

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 755 076**

51 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)
B05D 5/08 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)
B32B 17/06 (2006.01)
B32B 17/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2013 PCT/EP2013/074298**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.05.2014 WO14079893**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2013 E 13826841 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2019 EP 2922981**

54 Título: **Capas anti-calcáreas altamente resistentes a la abrasión, con alta resistencia química**

30 Prioridad:

21.11.2012 DE 102012022731

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

21.04.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ENDRES, KLAUS;
SCHMIDT, CHRISTIAN;
GENOLET, LUIS;
KUTZKY, BARBARA y
SCHNEIDER, HEIKE**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 755 076 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

Capas anti-calcáreas altamente resistentes a la abrasión, con alta resistencia química

5 La invención se refiere al uso de capas especiales en calidad de capas anti-calcáreas.

10 Los depósitos de calcio o formaciones calcáreas son precipitados de carbonatos y sulfatos insolubles de agua dura, que se pegan en el interior de calderas, tuberías o válvulas, por ejemplo, las válvulas de seguridad, como una costra sólida. El depósito de calcificación y el daño asociado con este a la pared de las calderas o las tuberías y las válvulas pueden conducir a daños drásticos que incluyen hasta la falla funcional de equipos y componentes.

15 La formación de depósitos de cal sobre superficies metálicas o cerámicas depende de varios factores que se describen, por ejemplo, en A. H. Howland et al., J. Appl. Chem. 1951, páginas 320-327. Además de los ingredientes tales como, por ejemplo, el CaCO_3 que están contenidos en el agua, sus características de solubilidad, nucleación y crecimiento cristalino desempeñan naturalmente un papel decisivo en el crecimiento de los depósitos. Otro parámetro decisivo es la adhesión química, física o mecánica de impurezas en las superficies.

20 Mientras que en muchas aplicaciones no pueden verse influenciados los ingredientes en el agua, por lo general con un revestimiento apropiado es posible influir en el resto de los parámetros. Cuanto menor sea el número de gérmenes de nucleación que estén presentes o se formen en las superficies, tanto menor es reducirá la formación de depósitos. Sin embargo, al formarse las incrustaciones de cal, estas pueden ser retiradas más fácilmente cuando hay una mala adherencia en la superficie. Esta mala adherencia puede lograrse mediante superficies tan lisas como sea posible, por lo cual se crea una superficie real más pequeña y se reduce o elimina la posibilidad de fijación en poros, agujeros o rayaduras, y, ante todo, impidiendo la adhesión química.

25 Los revestimientos anti-incrustaciones son revestimientos sobre una superficie que, en comparación con la superficie sin tal capa anti-calcárea, reducen o evitan depósitos calcáreos en la superficie, y/o permiten una fácil eliminación de los depósitos de cal resultantes.

30 Como materiales de revestimiento que cumplan los requisitos anteriores entran en consideración en principio los revestimientos metálicos, que se aplican galvánicamente o mediante técnicas de vacío, o capas de cerámica. En el caso de los revestimientos metálicos pueden producirse capas duras, estables a la temperatura, pero que usualmente no son transparentes y para su aplicación deben estar disponibles equipos específicos, cuya integración a los procedimientos de producción es compleja.

35 En las capas cerámicas, principalmente los materiales no oxidados parecen ser apropiadas. Estos materiales de capa extremadamente duros y resistentes a la abrasión conducen a un alisamiento de la superficie del metal y, debido al carácter no oxidado, también a una mala unión de los depósitos de cal. Sin embargo, también se requiere un equipo complicado y caro para la aplicación de la capa que se efectúa a través de CVD o PVD.

