

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 433 816**

51 Int. Cl.:

C08G 77/38 (2006.01)

C09D 5/08 (2006.01)

C08K 5/54 (2006.01)

F24C 14/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2006 E 06830722 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 1979399**

54 Título: **Laca de recubrimiento resistente a pirólisis**

30 Prioridad:

17.01.2006 DE 102006002264

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

12.12.2013

73 Titular/es:

**BSH BOSCH UND SIEMENS HAUSGERÄTE
GMBH (100.0%)
CARL-WERY-STRASSE 34
81739 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:

**GIER, ANDREAS;
KALLEDER, AXEL;
JÖRDENS, FRANK;
SALOMON, JÜRGEN y
SCHMIDMAYER, GERHARD**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 433 816 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

Laca de recubrimiento resistente a pirólisis

5 La invención se refiere a un sistema de recubrimiento (una solución de recubrimiento o bien una laca de recubrimiento, todos los tres conceptos se utilizan a continuación como sinónimos) para la protección contra ataques térmicos y químicos de componentes metálicos. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de esta solución de recubrimiento, a un recubrimiento sobre un sustrato metálico, que se puede obtener a partir de la solución de recubrimiento y, a un componente de un aparato de cocción, que presenta este recubrimiento.

10 Durante la limpieza pirolítica de cocinas y sus accesorios se produce una carga térmica (temperaturas hasta 480 e incluso 500°C) y química (restos de comida) clara de los componentes del horno de cocción o bien del accesorio que están constituidos de materiales metálicos. Con las cargas de choque/impacto previsible, no se pueden emplear capas de esmalte en los componentes correspondientes, puesto que el esmalte tiende a reventarse. Si se intenta aplicar una capa de vidrio de acuerdo con la química húmeda por medio de una laca de recubrimiento fabricada de acuerdo con el procedimiento Sol-Gel, entonces a través del espesor de capa reducido se reduce al mínimo, efectivamente, la tendencia al reventón, pero debido a la porosidad de las capas conocidas hasta ahora se produce una difusión de componentes de productos alimenticios durante la pirólisis. Esto conduce a una mancha claramente visible del recubrimiento.

15 Los fabricantes de aparatos electrodomésticos y especialmente de hornos de cocción domésticos (cocinas), especialmente de aquéllos que tienen la característica de "auto-limpieza pirolítica", tienden a emplear tipos de acero noble económicos para componentes en la zona del horno de cocción. El problema en la utilización de tales aceros reside en que éstos se revienen y/o se corroen fuertemente bajo carga de temperatura. También debido a las sales (especialmente cloruros) contenidas en los restos de productos alimenticios se produce una corrosión por picaduras del acero a temperaturas elevadas.

20 Este problema ha sido abordado siempre de nuevo en el pasado, sin que se haya llegado a soluciones satisfactorias. Se ha tratado de solucionar el problema previendo una superficie de acero noble con una capa de protección transparente, que evita el revenido de la superficie de acero noble bajo carga de temperatura. Por otra parte, también es concebible emplear capas decorativas para acero noble o aceros menos nobles, que protegen el acero contra la corrosión también bajo carga de temperatura y le prestan una óptica decorativa duradera.

25 En particular, se conocen a partir del estado de la técnica numerosos sistemas/lacas de recubrimiento, con los que se pueden decorar superficies de acero. Éstos son los siguientes:

30 Se conoce a partir del documento DE-A 43 38 360 que se pueden fabricar recubrimientos del tipo de vidrio con partículas funcionales utilizando silanos modificados orgánicamente, siendo quemado el recubrimiento orgánico totalmente y sin defectos. En este caso se mezcla una composición, que se puede obtener a través de hidrólisis y condensación de al menos un silano hidrolizable SiX_4 (o un oligómero derivado del mismo) y de al menos un organosilano con al menos un resto hidrolizable y, dado el caso, un resto no hidrolizable (o un oligómero derivado del mismo)m, con al menos un portador funcional como colorante/pigmento resistente a la temperatura, óxido de metal/no metal, ion metálico colorante, coloide metálico o coloide de compuesto metálico y iones metálicos, que reaccionan en condiciones de reducción para formar coloides metálicos. Estos recubrimientos se describen en el documento DE-A 43 38 360 con varios μ de espesor (hasta 3,5 μm). Sin embargo, en la revisión práctica de las enseñanzas publicadas se muestra que los recubrimientos tienen un espesor de sólo aproximadamente 1 μm . Por lo tanto, en la práctica no es posible incorporar en las soluciones de partida para estas capas unos pigmentos con un tamaño de los granos de $> 1 \mu\text{m}$. Además, estos recubrimientos están libres de defectos, efectivamente, después de la externalización a temperatura, pero son porosos especialmente en el intervalo de temperaturas de 200 a 300 °C debido a la descomposición de restos orgánicos. Incluso en este intervalo de temperatura se reviene el acero y no se protegería suficientemente debido a la porosidad del recubrimiento. Además, en tales recubrimientos tampoco se consigue descomponer los restos orgánicos al 100 %. Esto significa de nuevo que durante todo el periodo de tiempo de empleo de tales recubrimientos no se puede asegurar que no se produzcan emisiones nocivas para la salud (con emisiones se entienden aquí también productos de craqueo de los silanos orgánicos de la solución de partida).

