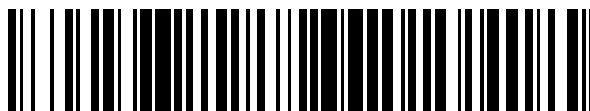


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 899**

51 Int. Cl.:

C09D 1/00 (2006.01)

C23C 28/04 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

C23C 26/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2007 PCT/EP2007/061368**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2008 WO08049846**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2007 E 07821731 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 2041228**

54 Título: **Recubrimiento resistente a la alcalinidad sobre superficies de metal ligero**

30 Prioridad:

24.10.2006 DE 102006050102

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

08.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**AKARSU, MURAT;
ARPAC, ERTUGRUL y
SCHMIDT, HELMUT**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 711 899 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 a la alcalinidad sobre superficies de metal ligero

5 La presente invención se refiere a un objeto que comprende una superficie de metal ligero que está provista de un recubrimiento protector resistente a la alcalinidad, un procedimiento para su fabricación y su aplicación.

10 El aluminio metálico y sus aleaciones son un material muy usado en la industria, en la práctica y en el ámbito del consumo. Esto es posible únicamente porque, pese al carácter común del metal, este presenta una resistencia relativamente alta en condiciones ambiente gracias a su capacidad para pasivizar superficies. Por eso crea una capa de óxido tan gruesa, que resiste el ataque corrosivo de la humedad. Si se dan condiciones que afectan a la capa de óxido, la pasivación queda anulada y la corrosión aparece rápidamente. Esto es aplicable a todos los ataques ácidos y básicos, es decir, con un pH por encima o por debajo de pH 7. Se debe al carácter anfótero del óxido de aluminio, que provoca la solubilidad tanto de ácidos como de bases.

15 En lo que a la velocidad de la reacción respecta, todo ataque químico en un cuerpo rígido depende del tamaño de la superficie. La velocidad de disolución será rápida en una superficie de determinado tamaño.

20 La oxidación anódica se conoce desde hace mucho con fines para proteger las superficies de aluminio, particularmente aquellas para uso decorativo. El uso de un procedimiento habitual, conocido bajo la marca "Eloxal", está muy extendido en la industria y en la práctica. Consiste en crear de manera relativamente veloz con ayuda de un potencial eléctrico una capa de óxido que puede albergar pigmentos y crear efectos de color bajo demanda. Sin embargo, la estructura de esta capa de óxido no es compacta, sino más bien porosa, de manera que presta una superficie grande a, por ejemplo, un ataque alcalino. Por eso estos recubrimientos anódicos son muy sensibles a las bases. De ahí que, por ejemplo, con valores de pH como los presentes en un lavavajillas, sufran ataques o se disuelvan o se decoloren a mayor o menor velocidad.

25 Dado que particularmente los efectos provocados sobre la superficie por la oxidación anódica son de gran importancia de cara a fines decorativos, la fabricación de capas decorativas resistentes a los lavavajillas sobre, por ejemplo, superficies de aluminio como, por ejemplo, las que son necesarias en los electrodomésticos, resulta de gran relevancia.

30 En la literatura se describen procedimientos sol-gel en los que se aplica óxido hidrolíticamente estable en forma líquida sobre una superficie para después estabilizarlo térmicamente, por ejemplo, por compactación o templado.

35 Sin embargo el intento de emplear dichos procedimientos para estabilizar capas de óxido anódicas ha demostrado ser inviable porque no se consigue cubrir por completo la porosidad inherente a las capas anódicas. Por ello no se puede evitar la penetración de un medio alcalino en la capa y en la interfaz con el aluminio. Asimismo se ha demostrado que al calentar dichos sistemas para su estabilización a temperaturas superiores a los 200 °C se producen efectos de contracción en la capa porosa, que provocan la aparición de grietas. Así la resistencia química se reduce aún más. Los óxidos usados para este sistema fueron óxido de titanio u óxido de circonio, siendo ambos óxidos conocidos por su alta resistencia alcalina.

40 DE 10063739 A1 describe sustratos, por ejemplo, de vidrio, cerámica, plástico o metal, con una superficie autolimpiable que comprende un recubrimiento estructurado dispuesto sobre el sustrato de partículas estructurales como SiO₂ u TiO₂ con un diámetro medio de menos de 100 nm y un material laminar que puede estar formado por elementos estructurales Me-O-Me', donde Me y Me' pueden ser iguales o diferentes y pueden corresponder a B, Si, Al, P, Ti, Sn o Zr, donde el recubrimiento estructurado está hidrofobizado, por ejemplo, mediante silanización con un fluoroalquiltrialcoxisilano.

45 El objetivo de la presente invención es, por tanto, desarrollar un sistema de recubrimiento y una tecnología con los que, por un lado, poder estabilizar superficies anódicamente oxidadas que, por otro lado, también sean aptas para su aplicación en superficies de aluminio son oxidación anódica previa. Además, la capa debería poder aplicarse en forma líquida y estabilizarse mediante un procedimiento adecuado. Se deberían obtener capas protectoras libres de grietas y resistentes a la alcalinidad. Otro objetivo es la fabricación de una capa protectora transparente.

50 Este objetivo se podría conseguir mediante una capa protectora resistente a la alcalinidad que se aplique sobre la superficie del metal ligero y que comprende a) una capa de óxido de silicio o boro como capa base y b) una capa de óxido de silicio como capa de acabado vítrea. De esta manera se pueden obtener capas protectoras sorprendentemente libres de grietas y resistentes a la alcalinidad sobre superficies de metales ligeros, incluso sobre capas superficiales porosas de los metales ligeros, ya que se limita drásticamente la permeabilidad a los medios alcalinos, de manera que la capa protectora ofrece una protección adecuada contra el ataque de medios alcalinos. Dado que la doble capa se puede aplicar mediante procedimientos químicos por vía húmeda, esta fabricación de la capa protectora es además sencilla y económica. Se pueden obtener capas protectoras transparentes.

