

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 666**

51 Int. Cl.:

C09D 183/04 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.12.2009 PCT/EP2009/067859**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10072814**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09803766 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2379657**

54 Título: **Recubrimiento resistente al lavado automático, resistente a la abrasión y estable a los álcalis, sobre un sustrato**

30 Prioridad:

24.12.2008 DE 102008063160

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

22.09.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARPAC, ERTUGRUL;
BURUNKAYA, ESIN;
KIRAZ, NADIR;
SCHMIDT, CARSTEN y
SCHMIDT, HELMUT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 633 666 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

Recubrimiento resistente al lavado automático, resistente a la abrasión y estable a los álcalis, sobre un sustrato

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una capa protectora de una capa base y una capa de recubrimiento, sobre un sustrato y al sustrato dotado con la capa protectora resistente a las sustancias químicas, en particular resistente a los álcalis.

10 El aluminio metálico y sus aleaciones son un material de muchos usos en la industria, en la práctica y en el ámbito del consumidor. Esto es posible exclusivamente porque, a pesar del carácter innoble del metal, por su capacidad para la pasivación superficial ocurre una estabilidad relativamente alta bajo condiciones ambientales. Al respecto, se forma una capa de óxido que es tan densa, que resiste un ataque corrosivo por la humedad. Sin embargo, si se presentan condiciones que ataquen la capa de óxido, se anula la pasivación y da paso rápidamente a la corrosión. Esto es válido para todos los ataques ácidos y básicos, es decir a un pH por encima o por debajo de pH 7. Es fundamental el carácter anfótero del óxido de aluminio, que causa la solubilidad tanto en ácidos como en bases.

15 Para la protección de superficies de aluminio, en particular en compuestos con efectos decorativos o para aplicaciones con carga corrosiva, por ejemplo en exteriores, la oxidación anódica es conocida desde hace mucho tiempo. Uno de los procedimientos establecidos, conocido bajo el nombre comercial "Eloxal", es ampliamente difundido en la industria y la práctica. Al respecto, con ayuda de un potencial eléctrico se genera de forma relativamente rápida una capa de óxido, en la cual de acuerdo a la necesidad pueden incorporarse pigmentos y generarse efectos de color. Sin embargo, la estructura de esta capa de óxido no es compacta, sino más bien porosa, de modo que por ejemplo ofrece una gran superficie a un ataque alcalino. Por esa razón, estas capas anódicas son muy sensibles frente a las bases. Por ello, por ejemplo son atacadas o disueltas o pierden color con mayor o menor rapidez a valores de pH, como los que predominan por ejemplo en una lavadora automática.

20 Puesto que en particular los efectos superficiales producidos mediante la oxidación anódica tienen una elevada importancia para efectos decorativos, la fabricación de capas decorativas, resistentes al lavado automático, por ejemplo sobre superficies de aluminio, como se requieren por ejemplo para aparatos domésticos, es de alta importancia.

25 En la literatura se describen procedimientos sol-gel, en los cuales sobre una superficie se aplican en forma líquida óxidos estables a la hidrólisis y a continuación se estabilizan por vía térmica, por ejemplo mediante densificación o curado.

30 La prueba para aplicar tal procedimiento para la estabilización de capas anódicas de óxido, ha probado sin embargo no ser practicable, puesto que no es exitoso para cerrar completamente la porosidad inherente de las capas anódicas. Por ello, no es posible impedir la penetración de un medio alcalino en la capa y en la interfaz con el aluminio. Además, se ha probado que por calentamiento de tales sistemas para la estabilización, a temperaturas por encima de 200°C, surgen efectos de encogimiento en la capa porosa, que implican la formación de rupturas. Con ello se reduce aún más la estabilidad química. Los óxidos usados para estos sistemas eran óxido de titanio u óxido de zirconio, dos óxidos que son conocidos por su elevada estabilidad a los álcalis.

35 El documento WO 2008/049846 se refiere a un recubrimiento resistente a los álcalis, sobre superficies metálicas livianas y un procedimiento para su fabricación. Allí se describe un objeto que comprende una superficie de metal liviano, que está dotado con una capa protectora resistente a los álcalis, en el que la capa protectora a) comprende una capa de óxido de silicio y boro como capa base y b) una capa de óxido de silicio, que dado el caso comprende pigmento de color, como capa de cobertura vidriosa.

40 Mediante la capa base de silicio-boro pudieron alcanzarse para los sistemas descritos en el documento WO 2008/049846 recubrimientos ampliamente libres de fisuras. Sin embargo existe aún necesidad de mejora en la bondad del recubrimiento respecto a la ausencia de fisuras y también en la reproducibilidad. Debe añadirse que los soles de la capa base de Si-B forman gel muy rápidamente, es decir tienen que ser consumidos rápidamente. Desde el punto de vista de una producción industrial, en la cual tiene que asegurarse almacenamiento y fabricación de grandes cantidades de sol, esto es inconveniente. El ácido Lewis boro cataliza el entrecruzamiento muy bien. Esto es válido a escala aún mayor para titanio.

45 Para retardar el curado, estos sistemas tienen que diluirse mucho o el contenido de B y dado el caso Ti tiene que ser reducido muy fuertemente, de modo que el contenido ya no es químicamente relevante. Por ello existe la necesidad por un procedimiento más económico para la fabricación.

50 El documento US 2001/0032568 A1 describe composiciones acuosas de recubrimiento, que se forman mediante mezcla de silanos hidrolizables con un radical orgánico no hidrolizable, un componente ácido elegido de entre el grupo consistente en ácidos orgánicos, H_3BO_3 y H_3PO_3 así como agua. En algunos ejemplos se usan como componentes adicionales productos de hidrólisis de tetraetilsilicato denominados como polidietoxisiloxanos.

El documento WO 2006/112230 se refiere a composiciones de recubrimiento, que comprenden un producto de hidrólisis y condensación de un compuesto de silano y un compuesto de metal alcalino. Con las composiciones deberían poder formarse capas de sílice con baja constante dieléctrica, buenas propiedades eléctricas y espesor uniforme.

5 El objetivo de la presente invención consistió en el desarrollo de un recubrimiento para sustratos, resistente al lavado automático y estable frente a los álcalis, que sea de fácil fabricación, haga factible una capacidad de procesamiento tan sencilla como sea posible y además sea tan libre de fisuras como sea posible. En particular, el recubrimiento debería ser adecuado como capa de recubrimiento para un metal liviano como sustrato, con lo cual por un lado
10 puedan estabilizarse superficies oxidadas por vía anódica, aunque por otro lado también sea adecuado para la aplicación sobre sustratos de metal liviano, como por ejemplo superficies de aluminio sin previa oxidación anódica. Otro objetivo es la fabricación de una capa protectora transparente.

15 De manera sorprendente, estos objetivos pudieron ser logrados mediante una capa doble sobre un sustrato, que exhibe una capa base flexibilizada con un componente que da flexibilidad, como por ejemplo PDMS (polimetildisiloxano) o componentes con efecto similar con pesos moleculares, que permiten aún una solubilidad en solventes alcohólicos, como por ejemplo isopropanol, y una capa de recubrimiento que contiene metal alcalino. Mediante el uso preferido de compuestos básicos de metal alcalino, de los metales alcalinos "pesados", es decir K, Rb o Cs, en la composición para recubrimiento para la capa de cubrimiento, pudo alcanzarse adicionalmente el
20 efecto sorprendente de una elevada estabilidad a los álcalis, lo cual es opuesto a la doctrina prevalente.

A partir de la literatura relevante sobre vidrio, se sabe que la estabilidad química (estabilidad a la hidrólisis) de vidrios con una fracción molar constante de metales alcalinos, se reduce con el aumento del radio iónico del respectivo metal alcalino. Ante este fundamento, por ejemplo los vidrios de silicato de sodio son químicamente más estables
25 que los vidrios de silicato de potasio, con la misma cantidad molecular de álcalis. Los vidrios se contienen cesio son químicamente aún más inestables. Se encontró ahora de manera sorprendente que para composiciones con contenido muy alto de SiO₂, el comportamiento que se muestra en vidrios de silicato fundido, de ser químicamente más inestable con radio iónico creciente del átomo alcalino, corre en sentido contrario. Podría explicar esto, sin anticipar detallados análisis microestructurales, con ello que en el microambiente del átomo de metal alcalino ocurre un esponjamiento local de la red, que conduce a una estructura mejor densificada de modo que, causado por el en
30 total elevado contenido de SiO₂, ocurre una sobrecompensación del efecto de radio del ion. Las capas base y de cobertura aplicadas pueden ser transformadas además en capas densas, mediante un programa del horneado térmico, también cuando la compactación ocurre por debajo de la T_g de la capa que va a ser compactada.

