

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 692 441**

51 Int. Cl.:

**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/EP2009/067860**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.07.2010 WO10072815**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2009 E 09801980 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2379771**

54 Título: **Objetos metálicos con capas protectoras pigmentadas vítreas o vitrocerámicas**

30 Prioridad:

**24.12.2008 DE 102008063161**

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

**03.12.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, HELMUT;  
SCHMIDT, CARSTEN y  
DEMBSKI, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 692 441 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

Objetos metálicos con capas protectoras pigmentadas vítreas o vitrocerámicas

5 Las capas protectoras vítreas o vitrocerámicas se aplican sobre superficies metálicas por regla general a través de un denominado proceso de esmaltado. Los esmaltados son vidrios que funden de manera relativamente fácil a temperaturas más altas y forman entonces un recubrimiento coherente sobre la superficie metálica. Las temperaturas de fusión se encuentran por regla general entre 750 y 800 °C cuando deben conseguirse esmaltados con una estabilidad química suficiente, por ejemplo frente a agua hirviendo, ácidos débiles o alimentos alcalinos, en  
10 ebullición o en cocción etc. Esto último es necesario especialmente en aplicaciones en el sector de alimentos.

La aplicación de los esmaltados se realiza en el procedimiento en húmedo, en el que por regla general se aplica una suspensión acuosa (engobe) del polvo de vidrio finamente molido (frita) sobre la superficie metálica (por ejemplo mediante inmersión o aplicación por pulverización), se seca y a continuación se funde a las temperaturas mencionadas anteriormente. Para la obtención de un recubrimiento coherente, compacto, libre de poros se requieren a este respecto espesores de capa de 50 a 100 µm. Debido a la alta viscosidad de vidrios y las altas temperaturas de ablandamiento existentes especialmente en el caso de vidrios de silicato se requieren, tal como se ha mencionado anteriormente, temperaturas de fusión claramente por encima de 700 °C. A este respecto, la temperatura de ablandamiento depende mucho especialmente del contenido en ácido silícico del vidrio. Altos contenidos en ácido silícico conducen a una alta temperatura de ablandamiento y producen una alta resistencia química del vidrio. Por el contrario, altos contenidos en álcali producen una baja temperatura de ablandamiento, sin embargo conducen a una baja resistencia química (clase hidrolítica baja). En particular para la aplicación de tales capas en el sector de medios agresivos (por ejemplo ácidos) o en el sector de alimentos, en particular cuando se requiere por ejemplo una resistencia a máquinas lavavajillas, son inadecuadas por tanto las capas de bajo punto de fusión mencionadas. Esto es también uno de los motivos de que no se use por ejemplo esmaltado sobre aluminio en el sector de aparatos domésticos, en particular en baterías de cocina, ya que el aluminio funde ya a temperaturas algo por encima de 600 °C. Las relaciones en el caso del magnesio o en el caso de las aleaciones de magnesio-aluminio son análogas. Lo mismo se aplica también para piezas de construcción metálicas que están compuestas de varios componentes, cuando uno de estos componentes procede del sector de los metales ligeros mencionados anteriormente.  
15  
20  
25  
30

Además es decisivamente importante la coloración para muchas aplicaciones, dado que la cuestión de un diseño atractivo es altamente importante para muchos objetos, especialmente en el sector de bienes de consumo. A este respecto, en el sector de alimentos desempeña un papel destacado en particular la cuestión de la compatibilidad de alimentos y de la toxicología. Por este motivo es especialmente importante la resistencia química de un recubrimiento vítreo en particular cuando debe evitarse que se separen por lixiviación componentes, por ejemplo iones metálicos, de pigmentos colorantes.  
35

Por tanto, la invención se basaba en el objetivo de facilitar sustratos metálicos con un revestimiento vítreo de color con propiedades químicas mejoradas, en particular de estabilidad frente a álcalis hasta resistencia a máquinas lavavajillas mejoradas.  
40

Las condiciones previas importantes para la obtención de capas resistentes a la corrosión es una alta estabilidad del material de matriz del revestimiento, en particular frente a álcalis, una compactación libre de grietas y orificios, para lo cual es necesario también un coeficiente de dilatación adaptado de manera suficiente del material de revestimiento en el sustrato. Sin embargo se sabe que en sistemas pigmentados, en los que es indispensable una contracción de la matriz de revestimiento, los pigmentos que no se contraen, por ejemplo pigmentos oxídicos durante la sinterización conducen a tensiones y formación de grietas. De la pertinente bibliografía de vidrio se sabe que la estabilidad frente a álcalis de vidrios de silicato puede mejorarse claramente mediante adición de determinados iones (componentes de estabilización de red). Las posibles soluciones para el problema son por tanto composiciones de vidrio que contienen tales componentes (por ejemplo óxido de aluminio o dióxido de titanio). Tal como se conoce igualmente por la bibliografía de sol-gel, los revestimientos de sol-gel con tales sistemas de múltiples componentes pueden prepararse difícilmente, presentan tiempos de trabajo extraordinariamente cortos, por regla general son sólo estables en soluciones muy ácidas y por tanto apenas pueden practicarse técnicamente.  
45  
50  
55 Si deben prepararse sistemas de este tipo con altos coeficientes de dilatación para poder adaptarse a los coeficientes de dilatación de metales ( $TCE \approx 8 \times 10^{-6} /K$  o superior), entonces deben elevarse los contenidos en álcalis claramente por encima de la dimensión de los vidrios habituales (del 10 al 15 por ciento en peso), lo que a su vez va acompañado de un fuerte déficit de estabilidad química.

