

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 742 948**

51 Int. Cl.:

C23C 18/04 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
C23C 8/12 (2006.01)
C23C 28/04 (2006.01)
C23C 8/14 (2006.01)
C23C 8/36 (2006.01)
C23C 8/42 (2006.01)
C23C 8/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2016 E 16002169 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3305941**

54 Título: **Procedimiento para la aplicación con resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2020

73 Titular/es:
SEPIES GMBH (100.0%)
Kiebitzweg 5
85591 Vaterstett, DE

72 Inventor/es:
PIESSLINGER-SCHWEIGER, SIEGFRIED y
BÖHME, OLAF

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

ES 2 742 948 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

Procedimiento para la aplicación con resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica.

10 Los recubrimientos de sol-gel son materiales inorgánicos o poliméricos híbridos no metálicos a partir de dispersiones coloidales, la llamada salmuera. Los materiales de partida también se llaman precursores. A partir de ellos se forman partículas más finas en la disolución en las primeras reacciones básicas. Los polvos, fibras, capas o aerogeles se pueden producir mediante un tratamiento posterior especial de la salmuera. La hidrólisis de las moléculas precursoras y la condensación entre las especies reactivas resultantes son las principales reacciones básicas del
15 proceso de sol-gel. Los procesos y las propiedades de las moléculas precursoras tienen una influencia decisiva en las propiedades materiales resultantes.

La resistencia adhesiva de recubrimientos de sol-gel sobre superficies metálicas tiene una amplia dispersión dependiendo del metal recubierto, dependiendo del metal que va a recubrirse y del pretratamiento.

20 Una amplia investigación ha demostrado que una buena adhesión a las superficies metálicas solo se logra si la superficie metálica que se va a recubrir tiene una capa homogénea de óxidos metálicos. No se puede obtener recubrimientos sol-gel de resistencia adhesiva sobre superficies metálicas sin capa de óxido. Basándose en esta experiencia, el estado de la técnica prefiere los metales que ya forman capas de óxido con oxígeno del medio
25 ambiente, como el aluminio, los aceros inoxidable y el titanio.

Estado de la técnica

30 Como regla general, los recubrimientos sol-gel se aplican sobre aceros inoxidable, aluminio y titanio después de un tratamiento previo mediante desengrasado en las capas de óxido ya existentes, formadas de manera natural. Esto generalmente resulta en buenos resultados con aceros inoxidable y titanio, excepto en superficies bruñidas mecánicamente. En el caso de aluminio, se aplica una capa de óxido delgada mediante oxidación electroquímica (anodización) de aprox. 1 a 3 μm de grosor antes del recubrimiento, generalmente antes del tratamiento previo.

35 En aceros al carbono y acero Corten, no es posible un recubrimiento de resistencia adhesiva porque las capas de óxido formadas de manera natural no permiten una unión suficiente del recubrimiento y ni siquiera son resistentes a la corrosión. Esto conduce a una mala adhesión de las capas de sol-gel y al desprendimiento de las capas por oxidación subsuperficial.

40 En superficies bruñidas mecánicamente sobre acero inoxidable y aluminio no es posible lograr, por regla general, una resistencia de adhesión suficiente. Evidentemente, la elevada carga mecánica y la deformación del material combinado con la acción de los pulimentos conduce a la formación de capas de óxido con malas condiciones para un recubrimiento de sol-gel de alta calidad, homogéneo y firmemente adherido.

45 El objetivo de la invención es proporcionar un procedimiento para la aplicación de resistencia de adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica. Esto se logra a través del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones.

50 A partir del documento EP 1 816 219 A1 se conoce un procedimiento para el tratamiento térmico de tiras de acero mediante calentamiento directo por llama.

El documento EP 1 975 128 A1 divulga un procedimiento para la fabricación de recubrimientos de óxido de titanio sobre diversos sustratos.

55 El documento PE 0 967 297 A1 se refiere a un procedimiento para la fabricación de artículos dotados de un recubrimiento de película de silicona.