65

La presente invención se refiere así a un objeto que comprende una superficie de metal ligero provista con una capa protectora resistente a la alcalinidad, caracterizado porque la capa protectora comprende a) una capa de óxido de silicio o boro como capa base y b) una capa de óxido de silicio como capa de acabado vítrea. A continuación se describe la invención en detalle.

El objeto o la superficie del objeto pueden ser completamente de metal ligero o contener una parte o componente cuya superficie sea de metal ligero, mientras que el resto de piezas o componentes pueden ser de cualquier otro material. Naturalmente es posible que una pieza con una superficie metálica esté provista en primer lugar de una capa protectora de acuerdo con la invención y que después esté ensamblada al resto de componentes del objeto.

El objeto puede presentar diversas geometrías. Una ventaja de la invención es que también permite dotar a objetos con geometrías complejas de la capa protectora sin mayor complicación. También es posible proveer de la capa protectora a solo una parte de la superficie de metal ligero. Con ello cabe la posibilidad, por ejemplo, de recubrir solo el interior de ollas o tubos.

El objeto a dotar de la capa protectora puede ser cualquier objeto que presente una superficie de metal ligero. También puede tratarse, por ejemplo, de materiales puros dispuestos, por ejemplo, como placa o chapa y que sirvan como materia prima para la fabricación de determinados objetos. Por ejemplo, puede tratarse de objetos del área de la industria, el transporte, el sector automovilístico, la industria lechera, la farmacia, el deporte, los bienes de consumo diario, el abastecimiento, los laboratorios o la medicina. Algunos ejemplos concretos son tubos como tubos rígidos, recipientes, coches, instrumental médico, aparatos o carcasas o piezas de los mismos. Con especial preferencia los objetos son objetos o aparatos domésticos como, por ejemplo, vajilla, cubertería, bandejas, sartenes, ollas, moldes de horno, utensilios de cocina, frigoríficos, hornos, cuecehuevos, microondas, hervidores de agua, parrillas, vaporeras, hornos, superficies de trabajo, grifería de cocina y baño, carcasas de aparatos domésticos (eléctricos), fregaderos, lámparas y luces, particularmente cubertería y utensilios de cocina, como sartenes u ollas, o piezas de los mismos. Los objetos aptos para su limpieza en lavavajillas son particularmente adecuados.

Otros ejemplos de objetos a dotar de la capa protectora son recipientes para instalaciones químicas o piezas de los mismos, componentes de magnesio, componentes de automóviles de aluminio.

La capa protectora se aplica sobre una superficie de metal ligero. Un metal ligero es un metal con un grosor de no más de 5 g/cm^3 . Por metal ligero aquí también se entienden aleaciones de estos metales ligeros. Ejemplos preferidos son aluminio, magnesio y titanio y sus aleaciones, donde el aluminio y sus aleaciones tienen especial preferencia.

Debido al carácter común anteriormente mencionado de los metales ligeros, a menudo estos presentan una capa de óxido sobre la superficie o son sometidos a tratamientos superficiales, de manera que a menudo la superficie de los metales ligeros presenta al menos una capa, por ejemplo, una capa de óxido u otra capa funcional, como una capa pasivada o una capa decorativa, como capas con contenido de óxido, fosfato, cromato, zinc o níquel. A menudo estas capas son más o menos porosas, de manera que otro recubrimiento puede derivar en complicaciones. Dado el caso también puede haber otros recubrimientos, aunque es preferible que no. La capa protectora de acuerdo con la invención está particularmente indicada para cuando el metal ligero presenta semejante capa porosa, ya que incluso en este caso se debe aplicar una capa protectora libre de grietas.

La invención está particularmente indicada para metales ligeros que presentan una capa de óxido, particularmente una capa de óxido porosa. También puede haber capas pasivadas de óxido densas, que, por norma general, son finas. La capa de óxido se puede formar por sí sola, es decir, por pasivación "natural" por la oxidación con el oxígeno del entorno. Con especial preferencia el metal ligero, particularmente Al o una aleación del mismo, presentará una capa de óxido generada por oxidación anódica (capa de óxido anódica) que, por ejemplo, se hubiese formado mediante el procedimiento del Eloxal®. También se pueden aplicar dichas capas de óxido anódicas para la obtención de efectos superficiales para fines decorativos, por lo que también pueden contener, por ejemplo, pigmentos almacenados.

La superficie metálica se puede limpiar a fondo y, particularmente, liberar de grasa y polvo antes de aplicar la composición de recubrimiento. Antes del recubrimiento también se puede llevar a cabo un tratamiento superficial, por ejemplo, mediante descarga de corona.

El objeto se proveerá en la superficie de metal ligero o en una parte de la misma de un sistema de capa protectora resistente a la alcalinidad de dos capas, una capa base y una capa de acabado dispuesta sobre ella. Ambas capas se aplicarán particularmente por medio de un procedimiento químico por vía húmeda, es decir, que las composiciones de los recubrimientos son líquidas o vertibles, por ejemplo, en forma de una solución, dispersión, emulsión o, preferentemente, un sol. Las composiciones de los recubrimientos comprenden un hidrolizado o un condensado de compuestos hidrolizables. La hidrólisis o condensación de los compuestos hidrolizables se lleva a cabo preferentemente de acuerdo con el procedimiento sol-gel.

