

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 972**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

C04B 35/16 (2006.01)

C04B 35/624 (2006.01)

C04B 35/14 (2006.01)

A47J 36/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2011 PCT/EP2011/053733**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11110681**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2011 E 11713202 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 2545199**

54 Título: **Superficies metálicas con capa protectora de vidrio o de tipo cerámico, delgada, con alta resistencia química y propiedades antiadherentes mejoradas**

30 Prioridad:

12.03.2010 DE 102010011185

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

15.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, HELMUT;
SCHMIDT, CARSTEN LUDWIG y
SCHMIDT, CHRISTIAN**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 753 972 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

Superficies metálicas con capa protectora de vidrio o de tipo cerámico, delgada, con alta resistencia química y propiedades antiadherentes mejoradas

5 Las capas protectoras de tipo vidrio o cerámica se aplican por regla general sobre cuerpos moldeados metálicos, o bien a través de procesos de esmaltado, a través de procesos de proyección a la llama o de proyección de plasma, procedimientos de impresión tales como procesos de serigrafía o aplicados a través de procesos de fase gaseosa. Para la aplicación de capas muy delgadas son adecuados prácticamente solo procesos de fase gaseosa. Además, también es posible, por ejemplo, aplicar a través de procesos de inmersión las denominadas capas de sol-gel, cuyos grosores de capa están limitados por arriba, no obstante, a aproximadamente 1 μm (véase C.J Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sídney (1990)). Debido a su grosor de capa muy pequeño, tales capas no presentan suficientes propiedades mecánicas ni químicas, por ejemplo, con respecto al ataque por ácidos o bases, resistencia a la corrosión o resistencia al lavavajillas. En el caso de deposiciones en fase gaseosa, por regla general no se consiguen capas sin "agujeritos", dado que debido al crecimiento cristalino cinéticamente controlado en la superficie no se obtienen estructuras de capas de cierre hermético.

20 Para conseguir capas de esmalte densas, ha de recurrirse a composiciones de vidrio que en comparación con los procesos de fundición de vidrio (por regla general por encima de 1000 °C) tienen que fundir fácilmente a temperaturas relativamente bajas para poder formar un revestimiento continuo sobre la superficie de metal. Las temperaturas de fusión se encuentran, por regla general, entre 750 y 800 °C, cuando tienen que obtenerse esmaltes toxicológicamente inocuos con un requisito mínimo de resistencia química suficiente, por ejemplo, contra agua hirviendo, ácidos débiles o alimentos hirviendo o en ebullición. Debido a su alto contenido de álcali, necesario en cuanto a la capacidad de fusión, las capas de este tipo son, por regla general, de baja resistencia química, y, por ejemplo, cuando al limpiarse mediante lavavajillas solo de durabilidad limitada (denominada "corrosión vítrea"). Debe agregarse que debido al grosor de capa grande necesario, los coeficientes de dilatación de tales esmaltes tienen que adaptarse de manera relativamente adecuada a los cuerpos moldeados metálicos, lo que limita considerablemente la elección de la composición, dado que, de lo contrario, el resultado tensiones con formación de rasgaduras con formación de grietas hasta desconchados.

35 Esto es también uno de los motivos de por qué, por ejemplo, el esmalte apenas se emplea sobre aluminio en el sector de los electrodomésticos, en particular en los utensilios de cocina, porque el aluminio funde ya a temperaturas aproximadamente por encima de 600 °C o se deforma considerablemente. Las circunstancias son similares en el caso del magnesio o de aleaciones de magnesio y aluminio. Esto mismo se cumple también para elementos constructivos metálicos, que se componen de varios componentes, cuando uno de estos componentes procede del sector de los metales ligeros mencionados anteriormente.

40 Como queda comprobado, las desventajas mencionadas anteriormente en la aplicación de capas de sol-gel vítreas delgadas son mucho menos pronunciadas, dado que, debido a su microestructura especial presentan otras propiedades elásticas. De este modo, por ejemplo, las capas de sol-gel de hasta 1 μm de grosor pueden calentarse fácilmente a de 500 a 700 °C, sin que aparezca formación de grietas, por ejemplo, sobre acero fino.

45 En las patentes US-A-6162498 y US-A1-20080118745 se describen procedimientos en los que se describen capas de tipo vidrio, relativamente resistentes a la abrasión y a la corrosión por oxidación, por ejemplo, deslustrado de acero fino. Los procedimientos comprenden 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 un componente del grupo de los óxidos y/o hidróxidos alcalinos y alcalinotérreos; la aplicación de la solución de revestimiento sobre una superficie metálica para formar una capa; y una compactación térmica para la formación de una película vítrea.

50 En el documento US-A-6162498 se emplean temperaturas de compactación entre 350 y 500 °C. En el documento US 20080118745, se describe además la formación de capas vítreas moldeables por compactación de una capa que contiene silicato alcalino en un proceso de dos pasos con una temperatura preferida de 500 °C, la producción de sistemas de capas a través de inmersión y pulverización con capas en el intervalo de 5 a 10 μm y la aplicación de los revestimientos sobre superficies metálicas y componentes metálicos, en particular sobre acero fino, pero también sobre aluminio y aleaciones de aluminio.

60 Sin embargo, los recubrimientos enumerados en los documentos de patente citados anteriormente presentan una vida útil limitada contra ácidos y aún más en el medio alcalino, no se puede hablar de años de estabilidad. Sin embargo, los clientes esperan exactamente esto declaraciones de garantía de hasta 15 años no son infrecuentes. Por lo tanto, incluso con una solución diluida de hidróxido de sodio (al 15 %) a temperaturas moderadas (60-90 °C), estas capas se pueden eliminar cuantitativamente en poco tiempo y en ningún caso son resistentes al lavavajillas de forma permanente. Es decir, normalmente no son adecuados para el sector alimentario o como capas protectoras para aplicaciones con valores de pH más altos o más bajos.

65 Si bien en la bibliografía relevante de sol-gel es conocido que la resistencia química puede mejorarse claramente por

la incorporación de iones extraños catalíticos, de actúan compactando la red, tales como hierro, titanio, aluminio y zirconio, sin embargo, estos elementos tienen serias desventajas en cuanto a la estabilidad de los soles de revestimiento, dado que mediante el efecto catalítico no se consigue una "vida útil" suficientemente larga para un proceso de revestimiento por pulverización, y en el caso del proceso de compresión térmica en sí.

Además de la resistencia a la fatiga mecánica, térmica y química requerida, en muchos ámbitos, se desea además en particular una superficie denominada "fácil de limpiar", es decir, una superficie con propiedades antiadherentes. En particular sobre objetos, que se emplean, por ejemplo, para hornear, asar, hervir o asar a la parrilla, este es un tema importante.

Las superficies metálicas sin tratar no tienen prácticamente propiedades antiadherentes, en particular al calentarse. Los alimentos y aceites se pegan y pueden eliminarse sin residuos solo con un esfuerzo mecánico considerable. El estado de la técnica para reducir este problema es el uso de polímeros orgánicos que contienen flúor (PTFE, "teflón"). Las superficies recubiertas de esta manera presentan un excelente efecto hidrófobo y oleófobo. No obstante, desde hace tiempo se sabe que las superficies recubiertas con teflón no son ni mecánicamente ni térmicamente estables. El uso continuo en cocinas ha demostrado que el "efecto teflón" desaparece muy pronto, en particular cuando se usan espátulas, palas o cucharas metálicas.

Aparte de esto, el PTFE ahora está clasificado como peligroso según la legislación alimentaria, lo que se debe al hecho de que el PTFE altamente polimérico, a temperaturas más altas, se reagrupa en estructuras moleculares parcialmente oxidadas, anulares, volátiles ("equilibrio de anillo-cadena"). Estos constituyentes pueden entonces, por ejemplo, difundirse o migrar a la comida o líquidos que se encuentran en contacto directo con la superficie revestida o se inhalan directamente. De manera demostrable, la inhalación conduce en particular un deterioro de la salud ("fiebre del teflón", toxicosis por PTFE). Para eliminar este riesgo, la cantidad de PTFE en los revestimientos debe reducirse claramente o suprimirse por completo.

El documento EP 1806385 A1 se refiere a una composición de revestimiento a base de compuestos de silano hidrolizables y un derivado de triazina y a un procedimiento para revestir un sustrato con una superficie metálica con esta composición de revestimiento. El sustrato puede tratarse previamente con una solución de un silicato alcalino antes del revestimiento.

El documento US 5700523 A describe un procedimiento para el tratamiento de una superficie metálica para mejorar la resistencia a la corrosión y la adherencia de la laca, en el que la superficie metálica se pone en contacto con un primer baño que contiene una solución, que comprende un silicato de sodio o un silicato de potasio, con un segundo baño que contiene una solución, que comprende un silano hidrolizable, y entonces con un tercer baño que comprende un pretratamiento sin cromo.

El documento US 5108793 A describe un procedimiento para recubrir acero con un recubrimiento resistente a la corrosión, comprendiendo el procedimiento enjuagar el sustrato de acero con una solución que comprende un silicato alcalino y una sal metálica, secar para la formación de un revestimiento de silicato relativamente insoluble y enjuagar el sustrato así obtenido con una solución que contiene silanos hidrolizables.

En el documento US 5660884 A se describe un procedimiento para preparar una superficie de titanio o una aleación de titanio para un pegado, en el que la superficie se trata con una solución acuosa de silicato alcalino y a continuación con una solución que comprende un silano organofuncional reactivo.

El documento US 2002/012804 A1 se refiere a un procedimiento para el tratamiento de una superficie eléctricamente conductora, en el que un silicato alcalino se deposita a partir de una solución electrolíticamente sobre la superficie. Sobre la superficie así tratada, puede aplicarse una capa de cubierta, por ejemplo, una capa a base de silanos hidrolizables.

El documento DE 19714949 A1 describe superficies metálicas con una capa vítrea, que puede ser una capa de silicato alcalinotérrico y/o de silicato alcalino o una capa libre de metal alcalino o alcalinotérrico. El grosor de capa puede ascender a de 1 a 10 μm . Sobre esta capa puede aplicarse otra capa, por ejemplo, a base de silanos hidrolizables.