Breve descripción de la invención

60 La presente invención se refiere a un procedimiento para la aplicación de resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica, que comprende: producir una capa de óxido sobre una superficie metálica mediante el tratamiento de la superficie metálica a una temperatura de 600°C a 1500°C en una atmósfera con un contenido de oxígeno del 22-100% en volumen o mediante plasma de oxígeno, aplicar un sol líquido sobre la superficie del metal, comprendiendo el sol silanos de la fórmula $\text{Si}(\text{OR}')_4-n\text{R}''_n$ con $n = 0, 1$ o 2 disuelto en un
65 disolvente, representando cada OR' de forma independiente entre sí un resto de hidroxilo, alcoxilo y/o cicloalcoxilo y comprendiendo cada R'' , si se encuentra presente, independientemente entre sí un resto de alquilo y/o cicloalquilo,

permitir que los soles reaccionen para formar un gel mediante evaporación del disolvente y curado del gel.

5 Una superficie metálica puede ser una superficie lisa de un metal. Una superficie metálica también puede ser una superficie de metal tratada previamente como, por ejemplo, una superficie pulida o granulada. Una superficie metálica también puede ser una superficie de metal con una capa de pasivación, como, por ejemplo, una capa de óxido presente en una superficie de metal. La capa de óxido proporcionada en esta superficie de metal mediante el procedimiento de acuerdo con la invención difiere de cualquier capa de pasivación existente en forma de una capa de óxido sobre la superficie de metal.

10 El contenido de oxígeno en la atmósfera es del 22-100% en volumen, preferiblemente del 30-90% en volumen, más preferiblemente del 40-80% en volumen.

El tratamiento de superficies metálicas se lleva a cabo preferiblemente en un período de 1 a 20 segundos.

15 Es especialmente preferible que la atmósfera no contenga compuestos de azufre. También es preferible que el procedimiento no incluya un paso adicional de eliminación de residuos orgánicos de al menos una superficie metálica.

20 El grosor de capa de la capa de óxido asciende a preferiblemente de 10 nm a 200 nm, más preferiblemente de 20 nm a 100 nm.

25 Los resultados especiales del procedimiento según la invención pueden explicarse probablemente por el hecho de que durante el tratamiento a corto plazo de la superficie metálica a temperaturas superiores a 1000°C, se forman químicamente óxidos de hierro y aluminio muy resistentes mediante reacción. De este modo, puede formarse óxido de aluminio α -Al₂O₃ por encima de 1000°C y, por lo tanto, por encima de la temperatura de fusión del aluminio. A temperaturas superiores a 1000°C, también se puede formar α -Fe₂O₃, que también es químicamente muy estable. Ambas formas de óxido apenas se corroen mediante hidrólisis o ácidos. El tiempo de tratamiento muy corto del procedimiento según la invención también evita el calentamiento crítico de las superficies metálicas inferiores (debajo) subyacentes.

30 Un método para la aplicación de resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica comprende la fabricación de capas de óxido sobre superficies metálicas como se ha descrito anteriormente. La aplicación de la capa de sol-gel se añade por lo general directamente, sin que se prevean etapas del procedimiento adicionales. Además, el procedimiento comprende, sobre la correspondiente superficie metálica tratada, la aplicación de soles líquidos sobre la al menos una superficie metálica, preferiblemente por inmersión, inundación, pulverización o propagación, y permitir que los soles reaccionen para dar un gel, preferiblemente mediante la evaporación del disolvente.

35 Opcionalmente, se realiza una etapa de curado del gel, preferiblemente desde 160°C hasta 300°C durante un período de 10 a 45 minutos.

40 El sol comprende un silano disuelto en un disolvente de la fórmula Si(OR')_{4-n}R_n con n = 0, 1 o 2, representando cada OR' independiente entre sí un resto de hidroxilo, alcoxilo y/o cicloalcoxilo y cada R", si está presente, representa de manera independiente entre sí un residuo de alquilo y/o cicloalquilo.

45 El sol comprende también preferiblemente uno o varios elementos del grupo formado por Al, Ti, Zr, Mg, Ca y Zn.

50 El grosor de la capa de óxido asciende a preferiblemente de 100 nm a 2 μm, más preferible de 200 nm a 1,8 μm, más preferible de 300 nm a 1,7 μm, incluso más preferible de 500 nm a 1,5 μm e incluso más preferiblemente de 800 nm a 1 μm.

A través del procedimiento de acuerdo con la invención, puede producirse un material que comprende un metal con al menos una superficie de metal oxidado y una capa de sol-gel sobre el mismo.

55 El grosor de capa de la capa de óxido asciende a preferiblemente de 100 nm a 2 μm, más preferible de 200 nm a 1,8 μm, más preferiblemente de 300 nm a 1,7 μm, más preferiblemente de 500 nm a 1,5 μm e incluso más preferiblemente de 800 nm a 1 μm.