60 El documento DE 102006050102 A1 describe un sustrato metálico, en el que una superficie de metal ligero está dotada de una capa protectora estable frente a álcalis, de una capa de óxido de silicio y boro como capa base y de una capa de óxido de silicio con pigmentos como capa de cubierta vítreo. Como pigmentos pueden usarse pigmentos oxídicos.

65 El documento EP 1284307 A1 se refiere a un procedimiento para dotar una superficie metálica de una capa vítreo, en el que se aplica una composición de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre un sustrato metálico y se

compacta. La composición de revestimiento puede mezclarse con al menos un soporte funcional del grupo de los colorantes y pigmentos estables frente a la temperatura, óxidos de metal o de no metal, iones metálicos colorantes, coloides metálicos o de compuestos metálicos e iones metálicos que reaccionan en condiciones de reducción para dar coloides metálicos.

El documento WO 2008/099088 A2 describe un procedimiento para la fabricación de un sustrato con una superficie metálica, vítrea o cerámica, que está dotada de una capa vítrea que contiene pigmentos de interferencia. El sol de revestimiento que contiene pigmentos de interferencia usado se basa en la hidrólisis y policondensación de silanos en presencia de al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos y/o partículas de SiO<sub>2</sub> en nanoescala.

En los documentos de patente US 6162498 y US 2008/0118745 se describen procedimientos, en los que se obtienen capas vítreas, relativamente resistentes a la abrasión y estables frente a la corrosión por oxidación (por ejemplo deslustre de acero inoxidable). El procedimiento comprende

- la preparación de una solución de revestimiento a través de hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos en presencia de sol de sílice coloidal y al menos de un componente del grupo de los óxidos e hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos;
- la aplicación de la solución de revestimiento sobre una superficie metálica para la formación de una capa;
- una compactación térmica para la formación de una película vítrea; en el documento US 6162498 el uso de temperaturas de compactación entre 350 y 500 °C;
- en el documento US 2008/0118745 además la formación de capas vítreas moldeables, a través de
- la aplicación de una capa que contiene silicato alcalino mediante la compactación en un proceso de dos etapas con una temperatura preferente de 500 °C;
- la preparación de sistemas de capa a través de inmersión y pulverización con capas en el intervalo de 5 a 10 μm;
- la aplicación de los revestimientos sobre superficies metálicas y componentes metálicos, en particular sobre acero inoxidable, sin embargo también sobre aluminio y aleaciones de aluminio.

Los sistemas descritos presentan un alto contenido en SiO<sub>2</sub> y por tanto son estables únicamente frente a ácidos, sin embargo no en medio alcalino. Así, estas capas pueden separarse cuantitativamente ya con solución de hidróxido de sodio caliente relativamente diluida y en ningún caso son estables frente a máquinas lavavajillas, es decir no son adecuadas en el caso normal para el sector de alimentos o como capas protectoras para aplicaciones con valores de pH más altos.

Sin embargo son adecuadas estas capas también para la aplicación sobre aluminio y aleaciones de aluminio, dado que sus temperaturas de compactación se encuentran claramente por debajo de 600 °C; sin embargo no se mejora la estabilidad química en cuanto a la resistencia a álcalis debido a ello, siendo adecuadas las capas también para el revestimiento de componentes y piezas de construcción que están compuestas de aluminio o aleaciones de aluminio y otros metales, ya sea en forma de un laminado de chapas o placas metálicas, en forma de un sándwich o ya sean piezas de construcción con componentes de distintos metales que están unidos o ensamblados entre sí de otra manera (por ejemplo atornillados, prensados o remachados).

Se encontró ahora sorprendentemente que los inconvenientes mencionados anteriormente, en particular la estabilidad química no suficiente de tales materiales de revestimiento se atenúan o se evitan cuando éstos se usan en unión con pigmentos, preferentemente pigmentos en forma de escamas, en particular sin embargo cuando éstos se aplican como capa múltiple. Éstos presentan entonces una estabilidad hidrolítica claramente elevada y soportan en el ensayo de máquinas lavavajillas más de 100 ciclos sin alteración.

Además era sorprendente también que con las soluciones de revestimiento pigmentadas se consiguen capas que sinterizan de manera compacta, aunque los procesos de sinterización, en los que una compactación condicionada por la temperatura del material de matriz conduce forzosamente a contracciones, con aditivos oxídicos (es decir aditivos ya sinterizados de manera compacta que de acuerdo con la naturaleza ya no pueden contraerse), acarrear por regla general a formación de grietas interna. Éstas empeoran en particular la estabilidad química extraordinariamente, dado que mediante las grietas penetran en la capa líquidos corrosivos y originan procesos de corrosión en la superficie metálica con fenómenos de desprendimiento como consecuencia. Además era también sorprendente que los sistemas de capa, en los que una estimación de los coeficientes de dilatación de la matriz debido a su composición daba como resultado valores entre  $\alpha = 1,0$  y  $4,0 \times 10^{-6}/K$ , a pesar de las diferencias con respecto a los metales revestidos ( $\alpha > 10$ ) no daba como resultado ningún empeoramiento de la hermeticidad de la capa. Si bien se prepararon en el contexto de la invención soluciones de revestimiento con composiciones que corresponden a vidrios a base de cal y sosa habituales con correspondientes propiedades térmicas, sin embargo no se prefieren debido a la problemática descrita anteriormente. Además, los coeficientes de dilatación que se miden en el vidrio macizo son para capas delgadas sólo de baja relevancia, dado que en capas delgadas se producen estructuras que se desvían claramente de la estructura de un vidrio macizo y tienen con ello también otras propiedades.

El objeto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de objetos metálicos con capas protectoras pigmentadas vítreas o vitrocerámicas, delgadas, de baja sinterización con alta estabilidad química, que es especialmente adecuado para piezas de construcción metálicas y componentes que están constituidos por metales de bajo punto de fusión, por ejemplo aluminio, magnesio o aleaciones de éstos o por piezas de construcción de estos metales en unión con metales de alto punto de fusión tal como acero inoxidable.