40 El documento DE-A 42 17 432 describe que es posible utilizar soluciones a base de organosilanos con la adición de partículas de SiCV de granulometría nanométrica para la fabricación de recubrimientos con un espesor de hasta 10 μm . Estas soluciones se conocen por su buena humidificación y su adherencia característica y se caracterizan por su buena resistencia térmica. Sin embargo, los recubrimientos descritos no son adecuados como una solución para el cometido planteado por dos motivos. En primer lugar, de acuerdo con las enseñanzas del documento DE-A 42 17 432 solamente se pueden recubrir vidrios. En segundo lugar, el técnico experimenta durante el repaso de las instrucciones presentadas en el documento DE-A 42 17 432 que solamente son accesibles recubrimientos fuertemente ácidos (aunque el documento DE-A 42 17 432 manifiesta lo correspondiente para soluciones básicas), como se puede deducir fácilmente a partir de los ejemplos de realización. Pero tales soluciones de recubrimiento

ácidas no son adecuadas para el recubrimiento especialmente de aceros no nobles, puesto que ya durante el proceso de recubrimiento se produciría una corrosión de la superficie del acero. Las zonas de corrosión correspondientes serían puntos defectuosos, que conducirían en el uso sin lugar a dudas a daño o bien destrucción del recubrimiento. Además, se sabe a partir de investigaciones exhaustivas de la solicitante que tales recubrimientos son inadecuados para el empleo en hornos de cocción como consecuencia de su estabilidad insuficiente y la facilidad de limpieza insuficiente así como debido a su tendencia a mancharse (formación de manchas a través de restos de comida pirolizados).

Los documentos DE-A 197 14 949 y 100 59 487 describen la fabricación de soluciones a base de silicatos y su aplicación sobre superficies metálicas. Adicionalmente a los organosilano, el sistema de recubrimiento presenta o bien (i) partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica o (ii) un óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo o (iii) partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica y un óxido / hidróxido alcalino/alcalinotérreo. Los recubrimientos se describen con espesores de hasta 10 µm, pero el espesor de capa crítica es bajo de forma no satisfactoria. Por espesor de recubrimiento crítico se entiende de acuerdo con la invención aquel espesor de recubrimiento en el que no permanecen grietas y/o poros en el recubrimiento hasta después del secado y concentración del sistema de recubrimiento aplicado sobre el sustrato (por ejemplo, vidrio, metal), es decir, hasta que los poros están sinterizados herméticamente durante la compactación, de manera que entonces especialmente durante la pirólisis se elimina la difusión no deseada de restos de comida.

Los documentos EP06640670 A, DE4419706 A1, DE10313630 A1 y DE20121109 U1 publican soluciones de recubrimiento a base de silano.

En resumen, las deficiencias del estado de la técnica en la zona concreta de aplicación de los aparatos de cocción (cocinas) se pueden resumir de la siguiente manera: todos los sistemas / lacas /soluciones de recubrimiento conocidos fallan porque conducen a recubrimientos, que

- presentan una resistencia térmica deficiente y/o
- tienen una acción de protección contra la corrosión deficiente cuando se emplean aceros no nobles y/o
- no impiden las emisiones (como se han definido anteriormente) bajo carga de temperatura o bien incluso las provoca y/o
- no garantizan o bien sólo garantizan una protección insuficiente contra revenido sobre acero noble.

