

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 355**

51 Int. Cl.:

C09D 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.01.2005 PCT/EP2005/000024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2005 WO05066388**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.01.2005 E 05706834 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 1702012**

54 Título: **Sustratos metálicos con revestimiento vítreo que puede conformarse**

30 Prioridad:

05.01.2004 DE 102004001097

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

14.03.2017

73 Titular/es:

**EPG (ENGINEERED NANOPRODUCTS
GERMANY) AG (100.0%)
Goethestraße 30
64347 Griesheim, DE**

72 Inventor/es:

**ENDRES, KLAUS;
SCHMIDT, HELMUT y
MENNIG, MARTIN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 605 355 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

Sustratos metálicos con revestimiento vítreo que puede conformarse

5 La invención se refiere a sustratos metálicos con un revestimiento vítreo que puede conformarse, en particular también que puede conformarse en frío, a un procedimiento para su fabricación y a su uso.

10 Las capas vítreas sobre sustratos metálicos tales como acero o aluminio se preparan por regla general a través de procesos de esmaltado. Para ello, sobre una capa adherente aplicada previamente se aplica una composición que contiene partículas, que funden con calentamiento para dar un cristal. Para obtener capas densas, cerradas, deben ser sin embargo los espesores de capa por regla general $> 50 \mu\text{m}$. Sin embargo mediante esto se vuelven las capas inflexibles y frágiles, son sensibles frente a la flexión, al golpe y al choque y se caen. Tampoco mediante procedimientos de pulverización térmicos pueden prepararse capas que pueden conformarse.

15 Se han realizado también distintos estudios para aplicar capas inorgánicas delgadas sobre superficies de acero a través del procedimiento sol-gel. Así se ha intentado, por ejemplo, aplicar capas de dióxido de zirconio para la mejora de la estabilidad frente a la corrosión sobre acero inoxidable. También se han sometido a estudio capas de vidrio de borosilicato. Sin embargo se ha mostrado que los sistemas refractarios (óxidos de alto punto de fusión tales como ZrO_2) a través de estas técnicas no conducen a capas compactas y que las capas de vidrio de borosilicato
20 sólo pueden aplicarse en espesores de capa claramente por debajo de $1 \mu\text{m}$, de modo que no se garantiza protección mecánica y química suficiente. Por tanto estos procedimientos no han conseguido ninguna importancia técnica.

25 Además se sabe que con soles de revestimiento de SiO_2 que contienen iones alcalinos especiales, que contienen partículas de SiO_2 coloidales, pueden prepararse capas vítreas transparentes, libres de grietas y que pueden flexionarse también monodimensionalmente con espesores de capa en el intervalo de μm inferior sobre superficies metálicas; véanse los documentos DE 19714949 A1 y DE 10059487 A1. Las nanopartículas contenidas en los soles de revestimiento usados allí pueden alimentarse al sol desde una fuente externa o sin embargo pueden generarse *in situ*. Las capas se aplican con técnicas habituales y tras una etapa de secado se compactan térmicamente a
30 temperaturas de hasta $500 \text{ }^\circ\text{C}$. A este respecto puede realizarse la compactación térmica o bien en aire o como alternativa en atmósfera de nitrógeno libre de oxígeno. Los revestimientos así preparados son adecuados sólo para aplicaciones técnicas, en las que se requiere una estabilidad hidrolítica limitada y ninguna resistencia a la abrasión sensible a la humedad y en las que el aspecto óptico sólo desempeña un papel subordinado.

35 Así se ha mostrado, por ejemplo, que en capas sobre acero inoxidable, que se compactaron a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ al aire, si bien tienen una buena resistencia al rayado ($< 150 \mu\text{m}$ en el ensayo IEC con 20 N y punta de carburo de wolframio, 1 mm de radio), sin embargo al contemplarlas de manera más próxima presentan decoloraciones muy distinguibles en distintos tonos de gris a marrón, que pueden aparecer de manera más o menos homogénea o también no homogénea, es decir con manchas. Además se determina tras aproximadamente 1 hora de cocción en agua
40 corriente que la resistencia al rayado se reduce claramente ($\geq 230 \mu\text{m}$ en el ensayo IEC con 20 N y punta de carburo de wolframio, 1 mm de radio), la capa modifica su aspecto y puede desprenderse parcialmente del sustrato.