35 En consecuencia, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación sobre un sustrato, de una capa protectora de capa base y capa de recubrimiento, en el cual a) se aplica y se densifica sobre el sustrato mediante química húmeda, una composición de recubrimiento que comprende un componente aglutinante de un producto hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en los que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, y un componente que da flexibilidad de
40 por lo menos un polímero inorgánico lineal, para formar la capa base, y b) se aplica y se densifica sobre la capa base mediante química húmeda una composición de recubrimiento, que comprende por lo menos un compuesto básico de metal alcalino y un producto hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en los que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, para formar la capa de cobertura. Al respecto, la composición de recubrimiento para la capa de cobertura
45 comprende preferiblemente por lo menos un compuesto básico de metal alcalino, elegido de entre un compuesto de potasio, rubidio o cesio. La capa base aplicada y la capa de cobertura aplicada son densificadas en particular por vía térmica, preferiblemente a una temperatura por debajo de la T_g de la capa que va a ser densificada.

50 Mediante el procedimiento de acuerdo con esta invención pudieron obtenerse capas protectoras resistentes a los álcalis, que mostraron una extraordinariamente buena ausencia de fisuras, de modo que las capas protectoras ofrecen una distinguida protección contra el ataque de medios alcalinos. Las capas protectoras son además resistentes al lavado automático y muestran una resistencia a la abrasión sorprendentemente alta. Puesto que la capa doble es aplicada mediante procedimientos de química húmeda, la fabricación de la capa protectora es sencilla y barata. Pueden obtenerse capas protectoras transparentes. El procedimiento es adecuado en particular, cuando se
55 usan como sustrato superficies metálicas livianas, en sí mismo cuando el metal liviano es una capa superficial porosa.

Además, tanto para la capa base como también para la capa de cobertura, no es necesaria ninguna adición de boro catalíticamente activo o de metales catálisis entre activos, como Ti, Al o Zr, de modo que puede evitarse una
60 prematura formación de gel y con ello se alcanza, por ejemplo, una estabilidad en marmita claramente mejorada frente a los sistemas Si-B del documento WO 2008/049846. Mediante ello se simplifica el procesamiento, lo cual es ventajoso en particular en los procedimientos del método industrial. Para la producción industrial en masa, son un requerimiento, suficientes tiempos de aplicación. A continuación se ilustra en detalle la invención.

65 El sustrato puede ser en particular la superficie de un objeto, como de productos semiterminados y productos listos o partes componentes de ellos, o la parte de una superficie de un objeto. Evidentemente puede proveerse primero una

parte con la superficie del sustrato con la capa protectora de acuerdo con la invención, y justo después ensamblarse con los componentes restantes en el objeto.

El sustrato o el objeto provisto del sustrato pueden exhibir diferentes geometrías. Una ventaja de la invención consiste en que puede proveerse, sin más, la capa protectora a objetos con geometrías complejas. También puede proveerse la capa protectora a sólo una parte de la superficie de un objeto. De este modo, existe por ejemplo la posibilidad de recubrir sólo el interior de recipientes o tubos. Otra ventaja consiste en que es posible la formación de películas delgadas de unos pocos micrómetros, tanto para la capa base como también para la capa de cobertura, por medio de aplicación mediante recubrimiento por atomización.

Como sustratos entran en consideración todos los materiales adecuados, por ejemplo metal, vidrio, cerámica de vidrio o cerámica. Como sustratos se prefieren los metales y en particular metales livianos y los metales livianos incluyen también las correspondientes aleaciones.

Son ejemplos de vidrio el vidrio de sosa y cal, vidrio de borosilicato, cristal de plomo y vidrio de sílice. Puede ser por ejemplo vidrio plano, vidrio hueco como vidrio de recipientes, o vidrio de aparatos de laboratorio. La cerámica puede ser por ejemplo una cerámica a base de los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o MgO o los correspondientes óxidos mixtos.

Son ejemplos de sustratos metálicos estaño, zinc, cobre, cromo, níquel, superficies zincadas, cromadas o esmaltadas, acero, en particular acero inoxidable, y aleaciones de cobre como latón y bronce. Se prefieren particularmente los sustratos de metales livianos. Un metal liviano es un metal con una densidad no mayor a 5 g/cm^3 . Se entienden aquí por metales livianos también las aleaciones de estos metales. Son ejemplos preferidos aluminio, magnesio y titanio y sus aleaciones, en las que se prefieren particularmente aluminio y magnesio y sus aleaciones.

Debido al carácter innoble ya explicado anteriormente de los metales livianos, frecuentemente exhiben sobre la superficie una capa de óxido o están tratados en su superficie, de modo que sobre la superficie del metal liviano se forma frecuentemente por lo menos una capa, por ejemplo una capa de óxido u otra capa funcional, como una capa de pasivación o decorativa, como capas de óxido, fosfato, cromato, o que tienen zinc o níquel. Frecuentemente estas capas son más o menos porosas, de modo que otro recubrimiento puede conducir a dificultades. Dado el caso pueden estar presentes también otros recubrimientos, lo cual sin embargo no se prefiere. La capa protectora de acuerdo con la invención es particularmente adecuada, cuando sobre el metal liviano está presente una capa porosa así, puesto que también en este caso tiene que aplicarse una capa protectora libre de fisuras.

La invención es particularmente adecuada para metales livianos, que exhiben una capa de óxido, en particular una capa porosa de óxido. Sin embargo pueden estar presentes también capas densas de pasivación de óxido, que por regla general son delgadas. La capa de óxido puede formarse en sí misma, es decir como pasivación "natural" por oxidación con el oxígeno del ambiente. De modo particularmente preferido, el metal liviano, en particular Al o una aleación suya, exhibe una capa de óxido formada por oxidación anódica (capa de oxidación anódica), que se había formado por ejemplo según el procedimiento Eloxal®. Tales capas anódicas de oxidación son usadas también para alcanzar efectos de superficie con efectos decorativos y pueden contener entonces por ejemplo que pigmentos incorporados.

El objeto que va a ser provisto de la capa protectora puede ser cualquier objeto que exhibe una superficie del sustrato. Puede ser por ejemplo también el material limpio, que está presente por ejemplo como placa o chapa, y como material crudo sirve para la fabricación de un objeto determinado. Por ejemplo, pueden ser objetos de los ámbitos de la industria, transporte, automóviles, industria láctea, farmacia, deporte, necesidades diarias, mantenimiento, laboratorio o medicina. Son ejemplos concretos tubos como ductos, recipientes, automóviles, instrumentos medicinales, aparatos o carcasas o partes de ellos. De modo particularmente preferido, los objetos son objetos domésticos o aparatos domésticos, como por ejemplo vajillas, cubiertos, bandejas, sartenes, ollas, moldes para horneado, utensilios de cocina, refrigeradores, hornos de panadería, hervidores de huevos, aparatos de microondas, hervidor de agua, parrillas, vaporizadores de alimentos, hornos, superficies de trabajo, grifería para la cocina y el baño, carcasas de aparatos domésticos (eléctricos), fregaderos, lámparas y luminarias, en particular cubiertos y utensilios de cocina, como ollas o sartenes como partes de ellos. Son particularmente adecuados objetos que están determinados para la limpieza en lavadoras automáticas.

Otros campos preferidos de aplicación para los sustratos que van a ser recubierto de acuerdo con la invención, son objetos con carga corrosiva con materiales sustrato de aluminio, aleaciones de aluminio, aluminio-magnesio, magnesio y aleaciones de magnesio, todos los objetos en el ámbito exterior, como por ejemplo puertas, ventanas o placas de fachadas, recipientes para sustancias químicas, reactores, conducciones, por ejemplo conducciones que se cargan con álcalis o conducciones que se limpian con álcalis (por ejemplo para procesos en los cuales se trabaja con leche o alimentos).

Otros ejemplos de objetos que van a ser provistos con la capa protectora son recipientes para instalaciones químicas o partes de ellas, componentes de magnesio, componentes de aluminio de automóviles.