60 El grosor de capa de la capa de sol-gel asciende a preferiblemente unos 6 μm, más preferiblemente a unos 0,5-5,0 μm, más preferiblemente a 1,0-5,0 μm, o 0,5-3,0 μm y más preferiblemente a 1,0-4,0 μm. Preferiblemente, la capa de sol-gel tiene un grosor uniforme con variaciones de menos del 10% del grosor de la capa.

65 El metal se selecciona preferentemente a partir de acero al carbono, acero Corten, metal con superficies cromadas, metal con superficies bruñidas mecánicamente, acero inoxidable y aluminio.

Descripción detallada de la invención

En el marco de estas investigaciones, se ha demostrado que la calidad de las capas de óxido puede ser diferente y dependiente de las condiciones en las que se crearon. Además, se ha demostrado que la estructura y las propiedades de las capas de óxido tienen una fuerte influencia en la fuerza de adhesión de las capas de sol-gel aplicadas subsiguientes. La estabilidad química y la resistencia a la corrosión de las capas de óxido es un factor esencial para la adhesión permanente de las capas de sol-gel a las capas de óxido como base adhesiva. Las capas de sol-gel generalmente no están completamente desprovistas de poros. A través de estos poros, los medios corrosivos pueden penetrar y debilitar la capa de óxido. La degradación de las capas de óxido con baja resistencia a la corrosión puede conducir a la posterior disolución de las capas de sol-gel.

Se ha demostrado que las condiciones en las cuales se crearon las capas de óxido pueden conducir a diferencias reconocibles en su estructura y propiedades. Esto tiene una influencia directa en la resistencia adhesiva de las capas de sol-gel aplicadas posteriormente.

Extensos estudios sobre los parámetros de la formación de capas de óxido sobre superficies metálicas y las propiedades resultantes y su influencia en la resistencia adhesiva de las capas de sol-gel han demostrado que la temperatura y el contenido de oxígeno de la atmósfera durante la formación de las capas de óxido tienen un impacto significativo en la resistencia adhesiva de las capas de sol-gel aplicadas posteriormente. Esta realización nueva y sorprendente llevó al desarrollo de los procedimientos que se basan en la invención en cuestión.

Los procedimientos conocidos y aplicados según el estado de la técnica para el pretratamiento de superficies metálicas antes del recubrimiento de sol-gel se utilizan a temperaturas inferiores a 100°C y consisten en procesos químicos húmedos.

La etapa del procedimiento para la producción de una capa de óxido sobre una superficie metálica comprende un tratamiento de superficies metálicas con altas temperaturas en el intervalo de preferiblemente 800°C a 1200°C, de manera especialmente preferible de 1000°C a 1200°C, en combinación con un rico aporte de oxígeno de más del 22% en volumen, es decir, un contenido de oxígeno superior al de la atmósfera terrestre, preferiblemente del 22-100% en volumen, más preferiblemente del 30-90% en volumen. La temperatura adecuada se elige en función del metal a revestir y de la calidad de su superficie.

Por lo tanto, el contenido de oxígeno en la atmósfera es del 22-100% en volumen, preferiblemente del 30-90% en volumen.

El tratamiento se lleva a cabo preferiblemente o bien por tratamiento con una llama de gas (sometido a llama), que presenta un exceso significativo de oxígeno y, por lo tanto, resulta muy oxidado, o por tratamiento con un plasma de oxígeno. En el caso de una llama de gas, los componentes restantes que se utilizan en la combustión de la llama y componen la atmósfera son combustibles como propano, butano, una mezcla de propano/butano, hidrógeno y metano.

Como regla general, la duración del tratamiento asciende de 1 a 10 segundos. A este respecto, solo se calienta una fina capa de material en la superficie sin que el metal subyacente experimente ningún cambio significativo. El tratamiento de superficies metálicas se lleva a cabo preferiblemente en un período de 1 a 10 segundos.

Es particularmente preferible que la atmósfera con un exceso de oxígeno no contenga compuestos de azufre. Los gases adecuados para la inflamación son los gases que no comprenden componentes de azufre o compuestos de azufre. Estos pueden conducir a la formación de sulfuros metálicos y afectar a la capacidad de recubrimiento.

