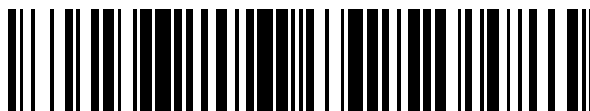


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 364**

51 Int. Cl.:

**C23C 30/00** (2006.01)

**C23C 18/12** (2006.01)

**C04B 41/52** (2006.01)

**C04B 41/00** (2006.01)

**C04B 41/89** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.03.2012 PCT/IB2012/051027**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.09.2012 WO12117386**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2012 E 12718352 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.05.2018 EP 2681347**

54 Título: **Método para el tratamiento de superficies cerámicas para conferir una alta hidrofobicidad y oleofobicidad**

30 Prioridad:

**03.03.2011 IT RM20110104**

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

**01.08.2018**

73 Titular/es:

**CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE  
(50.0%)  
Piazzale Aldo Moro 7  
Roma, IT y  
AGENZIA NAZIONALE PER LE NUOVE  
TECNOLOGIE, L'ENERGIA E LO SVILUPPO  
ECONOMICO SOSTENIBILE (ENEA) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**RAIMONDO, MARIAROSA;  
BEZZI, FEDERICA;  
BLOSI, MAGDA y  
MINGAZZINI, CLAUDIO**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 677 364 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

Método para el tratamiento de superficies cerámicas para conferir una alta hidrofobicidad y oleofobicidad

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para el tratamiento de superficies cerámicas para conferir una alta hidrofobicidad y oleofobicidad, así como a cerámicas industriales que comprenden las superficies tratadas.

10 **Antecedentes**

En la industria de la construcción, existe desde hace un tiempo un interés considerable en aquellas soluciones tecnológicas y de ingeniería que puedan conferir nuevas características de hidrofobicidad y/u oleofobicidad a los materiales con el fin de garantizar que presenten una capacidad incorporada para la autolimpieza de las superficies, con todos los beneficios económicos y ambientales que pueden derivarse de ello.

Se sabe que la hidrofobicidad de una superficie, es decir, su grado de repelencia con respecto al agua, depende de la combinación apropiada entre las características estructurales, en términos de dimensiones de la rugosidad y la energía de la propia superficie, que a su vez está relacionado las interacciones químicas. Convencionalmente, una superficie se define como "hidrofóbica" cuando el ángulo de contacto ( $\theta$ ) que forma con una gota de agua es mayor que  $90^\circ$ ; cuanto más se eleva el ángulo de contacto por encima de dicho valor límite, más aumentamos progresivamente la hidrofobicidad (hasta el punto de superhidrofobicidad).

Además de la evaluación del ángulo de contacto estático  $\theta$  (hidrofobicidad estática), existen otros parámetros dinámicos que definen el comportamiento hidrofóbico de una superficie (hidrofobicidad dinámica). La hidrofobicidad dinámica está relacionada con la capacidad de una gota de agua para "rodar" o "correr" a lo largo de una superficie una vez que el ángulo de inclinación comienza a aumentar; se puede expresar por el valor mínimo del ángulo de inclinación que la superficie debe presentar para que se produzca que la gota "ruede" o "corra". La bibliografía en este sentido testifica que la relación entre hidrofobicidad estática e hidrofobicidad dinámica es compleja y, en muchos casos, aunque el ángulo de contacto estático es suficientemente alto ( $> 150^\circ$ ), a esto no le corresponde una hidrofobicidad dinámica suficiente. Esto es porque si la interacción de la gota con la superficie depende de una manera más o menos directa de la rugosidad y la energía de la superficie, su movimiento se ve afectado por parámetros adicionales, como falta de homogeneidades físicas, diferencias de interacciones químicas y composición, tamaño de partículas, etc., cuyo efecto es difícil de interpretar.