De manera correspondiente, los inventores de la presente solicitud de han planteado el cometido de desarrollar materiales de recubrimiento transparentes o bien decorativos, que no presentan o al menos sólo en una impresión debilitada las deficiencias de los sistemas / lacas / soluciones de recubrimiento conocidos a partir del estado de la técnica. Por lo tanto, el objetivo consistía en el desarrollo de una solución de recubriendo o bien de un sistema / laca de recubrimiento que (o) como consecuencia de su acción de protección puede suprimir un revenido del sustrato (acero noble) bajo carga de temperatura, es decir, que conduce a un recubrimiento suficientemente hermético a la permeación (principalmente impermeable para O₂), (ii) como recubrimiento acabado tiene una acción decorativa, es decir, que cubre óptimamente el color de revenido de aceros menos nobles, (iii) se puede aplicar y compactar sobre componentes configurados a veces de forma compleja de una manera suficientemente gruesa y especialmente libre de grietas, (iv) como recubrimiento acabado presenta una resistencia química muy buena y (v) por lo demás cumple todos los requerimientos del campo de los aparatos de cocción (a ellos pertenecen, por ejemplo, una estabilidad mecánica suficiente, para garantizar un funcionamiento libre de averías, además el sistema de recubrimiento no puede contener metales pesados o bien sus óxidos fisiológicamente nocivos y tampoco puede provocar emisiones nocivas a temperaturas elevadas). El cometido de los inventores consistía, por lo tanto, expresado de una manera simplificada, en aplicar sobre sustratos de metal y especialmente de acero (noble), un recubrimiento, que garantiza también de forma duradera superficies atractivas estéticamente.

Los inventores han solucionado este cometido porque han preparado una solución de recubrimiento, que es una composición de solución. La solución de recubrimiento se basa en una mezcla de al menos un silano y al menos un polisiloxano, que se puede endurecer a través de hidrólisis y condensación sobre un sustrato para formar un recubrimiento sobre el sustrato, en el que el al menos un silano presenta la fórmula general R_xSi(OR')_{4-x} y el al menos un polisiloxano presenta la fórmula general [R₂SiO]_y o bien R₃Si-(O-SiR₂)_y-O-SiR₃, en las que

- los restos R son independientes unos de los otros alquilo, arilo, alquilalquilo alquilarilo o H;
- los restos R' son independientes unos de los otros H, metilo, etilo n- o i-propilo, n-, iso-, sec.- o tert.-butilo;
- x = 0 ó 1 (para el primer silano); y
- x = 0, 1, 2, 3 ó 4 (para cualquier otro silano); y

- y es un número entero, que es al menos 2 y puede ser de tamaño casi infinitamente grande.

5 La solución de recubrimiento se caracteriza, además, porque presenta adicionalmente al menos un óxido o hidróxido alcalino o alcalinotérreo, en el que la solución de recubrimiento presenta un alcóxido de aluminio, pero no necesariamente debe presentar partículas de SiO_2 de granulometría nanométrica, para solucionar también realmente el cometido en el que se basa la presente invención. Pero tampoco existe ningún inconveniente para que la solución de recubrimiento presente tales partículas de SiO_2 de granulometría nanométrica.

Como óxidos / hidróxidos alcalinos / alcalinotérreos se prefieren óxidos / hidróxidos alcalinos, en particular los óxidos alcalinos (especialmente K_2O). Pero de la misma manera son preferidos los hidróxidos alcalinos, en particular KOH y NaOH .

10 La solución de recubrimiento de acuerdo con la invención puede comprender adicionalmente al menos un disolvente (LM), cuyo punto de ebullición es más alto que el del etanol (punto de ebullición del etanol $78,32^\circ\text{C}$). Ejemplos de tales LM son, en general, alcoholes de cadena larga, por ejemplo 2-butanol. En principio, son adecuados todos los disolventes, que son compatibles con el recubrimiento (laca de recubrimiento) y que durante la etapa de secado después de la aplicación de la cala de recubrimiento se pueden eliminar a 120°C aproximadamente.

15 El al menos un polisiloxano se designa también como componente diluyente de silicato o diluyente reactivo de silicato. Este diluyente reactivo de silicato contribuye a un espesamiento claramente mejorado y una hidrofobia elevada del recubrimiento. Por lo tanto, se forma una capa de bloqueo a la difusión, que impide eficazmente que se manche en la operación de pirólisis.

20 La relación entre los componentes de silicato (silano y polisilano) y el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo, con respecto a la relación atómica Si : metal alcalino, es 20:1 a 5:1, especialmente 15:1 a 10:1. Otros datos (ver las formas de realización preferidas siguientes) sobre la relación entre los componentes de silicatos y el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo se refieren de la misma manera a la relación atómica Si : metal alcalino.

25 De manera más preferida, x para el primer silano se define como 1. De acuerdo con otra forma de realización preferida, R' es o bien metilo o etilo. De acuerdo con otra forma de realización preferida, R' es metilo o etilo y $x = 1$. De acuerdo con una forma de realización todavía más preferida, R' es metilo (o etilo), el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo es KOH y $x = 1$.