Las capas de óxido de plasma atmosférico, por otro lado, no son adecuadas para el tratamiento previo, ya que el alto contenido de nitrógeno de alrededor del 78% en volumen en la atmósfera natural conduce a la adhesión de las superficies metálicas. No se puede aplicar una capa de sol-gel de resistencia adhesiva sobre estas superficies.

Los óxidos producidos a alta temperatura bajo exceso de acidez conducen a una resistencia adhesiva y homogeneidad significativamente mejoradas de las capas de sol-gel aplicadas. Como resultado, algunos metales también pueden estar dotados de capas de sol-gel de resistencia adhesiva y alta calidad, en los que esto no era posible anteriormente, como, por ejemplo aceros al carbono, acero Corten y superficies cromadas, así como sobre superficies bruñidas mecánicamente sobre acero inoxidable y aluminio.

Otra ventaja del tratamiento de acuerdo con la invención reside en que los residuos orgánicos en las superficies que van a recubrirse, que pueden afectar negativamente a la resistencia adhesiva de los recubrimientos, también se eliminan de manera fiable. Por lo tanto, en un solo paso, tanto la superficie del metal puede prepararse con una capa de óxido, como los residuos orgánicos pueden eliminarse, proporcionando un procedimiento simplificado. Por lo tanto, es preferible que el procedimiento no comprenda ningún paso adicional de la eliminación de residuos orgánicos de la superficie de al menos una superficie metálica.

El procedimiento de acuerdo con la invención comprende preferiblemente la aplicación del sol líquido sobre al menos una superficie metálica por inmersión, inundación, pulverización o propagación, y permitir que el sol reaccione para dar un gel mediante la evaporación del disolvente y curado del gel, preferiblemente desde 160°C hasta 300°C para una duración de 10 a 45 minutos.

5 El sol comprende en silano disuelto un disolvente de la fórmula $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ con $n = 0, 1$ o 2 , donde cada OR' representa de forma independiente de los demás un resto de hidroxilo, alcoxilo y/o cicloalcoxilo y cada R'' , si está presente, representa un resto de alquilo y/o cicloalquilo.

10 El sol comprende además preferiblemente uno o varios elementos del grupo formado por Al, Ti, Zr, Mg, Ca y Zn.

Las capas de sol-gel en superficies tratadas según la invención se caracterizan por una resistencia adhesiva y homogeneidad significativamente mejoradas en comparación con las capas de sol-gel en superficies tratadas de manera convencional.

15 Para determinar la resistencia adhesiva se recurrió a métodos de ensayo como el ensayo Rockwell, el ensayo de reticulación, el ensayo de resistencia al rayado, el ensayo de extracción o el ensayo de plegado.

20 En el ensayo Rockwell (directriz 3198 de VDI), se presiona un cono de diamante con fuerza definida en la superficie de la capa. En el entorno de la impresión de dureza, la capa está dañada, lo que en el microscopio puede reconocerse como una red de grietas o como muescas de capa en la zona del borde de la impresión. La evaluación de la descamación en torno a la impresión puede realizarse o bien de acuerdo con la directriz 3198 de VDI, clasificándose en las clases de adherencia 1-6, o bien mediante la evaluación digital de imágenes de las partes de superficie descamadas, lo que resulta en una evaluación más objetiva y subdividida de forma más precisa.

25 En el caso del ensayo de reticulación, la resistencia adhesiva se determina mediante cortes continuos en ángulo recto entre sí, resultando en una retícula. El ensayo de resistencia al rayado utilizado para evaluar la resistencia adhesiva de sistemas de película orgánica como, por ejemplo, barnices y productos de revestimiento utilizados en placas de muestra planas y lisas, el material de muestra con un grosor de capa uniforme se aplica sobre placas de prueba planas con el mismo acabado superficial. Después del secado, la resistencia adhesiva se determina guiando las chapas contra una herramienta de torno o cilindro redondeado, que se carga con pesos hasta que la capa de barniz se separa del sustrato. El ensayo de extracción determina la fuerza de tracción mínima necesaria para extraer o arrancar una pintura de una sola capa o multicapa perpendicular a la superficie. A diferencia de la carga de fuerza de cizallamiento del ensayo de resistencia al rayado, con este método se carga el recubrimiento con fuerza de tracción máxima. Para la prueba, en primer lugar se pega una sufridera (dolly) al recubrimiento perpendicularmente. Después de que el adhesivo se haya curado, se conecta un dispositivo de prueba a la sufridera y se alinea para crear una tensión perpendicular a la superficie de prueba. La fuerza se aumenta gradualmente y se monitoriza de manera controlada hasta que la superficie de recubrimiento se desprende o se alcanza un cierto valor.