Otra propiedad funcional de gran interés para los materiales cerámicos de construcción es la oleofobicidad, es decir, la repelencia con respecto a aceites, grasas, etc., que también se mide determinando el ángulo de contacto que forma la superficie con una gota de aceite. Conferir esta propiedad adicional a una superficie cerámica permite la prevención física de la adhesión de partículas de suciedad y grasa a fin de mejorar las características de autolimpieza. El grado de oleofobicidad de una superficie depende notablemente de la energía de la propia superficie, o más bien de la diferencia entre la tensión superficial de la sustancia oleosa y la energía de la propia superficie; cuanto más baja es esta última, mayor es la repelencia de la superficie a la adhesión de sustancias con mayor tensión superficial. La dificultad de generar superficies oleóforas, sobre todo a causa de la necesidad de tener energías superficiales extremadamente bajas ( $< 5 \text{ MN/m}$ ), está documentada en la bibliografía [Tsuji K. et al., *Angewandte Chemie-International*, Edición en inglés 1997, 36 (9), 1011-1012].

Durante aproximadamente veinte años se ha conocido en la naturaleza la sinergia entre la hidrofobicidad y las propiedades autolimpiantes de las superficies; el fenómeno se conoce como "*efecto loto*", del nombre de la planta que, gracias a la micro/nanoestructura de la superficie, tiene una hidrofobicidad extremadamente marcada, convirtiéndose a lo largo de los años en el mejor ejemplo a reproducir. El mecanismo con el que esto ocurre es doble: por un lado, las micro/nanoestructuras presentes provocan un aumento en el área superficial disponible del sólido, que, sobre la base del modelo de Wenzel [Wenzel RN, *Ind. Eng. Chem.* 1936, 28, 988-994] provoca un aumento geométrico en el ángulo de contacto en la superficie; por otro lado, de acuerdo con el modelo de Cassie [Cassie ABD; Baxter S., *Trans. Faraday Soc.* 1944, 40, 546-551], la superhidrofobicidad de una superficie rugosa es causada por la película de aire englobada debajo de las gotas de agua depositadas sobre la misma.

Sin embargo, para que un mecanismo autolimpiante real sea activado por parte de la superficie, es necesario que las gotas de agua que se depositan entonces tengan la capacidad de "abandonar" la propia superficie, arrastrando, con un mecanismo de rodadura o carrera, las partículas de suciedad y eliminando sus residuos de la superficie. En consecuencia, para que la eliminación de la suciedad sea de máxima efectividad, debe poder hacer correr o rodar las gotas sobre la superficie para pequeños ángulos de inclinación de la superficie (un ángulo pequeño de inclinación es equivalente a una alta hidrofobicidad dinámica). En la bibliografía, la hidrofobicidad dinámica se mide con referencia al comportamiento de una gota de agua de  $30 \mu\text{l}$ .

En los últimos años, se ha prestado especial atención a la posibilidad de conferir alta hidrofobicidad a los materiales cerámicos. Dicho interés se deriva de la conciencia cada vez mayor del potencial que presentan los productos

cerámicos en los diversos sectores de la tecnología, y por lo tanto de la necesidad de eliminar o al menos controlar su propensión a acumular suciedad. Por ejemplo, los materiales cerámicos que se utilizan particularmente en el sector de la construcción (baldosas y azulejos para interiores, recubrimientos cerámicos para exteriores, baños, etc.), en particular en condiciones ambientales y debido a su microestructura y a la naturaleza frecuentemente porosa, pueden retener más o menos tenazmente las partículas de suciedad, lo que hace que su mantenimiento sea costoso y difícil.

Hasta el día de hoy, las soluciones para conferir a superficies cerámicas una alta hidrofobicidad han demostrado ser particularmente complejas y costosas y, por lo tanto, no adecuadas para ser aplicadas a escala industrial. De hecho, dichas soluciones generalmente requieren materiales costosos, largos tiempos de preparación y procedimientos de varias etapas.

Un ejemplo de proceso se desvela en la patente EP1142845.

### 15 **Divulgación de la invención**

El objetivo de la presente invención es proporcionar superficies cerámicas que presenten una alta hidrofobicidad y oleofobicidad sin poner en peligro su producción a escala industrial.

20 La formación del objeto de la presente invención es un método de acuerdo con la reivindicación 1. Preferiblemente, el agente quelante es un agente quelante bidentado, más preferiblemente acetato de etilo.

