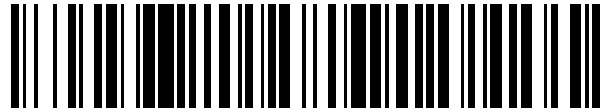


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 041**

51 Int. Cl.:

**C09D 4/00** (2006.01)

**B32B 27/00** (2006.01)

**A47J 36/02** (2006.01)

**B05D 5/08** (2006.01)

**C03C 17/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.08.2003 E 03018154 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 1391249**

54 Título: **Dispositivo propenso a la limpieza**

30 Prioridad:

**09.08.2002 DE 10236728**

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

**29.07.2015**

73 Titular/es:

**SCHOTT AG (100.0%)  
HATTENBERGSTRASSE 10  
55122 MAINZ, DE**

72 Inventor/es:

**HENZE, INKA, DR.;  
KLIPPE, LUTZ, DR.;  
KRAUSE, CORA, DR.;  
METZ, BERND;  
DZICK, JÜRGEN, DR. y  
SCHULTHEIS, BERND**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 542 041 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

Dispositivo propenso a la limpieza

El invento se refiere a un dispositivo con una capa superficial limpiable con facilidad, que es estable frente al calor a unas temperaturas hasta de por lo menos 300°C.

5 El acabado de ciertos artículos con sustancias repelentes de la suciedad es conocido por lo general. Así, por ejemplo, también es conocido tratar mediante unas siliconas a la superficie de unos materiales de vidrio, vitrocerámicos, vidriados, esmaltes o también de piedra, con el fin de acabar a éstos de un modo repelente de la suciedad y del agua. Asimismo también unas superficies metálicas y de materiales sintéticos se pueden acabar de un modo repelente de la suciedad y del agua. En este contexto se procede usualmente de tal modo que las superficies de los objetos o artículos que se han de tratar son hidrofugadas mediante la aplicación de una composición líquida. Para esto, usualmente se utilizan un gran número de productos químicos, pero en particular unos aceites de siliconas y/o unos silanos fluorados. Las superficies que han sido tratadas de esta manera se manifiestan como difícilmente mojables, con lo cual el agua se escurre en forma de gotas. Las manchas de suciedad se adhieren sólo débilmente a la superficie que se ha de tratar y por consiguiente se pueden eliminar con facilidad.

10 Este modo de proceder tiene sin embargo la desventaja de que los productos químicos aplicados reaccionan solamente con los grupos OH que están directamente disponibles en el material de sustrato y pueden pasar a tomar parte de enlaces fuertes y firmes. También un correspondiente tratamiento previo, tal como por ejemplo con un plasma de hidrógeno u oxígeno o con unas apropiadas sustancias mediadoras de adherencia, junto a la superficie de unos artículos, en particular de artículos de vidrio, metálicos y de materiales sintéticos, puede aumentar solamente la densidad de los productos químicos aplicados, pero no su espesor, de modo tal que se pueden producir solamente unas capas hidrófobas monomoleculares, que se desgastan rápidamente por frotamiento durante el uso, en particular también en el caso de una carga mecánica, tal como se presenta p.ej. al limpiar, con medios y agentes auxiliares y de limpieza usuales en el sector doméstico, con lo cual se pierde la deseada propiedad de la fácil aptitud para la limpieza.

15 Por lo tanto, ya se ha intentado aumentar la durabilidad y la consistencia de tales revestimientos. Así, por ejemplo el documento de solicitud de patente europea EP-A-0.658.525 describe la producción de una película de múltiples capas que es repelente del agua. En tal caso, tres diferentes soluciones de soles se preparan, se mezclan, se aplican sobre un sustrato de vidrio, y se produce un revestimiento de gel sobre la superficie de vidrio. Mediante un calentamiento se produce luego una capa superficial de un óxido metálico. Sobre esta capa de un óxido metálico, tal como se ha descrito con anterioridad, se aplica luego una capa de un fluoroalquilsilano.

20 En el documento de solicitud de patente japonesa JP-A-11 092 175 se describe un procedimiento, según el cual un metoxisilano o un compuesto de etoxisilano que contiene una cadena de un fluorocarbono se fija sobre la superficie de pequeñas partículas que tienen un diámetro de 100 nm. Luego, las partículas que han sido modificadas de esta manera se disuelven en un medio acuoso y se aplican sobre una superficie que se ha de revestir, el disolvente se elimina y a continuación el residuo se seca en horno. De esta manera se obtiene una superficie que está revestida con pequeñas partículas hidrofugadas.

25 En el documento de solicitud de patente internacional WO 99/64363 se describe la producción de una superficie repelente del agua, siendo en primer lugar asperizada la superficie del vidrio y siendo eliminados todos los iones metálicos que están presentes superficialmente. Después de esto, de una manera en sí conocida, se aplica una película repelente del agua sobre la superficie que había sido tratada con anterioridad. Mediante la asperización de la superficie, los valles de las asperezas que se han obtenido de esta manera se rellenan con el agente de hidrofugación.

30 En el documento WO 99/02463 se describe la producción de un revestimiento resistente a los arañazos, en cuyo caso sobre la superficie se aplica una sustancia orgánica que tiene unas redes a modo de siliconas. A continuación se lleva a cabo un tratamiento térmico, en el que la temperatura y el período de tiempo se escogen de tal manera que la capa puramente orgánica que ha sido aplicada se desintegra y/o se elimina ampliamente, pero en los estratos moleculares más superiores se puede formar una unión entre unas moléculas inorgánicas del material de soporte y unas moléculas orgánicas de la sustancia aplicada. De esta manera, una sustancia orgánica, tal como por ejemplo un grupo metilo, se une directamente al átomo de silicio de la superficie de vidrio, mediando formación de un enlace de Si-C.