45 Por otro lado puede determinarse que capas compactadas a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de N_2 si bien no muestran las decoloraciones ligeras descritas anteriormente, sin embargo para ello tienen muy mala estabilidad química.

En ambos casos no es posible una conformación en frío del revestimiento por ejemplo sobre chapa de acero inoxidable. Las capas se caen ya con radios de flexión de $< 5 \text{ mm}$ (bidimensionalmente).

50 Evidentemente, estas propiedades no satisfactorias de los revestimientos se basan en una microestructura de las capas no homogénea, inadecuada y no reproducible. Una analítica exacta no es posible, dado que las capas son vítreas y con ello amorfas en rayos X. Las unidades estructurales se encuentran en el intervalo de nm inferior y son muy pobres en contraste debido a su composición química (silicato alcalino) incluso para microscopía de electrones de transmisión de alta resolución.

55 Debido a estas propiedades no satisfactorias se producen inconvenientes graves en el procesamiento posterior de sustratos metálicos revestidos. Así no pueden realizarse por ejemplo procesos de conformación similares a embutición profunda. Igualmente es posible sólo de manera limitada una aplicación en medio acuoso caliente.

60 La invención se basaba por tanto en el objetivo de facilitar sustratos metálicos con un revestimiento vítreo que puede conformarse con propiedades mecánicas y químicas mejoradas.

El documento EP-A-0368101 describe un revestimiento de dos capas sobre objetos metálicos. La primera capa base se forma de una solución coloidal de silicato de sodio y sol de sílice, que se trata térmicamente a de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante de 30 a 120 min, para obtener una capa vítrea. La capa de cubierta se forma a partir del condensado de un

compuesto de éster de silicato orgánico, que se trata térmicamente para la reticulación a de 150 °C a 300 °C durante de 30 a 120 min.

5 El documento JP-A-94-21431 se refiere de acuerdo con Chemical Abstracts + Indexes, volumen 2, n.º 124, 8 de enero de 1996, a revestimientos para las paredes internas de hornos microondas. La composición de revestimiento usada comprende entre otras cosas organosilanos, ésteres de ácido silícico, SiO₂ coloidales y nitratos alcalinos o alcalinotérreos y se calcina durante 20 min a 250 °C.

10 El documento JP-A-88-247402 se refiere de acuerdo con Chemical Abstracts + Indexes, volumen 22, n.º 113, 26 de noviembre de 1990, a revestimientos con buena adherencia a vidrio, metal o plástico. La composición de revestimiento descrita se prepara mediante hidrólisis de organosilanos en presencia de partículas de SiO₂ y con catálisis básica.

15 Es objeto de la invención un sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse, que puede obtenerse mediante aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre el sustrato, secado de la composición de revestimiento aplicada a una temperatura de hasta 100 °C y compactación térmica de la capa así obtenida en un procedimiento de tratamiento térmico de dos etapas, en el que se realiza el tratamiento térmico en la primera etapa o bien (A) en una atmósfera que contiene oxígeno o (B) a vacío con una presión residual ≤ 15 mbar y se realiza en la segunda etapa la compactación posterior en una atmósfera con bajo contenido en oxígeno hasta la compactación completa con formación de una capa vítrea.

20 En la primera etapa de tratamiento térmico se separan térmicamente determinados restos o componentes orgánicos que alteran la formación de estructura y con ello las propiedades de capa, que proceden por ejemplo de precursores que no se han hidrolizado completamente o de aditivos de revestimiento tales como por ejemplo tensioactivos, agentes de nivelación o disolventes, completamente o hasta obtener un contenido en restos muy bajo deseado. Esto se realiza de acuerdo con la invención en la variante A en una atmósfera que contiene oxígeno con un contenido en oxígeno de por ejemplo del 15 % al 90 % en volumen, preferentemente del 19 % al 20 % en volumen, hasta una temperatura fina de aproximadamente 400 °C o como alternativa en la variante B a vacío con una presión residual ≤ 15 mbar, preferentemente ≤ 5 mbar y de manera especialmente preferente ≤ 2,5 mbar, hasta una temperatura final de aproximadamente 500 °C, preferentemente hasta aproximadamente 200 °C y de manera especialmente preferente hasta aproximadamente 120 °C.