40 En el ensayo de plegado, las chapas recubiertas con un radio definido se pliegan 90° dependiendo del grosor de la chapa D (x veces D) sobre una espiga. Se determina a partir de qué radio se desprende el recubrimiento en el área de plegado. El multiplicador sirve como parámetro. Un segundo parámetro es el valor de cuántos grados se puede plegar la chapa por encima de los 90° sin que se desprenda el recubrimiento.

45 Por medio de aplicación de llama o plasma de oxígeno, también pueden obtenerse capas de sol-gel de resistencia de adhesión sobre acero al carbono, acero Corten y superficies cromadas, así como sobre superficies bruñidas mecánicamente sobre acero inoxidable y aluminio.

50 Es comprensible para el experto en la técnica que primero se aplica una capa de sol-gel en forma de un sol líquido con partículas coloidales flotando en la misma, que luego se convierte en un gel y, finalmente, forma una capa de barniz sólida y dura. Si se habla también de "la aplicación del barniz sol-gel" o sobre "el curado del barniz sol-gel", el experto en la técnica sabe en qué estado se encuentra el sistema sol-gel.

55 Los recubrimientos sol-gel consisten generalmente en dos componentes de reacción, que se mezclan en una proporción fija entre sí poco antes del procesamiento. A esta mezcla se le añade finalmente como tercer componente una dilución, generalmente un alcohol. Mediante dilución, se ajustan la concentración de la mezcla de reacción y la viscosidad del precipitado acabado. El sol-gel es preferiblemente un sol de sílice basado en silanos que están disueltos en disolventes, incluyendo además el sol de sílice preferiblemente uno o varios elementos formadores de sol adicionales, preferiblemente uno o varios elementos del grupo formado por Al, Ti, Zr, Mg, Ca y Zn, sustituyendo estos elementos a los átomos de Si en las estructuras coloidales. Los recubrimientos sol-gel/barnices sol-gel preferibles se describen en el documento EP 2145980. Con esto se hace referencia en particular a los recubrimientos sol-gel descritos en el documento EP 2145980, así como al procedimiento para su aplicación.

65 Los compuestos de partida para la formación del sol y, finalmente, el barniz sol-gel son silanos hidrolizables de fórmula SiR_4 , comprendiendo los 4 residuos R residuos hidrolizables OR' 2-4 y residuos no hidrolizables R'' 0-2. Por lo tanto, estos silanos de partida también pueden representarse como $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ con $n = 0, 1$ o 2 . Si se utilizan

elementos formadores de sol adicionales como se ha descrito anteriormente, los compuestos apropiados deben seleccionarse de acuerdo con los valores de los elementos como compuestos de partida, como AlR_3 , etc.

5 Los restos hidrolizables OR' son restos hidroxilo, alcoxilo y/ o cicloalcoxilo. Los ejemplos apropiados incluyen restos de hidroxilo, metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, i-butoxilo, t-butoxilo, pentoxilo, hexoxilo, ciclopentiloxilo, ciclohexiloxilo, siendo particularmente preferibles los residuos de etoxilo, n-propoxilo e isopropoxilo. Los restos hidrolizables OR' puede ser iguales o diferentes entre sí.

10 Los restos no hidrolizables R'' , tal como están presentes, son restos de alquilo y/o cicloalquilo. Ejemplos apropiados para esto comprenden, por ejemplo, restos de metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, i-butilo, t-butilo, pentilo, hexilo, ciclopentilo, ciclohexilo, siendo especialmente preferibles los restos de metilo, etilo, n-propilo e isopropilo. Los restos no hidrolizables R'' también pueden ser iguales o diferentes entre sí.

15 Los compuestos de partida del sol pueden consistir en un único tipo de silano, pero a menudo comprenden mezclas de varios silanos (y, en su caso, compuestos de partida formadores de sol de otros elementos). Es preferible que al menos uno de los componentes de los compuestos de partida sea un silano de la fórmula $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ con $n = 0$, es decir, $\text{Si}(\text{OR}')_4$. Por ejemplo, una capa de sol-gel preferida puede comprender los materiales de partida TEOS (tetraetoxiortosilano) y MTES (metiltrietoxisilano) y/o DMDDES (dimetildietoxisilano).