Especialmente preferidos son soluciones / sistemas / lacas de recubrimiento, para las que se aplican las siguientes condiciones marginales (las relaciones se refieren, respectivamente, a los pesos atómicos respectivos):

- 30 (a) $x = 1$, $R = \text{H}$, todos $R' = \text{metilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (b) $x = 1$, $R = \text{metilo}$, todos $R' = \text{metilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (c) $x = 1$, $R = \text{etilo}$, todos $R' = \text{metilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 35 (d) $x = 1$, $R = \text{metilo}$ todos $R' = \text{etilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (e) $x = 1$, $R = \text{H}$, todos $R' = \text{etilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 40 (f) $x = 1$, $R = \text{etilo}$, todos $R' = \text{etilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (g) $x = 0$, todos $R' = \text{metilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (h) $x = 0$, todos $R' = \text{etilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (i) $x = 0$, todos $R' = \text{n-propilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (j) $x = 0$, todos $R' = \text{i-propilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 45 (k) $x = 0$, todos $R' = \text{n-butilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (l) $x = 0$, todos $R' = \text{i-butilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (m) $x = 1$, $R = \text{H}$, todos $R' = \text{metilo}$, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1

ES 2 433 816 T3

- a 10:1.
- (n) $x = 1$, R = metilo, todos R' = metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 5 (o) $x = 1$, R = etilo, todos R' = metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (p) $x = 1$, R = metilo, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (q) $x = 1$, R = H, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 10 (r) $x = 1$, R = etilo, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (s) $x = 0$, todos R' = metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (t) $x = 0$, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 15 (u) $x = 0$, todos R' = n-propilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (v) $x = 0$, todos R' = i-propilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (w) $x = 0$, todos R' = n-butilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 20 (x) $x = 0$, todos R' = i-butilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (y) $x = 1$, R = H, todos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (z) $x = 1$, R = metilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 25 (aa) $x = 1$, R = etilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (bb) $x = 1$, R = metilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 30 (cc) $x = 1$, R = H, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (dd) $x = 1$, R = etilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (ee) $x = 0$, respectivamente, dos R' = metilo y etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 35 (ff) $x = 0$, tres/un R' = metilo/etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (gg) $x = 0$, tres/un R' = etilo/metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 40 (hh) $x = 0$, respectivamente, dos R' = metilo e i-propilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (ii) $x = 0$, tres/un R' = metilo-propilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- (jj) $x = 0$, tres/un R' = i-propil-metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.
- 45 (kk) $x = 1$, R = H, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y

la relación Si : Na = 15:1 a 10:1.

- (ll) x = 1, R = metilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 5 (mm) x = 1, R = etilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (nn) x = 1, R = metilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (oo) x = 1, R = H, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 10 (pp) x = 1, R = etilo, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (qq) x = 0, R = H, dos R' = metilo, un R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (rr) x = 0, dos R' = metilo/etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 15 (ss) x = 0, tres/un R' = etilo/metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (tt) x = 0, respectivamente, dos R' = metilo y propilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- 20 (uu) x = 0, tres/un R' = i-propil/metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.
- (vv) x = 0, uno/tres R' = i-propil/metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 15:1 a 10:1.

Muy especialmente preferidos soluciones/sistemas/lacas de recubrimiento, para los que se aplican las siguientes condiciones marginales (las relaciones se refiere, respectivamente, a los pesos atómicos):

- 25 (a) x = 1, R = metilo, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 13:1 a 10:1, en particular 12:1 a 11:1
- (b) x = 1, R = etilo, todos R' = metilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es KOH y la relación Si : K = 13:1 a 10:1, en particular 12:1 a 11:1
- 30 (c) x = 1, R = metilo, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : K = 13:1 a 10:1, en particular 12:1 a 11:1
- (d) x = 1, R = etilo, todos R' = etilo, el componente alcalino / alcalinotérreo es NaOH y la relación Si : K = 13:1 a 10:1, en particular 12:1 a 11:1

35 Durante la condensación del al menos un silano en la mezcla mencionada anteriormente, a partir del al menos un silano, el óxido / hidróxido alcalino/alcalinotérreo y el al menos un polisilano (la condensación se realiza a través de elevación de la temperatura), después de la aplicación sobre el sustrato se forman alcoholes o bien agua, que se eliminan en gran parte en el transcurso del secado o bien de la dilución de la solución de recubrimiento y su conversión en el recubrimiento acabado.

40 La solución de recubrimiento de acuerdo con la invención después de su aplicación sobre el sustrato, su secado (normalmente aproximadamente durante 10 minutos a 120°C aproximadamente), su dilución (normalmente durante aproximadamente 15 minutos a 500°C aproximadamente) y su secado al horno como recubrimiento sobre el sustrato, por una parte, es resistente a la temperatura hasta 500 °C (incluso se ha comprobado en ensayos repetidos varias veces que el material es resistente también a 600 °C), pero, por otra parte, también es insensible contra mancha a través de combustión de comida así como resistente a los arañazos y al impacto. Además, se puede aplicar también económicamente.