25 En la segunda etapa de tratamiento térmico se realiza una compactación posterior con formación de una capa vítrea. La segunda etapa de tratamiento térmico se realiza en una atmósfera con bajo contenido en oxígeno hasta una temperatura final en el intervalo de 400 °C a 600 °C, preferentemente de 500 °C a 600 °C y de manera especialmente preferente de 540 °C a 560 °C. Como atmósfera con bajo contenido en oxígeno se entiende una atmósfera libre de oxígeno o una atmósfera con contenido en oxígeno sólo muy bajo (≤ 0,5 % en volumen). Preferentemente se usa como atmósfera con bajo contenido en oxígeno un gas inerte tal como nitrógeno o argón o vacío con una presión de aire ≤ 10 mbar.

35 Los tiempos de permanencia a las temperaturas máximas ascienden habitualmente a de 5 a 75 min, preferentemente a de 20 a 60 min y de manera especialmente preferente a de 45 a 60 min.

40 La fase de enfriamiento desde aproximadamente de 400 °C a 500 °C hacia abajo puede realizarse tanto en atmósfera con bajo contenido en oxígeno (por ejemplo con gas inerte, tal como nitrógeno) o también en atmósfera que contiene oxígeno (por ejemplo mediante introducción soplando de aire comprimido). Mediante esto puede controlarse por un lado la velocidad de enfriamiento, por otro lado se logra ajustar de manera dirigida el carácter hidrófilo o hidrófobo del revestimiento, dejándose en la superficie una determinada cantidad de restos orgánicos hidrófobos que no se han oxidado completamente durante la fase de calentamiento que trabaja con oxígeno. La velocidad de enfriamiento se encuentra en general a de 1 a 10 K/min, preferentemente de 2 a 7 K/min.

45 De esta manera es posible con las dos variantes de la compactación térmica en primer lugar preparar capas vítreas que pueden conformarse en frío sobre metal. Esta propiedad puede deberse no sólo al espesor de capa, ya que ésta no puede observarse por ejemplo en vidrios delgados conocidos por la técnica de visualización. Tampoco puede conseguirse ésta con soles de revestimiento de composición química análoga, que se han compactado según los procedimientos descritos en los documentos DE 19714949 A1 y DE 10059487 A1. Sin querer unirse a una determinada teoría, se suponen como posible modelo de estructura para este nuevo material de capa unidades estructurales de SiO₂ en nanoescala, que están enlazadas entre sí a través de iones alcalinos de manera menos dirigida y con ello están enlazadas entre sí de manera que "puedan desplazarse" ligeramente, de modo que se produce un material de capa duro de manera vítrea, sin embargo que puede conformarse tridimensionalmente no obstante de manera plástica en límites. Si aún quedan grupos residuales orgánicos (por ejemplo grupos metilo o fenilo) entonces pueden producirse sitios de separación adicionales y pueden contribuir al aumento de la flexibilidad. Además es posible ajustar el aspecto óptico por un lado y la resistencia al rayado y la estabilidad hidrolítica por otro lado de manera independiente entre sí.

50

55

60

65

Como sol de revestimiento que contiene silicato alcalino se usa preferentemente una composición de revestimiento que se obtiene mediante hidrólisis y policondensación de al menos un silano que puede hidrolizarse modificado de manera orgánica en presencia de óxidos o hidróxidos de metal alcalino o alcalinotérreo y eventualmente partículas de SiO₂ en nanoescala.

Una composición de revestimiento de este tipo puede obtenerse por ejemplo mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de fórmula general (I)



en la que los grupos X, de manera igual o distinta uno de otro, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, de manera igual o distinta uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n significa 0, 1 o 2, con la condición de que se use al menos un silano con n = 1 o 2, u oligómeros derivados del mismo, en presencia de

- a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos y eventualmente
- b) partículas de SiO₂ en nanoescala añadidas.

Con ello pueden obtenerse capas vítreas sobre superficies metálicas, cuyo espesor puede ascender a, por ejemplo, hasta 10 μm, sin que se produzca la formación de grietas durante el secado y durante la compactación. Las composiciones de revestimiento aplicadas pueden transformarse por ejemplo sobre superficies de acero inoxidable o de acero ya a temperaturas relativamente bajas (por regla general a partir de 400 °C) en películas de SiO₂ compactas. Las capas preparadas de acuerdo con la invención tienen por regla general un espesor de 1 a 6 μm, preferentemente de 1,5 a 5 μm y en particular de 2,5 a 4,5 μm. Éstas forman una capa que termina de manera hermética, que impide o reduce drásticamente también a temperaturas más altas la entrada de oxígeno en la superficie metálica y garantiza una excelente protección contra la corrosión. Las capas obtenidas son resistentes a la abrasión y flexibles, de modo que flexiones o dobleces de la superficie no conduzcan a ningún tipo de grietas o alteraciones de la capa.