El sustrato, en particular el sustrato de metal o metal liviano, puede limpiarse fundamentalmente antes de la aplicación de la composición de recubrimiento, y en particular liberarse de grasa y polvo. Antes del recubrimiento puede ejecutarse también un tratamiento superficial, por ejemplo mediante descarga Corona. Así mismo, son posibles otros tratamientos, como una activación.

El sustrato es provisto con un sistema de capa protectora resistente a los álcalis, de dos capas, una capa base y una capa protectora ubicada por encima de ella. Ambas capas son aplicadas con ayuda de un procedimiento de química húmeda, es decir las composiciones de recubrimiento son líquidas o fluidas, por ejemplo en forma de una solución, dispersión, emulsión o preferiblemente un sol.

Tanto la composición de recubrimiento para la capa base como también la composición de recubrimiento para la capa de cobertura comprenden como componente aglutinante, un producto de hidrólisis o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en los que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable.

A continuación se explica en más detalle este producto hidrolizado o condensado, en particular respecto a materiales de partida y su formación. En tanto no se indique de otro modo de manera expresa, estos datos se refieren tanto al producto hidrolizado o condensado, que está presente en la composición de recubrimiento para la capa base, como también al condensado que está presente en la composición de recubrimiento para la capa de cobertura.

El condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en los que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, es obtenido en particular mediante hidrólisis o condensación de los compuestos hidrolizables, preferiblemente según el procedimiento sol-gel.

En la hidrólisis y/o condensación, en particular según el procedimiento sol-gel se hidrolizan usualmente compuestos hidrolizables con agua, dado el caso bajo catálisis ácida o básica, y se condensan al menos parcialmente. Las reacciones de hidrólisis y/o condensación conducen a la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo, oxo y/o puentes oxo, que sirven como precursores para la capa de óxido que va a ser formada. Pueden usarse cantidades estequiométricas de agua referidas al número de grupos hidrolizables, pero también cantidades mayores o menores, por ejemplo se prefieren cantidades aproximadamente estequiométricas de agua para la hidrólisis.

El producto hidrolizado y condensado que se forma es en particular un sol y puede ser ajustado mediante parámetros adecuados, por ejemplo grado de condensación, solvente o valor de pH, a la viscosidad deseada para la composición de recubrimiento. Por ejemplo, en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sidney (1990) se describen otros detalles del procedimiento sol-gel.

La hidrólisis es desencadenada mediante adición de agua, dado el caso en presencia de un catalizador, por ejemplo un ácido o una base. Puede estimularse la reacción mediante calentamiento. La duración de la reacción puede variar en intervalos amplios y depende por ejemplo de la cantidad de agua, la temperatura, el tipo de compuestos de partida y dado el caso los catalizadores. Los compuestos hidrolizables pueden ser hidrolizados conjuntamente o por separado, y a continuación combinados. También puede realizarse primero la hidrólisis de un compuesto hidrolizable con agua y añadirse a esta mezcla el otro compuesto hidrolizable, en un momento posterior. La adición de la cantidad deseada de agua puede ocurrir cronológicamente en varias porciones. Aparte de ello, la hidrólisis y condensación pueden ser ejecutadas según modalidades familiares para los expertos.

El o uno de los compuestos hidrolizables de silicio exhibe por lo menos un radical orgánico no hidrolizable. Al respecto, se trata preferiblemente de un monoalquilsilano. Preferiblemente, para la preparación del producto condensado se usan por lo menos dos compuestos hidrolizables de silicio, en los que se usan por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio con por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable y por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio sin grupo no hidrolizable. Preferiblemente los compuestos hidrolizables de silicio usados para el producto hidrolizado o condensado, comprenden por lo menos uno y preferiblemente dos compuestos de silicio con por lo menos tres grupos hidrolizables. De este modo puede formarse un condensado entrecruzado (red), en el cual se basa la matriz de la capa que se va a formar.

Como compuestos hidrolizables de silicio, que se denominan aquí también como silanos, se usan preferiblemente uno o varios silanos de la fórmula general (I)



en la que los grupos X, son grupos hidrolizables iguales o diferentes uno de otro o grupos hidroxilo, los radicales R iguales o diferentes uno de otro, representan grupos orgánicos no hidrolizables y n es 0, 1 o 2, en los que se usa por lo menos un silano de la fórmula (I) con n = 1 o 2, preferiblemente n = 1. En una forma preferida de realización, pueden usarse en combinación por lo menos dos silanos de la fórmula general (I), en la que un silano exhibe la

fórmula general (I), en la que $n = 1$ o 2 , preferiblemente 1 , y un silano exhibe la fórmula general (I), en la que $n = 0$. El uso de silanos con por lo menos un radical orgánico no hidrolizable mejora la flexibilidad de la capa y reduce la capacidad de formación de fisuras.

5 En la fórmula general (I) los grupos X, que pueden ser iguales o diferentes uno de otro, son grupos hidrolizables o hidroxilo. Son ejemplos de grupos hidrolizables X, hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferiblemente alcoxi C_{1-6} , como por ejemplo metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferiblemente ariloxi C_{6-10} , como por ejemplo fenoxi), aciloxi (preferiblemente aciloxi C_{1-6} , como por ejemplo acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferiblemente alquilcarbonilo C_{2-7} , como por ejemplo acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino con
10 preferiblemente 1 a 12, en particular 1 a 6 átomos de carbono. Son radicales hidrolizables preferidos halógeno, grupos alcoxi, en particular grupos alcoxi C_{1-4} como metoxi, etoxi, n-propoxi e i-propoxi, en los que se prefieren particularmente metoxi y etoxi. Para X se prefiere al máximo etoxi.

15 Los grupos R en la fórmula general (I), que en el caso de $n = 2$ pueden ser iguales o diferentes, son por ejemplo hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo, y alquínilo, con preferiblemente hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con preferiblemente 6 a 10 átomos de carbono, en los que se prefieren grupos alquilo. Son ejemplos concretos de tales grupos metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo, vinilo, alilo y propargilo, fenilo, toliilo y bencilo. Los grupos pueden exhibir sustituyentes corrientes, sin embargo preferiblemente tales grupos no portan ningún sustituyente. Los silanos, que exhiben un grupo alquilo son también denominados
20 como alquilsilanos, o monalquilsilanos para $n = 1$ y dialquilsilanos para $n = 2$. Son grupos R preferidos los grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo y etilo, así como fenilo, en los que se prefiere particularmente metilo.

25 Son ejemplos de silanos de la fórmula (I) $Si(OCH_3)_4$, $Si(OC_2H_5)_4$, $Si(O-n- \text{ o } i-C_3H_7)_4$, $Si(OC_4H_9)_4$, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $Si(OOCC_3H)_4$, metiltri(m)etoxisilano ((m)etoxi significa metoxi o etoxi), metiltripropoxisilano, etiltri(m)etoxisilano, feniltri-(m)etoxisilano, dimetildi(m)etoxisilano y difenildi(m)etoxisilano. De estos silanos se prefieren en particular tetrametoxisilano y tetraetoxisilano (TEOS) ($n = 0$) y metiltrietoxisilano (MTEOS) ($n = 1$). Se prefiere particularmente una combinación de TEOS y MTEOS.

30 En la forma preferida de realización, en la cual para el producto hidrolizado o condensado de la composición de recubrimiento de la capa base y/o de la capa de cobertura, se usa por lo menos compuesto hidrolizable de silicio con por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable y por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio sin grupo no hidrolizable, en los que se prefiere particularmente una combinación de TEOS y MTEOS, la relación molar de los
35 compuestos hidrolizables de silicio utilizados con por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable a los compuestos hidrolizables de silicio usado sin grupos no hidrolizables puede variar en amplios intervalos, mediante lo cual puede modularse de manera esencial el grado de entrecruzamiento de la red que surge, y pueden estar por ejemplo en el intervalo de aproximadamente 1:1 a 10:1, preferiblemente de aproximadamente 6:1 a 2:1, en los que se prefieren particularmente relaciones molares de aproximadamente 3:1 y aproximadamente 4:1 y entre ellas.