35 En el documento de patente alemana DE 695 02671 T2 (= W09S/24053) se describe un dispositivo de presentación con una pantalla de presentación gráfica, que tiene una capa de cubrimiento no absorbente, que está constituida a base de un material inorgánico - orgánico híbrido, y una red inorgánica, que está constituida a base de óxidos de silicio y de metales. En tal caso las cadenas poliméricas se entrelazan con la red inorgánica y forman una red inorgánica - orgánica híbrida. Se ha mostrado, sin embargo, que en una tal capa unos componentes orgánicos, en particular unos componentes orgánicos hidrófobos, tales como unos compuestos de flúor y alquilo, no se incorporan de una manera homogénea en dicha capa, sino que ellos se depositan en lo esencial junto a la superficie que está

apartada de la capa de soporte. Por este motivo, esta capa hidrófoba exterior se puede eliminar por frotamiento con facilidad.

El documento de patente de los EE.UU. US 5.523.162 A1 describe un artículo, que en su superficie tiene una capa con propiedades repelentes del agua y de la suciedad, así como con unas buenas propiedades de deslizamiento. En este caso, en primer lugar un agente imprimador del tipo de un silicato se deposita sobre la superficie de un sustrato de un material sintético, con la que se condensa directamente una sustancia hidrófoba, a saber un compuesto de perfluoroalquil-alquil-silano. Mediante este modo de proceder, es decir mediante la formación de una capa intermedia de agente imprimador, se mejora la estabilidad del tratamiento superficial con un silano frente a la acción de la intemperie.

Todas las propiedades hidrófobas así como eventualmente repelentes de la suciedad, que se han producido con estos procedimientos, no se manifiestan como suficientemente duraderas durante el uso y se pierden rápidamente en particular en el caso de una sollicitación mecánica.

El invento tiene por consiguiente como objetivo poner a disposición un dispositivo que sea fácil de cuidar o respectivamente un artículo que sea fácil de cuidar, cuya superficie esté provista de un acabado fácil de cuidar y repelente de la suciedad, que también sea resistente a la eliminación por frotamiento bajo una sollicitación, con lo que se conservan durante largo tiempo las propiedades fáciles de cuidar de los utensilios y enseres de cocina, que antes se han mencionado. En este caso la superficie debe de estar estructurada de tal manera que ella, según las necesidades, puede ser ejecutada como un revestimiento que sea o no perceptible ópticamente.

El invento tiene, además de ello, como meta poner a disposición un tal acabado para artículos de uso corriente, en particular para artículos domésticos y de cocina, que no modifique o no modifique apreciablemente las propiedades ópticas del elemento.

Esta meta se alcanza conforme al invento para el dispositivo o respectivamente el artículo que se ha definido en las reivindicaciones así como para los productos que se han obtenido de esta manera.

Conforme al invento, se encontró que se puede conseguir un revestimiento o respectivamente un recubrimiento resistente y uniforme sobre un artículo, con unas propiedades homogéneas en su sección transversal, mediante el recurso de que su superficie es provista de una capa, que comprende una delgada red de un óxido metálico o respectivamente una matriz de un óxido metálico, estando contenida en la red una sustancia hidrófoba distribuida uniformemente. La capa es usualmente una capa uniforme que está constituida a base de una red coherente de un óxido metálico, extendida en forma superficial. Las redes de óxidos metálicos que están contenidas en el dispositivo conforme al invento pueden tener poros abiertos o cerrados.

Las capas de óxidos metálicos son estructuradas mediante un tratamiento térmico de una capa de gel aplicada y permanecen como un recubrimiento o revestimiento sólido sobre el artículo. Las propiedades de este recubrimiento o respectivamente revestimiento permanecen intactas por la posibilidad de que, antes de la producción de este revestimiento, la superficie que se ha de revestir sea activada previamente de una manera apropiada (p.ej. mediante un tratamiento con plasma, una aplicación de una apropiada capa de un agente mediador de adherencia). Asimismo, es posible introducir y mezclar en la solución de revestimiento un agente mediador de adherencia. En el revestimiento superficial la sustancia hidrófoba se presenta distribuida uniformemente. El concepto de uniforme significa que, a diferencia de las soluciones anteriormente expuestas, donde solamente junto a las interfases aparece una cantidad significativa de la sustancia hidrófoba, en todos los sitios de la capa se encuentra una concentración significativa de la sustancia hidrófoba, lo cual es detectable mediante una medición por SIMS. De esta manera, la capa superficial conserva las propiedades deseadas conforme al invento también en el caso de un desgaste por frotamiento superficial.

Los geles utilizados para la producción del dispositivo conforme al invento son en particular unos geles de óxidos metálicos, que se pueden producir mediante un proceso de sol-gel. En tal caso, los geles se forman in situ durante la aplicación sobre el artículo o respectivamente el dispositivo que se ha de revestir, con lo cual se produce una red continua y uniforme del gel sobre la superficie del artículo que se ha de revestir. Unos óxidos metálicos preferidos son  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_4$  y/o  $\text{TiO}_2$ . Unos geles preferidos son hidrogeles, alcogeles, xerogeles y/o aerogeles. La adición conforme al invento de la sustancia hidrófoba, eventualmente también oleófoba, a la mezcla con un sol antes de o respectivamente durante la formación del gel, da lugar a que la sustancia hidrófoba esté contenida de una manera distribuida uniformemente en todo el volumen de la red de gel que se forma, y sea combinada químicamente por policondensación por ejemplo de sus grupos de silanol. De esta manera es posible conferir a la superficie tratada de esta manera unas propiedades repelentes de la suciedad, especialmente resistentes al desgaste por frotamiento y duraderas.