Preferiblemente, dicho recubrimiento tiene un espesor de entre 50 y 500 nm.

25 Preferiblemente, en dicha etapa de fluoración, dicho recubrimiento se trata con un compuesto fluorado por medio de una técnica de recubrimiento por inmersión o recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación.

Preferiblemente, dicho compuesto fluorado es un fluoroalquil silano.

### 30 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

Para una mejor comprensión de la invención que aparece más adelante, se proporcionan algunas realizaciones puramente a modo de ejemplo ilustrativo y no limitativo.

### 35 **Ejemplos**

A continuación se describe un método para el tratamiento de superficies cerámicas. El método se aplicó sobre siete sustratos cerámicos diferentes designados por 1 a 7.

40 Para cada uno de los siete sustratos cerámicos se midió la rugosidad superficial, el ángulo de contacto con el agua y con aceite de parafina (tensión superficial  $\gamma = 40$  N/m) y la energía superficial.

La Tabla I proporciona los valores que en términos de rugosidad, ángulo de contacto y energía superficial caracterizan a cada uno de los siete sustratos cerámicos antes de someterlos a los tratamientos siguientes. Se descubrió que la hidrofobicidad dinámica detectada en los sustratos 1-7 era cero en la medida en que la gota de agua depositada era incapaz de abandonar las superficies respectivas, por lo que proporcionaba un valor mínimo de ángulo de inclinación no cuantificable.

TABLA I

Sustrato	Rugosidad media ( $\mu\text{m}$ )	Ángulo de contacto con el agua ( $^\circ$ )	Ángulo de contacto con aceite de parafina ( $^\circ$ )	Energía superficial (mN/m)
1	$4,7 \pm 0,6$	$38 \pm 3$	$34 \pm 2$	$61 \pm 2$
2	$0,02 \pm 0,01$	$34 \pm 7$	$46 \pm 4$	$61 \pm 2$
3	$0,3 \pm 0,1$	$55 \pm 11$	$33 \pm 2$	$47 \pm 1$
4	$1,3 \pm 0,1$	$32 \pm 3$	$38 \pm 3$	$54 \pm 2$
5	$0,3 \pm 0,1$	$27 \pm 4$	$33 \pm 2$	$67 \pm 4$
6	$0,9 \pm 0,1$	$36 \pm 1$	$49 \pm 4$	$62 \pm 2$
7	$0,1 \pm 0,1$	$40 \pm 3$	$32 \pm 3$	$59 \pm 1$

50 Los siete sustratos de la Tabla I se sometieron a los tratamientos siguientes. A continuación se describen las etapas de procedimiento de una realización.

- Preparación del sol que comprende nanopartículas de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) -

55 Preparación 1 - En una atmósfera inerte, se preparó una suspensión coloidal 0,5 M de tri-sec-butóxido de aluminio

(Al(O-sec-Bu)<sub>3</sub>) en alcohol isopropílico. La suspensión se mantuvo en agitación durante una hora. A continuación, se añadió un agente quelante para evitar la formación de precipitados indeseables y garantizar la homogeneidad de la suspensión final. La suspensión se mantuvo en agitación durante tres horas. Finalmente, para promover la hidrólisis del alcóxido se añadió una cantidad calculada de agua, con la consiguiente variación del color de la suspensión de incolora a amarilla, correspondiente a la formación de nanopartículas dispersas (sol). Las relaciones molares del sol fueron las siguientes:

tri-sec-butóxido de aluminio : alcohol isopropílico : acetato de etilo : agua = 1 : 20 : 1 : 4

10 Preparación 2 - Se preparó una suspensión coloidal de alúmina por medio de la peptización del isopropóxido de aluminio en solución acuosa a 0,5 M en presencia de ácido nítrico como catalizador ácido. Las reacciones de hidrólisis y condensación que dan lugar al sol se obtuvieron manteniendo el sistema agitado a 80 °C. Las relaciones molares del sol fueron las siguientes:

15 isopropóxido de aluminio : agua : ácido nítrico = 1 : 100 : 0,07

- Tratamiento -

20 A continuación, se describe un solo ejemplo de tratamiento de los sustratos cerámicos en la medida en que se encontró que era absolutamente irrelevante si la suspensión coloidal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deriva del procedimiento de preparación 1 anteriormente mencionado o bien del procedimiento de preparación 2 anteriormente mencionado.