40 Para la manufactura de la composición de recubrimiento de la capa base y/o de la capa de cobertura, en particular para la preparación del producto hidrolizado o condensado, pueden usarse aparte de los compuestos hidrolizables de silicio, dado el caso también otros compuestos o sales, en particular compuestos o sales hidrolizables. Como otros compuestos o sales hidrolizables entran en consideración por ejemplo compuestos hidrolizables de metales o boro o sales de metales o boro, por ejemplo compuestos o sales hidrolizables de B, Al, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr o de
45 los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta, en los que son particularmente adecuados compuestos o sales hidrolizables de titanio, aluminio, zirconio y boro. Los compuestos o sales son preferiblemente compuestos hidrolizables, en particular alcóxidos, o compuestos, complejos o sales que reaccionan por vía térmica hasta componentes oxídicos, que pueden contener por ejemplo ligandos o aniones orgánicos o metalorgánicos o son nitratos ligeramente inestables de los metales mencionados o de boro.

50 El otro compuesto hidrolizable puede ser un compuesto de la fórmula MX_a , en la que M es B, Al, Ge, Sn, Y, Ce, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta, X es igual o diferente y representa grupos escindibles por hidrólisis o grupos hidroxilo y a corresponder a la valencia del elemento, en la que el uso de ligandos a complejos también puede ser mayor o para ligandos multidentados también inferior a la valencia de M, o el correspondiente óxido o hidróxido
55 soluble. Por regla general la valencia de M es 1, 2, 3, 4 o 5. Son ejemplos de X como se definió anteriormente para la fórmula (I), incluyendo los ejemplos preferidos, en los que dos grupos X pueden ser reemplazados por un grupo oxo.

60 Son compuestos hidrolizables adecuados de metal o de boro, por ejemplo $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n- \text{ o } i-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $TiCl_4$, $Ti(O-iC_3H_7)_2Cl_2$, ácido hexafluorotitanico, $TiOSO_4$, diisopropoxibis(etilacetoacetato)titanato, poli(dibutiltitanato), tetrakis-(diethylamino)titanio, 2-etil hexóxido de titanio, bis(trietanolamin)diisopropóxido de titanio, cloruro de triisopropóxido de titanio, $Al(OC_2H_5)_3$, $Al(O-sec.-C_4H_9)_3$, $AlCl(OH)_2$, $Al(NO_3)_3$, $Zr(OC_3H_7)_4$, 2-etilhexóxido de zirconio, BCl_3 , $B(OCH_3)_3$ y $SnCl_4$, $Zr(OC_3H_7)_2(OOC(CH_3)=CH_2)_2$, acetilacetato de titanio, óxido-bis(pentandionato) de titanio, $Ti(OC_3H_7)_3(OOC(CH_3)=CH_2)$ y $Ti(OC_2H_4)_3$ (alilacetoacetato).

65

Preferiblemente los compuestos hidrolizables de metales o de boro o sales hidrolizables de metales o de boro dado el caso añadidos, son alcóxidos o compuestos o sales de B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr o de los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta en forma de alcóxidos solubles, o compuestos o sales orgánicos o metal-orgánicos solubles que se descomponen a temperaturas de hasta 400 °C, que reaccionan por vía térmica hasta componentes oxídicos, como por ejemplo sales de ácidos orgánicos o complejos. Son ejemplos de ellos los acetatos, formiatos, propionatos u oxalatos, pero también todos los otros ácidos orgánicos que son solubles en el medio de reacción, de los metales mencionados previamente y de boro. Además, entran en consideración los ejemplos conocidos de la literatura de nitratos inestables. Las cantidades usadas de los compuestos hidrolizables de metales o de boro o sales hidrolizables de metales o de boro dado el caso añadidos pueden ser elegidas en intervalos amplios y pueden estar por ejemplo en 1 a 8 % en peso, preferiblemente en 2,5 a 7 % en peso y de modo particular preferiblemente en 3 a 4 % en peso, sobre la base de todos los compuestos de silicio usados en la respectiva capa.

La hidrólisis o condensación puede ser ejecutada en presencia de un solvente, como un solvente orgánico o agua. Como solventes orgánicos son adecuados en particular solventes miscibles con agua, como por ejemplo alcoholes alifáticos mono o polivalentes, preferiblemente un alcohol con 1 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo metanol, etanol, propanol y isopropanol, éteres, como diéteres o metoxipropanol, ésteres como acetato de etilo, cetonas, amidas, sulfóxidos y sulfonas. Otros solventes o cosolventes adecuados son por ejemplo glicoles como etilenglicol, propilenglicol o butilenglicol. Son por ejemplo solventes convenientes los alcoholes y ésteres como metoxipropanol. La hidrólisis o condensación puede ser ejecutada en una forma preferida de realización también en ausencia de un solvente. En tanto se usen como materiales de partida los alcóxidos, por la hidrólisis se forman alcoholes, que entonces pueden servir como solvente.

Sin embargo, una ventaja particular de la invención consiste, entre otras, en que aparte del o de los compuestos hidrolizables de silicio, no se requieren compuestos hidrolizables de otros elementos como boro o un metal de transición, para la formación del producto de hidrólisis o condensado, en particular del condensado usado en la capa base y preferiblemente estos tampoco son usados para la preparación del producto de hidrólisis o condensado. Naturalmente, esto no incluye los compuestos básicos de metales alcalinos usados para la capa de cobertura. Mediante la ausencia de átomos de boro o metales de transición incorporados en el producto condensado, se retarda la formación de gel y con ello mejora claramente la estabilidad antes de aplicación. El producto condensado para la capa de cobertura y en particular para la capa base es por ello preferiblemente libre o bien esencialmente libre de B y metales de transición. Por ello, las matrices de la capa de cobertura y en particular de la capa base son una matriz de óxido de silicio o de silicato, que está libre o esencialmente libre de óxidos de boro y de metales de transición.

La composición de recubrimiento para la capa base comprende, aparte del componente aglutinante de producto hidrolizado o condensado, además un componente que da flexibilidad, de por lo menos un polímero inorgánico lineal. Puede usarse también una mezcla de dos o más polímeros inorgánicos lineales. Según la definición general, el polímero inorgánico lineal está constituido por elementos inorgánicos en la cadena principal y puede exhibir radicales orgánicos como grupos laterales. La expresión polímero lineal no excluye que el polímero pueda exhibir algunas cadenas laterales cortas en la estructura básica lineal. Puede usarse todo polímero inorgánico lineal conocido. Pueden usarse los polímeros inorgánicos lineales obtenibles en el comercio o pueden ser preparados mediante procedimientos conocidos de preparación, en los que son convenientes en particular polímeros lineales o bien polímeros de cadena, versátiles, estables a la temperatura.

Los sistemas de polímeros inorgánicos lineales son conocidos por los expertos y pueden ser tomados de las correspondientes monografías, por ejemplo en *Inorganic Polymers*, editor P.G.A. Stone y W.A.G. Graham, Academic Press, Nueva York y Londres, 1962, sobre los que a este respecto se hace aquí referencia. Puede usarse todo polímero inorgánico lineal conocido. Son ejemplos polifosfatos, polisilazanos, polifosfacenos y polisiloxanos, en los que se prefieren los polisiloxanos. Son ejemplos preferidos para polisiloxanos los polidialquilsiloxanos, polialquilarilsiloxanos y polidiarilsiloxanos, en los que se prefieren los polidialquilsiloxanos. Son ejemplos concretos polidimetilsiloxano, polidietilsiloxano, polifenilmetsiloxano o polidifenilsiloxano, en los se prefiere particularmente polidimetilsiloxano.

El grado de polimerización del polímero inorgánico lineal usado puede variar en intervalos amplios. De modo conveniente, debería ser de tal forma que esté presente una elevada viscosidad propia o bien una elasticidad de largo alcance. Preferiblemente los polímeros inorgánicos lineales, en particular polisiloxanos como polidimetilsiloxano, tienen una viscosidad propia en el intervalo de aproximadamente 20 a 100 cSt, medida sin solvente, a 24°C. Preferiblemente, el peso molecular del polímero inorgánico lineal no es muy alto, de modo que el polímero es soluble aún en alcoholes, como por ejemplo isopropanol.