Como superficie metálica que va a revestirse de acuerdo con la invención son adecuadas todas las superficies que están constituidas por un metal o una aleación de metal o que comprenden este metal o esta aleación de metal de productos semiacabados y productos acabados. Como ejemplos de superficies de metal pueden mencionarse aquéllas de aluminio, estaño, cinc, cobre, cromo o níquel, incluyendo superficies galvanizadas, cromadas o esmaltadas. Ejemplos de aleaciones metálicas son en particular acero o acero inoxidable, aleaciones de aluminio, de magnesio y de cobre tales como latón y bronce. De manera especialmente preferente se usan superficies metálicas de acero, acero inoxidable, acero galvanizado, cromado o esmaltado.

Preferentemente, la superficie metálica se limpia básicamente antes de la aplicación de la composición de revestimiento y se libera en particular de grasa y polvo. Antes del revestimiento puede realizarse también un tratamiento de superficie, por ejemplo mediante descarga de corona.

La superficie metálica o el sustrato metálico puede presentar una superficie plana o una superficie estructurada. Preferentemente presenta la superficie metálica una superficie estructurada. Puede tratarse de una superficie microestructurada o de una estructura de dimensiones mayores. La estructura puede ser regular, tal como se obtiene ésta por ejemplo mediante estampado, o puede ser irregular, tal como se obtiene ésta por ejemplo mediante raspado.

La superficie metálica estructurada puede obtenerse mediante tratamiento de sustratos metálicos normales con superficies planas dentro de los límites de error. La estructuración de las superficies metálicas puede realizarse por ejemplo mediante raspado, corrosión, irradiación con luz láser (acción láser) o estampado. Un raspado de la superficie metálica es posible por ejemplo mediante chorros de arena, chorros de perlas de vidrio o cepillos. Los procedimientos para la estructuración de superficies metálicas se conocen por el experto. Mediante la estructuración pueden conseguirse por ejemplo efectos decorativos.

La invención es adecuada en particular para la preparación de capas de superficie vítrea sobre construcciones y partes de las mismas; medios de locomoción y de transporte y partes de los mismos; instrumentos de trabajo, dispositivos y máquinas para fines comerciales o industriales y para investigación así como partes de los mismos; artículos domésticos e instrumentos de trabajo para el hogar así como partes de los mismos; equipamiento, aparatos y medios auxiliares para el juego, deporte y tiempo libre y partes de los mismos; así como aparatos, medios auxiliares y dispositivos para fines médicos y personas enfermas.

Ejemplos concretos de materiales u objetos con capacidad de revestimiento de este tipo como sustrato se indican a continuación. Preferentemente se trata en el caso de las superficies revestidas de superficies de acero o de acero inoxidable.

Construcciones (en particular edificios) y partes de los mismos:

5 fachadas interiores y exteriores de edificios, suelos y escaleras, escaleras mecánicas, ascensores, por ejemplo sus paredes, barandillas, muebles, revestimientos, herrajes, puertas, tiradores (en particular con acabados anti-huellas, por ejemplo picaportes), chapas para fachadas, pavimentos, ventanas (en particular marcos de ventanas, repisas y picaportes de ventana), persianas, grifería en cocina, baño y aseo, cabinas de ducha, cabinas sanitarias, cabinas de WC, en general objetos en el sector sanitario (por ejemplo váteres, lavabos, griferías, accesorios), tubos (y en particular tubos de desagüe), radiadores, interruptores, lámparas, iluminación, buzones, cajeros automáticos, terminales de información, revestimiento resistente al agua de mar para el
10 acabado de instalaciones portuarias, canalones, canaletas, antenas, antenas parabólicas, pasamanos de barandillas y escaleras automáticas, hornos, centrales eólicas, en particular aspas, monumentos, esculturas y en general obras de arte con superficies metálicas, en particular aquéllas que están montadas al aire libre.