25 En particular, los productos derivados de los dos tipos de preparación de la suspensión coloidal de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> han demostrado una identidad absoluta en términos de características de hidrofobicidad, oleofobicidad, y energía superficial.

30 Sobre cada uno de los siete sustratos de cerámica había depositada una película de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de sol descrito anteriormente. Cada uno de los siete sustratos cerámicos se sometió a una operación de recubrimiento por inmersión en el sol a una temperatura de 18 °C. La operación de recubrimiento por inmersión se obtuvo a una velocidad de inmersión y emersión de 120 mm/min y un tiempo de permanencia en el sol de 5 s. Una vez que cada sustrato individual emergió del sol, el disolvente, ya sea alcohol isopropílico o agua, se evaporó mediante la promoción de la transición al estado de gel constituida por las nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> parcialmente hidrolizado.

35 Después de que el disolvente se había evaporado, los sustratos se trataron térmicamente en un horno a 400 °C durante 10 minutos con el fin de eliminar el residuo orgánico y promover la densificación del recubrimiento que se había formado.

40 Para optimizar la adhesión entre la película y la superficie antes de la deposición, el sustrato se limpió y se activó preferiblemente, por ejemplo, por medio de un ataque químico ácido/base de las superficies u otras técnicas.

A continuación, para promover la reactividad de la superficie con la formación de grupos funcionales hidroxilo y modular la rugosidad superficial a escala nanométrica, los sustratos tratados se sumergieron en agua hirviendo durante 30 minutos y se trataron nuevamente térmicamente en un horno a 400 °C durante 10 minutos.

45 Finalmente, los sustratos tratados se sometieron a una operación adicional de recubrimiento por inmersión en una solución que contiene un compuesto de fluoroalquil silano. En particular, el compuesto fluorado utilizado se comercializa con el nombre de F8263 por la empresa EVONIK.

50 La operación de recubrimiento por inmersión se llevó a cabo a una velocidad de inmersión y emersión de 120 mm/min y un tiempo de permanencia de 2 minutos.

55 Una vez que los sustratos tratados emergieron de la solución que contenía un compuesto de fluoroalquil-silano, se mantuvieron en un horno a 150 °C durante 30 minutos con el fin de promover la fluoración de la superficie de la película de alúmina.

60 Los productos cerámicos obtenidos con el tratamiento descrito anteriormente se designan por 1t, 2t, 3t, 4t, 5t, 6t, 7t para indicar los sustratos cerámicos de origen. Cada uno de los productos cerámicos tenía un recubrimiento transparente para poder conferir la propiedad buscada sin poner en peligro las características estéticas (patrones, decoraciones, etc.) presentes en las superficies cerámicas.

65 En cada uno de los productos cerámicos 1t-7t se midieron las siguientes características: hidrofobicidad estática (ángulo de contacto con el agua); hidrofobicidad dinámica (ángulo mínimo de inclinación de la superficie en la que se inicia la carrera de una gota de agua de 30 µl); oleofobicidad (ángulo de contacto con aceite de parafina); y energía superficial. La Tabla II proporciona los valores para las características anteriormente mencionadas.