Por consiguiente, la invención se refiere a un sustrato metálico con una capa protectora pigmentada vítrea o vitrocerámica, que puede obtenerse mediante aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre el sustrato o una superficie del mismo y compactación térmica de la capa así obtenida, en el que el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino contiene un pigmento oxidico al menos de un elemento seleccionado del tercer y cuarto grupo principal o secundario del sistema periódico de los elementos químicos y los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta, y el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de fórmula general (I)



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

- a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, usándose compuestos de Na y K, y
- b) eventualmente partículas de SiO<sub>2</sub> en nanoescala añadidas y/o
- c) eventualmente alcóxidos añadidos o compuestos solubles de los elementos B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr.

Como superficie metálica que va a revestirse de acuerdo con la invención son adecuadas todas las superficies que están constituidas por un metal o una aleación de metal o bien que comprenden éste o éstas de productos semiacabados y productos acabados. Como ejemplos de superficies de metal pueden mencionarse aquellas de aluminio, aleaciones de aluminio, estaño, cobre, cromo o níquel, incluyendo superficies galvanizadas, cromadas o esmaltadas. Ejemplos de aleaciones metálicas son en particular acero o acero inoxidable, aleaciones de aluminio, de magnesio y de cobre tales como latón y bronce. Preferentemente se usan superficies metálicas de aluminio y aleaciones de aluminio, acero, acero inoxidable así como acero galvanizado o cromado. Se prefieren especialmente las denominadas estructuras tipo sándwich que, por motivos de una conducción de calor o bien distribución de calor mejorada, contienen núcleos de aluminio o aleaciones de aluminio, que sin embargo para el fin de una superficie que puede solicitarse mecánicamente o por motivos decorativos tienen lados superiores e inferiores de acero inoxidable. Este material compuesto triple ha dado buen resultado especialmente para el sector de la cocina, por ejemplo para placas de grill y otros aparatos y recipientes de cocina.

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

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

El objeto de la invención es además un sustrato metálico con un revestimiento vítreo que puede conformarse, que puede obtenerse mediante aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino, que contiene pigmentos, dispersado de manera libre de aglomerados sobre el sustrato y compactación térmica de la capa así obtenida, en el que en una forma de realización especialmente preferente se realiza un sobrerrevestimiento de la capa pigmentada o bien térmicamente compactada o secada a temperaturas de hasta 120 °C con: una capa no pigmentada con la misma composición que la composición de matriz de la capa base pigmentada, y posterior tratamiento térmico de la capa/capas. Dependiendo del tipo de pigmento se compacta en un procedimiento de tratamiento térmico de múltiples etapas, en el que el tratamiento térmico en la primera etapa se realiza o bien (A) en una atmósfera que contiene oxígeno o (B) a vacío con una presión residual de por ejemplo  $\leq 15$  mbar y en la segunda etapa se realiza en una atmósfera con bajo contenido en oxígeno hasta obtener la compactación completa con formación de una capa vítrea. Para la aceleración del proceso de compactación puede añadirse también eventualmente de manera adicional vapor de agua en distintas concentraciones de la atmósfera abierta.

El proceso de revestimiento comprende a este respecto las siguientes etapas:

- 5 a) preparar una solución de revestimiento de material compuesto mediante la hidrólisis y condensación de uno o varios organoalcoxilanos, de un éster de ácido ortosilícico, en presencia de un óxido soluble, hidróxido o compuesto soluble y que puede descomponerse fácilmente de manera térmica de los metales alcalinos mencionados, sodio, potasio, y eventualmente en presencia de sol de sílice coloidal y de un alcóxido de un elemento del tercer o cuarto grupo principal o secundario del sistema periódico de los elementos químicos, tal como por ejemplo de los elementos B, Al, Ge, Sn, Ti, Zr, así como de otros elementos tal como P o Nb.
- 10 b) Dispersar pigmentos en forma de escamas u otros pigmentos que comprenden óxidos de elementos del tercer y cuarto grupo principal o secundario, en particular los óxidos de los elementos B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr o de los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta. Eventualmente, estos pigmentos se dotan previamente de una correspondiente modificación de superficie para la mejora de la dispersabilidad, ya que la falta de aglomerados de la dispersión facilita la obtención de una alta estabilidad química. A este respecto pueden usarse también mezclas o compuestos de estos óxidos (por ejemplo espinelas tal como espinela de FeAl) o partículas de óxido revestidas con capas de interferencia, que está constituidas preferentemente por SiO<sub>2</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o partículas en forma de escama oxídicas, que pueden comprender también otras composiciones oxídicas, tal como por ejemplo escamas de mica. Aquellos pigmentos que pueden obtenerse también en el comercio con el nombre pigmentos de efecto o de interferencia están revestidos por ejemplo con capas de interferencia oxídicas de TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> o Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y permiten mediante su acción de interferencia un amplio espectro de distintos colores y en forma dispersada el denominado efecto metálico. Lógicamente han de considerarse estos óxidos sólo a modo de ejemplo y pueden usarse naturalmente también otros pigmentos. A este respecto es irrelevante en qué tamaños de partícula se usan estos pigmentos. En el documento de patente WO 2008/099008 se ha descrito un procedimiento en el que mediante una molienda en húmedo se obtienen tales pigmentos con un tamaño de partida de aproximadamente 25 µm de pigmentos en el orden de magnitud de 5 µm, que conducen a capas especialmente lisas. Para la fabricación de capas de color resistentes a máquinas lavavajillas o bien resistentes a álcalis de acuerdo con la presente invención no desempeñan sin embargo la forma y el tamaño de las partículas ningún papel decisivo, mientras que éstos no sobrepasen el intervalo de micrómetros,
- 20 c) Aplicar la suspensión de revestimiento sobre el sustrato metálico, preferentemente con un espesor de película húmeda de 5 a 20 µm, de manera especialmente preferente de 8 a 11 µm, preferentemente a través de un proceso de pulverización.
- 30 d) Secar la película húmeda hasta obtener sequedad al polvo.
- 35 e) Secar al horno el revestimiento a temperaturas de 350 a 600 °C, preferentemente de 450 a 500 °C, bajo una atmósfera adecuada, por ejemplo en atmósfera reductora con el uso de hollín como pigmento, o en una atmósfera oxidante con el uso de compuestos de hierro(III) colorantes, cuyo color depende del mantenimiento de hierro(III) durante el proceso de secado al horno.
- 40 f) Sobrerrevestir el sustrato enfriado con una composición de acuerdo con a), usándose sin embargo como componente alcalino una combinación de dos componentes del grupo Na/K, Na/Cs o Na/Li. Se prefiere especialmente según esto la combinación de Na/K.
- 45 g) Secar al horno el sobrerrevestimiento a temperaturas de 350 a 600 °C, prefiriéndose el intervalo de 450 a 500 °C. A este respecto, espesores de capa preferentes son 3 a 8 µm, de manera especialmente preferente de 4 a 6 µm.
- 50 h) Como alternativa a e) puede realizarse también el sobrerrevestimiento según f) tras el secado del revestimiento según c). El proceso de secado al horno se realiza de acuerdo con e) o g).