20 Además, también se pueden utilizar otros aditivos comúnmente utilizados en el campo de los sistemas de sol-gel, como por ejemplo, formadores de red adicionales, como acriloxipropiltrimetoxisilano o metacriloxipropiltrimetoxisilano, que pueden permitir una mayor reticulación orgánica, en particular si una parte insignificante de los compuestos de partida son los denominados compuestos convertidores de red de la fórmula $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$ con $n = 1$ o 2.

25 En el sol, los compuestos de partida se hidrolizan parcialmente a los compuestos de hidroxilo correspondientes (por ejemplo, ácido ortosilícico, trihidroxialquilsilano, etc.), que pueden facilitarse mediante la adición de un catalizador, como por ejemplo, ácido. Debido a la alta tendencia a la condensación de estos compuestos de hidroxilo, ahora estos pueden condensarse mediante división de agua en redes de siloxano más pequeñas. En el sol ya existen partículas coloidales que contienen enlaces de siloxano. Los enlaces de siloxano son enlaces de la forma $\equiv \text{Si-O-Si}\equiv$, donde " \equiv " simboliza tres enlaces arbitrarios independientes entre sí con otros elementos, especialmente con OH, OR' y R'' , resultando en una estructura reticulada tridimensional en las partículas coloidales. A este respecto, OR' y R'' tienen el mismo significado que anteriormente.

35 La aplicación del barniz sol-gel se puede hacer de cualquier manera, por ejemplo, mediante inmersión, inundación, pulverización o propagación. Sin embargo, preferiblemente se realiza por pulverización, ya que esto permite un control preciso de la cantidad aplicada por unidad de área.

40 A este respecto, la cantidad se puede ajustar según sea necesario. Por ejemplo, una capa de sol-gel puede presentar un grosor de capa de aproximadamente $6 \mu\text{m}$, o de aproximadamente $0,5\text{-}5,0 \mu\text{m}$, preferiblemente de $1,0\text{-}5,0 \mu\text{m}$, o $0,5\text{-}3,0 \mu\text{m}$ y más preferiblemente de $1,0\text{-}4,0 \mu\text{m}$. Preferiblemente, la capa de sol-gel tiene un grosor uniforme con variaciones de preferiblemente menos del 10% del grosor de capa.

45 La viscosidad del barniz sol-gel puede ajustarse por el experto en la técnica. Se sabe que el sol, en una dilución correspondientemente elevada, es lo suficientemente muy fluido en su disolvente para penetrar en los poros de una superficie. Se sabe que el sol, en una dilución correspondientemente elevada, es lo suficientemente muy fluido en su disolvente para aplicarse por salpicadura, pulverización, laminado o pincelado.

50 Los disolventes adecuados para el sol son agua y especialmente los alcoholes como metanol, etanol, n-propanol o isopropanol, siendo especialmente preferidos el etanol y el isopropanol debido a sus propiedades físicas y a la baja toxicidad de sus vapores.

55 En consecuencia, el sol aplicado se deja reaccionar para dar un gel. Esta reacción transforma el sol líquido en una capa de gel sólido en la que las partículas coloidales del sol se reticulan entre sí mediante una mayor hidrólisis y condensación y con compuestos de partida no hidrolizados y condensados. Esto puede suceder, por ejemplo, mediante la evaporación del disolvente alcohólico al secarse.

60 Después de secar las superficies, los recubrimientos de sol-gel se pueden quemar, formando una estructura de vitrocerámica que se adhiere firmemente, es resistente al envejecimiento y resistente a las influencias ambientales. La quema del recubrimiento puede realizarse por el experto en la técnica de acuerdo con el procedimiento habitual.

65 Por ejemplo, las superficies recubiertas con el gel se tratan con un curado térmico, por ejemplo, a 250°C . Esto sucede a temperaturas elevadas, en las que el gel se transforma en una capa incolora, transparente, similar al vidrio. Los componentes de sol de sílice se transforman en un dióxido de silicio aún más reticulado para, dependiendo de la composición del sol subyacente, poder contener otros componentes como el óxido de aluminio, el óxido de titanio o óxido de circonio. Estas capas son duras, cerradas y resistentes a muchos de los productos químicos con los que

una superficie puede entrar en contacto en circunstancias normales y temperaturas de hasta 500°C aproximadamente.