La invención se basaba en el objetivo de proporcionar sustratos metálicos con un revestimiento de vidrio, vitrocerámico o de tipo cerámico con propiedades químicas mejoradas, en particular, propiedades resistentes a los álcalis mejoradas hasta propiedades resistentes a lavavajillas permanentes, que, además, en comparación con la superficie de metal no revestida, presentará una propiedad antiadherente esencialmente mejor, prescindiéndose, no obstante, de PTFE ("teflón").

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que las desventajas descritas en la bibliografía anteriormente (documentos US-A-6162498, US-A- 20080118745) de estas capas se pueden superar, cuando la capa de silicato alcalino sobre la superficie del metal se reviste con una capa de sol-gel libre de iones alcalinos o alcalinotérricos, que a continuación se compacta térmicamente, de modo que se forma una capa protectora de dos capas.

La invención se refiere por lo tanto a un objeto que comprende una superficie metálica, que está provista de una capa protectora de vidrio, vitrocerámica o de tipo cerámico, en el que la capa protectora comprende una capa de base que comprende una matriz de un silicato alcalino y/o alcalinotérreo y una capa de cubierta libre de metal alcalino y alcalinotérreo que comprende una matriz de un compuesto de silicio oxídico, en el que la capa de base presenta un grosor de capa de 1 a 20 μm , caracterizado por que en la capa de base están contenidos uno o varios pigmentos seleccionados de un óxido de uno o varios elementos seleccionados de Al, Sn, Y, Ce, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta. Además, la invención se refiere a un procedimiento para la producción de una capa protectora de este tipo sobre la superficie metálica de un objeto.

De acuerdo con la invención, después del secado o la compactación térmica de una composición de revestimiento convencional que contiene silicato alcalino y/o silicato alcalinotérreo aplicada sobre una superficie de metal, como capa de base se aplica preferentemente una composición de revestimiento adicional que ahora esté libre de iones alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente como una capa de sol-gel y se compacta térmicamente, para formar una capa de cubierta. La capa de cubierta es capaz de sellar herméticamente la capa que contiene iones alcalinos o alcalinotérreos, y presenta una resistencia química esencialmente mejor que la capa de base. El sistema de capas de acuerdo con la invención presenta una excelente estabilidad química e hidrolítica, por ejemplo, una alta resistencia al lavavajillas.

También es ventajoso el contacto de los pigmentos con la composición de revestimiento para la capa de base durante la aplicación y la compactación térmica, en particular cuando estos son catalíticamente activos, es decir, contienen componentes o iones, que presentan un efecto catalítico positivo sobre el comportamiento de compactación de las capas de sol-gel silicáticas. Se prefieren especialmente pigmentos que contienen metales de transición del grupo del hierro, del cuarto subgrupo o elementos del tercer grupo principal de la Tabla Periódica de los Elementos. En el caso de los pigmentos puede tratarse de pigmentos comercialmente disponibles. Ejemplos son pigmentos en forma de plaquitas, por ejemplo, óxido de aluminio, pigmentos de efecto tales como pigmentos de interferencia, o pigmentos como polvos en cualquier forma, tal como, por ejemplo, espinela de hierro, que sirven, por ejemplo, como pigmentos negros.

En una etapa opcional adicional, una composición de recubrimiento que contiene flúor, preferentemente como capa de sol-gel, puede aplicarse sobre la capa de cubierta y dado el caso secarse al horno. Esta puede prepararse, por ejemplo, a partir de silanos hidrofobizantes y/o oleofobizantes comercialmente disponibles o a partir de cocondensados de tales silanos con alcoxisilanos y/o ésteres de ácido ortosilícico. De esta manera, la capa protectora recibe una propiedad antiadherente adicional.

La combinación de acuerdo con la invención de una capa de cubierta tal como se define en las reivindicaciones con una capa de base habitual en sí, tal como se describe, por ejemplo, en el documento US 6162498, fue extraordinariamente sorprendente en cuanto a los conocimientos según el estado de la técnica. Contrariamente a las observaciones de los inventores, se hacen declaraciones contradictorias en la bibliografía relevante. De este modo, por la investigación de coloides o la bibliografía de sol-gel que se conoce suficientemente que al poner en contacto dos sistemas nanoestructurados, tal como diferentes partículas o capas, que presentan diferente carga superficial o diferentes valores de pH, estos sistemas precipitan entre sí o se coagulan de manera descontrolada ("precipitación coloidal") y, por lo tanto, no dan agregados ordenados o capas libres de poros.

De hecho, de acuerdo con la presente invención, se pone en contacto una capa de base que contiene silicato alcalino y/o alcalinotérreo, es decir, una composición de revestimiento alcalina o una capa de base, tal como se conoce, por ejemplo, por el documento US 6162498, con una composición de revestimiento libre de iones alcalinos y alcalinotérreos ácida o capa de cubierta, tal como se conoce, por ejemplo, por el documento DE-A-4417405. De acuerdo con el estado de la técnica, era de esperar que las diferentes cargas necesarias para estabilizar las composiciones de revestimiento o soles se neutralicen mutuamente en los límites de capa. Sorprendentemente, esta reacción interferente conocida no ocurre.

La incorporación de pigmentos o materiales de relleno en una matriz silicática no produce un vidrio homogéneo después de la compactación térmica, sino una vitrocerámica. Se sabe que en los límites de fase, el pigmento/ material de relleno cerámico de matriz de vidrio puede agrietarse debido a diferentes procesos de contracción durante la sinterización a temperaturas más altas. Se sabe que estos defectos reducen la estabilidad química. Sorprendentemente, este efecto conocido de debilitar el recubrimiento vítreo no ocurre en la capa protectora de acuerdo con la presente invención. Al contrario, en los casos mencionados, incluso se puede observar un aumento significativo de la estabilidad química.

La presente invención comprende un procedimiento para la producción de objetos de metal con capas protectoras de baja sinterización, delgadas, de tipo vidrio, vitrocerámica o cerámica con alta resistencia mecánica, térmica y química, especialmente adecuados para elementos constructivos metálicos y componentes, incluso para aquellos que se componen de metales de bajo punto de fusión, por ejemplo, aluminio, magnesio o aleaciones de los mismos, o se componen de elementos constructivos de estos metales en combinación con metales de elevado punto de fusión, siendo irrelevante el tipo del material compuesto.

Como superficie metálica que va a revestirse de acuerdo con la invención son adecuadas todas las superficies que se componen de un metal o de una aleación de metal o que comprenden el mismo o la misma, de productos semiacabados y productos acabados. Las superficies metálicas pueden estar también pretratadas, por ejemplo, galvanizadas, cromadas o esmaltadas. Como ejemplos de superficies metálicas pueden mencionarse superficies de acero, en particular acero fino, aluminio, aleaciones de aluminio, estaño, cobre, cromo o níquel, incluyendo superficies galvanizadas, cromadas o esmaltadas. Ejemplos de aleaciones de metal son en particular acero o acero fino, 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 fino así como acero galvanizado o cromado. Se prefieren especialmente las denominadas estructuras de tipo sándwich, que, por motivos de una conducción térmica mejorada o distribución térmica, contienen núcleos de aluminio o aleaciones de aluminio, que sin embargo, con el propósito de una superficie mecánicamente duradera o motivos decorativos, tienen superficies superiores e inferiores hechas de acero fino. Este material compuesto triple ha dado un resultado especialmente bueno para el área de cocina, por ejemplo para planchas de parrilla y otros aparatos y recipientes de cocina. Estos son objetos que se dotan de manera especialmente preferente con la capa protectora de acuerdo con la presente invención.

Preferentemente, la superficie metálica se limpia a fondo antes de la aplicación de la composición de revestimiento y, en particular, se libera de grasa y polvo. Antes del revestimiento puede llevarse a cabo una activación de superficie, por ejemplo, por descarga de corona o llama.

La superficie metálica o el sustrato metálico puede presentar una superficie plana o estructurada. Preferentemente, la superficie metálica presenta una superficie estructurada. Puede ser una superficie microestructurada o una estructura de mayores dimensiones. La estructura puede ser regular, tal como se obtiene, por ejemplo, mediante estampación, o ser irregular, tal como se obtiene, por ejemplo, mediante raspado, representando métodos habituales el cepillado, arenado o el granallado.

De acuerdo con la invención, en la superficie metálica o el sustrato metálico se obtienen dos o varios revestimientos delgados de vidrio, vitrocerámicos o de tipo cerámico mediante aplicación de composiciones de revestimiento correspondientes para la capa de base y la capa de cubierta sobre el sustrato directamente o sobre una capa que contiene dado el caso pigmentos o materiales de relleno y compactación térmica de las capas aplicadas. Las composiciones de revestimiento para la capa de base y la capa de cubierta son en cada caso preferentemente soles de revestimiento, en particular, soles de revestimiento dispersados, libres de aglomerado, pudiendo añadirse a la composición de revestimiento preferentemente materiales de relleno y/o pigmentos de acción catalítica de condensación.