45 Una ventaja esencial de la solución de la presente invención es que después de su aplicación, su secado y su compactación así como su secado al horno y su conversión en un recubrimiento, tampoco a temperaturas de funcionamiento de hasta 450 a 500°C se liberan productos de craqueo (emisiones nocivas) ni tampoco se destruye.

Una ventaja esencial de la solución de recubrimiento de acuerdo con la invención reside, además, en que no

5 requiere partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica. Su función no sólo es asumida por el empleo de un polisiloxano, sino que incluso es superada de manera más sorprendente, lo que se manifiesta en un contenido elevado de sustancia sólida en el recubrimiento y, por lo tanto, en su espesor de recubrimiento crítico elevado. Pero, además, el empleo del polisiloxano proporciona también una reducción clara a altas temperaturas de la energía superficial del recubrimiento así como una hidrofobia mejorada del recubrimiento o bien de su superficie también a temperaturas elevadas, lo que es igualmente ventajoso en el caso de una utilización del recubrimiento sobre piezas de acero (noble) de aparatos electrodomésticos. Otra ventaja, que va implicada con la utilización de polisiloxanos en lugar de (o, dado el caso, también adicionalmente a) las partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica, consiste en la configuración de una acción mejorada de bloqueo de la permeación del recubrimiento especialmente en el intervalo de temperaturas por debajo de 350 °C. Esta mejora proporciona de nuevo una protección mejorada contra el revenido a través del alejamiento del oxígeno desde el acero (noble). La solución de recubrimiento presenta un alcóxido de aluminio, para generar en el recubrimiento de una manera selectiva disposiciones cercanas con estructura de silicato de aluminio alcalino (en el caso de Na como componente de metal alcalino, por lo tanto una estructura Albit = Na[AlSi₃O₈], en el caso de K como componente de metal alcalino una estructura Orthoklass o bien feldespató potásico = K[AlSi₃O₈]. Si el recubrimiento presenta tales estructuras Albit y/u Orthoklas, entonces se caracteriza por su resistencia química excelente. Esta variante se ofrece especialmente cuando el sustrato a recubrir ni presenta aluminio. Si el sustrato a recubrir presenta aluminio, este aluminio puede servir en el sustrato para la configuración de una estructura de silicato de aluminio alcalino y opcionalmente no tiene que añadirse al sistema de recubrimiento.

20 Adicionalmente, la impresión óptica de los recubrimientos se puede modificar a través de la incorporación de cuerpos colorantes (por ejemplo, pigmentos como pigmentos de brillo perlado). Para la coloración de utilizan pigmentos habituales resistentes a la temperatura, inorgánicos, con preferencia no tóxicos o bien que no provocan emisiones tóxicas, como se emplean también en colores de esmalte. Los pigmentos especialmente preferidos en el sentido de la invención son grafito, SiO₂ o una mezcla de estos dos. De manera correspondiente, la solución de recubrimiento contiene de acuerdo con la invención de manera preferida un pigmento inorgánico, resistente a la temperatura a base de mica, de manera que el pigmento garantiza una óptica metálica.

Especialmente preferidas son formas de realización, en las que la solución de recubrimiento de acuerdo con la invención comprende partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica y un compuesto de aluminio, especialmente del tipo y forma que se han indicado en detalle anteriormente.

30 Especialmente preferidas son igualmente formas de realización, en las que la solución de recubrimiento de acuerdo con la invención presenta partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica y uno de los cuerpos colorantes mencionados anteriormente (por ejemplo, un pigmento), partículas de SiO₂ y cuerpos colorantes, respectivamente en tipo y forma, como se han indicado en detalle ya anteriormente.

35 Especialmente preferidas son, además, formas de realización, en las que la solución de recubrimiento de acuerdo con la invención presenta un compuesto de aluminio, especialmente un alcóxido de aluminio, y uno de los cuerpos colorantes mencionados anteriormente (por ejemplo, un pigmento), un compuesto de aluminio y cuerpos colorantes, respectivamente en el tipo y forma, como se han indicado en detalle ya anteriormente.

40 Pero, por último, se prefieren también formas de realización, en las que la solución de recubrimiento de acuerdo con la invención contiene partículas de SiO₂ de granulometría nanométrica, un compuesto de aluminio (un alcóxido de aluminio) y cuerpos colorantes (por ejemplo, pigmentos, especialmente pigmentos de brillo perlado), partículas de SiO₂, un compuesto de aluminio y cuerpos colorantes, respectivamente, en el tipo y forma, como se han indicado en detalle ya anteriormente.