En la hidrólisis y/o condensación, particularmente de acuerdo con el procedimiento sol-gel, se hidrolizan compuestos habitualmente hidrolizables con agua, dado el caso bajo catálisis ácida o básica, y, dado el caso, se condensan al menos parcialmente. A este respecto la reacción de sales con agua también se considera hidrólisis. Las reacciones

de hidrólisis y/o condensación derivan en la formación de compuestos o condensados con grupos hidroxilo y oxo y/o puentes oxo que actúan como precursores para la capa de óxido que se va a formar. Mientras los compuestos hidrolizables estén formados por varios elementos, también se pueden formar condensados que contengan varios elementos, por ejemplo, Si, B y, dado el caso, Ti, o se formarán diferentes condensados, cada uno de los cuales estará formado esencialmente por un elemento. Se pueden emplear cantidades de agua estequiométricas en función de la cantidad de grupos hidrolizables, aunque también cantidades menores o mayores, si bien se usarán preferentemente cantidades de agua estequiométricas para la hidrólisis. El hidrolizado y condensado que se va a formar es particularmente un sol y se puede ajustar mediante parámetros apropiados, por ejemplo, el grado de condensación, el disolvente o el valor 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, New York, Sydney (1990) se describen más particularidades del procedimiento sol-gel

La hidrólisis se lleva a cabo añadiendo agua, dado el caso en presencia de un catalizador, preferentemente un ácido. Se puede facilitar la reacción con calentamiento. La duración de la reacción puede variar ampliamente y depende, por ejemplo, de la cantidad de agua, la temperatura, la naturaleza de los compuestos originales y el catalizador. Los compuestos hidrolizables se pueden hidrolizar juntos o por separado y, a continuación, lavarse. También se puede hidrolizar primero un compuesto hidrolizable con agua y añadir el otro compuesto hidrolizable más adelante a esta mezcla. La cantidad de agua deseada se puede añadir en varias porciones temporalmente separadas. Por lo demás, la hidrólisis y la condensación se pueden llevar a cabo de acuerdo con las modalidades habituales para el experto en la materia.

La composición de recubrimiento para la capa base comprende un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables y uno o varios compuestos de boro hidrolizables. A este respecto se deberá tener en cuenta convenientemente que en la posterior compactación de la capa haya una parte suficiente de flujo viscoso como mecanismo de sinterización para evitar tensiones con aparición de grietas en la capa. Todos o uno de los compuestos de silicio hidrolizables presentarán preferentemente al menos un resto orgánico no hidrolizable. En una realización particularmente preferida la composición de recubrimiento contiene un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables, uno o varios compuestos de boro hidrolizables y uno o varios compuestos de titanio hidrolizables. Con la aplicación de los compuestos de Ti adicionales se mejora aún más la resistencia a la alcalinidad de la capa protectora. Los compuestos hidrolizables también pueden ser sales simples diluidas convenientemente en disolventes orgánicos.

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



donde los grupos X, similares o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilos, los restos R, similares o distintos entre sí, representan grupos orgánicos no hidrolizables y n significa 0, 1 o 2

Entre los silanos anteriormente mencionados de la fórmula general (I) se encuentra preferentemente al menos un silano en cuya fórmula general (I) n representa el valor 1 o preferentemente 2. En una realización preferida se pueden aplicar al menos dos silanos de la fórmula general (I) combinados, donde un silano presenta la fórmula general (I), donde n = 1 o preferentemente 2, y un silano presenta la fórmula general (I), donde n = 0. La relación molar, en función del Si, de los silanos de la fórmula (I), donde n = 1 o 2, respecto a los silanos de la fórmula (I), donde n = 0, es preferentemente 1:0 a 1:1, preferentemente 1:0 a 2:1. La relación 1:0 significa que solo se emplean silanos con al menos un resto orgánico no hidrolizable. Es preferible el uso al menos parcial de silanos con al menos un resto orgánico no hidrolizable porque con así se mejora la flexibilidad y se reduce la cantidad de grietas.

En la fórmula general (I) los grupos X, que pueden ser similares o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o hidroxilo. Algunos ejemplos de grupos hidrolizables X son hidrógeno o halógeno (F, Cl, Br o I), alcoxi (preferentemente alcoxi C₁₋₆, como, por ejemplo, metoxi, etoxi, n-propoxi, i-propoxi y butoxi), ariloxi (preferentemente ariloxi C₆₋₁₀, como, por ejemplo, fenoxi), aciloxi (preferentemente aciloxi C₁₋₆, como, por ejemplo, acetoxi o propioniloxi), alquilcarbonilo (preferentemente alquilcarbonilo C₂₋₇, como, por ejemplo, acetilo), amino, monoalquilamino o dialquilamino preferentemente con de 1 a 12, particularmente de 1 a 6, átomos de carbono. Preferentemente los restos hidrolizables serán halógeno, grupos alcoxi, particularmente grupos alcoxi C₁₋₄, como metoxi, etoxi, n-propoxi e i-propoxi, prefiriéndose particularmente los grupos metoxi o etoxi.

En los grupos R en la fórmula general (I), que pueden ser iguales o idénticos si n = 2, se trata, por ejemplo, de hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con preferentemente hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo, alcarilo con preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono, prefiriéndose los grupos alquilo. Ejemplos concretos de estos grupos son el metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, butilo sec., butilo terc., vinilo, alilo y propargilo, fenilo, toliolo y bencilo. Si bien los grupos pueden presentar sustituyentes comunes, es preferible que estos grupos no contengan ningún sustituyente. Los silanos que presentan un grupo alquilo también se denominan alquilsilanos o monoalquilsilanos para n = 1 y dialquilsilanos para n = 2. Los grupos R preferidos son grupos alquilo con de 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo y etilo, así como fenilo.