TABLA II

Producto cerámico	Hidrofobicidad estática (°)	Hidrofobicidad dinámica (°)	Oleofobicidad (°)	Energía superficial (mN/m)
1t	177 ± 2	16 ± 2	121 ± 8	0,5 ± 0,1
2t	145 ± 13	23 ± 3	75 ± 5	2,2 ± 0,3
3t	174 ± 2	17 ± 2	118 ± 7	0,4 ± 0,1
4t	144 ± 12	32 ± 3	100 ± 5	0,8 ± 0,2
5t	149 ± 13	25 ± 2	98 ± 8	1,3 ± 0,2
6t	142 ± 15	28 ± 2	79 ± 4	1,5 ± 0,3
7t	133 ± 10	35 ± 4	102 ± 8	3,5 ± 0,4

A partir de los valores de la Tabla II, es evidente cómo el tratamiento que constituye el objeto de la presente invención permite conferir a una superficie de un sustrato cerámico una alta hidrofobicidad, tanto estática como dinámica, junto con una alta oleofobicidad. En particular, el sustrato presentaba valores emparejados de hidrofobicidad estática y dinámica que son muy favorables para la autolimpieza; su superficie presenta baja humectabilidad con agua (ángulo de contacto estático de 177°) y al mismo tiempo la gota comenzó a moverse sobre la superficie para ángulos de inclinación muy pequeños (16°). Dichas características favorables tanto desde el punto de vista estático como desde el punto de vista dinámico son, hasta ahora, difíciles de obtener en un solo y mismo producto y constituyen uno de los puntos fuertes de la presente invención. Además, también es máxima la repelencia con respecto a los aceites gracias a los valores muy pequeños de la energía superficial. En resumen, el tratamiento realizado sobre las superficies permite obtener el tamaño correcto de la rugosidad, así como la funcionalidad y la homogeneidad química correctas, que, en su conjunto, permiten obtener productos que son a la vez repelentes al agua (gracias a la alta hidrofobicidad estática), autolimpiantes (gracias a la alta hidrofobicidad dinámica) y oleofóbicos (gracias a la energía superficial extremadamente baja).

Otra ventaja importante del método que constituye el objeto de la presente invención es obtener el sol de óxido metálico en agua. Como será inmediatamente evidente para una persona experta en la materia, la posibilidad de usar agua en lugar de otro tipo de solvente a nivel industrial conlleva enormes ventajas en términos de seguridad y gestión de la producción, así como en términos económicos.

El método descrito anteriormente se repitió SOBRE el sustrato 1, modificando la temperatura y el tiempo de las etapas de consolidación térmica previstas después de la deposición mediante recubrimiento por inmersión y después del tratamiento de ebullición o tratamiento con vapor de agua. En particular, los tratamientos térmicos se realizaron en las siguientes condiciones: (a) 200 °C durante 10 m; (b) 200 °C durante 60 m; (c) 400 °C durante 60 m; (d) 800 °C durante 10 m (en este caso, se usó un gradiente de calentamiento y enfriamiento de 300 °C/h –el gradiente de calentamiento y enfriamiento que puede usarse está comprendido en el intervalo 100-300 °C/h).

Los productos cerámicos obtenidos por el tratamiento que comprende las modificaciones mencionadas anteriormente se designan por 1ta, 1tb, 1tc, 1td.

En cada uno de los productos cerámicos 1ta-1td se midieron las características de hidrofobicidad estática, hidrofobicidad dinámica y oleofobicidad, cuyos valores correspondientes se han explicado previamente.

En la Tabla III aparecen los valores para las características anteriormente mencionadas.

TABLA III

Producto cerámico	Hidrofobicidad estática (°)	Hidrofobicidad dinámica (°)	Oleofobicidad (°)
1ta	175 ± 5°	34 ± 7°	115 ± 8°
1tb	179 ± 1°	24 ± 3°	110 ± 7°
1tc	156 ± 6°	23 ± 3°	122 ± 6°
1td	170 ± 7°	6 ± 1°	126 ± 13°

A partir de los datos que aparecen en la Tabla III es evidente cómo la etapa de consolidación térmica a 800 °C (1td) garantiza excelentes resultados tanto en términos de hidrofobicidad como de oleofobicidad, en particular en lo que respecta a la hidrofobicidad estática. El valor mínimo de inclinación requerido de la superficie para que la gota de agua comience a moverse sobre la misma, y por lo tanto active el mecanismo de autolimpieza, es el más bajo obtenido entre los sustratos examinados.