A continuación, se dan de acuerdo con la invención explicaciones para las etapas de procedimiento preferidas y/u opcionales de acuerdo con la invención

a) La composición de revestimiento para la capa de base, que es preferentemente una solución de revestimiento compuesta o un sol de revestimiento compuesto, puede obtenerse preferentemente mediante hidrólisis y condensación de uno o varios organoalcoxilanos y dado el caso y preferentemente al menos un éster de ácido ortosilícico en presencia de al menos un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalinotérreo, que es preferentemente soluble o térmicamente descomponible. Los compuestos de metal alcalino y/o compuestos de metal alcalinotérreo preferidos son un óxido soluble, hidróxido o un compuesto soluble o térmicamente fácilmente descomponible de un metal alcalino y/o metal alcalinotérreo. Se prefiere un compuesto de metal alcalino, en particular de litio, sodio, potasio o cesio. Dado el caso, la hidrólisis o condensación puede llevarse a cabo también en presencia de sol de sílice coloidal y/o de un alcóxido del tercer o cuarto grupo principal o subgrupos de la Tabla Periódica de los Elementos, tal como los elementos B, Al, Ge, Sn, Ti, Zr, así como otros elementos tales como P o Nb. Una composición de revestimiento, que puede emplearse preferentemente para la capa de base, es, por ejemplo, aquella que se describe en el documento US-A-6162498 para la producción de una capa vítrea. A los datos expuestos en el mismo se hace referencia de manera expresa por el presente documento.

b) La composición de revestimiento, preferentemente un sol de revestimiento, para la capa de base se aplica sobre la superficie metálica del objeto, preferentemente con un grosor de película húmeda de 5 a 20 μm , de manera especialmente preferente de 8 a 11 μm . Como procedimiento de aplicación, puede emplearse cualquier procedimiento de aplicación química en húmedo habitual. Se prefiere un proceso de pulverización.

c) Por regla general, como habitualmente, es conveniente secar la composición de revestimiento aplicada, por ejemplo, secar la película húmeda hasta para polvo seco. La composición de revestimiento aplicada es habitualmente, por ejemplo, una capa de sol-gel.

d) En una forma de realización, la composición de revestimiento aplicada, en particular la capa de sol-gel, la capa de base, puede compactarse térmicamente de manera directa, para formar la capa de base de vidrio, vitrocerámica o de tipo cerámico. Las temperaturas pueden variar en un amplio intervalo, por ejemplo, en un intervalo de 250 a 700 °C, preferentemente se seca al horno a temperaturas en el intervalo de 350 a 600 °C, más preferentemente de 450 a 500 °C al horno. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo bajo las atmósferas habituales, por ejemplo, en el aire, bajo gas inerte y/o bajo condiciones oxidantes o reductoras. Tal como sabe el experto en la materia, en

función de los componentes empleados, pueden ser convenientes determinadas atmósferas, por ejemplo, una atmósfera reductora cuando se usa negro de humo como pigmento, o una atmósfera oxidante cuando se usan compuestos de hierro (III) colorantes, su color depende del mantenimiento del hierro (III) durante el proceso de secado al horno.

5 e) Sobre el sustrato dado el caso enfriado o el componente o sobre la capa de base del mismo, que ya se ha compactado y enfriado térmicamente o que, por ejemplo, solo se ha secado, se aplica la composición de revestimiento de la capa de cubierta, por ejemplo, una composición de acuerdo con el documento DE-A-4417405, que se incorpora por referencia por el presente documento, por ejemplo, Ejemplo 1. Como procedimiento de aplicación, puede emplearse cualquier procedimiento de aplicación química en húmedo habitual, prefiriéndose un proceso de pulverización. Por regla general, como habitualmente, es conveniente secar la composición de revestimiento aplicada, por ejemplo, secar la película húmeda hasta para polvo seco. La composición de revestimiento aplicada es habitualmente, por ejemplo, una capa de sol-gel.

10 15 f) La composición de revestimiento aplicada, en particular la capa de cubierta de sol-gel, se compacta térmicamente para formar la capa de cubierta de vidrio, vitrocerámica o de tipo cerámico. Las temperaturas pueden variar en un amplio intervalo, por ejemplo, en un intervalo de 250 a 700 °C, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de 350 a 600 °C, y en particular de 450 a 500 °C para el proceso de secado al horno. Grosos de capa preferidos son a este respecto de 3 a 8 µm, de manera especialmente preferente de 4 a 6 µm. Con respecto a la atmósfera, se cumple correspondientemente lo dicho la compactación térmica de la capa de base.

20 g) Como alternativa a la etapa d), el recubrimiento también puede tener lugar según e), por ejemplo después del secado del revestimiento de acuerdo con la etapa c). El proceso de secado al horno de la "doble capa" aplicada tiene lugar tal como se describe en la etapa d) o f).

25 h) La composición de revestimiento para la capa de base y/o para la capa de cubierta, que son en cada caso preferentemente un sol de revestimiento, pueden dispersarse tanto en a) como en e) pigmentos y/o materiales de relleno. En el caso de los pigmentos y materiales de relleno se trata de partículas sólidas, representando los pigmentos agentes colorantes. Dado el caso, los pigmentos o materiales de relleno, antes de la mejora de la dispersabilidad, pueden dotarse de una modificación superficial correspondiente, porque la libertad de aglomeración de la dispersión aumenta la resistencia química de la capa homogénea final. Son posibles tanto estructuras en forma de plaquitas como otras geometrías de los pigmentos o materiales de relleno.

35 Pigmentos y materiales de relleno adecuados son conocidos y, por regla general, se encuentran comercialmente disponibles. Los pigmentos cerámicos son especialmente adecuados debido a su estabilidad térmica. Ejemplos son pigmentos blancos, por ejemplo, TiO₂, pigmentos negros, por ejemplo, negro de humo, óxidos mixtos de hierro complejos, pigmentos de color para todos los colores visibles. Detalles se pueden encontrar, por ejemplo, en G. Pfaff, "Industrial Inorganic Pigments" Wiley VCH, 2008 o H. Endriss, "Aktuelle anorganische Buntpigmente", Verlag Vincentz, 1997. Los pigmentos y materiales de relleno pueden ser, por ejemplo, óxidos, por ejemplo, espinelas, rutilos, perovskitas y silicatos, sulfuros, oxinitruros, nitruros tales como BN, carburos tales como SiC o formas elementales, por ejemplo, negro de humo y carbono. Los pigmentos y materiales de relleno pueden adoptar cualquier forma posible, por ejemplo esférica, por ejemplo, espinelas de Fe, en forma de plaquitas, por ejemplo, pigmentos de interferencia, pigmentos de mica, o en forma de fibras, por ejemplo, AlOOH. Materiales de relleno adecuados son, por ejemplo, materiales de relleno abrasivos, que presentan, por ejemplo, una dureza de Mohs de al menos 7, por ejemplo, Al₂O₃ en forma de plaquitas, SiO₂ y TiO₂ en forma de plaquitas.

40 Los pigmentos de la capa de base se componen de óxidos de los elementos Al, Sn, Y, Ce, Ti o Zr o de los metales de transición Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb o Ta. Pueden usarse también mezclas o compuestos de estos óxidos, por ejemplo, espinelas, o partículas de óxido recubiertas con capas de interferencia, preferentemente que se componen de SiO₂ o Al₂O₃, o partículas en forma de plaquitas oxídicas, que también pueden comprender otras composiciones oxídicas, tales como, por ejemplo, plaquitas de mica. Pigmentos, que pueden obtenerse también en el mercado bajo el nombre de pigmentos de efecto o de interferencia, están recubiertos, por regla general, por ejemplo, con capas interferentes oxídicas de TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂ o Fe₂O₃. Debido a su efecto de interferencia, estos permiten un amplio espectro de colores distintos y generan el denominado "efecto metálico" en forma dispersada. Naturalmente, estos óxidos han de considerarse únicamente a modo de ejemplo y pueden usarse también otros. A este respecto, es irrelevante en qué tamaños de partícula se emplean estos pigmentos. En el documento WO 2008/099008 se describe un procedimiento en el que mediante una molienda en húmedo de tales pigmentos con un tamaño inicial de aproximadamente 25 µm, se obtienen pigmentos del orden de magnitud de 5 µm, que conducen a capas especialmente lisas. Para la invención, para la producción de capas de color resistentes al lavavajillas o resistentes a álcalis, no desempeñan sin embargo prácticamente papel alguno la forma y el tamaño de las partículas de pigmento. Convenientemente, las partículas no son demasiado grandes, el diámetro medio de las partículas no deberá superar el intervalo micrométrico, es decir, por ejemplo, estará por debajo de 1 mm. Partículas de pigmento preferidas tienen, por ejemplo, un diámetro medio de menos de 200 µm, preferentemente menos de 100 µm. Los tamaños estándar para los pigmentos disponibles en el mercado son, por ejemplo, de 5 a 25 µm. Las partículas también se encuentran disponibles con dimensiones esencialmente más pequeñas.

i) Opcionalmente, en el caso de requisitos especiales en cuanto al efecto antiadherente, el sistema de revestimiento puede aumentarse en una capa de cubierta que contiene flúor a lo largo de la capa de cubierta explicada anteriormente. Para ello, pueden usarse sistemas de revestimiento tal como se describen, por ejemplo, en el documento DE 19544763. Además, pueden emplearse también soluciones de polifluoroetano modificado con etoxisilano, por ejemplo, Fluorlink® S10 de Solvay Solexis, o mediante hidrólisis y condensación de uno o varios organoalcoxisilanos, uno o varios ésteres de ácido ortosilícico, polifluoroetano modificado con etoxisilano, dado el caso soles de revestimiento producidos en presencia de sol de sílice coloidal.

Estas composiciones de revestimiento que contienen flúor se usan preferentemente en una cantidad extremadamente pequeña. Se genera preferentemente solo una capa de algunos nm ("cobertura monomolecular"), en contraste con las capas de PTFE (teflón) aplicadas de otro modo, que presentan grosores de capa de varias μm , y no presentan estructura polimérica. Las composiciones de revestimiento que contienen flúor de acuerdo con la invención no están sujetas al equilibrio de "anillo-cadena" explicado anteriormente y, por lo tanto, no forman el PFOA peligroso.

La capa de base compactada es un silicato alcalino y/o silicato alcalinotérreo o una matriz de silicato alcalino y/o silicato alcalinotérreo, tratándose preferentemente de un silicato alcalino, en el que están contenidos pigmentos. Un silicato alcalino y/o silicato alcalinotérreo es un silicato que contiene iones de metal alcalino y/o iones de metal alcalinotérreo. Estos silicatos son bien conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos preferidos en el silicato son Li, Na, K, Cs, Mg, Ca y/o Ba, prefiriéndose especialmente los metales alcalinos, en particular Na y/o K. En la estructura de silicato, dado el caso, una parte de los iones Si puede estar sustituida por otros iones tales como Al, en cambio, esto no se prefiere en general. La capa de base puede obtenerse mediante aplicación química en húmedo de un sol de revestimiento obtenido según el procedimiento de sol-gel y la compactación térmica del sol de revestimiento (capa de sol-gel) habitualmente después de secado.