15 Medios de locomoción y de transporte (por ejemplo turismo, camión, autobús, moto, ciclomotor, bicicleta, ferrocarril, tranvía, barco y avión) y partes de los mismos:

20 chapas de protección de bicicletas y motos, instrumentos de motos, picaportes, volantes, aros de la rueda, sistemas de escape o tubos de escape, partes cargadas con temperatura (piezas de motor, revestimientos, válvulas y tapas de válvulas), herrajes, intercambiadores de calor latente, refrigeradores, partes del equipamiento interior con superficie metálica (por ejemplo como revestimiento resistente al rayado), bocas del depósito, portaequipajes, contenedores de techo para turismos, instrumentos de indicación, camiones cisternas, por ejemplo para leche, aceite o ácido, y en general todas las partes de carrocería así como revestimiento resistente al agua de mar para el acabado de barcos y botes.

25 Instrumentos de trabajo, dispositivos y máquinas (por ejemplo de la construcción de plantas (industria química, industria alimenticia, instalaciones de centrales eléctricas) y de la técnica de energía) para fines comerciales o industriales y para investigación así como partes de los mismos:

30 intercambiadores de calor, ruedas del compresor, intercambiadores de calor helicoidales hueco, elementos de Cu para el calentamiento industrial, moldes (por ejemplo moldes de fundición, en particular de metal), tolvas de descarga, instalaciones de llenado, prensas extrusoras, ruedas hidráulicas, rodillos, cintas transportadoras, impresoras, plantillas de serigrafía, embotelladoras, carcasa (de máquinas), cabezales de taladrar, turbinas, tubos (interiores y exteriores, en particular para el transporte de líquidos y de gases), agitadores, recipientes agitadores, baños de ultrasonidos, baños de limpieza, recipientes, dispositivos de transporte en hornos, revestimiento interior de hornos para la protección frente a altas temperaturas, frente a la oxidación, frente a la
35 corrosión y frente a ácidos, botellas de gas, bombas, reactores, biorreactores, recipientes (por ejemplo recipientes de combustible), intercambiadores de calor (por ejemplo en la técnica de procesos de alimentos o para recipientes de combustible sólido (de biomasa)), instalaciones de aire de escape, hojas de sierra, coberturas (por ejemplo para básculas), teclados, interruptores, pulsadores, cojinete de bolas, árboles, tornillos, células solares, instalaciones solares, herramientas, mangos de herramientas, recipientes para líquidos, aisladores, capilares, dispositivos de laboratorio (por ejemplo columnas de cromatografía y salidas) y partes de
40 acumuladores eléctricos y baterías.

45 Objetos domésticos e instrumentos de trabajo para el hogar así como partes de los mismos:

50 cubos de basura, vajilla (por ejemplo de acero inoxidable), cubiertos (por ejemplo cuchillo), bandejas, sartenes, ollas, moldes de horno, utensilios de cocina (por ejemplo ralladores, prensa-ajos así como soportes), dispositivos para colgar, frigoríficos, bastidores de placas de cocina, placas, placas de calentamiento, superficies de mantenimiento de calor, hornos (interior y exterior), hervidores de huevos, aparatos microondas, hervidoras de agua, rejillas, vaporeras eléctricas, hornos, encimeras, grifería en la zona de cocina, campanas extractoras de humos, jarrones, carcasa de aparatos de TV y cadenas de sonido, carcasa de electrodomésticos, floreros, bolas de árbol de Navidad, muebles, partes frontales de muebles de acero inoxidable, fregaderos, lámparas y focos.

55 Equipamiento, aparatos y medios auxiliares para juego, deporte y tiempo libre:

60 muebles de jardín, utensilios de jardinería, herramientas, aparatos de parques infantiles (por ejemplo toboganes), tablas de nieve, patinetes, palos de golf, pesas, pesos, aparatos de entrenamiento, herrajes, asientos en parques, parques infantiles, muebles y aparatos en piscinas etc.

60 Aparatos, medios auxiliares y dispositivos para fines médicos y personas enfermas:

65 instrumentos quirúrgicos, cánulas, recipientes médicos, jeringuillas, implantes, dispositivos dentales, aparatos de ortodoncia, montura de gafas, instrumental médico (para operaciones y tratamientos dentales), espéculos de metal (por ejemplo acero inoxidable) como espéculos médicos, en general objetos del sector de la tecnología médica (por ejemplo tubos, aparatos, recipientes) y silla de ruedas, así como de manera muy general dispositivos de hospitales con el fin de mejorar la higiene.

Objetos que requieren un aislamiento eléctrico, por ejemplo células solares y condensadores. La composición de acuerdo con la invención puede servir en este caso como material aislante eléctrico en forma de capas aislantes.