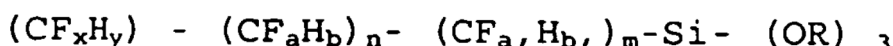
La producción general de capas de gel mediante un proceso de sol-gel es de por sí conocida y ha sido descrita de una manera múltiple y variada. En ese caso se procede usualmente de una manera tal que en una solución, de modo preferido en una solución acuosa y/o alcohólica, se produzca por hidrólisis con unas sales metálicas inorgánicas o unos compuestos orgánicos metálicos tales como unos alcóxidos metálicos, una reacción de

polimerización, resultando una suspensión coloidal, es decir un sol. Mediante una hidrólisis y una condensación  
 5 posteriores, a partir del sol se forma una red polimérica coherente de un gel. De manera preferida, la formación del gel  
 se produce directamente durante el proceso de revestimiento. La formación definitiva de toda la red de gel es  
 acelerada en tal caso de manera preferida mediante un calentamiento. Unas temperaturas típicas están situadas  
 para esto entre 0°C y 400°C, de manera preferida entre 20°C y 400°C, en particular entre 250°C y 380°C, siendo  
 10 preferida especialmente una temperatura de 300°C. Mediante una elección de las condiciones de hidrólisis se  
 pueden generar unas redes de geles lo más densas que sean posibles, es decir que estén más o menos exentas de  
 poros o que contengan solamente unos poros muy insignificantes. Los alcóxidos metálicos son de manera preferida  
 unos alcóxidos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> metálicos, siendo especialmente preferidos los metilatos metálicos y etilatos metálicos.  
 Entre las sales metálicas se prefieren los nitratos metálicos. La hidrólisis mediando formación del sol es iniciada  
 usualmente con un exceso de agua destilada y, dejando reposar durante un prolongado período de tiempo, por  
 ejemplo durante dos a cuatro días, se forma el sol a la temperatura ambiente y eventualmente también a una  
 temperatura elevada.

Como sustancias hidrófobas son apropiadas por lo general todas las sustancias hidrófobas, que se pueden  
 15 incorporar y encerrar en el gel que se forma. Para el procedimiento conforme al invento, se prefiere utilizar aquellas  
 sustancias hidrófobas que se distribuyen lo más uniformemente que sea posible en la solución del sol que forma el  
 gel. Las sustancias hidrófobas utilizadas conforme al invento son por lo tanto de manera preferida propiamente  
 solubles en agua en una pequeña extensión o pueden ser hechas solubles en agua mediante unos agentes  
 20 solubilizantes o por una hidrólisis. En otra forma preferida de realización, las sustancias oleóforas utilizadas  
 conforme al invento presentan una modificación química, que confiere una solubilidad en agua. Tales modificaciones  
 consisten en unos grupos solubles en agua tales como p.ej. unos radicales amino o unos grupos de ácidos. Unos  
 ejemplos de éstas son unos aceites naturales y sintéticos y/o unos ácidos grasos de cadena larga, en particular unos  
 ácidos grasos con una cadena que tiene por lo menos 6 átomos de C, de manera preferida por lo menos 10 átomos  
 25 de C. Sin embargo, se prefieren especialmente unas sustancias oleóforas e hidrófobas, en particular unas siliconas  
 y unos silanos, unos siloxanos, unos aceites de siliconas y unas grasas de siliconas. Los compuestos de siliconas  
 que se utilizan conforme al invento pueden ser de cadena lineal o ramificados o eventualmente pueden contener  
 también unos grupos de silanos cíclicos. En una forma preferida de realización, ellos contienen un grupo funcional  
 que confiere solubilidad en agua, tal como p.ej. un grupo amino, cuyos átomos de hidrógeno pueden eventualmente  
 también estar sustituidos.

Las sustancias hidrófobas que se utilizan conforme al invento son preferiblemente fluoradas y contienen en particular  
 30 por lo menos un 5 %, de manera preferida por lo menos un 10 % de átomos de flúor (referido al número total de los  
 átomos de la sustancia hidrófoba que se ha terminado de incorporar después de la sinterización). De manera  
 preferida, ellas contienen sin embargo por lo menos un 20 % de átomos de flúor, siendo especialmente preferido por  
 lo menos un 30 %. Aun cuando se ha mostrado que, mediante la incorporación conforme al invento de las  
 35 sustancias hidrófobas en el proceso in situ, el acabado repelente de la sujeción es duradero, se prefiere no  
 obstante unir químicamente con la red de gel a las sustancias hidrófobas mediante unos grupos reactivos, en  
 particular mediante unos grupos de silanol reactivos. Unos materiales hidrófobos con grupos metoxi, etoxi, propoxi,  
 butoxi o isocianato así como unos clorosilanos son especialmente apropiados.

Unos silanos preferidos en el procedimiento conforme al invento tienen la fórmula general



40 en la que x es 1, 2 ó 3 y x + y arroja un valor = 3, a y a' son 1 o 2 y a + b así como a' + b' arrojan un valor = 2 y n y  
 m, independientemente uno de otro, significan un número entero de 0 a 20 y en común arrojan un valor de como  
 máximo 30 y R es un radical alquilo de C<sub>1</sub> hasta C<sub>8</sub> de cadena lineal, ramificado, saturado o insaturado (que  
 eventualmente contiene unos heteroátomos). Unos radicales alquilo preferidos son los radicales metilo, etilo, y  
 45 propilo, así como sus derivados amínicos. Son preferidos conforme al invento unos silanos, que contienen unos  
 heteroátomos o respectivamente unos grupos funcionales que comprenden unos heteroátomos, los cuales  
 aumentan o respectivamente confieren la solubilidad en agua del silano. Los heteroátomos y/o los grupos  
 funcionales son incorporados en el entramado principal de la cadena de carbonos de alquilo y/o de la cadena de  
 carbonos de fluoroalquilo y/o se presentan como sustituyente junto a ella. Se prefieren especialmente conforme al  
 50 invento unos grupos aminoalquilo y/o unos grupos amino-fluoroalquilo.