En una forma preferida de realización, los polímeros inorgánicos lineales comprenden como grupos terminales o también grupos reactivos en otras posiciones, sobre las cuales el polímero inorgánico lineal, de acuerdo con la forma de realización descrita posteriormente, puede incorporarse en el condensado que se forma del componente aglutinante. Estos grupos reactivos del polímero inorgánico lineal poseen una reactividad adecuada, para reaccionar con grupos silanol, de modo que se hace posible, mediante unión química, una incorporación del polímero en la red

formada del producto hidrolizado o condensado. Son grupos reactivos adecuados del polímero inorgánico lineal por ejemplo grupos silanol, hidroxilo o halogenuro. Como grupos halogenuro son adecuados grupos fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro.

5 En algunas circunstancias existe la posibilidad de preparar in situ el polímero inorgánico lineal, en el cual se ajustan las condiciones de modo que a partir de una mezcla de los compuestos hidrolizables de silicio, para el producto hidrolizado o condensado y precursores o monómeros para el polímero inorgánico lineal, sólo reaccionen los precursores con formación del polímero lineal y son entonces tenga lugar la hidrólisis o condensación de los compuestos hidrolizables de silicio. Por ejemplo pueden hidrolizarse previamente los precursores para el polímero inorgánico lineal y de esta forma añadirlos a los compuestos hidrolizables de silicio, para alcanzar la reacción exclusiva de los precursores, y justo a continuación iniciar la hidrólisis de los compuestos hidrolizables de silicio. Sin embargo, esta forma de operar es por regla general difícil y requiere de un preciso ajuste de las condiciones y supervisión del sistema, para alcanzar los resultados deseados, de modo que en general se prefiere la adición del polímero inorgánico lineal listo a los compuestos hidrolizables de silicio y subsiguiente inicio de la hidrólisis.

15 Se ha enfatizado que puede reprimirse ampliamente o incluso detenerse la formación de fisuras, por adición de un polímero inorgánico lineal, en particular PDMS. El polímero inorgánico lineal en la composición de recubrimiento para la capa base causa de manera manifiesta una flexibilización de la capa, de modo que sorprendentemente se reduce de modo significativo la formación de fisuras de la capa base, por ejemplo generadas por la fragilidad. La adición del monómero DMDEOS correspondiente a PDMS no conduce a este resultado, puesto que el monómero está incorporado de manera molecular en la red del condensado que se forma, de modo que no puede formarse ninguna unidad flexible de PDMS. Mediante la adición de polímero inorgánico lineal como componente que da flexibilidad, la capa base exhibe una red de silicato que ha adquirido flexibilidad.

20 En el documento WO 2008/049846 se alcanzó ausencia de fisuras mediante una capa base de silicio-boro. Sin embargo, no con una reproducibilidad tan buena como con el procedimiento de acuerdo con la invención. En realidad, las capas fabricadas según el procedimiento de acuerdo con la invención son superiores en todo sentido a los sistemas Si-B descritos en el documento WO 2008/049846, cuando se investiga comparativamente con el microscopio el grado y extensión de formación de fisuras. Otra ventaja es la ya previamente descrita elevada estabilidad antes de aplicación de la composición para recubrimiento usado de acuerdo con la invención para la capa base, frente a la composición de recubrimiento de la capa base de silicio-boro según el estado de la técnica.

25 En la composición de recubrimiento para la capa de cobertura está presente, aparte del producto hidrolizado o condensado, además por lo menos un compuesto básico de metal alcalino, es decir compuestos básicos de Li, Na, K, Rb o Cs, en los que se prefiere particularmente el uso de por lo menos un compuesto básico de metal alcalino de un "metal alcalino pesado", es decir de K, Rb o Cs. Son ejemplos de compuestos alcalinos de metales básicos adecuados los hidróxidos, óxidos o alcóxidos, como metóxidos, etóxidos o propóxidos, o carbonatos, en los que se prefieren los hidróxidos. Son ejemplos concretos los hidróxidos de metales alcalinos, como LiOH, NaOH, KOH, RbOH y CsOH, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, LiCO₃, NaCO₃, LiCO₃, KCO₃, RbCO₃, y CsCO₃.

30 Se prefiere el uso del por lo menos un compuesto básico de un "metal alcalino pesado", en particular KOH, RbOH y CsOH. Preferiblemente, la composición de la capa de recubrimiento para la capa de cobertura contiene por lo menos dos compuestos básicos de metal alcalino, en los que los metales alcalinos de los dos compuestos son preferiblemente diferentes uno de otro y en los que más preferiblemente uno de ellos y todavía más preferiblemente dos, son un compuesto de un "metal alcalino pesado". Cuando se usan dos compuestos de "metales alcalinos pesados", preferiblemente son compuestos de "metales alcalinos pesados" diferentes, por ejemplo compuestos básicos de K y Rb, por ejemplo KOH y RbOH, o compuestos básicos de K y Cs, por ejemplo KOH y CsOH.

35 Absolutamente sorprendente es la circunstancia según la cual el uso de compuestos básicos, como hidróxidos de "metales alcalinos pesados" (por consiguiente K, Rb, Cs) y sus mezclas, suministran una estabilidad al lavado mecánico o bien a los álcalis, esencialmente mejor que por ejemplo la de sistemas con compuestos básicos como hidróxidos de Na y/o K. Esto fue detectado mediante ensayos comparativos. De este modo, un recubrimiento con Na-K muestran ya después de un almacenamiento de aproximadamente 4 días en una solución de CALGONIT® en agua caliente, clara lixiviación (corrosión del vidrio), mientras una capa correspondiente con K-Cs no muestra ningún perjuicio óptico.

40 Mientras en general el uso de mezclas de por lo menos dos metales alcalinos muestra usualmente mejores propiedades que los metales alcalinos individuales ("efecto de álcali en mezcla"), a partir de la literatura no se deduce fácilmente el mejor desempeño de los sistemas con metales alcalinos pesados. En realidad, concretamente se sabe que K, Rb y Cs exhiben todos una menor "fuerza de campo de Dietzel" que por ejemplo Li y Na. Por el tamaño de los iones de K⁺, Rb⁺ y Cs⁺ se espera una unión esencialmente más débil a la red de silicato y la lixiviación debería ocurrir más rápido. Sin embargo, esto no se observa.

45 La composición de recubrimiento de la capa base y/o la composición de recubrimiento de la capa de cobertura pueden contener dado el caso otros componentes, que son comunes como aditivos para tales sistemas de recubrimiento, como por ejemplo solventes, pigmentos, agentes de fluidez, agentes de opacidad, como por ejemplo

polvo de SiO₂ en microescala, agentes orgánicos de opacidad o polvos de cerámica, sustancias auxiliares de sinterización, tensioactivos y mejoradores de viscosidad.

5 En general, la capa base y la capa de cobertura son transparentes. A la composición de recubrimiento para la capa de cobertura, pueden añadirse por ejemplo agentes de opacidad, para alcanzar capas opacas con propiedades contra las huellas dactilares. En otra forma de realización, a la capa de recubrimiento para la capa de cobertura y/o la capa base pueden añadirse como aditivos, también pigmentos inorgánicos que dan color, para alcanzar efectos de color. Los pigmentos de color pueden ser pigmentos obtenibles comúnmente en el mercado.

10 Evidentemente pueden usarse también todos los pigmentos de color adecuados, en particular pigmentos inorgánicos de color. Por ejemplo, en Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4ª edición, volumen 18, pp 569-645 se encuentran presentaciones resumen de pigmentos de color adecuados. Son ejemplos pigmentos negros de óxido de hierro, como FK 3161 (compañía Ferro GmbH, de Co/Fe/Cr), Negro 1 G (The Sheperd Coloro Company) y Negro de óxido de hierro 1310 HR (Liebau Metox GmbH), pigmentos negros de hollín como Timrex KS4 (Timcal Graphit & Carbon, Russpaste DINP 25/V y Tack AC 15/200 (Gustav Grolman GmbH & Co. KG), grafito, pigmentos de óxidos metálicos, como pigmentos coloreados de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos de óxidos metálicos mixtos (por ejemplo Ni/Sb[óxido de Ti], óxido de Co/Al, óxido de Mn/Cu/Cr, óxido de Fe/Cr), mezclas de pigmentos de óxidos metálicos y grafito, pigmentos de cadmio (por ejemplo CdS, Cd(S, Se)), pigmentos de bismuto, pigmentos de cromato, como amarillo de cromo, verde de cromo, rojo molibdato, pigmentos de Ultramarina y azul berlinés.

