño de partícula  $d_{90} = 18 \mu\text{m}$ ) en 2-propanol, seguidamente se determina el contenido de la suspensión por concentración mediante evaporación de una muestra del producto final (contenido de sólidos = 40,0 % en peso).

c) Suspensión del pigmento (3):

50 En una máquina Dispermat se homogeneiza con enfriamiento durante 10 minutos una mezcla de un 50 % en peso de F1000  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (corindón radial, roto (troceado), tamaño de partícula de 1 a 10  $\mu\text{m}$ ) en 2-propanol, seguidamente se determina el contenido de la suspensión por concentración mediante evaporación de una muestra del producto final (40,0 % en peso).

d) Barniz de recubrimiento (4)

55 Para preparar el barniz de recubrimiento (4) se depositan en la mezcladora 0,9 kg del barniz de base (1), se le añaden 100 g de monobutiléter del etilenglicol y se agita. Con agitación se añaden 30 g de suspensión de pigmento (2) y 45 g de suspensión de pigmento (3) y se continúa la agitación durante 20 minutos más.

60 e) Recubrimiento

65 Después de la filtración en un tamiz filtrante de 100  $\mu\text{m}$  se aplica por pulverización el barniz de recubrimiento (4) en una instalación industrial de proyección plana sobre cinta transportadora (Flachspritzanlage) hasta lograr un grosor de película húmeda de 11  $\mu\text{m}$  sobre las piezas de acero inoxidable, limpiadas previamente en un baño alcalino comercial, y después se secan las piezas a temperatura ambiente durante 15 minutos.

f) Endurecimiento

5 Una vez aplicado el recubrimiento se introducen las piezas recubiertas en un horno de retorta, que se conecta al vacío, y se endurecen en un primer paso de calentamiento a 200°C en aire y después a 500°C en nitrógeno puro durante 1 h. La capa de vidrio endurecida (fraguada) tiene un grosor de 4 µm.

Ejemplo 2. Recubrimiento pigmentado de color oro, muy resistente al rayado, sobre acero inoxidable

10 a) Barniz cubriente (de acabado) (5)

Para preparar el barniz cubriente (5) se depositan en la mezcladora 0,9 kg del barniz de base (1) del ejemplo 1, se le añaden 100 g de monobutíler del etilenglicol y se mezclan. Después se añaden con agitación 30 g de la suspensión de pigmento (2) y 45 g de la suspensión de pigmento (3) del ejemplo 1.

15

b) Barniz de recubrimiento (6)

Para preparar el barniz de recubrimiento (6) se añaden con agitación y en porciones 20 g de Iriodin 323 "Royal Gold" (tamaño de partícula: 5-25 µm) y 10 g de Iriodin 120 (plateado fino, tamaño de partícula: 5-25 µm) sobre 0,9 kg de barniz de base (1) del ejemplo 1. Seguidamente se añaden 100 g de monobutíler del etilenglicol y se mezclan.

20

c) Recubrimiento

Después de filtrar en un tamiz filtrante de 100 µm se pulveriza el barniz de recubrimiento (6) en una instalación industrial de proyección plana sobre cinta transportadora (Flachspritzanlage) hasta formar una película húmeda de 7 µm de grosor sobre las suelas (planchas) de acero inoxidable chorreadas con arena y limpiadas previamente con agua destilada y seguidamente se secan a temperatura ambiente durante 15 minutos. En el segundo paso de recubrimiento que sigue se aplica en la misma instalación otro recubrimiento con barniz cubriente (5) (grosor de película húmeda: 7 µm) y se seca también durante 15 minutos.

25

30

d) Endurecimiento

Después de realizar el recubrimiento se introducen las piezas recubiertas en un horno de cámara de aire circulante, se calientan en un primer paso a 350°C en aire con adición controlada de agua y después a 475°C en aire seco durante 1 h. La capa de vidrio endurecida tiene un grosor de 6 µm.

35

Ejemplo 3. Recubrimiento rojo, muy resistente al rayado, sobre acero inoxidable

40 a) Barniz de recubrimiento (7)

Para preparar el barniz de recubrimiento (7) se depositan en la mezcladora 0,9 kg de barniz de base (1) del ejemplo 1, se les añaden 100 g de monobutíler de etilenglicol y se mezclan. Seguidamente se añaden con agitación 30 g de suspensión de pigmento (2) y 45 g de suspensión de pigmento (3) del ejemplo 1. A continuación se realiza con agitación la adición en porciones de 30 g de Iriodin 4504 "lavarot" (color rojo lava) (tamaño de partícula: 5-25 µm).

45

b) Recubrimiento

Después de la filtración en un tamiz filtrante de 100 µm se aplica por pulverización el barniz de recubrimiento (7) en una instalación industrial de proyección plana sobre cinta transportadora (Flachspritzanlage) hasta lograr un grosor de película húmeda de 12 µm sobre las piezas de acero inoxidable, limpiadas previamente en un baño alcalino comercial, y después se secan las piezas a temperatura ambiente durante 15 minutos.

50

c) Endurecimiento

Una vez realizado el recubrimiento se introducen las piezas recubiertas en un horno de cámara de aire circulante y se endurece el barniz en un programa de tres pasos: a 350°C con aportación de aire y vapor de agua, seguidamente a 500°C en aire seco durante 1 hora y finalmente en atmósfera reductora (95% de N<sub>2</sub> + 5% de H<sub>2</sub>) a 400°C durante 1 hora. La capa de vidrio endurecida tiene un grosor de 5 µm.