La capa de base compactada puede describirse como un silicato alcalino y/o silicato alcalinotérreo preferentemente vítreo. La presencia de iones lixiviables, es decir, los iones alcalinos o alcalinotérreos, en la capa de base, que reducen la estabilidad química, parece en primer lugar contraproducente, sin embargo, han demostrado ser ventajosos en términos de propiedades requeridas tales como la fuerza adhesiva y la dilatación térmica del revestimiento. Como es sabido, los sistemas silicáticos que contienen iones alcalinos tienen un coeficiente de dilatación térmica diferente (más alto) que los sistemas de silicato libres de iones alcalinos. La cantidad de esta dilatación se correlaciona con la naturaleza y la cantidad iones alcalinos o alcalinotérreos en la red silicática y puede interpretarse con la función de los iones como "convertidor de red" de ablandamiento de red. Sustratos metálicos, en particular los metales fácilmente ablandables o fundibles, presentan una dilatación térmica claramente mayor que un revestimiento silicático vítreo libre de iones. La falta de "coherencia térmica" entre el sustrato metálico y el revestimiento puede llevar a grietas por tensión, que perjudican la fuerza adhesiva y la estabilidad química. Mediante la adición de iones alcalinos o alcalinotérreos a la capa de base silicática, el coeficiente de dilatación térmica de la capa puede adaptarse al del sustrato. Con ello se evitan grietas y astillas. Hay que añadir que la capa de base, que se encuentra en contacto directo con el sustrato metálico, experimentará una unión muy fuerte, idealmente, una unión química. Esto garantiza una adherencia eficiente, que también en el caso de daño puntual, lleva a capas infiltrables.

La formación de esta unión química tiene obviamente tiene la mayor fuerza impulsora (entalpía de formación) para los parámetros de proceso seleccionados (compactación térmica). Esta unión química de sustrato y capa de base permite una buena adherencia sobre el sustrato. En el caso de una capa de base silicática libre de iones, para la unión química sería necesaria la formación de un puente de Fe-O-Si no ionogénico, que se forma solo a temperaturas esencialmente más altas.

La capa de cubierta libre de metal alcalino y alcalinotérreo compactada comprende una matriz de un compuesto de silicio oxídico, por ejemplo, un óxido de silicio, un poli(ácido silícico) o un polisiloxano, en el que están contenidos componentes adicionales dado el caso, tales como, por ejemplo, pigmentos o materiales de relleno u otros aditivos. Libre de metal alcalino y alcalinotérreo incluye a este respecto, naturalmente, libre de iones de metal alcalino y libre de iones de metal alcalinotérreo, es decir, el compuesto de silicio oxídico de la capa de cubierta no es un silicato alcalino y/o alcalinotérreo. La expresión: libre de metal alcalino y alcalinotérreo no excluye naturalmente trazas de iones de metal alcalino y metal alcalinotérreo en la capa de cubierta, que pueden incorporarse, por ejemplo, mediante impurezas ionogénicas en los componentes usados para la composición de revestimiento. De este modo, por ejemplo, en Levasil®, un sol de sílice que se estabiliza por iones Na^+ , el contenido de álcali puede ascender hasta 0,2 % en peso. Por lo tanto, si bien a través de la adición de Levasil® en la composición de revestimiento de la capa de cubierta se introducirían pequeñas cantidades de metal alcalino, pero lleva, en cambio, a la formación de un silicato alcalino. En otras palabras, capa de cubierta libre de metal alcalino y alcalinotérreo o compuesto de silicio oxídico significa que la relación atómica de Si con respecto a (metal alcalino y/o metal alcalinotérreo) es mayor que 500, en particular mayor que 1000.

En la estructura de óxido de silicio, dado el caso, una parte de los iones Si puede estar sustituida por otros iones tales como, por ejemplo, Al, en cambio, esto no se prefiere en general. La capa de cubierta puede obtenerse mediante aplicación química en húmedo de un sol de revestimiento obtenido según el procedimiento de sol-gel y la compactación térmica del sol de revestimiento (capa de sol-gel) habitualmente después de secado.

Mediante la aplicación de una capa de cubierta libre de metal alcalino y metal alcalinotérreo de sellado de acuerdo con e) sobre la capa de base a) se garantiza la resistencia química del revestimiento y, en particular, se consigue una resistencia al álcali claramente mejorada del sistema de revestimiento, que es importante para el uso en lavavajillas. Se sabe que los revestimientos que contienen iones alcalinos no sellados ("alfafisificados") están sujetos a ataque hidrolítico (químico) en el transcurso del tiempo. Este ataque depende del tipo y la cantidad de iones presentes. Esto da como resultado la lixiviación de los iones de la unión silicática y la formación de carbonatos de metal alcalino superficiales (por ejemplo, "trona"). Además, la unión silicática se convierte en un xerogel que contiene agua inestable de ácido silícico. Ambos efectos (formación de carbonato y xerogel) llevan al enturbiamiento del revestimiento previamente "transparente como el cristal" ("corrosión vítrea"). Al recubrir la capa de base de silicato alcalino y/o alcalinotérreo con una capa de barrera libre de iones, el proceso de lixiviación se ralentiza. Esto se debe al revestimiento casi libre de poros de la capa de cubierta, las rutas de difusión de los iones alcalinos o los agentes moleculares químicos agresivos (ácidos, bases, agua) se reducen significativamente. Estos constituyentes móviles solo pueden encontrarse entre sí, cuando se difunden a través de la red silicática de la capa de cubierta, que actúa como capa de barrera. Este proceso tiene lugar en la práctica con una velocidad tan baja que es prácticamente inobservable y puede hablarse de una estabilidad permanente.

Mediante la adición de los pigmentos en la capa de base, esta estabilidad puede aumentarse adicionalmente. Este efecto puede explicarse por que tal como se sabe por la bibliografía de vidrio relevante, la resistencia a los álcalis de sistemas silicáticos vítreos puede mejorarse significativamente, cuando se incorporan determinados iones estabilizadores de red en la estructura de vidrio. A estos pertenecen los elementos expuestos del tercer y cuarto grupos principales y subgrupos, así como los metales de transición del grupo del hierro. El efecto estabilizador de red observable puede explicarse con la difusión de tales iones desde la superficie del pigmento / aditivo en la microestructura o nanoestructura de poros del material de revestimiento según a), antes de que la estructura se haya compactado térmicamente dando una unión vítrea no porosa.

Un objetivo importante de esta invención era desarrollar un sistema de revestimiento con el que objetos de uso, aparatos de cocina, utensilios de cocina, cubiertos, accesorios, electrodomésticos y mucho más, en los que, además de un alto grado de efecto decorativo, se requiere también una suficiente resistencia química y en los que mediante el uso exclusivo de metales con bajo punto de reblandecimiento o fusión o el uso de estos metales en combinación con metales de alto punto de fusión (cobre, acero, acero fino, latón) no es posible el uso de esmaltes los denominados esmaltes "resistentes a ácidos" comercialmente disponibles. Uno de estos requisitos es la resistencia al lavavajillas descrita anteriormente. Ejemplos de otros requisitos son la resistencia al sudor de la piel, contra ácidos y álcalis, contra los distintos componentes en alimentos, por ejemplo, ácidos orgánicos, agentes complejantes, proteínas, tensioactivos, etc., o contra la contaminación por sal, por ejemplo, en el sector del automóvil.

La composición de revestimiento para la capa de base puede obtenerse, por ejemplo, mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I)



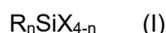
en la que los grupos X, iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, iguales o distintos entre sí, representan hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo con hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n significa 0, 1 o 2, con la condición de que se usa al menos un silano con n 1 o 2, u oligómeros derivados de los mismos, en presencia de

- a) al menos un compuesto de metal alcalino y alcalinotérreo, preferentemente del grupo de óxidos e hidróxidos o de los compuestos organometálicos de los metales alcalinos y alcalinotérreos y
- b) partículas de SiO₂ añadidas dado el caso, en particular partículas de SiO₂ a nanoescala y/o
- c) dado el caso de alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr,

El compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo puede ser, por ejemplo, un compuesto de Li, Na, K, Mg, Ca o Ba, pudiendo usarse también varios. Se trata preferentemente de compuestos básicos, por ejemplo, óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Estos óxidos e hidróxidos son preferentemente aquellos de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba. Preferentemente se usan hidróxidos de metal alcalino, en particular NaOH y KOH. Como compuestos organometálicos se tienen en cuenta, por ejemplo, alcóxidos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, alcóxidos de calcio.

Las capas base producidas de acuerdo con la invención tienen un grosor de capa de 1 a 20 µm, preferentemente de 5 a 15 µm y en particular de 8 a 12 µm.

La composición de revestimiento para la capa de cubierta puede obtenerse, por ejemplo, mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I):



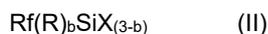
en la que los grupos X, iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, iguales o

distintos entre sí, representan 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 y *n* significa 0, 1 o 2, con la condición de que se usa al menos un silano con *n* 1 o 2, u oligómeros derivados de los mismos. Opcionalmente, la hidrólisis y la policondensación pueden llevarse a cabo en presencia de

- 5
- a) partículas de SiO₂ añadidas dado el caso, en particular partículas de SiO₂ a nanoescala y/o
 - b) dado el caso de alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr.

10 Las capas de cubierta producidas de acuerdo con la invención tienen, por regla general, un grosor de capa de 1 a 15 µm, preferentemente de 4 a 12 µm y en particular de 6 a 10 µm.