En una forma preferida de realización, x es = 3 e y es = 0, de manera tal que la fórmula general anterior contenga un  
 grupo CF<sub>3</sub> situado en un extremo. En otra forma de realización preferida conforme al invento a es = 2 y a' es = 0, de  
 manera tal que se forman unos bloques de CF<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>. Evidentemente pueden estar presentes en la cadena también  
 55 más de 2 bloques y los bloques de CF<sub>2</sub> y los bloques de CH<sub>2</sub> pueden estar permutados. No obstante, es preferido  
 disponer los bloques fluorados en lo posible en una posición extrema con respecto al átomo de Si. Unos valores  
 preferidos para n son los de 1 - 10, en particular los de 1 - 8, así como para m los de 0 - 10, en particular los de 0 - 8.  
 En la solución de gel que se ha de aplicar, la relación ponderal de la sustancia hidrófoba a la red de gel es de  
 manera preferida de 0,01 : 1 a 1 : 1, siendo preferidas unas relaciones comprendidas entre 0,05 : 1 y 0,2 : 1.

El fluoroalquilsilano se añade en una cantidad tal que de manera preferida su proporción en la matriz terminada es  
 60 por lo menos de 3 % en moles, en particular por lo menos de 5 % en moles y usualmente de por lo menos 7 % en

moles. Las proporciones más altas son de manera preferida de 55 % en moles, en particular de 50 % en moles o respectivamente de 45 % en moles. En muchos casos es enteramente suficiente una cantidad más alta de 40 % en moles. Se ha mostrado también que, mediante la adición de unas proporciones situadas por encima de 3 % en moles de un fluoroalquilsilano por cada matriz, se obtienen unas propiedades hidrófobas y repelentes de la suciedad especialmente buenas y en particular se impide el pegamiento y el agarre de restos de comidas en alimentos, etc., al calentar, tal como se efectúa por ejemplo en un horno de cocción.

Conforme al invento, es especialmente preferido hidrolizar previamente a los silanos. En una conveniente forma de realización, los fluoroalquilsilanos hidrófobos, en particular los fluoroalquilsilanos de cadena larga, son condensados previamente o respectivamente hidrolizados previamente. La condensación previa se efectúa en particular en el estado concentrado a unas temperaturas situadas por debajo de 60°C, en particular por debajo de 55°C, siendo especialmente preferidas unas temperaturas situadas por debajo de 50°C o respectivamente de 45°C. La hidrólisis previa se efectúa conforme al invento con la menor cantidad de agua que sea posible. No obstante, el agua se presenta en un exceso, referido a los grupos hidrolizables. De manera preferida, se hidroliza previamente con menos que 50 % en peso de H<sub>2</sub>O (referido al peso total de la solución resultante de la hidrólisis previa), en particular con menos que 45 o respectivamente 40 % en peso. De manera especialmente preferida se hidroliza previamente con unas proporciones de a lo sumo 35 y en particular de a lo sumo 30 % en peso de H<sub>2</sub>O. Unas proporciones mínimas en la hidrólisis son las de 0,1 % en peso o respectivamente 0,2 % en peso, constituyendo unas proporciones mínimas usuales las de 0,5 % en peso y 1 % en peso. En muchos casos se han manifestado como convenientes también unas proporciones mínimas de 2 o respectivamente 5 % en peso. Para la hidrólisis final en la solución de revestimiento son usuales de manera preferida unas proporciones mínimas de 0,1 o respectivamente 0,2 % en peso de H<sub>2</sub>O. En muchos casos, son usuales también unas proporciones mínimas de 1 o respectivamente 2 % en peso de H<sub>2</sub>O.

La mezcladura del fluoroalquilsilano previamente condensado y del silano tetrafuncional se lleva a cabo en casi el mismo estadio de la reacción. Se ha mostrado que en el caso de este modo de proceder, el fluoroalquilsilano se une especialmente bien al silano tetrafuncional durante la formación del gel a partir del sol. De este modo no sólo se acelera manifiestamente la reacción. Se ha mostrado también que, en el caso de este modo de proceder, el fluoroalquilsilano se disuelve especialmente bien en el tetraalquilsilano, con lo que se mejora la distribución homogénea.

Es especialmente preferida una condensación previa durante a lo sumo 50 horas, en particular durante a lo sumo 45 horas. Unos preferidos períodos de tiempo mínimos de maduración son los de 6 horas, en particular los de 12 horas, siendo preferidas por lo menos las 18 horas. Unos períodos de tiempo mínimos usuales para la condensación previa son por lo menos los de 24 horas. En casos individuales, sin embargo, se puede estar apreciablemente por debajo de estos valores.

La mezcla de un gel y una sustancia hidrófoba es aplicada mediante unos usuales procedimientos de revestimiento tales como los de inmersión, laminación, centrifugación, pulimentación y alisado, rodadura de rodillos o atomización, prefiriéndose la atomización, la centrifugación y el revestimiento por inmersión. En este contexto, mediante regulación de la viscosidad y de la velocidad de tracción con la que el artículo que se ha de revestir es extraído por tracción desde la solución de inmersión se puede regular el espesor del revestimiento. Unos espesores de capa, que se pueden producir de manera preferida conforme al invento, tienen unos valores situados entre 0,5 nm y 1 µm, siendo preferidos unos espesores de capa de por lo menos 5 nm, en particular de por lo menos 10 nm o respectivamente 20 nm y de a lo sumo < 200 nm, en particular de a lo sumo 100 o respectivamente 80 nm, en particular en el caso del revestimiento por inmersión. En el caso del revestimiento por atomización se prefieren unas capas más gruesas. Aquí se prefieren unos espesores de capa de > 40 nm, en particular de > 50 o respectivamente de 60 nm. Después de la aplicación, la capa es secada de manera preferida a la temperatura ambiente durante por lo menos 1 minuto, de manera preferida durante por lo menos 3 minutos, y a continuación es endurecida a una temperatura elevada. El período de tiempo de desecación depende del espesor de capa que se haya producido, de la temperatura efectiva así como de la presión de vapor del disolvente, y es de manera preferida de por lo menos 1 minuto y en particular de por lo menos 3 minutos. Unos usuales períodos de tiempo de desecación son los de 4-6 minutos. La sinterización o respectivamente el endurecimiento de la capa aplicada se efectúa de manera preferida a unas temperaturas de 150°C - 400°C, de manera preferida de 250°C - 380°C. La duración del endurecimiento es usualmente como máximo de 1 hora, siendo preferida una de como máximo 45 minutos y en particular una de como máximo 30 minutos. La capa propiamente dicha es estable hasta por lo menos 300°C, de manera preferida hasta por lo menos 400°C.