5 Según una forma de realización preferida, la superficie recubierta está sometida a temperaturas de 160°C a 300°C, de manera especialmente preferible de 160°C a 250°C y más preferiblemente de 160°C a 220°C durante el posterior curado del gel. Este curado debe realizarse durante un período de al menos 10 minutos, preferiblemente de 20 a 45 minutos, por ejemplo, 30 minutos. El curado se realiza preferiblemente a temperaturas entre 180°C y 250°C, por ejemplo a 200°C, pero también son adecuadas temperaturas inferiores a 180°C. Al hacerlo, el gel se convierte en un barniz duro, incoloro y transparente, similar al vidrio, que sella firmemente la superficie, a su vez, no presenta grietas y le da a la superficie una alta dureza y resistencia al desgaste.

15 Los procesos de formación y curado del gel pueden superponerse, ya que, por ejemplo, la formación de gel por secado y evaporación del disolvente puede tener lugar al menos parcialmente incluso al comienzo del tratamiento para el curado. También un procedimiento de este tipo, en el que los procesos de formación de gel y el curado del gel se superponen, está comprendido por la invención.

Sin embargo, también se pueden llevar a cabo otros procedimientos de curado convencionales.

20 La invención también se refiere a un acero Corten con una superficie tratada, que contiene un recubrimiento incoloro, transparente, sobre una superficie del acero Corten, realizándose el tratamiento de la superficie según un procedimiento de acuerdo con la presente invención. El acero Corten según la invención se diferencia estructuralmente de los aceros corten conocidos, reconocibles por su color y propiedades, como la estabilidad frente a la corrosión.

25 Como recubrimientos sol-gel/barnices sol-gel, se utilizan, por ejemplo, POLIANT o POLISEAL de POLIGRAT.

El objeto de la invención es también producir un metal que comprende una superficie metálica oxidada mediante un procedimiento descrito anteriormente.

30 El grosor de capa de la capa de óxido asciende a preferiblemente de 100 nm a 2 μm, mucho más preferiblemente de 200 nm a 1,8 μm, mucho más preferiblemente de 300 nm a 1,7 μm, incluso mucho más preferiblemente de 500 nm a 1,5 μm e incluso mucho más preferiblemente de alrededor 800 nm a 1 μm.

35 El objeto de la invención es también un material que comprende un metal con al menos una superficie metálica oxidada y una capa de sol-gel encima de la misma, produciéndose el material según un procedimiento descrito anteriormente.

40 El grosor de capa de la capa de óxido asciende a preferiblemente de 100 nm a 2 μm, mucho más preferiblemente de 200 nm a 1,8 μm, mucho más preferiblemente de 300 nm a 1,7 μm, incluso mucho más preferiblemente de 500 nm a 1,5 μm e incluso mucho más preferiblemente de alrededor 800 nm a 1 μm.

45 El grosor de capa de la capa de sol-gel asciende a preferiblemente unos 6 μm, mucho más preferiblemente unos 0,5-5,0 μm, mucho más preferiblemente 1,0-5,0 μm, o 0,5-3,0 μm y lo más preferiblemente 1,0-4,0 μm. Preferiblemente, la capa de sol-gel presenta un grosor uniforme con variaciones de menos del 10% del grosor de capa.

El metal se selecciona preferiblemente de acero al carbono, acero Corten, metal con superficies cromadas, metal con superficies bruñidas mecánicamente, acero inoxidable y aluminio.

50 Ejemplos:

Ejemplo 1 (Ejemplo de comparación)

55 Una chapa de acero inoxidable de tamaño DIN A5 de 1 mm de grosor hecha de material 1.4301 con una superficie de brillo especular pulida mecánicamente se limpió con una grasa de inmersión, se enjuagó con agua, se secó al aire y se cubrió con una capa de sol-gel en un procedimiento de pulverización. Posteriormente, la superficie se curó al aire durante 30 minutos a una temperatura de 250°C.

60 Después de enfriar, el recubrimiento podía frotarse en lugares con el pulgar. En una prueba de plegado de 90° con un radio de curvatura de 5 veces el grosor de chapa, el recubrimiento se desprendió completamente en la zona de deformación.