A continuación se describe el procedimiento para la fabricación de la solución de recubrimiento de acuerdo con una de la invención en el estado de dispersión coloidal. Este procedimiento comprende las etapas,

45 (a) preparar y, dado el caso, mezclar al menos un silano de la fórmula general R_xSi(OR')_{4-x} solo o con al menos un polisiloxano de la fórmula general [R₂SiO]_y, o bien R₃Si-(O-SiR₂)_y-O-SiR₃, en el que R, R', x e y son como se han definido anteriormente y en la reivindicación 1 (es decir, que la hidrólisis y condensación de los componentes de silicato se pueden desarrollar completamente en presencia del / de los polisiloxanos, pero el / los polisiloxanos se pueden añadir también ya después de la formación / fabricación de la solución de recubrimiento en el estado de dispersión coloidal);

(b) añadir al silano o bien a la mezcla en o bien desde la etapa (a) un óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo (es decir, que la hidrólisis y la condensación de los componentes de silicato se realizan totalmente en presencia del óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo);

55 (c) añadir a la mezcla en o bien desde la etapa (b), dado el caso, un cuerpo colorante (es decir, la hidrólisis y la condensación se pueden desarrollar totalmente en presencia del cuerpo colorante, pero el cuerpo colorante se puede añadir también ya después de la formación / fabricación de la solución de recubrimiento en el estado de

dispersión coloidal, en su caso), y

(d) añadir a la mezcla en o bien desde la tapa (b) o (c), dado el caso, un compuesto de aluminio, especialmente un alcóxido de aluminio (es decir, la hidrólisis y la condensación de los componentes de silicato se realizan, dado el caso, totalmente en presencia del compuesto de aluminio, pero el compuesto de aluminio se puede añadir también, dado el caso, ya después de la formación / fabricación de la solución de recubrimiento en el estado de dispersión coloidal.

La secuencia de las etapas (a), (b) y, si se realizan, también de las etapas (c) y (d), es opcional, de manera que, por ejemplo, el al menos un silano se puede añadir al óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo antes de que se añada a esta mezcla el al menos un polisiloxano, dado el caso también al término de la hidrólisis y condensación y de la configuración de la dispersión coloidal. Pero de la misma manera es concebible también añadir el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo al menos a un silano, hacer que se desarrollen la hidrólisis y la condensación y solamente entonces añadir a la mezcla, después de la terminación de la hidrólisis y la condensación el al menos un polisiloxano.

De acuerdo con otra forma de realización preferida, en el al menos un silano se trata de una mezcla de metiltrietoxisilano, en particular en la relación 3-4:1, especialmente 3,4:1 (con respecto a la masa).

De acuerdo con la presente invención, la solución de recubrimiento presenta cantidades reducidas (hasta 3 % con respecto a la masa) de al menos un óxido o hidrófilo alcalino / alcalinotérreo. De manera correspondiente, la hidrólisis y condensación tiene lugar (después de la adición de agua) en la etapa a) en la solución alcalina, de manera que los iones de OH (formados, dado el caso, a partir de los óxidos) asumen el papel de un catalizador, que es especialmente un componente básico, en particular un hidróxido alcalino, especialmente hidróxido potásico (KOH). La solución de recubrimiento contiene, por lo tanto, con preferencia, cantidades reducidas (hasta 3 % en peso) de este catalizador que, por su parte, no sólo tiene una función catalítica, sino, además, también se incorpora en la matriz del recubrimiento acabado.

De acuerdo con otra configuración preferida, los componentes individuales están presentes, con respecto a la mezcla de silano, en las siguientes cantidades en la laca de recubrimiento o bien en la solución de recubrimiento: polisiloxano 15 a 25 % en peso, con preferencia 20 % en peso, óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo (al mismo tiempo catalizador para la hidrólisis y condensación de los silanos) 1 a 5 % en peso, especialmente 2,8 % en peso, compuesto de aluminio 0 a 35 % en peso, con preferencia 15 % en peso, cuerpos colorantes 0 a 20 % en peso, con preferencia 10 % en peso.

A partir de las indicaciones, relacionadas anteriormente con el procedimiento para la fabricación de la solución de recubrimiento, de los componentes individuales resultan, por consiguiente, formas de realización preferidas también de la solución de recubrimiento propiamente dicha.

Otro aspecto de la presente invención consiste en aplicar varias soluciones de recubrimiento iguales o, en cambio, con preferencia diferentes, de forma sucesiva sobre un sustrato. De esta manera se pueden fabricar las llamadas capas de imprimación y capas de cubierta. Por ejemplo, a través de una capa de imprimación fabricada de acuerdo con la invención, que se aplica antes de una solución de recubrimiento pigmentada, se puede mejorar la adhesión al material de base. De la misma manera es posible proteger capas pigmentadas fabricadas de acuerdo con la invención, a través de una capa de cubierta de acuerdo con la invención contra ataque químico. Las capas se pueden secar al horno con o sin secado Intermedio o bien conjuntamente o de forma sucesiva. Por otra parte, la capa inferior, especialmente cuando se aplica sobre superficies que contienen aluminio, pueden estar también libres de compuesto de aluminio, en cambio la capa superior presenta un compuesto de aluminio, para conseguir el efecto mencionado anteriormente como consecuencia de la adición de compuestos de aluminio.