5 Además de los objetos anteriores pueden dotarse naturalmente también otros objetos y partes de los mismos ventajosamente de las capas de superficie anteriores, tal como por ejemplo juguetes, bisutería, monedas, espejos de metal (por ejemplo acero inoxidable) como espejos de maquillaje o espejos de tráfico, urnas, placas (por ejemplo
10 placas de tráfico), instalaciones de semáforos, buzones, cabinas de teléfono, marquesinas para medios de transporte públicos, gafas protectoras, cascos protectores, cohetes, en general todos los objetos de chapa de acero, cajas de reloj, pulseras de reloj, esferas, utensilios para escribir de metal, en particular acero inoxidable, instrumentos indicadores (manómetro, termómetro) y circuitos y componentes eléctricos y electrónicos (por ejemplo circuitos integrados o placas de circuitos impresos y partes de los mismos).

Las ventajas especiales se consiguen de acuerdo con la invención con el revestimiento de productos semiacabados o productos acabados metálicos, que a continuación se conforman en frío.

15 A continuación se describen la composición de revestimiento y sus componentes.

Entre los silanos anteriores de fórmula general (I) se encuentra al menos un silano, en cuya fórmula general presenta n el valor 1 o 2. Por regla general se usan al menos dos silanos de fórmula general (I) en combinación. En este caso se usan estos silanos preferentemente en una proporción tal que el valor promedio de n (en base molar) ascienda a de 0,2 a 1,5, preferentemente de 0,5 a 1,0. Se prefiere especialmente un valor promedio de n en el intervalo de 0,6 a 0,8.

25 En la fórmula general (I), los grupos X que son iguales o distintos uno de otro, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo. Ejemplos concretos de grupos hidrolizables X son átomos de halógeno (en particular cloro y bromo), grupos alcoxilo y grupos aciloxilo con hasta 6 átomos de carbono. Se prefieren especialmente grupos alcoxilo, en particular grupos alcoxilo C₁₋₄, tal como metoxilo, etoxilo, n-propoxilo y i-propoxilo. Preferentemente, los grupos X en un silano son idénticos, usándose de manera especialmente preferente grupos metoxilo o etoxilo.

30 En el caso de los grupos R en la fórmula general (I), que pueden ser iguales o idénticos en el caso de n = 2, se trata de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos concretos de grupos de este tipo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, vinilo, alilo y propargilo, fenilo, toliilo y bencilo. Los grupos pueden presentar sustituyentes habituales, sin embargo preferentemente los grupos de este tipo no llevan ningún sustituyente. Los
35 grupos R preferentes son grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo y etilo, así como fenilo.

De acuerdo con la invención se prefiere cuando se usan al menos dos silanos de fórmula general (I), siendo en un caso n = 0 y en el otro caso n = 1. Las mezclas de silano de este tipo comprenden por ejemplo al menos un alquiltrialcoxisilano (por ejemplo (m)etiltri(m)etoxisilano) y un tetraalcoxisilano (por ejemplo tetra-(m)etoxisilano), que se usan preferentemente en una proporción tal que el valor promedio de n se encuentre en los intervalos preferentes indicados anteriormente. Una combinación especialmente preferente para los silanos de partida de fórmula (I) es metiltri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano.

45 La hidrólisis y la policondensación del o de los silanos de fórmula general (I) se realiza en presencia al menos de un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. En el caso de estos óxidos e hidróxidos se trata preferentemente de aquéllos de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba. Preferentemente se usan metales alcalinos, en particular Na y/o K. En caso del uso de un óxido o hidróxido de metal alcalino se usa éste preferentemente en una cantidad tal que la proporción atómica Si : metal alcalino se encuentre en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1. En cualquier caso se selecciona la proporción atómica de silicio con respecto al metal alcalino(térreo) (grande) de modo que el revestimiento resultante no sea soluble en agua (tal como
50 por ejemplo en el caso de vidrio soluble).

Las partículas de SiO₂ en nanoescala usadas eventualmente de manera adicional a los silanos hidrolizables de fórmula general (I) se usan preferentemente en una cantidad tal que la proporción de todos los átomos de Si en los silanos de fórmula general (I) con respecto a todos los átomos de Si en las partículas de SiO₂ en nanoescala se encuentre en el intervalo de 5:1 a 1:2, en particular de 3:1 a 1:1.