25 En una forma preferida de realización, la composición de recubrimiento para la capa base contiene además partículas, en particular partículas inorgánicas sólidas y preferiblemente partículas nanoescalares, en particular de un óxido de metal o de metaloide, como SiO₂. Dado el caso pueden usarse también aquellas partículas en la composición de recubrimiento para la capa de cobertura. Las partículas pueden exhibir todo tamaño adecuado, por ejemplo con un promedio de diámetro de partícula inferior a 1 µm. Se entiende por partículas nanoescalares preferiblemente partículas con un promedio de diámetro de partícula no mayor a 200 nm, más preferiblemente no mayor a 100 nm y en particular no mayor a 50 nm. El promedio de diámetro de partícula se refiere al promedio de volumen (d₅₀), en el que para la medición puede usarse un UPA (Ultrafine Particle Analyzer, Leeds Northrup (dispersión dinámica de luz láser, óptica de láser)).

30 Preferiblemente son partículas de compuestos de metal o de metaloide, en particular calcogenuros de metal o de metaloide. Para ello pueden usarse todos los metales o metaloides (a continuación abreviados también conjuntamente como M). Los metales o metaloides M preferidos para los compuestos de metales o metaloides son por ejemplo Mg, B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Fe, Cu, Ag, Zn, Cd, Ce y La o mezclas de ellos. Puede usarse un tipo de nanopartícula o una mezcla de nanopartículas. Las partículas pueden ser fabricadas de diferente forma, por ejemplo mediante pirosis a la llama, procedimiento de plasma, técnicas de coloides, procesos de sol-gel, procesos controlados de formación de núcleo y crecimiento, procedimientos de MOCVD y procedimientos de emulsión. Estos procedimientos están descritos detalladamente en la literatura.

40 Son ejemplos, óxidos (dado el caso hidratados) como ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (en particular bohemita, AlO(OH), también como hidróxido de aluminio), B₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ o WO₃; fosfatos, silicatos, zirconatos, aluminatos, estanatos de metales o metaloides y los correspondientes óxidos mixtos, espinela, ferrita o óxidos mixtos con estructura de perovskita como BaTiO₃ y PbTiO₃.

50 Se prefieren partículas de SiO₂. Por ejemplo, pueden usarse productos de ácido silícico comunes en el mercado, por ejemplo soles de sílice, como el Levasile®, soles de sílice de la compañía Bayer AG, o ácidos silícicos pirógenos, por ejemplo los productos Aerosil de Degussa. Los materiales en forma de partículas pueden ser usados como polvos y soles.

55 Los componentes para las composiciones de recubrimiento de la capa base y la capa de cobertura pueden ser combinados en cualquier orden. La hidrólisis y condensación de los compuestos hidrolizables de silicio, para la formación del producto hidrolizado o condensado, para la composición de recubrimiento de la capa base, ocurre preferiblemente en presencia del polímero inorgánico lineal, preferiblemente de polidimetilsiloxano, y, en caso de que se usen, las partículas. En este caso, se mezclan por ejemplo los compuestos hidrolizables de silicio, el polímero inorgánico lineal y dado el caso las partículas, y entonces se inicia la hidrólisis y condensación mediante adición de agua y dado el caso un catalizador, preferiblemente un catalizador ácido. El polímero inorgánico lineal y, en caso de que se usen, las partículas, pueden ser añadidos sin embargo dado el caso también después de la formación del condensado, en la que la hidrólisis y condensación se inician así mismo mediante adición de agua y dado el caso catalizador, preferiblemente un catalizador ácido.

65 En la forma preferida de realización, en la cual los compuestos hidrolizables de silicio se hidrolizan en presencia del polímero inorgánico lineal, se alcanza una mejor distribución en el condensado que se forma. Cuando el polímero inorgánico lineal, como se prefiere, exhibe los grupos reactivos descritos previamente, los cuales toman parte en las

reacciones de hidrólisis y condensación, el polímero inorgánico lineal es incorporado en el condensado que se forma, también mediante unión química, como componente que da flexibilidad.

5 La hidrólisis y condensación de los compuestos hidrolizables de silicio para la formación del condensado para la composición de recubrimiento de la capa de cobertura, ocurre al respecto preferiblemente en presencia del por lo menos un compuesto básico de metal alcalino. En este caso, se mezclan por ejemplo los compuestos hidrolizables de silicio y el por lo menos un compuesto básico de metal alcalino, preferiblemente hasta la disolución del compuesto básico de metal alcalino, y entonces se inicia la hidrólisis y condensación mediante adición de agua. El compuesto básico de metal alcalino actúa al respecto como base y también como catalizador para la hidrólisis y condensación. Mediante el compuesto básico de metal alcalino usado se obtiene un condensado de silicato. En general, se añaden aditivos adicionales para la composición de recubrimiento de la capa base o capa de cobertura, después de la formación del condensado. Sin embargo, también es posible una adición antes de la formación de condensado.

15 Para la composición de recubrimiento de la capa base, la relación en peso de los compuestos hidrolizables de silicio usados para el producto hidrolizado o condensado, al polímero inorgánico lineal, puede variar en intervalos amplios, por ejemplo de 50:1 a 1:1 y preferiblemente 20:1 a 3:1. Para la composición de recubrimiento de la capa de cobertura, la relación de los compuestos hidrolizables de silicio usados para el producto de hidrólisis o condensado, a los compuestos básicos de metal alcalino usados puede variar en amplios intervalos, por ejemplo esta relación puede ser elegida de modo que la relación molar de los átomos de silicio de los compuestos hidrolizables de silicio a los átomos de metales alcalinos en los compuestos básicos de metal alcalino, están en el intervalo de 20:1 a 2:1 y preferiblemente 15:1 a 4:1.

25 Las composiciones de recubrimiento de la capa base y la capa de cobertura son aplicadas, una vez dado el caso se hubo ajustado la viscosidad mediante adición o eliminación de solvente, en cada caso con los procedimientos comunes de recubrimiento de química húmeda, sobre el sustrato que va a ser recubierto. Las técnicas utilizables son por ejemplo la inmersión, vertido, giro centrífugo, atomización o cepillado, en los que se prefieren atomización y cepillado. De modo particularmente preferido las composiciones de recubrimiento son aplicadas mediante atomización.

30 Después de la aplicación de la composición de recubrimiento para la capa base, dado el caso se seca ésta y entonces se trata preferiblemente por vía térmica, para formar la capa base. Luego de ello se aplica la composición de recubrimiento de la capa de cobertura, sobre la capa base y preferiblemente se trata por vía térmica, para formar la capa de cobertura. Esta es la forma preferida de proceder. De modo alternativo, después de la aplicación de la composición de recubrimiento de la capa base, puede aplicarse directamente la composición de recubrimiento de la capa de cobertura. Ambas capas pueden entonces ser tratadas conjuntamente por vía térmica, con formación de la capa base y capa de cobertura, en el que en este caso antes de la aplicación de la composición de recubrimiento de la capa de cobertura, la composición aplicada de la capa base, puede estar curada incluso no completamente pero en una cierta medida, por ejemplo mediante secado o mediante tratamiento térmico previo, por ejemplo a bajas temperaturas y por corto tiempo, sin que ocurra un curado completo.

40 El secado opcional y el tratamiento térmico de ambas capas pueden ocurrir esencialmente de la misma manera, independientemente de si se ejecuta un tratamiento térmico separado o conjunto. Las formas de realización subsiguientes son igualmente válidas con ello para ambas capas.

45 Las composiciones de recubrimiento aplicadas son tratadas preferiblemente por vía térmica, para alcanzar una densificación o curado. El tratamiento térmico para la densificación de las capas puede ser ejecutado para ambas capas simultáneamente o preferiblemente de manera separada para cada capa, es decir primero se densifica térmicamente la capa de recubrimiento aplicada para la capa base, dado el caso después del secado, entonces se aplica la capa de recubrimiento para la capa de cobertura y entonces, dado el caso después del secado, se densifica térmicamente. Antes de la densificación térmica puede ejecutarse un secado de la composición de recubrimiento, a temperatura ambiente o bien temperatura ligeramente elevada, por ejemplo una temperatura de hasta 100°C o hasta 80°C.