Mediante el grado de hidrólisis es posible ajustar exactamente a un valor apto para el estiramiento y la tracción la viscosidad de la solución de revestimiento, en particular de la solución de inmersión. De esta manera, en el caso de una conocida viscosidad y en el caso de una conocida velocidad de tracción, el espesor de capa producido en cada caso se puede producir de una manera exactamente reproducible. Una modificación de la viscosidad durante el uso de la solución de revestimiento o respectivamente de inmersión se puede adaptar al valor en cada caso deseado de una manera sencilla mediante dilución con unos disolventes, p.ej. el etanol, o mediante la adición dosificada de más cantidad de solución de sol-gel apta para la hidrólisis.

Para la producción del dispositivo revestido conforme al invento o respectivamente del producto revestido conforme al invento es también posible adaptar el índice de refracción del revestimiento al del material de soporte. Esto es posible por ejemplo mediante una mezcla de diferentes óxidos metálicos. El  $\text{SiO}_2$  tiene un índice de refracción de  $n = 1,45$ , y el  $\text{TiO}_2$  tiene uno de  $n = 2,3$ . En un sistema de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se pueden ajustar, según sea la composición, diferentes valores del índice de refracción dentro de estos valores extremos. Mediante un ajuste del índice de refracción y del espesor de capa, el procedimiento conforme al invento es apropiado especialmente para la producción de unos revestimientos de protección contra interferencias, tal como p.ej. para la supresión de reflejos.

En una forma de realización especial conforme al invento, la capa duraderamente hidrófoba es provista de una microestructura superficial mediante unas medidas técnicas apropiadas, antes del, durante el o después del endurecimiento térmico, con lo que se refuerzan las propiedades hidrófobas del revestimiento y se facilita su limpieza o respectivamente la capa adquiere o respectivamente refuerza un efecto supresor de reflejos. Tales medidas técnicas se pueden generar mediante una incorporación de partículas o mediante un repujado. De esta manera se pueden conseguir unas microestructuras superficiales que tienen por ejemplo unos nudos, que restringen a unos pocos puntos de contacto un contacto de piezas propensas a ensuciarse con la superficie que ha sido revestida conforme al invento, tal como ocurre por ejemplo en el caso del denominado efecto de loto. De esta manera se aumenta aún más el deseado efecto de limpieza.

En otra forma de realización conforme al invento, el dispositivo, en particular el substrato que soporta a la capa superficial del dispositivo, es activado por lo menos en los sitios sustentadores de la capa, antes del proceso de revestimiento. Tales procedimientos de activación son numerosos y variados y conocidos por un experto en la especialidad, y abarcan una oxidación así como un tratamiento con plasma o también el tratamiento mediante un ácido y/o una lejía. Asimismo es posible, antes del proceso de revestimiento del artículo conforme al invento, aplicar a estos sitios una o varias capas de un agente mediador de adherencia. Tales capas de un agente mediador de adherencia son múltiples y variadas y conocidas por un experto en la especialidad así como son fáciles de determinar para el respectivo material del substrato. Un usual agente mediador de adherencia lo constituyen unos silanoles, que tienen grupos reactivos. Así, p.ej. para un material sintético es apropiado un acrilsilano, tal como por ejemplo un metacrilóxido-alquiltrimetoxisilano. En el caso de los metales, se ha manifestado como apropiado por ejemplo el tratamiento con un óxido de cromo como agente mediador de adherencia. En casos individuales es conveniente asperizar a la superficie del substrato, por ejemplo mediante un ataque químico.

En otra forma preferida de realización, la capa superficial tiene unas partículas con un tamaño a la nanoescala, en particular las que poseen una gran dureza. Tales partículas tienen un tamaño medio de partículas de  $< 800$ , de manera preferida de  $< 500$  y en particular de  $< 200$  nm, siendo especialmente preferidas unas partículas de  $< 100$  nm. En muchos casos se han manifestado como especialmente apropiados incluso unos tamaños de  $< 50$  y  $< 10$  nm. En otra forma preferida de realización, tales partículas son provistas de una sustancia hidrófoba junto a su superficie, tal como las que por ejemplo se han descrito con anterioridad. Mediante una tinción de estas partículas o por adición de pigmentos cromáticos a la mezcla, también es posible teñir superficialmente a la capa o respectivamente ejecutar a ésta de manera tal que sea ópticamente perceptible.

En principio, los dispositivos o respectivamente los artículos conformes al invento se pueden emplear como un substrato o una base para el revestimiento de todos los materiales arbitrarios, que aguantan a la temperatura de sinterización que precedentemente se ha descrito. A éstos pertenecen en particular unos metales, unos materiales sintéticos, unos minerales inorgánicos y unas piedras y rocas tales como p.ej. mármol, granitos, arcillas calcinadas así como vidrio, un material vitrocerámico y eventualmente también madera.