40 Las capas delgadas vítreas, transparentes, a base de sistemas de sol-gel y sistemas a nano-escala pueden prepararse mediante procedimientos de revestimiento húmedo. En el documento DE-A-10 2004001097 o WO-A-2005066388 se describe una tecnología de revestimiento, con la cual pueden obtenerse capas delgadas de sólo unos pocos μm sobre las superficies metálicas. A pesar de estos espesores pequeños, las capas son muy resistentes a la abrasión y no pueden ser rayadas, por ejemplo, con esponjas abrasivas que contienen corindón. Tales capas que permiten la preparación de revestimientos inorgánicas, libres de grietas, sobre vidrio y metal, en contraste con las capas inorgánicas, descritas en el estado de la técnica, en las cuales puede lograrse un espesor de capa crítico de un máximo de 100 a 300 nm, pueden lograrse espesores de capa de hasta 10 μm .

50 Se conoce un sistema de revestimiento para acero inoxidable 1.4301, el cual permite capas similares al vidrio, transparentes, sin grietas, con un espesor de capa de aproximadamente 5 μm . Las capas no muestran después de 1000 ciclos de ensayo de abrasión Taber (rueda de fricción CS-10F, 500 g de carga) un desgaste visible o medible.

55 La desventaja de estos materiales es su estabilidad hidrolítica insuficiente para ciertas aplicaciones, especialmente a temperaturas más altas y su resistencia a la abrasión insuficiente para determinadas aplicaciones. Es decir, materiales de este tipo tienen una resistencia limitada en medios ácidos, pero principalmente en medios alcalinos. Los materiales de revestimiento descritos anteriormente pueden disolverse, por ejemplo, en solución diluida de hidróxido de sodio a temperatura ligeramente elevada. Por lo tanto, las capas de este tipo pueden emplearse solo de manera condicionada para la aplicación a temperaturas elevadas y en medios alcalinos.

60 Como se sabe de la literatura publicada de sol-gel, la resistencia química de tales capas puede ser mejorada mediante el uso de iones que actúan como catalizadores de reticulación. Estos pueden ser, por ejemplo, de hierro, aluminio, circonio o titanio. Sin embargo, los aditivos de este tipo afectan, como ya se conoce por la literatura de sol-gel, las propiedades de tratamiento de las pinturas de revestimiento por su aceleración de reticulación catalítica.

65

La publicación WO 2009/130288 A1 se refiere a un revestimiento anti-calcáreo de aparatos que están en contacto con agua, en cuyo caso el recubrimiento se obtiene mediante polimerización en fase de plasma de uno o de varios silanos.

5 La publicación DE 102010011185 A1 se refiere a objetos que comprenden una superficie metálica que se provee de una capa protectora de vidrio, de cerámica vitrificada de un material similar a cerámica, la cual comprende una capa básica que comprende una matriz de un silicato de metal alcalino y/o alcalinotérreo y una capa de cubierta libre de metal alcalino y de metal alcalinotérreo la cual comprende una matriz de un compuesto de silicio oxídico.

10 El objeto de la invención consistía en proporcionar un sistema de revestimiento como revestimiento anti-calcáreo para superficies de metal o cerámicas, el cual reduce o pide la adhesión y el crecimiento de los depósitos de incrustaciones y/o permite una extracción más fácil de las incrustaciones calcáreas resultantes. El sistema de revestimiento también debe permitir, además, un revestimiento transparente, translúcido o de color y poder aplicarse a través de un procedimiento de revestimiento húmedo-químico. Además, debe hacer posible emplear capas de este tipo en medios en los cuales se requiere una alta estabilidad hidrolítica. Además, el sistema de revestimiento debe tener una alta resistencia a la abrasión.

15 El objetivo pudo lograrse sorprendentemente mediante el uso de un revestimiento de una capa de que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica en calidad de recubrimiento anti-calcáreo sobre al menos una superficie metálica o inorgánica de un objeto o material, en donde la capa que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica puede obtenerse aplicando una composición de revestimiento por medio de la química húmeda sobre al menos una superficie metálica o una superficie inorgánica del objeto o material y el curado de la composición de revestimiento, en donde la composición de revestimiento es un hetero-condensado y un monómero orgánico, oligómero copolímero que comprende al menos un grupo polimerizable seleccionado de grupos epóxido, vinilo, acrílico y metacrilato; y el hetero-condensado es siloxano de metal o de boro y contiene unidades de heteroátomos que se seleccionan de B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, que se incorporan a la composición del esqueleto de siloxano por medio de puentes de oxígeno y las unidades de siloxano en las que el átomo de silicio contiene un grupo orgánico no hidrolizable, preferiblemente grupo orgánico polimerizable no hidrolizable, y

20 en cuyo caso la matriz híbrida inorgánicas-orgánica es un polímero de IPN (red polimérica interpenetrante) de dos polímeros interpenetrantes, más específicamente condensado inorgánico polímero orgánico.