Ejemplos de silanos de la fórmula (I) son $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Si}(\text{O}-n\text{-o i-}\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, SiCl_4 , HSiCl_3 , $\text{Si}(\text{OCC}_3\text{H}_7)_4$, 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 particularmente el tetrametoxisilano y el tetraetoxisilano (TEOS) para $n = 0$ y el metiltri(etoxi)silano y el dimetildi(m)etoxisilano para $n = 1$ o 2. Con especial preferencia para la capa base se aplicará al menos un dialquilsilano como el dimetildietoxisilano, ya que así se alcanza la mejor flexibilidad y resistencia a las grietas.

Como compuestos de boro hidrolizables se pueden usar compuestos de la fórmula general BX_3 (II), donde X es un grupo hidrolizable igual o distinto, que preferentemente se definirá como en la fórmula (I). Los compuestos de boro preferidos serán halogenuros de boro, ácidos de boro y ésteres ácidos de boro Algunos ejemplos son ácidos de boro, BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ y $\text{B}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

En el caso del compuesto de titanio hidrolizable, de aplicación opcional y preferida, se trata particularmente de un compuesto hidrolizable de fórmula TiX_4 (III), donde X es un grupo hidrolizable igual o distinto, que preferentemente se definirá como en la fórmula (I) Los restos hidrolizables preferidos serán grupos alcoxi, particularmente alcoxi C_{1-4} . Los titanatos específicos y preferidos son TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{pentoxi})_4$, $\text{Ti}(\text{hexoxi})_4$, $\text{Ti}(\text{2-etilhexoxi})_4$, $\text{Ti}(\text{n-OC}_3\text{H}_7)_4$ o $\text{Ti}(\text{i-OC}_3\text{H}_7)_4$, donde se prefieren $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ y $\text{Ti}(\text{n- o i- OC}_3\text{H}_7)_4$.

La hidrólisis o condensación se puede llevar a cabo en presencia de un disolvente, como un disolvente orgánico o agua Los disolventes orgánicos adecuados son particularmente los disolventes que se pueden mezclar con agua, como, por ejemplo, alcoholes alifáticos mono o polivalentes, preferentemente un alcohol con de 1 a 4 átomos de carbono, como, por ejemplo, metanol, etanol, propanol e isopropanol, éter (como, por ejemplo, diéter), éster (como, por ejemplo, acetato de etilo), cetona, amida, sulfóxido y sulfona. Otros disolventes o codisolventes adecuados son, por ejemplo, glicoles como el etilenglicol, el propilenglicol o el butilenglicol. En una realización preferida, la hidrólisis o la condensación también se puede llevar a cabo en ausencia de un disolvente. Si se usan alcóxidos como materia de origen, durante la hidrólisis se formarán alcoholes que pueden actuar como disolventes

Las cantidades de compuestos de silicio, boro y, dado el caso, titanio, pueden variar ampliamente. Las cantidades de compuestos de origen de silicio y boro preferentemente se escogerán de manera que la relación molar entre Si:B sea de 32:1 a 1:1, preferentemente de 10:1 a 1,2:1 y con especial preferencia de 8:1 a 2:1, donde, por ejemplo, los resultados con una relación de aproximadamente 4:1 son particularmente buenos Si también se usan compuestos de titanio hidrolizables, la cantidad se escogerá preferentemente de manera que la relación molar entre Si:Ti sea de 30:1 a 1:1, preferentemente de 16:1 a 1,3:1, donde, por ejemplo, una relación de aproximadamente 8:1 da unos resultados particularmente buenos. La relación molar entre B: Ti puede ser de, por ejemplo, 5:1 a 1:2, preferentemente de 4:1 a 1:1, donde, por ejemplo, una relación de aproximadamente 2:1 da unos resultados particularmente buenos.

La composición de recubrimiento puede contener, dado el caso, componentes como, por ejemplo, compuestos hidrolizables o sales de otros elementos para la matriz u otros aditivos como, por ejemplo, agentes de dilatación, agentes de mateado, agentes sinterizadores, detergentes y mejoradores de la viscosidad. Los compuestos hidrolizables de otros elementos que, dado el caso, puedan estar integrados en la matriz del óxido, son particularmente compuestos de al menos un elemento M de los grupos principales III a V y/o de los grupos secundarios II o IV de la tabla periódica de elementos. Pueden ser compuestos hidrolizables de Al, Sn, Zr, V o Zn También se pueden aplicar otros compuestos hidrolizables, como aquellos de elementos de los grupos principales I y II de la tabla periódica (por ejemplo, Na, K, Ca y Mg) y de los grupos secundarios V a VIII de la tabla periódica (por ejemplo, Mn, Cr, Fe y Ni) o compuestos hidrolizables de lantánidos. Sin embargo, en general, estos otros compuestos hidrolizables no suponen más del 20 % en peso, preferentemente no más del 5 % en peso y particularmente no más del 2 % en peso en función del contenido de óxidos sólidos de la capa base o de acabado final.

La composición de recubrimiento de la capa de acabado comprende un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables, donde al menos un compuesto de silicio hidrolizable presenta un resto orgánico no hidrolizable En una realización particularmente preferida la composición del recubrimiento contiene más partículas, preferente partículas a nanoescala, particularmente de un óxido de metal o semimetal como SiO_2 Compuestos de silicio hidrolizables adecuados para la capa de acabado son exactamente los mismos silanos de la fórmula general (I), indicados anteriormente para la capa base, donde al menos un silano empleado para la capa de acabado es un silano de la fórmula general (I), donde n presenta el valor 1 o 2. Por norma general, se empleará al menos un silano de la fórmula general (I), donde $n = 0$, y al menos un silano, donde $n = 1$ o 2, donde preferentemente $n = 1$, combinados. En este caso, estos silanos se aplicarán preferentemente en una relación tal que el valor medio de n (de los silanos en lo que a la molaridad respecta) sea de 0,2 a 1,5, preferentemente de 0,5 a 1,0 Con especial preferencia el valor medio de n quedará comprendido en el intervalo de 0,6 a 0,8.