Los dispositivos conformes al invento son aplicados para unos usos tanto en caliente como también en frío y ciertamente tanto en el sector doméstico como también en el sector comercial tal como por ejemplo en oficinas, cocinas, panaderías, lavanderías, etc. Para unos usos en frío éstos son en particular unos aparatos que se utilizan directa o indirectamente para la preparación y confección de alimentos así como las superficies externas de aparatos electrodomésticos o armarios, que están sometidas a fuertes ensuciamientos mediante un aire contaminado. A este concepto pertenecen también unas denominadas superficies interactivas para la manipulación de aparatos y la tecnología de instalaciones domésticas o las superficies de manipulación para los más diferentes aparatos. A este concepto pertenecen tanto unos dispositivos como unos aparatos electrodomésticos de las llamadas mercancías de línea blanca, tales como armarios frigoríficos, artesas de enfriamiento a bajas temperaturas y de congelación, combinaciones de refrigeración, máquinas lavadoras de ropa y de vajilla, secadores de ropa, fogones de gas y eléctricos, fogones de microondas o también unos radiadores que funcionan con aceites, así como las denominadas mercancías de línea parda (= aparatos eléctricos) y aparatos electrónicos con tubos catódicos, tales como aparatos de televisión y monitores de ordenadores.

El invento concierne por lo tanto en particular también a unos utensilios y enseres de cocina que son fáciles de cuidar así como por lo menos una parte o una combinación de varias partes de los mismos, tales como aparatos electrodomésticos usuales en el sector doméstico, en particular hornos de cocción, encimeras de cocina, aparatos de microondas, aparatos para asar, campanas para la evacuación de polvo, así como las pertinentes unidades de manipulación. En principio, están abarcados todos los dispositivos que calientan alimentos de un modo arbitrario o que los elaboran de un modo correspondiente o que se encuentran en conexión directa con tales dispositivos. En el

caso de tales dispositivos, por lo menos una superficie, y con frecuencia todas las superficies, es decir las superficies situadas tanto en el exterior como también en el interior están sometidas a un riesgo elevado de ensuciamiento. A este concepto pertenecen también los aparatos auxiliares de cocina, tales como aparatos mezcladores o máquinas pasapurés y asimismo también tableros de corte, tajos de cocina y aparatos cortadores, tales como cuchillas y discos.

Uno de tales utensilios y enseres de cocina o respectivamente aparatos electrodomésticos están sometidos a un riesgo elevado, durante el uso diario, de ensuciarse por medio de la preparación y confección de comidas de todo tipo. En tal caso se establecen diferentes combinaciones de ensuciamientos. Toda la gama de los alimentos empleables puede entrar en contacto, con las más diferentes temperaturas propias, con las superficies de los utensilios y enseres de cocina, que asimismo pueden tener las más diferentes temperaturas. El invento describe unos utensilios y enseres de cocina propensos a la limpieza, cuyas superficies, independientemente de la materialización del ensuciamiento, pueden permitir una fácil limpieza tomando ayuda de los medios y agentes auxiliares de limpieza que son usuales en el sector doméstico y en ciertas circunstancias pequeñas cantidades de agentes limpiadores domésticos ligeros. Hasta ahora no existe en el mercado ningún utensilio de cocina que se pueda limpiar con completa facilidad.

Los revestimientos conformes al invento son especialmente estables frente a la abrasión y contra la carga por calor. Ellos aguantan sin dificultades unas altas temperaturas de por encima 310°C largamente persistentes, sin perder sus propiedades. El revestimiento aguanta sin detrimento durante largo tiempo en un horno a diferentes temperaturas. Unos artículos revestidos, tales como por ejemplo puertas de hornos de cocción (p.ej. la luna interior de un horno de cocción), aguantan sin deterioro una temperatura de 280°C durante 10.000 horas, así como una de 290°C durante 1.000 horas y una de 300°C durante 100 horas o respectivamente una de 310°C durante 30 horas.

Los dispositivos conformes al invento pueden contener sin embargo también unos paquetes de capas con un sistema óptico de protección contra interferencias, tales como por ejemplo sistemas de supresión de reflejos. Tales revestimientos de supresión de reflejos se atribuyen de manera preferida a la capa más exterior que colinda con el medio ambiente o respectivamente con el aire.

El invento debe de ser explicado con mayor detalle por medio de los siguientes Ejemplos.

Ejemplo 1 - Producción de soluciones para inmersión de un SiO<sub>2</sub> que ha sido modificado para ser hidrófobo

a) Se produce una mezcla que está constituida a base de 13,6 g del ortosilicato de tetrametilo (CAS:681-84-5 obtenible bajo el nombre de Dynasil TM M de la entidad Degussa de Frankfurt/Alemania) y de 13,6 g de etanol al 96 % (mezcla A), así como una mezcla que está constituida a base de 3,75 g de agua destilada y 0,15 g de HCl al 36 % (mezcla B). Las mezclas A y B se reúnen y agitan a la temperatura ambiente durante 10 minutos. Después de esto se añade mediando agitación una mezcla de 1,4 g de un fluoroalquilsiloxano modificado para ser soluble en agua (de manera preferida hidrolizado previamente) (CAS 54-17-5 obtenible bajo la denominación Dynasytan TM F8800 de la entidad Degussa de Frankfurt/Alemania) y 175 g de etanol al 96 %. Esta mezcla se emplea como una solución para inmersión.

b) Análogamente al párrafo a) se producen una mezcla A que se compone de 13,6 g de un polisilicato de etilo (obtenible a partir del silicato de tetraetilo bajo la denominación Dynasyl™ 40 de la entidad Degussa AG de Frankfurt/Alemania) y 13,6 g de etanol al 96 % y una mezcla B que está constituida a base de 3,8 g de agua y 0,15 g de ácido clorhídrico al 36 %, luego, ambas mezclas se reúnen y agitan durante 10 minutos. Después de esto se añade mediando agitación una mezcla de 1,4 g de un fluoroalquilsiloxano que ha sido modificado para ser soluble en agua, que contiene sustituyentes con una funcionalidad de aminoalquilo (que de manera preferida ha sido hidrolizado previamente) (CAS nº 64-17-5, obtenible de la entidad Degussa AG de Frankfurt am Main/Alemania bajo la denominación de Dynasytan TM F8800) y 175 g de etanol al 99,5%.