50 Aunque la temperatura o temperatura final en el tratamiento térmico tiene que orientarse también por la estabilidad al calor del sustrato, ésta temperatura está preferiblemente en por lo menos 300°C, más preferiblemente por lo menos 350°C y de modo particular preferiblemente por lo menos 400°C o por lo menos 420°C. La temperatura final puede ser alcanzada mediante aumento gradual de la temperatura, por ejemplo con determinados aumentos de temperatura en el intervalo de tiempo o el sustrato recubierto es llevado a un ambiente, por ejemplo un horno, que ya exhibe la temperatura deseada de tratamiento.

55 Las temperaturas máximas para el tratamiento térmico dependen naturalmente también de la estabilidad térmica del sustrato que va a ser tratado, y pueden estar justo por debajo del punto de ablandamiento del sustrato. Por regla general, las temperaturas para el tratamiento térmico están por debajo de 800°C.

65

- 5 Es sorprendente que la densificación de las dos capas tenga lugar ya a temperaturas, que son claramente inferiores a la temperatura de transición al vidrio de la capa que va a ser densificada. Esto se correlaciona con la naturaleza nanoescalar o estructura de las capas de xerogel, que se forman después de la aplicación de la composición de recubrimiento, y hace posible para las respectivas capas una densificación térmica a temperaturas relativamente bajas.
- 10 La densificación de la capa de cobertura y la capa base puede por ello ocurrir preferiblemente en cada caso a temperaturas por debajo de la temperatura de transición al vidrio de las respectivas capas. La temperatura máxima de densificación de la capa base y/o de la capa de cobertura es por ello preferiblemente en cada caso no mayor a 580°C y de modo más preferido no mayor a 500°C. Esta temperatura de densificación está claramente por debajo de los valores establecidos del intervalo de transformación o temperaturas de transición al vidrio para silicatos de metales alcalinos estables a la hidrólisis. El mecanismo ventajoso de densificación o bien el cierre de poros fue probado en virtud de pruebas adecuadas de corrosión, como prueba de estabilidad al ácido, prueba de estabilidad a la lejía y prueba de corrosión de Cu. Evidentemente, pueden densificarse las dos capas a diferentes temperaturas.
- 15 Como atmósfera para la densificación puede elegirse por ejemplo la atmósfera normal del ambiente, una con gas inerte o una atmósfera enriquecida en otro gas o una atmósfera de un gas inerte puro. Mediante el contenido de vapor de agua en la atmósfera pueden optimizarse la temperatura de densificación y la duración de la densificación.
- 20 Después del tratamiento térmico se obtiene una capa estabilizada, es decir densificada o curada. Cuando el sustrato, por ejemplo una superficie metálica, es sensible a la oxidación en particular a estas temperaturas altas, se recomienda ejecutar la densificación térmica en una atmósfera libre de oxígeno, por ejemplo bajo nitrógeno o argón. Así mismo, es posible una densificación al vacío. El tratamiento en caliente para densificar puede ocurrir por ejemplo en hornos, mediante irradiación IR, radiación láser o mediante flameado. Mediante el tratamiento en caliente se atempera la capa protectora.
- 25 Las composiciones de recubrimiento pueden ser densificadas hasta dar capas libres de fisuras y transparentes, incluso cuando sobre la superficie de sustrato que va a ser recubierto se encuentran capas porosas.
- 30 Es una ventaja particular del procedimiento de acuerdo con la invención, que se obtienen capas libres de fisuras, también no rellenas, cuyo espesor está ampliamente por encima de los espesores que son alcanzables con las capas corrientes de sol-gel (por debajo de 1 µm para recubrimiento por una vez). Otra ventaja consiste en que se obtienen de manera exitosa, mediante procedimientos corrientes de atomización, capas relativamente delgadas con espesor de capa uniforme, como de aproximadamente 2 a 4 µm, por ejemplo aproximadamente 3 µm, referido al espesor de la capa seca. Pueden fabricarse por ejemplo capas base con un espesor de aproximadamente 1 a 12 µm, preferiblemente aproximadamente 4 a 9 µm, y capas de cobertura con un espesor de aproximadamente 0,5 a 7 µm, preferiblemente aproximadamente 1,5 a 5 µm, referido al espesor de capa seca. El espesor de capa seca de ambas capas juntas puede ser por ejemplo de aproximadamente 8 a 12 µm.
- 35 Según el procedimiento de acuerdo con la invención, se obtiene una capa protectora de dos capas, en cada caso con una matriz de óxido de silicio o silicato. La capa base es preferiblemente libre de óxido de boro y también preferiblemente libre de óxidos de metales de transición en la matriz. Esto no excluye la incorporación de componentes, como por ejemplo pigmentos de color, que pueden ser óxidos metálicos, en la matriz, puesto que no son componentes de la matriz en sí misma. Las capas de óxido pueden comprender los aditivos mencionados anteriormente, como pigmentos.
- 40 La capa protectora obtenida de dos capas, ofrece una extraordinariamente buena protección contra un ataque de medios alcalinos. Mediante la capa base se garantiza una superficie libre de fisuras. Mediante la capa de cobertura, la capa protectora se torna suficientemente resistente al lavado automático o estable a los álcalis. La capa protectora obtenida es también asombrosamente resistente a la abrasión.
- 45 Después del recubrimiento de acuerdo con la invención del sustrato, está presente en consecuencia una superficie, que es a) estable frente a los álcalis (lejías) b) resistente al lavado automático y c) resistente a la abrasión. "Resistente al lavado automático" está definido como estable frente al uso combinado de detergentes comunes en el mercado (ácidos, bases, formadores de complejo, tensioactivos) y de agua caliente. Es absolutamente sorprendente la circunstancia según la cual el uso de "metales alcalinos pesados" y sus mezclas (por consiguiente K, Rb, Cs) provee resistencia esencialmente aún mejorada a los álcalis o al lavado automático, comparada por ejemplo con sistemas con Na y/o K.
- 50 La capa protectora usada de acuerdo con la invención es adecuada en particular para el recubrimiento de los objetos mencionados anteriormente. La capa protectora es por regla general clara como el vidrio y transparente y puede ser aplicada de modo que el sustrato, como por ejemplo una superficie metálica, no cambia en su apariencia, incluso cuando está presente una decoración, por ejemplo mediante anodización de color. Mediante el uso de agentes de opacidad, en particular en la capa de cobertura, puede optimizarse la apariencia por ejemplo respecto al brillo. La capa protectora es adecuada también para dotar un acabado contra las huellas dactilares. El efecto
- 55
- 60
- 65

decorativo de sustratos, como por ejemplo superficies metálicas, también de superficies estructuradas, permanece sin modificación debido al efecto óptico neutro del recubrimiento.

5 El sistema de acuerdo con la invención es adecuado en particular como capa protectora estable frente a los álcalis, para superficies de metal liviano y en particular como capa protectora resistente al lavado automático y resistente a la abrasión. Los siguientes ejemplos ilustran la invención.

Ejemplos

10 A. Tratamiento del sustrato

La limpieza del sustrato ocurre con solventes comunes como agua, etanol o acetona. Los sustratos son activados mediante inmersión en solución de NaOH (1 % en peso) por 1 min y entonces se neutralizan en HNO₃ (10 % en peso) y se enjuaga con agua y acetona.

15 B. Composición de recubrimiento para la capa base

20 Se mezclaron mutuamente MTEOS (32,1 g), PDMS (3,5 g) y TEOS (10,4 g) y se agitó. Entonces se dividió esta mezcla en dos partes iguales. Se añadió una mezcla de Levasil® 300/30 (7,72 g) y HNO₃ concentrado (0,22 g) entonces bajo agitación continua a una parte de la mezcla MTEOS/PDMS/TEOS. Se agita continuamente este sol, hasta que la solución está turbia y finalmente se alcanza el punto claro (la reacción es bastante exotérmica). Cuando se alcanza el punto claro, se coloca el reactor en un baño de hielo y se agrega la otra mitad de MTEOS/PDMS/TEOS. La solución es nuevamente turbia. Cuando la mezcla de reacción ha alcanzado la temperatura ambiente, se agrega agua destilada (5,652 g) y la mezcla es nuevamente clara.

25 Después puede, en caso de desearse, agregar pigmento. En los primeros ensayos se usó aproximadamente 23% referido al contenido final de sólidos de laca, lo cual para la síntesis previamente descrita significó 5,59 g de pigmento (por ejemplo: Ferro 240944). La dispersión del pigmento en la laca ocurre primero mediante agitación magnética y después mediante baño de ultrasonido por 5 min.