60 Por partículas de SiO₂ en nanoescala se entiende partículas de SiO₂ con un tamaño de partícula promedio (o un diámetro de partícula promedio) de preferentemente no más de 100 nm, más preferentemente no más de 50 nm y en particular no más de 30 nm. Para ello pueden usarse por ejemplo también productos de ácido silícico habituales en el comercio, por ejemplo soles de sílice, tal como Levasile®, soles de sílice de Bayer AG, o ácidos silícicos pirogénicos, por ejemplo los productos Aerosil de Degussa. Los materiales en forma de partícula pueden añadirse en forma de polvos y soles. Sin embargo pueden formarse éstos también in situ durante la hidrólisis y policondensación de los silanos.

65

La hidrólisis y la policondensación de los silanos pueden realizarse en ausencia o presencia de un disolvente orgánico. Preferentemente no está presente ningún disolvente orgánico. En caso de uso de un disolvente orgánico, los componentes de partida son solubles preferentemente en el medio de reacción (que incluye por regla general agua). Como disolventes orgánicos son adecuados en particular disolventes miscibles con agua, tales como por ejemplo alcoholes alifáticos mono- o polihidroxilados (tal como por ejemplo metanol, etanol), éteres (tal como por ejemplo diéteres), ésteres (tales como por ejemplo acetato de etilo), cetonas, amidas, sulfóxidos y sulfonas. Por lo demás pueden realizarse la hidrólisis y la policondensación de acuerdo con las modalidades habituales para el experto.

La composición de revestimiento usada de acuerdo con la invención puede contener aditivos habituales en la industria de lacado, por ejemplo aditivos que controlan la reología y el comportamiento de secado, coadyuvantes de humectación y de nivelación, antiespumantes, disolventes, colorantes y pigmentos. Como disolventes son adecuados por ejemplo alcoholes y/o glicoles, por ejemplo una mezcla de etanol, isopropanol y butilglicol. Además pueden añadirse agentes de mateado habituales en el comercio, por ejemplo polvos de SiO₂ en microescala o polvos cerámicos para conseguir capas mateadas con propiedades anti-huellas. Siempre que se usen, pueden realizarse la hidrólisis y la policondensación de los silanos en presencia de agentes de mateado, por ejemplo polvos de SiO₂ en microescala o polvos cerámicos. Éstos pueden añadirse sin embargo también más tarde a la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento usada de acuerdo con la invención puede aplicarse según procedimientos de revestimiento habituales sobre la superficie metálica. Las técnicas que pueden aplicarse son por ejemplo la inmersión, vertido, anegación, centrifugado, pulverización, aplicación de pintura o la serigrafía. Se prefieren especialmente procedimientos de revestimiento automatizados tales como pulverización plana, uso de robots de pulverización y pulverizadores automáticos con sustratos que giran u oscilan guiados mecánicamente. A este respecto pueden usarse disolventes habituales para la dilución, tal como los habituales en la industria de lacado.

La composición de revestimiento aplicada sobre la superficie metálica se seca a temperatura ambiente o temperatura ligeramente elevada de hasta 100 °C, en particular hasta 80 °C, antes de que se compacte térmicamente para dar una capa vítrea. La compactación térmica puede realizarse eventualmente también mediante radiación IR o láser. En caso deseado puede aplicarse sobre la capa vítrea (por regla general transparente e incolora) así fabricada (al menos) otra capa (vítrea), por ejemplo una capa vítrea funcional, tal como se describe en la solicitud de patente internacional PCT/EP94/03423 (que corresponde a EP-A-729442) o en el documento DE-A-19645043. En el caso de esta capa vítrea funcional puede tratarse por ejemplo de una capa de color. Dado que las capas vítreas coloreadas de este tipo se preparan con ayuda de una composición de revestimiento, que contienen por ejemplo precursores de coloides metálicos, puede impedirse también debido a ello que la superficie metálica alteren o influyan en las reacciones de los precursores de coloide metálico etc., dado que no existe ningún contacto directo entre la superficie metálica y la capa vítrea coloreada. Una capa vítrea coloreada de este tipo puede preverse sobre la capa vítrea preparada de acuerdo con la invención debido a que el revestimiento previsto de acuerdo con la invención sobre la superficie metálica se dota antes de su compactación térmica (y preferentemente tras su secado a temperatura ambiente o temperatura elevada) de la composición de revestimiento para la capa vítrea coloreada y entonces los dos revestimientos se compactan térmicamente de manera conjunta.