Mientras que el sistema de revestimiento de acuerdo con a) sin los pigmentos descritos como aditivos no presenta estabilidad frente a álcalis suficiente para su uso en la máquina lavavajillas, las mismas composiciones de capa en forma pigmentada o como sobrerrevestimiento muestran una alta resistencia a máquinas lavavajillas. Sin querer unirse a una determinada teoría, podría explicarse esto con que la estabilidad frente a álcalis de sistemas silicáticos vítreos puede mejorarse significativamente mediante la incorporación de determinados iones que estabilizan la red en la estructura vítrea. A esto pertenecen iones de los elementos mencionados del tercer y cuarto grupo principal y secundario así como los metales de transición del grupo de hierro. El efecto de estabilización de la red puede explicarse con la difusión de tales iones de la superficie de pigmento/aditivo en la estructura de microporos o bien nanoporos del material de revestimiento según a), antes de que se haya compactado térmicamente la estructura.

Para la formación del efecto es necesaria una dispersión en gran parte libre de aglomerados de los pigmentos, dado que sólo a través de una homogeneización de este tipo es posible una superficie de contacto suficiente entre el sistema de matriz según a) y los pigmentos estabilizadores. Por tanto, para la dispersión es necesaria una modificación de la superficie, dependiendo de las propiedades de superficie físico-químicas de los pigmentos, para mantener pequeña la interacción entre las partículas de pigmento individuales. Por este motivo se mantiene lo más

bajo posible también preferentemente el espesor de capa de la segunda capa, para conseguir vías de difusión a ser posible cortas.

5 Un objetivo importante de esta invención era desarrollar un sistema de revestimiento, con el que puedan revestirse objetos de uso, piezas de construcción, reactores, componentes para vehículos, aparatos de cocina, batería de cocina, cubertería, accesorios, electrodomésticos y muchos otros sustratos, en los que además de una alta medida de acción decorativa es necesaria también una estabilidad química suficiente y en los que mediante el uso único de metales con bajo punto de fusión o con el uso de estos metales en combinación con metales de punto de fusión más alto (tal como cobre, acero, acero inoxidable, latón) no fuera posible el uso de esmaltados habituales en el comercio.

10 Un caso especial para el requerimiento de estabilidad química es la resistencia a máquinas lavavajillas descritas anteriormente. Ejemplos de otros requerimientos son la estabilidad frente al sudor de las manos, frente a ácidos y bases, frente a distintos componentes en alimentos (ácidos orgánicos, agentes formadores de complejos, proteínas, tensioactivos etc.) o frente a la carga de sal (por ejemplo en el sector del automóvil).

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



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

- 25 a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos y eventualmente
- b) eventualmente partículas de SiO<sub>2</sub> en nanoescala añadidas
- 30 c) eventualmente de alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr,
- d) pigmentos colorantes o de coloración blanca, dispersados de manera libre de aglomerados para la capa base colorante.

Con ello pueden obtenerse capas vítreas de color o blancas sobre superficies metálicas, cuyo espesor puede ascender a, por ejemplo, hasta 10 μm, sin que se produzca la formación de grietas durante el secado y durante la compactación. Las composiciones de revestimiento aplicadas pueden transformarse por ejemplo sobre superficies de acero inoxidable o de acero ya a temperaturas relativamente bajas (por regla general a partir de 400 °C) en películas vítreas silicáticas compactas. Las capas preparadas de acuerdo con la invención tienen por regla general un espesor de 2 a 8 μm, preferentemente de 2,5 a 7 μm y en particular de 3 a 6 μm. Éstas forman una capa que termina de manera hermética, que impide también a temperaturas más altas la entrada de oxígeno en la superficie metálica. En una forma de realización especialmente preferente se aplica sobre la capa base colorante un segundo revestimiento libre de pigmentos de igual composición, realizándose la aplicación opcionalmente tras el secado de la capa base colorante a temperaturas de hasta 120 °C, preferentemente 100 °C y en una forma de realización especialmente preferente a 80 °C. Las capas de cubierta preparadas de acuerdo con la invención tienen por regla general un espesor de capa de 1 a 7 μm, preferentemente de 2 a 6 μm y en particular de 3 a 5 μm. Éstas son resistentes a álcalis, estables a la intemperie, estables frente a sudor de las manos y resistentes a máquinas lavavajillas.