Este tipo de mezclas de silanos para la capa de acabado comprenden, por ejemplo, al menos un alquilsilano, como un alquiltrialcoxisilano, por ejemplo, metiltri(m)etoxisilano o etiltri(m)etoxisilano, y un tetraalcoxisilano como tetra(m)etoxisilano, que preferente se aplicará en una relación tal que el valor medio de n quede comprendido en el intervalo preferido anteriormente indicado. Una combinación especialmente preferida para el silano de origen de la fórmula (I) para la capa de acabado es el metiltri(m)etoxisilano y el tetra(m)etoxisilano Se parte de la base de que la

presencia de grupos R en los silanos de origen sirve para evitar un enlace excesivamente fuerte de la estructura orgánica de Si₂O y, con ello una excesiva friabilidad.

En una realización preferida, la composición de recubrimiento para la capa de acabado comprende además partículas, especialmente partículas a nanoescala. Las partículas pueden presentar cualquier tamaño adecuado, por ejemplo, un diámetro medio de menos de 1 µm. Por partículas a nanoescala se entienden preferentemente partículas con un diámetro medio de menos de 200 µm, preferentemente de menos de 100 µm y particularmente de menos de 50 µm. El diámetro medio de partícula se refiere a la media volumétrica (d₅₀), donde se utiliza un UPA (analizador de partículas ultrafinas o Ultrafine Particle Analyzer, Leeds Northrup (dispersión dinámica de luz óptima por láser)) para realizar la medición.

Las partículas son especialmente partículas sólidas inorgánicas. Preferentemente serán partículas de compuestos metálicos o semimetálicos, particularmente de calcogenuros metálicos o semimetálicos. Para ello se pueden emplear todos los metales o semimetales (en adelante abreviados en su conjunto a M) Los metales o semimetales preferidos para los compuestos metálicos o semimetálicos 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 los mismos. Se puede utilizar un tipo de nanopartículas o una mezcla de nanopartículas. Las partículas pueden producirse de diferente manera, por ejemplo, por pirólisis de llamas, procedimientos de plasma, técnicas coloidales, procesos sol-gel, procesos de germinación y crecimiento controlados, procedimientos MOCVD y procedimientos de emulsión. Estos procedimientos están exhaustivamente descritos en la literatura.

Algunos ejemplos son óxidos (hidratados dado el caso) como ZnO, CdO, SiO₂, GeO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, SnO₂, Al₂O₃ (particularmente boemita, AlO(OH), e hidróxido de aluminio), B₂O₃, In₂O₃, La₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Cu₂O, Ta₂O₅, Nb₂O₅, V₂O₅, MoO₃ o WO₃, fosfato, silicato, circonato, aluminato, estanato de metales o semimetales, y las mezclas de óxidos correspondientes, espinela, ferrita u óxido mezclado con estructura de perovskita como BaTiO₃ y PbTiO₃. Las partículas preferidas son SiO₂, Al₂O₃, AlOOH, Ta₂O₅, ZrO₂ y TiO₂, prefiriéndose generalmente SiO₂

Las partículas que se pueden usar incluyen, entre otras, productos de ácido silícico disponible en comercio, por ejemplo, geles de sílice como Levasile®, geles de sílice de Bayer AG o ácidos silícicos pirogénicos, por ejemplo, los productos Aerosil de Degussa. Los materiales que conforman las partículas pueden presentarse en forma de polvos y geles También se pueden producir in situ.

En esta realización preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, las partículas, especialmente las partículas de SiO₂ a nanoescala, empleadas aparte de los silanos hidrolizables de la fórmula general (I), particularmente de la combinación anteriormente mencionada de silanos con n = 0 y silanos con n = 1 o 2, se usarán preferentemente en cantidades tales que la relación molar de todos los átomos de Si en los silanos de la fórmula general (I) respecto a todos los átomos M en la partículas, que en el caso de las partículas de SiO₂ también serán Si, quede comprendido en el intervalo de 5:1 a 1:2, particularmente de 3:1 a 1:1.

Aquello indicado para la capa base será igualmente aplicable en lo que respecta a los disolventes, a la hidrólisis y la condensación, a otros componentes, como compuestos hidrolizables, teniéndose también en cuenta para la capa de acabado los componentes de titanio hidrolizables como los definidos para la capa base, a sales de otros elementos para la matriz y a otros aditivos para la capa de acabado.

Particularmente a la composición de recubrimiento de la capa de acabado se le pueden añadir agentes de mateado disponibles en comercio, por ejemplo, polvo de SiO₂ a microescala, agentes de mateado orgánicos o polvo cerámico, a fin de generar capas mates con propiedades antihuellas. Si se aplican, la hidrólisis y la policondensación de los silanos se pueden llevar a cabo en presencia de los agentes de mateado, por ejemplo, de polvos cerámicos o de SiO₂ a microescala.

En otra realización la composición de recubrimiento para la capa de acabado se puede mezclar con aditivos, como pigmentos colorantes inorgánicos, para crear efectos de color. Los pigmentos de color pueden ser pigmentos normales disponibles en comercio.