Ejemplo 2:

65 Una chapa de acero inoxidable según el ejemplo 1 se desengrasó y secó de este modo. Posteriormente, la

superficie se sometió a la llama con una llama de gas (azul) rica en oxígeno durante 3 segundos y se recubrió con una capa de sol-gel después del enfriamiento en un procedimiento de pulverización. Posteriormente, la superficie se curó durante un período de 30 minutos a una temperatura de 250°C.

- 5 Después de enfriar, el recubrimiento se adhirió firmemente y no se pudo frotar con el pulgar. En un ensayo de plegado de 180° con un radio de curvatura de 5 veces el grosor de chapa, el recubrimiento en el área de deformación no mostró desprendimiento o agrietamiento.

Ejemplo 3: (Ejemplo de comparación)

- 10 Una chapa de acero Corten de tamaño DIN A5 con 1 mm de grosor y con un ligero óxido en algunas partes se limpió en una grasa de inmersión, se enjuagó con agua y se aplicó un recubrimiento de sol-gel sin tratamiento previo en un procedimiento de pulverización. A continuación, se curó al aire durante un período de 30 minutos a 250°C.

- 15 Después de enfriar, fue posible limpiar la capa de la superficie de la superficie con el dedo. En una prueba de plegado de 90° con un radio de 5 x D, el recubrimiento se desprendió completamente en la zona de plegado.

Ejemplo 4:

- 20 Una chapa de acero Corten tal como se muestra en el ejemplo se limpió en una grasa de inmersión, se enjuagó con agua y se secó. Posteriormente, se sometió a la llama con una llama de gas (azul) rica en oxígeno durante 5 segundos. Después de enfriar, el recubrimiento se adhirió firmemente y no se pudo frotar con el pulgar. En un ensayo de plegado de 180° con un radio de 5 veces el grosor de la chapa, el recubrimiento no se desprendió y no mostró grietas o desprendimiento en la zona de plegado. En una prueba de pulverización salina posterior durante 25 400 horas, la superficie no mostró corrosión.

Ejemplo 5: (Ejemplo de comparación)

- 30 Una chapa de acero Corten se oxidó mediante un pretratamiento en una disolución con peróxido de hidrógeno al 15% y luego se aplicó una capa de sol-gel en un procedimiento de pulverización y se quemó a 250°C durante 30 minutos.

- 35 La capa no pudo frotarse con el dedo y pasó la prueba de plegado con un radio de 5 veces el grosor de la hoja en 90° sin desprendimiento. En una prueba de pulverización salina posterior, la superficie mostró una corrosión significativa después de 40 horas. La alta resistencia a la corrosión de la superficie en el ejemplo 4 en comparación con el ejemplo 5 muestra la influencia de la calidad de la capa de óxido mostrada en el ejemplo 4 mediante el procedimiento de acuerdo con la invención basándose en el recubrimiento.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la aplicación con resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica, que comprende:
- 5
- producir una capa de óxido sobre una superficie metálica mediante el tratamiento de la superficie metálica a una temperatura de 600°C a 1500°C en una atmósfera con un contenido de oxígeno del 22-100% en volumen o mediante plasma de oxígeno,

10

 - aplicar un sol líquido a la superficie metálica, comprendiendo el sol un silano de fórmula $\text{Si}(\text{OR}')_{4-n}\text{R}''_n$, en donde $n = 0, 1$ o 2 , disuelto en un disolvente, en donde cada OR' representa de manera independiente entre sí un resto hidroxilo, alcoxilo y/o cicloalcoxilo y cada R'' , si está presente, representa de manera independiente un resto alquilo y/o cicloalquilo,

15

 - dejar que el sol reaccione para dar un gel mediante la evaporación del disolvente y el curado del gel.
2. Procedimiento para la aplicación con resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica según la reivindicación 1, encontrándose el contenido de oxígeno en la atmósfera al 30-90% en volumen.
- 20
3. Procedimiento para la aplicación de resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica según la reivindicación 2, encontrándose el contenido de oxígeno en la atmósfera al 40-80% en volumen.
- 25
4. Procedimiento para la aplicación con resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica según una de las reivindicaciones 1 a 3, realizándose el tratamiento de las superficies metálicas en un período de 1 a 10 segundos.
- 30
5. Procedimiento para la aplicación con resistencia adhesiva de una capa de sol-gel sobre una superficie metálica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el metal se selecciona de acero al carbono, acero Corten, metal con superficies cromadas, metal con superficies bruñidas mecánicamente, acero inoxidable y aluminio.