La invención es adecuada en particular para la fabricación de capas de superficie vítreas de piezas de construcción metálicas para construcciones y partes de las mismas, tal como por ejemplo placas de fachadas de acero, acero inoxidable, aluminio y aleaciones de aluminio; medios de locomoción y de transporte y partes de los mismos; instrumentos de trabajo, dispositivos y máquinas para fines comerciales o industriales y para investigación así como partes de los mismos; artículos domésticos e instrumentos de trabajo para el hogar así como partes de los mismos; electrodomésticos y aparatos de cocina, baterías de cocina, recipientes, cuberterías y partes de los mismos, aparatos y medios auxiliares para el juego, deporte y tiempo libre y partes de los mismos; así como aparatos, medios auxiliares y dispositivos para fines médicos y personas enfermas.

Además son adecuados los revestimientos de manera análoga para la aplicación sobre superficies cerámicas o de vidrio.

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

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

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

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

15 cubos de basura, vajilla y batería de cocina (por ejemplo de acero inoxidable, aluminio, aleaciones de aluminio y metales de tipo sándwich, en particular de tres capas con un núcleo de aluminio o aleaciones de aluminio y exteriormente con otros metales, tal como por ejemplo acero inoxidable), cubiertos (por ejemplo cuchillo), bandejas, sartenes, ollas, moldes de horno, utensilios de cocina (por ejemplo ralladores, prensa-ajos así como soportes), 20 dispositivos para colgar, frigoríficos, bastidores de placas de cocina, placas, placas de calentamiento, superficies de mantenimiento de calor, hornos (interior y exterior), hervidores de huevos, aparatos microondas, hervidoras de agua, rejillas, vaporeras eléctricas, hornos, encimeras, grifería en la zona de cocina, campanas extractoras de humos, jarrones, carcasa de aparatos de TV y cadenas de sonido, carcasa de aparatos (electro)domésticos, floreros, bolas de árbol de Navidad, muebles, partes frontales de muebles de acero inoxidable, fregaderos, lámparas y focos.

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

30 chapas de protección de bicicletas y motos, instrumentos de motos, picaportes, volantes, aros de la rueda, sistemas de escape o tubos de escape, partes cargadas con temperatura (piezas de motor, revestimientos, válvulas y tapas de válvulas), herrajes, intercambiadores de calor latente, refrigeradores, partes del equipamiento interior con superficie metálica (por ejemplo como revestimiento resistente al rayado), bocas del depósito, portaequipajes, contenedores de techo para turismos, instrumentos de indicación, camiones cisternas, por ejemplo para leche, aceite o ácido, y en general todas las partes de carrocería así como revestimiento resistente al agua de mar para el 35 acabado de barcos y botes.

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

40 intercambiadores de calor, ruedas del compresor, intercambiadores de calor helicoidales hueco, elementos de Cu para el calentamiento industrial, moldes (por ejemplo moldes de fundición, en particular de metal), tolvas de descarga, instalaciones de llenado, prensas extrusoras, ruedas hidráulicas, rodillos, cintas transportadoras, impresoras, plantillas de serigrafía, embotelladoras, carcasa (de máquinas), cabezales de taladrar, turbinas, tubos 45 (interiores y exteriores, en particular para el transporte de líquidos y de gases), agitadores, recipientes agitadores, baños de ultrasonidos, baños de limpieza, recipientes, dispositivos de transporte en hornos, revestimiento interior de hornos para la protección frente a altas temperaturas, frente a la oxidación, frente a la corrosión y frente a ácidos, botellas de gas, bombas, reactores, biorreactores, recipientes (por ejemplo recipientes de combustible), intercambiadores de calor (por ejemplo en la técnica de procesos de alimentos o para recipientes de combustible sólido (de biomasa)), instalaciones de aire de escape, hojas de sierra, coberturas (por ejemplo para básculas), 50 teclados, interruptores, pulsadores, cojinete de bolas, árboles, tornillos, células solares, instalaciones solares, herramientas, mangos de herramientas, recipientes para líquidos, aisladores, capilares, dispositivos de laboratorio (por ejemplo columnas de cromatografía y salidas) y partes de acumuladores eléctricos y baterías.

55 Medios auxiliares para juego, deporte y tiempo libre:

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

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

instrumentos quirúrgicos, cánulas, recipientes médicos, dispositivos dentales, montura de gafas, instrumental médico (para operaciones y tratamientos dentales), en general objetos del sector de la tecnología médica (por ejemplo 65 tubos, aparatos, recipientes) y silla de ruedas, así como de manera muy general dispositivos de hospitales.

Además de los objetos anteriores pueden dotarse naturalmente también otros objetos y partes de los mismos ventajosamente de las capas de superficie anteriores, tal como por ejemplo juguetes, bisutería, monedas.