Naturalmente también se pueden usar todos los pigmentos de color que resulten adecuados, particularmente los pigmentos de color inorgánicos. Por ejemplo, la Enciclopedia Ullmann de Química Técnica, 4.ª edición, tomo 18, pág. 569-645 ofrece breves presentaciones de los pigmentos de color adecuados. Algunos ejemplos son los pigmentos negros de óxido de hierro, como FK 3161 (Ferro GmbH, de Co/Fe/Cr), Black 1G (The Sheperd Coloro Company) y óxido de hierro negro 1310 HR (Liebau Metox GmbH), pigmentos negros de hollín, como Timrex KS4 (Timcal Graphit & Carbon, Russpaste DINP 25/V t Tack AC 15/200 (Gustav Grolman GmbH & Co KG), grafito, pigmentos de óxido metálico, como pigmentos de color de óxido de hierro, pigmentos de óxido de cromo, pigmentos de óxido de mezcla de metales (por ejemplo, óxido de Ni/Sb/Ti, óxido de Co/Al, óxido de Mn/Cu/Cr, óxido de Fe/Cr), mezclas de pigmentos de óxido metálico 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 de molibdeno, pigmentos de ultramar y azul de Berlín.

La composición de recubrimiento de la capa base y de la capa de acabado, una vez ajustada la viscosidad, dado el caso, mediante la adición o eliminación de disolvente, se aplicará con el procedimiento de recubrimiento químico por vía húmeda normal sobre la superficie a cubrir del metal ligero. Algunas técnicas válidas son, por ejemplo, la inmersión, el vertido, la proyección, la pulverización, el recubrimiento por proyección o la aplicación a brocha.

5 Una vez aplicada la composición de recubrimiento para la capa base, esta, dado el caso, se secará y después se someterá a tratamiento térmico para crear la capa base. A continuación se aplicará la composición de recubrimiento de la capa de acabado sobre la capa base térmicamente tratada y se someterá a tratamiento térmico para crear la capa de acabado. Este es el procedimiento preferido. Alternativamente, bajo demanda, la composición de recubrimiento de la capa de acabado se puede aplicar directamente tras la composición de recubrimiento de la capa base y someter ambas capas a tratamiento térmico para crear la capa base y la capa de acabado, donde en este caso antes de aplicar la composición de recubrimiento de la capa de acabado la composición aplicada de la capa base no está fijada del todo, sino solo parcialmente, por ejemplo, mediante secado o mediante pretratamiento térmico, por ejemplo, a bajas temperaturas y durante poco tiempo, sin llevar a realizar un templado completo.

15 El secado opcional y el tratamiento térmico de ambas capas se pueden llevar a cabo esencialmente de la misma manera, independientemente de si se realiza un tratamiento térmico individual o conjunto. Por lo tanto, las siguientes realizaciones son igualmente aplicables a ambas capas.

20 Las composiciones de recubrimiento aplicadas se someterán a tratamiento térmico para obtener una compactación o templado. Antes de la compactación térmica se puede llevar a cabo un secado de la composición de recubrimiento a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente superior, por ejemplo, a una temperatura de hasta 100 °C o de hasta 80 °C.

25 Pese a que la temperatura o la temperatura final del tratamiento térmico se debe ajustar en base a la resistencia al calor de la superficie metálica, en general esta temperatura es de al menos 300 °C, por norma general de al menos 350 °C y preferentemente de al menos 400 °C o al menos 420 °C. La temperatura final se alcanza habitualmente mediante un aumento progresivo de la temperatura, por ejemplo, con incrementos determinados de la temperatura en un intervalo de tiempo. Una vez completado el tratamiento térmico, se obtendrá una capa estabilizada, es decir, compactada o templada. Particularmente cuando la superficie metálica es sensible a estas altas temperaturas, se recomienda llevar a cabo la compactación térmica en una atmósfera libre de oxígeno, por ejemplo, con nitrógeno o argón. Del mismo modo, la compactación también se puede hacer en vacío. El tratamiento térmico, dado el caso, también se puede hacer por irradiación de IR o láser.

35 Las temperaturas máximas para el tratamiento térmico también dependerán, como es natural, de la resistencia térmica del objeto a tratar y pueden quedar ligeramente por debajo del punto de ablandamiento del objeto. Por norma general, las temperaturas del tratamiento térmico son de menos de 800 °C. Durante el tratamiento térmico generalmente se queman todos los componentes orgánicos, de manera que se obtienen capas puramente inorgánicas. Las composiciones de recubrimiento pueden compactarse en capas transparentes libres de grietas incluso cuando la superficie de metal ligero que se va a cubrir tiene capas porosas.

40 El tratamiento térmico para la compactación se puede llevar a cabo, por ejemplo, en horno, por irradiación de IR o por tratamiento a llama. El tratamiento térmico temple la capa protectora.

45 Se crea una matriz de óxidos o mezcla de óxidos de Si y B ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$) o, dado el caso, Ti ($\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$) en la capa base y de Si (SiO_2), que aquí se denominan capa de óxido de Si y boro y, dado el caso, de titanio o capa de óxido de Si, donde la estequiometría dependerá de la relación molar de los compuestos de origen usados, como se indicaba anteriormente. La capa de acabado se compacta en una capa vítrea. La capa de óxido de Si y boro y, dado el caso, de titanio o la capa de óxido de Si contiene, dado el caso, otros metales o semimetales si se utilizan otros compuestos hidrolizables de otros metales o semimetales en la composición de recubrimiento, como se indicaba anteriormente. Además, las capas de óxido pueden comprender otros aditivos, como pigmentos. Con la adición preferida de partículas en la capa de acabado, se puede construir una fase o capa estructurada en la que la estructura de las partículas permanece reconocible en la fase matriz circundante del hidrolizado y condensado, lo que, dado el caso, también puede ocurrir con la adición de partículas de SiO_2 . La capa protectora resultante de doble capa ofrece una protección extraordinariamente buena contra el ataque de agentes alcalinos.