30 C. Recubrimiento con capa base

35 La aplicación del recubrimiento sobre el sustrato activado ocurrió mediante un procedimiento de atomización con una boquilla de 0,5 mm, una presión dinámica aproximadamente 1,5 bar y una separación de 30 cm. El espesor de capa en húmedo debería ser de aproximadamente 6 a 12 µm. De modo alternativo puede emplearse una técnica de cepillado.

40 Después de la aplicación del primer recubrimiento se curaron las muestras, para densificar la capa base. Esta densificación ocurre según el procedimiento de temperatura rápido ("proceso de recocimiento rápido"): se colocaron las muestras en un horno con una temperatura de 480°C en aire por 30 min, después de ello se retiraron directamente en el horno, de modo que las muestras pudieron enfriar a temperatura ambiente.

Después del primer curado, el espesor de la capa seca debería estar en el intervalo de aproximadamente 4 a 9 µm.

45 D. Composición de recubrimiento para la capa de cobertura

50 Se mezclaron mutuamente MTEOS (44,5 g) y TEOS (13,06 g) y se agitó y entonces se añadieron KOH (1,12 g) y CsOH (3,5 g) bajo agitación continua. Se agitó esta mezcla por algunas horas, para soltar completamente los compuestos resistentes a los álcalis. Después de la disolución completa se agregó lentamente gota a gota una mezcla de agua destilada (6,39 g) y metoxipropanol (90 g), bajo agitación continua. Durante esta etapa la temperatura en el recipiente de reacción debería estar siempre entre 32 y 36°C. Después de la adición completa se enfrió el sol listo a temperatura ambiente.

55 Después de ello, en caso de necesidad pueden añadirse pigmentos. En los ensayos se añadió aproximadamente 5% del contenido final de sólidos de la laca. Esto significa para la síntesis previamente descrita, una cantidad de 1,225 g de pigmento (en los ensayos se usó Bayferrox 303T). La dispersión del pigmento en la laca ocurre primero mediante agitación magnética y después por medio de baño de ultrasonido por 5 min.

60 E. Recubrimiento con capa de cobertura

La aplicación de la composición de recubrimiento para la capa de cobertura sobre la capa base ocurrió mediante atomización (de modo alternativo: esparcimiento) con una boquilla de 0,5 mm, una presión dinámica de aproximadamente 1,5 bar y una separación de 20 cm. el espesor de capa húmeda debería estar entre 3 y 10 µm.

65 Después de la aplicación se curó la capa de cobertura, para densificar el recubrimiento. Esta densificación ocurre después de un procedimiento de temperatura rápido. Al respecto, se colocaron las muestras en un horno con una

temperatura de 480°C en aire por 30 min, después de lo cual se retiraron directamente el horno, de modo que pudieron enfriarse las muestras hasta temperatura ambiente.

5 Después del curado, el espesor de capa seca de la capa de cobertura debería estar en el intervalo de aproximadamente 1,5 a 5 μm .

Después del curado, el espesor de capa seca de ambas capas debería ser conjuntamente de aproximadamente 8 a 12 μm .

10 F. Ejemplos de comparación

15 Se fabricaron recubrimientos de protección de acuerdo con los ejemplos del documento WO 2008/049846 y se compararon con las capas protectoras fabricadas de acuerdo con la invención. Se examinó con el microscopio el grado y magnitud de formación de fisuras en las respectivas capas base, en las que en las capas base fabricadas de acuerdo con la invención se estableció una formación de fisuras claramente reducida respecto a la capa base de silicio-boro de acuerdo con el estado de la técnica. La estabilidad al almacenamiento de la composición preparada de acuerdo con la invención para la capa base fue claramente mayor que para la composición de recubrimiento para la capa base Si-B de acuerdo con el estado de la técnica, puesto que los sistemas Si-B forman gel muy rápidamente.

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una capa protectora de capa base y de capa de cobertura, sobre un sustrato, en el cual
- 5 a) se aplica sobre el sustrato por química húmeda y se densifica, una composición de recubrimiento, que comprende un componente aglutinante de un producto de hidrólisis o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en los que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, y un componente que da flexibilidad de por lo menos un polímero inorgánico lineal, para formar la capa base, y
- 10 b) se aplica sobre la capa base por química húmeda y se densifica una composición de recubrimiento, que comprende por lo menos un compuesto básico de metal alcalino y un producto de hidrólisis o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en los que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, para formar la capa de cobertura.
- 15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la composición de recubrimiento para la capa de recubrimiento comprende por lo menos un compuesto básico de metal alcalino elegido de entre un compuesto de potasio, rubidio o cesio.
- 20 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o reivindicación 2, caracterizado porque la composición aplicada de recubrimiento para la capa base y / o la composición aplicada de recubrimiento para la capa de cobertura, son densificadas por vía térmica, para formar la capa base y/o la capa de cobertura, en el que la respectiva temperatura de densificación es inferior la temperatura de transición al vidrio de la capa que va a ser densificada.
- 25 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el polímero inorgánico lineal es un polisiloxano lineal, preferiblemente un polidialquilsiloxano
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto hidrolizable de silicio con por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable para la composición de recubrimiento de la capa base es un monoalquilsilano y/o el compuesto hidrolizable de silicio con por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable para la composición de recubrimiento de la capa de cobertura, es un monoalquilsilano.
- 30 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque para el producto hidrolizado o condensado de la composición de recubrimiento de la capa base y/o de la capa de cobertura, se usan por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio con por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable y por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio sin grupos no hidrolizables.
- 35 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la composición de recubrimiento para la capa de cobertura comprende por lo menos dos compuestos básicos de metal alcalino.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque
- a) para la fabricación de la composición de recubrimiento para la capa base, se hidrolizan y condensan los uno o varios compuestos hidrolizables de silicio en presencia el polímero inorgánico lineal, y/o
- 45 b) para la fabricación de la composición de recubrimiento para la capa de cobertura, se hidrolizan y condensan los uno o varios compuestos hidrolizables de silicio o una parte de ellos, en presencia del por lo menos un compuesto de metal alcalino.
9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque en la composición de recubrimiento para la capa base están presentes partículas, preferiblemente partículas nanoescalares de SiO₂.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la composición de recubrimiento para la capa base y/o para la capa de cobertura comprende adicionalmente pigmentos de color.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque para el producto hidrolizado o condensado de la composición de recubrimiento de la capa base y/o de la capa de cobertura, aparte de compuestos hidrolizables de silicio no se usan otros compuestos hidrolizables.
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el sustrato es un metal liviano, que dado el caso tiene tratamiento superficial o está cubierto con una capa de óxido del metal liviano.
- 65 13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque para la fabricación de la composición de recubrimiento para la capa base y/o la fabricación de la composición de recubrimiento para la capa de cobertura y en particular para la fabricación del producto hidrolizado o condensado, se añade un compuesto de metal o de boro o una sal de metal o de boro de B, Al, Ge, Sn, Y, Ce, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta.

- 5 14. Sustrato con una capa protectora de una capa base y una capa de cobertura, el cual comprende a) una composición densificada de recubrimiento, que comprende un componente aglutinante de un producto hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en el que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, y un componente que da flexibilidad, de un polímero inorgánico lineal, sobre un sustrato como capa base y b) una composición densificada de recubrimiento, que comprende por lo menos un compuesto básico de metal alcalino y un producto hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos hidrolizables de silicio, en el que por lo menos un compuesto hidrolizable de silicio exhibe por lo menos un grupo orgánico no hidrolizable, sobre la capa base como capa de cobertura.
- 10 15. Sustrato de acuerdo con la reivindicación 14, obtenible acuerdo con un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 12.
- 15 16. Sustrato de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, caracterizado porque el sustrato es elegido de entre aluminio, aleaciones de aluminio, aluminio-magnesio, magnesio y aleaciones de magnesio.
17. Uso de un sustrato de acuerdo con una de las reivindicaciones 14 a 16 para un objeto doméstico, un aparato doméstico, un recipiente para sustancias químicas, un reactor, una conducción, objetos para exteriores, por ejemplo puertas, ventanas o placas para fachadas, u objetos con carga corrosiva, de aluminio, aleaciones de aluminio, aluminio-magnesio, magnesio o aleaciones de magnesio.