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

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

15 En la fórmula general (I), los grupos X que son iguales o distintos uno de otro, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo. Ejemplos concretos de grupos hidrolizables X son átomos de halógeno (en particular cloro y bromo), grupos alcoxi y grupos aciloxi con hasta 6 átomos de carbono. Se prefieren especialmente grupos alcoxi, en particular grupos alcoxi  $C_{1-4}$ , tal como metoxi, etoxi, *n*-propoxi e *i*-propoxi. Preferentemente, los grupos X en un silano son idénticos, usándose de manera especialmente preferente grupos metoxi o etoxi,

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

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

35 La hidrólisis y la policondensación del o de los silanos de fórmula general (I) se realiza en presencia al menos de un compuesto del grupo de los alcóxidos, óxidos, hidróxidos o compuestos solubles, que pueden descomponerse térmicamente a temperaturas de hasta 400 °C de los metales alcalinos y alcalinotérreos, usándose compuestos de Na y K. En el caso del uso de un compuesto de metal alcalino sin óxidos alcalinotérreos usados eventualmente u óxidos estabilizadores de red tal como B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr o de los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta o de Ca se usa éste preferentemente en una cantidad tal que la relación atómica de Si : metal alcalino se encuentre en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1. En cualquier caso se selecciona la proporción atómica de silicio con respecto al metal alcalino(térreo) tan alta que el revestimiento resultante no sea soluble en agua. Si por el contrario se usan adicionalmente óxidos alcalinotérreos o los elementos estabilizadores de red mencionados anteriormente, puede elevarse la relación molar de metal alcalino:silicio hasta el valor de 2:1 (que corresponde a contenidos alcalinos de hasta 12 por ciento en peso).

45 Las partículas de  $SiO_2$  en nanoescala usadas eventualmente de manera adicional a los silanos hidrolizables de fórmula general (I) se usan preferentemente en una cantidad tal que la proporción de todos los átomos de Si en los silanos de fórmula general (I) con respecto a todos los átomos de Si en las partículas de  $SiO_2$  en nanoescala se encuentre en el intervalo de 5:1 a 1:2, en particular de 3:1 a 1:1.

50 Por partículas de  $SiO_2$  en nanoescala se entiende partículas de  $SiO_2$  con un tamaño de partícula promedio (o un diámetro de partícula promedio) de preferentemente no más de 100 nm, más preferentemente no más de 50 nm y en particular no más de 30 nm. Para ello pueden usarse por ejemplo también productos de ácido silícico habituales en el comercio, por ejemplo soles de sílice, tal como Levasile®, soles de sílice de Bayer AG, o ácidos silícicos pirogénicos, por ejemplo los productos Aerosil de Degussa, Ludox® de Dupont. Igualmente pueden usarse soles de sílice en disolventes alcohólicos, tal como se ofrecen por ejemplo por Nishin Chemicals. Los materiales en forma de partículas pueden añadirse en forma de polvos y soles. Éstos pueden formarse sin embargo también *in situ* durante la hidrólisis y policondensación de los silanos.

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



Los compuestos 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 o de Ca eventualmente añadidos, que reaccionan térmicamente para dar componentes oxídicos pueden usarse en forma de alcóxidos solubles o compuestos solubles, que se descomponen a temperaturas de hasta 400 °C, tal como por ejemplo sales de ácidos orgánicos. Ejemplos de esto son acetatos, formiatos, propionatos u oxalatos, sin embargo también todos los otros ácidos orgánicos que son solubles en el medio de reacción. Además se tienen en cuenta los ejemplos conocidos en la bibliografía de nitratos que pueden descomponerse fácilmente.

Como pigmentos oxídicos se tienen en cuenta pigmentos habituales en el comercio colorantes, tal como por ejemplo espinelas, en particular espinelas de aluminio, óxidos de metales de transición tal como hierro, cobalto o níquel, sin embargo también mezclas de los mismos. Adicionalmente pueden usarse también aún hollines para la intensificación del color.

Como pigmentos de efecto se tienen en cuenta los denominados pigmentos de interferencia con composición oxídica. A esto pertenecen todos los pigmentos de efecto habituales en el comercio, tal como por ejemplo los pigmentos de Iriodin de la empresa Merck.

Para la fabricación de una dispersión libre de aglomerados se usan eventualmente modificadores de superficie habituales en el comercio, tal como por ejemplo silanos funcionales o agentes formadores de complejos que forman quelatos con grupos funcionales adecuados. Ejemplos de silanos son los epoxisilanos para la generación de superficies hidrófilas, o alquilalcoxisilanos para la generación de superficies hidrófobas. Ejemplos de agentes formadores de complejos que forman quelatos son por ejemplo  $\beta$ -dicetonas.

La preparación de la solución de revestimiento pigmentada se realiza mediante hidrólisis de los compuestos de partida para los componentes oxídicos en presencia de compuestos alcalinos y de los pigmentos dispersados de manera libre de aglomerados.

La composición de revestimiento usada de acuerdo con la invención puede contener aditivos habituales en la industria de lacado, por ejemplo aditivos que controlan la reología y el comportamiento de secado, coadyuvantes de humectación y de nivelación, antiespumantes, disolventes, colorantes y pigmentos. Como disolventes son adecuados por ejemplo alcoholes y/o glicoles, por ejemplo una mezcla de etanol, isopropanol y butilglicol. Además pueden añadirse agentes de mateado habituales en el comercio, por ejemplo polvos de  $\text{SiO}_2$  en microescala o polvos cerámicos para conseguir capas mateadas con propiedades anti-huellas. Siempre que se usen, pueden realizarse la hidrólisis y la policondensación de los silanos en presencia de agentes de mateado, por ejemplo polvos de  $\text{SiO}_2$  en microescala o polvos cerámicos. Éstos pueden añadirse sin embargo también más tarde a la composición de revestimiento.

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

La composición de revestimiento aplicada sobre la superficie metálica se seca a temperatura ambiente o bien temperatura ligeramente elevada (por ejemplo una temperatura de hasta 100 °C, en particular hasta 80 °C) antes de que se compacte térmicamente para dar una capa vítrea. La compactación térmica puede realizarse eventualmente también mediante radiación IR o láser.