15 Las composiciones de revestimiento que contienen flúor se describen, por ejemplo, en el documento DE-A-19544763, que se incorporan por referencia por el presente documento. La composición de revestimiento para la capa antiadherente que contiene flúor, que opcionalmente se puede aplicar sobre la capa de cubierta, puede obtenerse, por ejemplo, mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (II) (fluorosilano):



20 en donde X y R son tal como se define en la fórmula (I), Rf es un grupo no hidrolizable, que presenta de 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y *b* es 0, 1 o 2, y dado el caso y preferentemente de uno o varios silanos de la fórmula general (I) tal como se define anteriormente para la capa de base y la capa de cubierta, dado el caso en presencia de

- 25
- a) partículas de SiO₂ añadidas dado el caso, en particular partículas de SiO₂ a nanoescala, y/o
 - b) dado el caso de alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr,

30 Rf presenta preferentemente de 2 a 30 átomos de C alifáticos, en donde en al menos uno de los átomos de C alifáticos está unido al menos un átomo de flúor. Preferentemente, Rf presenta al menos 2 átomos de carbono alifáticos, a los que está unido al menos un átomo de flúor. En la fórmula (II), Rf es preferentemente un grupo alquilo fluorado, por ejemplo, con 3 a 20 átomos de C y ejemplos son CF₃CH₂CH₂, C₂F₅CH₂CH₂, n-C₆F₁₃CH₂CH₂, i-C₃F₇OCH₂CH₂CH₂, n-C₈F₁₇CH₂CH₂ y n-C₁₀F₂₁-CH₂CH₂. Un ejemplo de Rf es 1H,1H,2H,2H-perfluorocetoilo, por ejemplo, 1H,1H,2H,2H-perfluorocetiltrióxosilano (FTS) es muy adecuado.

35 Como alternativa, puede emplearse un compuesto orgánico que contiene flúor, por ejemplo, perfluoroetano, está modificado con alcóxosilano. También en este caso, la composición de revestimiento que contiene flúor contiene un hidrolizado o condensado de un compuesto de silicio hidrolizable. La composición de revestimiento que contiene flúor contiene, por lo tanto, preferentemente un hidrolizado o condensado de un compuesto de silicio hidrolizable, conteniendo el hidrolizado o condensado grupos que contienen flúor, que están unidos a átomos de silicio del hidrolizado o condensado, o un compuesto orgánico de flúor está modificado con el hidrolizado o condensado. El compuesto orgánico de flúor puede ser un oligómero.

40 A continuación se proporcionan más detalles respecto a los silanos adecuados de la fórmula (I). A menos que se indique lo contrario, estas declaraciones se cumplen para los silanos de la fórmula (I), que se emplean en las composiciones de revestimiento del revestimiento base, de la capa de cubierta y de la capa antiadherente, igualmente.

45 Entre los silanos anteriores de la fórmula general (I) se encuentra al menos un silano, en cuya fórmula general *n* presenta el valor 1 o 2. Por regla general, al menos dos silanos de la fórmula general (I) se emplean en combinación o, en el caso de la capa antiadherente, un silano de la fórmula (I) y un silano de la fórmula (II). En estos casos, estos silanos se emplean preferentemente en una relación tal que el valor promedio de *n* (en una base molar) asciende a de 0,2 a 1,5, preferentemente a de 0,5 a 1,0. Se prefiere especialmente un valor promedio de *n* en el intervalo de 0,6 a 0,8.

50 En la fórmula general (I), los grupos X, que son iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo. Ejemplos concretos de grupos hidrolizables X son átomos de halógeno (en particular cloro y bromo), cianatos e isocianatos, grupos alcoxi y grupos aciloxi con hasta 6 átomos de carbono. Se prefieren especialmente grupos alcoxi, en particular grupos alcoxi C1-4 tales como metoxi, etoxi, n-propoxi e i-propoxi. Preferentemente, los grupos X son idénticos en un silano, empleándose de manera especialmente preferente grupos metoxi o etoxi.

55 En el caso de los grupos R en la fórmula general (I), que en el caso de *n* = 2 pueden ser iguales o idénticos, 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 tales grupos son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo y *tert*-butilo, vinilo, alilo y propargilo, fenilo, toliilo y bencilo. Los grupos pueden presentar sustituyentes habituales, sin embargo, los grupos de este tipo preferentemente no portan ningún sustituyente. Grupos R preferidos son grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, en particular metilo y etilo, así como fenilo.

65 De acuerdo con la invención, se prefiere cuando se emplea al menos dos silanos de la fórmula general (I), donde en un caso *n* = 0 en 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 emplean preferentemente en una relación tal que el valor promedio de n se encuentra en los intervalos preferidos indicados anteriormente. Una combinación especialmente preferida para los silanos de partida de la fórmula (I) es metil-tri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano, que se emplean preferentemente en una relación tal que el valor promedio de n se encuentra en los intervalos preferidos indicados anteriormente. Una combinación especialmente preferida para los silanos de partida de la fórmula (I) es metil-tri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano.

La hidrólisis y condensación de los compuestos de partida hidrolizables tiene lugar preferentemente según el procedimiento de sol-gel. En el procedimiento de sol-gel, los compuestos hidrolizables se hidrolizan con agua, habitualmente en presencia de catalizadores ácidos o básicos y al menos se condensan parcialmente. La hidrólisis ácida y condensación tiene lugar preferentemente en presencia de catalizadores de condensación ácidos (por ejemplo, ácido clorhídrico, Ácido fosfórico o ácido fórmico), por ejemplo a un valor de pH de preferentemente 1 a 3. La preparación de la composición de revestimiento para la capa de cubierta tiene lugar preferentemente por medio de catálisis ácida. El sol que se forma puede ajustarse mediante parámetros adecuados, por ejemplo, grado de condensación, disolvente o valor de pH, a la viscosidad deseada para la composición de revestimiento.

Otros detalles del procedimiento de sol-gel se describen, por ejemplo, en C.J. Brinker, G.W. Scherer: "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing", Academic Press, Boston, San Diego, Nueva York, Sidney (1990).

La hidrólisis y policondensación del silano o de los silanos de la fórmula general (I) en el caso de la capa de base se lleva a cabo preferentemente en presencia de al menos un compuesto del grupo de los alcóxidos, óxidos, hidróxidos o compuestos solubles o térmicamente descomponibles a temperaturas de hasta 400 °C de los metales alcalinos y alcalinotérreos. En el caso de estos compuestos se trata preferentemente de los de Li, Na, K, Cs, Mg, Ca y/o Ba. Preferentemente, se usan metales alcalinos, en particular Na y/o K. En el caso del uso de un compuesto de metal alcalino, se emplea preferentemente en una cantidad tal que la relación atómica Si: metal alcalino se encuentra en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1, En cualquier caso, la relación atómica de silicio con respecto a (metal alcalinotérreo y metal alcalino) se selecciona tan grande que el recubrimiento resultante no es soluble en agua, como, por ejemplo, en el caso del vidrio soluble. La relación atómica Si: (metal alcalino y/o metal alcalinotérreo) se refiere a la suma total de los metales alcalinos y metales alcalinotérreos presentes o iones de metal alcalino o iones de metal alcalinotérreo. Cuando, por ejemplo, no está presente ningún metal alcalinotérreo, naturalmente, la suma se refiere solo a los átomos o iones de metal alcalino presentes.

Las partículas de SiO₂ a nanoescala usadas dado el caso además de los silanos hidrolizables de la fórmula general (I) se emplean preferentemente en una cantidad tal que la relación de todos los átomos de Si en los silanos de la fórmula general (I) con respecto a todos los átomos de Si en las partículas de SiO₂ a nanoescala, se encuentra en el intervalo de 5:1 a 1:2, en particular de 3:1 a 1:1.

Por partículas de SiO₂ a nanoescala se entienden partículas de SiO₂ con un tamaño de partícula promedio (o un diámetro de partícula promedio) preferentemente de 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, productos de ácido silícico comercialmente disponibles, por ejemplo, soles de sílice, tales como Levasile®, soles de sílice de Bayer AG, o ácidos silícicos pirógenos, por ejemplo, los productos Aerosil de Degussa. Asimismo, 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, pero también pueden formarse *in situ* en la hidrólisis y policondensación de los silanos.

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

Los componentes dado el caso añadidos, que reaccionan térmicamente para dar componentes oxídicos, 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 pueden emplearse en forma de alcóxidos solubles, o compuestos solubles, que se descomponen, por ejemplo, a temperaturas de hasta 100 °C, tales como, por ejemplo, sales de ácidos orgánicos. Ejemplos de ello son acetatos, formiatos, propinatos u oxalatos, pero también todos los otros ácidos orgánicos, que son solubles en el medio de reacción. Además, se tienen en cuenta ejemplos conocidos de la bibliografía de nitratos fácilmente descomponibles.

El grupo orgánico R_f en la fórmula (II) introducido en el caso de la capa antiadherente presenta preferentemente al menos 3, preferentemente al menos 4 y en particular al menos 5 átomos de carbono alifáticos, a los que están unidos al menos uno y preferentemente al menos 2 átomos de flúor. Preferentemente, en el caso de estos grupos R_f se trata de grupos alquilo, y/o alqueno parcialmente fluorados. Otros ejemplos concretos se describen, por ejemplo, en el

documento DE 19544763, a lo que se hace referencia por el presente documento.

Como pigmentos oxídicos que van a emplearse en la capa de cubierta, se tienen en cuenta pigmentos comercialmente disponibles colorantes, tales como, por ejemplo, espinelas, en particular espinelas de aluminio, óxidos de metales de transición tales como hierro, cobalto o níquel, pero también mezclas de los mismos. Además, pueden emplearse también negros de humo para profundizar el color.

Como pigmentos de efecto se tienen en cuenta los denominados pigmentos de interferencia con composición oxídica. Para ello se tienen en cuenta todos los pigmentos de efecto comercialmente disponibles, tales como, por ejemplo, los pigmentos Iriodin® de la empresa Merck.

Para la preparación de una dispersión libre de aglomerados, se emplean modificadores de superficie comercialmente disponibles dado el caso, tal como, por ejemplo, silanos funcionales o agentes complejantes quelantes 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 complejantes quelantes son, por ejemplo, β -dicetonas.

La preparación de una composición de revestimiento pigmentada tiene lugar preferentemente mediante hidrólisis y condensación de los compuestos de partida hidrolizables para la matriz oxídica, en particular de los silanos, en presencia de pigmentos dispersados sin aglomerados, y en la composición de revestimiento de la capa de base en presencia de los compuestos alcalinos y/o alcalinotérreos.