De manera correspondiente, otro aspecto de la presente invención es un recubrimiento bicapa o de capas múltiples, que se puede obtener a través de la aplicación de al menos dos soluciones de recubrimiento diferentes, como se han descrito más arriba y se han caracterizado en las reivindicaciones 1 a 14.

Otro aspecto de la presente invención es un componente de un aparato de cocción, en el que el componente presenta el recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 16 o el recubrimiento bicapa/multicapa de acuerdo con la reivindicación 17.

Propiedades / procesamiento de la solución de recubrimiento

Se ha comprobado de manera sorprendente que la matriz (a base de polímeros de Si) del recubrimiento acabado de acuerdo con la presente invención está fabricado ("secado al horno") ya durante/después de las temperaturas de secado al horno inferiores a 300 °C, en la medida en que en el usuario, en la operación a temperaturas hasta al menos 420°C, no aparecen ya productos de descomposición nocivos.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la solución de recubrimiento de acuerdo con la invención, ésta

se somete después de su aplicación sobre el sustrato en primer lugar a una etapa de secado a 100 a 180 °C, con preferencia aproximadamente a 120 °C. Este secado previo provoca que los disolventes sean retirados desde el recubrimiento. De este modo, se posibilita la utilización de rampas de calentamiento empinadas durante la compactación y, por lo tanto, una guía de proceso rápida con tiempos de ciclo correspondientes, como se dan de forma incondicional en una producción.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una dispersión coloidal de recubrimiento de SiO₂ (ejemplo comparativo)

Se añadieron a metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano en la relación (con respecto a la masa) de 3,4:1 (conjuntamente 88 % en peso), bajo agitación, 2,8 % en peso de hidróxido potásico y se disolvieron a temperatura ambiente en el transcurso de un periodo de tiempo de 13 horas. Resultó un líquido marrón claro. Para la hidrólisis y condensación se añadieron gota a gota 3,2 % en peso de agua bajo agitación, siendo calentada la solución. Después de la adición completa de la cantidad de agua se refrigeró la solución a temperatura ambiente. Con respecto a esta mezcla (que está constituida por los silanos, hidróxido potásico y agua) se añadieron 19,7 % en peso de dietoxi-polidimetilsiloxano como polisiloxano.

Ejemplo 2: Preparación de una dispersión coloidal de recubrimiento de SiO₂ (pigmentada) (ejemplo comparativo)

Ejemplo 1: Preparación de una dispersión coloidal de recubrimiento de SiO₂ (ejemplo comparativo)

Se añadieron a metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano en la relación (con respecto a la masa) de 3,4:1 (conjuntamente 88 % en peso), bajo agitación, 2,8 % en peso de hidróxido potásico y se disolvieron a temperatura ambiente en el transcurso de un periodo de tiempo de 13 horas. Resultó un líquido marrón claro. Para la hidrólisis y condensación se añadieron gota a gota a continuación 9,2 % en peso de agua bajo agitación, siendo calentada la solución. Después de la adición completa de la cantidad de agua se refrigeró la solución a temperatura ambiente. Con respecto a esta mezcla (que está constituida por los silanos, hidróxido potásico y agua) se añadieron 19,7 % en peso de dietoxi-polidimetilsiloxano como polisiloxano. La pigmentación se realizó a través de la adición de pigmentos de mica (10,6 % en peso, con respecto a la laca total).

Ejemplo 3: Preparación de un dispersión coloidal de recubrimiento de SiO₂ de acuerdo con la invención (dotada con aluminio)

Se añadieron a metiltrietoxisilano y tetraetoxisilano en la relación (con respecto a la masa) de 3,4:1 (conjuntamente 78 % en peso), bajo agitación, 10 % en peso de sec-butilato de aluminio y 2,8 % en peso de hidróxido potásico y se disolvieron a temperatura ambiente en el transcurso de un periodo de tiempo de 13 horas. Resultó un líquido marrón claro. Para la hidrólisis y condensación se añadieron gota a gota a continuación 9,2 % en peso de agua bajo agitación, siendo calentada la solución. Después de la adición completa de la cantidad de agua se refrigeró la solución a temperatura ambiente. Con respecto a esta mezcla (que está constituida por los silanos, hidróxido potásico, sec-butilato de aluminio y agua) se añadieron 19,7 % en peso de dietoxi-polidimetilsiloxano como polisiloxano.