c) Se agita conjuntamente una mezcla de 254,2 g de etanol al 99,5 %, de 77,6 g de agua, de 7,2 g de ácido acético glacial y de 90,8 g del ortosilicato de tetrametilo (Dynasyl TM M, véase más arriba) y se deja reposar durante 24 horas. Después de esto se mezclan mediando agitación 25 g del concentrado que se ha obtenido de esta manera con 75 g de etanol al 99,5 % y después de esto se agita conjuntamente una mezcla de 100 g de etanol al 99,5 % y 1,4 g de un polisiloxano soluble en agua con una funcionalidad de fluoroalquilo, que ha sido hecho soluble en agua mediante una sustitución con funcionalidad de aminoalquilo (que de manera preferida ha sido hidrolizado previamente) (CAS nº 64-17-5, Dynasytan TM F8800), con lo que se forma la solución de inmersión terminada.

d) En 240 ml de etanol se incorporan con agitación 88,6 ml del éster metílico del ácido silícico, 80 ml de agua destilada y 10 ml de ácido acético glacial. La solución que se ha obtenido de esta manera se deja reposar durante 42 horas. Luego se diluye con 1.580 ml de etanol y la hidrólisis se detiene con 2 ml de un ácido clorhídrico al 37 %. Después de esto se añaden mediando agitación 9,3 ml del tridecafluorooctil-trietoxisilano (que de manera preferida ha sido previamente hidrolizado) (y que es obtenible bajo la denominación de Dynasytan F8261 de la entidad DEGUSSA-HÜLS, de Frankfurt, Alemania).

El revestimiento fue aplicado conforme al invento mediante un único proceso de inmersión. A continuación, se secó durante cinco minutos a la temperatura ambiente y se secó en horno a 250°C durante como máximo 30 minutos, con lo que el gel de sílice se endureció.

## Ejemplo 2 - Producción y comprobación de un revestimiento conforme al invento

5 Una placa limpiada que estaba constituida a base de un vidrio de borosilicato, y que tenía un tamaño de 10 x 20 cm y un espesor de 2 mm, se sumergió a la temperatura ambiente en la solución para inmersión de SiO<sub>2</sub> que se ha descrito precedentemente en el Ejemplo 1, y se extrajo desde la solución con una velocidad de 20 cm/min. A continuación la capa extendida se secó a la temperatura ambiente durante 5 minutos y luego se secó en un horno durante 20 minutos a 250°C (Tabla 1, capa 1) o a 300°C (Tabla 1, capa 2). Después del secado en horno, la capa  
10 conforme al invento tenía un espesor de aproximadamente 120 nm. La evaluación de la hidrofugación se efectuó mediante la determinación del ángulo de contacto con agua. Ella se llevó a cabo con un aparato medidor de los ángulos de contacto "G10" de la entidad Krüss, de Hamburg . En tal caso, por ejemplo unas superficies de vidrio recientemente limpiadas muestran un ángulo de contacto de  $\leq 20$  grados, unas superficies de vidrio almacenadas muestran uno de aproximadamente 60 grados y unas superficies recientemente hidrofugadas muestran uno de  
15  $\geq 100$  grados.

Directamente después de la producción conforme al invento, se midió de esta manera a la temperatura ambiente un valor de 110 grados. Después de esto se llevó a cabo un ensayo de fregadura de la siguiente manera: un batiente de fieltro humedecido con agua, que tenía una superficie de apoyo de aproximadamente 3 cm, se cargó con una masa de apoyo total de  $m = 1$  kg y se movió en vaivén sobre la muestra. En tal caso un ciclo de carga corresponde a un movimiento en vaivén.  
20

Después de 500 ciclos de carga mediante este ensayo de fregadura, el ángulo de contacto era todavía de 102 grados, después de 1.000 ciclos de carga era de 103 grados y después de 2.000 ciclos de carga era todavía de 100 grados con una exactitud de medición de  $\pm 3$  grados.

## Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo) - Hidrofugación mediante el uso de un fluoroalquilsilano

25 Mediante la aplicación del tridecafluorooctil-trietoxisilano ("F8262" de DEGUSSA-HÜLS) se produjo una superficie de vidrio hidrófoba de acuerdo con el estado de la técnica: Una aplicación del fluoroalquilsilano por toda la superficie con un paño textil y una fijación durante 20 minutos a 200°C o respectivamente 250°C. La medición del ángulo de contacto del agua arrojó, directamente después de la producción, un valor de 108 grados. Después de 500 ciclos de carga del ensayo de fregadura (véase más arriba) el ángulo de contacto era de 81 grados, y después de 1.000 ciclos  
30 de carga era de 68 grados y después de 2.000 ciclos de carga era todavía de 67 grados. Unos valores similares se midieron también en diferentes superficies de vidrio hidrofugadas, ensayadas idénticamente, de diferentes fabricantes.

## Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo) - Hidrofugación mediante el uso de un aceite de silicona

35 Mediante la aplicación de un hidrometil-polisiloxano ("Fluid 1107" de DOW CORNING) se produjo una superficie de vidrio hidrófoba de acuerdo con el estado de la técnica: Una aplicación del aceite de silicona por toda la superficie con un paño textil y una fijación durante 20 minutos a 180°C. La medición del ángulo de contacto del agua arrojó directamente después de la producción un valor de 102 grados. Después de 500 ciclos de carga del ensayo de fregadura (véase más arriba) el ángulo de contacto era de 87 grados, después de 1.000 ciclos de carga era de 71 grados y después de 2.000 ciclos de carga era todavía de 51 grados. Unos valores similares se midieron también en  
40 unas superficies de vidrio hidrofugadas, ensayadas idénticamente, de diferentes fabricantes.

## Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo) - Comportamiento de unas superficies de vidrio hidrófobas obtenibles comercialmente

45 4 diferentes vidrios hidrofugados, obtenibles en el comercio, de diferentes fabricantes se sometieron a un ensayo de carga o respectivamente de fregadura tal como se ha descrito en el Ejemplo 2. Los resultados están recopilados en la Tabla 1.