Siguen explicaciones adicionales sobre la composición de la composición de revestimiento, por ejemplo, con respecto a otros posibles aditivos y etapas de procedimiento relacionadas con ello, por ejemplo, aplicación y secado. A menos que se indique lo contrario, estas declaraciones se cumplen en cada caso por igual para las composiciones de revestimiento de la capa de base, de la capa de acabado y de la capa antiadherente y las etapas de procedimiento relacionadas con ello.

Las composiciones de revestimiento empleadas de acuerdo con la invención pueden contener aditivos habituales en la industria de las lacas, por ejemplo, aditivos que controlan la reología y el comportamiento de secado, agentes humectantes 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 comercialmente disponibles, por ejemplo, polvos cerámicos o SiO_2 a microescala, para conseguir capas mateadas con propiedades anti-huella digital. Si se usan, la hidrólisis y policondensación de los silanos pueden tener lugar en presencia de agentes de mateado, por ejemplo, polvos cerámicos o de SiO_2 a microescala. En cambio, estos pueden añadirse más tarde a la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento empleada de acuerdo con la invención puede aplicarse sobre la superficie metálica o sobre la capa de base o capa de cubierta ya aplicada según métodos de revestimiento convencionales. Técnicas aplicables son, por ejemplo, la inmersión, colada, inundación, centrifugación, pulverización, extensión o serigrafía. Se prefieren especialmente procedimientos de revestimiento automatizados, tales como la pulverización plana, uso de robots de pulverización y pulverización automática con sustratos giratorios o pivotantes guiados por máquina. A este respecto, para la dilución pueden usarse disolventes habituales, tal como son habituales en la industria del lacado.

La composición de revestimiento aplicada sobre la superficie metálica o sobre la capa de base o capa de cubierta puede secarse, por ejemplo, a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada, por ejemplo, una temperatura de hasta 100 °C, en particular hasta 80 °C, antes de compactarse térmicamente para dar una capa de vidrio, vitrocerámica o cerámica. La compactación térmica también puede tener lugar dado el caso mediante IR o radiación láser.

Procedimientos de aplicación especialmente preferidos para las composiciones de revestimiento son el revestimiento por pulverización, procedimientos de impresión y otros tales como, por ejemplo, serigrafía, aplicación con rodillos, flexografía, tampografía, chorro de tinta, procedimientos de inmersión. Para la secuencia de compactación térmica, son especialmente convenientes las siguientes alternativas: 1) aplicar la composición para la capa de cubierta, secar al horno la capa de base, aplicar la composición para la capa de cubierta con posterior secado al horno; o 2) aplicar la composición para la capa de cubierta, secar, aplicar la composición para la capa de cubierta y posteriormente secar al horno conjuntamente ambas capas.

Para el secado o el secado previo de las composiciones de revestimiento aplicadas, son adecuados, por ejemplo, infrarrojos, calor o para sustratos no metálicos también calentamiento por medio de microondas. La compactación térmica puede tener lugar, por ejemplo, mediante calentamiento en hornos discontinuos, hornos de paso continuo u hornos de solera móvil. La compactación térmica o el secado al horno puede llevarse a cabo bajo diferentes atmósferas, por ejemplo, bajo aire, bajo nitrógeno, o en condiciones reductoras, por ejemplo, gas de reformado.

Por ejemplo, la capa antiadherente que contiene flúor puede aplicarse preferentemente mediante pulverización,

inmersión o frotación. La capa antiadherente también se compacta preferentemente igualmente, el secado al horno de la capa antiadherente puede llevarse a cabo, por ejemplo, a temperaturas entre 200 y 400 °C. En el procedimiento de acuerdo con la invención, puede aplicarse un agente adherente entre la capa de base y la capa de cubierta.

5 En la segunda etapa, sobre la capa de base se aplica la capa de cubierta preferentemente vítrea, que está esencialmente libre de iones alcalinos y/o alcalinotérreos. Una capa preferentemente vítrea de este tipo puede preverse sobre la capa producida de acuerdo con la invención, preferentemente vítrea y preferentemente pigmentada, por que la capa de base aplicada sobre la superficie metálica de acuerdo con la invención antes de la compactación térmica y preferentemente después del secado a temperatura ambiente o temperatura elevada se dota de la
10 composición de revestimiento para la capa vítrea y entonces se compactan térmicamente los dos recubrimientos.

La superficie metálica obtiene de acuerdo con la invención una capa protectora resistente a la intemperie, inhibidora de la corrosión, resistente a los arañazos, resistente a los álcalis y apta para el lavavajillas, que en particular ayuda a evitar suciedades, por ejemplo, por huellas dactilares, agua, aceite, grasa, tensioactivos y polvo.

15 Ejemplos de objetos con superficies metálicas, que son especialmente adecuados para el revestimiento de acuerdo con la invención son componentes metálicos para edificios y partes de los mismos, tales como, por ejemplo, paneles de fachada de acero, acero fino, aluminio y aleaciones de aluminio; medios locomotores y de transporte y partes de los mismos; aperos, dispositivos y máquinas para fines comerciales e industriales e investigación así como partes de
20 los mismos; objetos domésticos y aperos de trabajo para el hogar así como partes de los mismos; aparatos eléctricos y de cocina, utensilios de cocina, recipientes, cubiertos 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 enfermos. Además, los revestimientos son adecuados para su aplicación de manera análoga sobre superficies cerámicas o de vidrio.

25 A continuación se dan ejemplos concretos de materiales u objetos revestibles como sustrato. Preferentemente, las superficies que se van a revestir son superficies metálicas de acero o acero fino.

Obras de construcción (en particular edificios) y partes de los mismos:

30 fachadas interiores y exteriores de edificios, suelos y escaleras, escaleras mecánicas, ascensores, por ejemplo, sus paredes, barandillas de escaleras, muebles, revestimientos, forros, puertas, manijas (en particular con equipos antihuellas, por ejemplo, pomos de puertas), chapas de fachada, revestimiento de suelos, ventanas (en particular marcos de ventanas, repisas de ventana y manijas de ventanas), persianas, guarniciones en cocina, baño y aseo, cabinas de ducha, líneas de fontanería, cabinas de aseo, objetos generales en el área sanitaria (por ejemplo, inodoros,
35 lavabos, guarniciones, accesorios), tuberías (y en particular tuberías de desagüe), radiadores, interruptores de luz, lámparas, alumbrado, buzones de correo, cajeros automáticos, terminales de información, revestimiento resistente al agua de mar para el equipamiento de las instalaciones portuarias, goteras, canalones, antenas, antenas parabólicas, pasamanos de barandas y escaleras mecánicas, hornos, turbinas eólicas, en particular palas de rotor, monumentos,
40 esculturas y obras de arte en general con superficies metálicas, en particular aquellas que se encuentran al aire libre,

objetos domésticos y aperos para el hogar así como partes de los mismos;

45 cubos de basura, vajilla y utensilios de cocina (por ejemplo, de acero fino, aluminio, aleaciones de aluminio y metales de tipo sándwich, en particular de tres capas con un núcleo de aluminio o aleaciones de aluminio y en el exterior con otros metales, tales como, por ejemplo, acero fino), cubiertos (por ejemplo, cuchillos), bandejas, sartenes, ollas, moldes para hornear, utensilios de cocina (por ejemplo, espátulas, prensas de ajo así como soportes), dispositivos para colgar, frigoríficos, marcos de placa de cocción, encimeras, placas de calentamiento, superficies que retienen el calor, hornos (interior y exterior), hervidor de huevos, hornos microondas, hervidores de agua, parrillas, vaporeras, hornos,
50 superficies de trabajo, guarniciones en el área de la cocina, campanas extractoras de cocina, floreros, carcasa de aparatos de TV y sistemas estéreo, carcasa de electrodomésticos (eléctricos), floreros, adornos navideños, muebles, frentes de muebles de acero fino, fregaderos, lámparas y luces,

medios locomotores y de transporte (por ejemplo, automóvil, camión, ómnibus, motocicleta, ciclomotor, bicicleta, ferrocarril, tranvía, barco y avión) y partes de los mismos:

60 guardabarros de bicicletas y motocicletas, instrumentos de motocicletas, manijas de puertas, volantes, llantas de neumáticos, sistemas o tubos de escape, partes cargadas por temperatura (partes del motor, revestimientos, válvulas y tapas de válvula), forros, intercambiadores de calor latente, radiadores de vehículos, partes del equipamiento interior con superficie metálica (por ejemplo, como revestimiento resistente a los arañazos), bocas del depósito, portaequipajes, cofres de techo para automóviles, instrumentos de visualización, camiones cisterna, por ejemplo, para leche, aceite o ácido, y en general todas las partes de carrocería así como el revestimiento resistente al agua de mar para el equipamiento de barcos y embarcaciones.

65 Aperos de trabajo, dispositivos y máquinas (por ejemplo, de la construcción de plantas (industria química, industria alimentaria, centrales eléctricas) y de la tecnología energética) para fines comerciales o industriales e investigación

así como partes de los mismos:

intercambiadores de calor, ruedas de compresor, intercambiadores de espiral de hendidura, elementos de Cu para calefacción industrial, moldes (por ejemplo moldes de colada, en particular de metal), tolvas de descarga, instalaciones de llenado, extrusoras, ruedas hidráulicas, cilindros, cintas transportadoras, máquinas de impresión, platillas de serigrafía, máquinas de llenado, carcasa (de máquina), cabezales de taladrar, turbinas, tubos (interior y exterior, en particular para el transporte de líquidos y gases), agitadores, tanques agitados, baños de ultrasonidos, baños de limpieza, recipientes, equipos de transporte en hornos, revestimiento interior de hornos para la protección frente a alta temperatura, oxidación, corrosión y ácidos, botellas de gas, bombas, reactores, biorreactores, calderas (por ejemplo, calderas de combustible), intercambiadores de calor (por ejemplo, en la tecnología de procesamiento de alimentos o para calderas de combustible sólido (biomasa)), sistemas de escape, hojas de sierra, cubiertas (por ejemplo, para básculas), teclados, conmutadores, botones, rodamientos de bolas, ejes, tornillos, células solares, plantas solares, herramientas, mangos de herramientas, recipientes de líquido, aisladores, capilares, equipos de laboratorio (por ejemplo, columnas de cromatografía y campanas de ventilación) y partes de electroacumuladores y baterías.