55

60 Ejemplo 4. Recubrimiento anticorrosivo incoloro, muy resistente al rayado, sobre titanio

a) Barniz de recubrimiento (8)

## ES 2 382 761 T3

Para preparar el barniz cubriente (8) se depositan en la mezcladora 0,67 kg del barniz de base (1) del ejemplo 1, se le añaden 0,33 g de 2-propanol y se mezclan. Después se añaden con agitación 23 g de la suspensión de pigmento (2) y 35 g de la suspensión de pigmento (3) y se continúa la agitación durante 20 minutos.

### 5 b) Recubrimiento

Después de la filtración en un tamiz filtrante de 100  $\mu\text{m}$  se aplica por pulverización el barniz de recubrimiento (8) en una instalación de pintura robotizada industrial hasta lograr un grosor de película húmeda de 8  $\mu\text{m}$  sobre sustratos de titanio limpiados previamente en un baño alcalino y después se secan los sustratos a temperatura ambiente durante 15 minutos.

### 10 c) Endurecimiento

Una vez aplicado el recubrimiento se introducen las piezas recubiertas en un horno de retorta, que se conecta al vacío, y se endurecen en un primer paso de calentamiento a 200°C en aire y después a 530°C en nitrógeno puro durante 1 h. La capa de vidrio endurecida (fraguada) tiene un grosor de 3  $\mu\text{m}$ .

Las capas de compuesto de los ejemplos de 1 a 4 se caracterizan todas por una resistencia muy alta al rayado y a la abrasión. Por lo tanto no resultan dañadas por ejemplo con materiales (cuerpos) de limpieza (fregado) de corindón fijado sobre polímero.

**REIVINDICACIONES**

1. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto formada por una matriz inorgánica de tipo vítreo, que contiene una o varias cargas de relleno abrasivas; el diámetro de las partículas de las cargas de relleno o la geometría de plaquita de las partículas de las cargas de relleno es menor que el grosor de la capa de compuesto y la cantidad de las cargas de relleno abrasivas dentro de la capa de compuesto se sitúa entre el 1 y el 35 % del peso total de la capa de compuesto acabada.
2. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto según la reivindicación 1, caracterizado porque la carga de relleno abrasiva es una carga de relleno de un material duro.
3. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto según la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, caracterizado porque la matriz vítrea inorgánica contiene un silicato alcalino o alcalinotérreo.
4. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque por lo menos una carga de relleno abrasiva se elige entre los carburos, nitruros o boruros de metales de transición, los diamantes naturales o sintéticos, el corindón, las piedras preciosas naturales o sintéticas, el boro, el nitruro de boro, el carburo de boro, el carburo de silicio, el nitruro de silicio y el  $Al_2O_3$  en forma de plaquitas, dicha carga de relleno de material duro se elige con preferencia entre el corindón, el carburo de silicio y el carburo de volframio.
5. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque el diámetro de las partículas de las cargas de relleno o, en caso de que las partículas de cargas de relleno tengan una geometría de plaquita, el grosor de las partículas de las cargas de relleno es por lo menos 5 veces menor que el grosor de la capa de compuesto.
6. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque la matriz inorgánica vítrea contiene por lo menos una carga de relleno abrasiva en forma de plaquitas y una carga de relleno abrasiva que no tiene forma de plaquitas.
7. Sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque entre el sustrato metálico y la capa ultradura de compuesto se intercalan una o varias capas intermedias y/o se integran pigmentos de color o pigmentos de efecto en la capa del compuesto o en una capa intermedia.
8. Procedimiento de fabricación de un sustrato metálico con una capa ultradura de compuesto, en el que se aplica sobre el sustrato metálico una composición de recubrimiento, que contiene un hidrolizado o un condensado de un compuesto hidrolizable como material previo de la matriz formadora de vidrio, y una o varias cargas de relleno abrasivas y se densifica (se compacta) térmicamente, formándose la capa de compuesto; el diámetro de las partículas de las cargas de relleno o, en caso de que las partículas de cargas de relleno tengan una geometría de plaquita, el grosor de las partículas de las cargas de relleno de la composición de recubrimiento es menor que el grosor de la capa de compuesto y la cantidad de las cargas de relleno abrasivas dentro de la capa de compuesto se sitúa entre el 1 y el 35 % del peso total de la capa de compuesto acabada.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque el hidrolizado o el condensado de un compuesto hidrolizable contiene un sol de silicato alcalino o alcalinotérreo, dicho sol de silicato alcalino o alcalinotérreo se obtiene con preferencia por hidrólisis y condensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I):
- $$R_nSiX_{4-n} \quad (I)$$
- en la que los grupos X, iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, iguales o distintos entre sí, significan hidrógeno, restos alquilo, alquenoilo o alquilo de hasta 4 átomos de carbono y restos arilo, aralquilo y alcarilo de 6 a 10 átomos de carbono y n significa el número 0, 1 ó 2; con la condición de que por lo menos se emplee un silano, en el que  $n = 1$  ó  $2$ , o los oligómeros derivados del mismo, en presencia por lo menos de un compuesto elegido entre el grupo de los óxidos y de los hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque antes de la hidrólisis y condensación se añaden partículas nanométricas de  $SiO_2$  y/o se utiliza el óxido o el hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo en una cantidad tal que la proporción de átomos Si:metal alcalino o alcalinotérreo se sitúe entre 20:1 y 7:1.