Tabla 1: Ángulo de contacto del agua en grados después de n ciclos de carga para diferentes superficies de vidrio hidrofugadas

Producción/procedencia	n = 0	n = 500	n = 1.000	n = 2.000
Capa 1 conforme al invento, Ejemplo 2 (250°C)	114	106	102	101
Capa 2 conforme al invento, Ejemplo 2 (300°C)	110	102	103	100
Ejemplo 3 (Ejemplo comparativo, revestida con un fluoroalquilsilano de acuerdo con el estado de la técnica)	108	81	68	67
Ejemplo 4 (Ejemplo comparativo, revestida con un aceite de silicona de acuerdo con el estado de la técnica)	102	87	71	51
Superficie de vidrio hidrofugada obtenible comercialmente de acuerdo con el Ejemplo 5	90-99	54-89	50-71	

#### Ejemplo 6 - Aplicación mediante un proceso de revestimiento por atomización

- 5 En un botella de vidrio Duran con una capacidad de 100 ml se dispusieron previamente 13,2 g de tetrametilsilano TM M y luego se añadieron mediando agitación 13,2 g de metanol al 99,5 %. A continuación se añadieron 1,4 g de un fluoroalquilsilano (F8261 de Degussa) y se agitaron brevemente. A continuación se reunieron 6,2 g de H<sub>2</sub>O con 0,5 g de HCl y la mezcla así obtenida se introdujo lentamente mediando agitación en la botella de vidrio Duran y a continuación se siguió agitando durante 10 minutos. Este concentrado se dejó reposar durante 24 horas. Después de esto, en una botella de vidrio Duran con una capacidad de 200 ml se dispusieron previamente 160 g de acetona y en el transcurso de 5 minutos se añadieron a esto 8 g del concentrado de partida.

Se introdujeron 8 g del concentrado de partida mediando agitación en una botella de vidrio Duran con una capacidad de 2.000 ml, en la que ya se habían dispuesto previamente 160 g de acetona. A continuación se agitó durante 5 minutos. Esta solución se utiliza para la aplicación mediante un proceso de revestimiento por atomización.

- 15 El proceso de revestimiento por atomización se efectúa con una tobera de chorro circular Krautzberger Micro de 0,8 mm. La tobera de atomización describe un camino en forma de meandro al efectuar el cubrimiento del sustrato. El sustrato fue revestido con los siguientes parámetros:  
Velocidad del proceso: 225 mm/s; pista de atomización transferible 20 mm; distancia entre las toberas: 220 mm; presión de atomización: 2 bares; cantidad atomizada: 46,8 ml/minuto.
- 20 Tales capas hidrófobas con la solución y el procedimiento que más arriba se ha descrito, aguantan un almacenamiento a una temperatura de 300°C durante 100 horas. También en estas rigurosas condiciones, el ángulo de contacto permanece casi inalterado (101° / 97°).

#### Ejemplo 7 - Ensayo de secado en horno y de agarre

- 25 Unas planchas de vidrio revestidas que se han obtenido conforme al invento se untan con unos alimentos usuales en el comercio. En tal caso se determinó el comportamiento de agarre de un queso fresco (quark) desnatado y de un ketchup y se determinó la aptitud para la eliminación de estas comidas cocidas superficialmente. Después de la aplicación se calentó a una temperatura elevada, tal como la que reina en un horno de cocción doméstico (200 - 250°C), de aproximadamente 220°C y las comidas se secaron en un horno. A continuación el residuo agarrado de esta manera se eliminó mediante un paño. La posibilidad de eliminación se evaluó luego mediante una
- 30 escala de valoración subjetiva. Se muestra que las superficies que han sido revestidas conforme al invento se pueden limpiar de una manera desde muy fácil hasta fácil y no se dejó ningún residuo sobre la luna de vidrio después del secado en horno.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Dispositivo con una capa superficial fácilmente limpiable, que es estable frente al calor hasta unas temperaturas de por lo menos 300°C, que tiene unas propiedades antiadherentes pronunciadas y un espesor que está comprendido entre 1 y 1.000 nm y que es pronunciadamente hidrófobo, y tiene con el agua un ángulo de contacto de > 90°, caracterizado por que la capa:  
- contiene una red constituida a base de un óxido metálico, en la que una sustancia hidrófoba se presenta distribuida uniformemente por todo el espesor de la capa, y estando contenida la sustancia hidrófoba de una manera distribuida uniformemente por todo el volumen de la red.
- 10 2. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la capa se presenta sobre un sustrato de soporte que se escoge entre el conjunto que comprende un vidrio, un material vitrocerámico, un metal, un material cerámico y un material sintético o unos materiales compuestos.
3. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, que es obtenible mediante una aplicación directa del revestimiento, después de una previa activación de la superficie que se ha de revestir y/o después de la aplicación de una o varias apropiadas capas de un agente mediador de adherencia.
- 15 4. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la sustancia hidrófoba comprende por lo menos un fluoroalquilsilano.
5. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el revestimiento contiene unas partículas con un tamaño a la nanoescala.
- 20 6. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que el revestimiento es estable térmicamente a unas temperaturas hasta de 400°C.
7. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que tiene el espesor de capa de 10 - 250 nm.
- 25 8. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que la capa tiene una capa protectora adicional que se escoge entre un esmalte y una impresión decorativa y/o funcional con tintas decorativas cerámicas u orgánicas.
9. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que él comprende un utensilio o apero de cocina así como unos elementos del mismo.
- 30 10. Dispositivo de acuerdo con una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado por que él comprende por lo menos uno de los siguientes aparatos electrodomésticos, que se escogen entre hornos de cocción, encimeras de cocina, aparatos de microondas, aparatos para asar, campanas para la evacuación de polvo así como las pertinentes unidades de manipulación, mezcladores, barras pasapurés, recipientes para alimentos, bandejas de cocción y/o moldes de cocción.