Los productos cerámicos que figuran en la Tabla II y la Tabla III se sometieron a pruebas de desgaste, simulando los procedimientos operativos normalizados en el caso de vidrios recubiertos para el sector de la construcción (UNI EN 1096-2, Apéndice E: prueba de resistencia a la abrasión) y diseñadas para verificar la adherencia de la superficie de tratamiento sobre el sustrato cerámico.

El equipo consiste en un disco giratorio, conectado a través de un brazo de metal a un dispositivo giratorio, recubierto con un taco de fieltro abrasivo (espesor de 10 mm ± 1 mm) con un diámetro de 5,0 cm ± 0,5 cm. El taco

de fieltro gira continuamente sobre la superficie de la muestra a una velocidad de 60 rpm. La adherencia del tratamiento a la superficie se verificó midiendo nuevamente el ángulo de contacto estático con el agua después del desgaste y evaluando las diferencias.

- 5 En la Tabla IV aparecen los valores del ángulo de contacto estático antes y después del tratamiento de desgaste de la superficie.

TABLA IV

Producto cerámico	Hidrofobicidad estática (°)	Hidrofobicidad estática después del desgaste (°)
1t	177 ± 2	122 ± 2°
1ta	175 ± 5°	125 ± 5°
1tb	179 ± 1°	124 ± 2°
1tc	156 ± 6°	120 ± 2°
1td	170 ± 7°	135 ± 5°

- 10 Los datos muestran cómo, después del tratamiento de desgaste superficial, todas las superficies mantuvieron sus características de superhidrofobicidad, con una caída en el valor del ángulo de contacto de aproximadamente el 30 % en comparación con el valor inicial, que en cualquier caso certifica una adherencia del recubrimiento a la superficie, sobre todo en el caso del producto 1td.

**REIVINDICACIONES**

1. Un método para el tratamiento de superficies cerámicas que comprende en sucesión:

- 5       - una etapa de deposición, en la que se aplica sobre una superficie cerámica un recubrimiento que incluye un óxido metálico comprendido en el grupo formado por alúmina, dióxido de silicio, dióxido de circonio, dióxido de titanio, mullita, óxido de zinc, óxido de itrio y mezclas de los mismos;
- 10      - una primera etapa de consolidación, en la que dicho recubrimiento se somete a una temperatura de entre 150 °C y 900 °C;
- 10      - una etapa de funcionalización, en la que dicho recubrimiento se trata con agua hirviendo y/o con vapor para la producción de grupos hidroxilo;
- 15      - una segunda etapa de consolidación, en la que dicho recubrimiento se somete a una temperatura de entre 150 °C y 900 °C;
- 15      - una etapa de fluoración, en la que dicho recubrimiento se trata con un compuesto fluorado;
- 15      - una tercera etapa de consolidación, en la que dicho recubrimiento se somete a una temperatura de entre 50 °C y 300 °C;

20      dicha etapa de deposición que contempla el uso de un sol obtenido a partir de una suspensión coloidal por medio de hidrólisis y condensación de uno o más alcóxidos metálicos  $M(OR)_n$  en presencia de agua donde:

25      M está comprendido en el grupo formado por Al, Ti, Si, Y, Zn, Zr; y  
R es una cadena alifática lineal o ramificada C1-C4; dicho sol se deposita mediante una técnica seleccionada del grupo constituido por recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización y recubrimiento por centrifugado  
dicho método **caracterizado por que** dicha suspensión coloidal se obtiene en agua, en la cual hay dispersado un agente quelante diseñado para quelar el metal del alcóxido.

30      2. El método para el tratamiento de superficies cerámicas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho agente quelante es un agente quelante bidentado.

35      3. El método para el tratamiento de superficies cerámicas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** dicho recubrimiento tiene un espesor de entre 50 y 500 nm.

40      4. El método para el tratamiento de superficies cerámicas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** en dicha etapa de fluoración dicho recubrimiento se trata con un compuesto fluorado por medio de una técnica de recubrimiento por inmersión o recubrimiento por pulverización o recubrimiento por centrifugación.

45      5. El método para el tratamiento de superficies cerámicas de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado por que** dicho compuesto fluorado es un fluoroalquil silano.