55 La capa protectora utilizada de acuerdo con la invención es particularmente apta para el recubrimiento de los objetos anteriormente citados. Por norma general, la capa protectora es vítrea y transparente y se puede aplicar de manera que no modifique la apariencia de la superficie metálica, incluso cuando hay una decoración, por ejemplo, anodizado de color. Con la aplicación de agentes de mateado, particularmente en la capa de acabado, se puede optimizar algo la apariencia en lo que al brillo respecta. La capa protectora también es apta para una protección antihuellas. El efecto decorativo de las superficies metálicas, incluso de superficies estructuradas, se conserva gracias al efecto ópticamente neutro del recubrimiento.

60

El sistema de acuerdo con la invención es particularmente apto como capa protectora resistente a la alcalinidad de superficies de un metal ligero y particularmente como capa protectora resistente al lavavajillas. La invención se describe en los siguientes ejemplos.

5 EJEMPLOS

A. Capa base

1. Sistema DMDEOS / B(OEt)₃ (para capa base 1)

10 Se mezclaron 3,71 g (0,025 mol) de dimetildietoxisilano (DMDEOS) y 0,92 g (0,006 mol) de trietilborato y después se removieron con una mezcla de 0,50 g de agua y 0,04 g de ácido clorhídrico concentrado y se dejaron reposar durante 30 min a temperatura ambiente. Después se añadieron a la mezcla 0,45 g de agua en 1,1 g de butilglicol para la hidrólisis completamente estequiométrica. Tras 1 h de reposo se removió con 0,06 g de BYK 306 y la composición de recubrimiento resultante se usó para el recubrimiento de acuerdo con B.

2. Sistema DMDEOS / TEOS / B(OEt)₃ / Ti(O i-Pr)₄ (para capa base 2)

20 Se mezclaron 3,71 g (0,025 mol) de dimetildietoxisilano (DMDEOS), 0,87 g (0,0042 mol) de tetraetoxisilano (TEOS) y 0,92 g (0,006 mol) de trietilborato y después se removieron con 0,50 g de agua y 0,04 g de ácido clorhídrico concentrado. Se añadieron inmediatamente a la mezcla de reacción 1,04 g (0,0037 mol) de isopropóxido de titanio(IV) y se dejó reposar todo durante 30 min a temperatura ambiente. Después se añadieron a la mezcla 0,85 g de agua en 2 g de butilglicol para la hidrólisis completamente estequiométrica. Tras 1 h de reposo se removió con 0,06 g de BYK 306 y la composición de recubrimiento resultante se usó para el recubrimiento de acuerdo con B.

3. Sistema DMDEOS / TEOS / B(OEt)₃ / Ti(O i-Pr)₄ (para capa base 3)

25 Se mezclaron 3,71 g (0,025 mol) de dimetildietoxisilano (DMDEOS), 0,87 g (0,0042 mol) de tetraetoxisilano (TEOS) y 0,92 g (0,006 mol) de trietilborato y después se removieron con 0,50 g de agua y 0,04 g de ácido clorhídrico concentrado y se dejó reposar todo durante 30 min a temperatura ambiente. Después se añadieron a la mezcla 0,72 g de agua en 1,65 g de butilglicol para la hidrólisis completamente estequiométrica. Tras 1 h de reposo se removió con 0,06 g de BYK 306 y la composición de recubrimiento resultante se usó para el recubrimiento de acuerdo con B.

B. Recubrimiento con capas base 1 a 3

35 Se recubrieron ollas de Tefal con los sistemas 1 a 3 Las soluciones para la capa base se filtraron antes de aplicar el recubrimiento (tamaño de poro de 1,2 µm). Las ollas se limpiaron previamente con alcohol. Las capas se templaron a una velocidad de calentamiento de 1° K/min a 450 °C. Se obtuvieron las capas base 1 a 3.

C. Capa de acabado

Sistema MTEOS / TEOS / Levasil 300-30 (para capa de acabado)

45 Se mezclaron 8,9 g (0,05 mol) de metiltrietoxisilano (MTEOS), 2,6 g (0,0125 mol) de tetraetoxisilano (TEOS) y 1,93 g de Levasil 300-30 (Bayer) y después se removieron con 0,08 g de ácido clorhídrico concentrado Se dejó reposar la mezcla durante 30 min a temperatura ambiente Después se añadieron a la mezcla 1,41 g de agua para la hidrólisis completamente estequiométrica. Tras 15 min de reposo se añadieron a la mezcla 0,19 g de agente de mateado OK 500 (partículas de SiO₂, Degussa) y se dejó reposar durante 1 h

50 Se recubrieron las piezas previamente revestidas con las capas base 1 a 3 de acuerdo con B para la capa de acabado. Las capas se templaron a la velocidad de calentamiento de 1° K/min a 450 °C. Se obtuvieron las capas protectoras 1 a 3.

D. Ejemplo comparativo

55 Se dotó a una olla de Tefal de una capa de acabado de la misma manera que la descrita en C sin haber aplicado antes una capa base.

E. Comprobación

60 Todas las capas protectoras 1 a 3 estaban libres de grietas. En comparación, la capa aplicada de acuerdo con el ejemplo comparativo (capa de acabado sin capa base) presentaba grietas, de manera que no ofrecía una resistencia a las bases adecuada.