En una segunda etapa puede aplicarse en una forma de realización preferente de la presente invención sobre la capa así preparada (pigmentada) al menos otra capa (vítrea) que por regla general presenta la misma composición base que la capa pigmentada, sólo que se realiza la preparación de esta capa sin pigmentos. Una capa vítrea de este tipo puede preverse sobre la capa pigmentada vítrea preparada de acuerdo con la invención debido a que el revestimiento previsto de acuerdo con la invención sobre la superficie metálica se dota antes de su compactación térmica (y preferentemente tras su secado a temperatura ambiente o temperatura elevada) de la composición de revestimiento para la capa vítrea y entonces los dos revestimientos se compactan térmicamente de manera conjunta.

Las superficies metálicas obtienen de acuerdo con la invención un revestimiento estable a la intemperie, inhibidor de la corrosión, resistente al rayado, resistente a álcalis y resistente a máquinas lavavajillas, que ayuda a evitar en particular también suciedades, por ejemplo por huellas dactilares, agua, aceite, grasa, agentes tensioactivos y polvo.

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

## Ejemplo 1

### Preparación del sistema de matriz NaKSi-B

5 Se añaden 750 ml de metiltrietoxisilano, 210 ml de tetraetoxisilano, 12 g de NaOH y 16,8 g de KOH en un recipiente de vidrio que puede cerrarse con un agitador y se mezclan de manera intensiva. Tras de dos a tres horas se han disuelto NaOH y KOH completamente. Se agita posteriormente hasta que se consigue un tiempo total de 15 horas. Entonces se añaden con agitación vigorosa 96 ml de agua destilada durante un espacio de tiempo de dos horas. Durante este tiempo se eleva la temperatura hasta 40 °C. A continuación puede enfriarse la mezcla de reacción con agitación posterior durante un espacio de tiempo de una hora hasta temperatura ambiente.

10 El sistema de matriz NaKSi-B puede almacenarse en el congelador a -15 °C durante varios meses.

## Ejemplo 2

15 Preparación de una solución de revestimiento con pigmentos de interferencia rojos

Se dispersan 5 g del pigmento de interferencia rojo Lava Red® de la empresa Merck AG en presencia de 10 g de butilglicol como compatibilizador/modificador de superficie y agente de nivelación en 100 g del sistema de matriz NaKSi-B con fuerte agitación. A este respecto se consigue una dispersión libre de aglomerados con una viscosidad de aproximadamente 15 mPa.s, que es adecuada para su uso en una tecnología de revestimiento por pulverización automática.

## Ejemplo 3

25 Preparación de una solución de revestimiento con pigmentos de interferencia rojos

Se dispersan 5 g del pigmento de interferencia rojo Lava Red® de la empresa Merck AG en presencia de 10 g de butilglicol, en el que están contenidos adicionalmente al butilglicol 2 g de  $\gamma$ -aminopropiltrióxido de silano como compatibilizador/modificador de superficie y agente de nivelación, en 100 g del sistema de matriz NaKSi-B con fuerte agitación. A este respecto se consigue una dispersión libre de aglomerados con una viscosidad de aproximadamente 15 mPa.s, que es adecuada para su uso en una tecnología de revestimiento por pulverización automática.

## Ejemplo 4

### Preparación de una solución de revestimiento de coloración blanca

40 Se mezclan 66,66 g del sistema de matriz NaKSi-B con 33,33 g de isopropanol como compatibilizador en un recipiente que puede cerrarse con agitador y se añaden 10 g de TiO<sub>2</sub> de Tronox® CR-826, con agitación vigorosa y se agita posteriormente durante aproximadamente una hora. A continuación se dispersan con agitación posterior 0,33 g de óxido de aluminio en forma de escamas del tipo "Alusion" y se agita posteriormente durante cinco horas. La suspensión se conserva en un recipiente cerrado, puede almacenarse con enfriamiento hasta -15 °C durante varias semanas sin modificación de sus propiedades.

## Ejemplo 5

### Fabricación de sustratos metálicos revestidos con pigmento de interferencia rojo

50 Se introducen soluciones de revestimiento Lava Red® pigmentadas, preparadas según uno de los ejemplos 2 o 3 en el recipiente de almacenamiento de una pistola de pulverización o de un robot pulverizador y se pulverizan según procedimientos de prueba habituales industriales con aire comprimido como agente propulsor sobre el objeto que va a revestirse. Dependiendo de la geometría del sustrato se crea para ello el correspondiente programa informático para el control del robot. El control del robot está creado de modo que se consiga un espesor de película húmeda de 10  $\mu$ m.

El sustrato revestido se seca al aire y a continuación se aplica el sistema de matriz de acuerdo con el ejemplo 1, de modo que se consiga un espesor de película húmeda de aproximadamente 6  $\mu$ m.

60 El sistema de dos capas se compacta con entrada de oxígeno por ejemplo del aire ambiente durante un espacio de tiempo de seis horas en un horno industrial a 500 °C.

## Ejemplo 6

65 Fabricación de sustratos metálicos revestidos con pigmento de interferencia rojo

5 Se introducen soluciones de revestimiento Lava Red® pigmentadas, preparadas según uno de los ejemplos 2 o 3 en el recipiente de almacenamiento de una pistola de pulverización o de un robot pulverizador y se pulverizan según procedimientos de prueba habituales industriales con aire comprimido como agente propulsor sobre el objeto que va a revestirse. Dependiendo de la geometría del sustrato se crea para ello el correspondiente programa informático para el control del robot. El control del robot está creado de modo que se consiga un espesor de película húmeda de 10 µm.

10 El sustrato revestido se compacta con entrada de oxígeno por ejemplo del aire ambiente durante un espacio de tiempo de seis horas en un horno industrial a 500 °C. A continuación se aplica el sistema de matriz de acuerdo con el ejemplo 1, de modo que se consiga un espesor de película húmeda de aproximadamente 6 µm.