Medios auxiliares para el juego, deporte y tiempo libre:

muebles de jardín, aparatos de jardín, herramientas, aparatos de parque infantil (por ejemplo, toboganes), snowboards, patinetes, palos de golf, mancuernas, pesas, aparatos de entrenamiento, forros, asientos en parques, parques infantiles, mobiliario y aparatos en piscinas, etc.

Aparatos, medios auxiliares y dispositivos para fines médicos y enfermos:

Instrumentos quirúrgicos, cánulas, recipientes médicos, aparatos dentales, monturas de gafas, instrumental médico (para cirugía y tratamiento dental), objetos en general en el sector de la tecnología médica (por ejemplo, tubos, aparatos, recipientes) y sillas de ruedas, así como equipos hospitalarios muy en general.

Además de los objetos anteriores, naturalmente, otros objetos y partes de los mismos ventajosamente pueden dotarse de las capas superficiales anteriores, tales como, por ejemplo, juguetes, joyas o monedas.

Se prefieren especialmente todos los objetos posibles en el sector doméstico (equipos de cocina de todo tipo, utensilios de cocina de todo tipo, muflas de placa de cocina, de microondas y de parrilla, placas de parrilla y enrejados de parrilla, incineradoras, tecnología de los alimentos, ingeniería química e ingeniería farmacéutica (tubos, recipientes, reactores), instalaciones de secado por pulverización y otras instalaciones de secado, instalaciones de gas escape de todo tipo, plantas industriales (industria papelera, por ejemplo cilindros y rodillos), plantas de tratamiento de aguas y aguas residuales, tecnología del automóvil (sistemas de escape), industria cerámica (azulejos, sanitarios y otras superficies cerámicas).

La invención es adecuada en particular para recipientes, en particular para utensilios de cocina. A este respecto, se prefiere que la capa protectora de acuerdo con la invención esté dispuesta en el lado interior o una parte del lado interior del recipiente. Adicionalmente, una superficie metálica del lado exterior o de una parte del lado exterior del recipiente puede estar provista de una segunda capa protectora, que comprende una capa de base que comprende una matriz de un silicato alcalino y/o alcalinotérreo, que contiene al menos un pigmento, que comprende una capa de cubierta que comprende una matriz de un silicato alcalino y/o alcalinotérreo, que preferentemente comprende un material de relleno, preferentemente un material de relleno abrasivo, por ejemplo, un material de relleno en forma de plaquitas. La capa de base de la capa protectora exterior corresponde a este respecto en estructura y composición de la capa de base a la capa protectora de acuerdo con la invención, prefiriéndose que la capa de base de la capa protectora exterior contenga un pigmento catalíticamente activo. La capa de cubierta de la capa protectora exterior corresponde igualmente a la estructura de la capa de base de la capa protectora de acuerdo con la invención, prefiriéndose que la capa de cubierta de la capa protectora exterior contenga un material de relleno, es decir, partículas blancas o transparentes. Como pigmentos y materiales de relleno, en la capa protectora exterior pueden emplearse los mismos que se han descrito para la capa protectora de acuerdo con la invención. Materiales de relleno especialmente adecuados para la capa de cubierta de la capa protectora exterior son, por ejemplo, Al_2O_3 , SiO_2 y TiO_2 y en particular materiales de relleno abrasivos, que presentan, por ejemplo, una dureza de Mohs de al menos 7, por ejemplo, Al_2O_3 en forma de plaquitas, SiO_2 y TiO_2 en forma de plaquitas. Además, pueden usarse materiales de relleno no oxidicos, abrasivos, estables a la hidrólisis, por ejemplo, nitruros tales como BN y carburos tales como SiC.

Los siguientes ejemplos explican la invención sin limitarla.

Ejemplos

A) Preparación de los soles de revestimiento

A1a) Capa de base que contiene iones alcalinos (no de acuerdo con la invención)

750 ml de metiltrietoxisilano, 210 ml de tetraetoxisilano, 12 g de NaOH y 16,8 g de KOH se ponen en un recipiente de vidrio que se puede cerrar con un agitador y se agita vigorosamente. Entonces se agregaron 96 ml de agua destilada

gota a gota con agitación vigorosa. A continuación, la solución de reacción se agitó durante una hora adicional a temperatura ambiente.

5 A1b) Capa de base que contiene iones alcalinotérreos (no de acuerdo con la invención)

Se hirvieron 415 mg de calcio en etanol anhidro bajo nitrógeno, hasta que el calcio se haya disuelto. A la solución aún caliente de etóxido de calcio se añadió una mezcla de 23,3 g de metiltrietoxisilano, 6,5 g de tetraetoxisilano y 3,34 g de agua en 3,34 g de isopropanol, que previamente se hirvió durante 30 minutos a reflujo. La preparación se agitó durante 12 h a TA.

10 A1c) Capa de base que contiene iones alcalinos con pigmento negro que contiene iones Fe (de acuerdo con la invención)

Se dispersan previamente 350 g del pigmento negro PK 3097 (Ferro) en 500 g de butilglicol con agitación. A continuación, la dispersión se añadió a 2,5 kg del sistema de matriz A1a) y se agitó adicionalmente durante 1 hora.

15 A2) Capa de cubierta libre de iones alcalinos con material de relleno a nanoescala

20 87,4 g de metiltrietoxisilano, 25,0 g de tetraetoxisilano se mezclaron con 27 g de Levasil® 300/30 y a continuación se añadieron gota a gota 820 mg de HCl conc. Después 5 min de agitación, tuvo lugar la adición de una mezcla de 29,1 g de metiltrietoxisilano y 8,3 g de tetraetoxisilano. Otros 5 minutos más tarde, se añadieron 18,5 g de agua y la solución de reacción se agitó durante 15 minutos.

25 A3a) Capa superior que contiene flúor I:

Se disponen previamente 25 g de Fluorlink S10 (Solvay) y 1,25 g de TEOS en 465 g de etanol. Bajo agitación intensiva, se añadieron gota a gota 30 mg de ácido sulfúrico y la mezcla se agitó posteriormente a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación se diluyó la mezcla con 1 kg de etanol.

30 A3b) Capa superior que contienen flúor II con material de relleno a nanoescala:

35 35,7 g (0,2 mol) de metiltrietoxisilano, 11,3 g (0,054 mol) de tetraetoxisilano y 20,0 g (0,1 mol de SiO₂) de Levasil® 300/30 se agitaron durante 5 minutos y a continuación se añaden gota a gota 0,4 g de HCl (37 % en peso). Después de 30 minutos, se añaden 0,56 g (0,0071 mol) de (3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-tridecafluorooctil)trietoxisilano y la mezcla se agita durante 30 minutos más. A continuación, se añadieron 140 g de isopropanol y 1,4 g de Amberlyst A21. Después de 30 minutos, el intercambiador de iones se separó por filtración.

B) Aplicación y curado de las capas

40 B1) Capa de base:

La capa de base se aplicó mediante pulverización húmeda con un grosor de película húmeda de aproximadamente 15 µm y a continuación se calentó en función del sustrato metálico usado hasta 450-550 °C.

45 B2) Capa de cubierta:

La capa de cubierta se aplicó mediante pulverización húmeda con un grosor de película húmeda de aproximadamente 10 µm y a continuación se calentó en función del sustrato metálico hasta 450-550 °C.

50 B3) Capa superior que contiene flúor:

La solución recién preparada o bien se frota sobre el sustrato o bien se pulveriza. El curado tiene lugar a 250-300 °C.

Valoración

55 Resistencia al lavavajillas

60 Sustratos (plaquitas de acero fino de 10 cm x 10 cm) provistos de una doble capa que consiste en una capa de base de acuerdo con A1a, b o c y una capa de cubierta de acuerdo con A2 (sin capa superior que contenga flúor), que se produjeron tal como se describe anteriormente, se lavaron tres veces por semana en un lavavajillas convencional durante un periodo de tiempo de 12 meses (tipo: Siemens Series IQ) con el uso de un agente de limpieza comercialmente disponible (compact tabs 3 in 1, aro) a 65 °C.

65 Las muestras se evaluaron con respecto a la óptica y la adherencia. No es posible detectar defectos de ningún tipo incluso después de 12 meses, ni con el microscopio ni con los ojos. Las mediciones del nivel de brillo muestran que el nivel de brillo de las muestras no cambia dentro del alcance de la imprecisión de la medición. La adherencia sigue

siendo muy buena incluso después de 12 meses (prueba de cinta de corte transversal: 0/0).

Para la comparación, se prepararon muestras tal como se describe anteriormente, excepto que se aplicaron solo una capa de acuerdo con A1a, solo una capa de acuerdo con A1b, una doble capa que se compone de dos capas de acuerdo con A1a o una doble capa que se compone de dos capas de acuerdo con A1 b. Los ejemplos comparativos se probaron para determinar la resistencia al lavavajillas tal como se describe anteriormente.

Ya en el transcurso de varias semanas, se muestra el siguiente patrón de error: pérdida del nivel de brillo (enturbiamiento), defectos puntuales, visibles con los ojos y también desprendimientos de partes de la capa. Las capas se pueden retirar parcialmente con una cinta adhesiva sin la aplicación de un corte transversal.

Resistencia química

Sustratos (plaquitas de acero fino de 10 cm x 2 cm) provistos de una doble capa que consiste en una capa de base de acuerdo con A1a, b o c y una capa de cubierta de acuerdo con A2 (sin capa superior que contenga flúor), que se produjeron tal como se describe anteriormente, se hirvieron durante un periodo de tiempo de 24 h (1 día) hasta 7 días en soluciones de la siguiente composición (T = 100 °C):

- a) ácido cítrico al 10 %
- b) agua destilada
- c) salsa de sado + adición de vinagre, azúcar, ketchup, mostaza, mermelada, vino.

No hay daños en los revestimientos incluso después de 7 días. La óptica y la adherencia no varían. En el caso del agua destilada, el ensayo también se llevó a cabo también con la adición del indicador de pH fenolftaleína. El agua permanece incolora durante todo el periodo de tiempo.