Ejemplo 4: Utilización de las dispersiones coloidales de recubrimiento de SiO₂ preparadas en los ejemplos 1-3

Las dispersiones coloidales de recubrimiento descritas en los ejemplo 1 a 3 se diluyeron con 50 % en peso de 2-butanol y se pulverizaron con una pistola de copa convencional sobre sustratos de acero limpios. Después de un secado de corta duración (10 minutos) a 120 °C se compactaron los recubrimientos a continuación en el transcurso de 15 minutos a 500 °C.

REIVINDICACIONES

- 1.- Solución de recubrimiento a base de una mezcla de al menos un silano y al menos un polisilano, que se puede endurecer a través de hidrólisis y condensación sobre un sustrato para formar un recubrimiento sobre el sustrato, en el que el al menos un silano presenta la fórmula general $R_xSi(OR')_{4-x}$ y el al menos un polisiloxano presenta la fórmula general $[R_2SiO]_y$ o bien $R_3Si-(O-SiR_2)_y-O-SiR_3$, en las que
- 5
- los restos R son independientes unos de los otros alquilo, arilo, alquilalquilo alquilarilo o H;
 - los restos R' son independientes unos de los otros H, metilo, etilo n- o i-propilo, n-, iso-, sec.- o tert.-butilo;
 - $x = 0$ ó 1 (para el primer silano);
 - $x = 0, 1, 2, 3$ ó 4 (para cualquier otro silano); y
- 10
- $y =$ un número entero, que es al menos 2 y puede ser de tamaño casi infinitamente grande, caracterizada porque la solución de recubrimiento presenta adicionalmente al menos un óxido o hidróxido alcalino o alcalinotérreo, en el que la solución de recubrimiento presenta un alcóxido de aluminio.
- 2.- La solución de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en la que x representa el primer silano 1.
- 3.- La solución de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que la solución de recubrimiento presenta cuerpos colorantes, especialmente pigmentos inorgánicos resistentes a la temperatura.
- 15
- 4.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que los pigmentos inorgánicos resistentes a la temperatura se basan en mica y garantizan una óptica metálica.
- 5.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la solución de recubrimiento comprende adicionalmente disolventes, cuyo punto de ebullición es más alto que el del etanol.
- 20
- 6.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que R' es metilo o etilo.
- 7.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un silano son metiltrietoxisilano o tetraetoxisilano.
- 8.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo es un óxido o hidróxido alcalino, especialmente un hidróxido alcalino o especialmente NaOH o KOH.
- 25
- 9.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación entre la mezcla de silano y polisilano, por una parte, y óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo, con relación a la relación atómica Si : metal alcalino / alcalinotérreo, es 20:1 a 5:1 a 10:1, especialmente 12:1 a 11:1.
- 10.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que R y R' independientes entre sí son metilo y/o etilo y $x = 1$.
- 30
- 11.- La solución de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en la que R = metilo, R' = etilo, el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo es KOH y $x = 1$.
- 12.- La solución de recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en la que R = metilo, R' = etilo, el óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo es NaOH y $x = 1$.
- 35
- 13.- La solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el recubrimiento presenta partículas de SiO_2 de granulometría nanométrica.
- 14.- Procedimiento para la fabricación de la solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento comprende las etapas en secuencia discrecional,
- (a) preparar y, dado el caso, mezclar al menos un silano de la fórmula general $R_xSi(OR')_{4-x}$ solo o con al menos un polisiloxano de la fórmula general $[R_2SiO]_y$ o bien $R_3Si-(O-SiR_2)_y-O-SiR_3$, en el que R, R', x e y son como se definen en la reivindicación 1;
- 40
- (b) añadir al silano o bien a la mezcla en o bien desde la etapa (a) un óxido / hidróxido alcalino / alcalinotérreo; y
- (c) añadir a la mezcla en o bien desde la etapa (b), dado el caso, un cuerpo colorante; y
- (d) añadir a la mezcla en o bien desde la etapa (b) o (c), dado el caso, un compuesto de aluminio, especialmente un alcóxido de aluminio.
- 45

15.- Recubrimiento sobre un sustrato metálico, en el que el recubrimiento se puede obtener a través de aplicación, secado, compactación y secado al horno de la solución de recubrimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13.

5 16.- Recubrimiento bicapa o multicapa, que se puede obtener a través de la aplicación de al menos dos soluciones de recubrimiento diferentes de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, en el que las capas son secadas al horno con o sin secado intermedio o bien juntas o sucesivamente.

17.- Componente de un aparato de cocción, en el que el componente presenta el recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16.