El sistema de dos capas se hornea a continuación a 500 °C durante un espacio de tiempo de seis horas en un horno industrial.

#### 15 Ejemplo 7

Fabricación de sustratos metálicos de tipo sándwich revestidos de color blanco

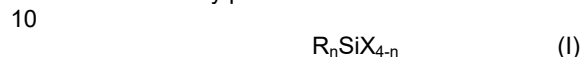
20 Se introducen soluciones de revestimiento pigmentadas con TiO<sub>2</sub>, preparadas según el procedimiento del ejemplo 4, en el recipiente de almacenamiento de una pistola de pulverización o de un robot pulverizador y se pulverizan según procedimientos de prueba habituales industriales con aire comprimido como agente propulsor sobre la pieza de construcción tipo sándwich que va a revestirse, que está constituida por un núcleo de Al y arriba y debajo de una capa de acero inoxidable. Dependiendo de la geometría del sustrato se crea para ello el correspondiente programa informático para el control del robot. El control del robot está creado de modo que se consiga un espesor de película húmeda de 11 µm.

30 El sustrato revestido se compacta con entrada de oxígeno por ejemplo del aire ambiente durante un espacio de tiempo de 11 horas en un horno industrial a 500 °C. A continuación se aplica el sistema de matriz de acuerdo con el ejemplo 1, de modo que se consiga un espesor de película húmeda de aproximadamente 6 µm.

El sistema de dos capas se hornea a continuación a 500 °C durante un espacio de tiempo de seis horas en un horno industrial.

## REIVINDICACIONES

1. Sustrato metálico con una capa protectora pigmentada vítrea o vitrocerámica, que puede obtenerse mediante aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre el sustrato o una superficie del mismo y compactación térmica de la capa así obtenida, en el que el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino contiene un pigmento oxídico al menos de un elemento seleccionado del tercer y cuarto grupo principal o secundario del sistema periódico de los elementos químicos y los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta, y el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de fórmula general (I)



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

- a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, usándose compuestos de Na y K, y
- b) eventualmente partículas de  $SiO_2$  en nanoescala añadidas y/o
- c) eventualmente alcóxidos añadidos o compuestos solubles de los elementos B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr.

2. Sustrato metálico según la reivindicación 1, caracterizado por que el elemento del tercer o cuarto grupo principal o secundario del sistema periódico se selecciona de B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti y Zr.

3. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el pigmento oxídico está en forma de escamas.

4. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el óxido o bien hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo se usa en una cantidad tal que la relación atómica de Si : metal alcalino o alcalinotérreo se encuentre en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1.

5. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el valor promedio de n en los silanos de partida de fórmula general (I) asciende a de 0,2 a 1,5, en particular de 0,5 a 1,0.

6. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el sol de revestimiento contiene del 0,5 al 30 por ciento en peso, preferentemente del 5 al 25 por ciento en peso, y de manera especialmente preferente del 10 al 20 por ciento en peso de pigmento oxídico.

7. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la capa aplicada eventualmente se ha secado y se ha compactado térmicamente entonces a de 350 a 600 °C, preferentemente de 450 a 500 °C.

8. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes o tras la compactación térmica de la capa pigmentada aplicada se realiza un sobrerrevestimiento con el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino libre de pigmento, que se compacta térmicamente o bien junto con o a continuación de la capa pigmentada.

9. Sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente alcalino del sol de revestimiento que contiene silicato alcalino libre de pigmento se selecciona de las combinaciones Na/K, Na/Cs y Na/Li.

10. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se aplica un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre el sustrato o una superficie del mismo y se compacta térmicamente la capa así obtenida, en el que el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino contiene un pigmento oxídico al menos de un elemento seleccionado del tercer y cuarto grupo principal o secundario del sistema periódico de los elementos químicos y los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta, y el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino puede obtenerse mediante un procedimiento que comprende la hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de fórmula general (I)



en la que los grupos X, de manera igual o distinta uno de otro, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, de manera igual o distinta uno de otro, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con hasta 4

átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n significa 0, 1 o 2, con la condición de que al menos se use un silano con n = 1 o 2, u oligómeros derivados del mismo, en presencia de

- 5 a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, usándose compuestos de Na y K, y  
 b) eventualmente partículas de SiO<sub>2</sub> en nanoescala añadidas y/o  
 c) eventualmente alcóxidos añadidos o compuestos solubles de los elementos B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr.
- 10 11. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico según la reivindicación 10, caracterizado por que la capa aplicada eventualmente se seca y se compacta térmicamente entonces a de 350 a 600 °C, preferentemente de 450 a 500 °C.
- 15 12. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que antes o tras la compactación térmica de la capa pigmentada aplicada se realiza un sobrerrevestimiento con el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino libre de pigmento, que se compacta térmicamente o bien junto con o a continuación de la capa pigmentada.
- 20 13. Procedimiento para la fabricación de un sustrato metálico según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la compactación térmica se realiza en dos etapas, realizándose el tratamiento térmico en la primera etapa en una atmósfera que contiene oxígeno y en la segunda etapa en una atmósfera con bajo contenido en oxígeno hasta obtener la compactación completa con formación de una capa vítrea.
- 25 14. Uso de una capa protectora pigmentada vítrea o vitrocerámica, que puede obtenerse mediante aplicación de un sol de revestimiento que contiene silicato alcalino sobre un sustrato metálico o una superficie del mismo y compactación térmica de la capa así obtenida, en el que el sol de revestimiento que contiene silicato alcalino contiene un pigmento oxídico al menos de un elemento seleccionado del tercer y cuarto grupo principal o secundario del sistema periódico de los elementos químicos y los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta, como revestimiento estable frente a álcalis o resistente a máquinas lavavajillas.