Los ejemplos comparativos descritos anteriormente se sometieron a prueba igualmente para determinar la resistencia química. A este respecto, en el periodo de tiempo de 24-48 horas de cocción continua, resultaron los siguientes patrones de error: decoloración irreversible de las capas, pérdida del nivel de brillo, desprendimiento puntual, parcial o completo del revestimiento del sustrato. Los ensayos con agua que contiene fenolftaleína dieron como resultado, en función de la concentración de iones alcalinos o alcalinotérreos usada, una fuerte coloración violeta del agua.

Resistencia a la cocción/propiedades antiadherentes

Sobre sustratos (placas de acero fino de 30 cm x 20 cm) provistos de una doble capa que se compone de una capa de base de acuerdo con A1a,b o c y una capa de cubierta de acuerdo con A2 (sin capa superior que contiene flúor), que se produjeron tal como se describe anteriormente, se llevaron a cabo los siguientes ensayos a 220 °C-300 °C:

- asar pescado, carne, huevo, tortitas, ketchup, miel
- hervir una solución de NaCl al 3 % hasta sequedad
- calentar la placa recubierta seca y entonces enfriar bruscamente con agua fría.

Resulta que todos los procedimientos de cocción pueden llevarse a cabo sin perjudicar las capas, no pueden detectarse ni desprendimientos ni defectos. El efecto antiadherente de las capas está presente, las placas pueden limpiarse sin problemas con un paño de cocina. Solo en el caso de huevo/clara de huevo se muestra cierta adherencia, que, no obstante, se puede retirar por completo raspando ligeramente con un utensilio de cocina. Las superficies recubiertas pueden trabajarse con medios auxiliares de cocina metálicos (cucharas, tenedores, espátulas, etc.), sin que aparezcan problemas.

Los ejemplos comparativos descritos anteriormente se probaron de manera similar para determinar la resistencia a la cocción/propiedades antiadherentes. En este sentido, resulta el siguiente patrón de errores: fuerte adherencia de los alimentos, en particular de huevo. Las adherencias solo se pueden retirarse de nuevo con el uso de medios auxiliares para frotar (esponjas, limpiadores abrasivos). En el caso de las impurezas de huevo, el procedimiento de limpieza conduce a desprendimientos puntual de la capa. Los ensayos de cocción o enfriamiento brusco llevan al desprendimiento plano de las capas.

Además se sometieron a prueba patrones, que contienen o bien solo una capa de acuerdo con A2 (con o sin material de relleno) o bien una doble capa que se compone de capas de acuerdo con A2 (con o sin material de relleno), que se prepararon tal como se describe anteriormente.

En el caso de los ensayos de cocción o del experimento de evaporación, resulta un resultado similarmente bueno tal como se describe anteriormente. No obstante, en el caso de los ensayos de enfriamiento, que pueden aparecer por el estrés térmico del cambio rápido y masivo de temperatura, pueden aparecer defectos/desprendimientos puntuales. Además, en estos casos, debido a una adherencia insuficiente al sustrato, es posible un daño más ligero por medios auxiliares mecánicos. Golpear con el dorso de una cuchara de metal sobre las capas lleva a la descamación puntual.

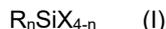
5 Como comparación, se sometieron a prueba sustratos dotados de una doble capa que se compone de capa de base de acuerdo con A1a y una capa de cubierta de acuerdo con A2 y una capa superior adicional que contiene flúor (de acuerdo con A3a o A3b), que se produjeron tal como se describe anteriormente. Resulta un excelente efecto antiadherente para todos los alimentos. O bien no se adhiere nada en absoluto durante la cocción, o bien los residuos pueden retirarse mediante agua fría corriente. Ensayos de evaporación y enfriamiento brusco no llevan a un deterioro óptico.

REIVINDICACIONES

1. Objeto que comprende una superficie metálica, que está provista de una capa protectora de vidrio, vitrocerámica o de tipo cerámico, en el que la capa protectora comprende una capa de base que comprende una matriz de un silicato alcalino y/o alcalinotérreo y una capa de cubierta libre de metal alcalino y alcalinotérreo que comprende una matriz de un compuesto de silicio oxídico, en el que la capa de base presenta un grosor de capa de 1 a 20 μm , caracterizado por que en la capa de base están contenidos uno o varios pigmentos seleccionados de un óxido de uno o varios elementos seleccionados de Al, Sn, Y, Ce, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta.
2. Objeto según la reivindicación 1, caracterizado por que en la capa de cubierta están contenidos uno o varios pigmentos y/o materiales de relleno.
3. Objeto según la reivindicación 2, caracterizado por que el material de relleno o el pigmento es un óxido de uno o varios elementos seleccionados de los elementos de los grupos principales III y IV y de los subgrupos I a V y VIII de la Tabla Periódica de los Elementos, en particular seleccionados de B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta, y/o un compuesto no oxídico, en particular seleccionados de compuestos de los grupos principales III a V, por ejemplo, BN, SiC, grafito o negro de humo.
4. Objeto según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que al menos uno de los pigmentos y/o materiales de relleno es en forma de plaquitas.
5. Objeto según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que sobre la capa de cubierta está aplicada una capa antiadherente que contiene flúor y que contiene silicio.
6. Objeto según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la relación atómica Si: (metal alcalino y/o metal alcalinotérreo) en la capa de base se encuentra en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1.
7. Objeto según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la capa de base y/o la capa de cubierta se pueden obtener según un procedimiento en el que una composición de revestimiento producida según el procedimiento de sol-gel se aplica químicamente en húmedo sobre la superficie metálica o la capa de base y se compacta térmicamente.
8. Objeto según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que el objeto es un recipiente, preferentemente un utensilio de cocina, en el que la capa protectora está dispuesta en el lado interior o una parte del lado interior del recipiente.
9. Objeto según la reivindicación 8, caracterizado por que el recipiente, sobre una superficie metálica del lado exterior o de una parte del lado exterior, presenta una capa protectora exterior que comprende una capa de base que comprende una matriz de un silicato alcalino y/o alcalinotérreo, que contiene preferentemente al menos un pigmento, que comprende una capa de cubierta que comprende una matriz de un silicato alcalino y/o alcalinotérreo, que comprende al menos un material de relleno, preferentemente un material de relleno abrasivo, por ejemplo, un material de relleno en forma de plaquitas.
10. Procedimiento para la producción de una capa protectora de vidrio, vitrocerámica o de tipo cerámico, que comprende una capa de base y una capa de cubierta, sobre una superficie metálica de un objeto, caracterizado por que
- a) sobre la superficie metálica se aplica químicamente en húmedo una composición de revestimiento, que contiene un silicato alcalino y/o un silicato alcalinotérreo, y se compacta térmicamente, para formar la capa de base, y
- b) sobre la capa de base se aplica químicamente en húmedo una composición de revestimiento, que comprende un hidrolizado o condensado libre de metal alcalino y alcalinotérreo de uno o varios silanos hidrolizables, y se compacta térmicamente, para formar la capa de cubierta,
- pudiendo tener lugar la compactación térmica para la formación de la capa de base antes de la aplicación de la composición de revestimiento para la capa de cubierta o después junto con la compactación térmica para la formación de la capa de cubierta, y la capa de base presenta un grosor de capa de 1 a 20 μm , caracterizado por que en la capa de base están contenidos uno o varios pigmentos seleccionados de un óxido de uno o varios elementos seleccionados de Al, Sn, Y, Ce, Ti, Zr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb y Ta.
11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que la composición de revestimiento para la capa de base y la composición de revestimiento para la capa de cubierta se produce mediante un procedimiento de sol-gel.
12. Procedimiento según la reivindicación 10 o la reivindicación 11, caracterizado por que la composición de revestimiento aplicada y dado el caso seca de la capa de base y/o de la capa de cubierta se compacta a una temperatura en el intervalo de 250 a 700 $^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 350 a 600 $^{\circ}\text{C}$.

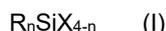
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado por que

a) la composición de revestimiento de la capa de base se obtiene mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I)



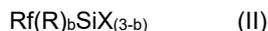
en la que los grupos X, iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, iguales o distintos entre sí, representan hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n significa 0, 1 o 2, con la condición de que se usa al menos un silano con n igual a 1 o 2, u oligómeros derivados de los mismos, en presencia de al menos un compuesto de metal alcalino o alcalinotérreo, preferentemente un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos y de los compuestos organometálicos de los metales alcalinos y alcalinotérreos, partículas de SiO₂ a nanoescala dado el caso añadidas y/o dado el caso de alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr, y/o

b) la composición de revestimiento de la capa de cubierta se obtiene mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I):



en la que los grupos X, iguales o distintos entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los restos R, iguales o distintos entre sí, 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 se usa al menos un silano con n igual a 1 o 2, u oligómeros derivados de los mismos, dado el caso en presencia de partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas y/o alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr, y/o

c) la composición de revestimiento de la capa antiadherente empleada dado el caso se obtiene mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I):



en la que X y R son tal como se define en la fórmula general (I), R_f es un grupo no hidrolizable, que presenta de 1 a 30 átomos de flúor unidos a átomos de carbono alifáticos, y b es 0, 1 o 2, y dado el caso uno o varios silanos de la fórmula general (I) tal como se define anteriormente, dado el caso en presencia de partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas y/o alcóxidos o compuestos solubles de los metales B, Al, Si, Ge, Sn, Y, Ce, Ti o Zr, o mediante hidrólisis y policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I), en la que X y R son tal como se define anteriormente y n es 0 en presencia de un compuesto de flúor orgánico.

14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado por que en la composición de revestimiento para la capa de base, la relación atómica Si: (metal alcalino y/o metal alcalinotérreo) se encuentra en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque la composición de revestimiento de la capa de cubierta contiene pigmentos y/o materiales de relleno.

16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 10 a 15, caracterizado por que sobre la capa de cubierta se aplica una composición de revestimiento que contiene flúor y se seca al horno térmicamente, para formar una capa antiadherente, comprendiendo la composición de revestimiento que contiene flúor un hidrolizado o condensado de un compuesto de silicio hidrolizable.