65 Se probó la resistencia a las bases de las capas protectoras 1 a 3, exponiéndolas cuatro veces a una solución al 4 % de NaOH durante 5 min a 60 °C. Todas las capas protectoras mostraron una buena resistencia, si bien la capa

ES 2 711 899 T3

protectora 2 (capa base 2 con contenido de Ti y capa de acabado) era más estable que las capas protectoras 1 y 3 (capa base 1 y capa de acabado y capa base 3 y capa de acabado).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Objeto que comprende una superficie de metal ligero provista de una capa protectora resistente a la alcalinidad, **caracterizado porque** la capa protectora comprende a) una capa de óxido de silicio y boro como capa base y b) una capa de óxido de silicio que, dado el caso, puede comprender pigmentos de color, como capa de acabado vítrea, que se consigue mediante un procedimiento en el que
- 10 1) se aplica químicamente por vía húmeda una composición de recubrimiento que comprende un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables y uno o varios compuestos de boro hidrolizables sobre la superficie del metal ligero y se somete a tratamiento térmico para crear la capa base y
- 15 2) se aplica químicamente por vía húmeda una composición de recubrimiento que comprende un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables, donde al menos un compuesto de silicio hidrolizable presenta al menos un grupo orgánico no hidrolizable, sobre la capa base y se somete a tratamiento térmico para crear la capa de acabado,
- donde el tratamiento térmico para la creación de la capa base se puede llevar a cabo antes de la aplicación de la composición de recubrimiento de la capa de acabado o después, junto con el tratamiento térmico para la creación de la capa de acabado.
- 20 2. Objeto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el metal ligero es aluminio, titanio o magnesio o una aleación de los mismos, prefiriéndose el aluminio y sus aleaciones.
3. Objeto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** el metal ligero puede tener un tratamiento superficial.
- 25 4. Objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el metal ligero está revestido con una capa de óxido del metal ligero, donde la capa de óxido del metal ligero se forma preferentemente por sí misma o por oxidación anódica.
- 30 5. Objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el metal ligero es aluminio o una aleación de aluminio revestido con una capa de óxido anódicamente formada que, dado el caso, contiene pigmentos.
- 35 6. Objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** la capa base comprende una capa de óxido de silicio, boro y titanio.
7. Objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** la relación atómica entre Si:B en la capa base está comprendida en el intervalo de 32:1 a 1:1.
- 40 8. Objeto de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, **caracterizado porque** la relación atómica entre Si:Ti en la capa base está comprendida en el intervalo de 30:1 a 1:1.
- 45 9. Objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la capa base es esencialmente una capa de óxido de silicio, boro o de silicio, boro y titanio.
- 50 10. Objeto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el objeto es un objeto doméstico o un electrodoméstico o una parte del mismo, particularmente cubertería o utensilios de cocina, o un recipiente para instalaciones químicas o una parte del mismo.
- 55 11. Procedimiento para la creación de una capa protectora resistente a la alcalinidad sobre una superficie de metal ligero de un objeto, donde la capa protectora comprende a) una capa de óxido de silicio y boro como capa base y b) una capa de óxido de silicio que, dado el caso, comprende pigmentos, como capa de acabado vítrea, en el que
- 60 1) se aplica químicamente por vía húmeda una composición de recubrimiento que comprende un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables y uno o varios compuestos de boro hidrolizables sobre la superficie del metal ligero y se somete a tratamiento térmico para crear la capa base y
- 2) se aplica químicamente por vía húmeda una composición de recubrimiento que comprende un hidrolizado o condensado de uno o varios compuestos de silicio hidrolizables, donde al menos un compuesto de silicio hidrolizable presenta al menos un grupo orgánico no hidrolizable, sobre la capa base y se somete a tratamiento térmico para crear la capa de acabado,
- 65 donde el tratamiento térmico para la creación de la capa base se puede llevar a cabo antes de la aplicación de la composición de recubrimiento de la capa de acabado o después, junto con el tratamiento térmico para la creación de la capa de acabado.

12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el tratamiento térmico para la creación de la capa base y/o de la capa de acabado se lleva a cabo a una temperatura de al menos 300 °C.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, **caracterizado porque** la composición de recubrimiento para la capa base comprende un hidrolizado o condensado de compuestos de silicio hidrolizables, compuestos de boro hidrolizables y compuestos de titanio hidrolizables.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, **caracterizado porque** al menos un compuesto de silicio hidrolizable para la composición de recubrimiento de la capa base presenta al menos un grupo orgánico no hidrolizable, donde para el hidrolizado o condensado en la composición de recubrimiento de la capa base la relación molar de los compuestos de silicio hidrolizables con los grupos orgánicos no hidrolizables respecto a los compuestos de silicio hidrolizables sin grupos no hidrolizables está preferentemente comprendida en el intervalo de 1:0 a 1:1.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, **caracterizado porque** al menos un compuesto de silicio hidrolizable para la composición de recubrimiento de la capa base y/o de la capa de acabado es un silano seleccionado de entre un monoalquilsilano y un dialquilsilano, donde el compuesto de silicio hidrolizable para la capa base preferentemente es un dialquilsilano y el compuesto de silicio hidrolizable para la capa de acabado preferentemente es un monoalquilsilano.
- 20 16. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, **caracterizado porque** la composición de recubrimiento para la capa de acabado contiene partículas, preferentemente partículas de SiO₂ a nanoescala.
- 25 17. Aplicación de una doble capa de a) una capa de óxido de silicio y boro y, dado el caso, titanio como capa base y b) una capa de óxido de silicio que, dado el caso, contiene pigmentos, como capa de acabado vítrea para dotar a superficies de metal ligero de resistencia a la alcalinidad, particularmente como capa protectora resistente al lavavajillas, donde la doble capa se consigue mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.