La superficie metálica obtiene de acuerdo con la invención un revestimiento estable frente a la intemperie, inhibidor de la corrosión, insensible al rayado y estable frente a productos químicos, que ayuda a evitar en particular también suciedades, por ejemplo por huellas dactilares, agua, aceite, grasa, agentes tensioactivos y polvo.

El siguiente ejemplo explica la invención sin limitar a ésta.

Ejemplo

Un sol de revestimiento de silicato alcalino se prepara y se aplica sobre chapas de acero inoxidable estampadas en el procedimiento de pulverización. Las chapas revestidas se compactan térmicamente tras el secado a temperatura ambiente en un horno a vacío de la siguiente manera:

1ª etapa: hasta 120 °C con una velocidad de calentamiento de 5 K / min con evacuación hasta obtener una presión < 2,5 mbar.

2ª etapa: hasta 560 °C con una velocidad de calentamiento de 5 K / min en atmósfera de nitrógeno. Tras un tiempo de espera de 60 min se enfría en esta atmósfera hasta la extracción del horno con aproximadamente 10 K / min.

Los revestimientos así preparados son completamente incoloros y transparentes. Éstos son muy resistentes al rayado (< 150 µm en el ensayo de IEC con 20 N y punta de carburo de wolframio, 1 mm de radio) y son estables frente a la abrasión (ensayo de Crockmeter con Scotch Brite con medio abrasivo, 1 kg de carga, 500 ciclos sin daño en la superficie visualmente distinguible). Estas propiedades permanecen también tras cocción durante 10 horas en agua. Las capas pueden conformarse en frío hasta obtener un radio bidimensional de 5 mm.

REIVINDICACIONES

1. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse, que puede obtenerse mediante
- 5 aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre el sustrato, secado de la composición de revestimiento aplicada a una temperatura de hasta 100 °C y compactación térmica de la capa así obtenida en un procedimiento de tratamiento térmico de dos etapas, en el que el tratamiento térmico se realiza en la primera etapa a vacío con una presión residual ≤ 15 mbar y en la
- 10 segunda etapa se realiza la compactación posterior en una atmósfera con bajo contenido en oxígeno hasta la compactación completa con formación de una capa vítrea.
2. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según la reivindicación 1, caracterizado por que se realiza la primera etapa de tratamiento térmico a una temperatura final de hasta 500 °C.
- 15 3. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que se realiza la segunda etapa de tratamiento térmico a una temperatura final en el intervalo de 400 a 600 °C.
4. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la segunda etapa de tratamiento térmico se realiza en una atmósfera de gas inerte.
- 20 5. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la fase de enfriamiento del sustrato tratado térmicamente se realiza en una atmósfera que contiene oxígeno o con bajo contenido en oxígeno.
- 25 6. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la hidrólisis y la policondensación de uno o varios silanos de fórmula general (I)
- 30
$$R_nSi_{4-n} \quad (I)$$
- en la que los grupos X, de manera igual o distinta uno de otro, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, de manera igual o distinta uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n significa 0, 1 o 2, con la condición de que al menos se use un silano con n = 1 o 2, u oligómeros derivados del mismo,
- 35 en presencia de
- a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos y eventualmente
- 40 b) partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas.
7. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según la reivindicación 6, caracterizado por que el óxido o hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo se usa en una cantidad tal que la proporción atómica de Si: metal alcalino o alcalinotérreo se encuentra en el intervalo de 20:1 a 7:1.
- 45 8. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según la reivindicación 6, caracterizado por que el valor promedio de n en los silanos de partida de fórmula general (I) asciende a de 0,2 a 1,5.
9. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que el revestimiento tiene un espesor de capa de 1 a 6 μ m.
- 50 10. Sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que éste se ha sometido a una conformación en frío.
11. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse, que comprende
- 55 la aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre el sustrato, el secado de la composición de revestimiento aplicada a una temperatura de hasta 100 °C y la compactación térmica de la capa así obtenida en un procedimiento de tratamiento térmico de dos etapas, en el que se realiza el tratamiento térmico en la primera etapa a vacío con una presión residual ≤ 15 mbar y se realiza en la segunda etapa la compactación posterior en una atmósfera con bajo contenido en oxígeno hasta la compactación completa con formación de una capa vítrea.
- 60