25 Sorprendentemente, el revestimiento se caracteriza por un gran efecto anti-calcáreo. En la prueba de calcificación sobre componentes metálicos pudo mostrarse que mediante el uso del revestimiento anti-calcáreo la calcificación puede reducirse significativamente. De esta manera el depósito de cal que componentes no revestidos se encontraba en 3,5 g después de 300 ciclos de prueba, en componentes revestidos se reducen a 0,4 g. Sin desear vincularse a una teoría, se sospecha que esto puede atribuirse, entre otras cosas, a un efecto de planarización de la capa anti-calcárea y al ángulo de contacto modificado de la superficie de la capa. El ángulo de contacto puede incrementarse a 78° mediante el recubrimiento anti-calcáreo en comparación con el componente sin revestir que tiene un ángulo de contacto de 48°.

30 Sorprendentemente, estos sistemas se caracterizan por una alta resistencia a la hidrólisis. Puesto que la capa puede ser aplicadas mediante química húmeda, la preparación también es simple y económica, y objetos o materiales con una geometría compleja también pueden ser provistos del revestimiento anti-calcáreo.

35 El revestimiento anti-calcáreo también puede prepararse casi transparente y pueden insertarse capas intermedias entre la superficie del metal o la superficie inorgánica y el revestimiento anti-calcáreo. Por lo tanto, según la necesidad, es posible generar efectos de color alojando productos colorantes correspondientes en la capa anti-calcárea o en la capa intermedia opcional. Además, las capas pueden ser capas muy delgadas.

40 A continuación, la invención se explica en particular.

45 Como material u objeto a revestir según la invención, que tienen al menos una superficie de metal o superficie inorgánica, son adecuados todos los objetos o materiales o materiales que se componen de un metal o un material inorgánico, o que comprenden al menos una superficie de metal o superficie inorgánica, por ejemplo, objetos o materiales de un material diferente, que sobre al menos una superficie se provee de una capa de metal o una capa inorgánica o un componente de metal o un componente inorgánico.

50 En esta solicitud, metal también incluye siempre aleaciones de metales. Por superficies inorgánicas se entienden aquí todas las superficies inorgánicas que son diferentes de las superficies metálicas. Los ejemplos preferidos de superficies inorgánicas son superficies hechas de cerámica o de un material mineral. Ejemplos de artículos o materiales con superficie mineral son rocas, tales como grava o piedra triturada y arena.

55 Los artículos o materiales con una superficie de metal o superficie inorgánica pueden ser, por ejemplo, productos semi-acabados tales como planchas, chapas, varillas o alambres, roca, partículas, componentes o productos terminados, tales como calderas, tanques y principalmente tuberías, sistemas de control de arena y válvulas o válvulas de seguridad. En la superficie del metal o en la superficie inorgánica el objeto o el material pueden proveerse

completamente del revestimiento anti-calzáreo. Por supuesto, también es posible proveer solamente regiones individuales o partes de la superficie del metal o de la superficie inorgánica anti-calzáreo de la capa anti-calzárea si, por ejemplo, solo determinadas regiones requieren de una protección correspondiente. Por ejemplo, puede ser suficiente por lo regular que en el caso de objetos tales como calderas, tanques, tuberías y válvulas, principalmente válvulas de seguridad si las superficies internas o las superficies que entran en contacto con agua o con productos que contienen agua se provean de revestimiento anti-calzáreo.

Ejemplos de metales adecuados para la superficie metálica del objeto o material son aluminio, titanio, estaño, zinc, cobre, cromo o níquel, incluyendo galvanizado, cromo o superficies esmaltadas. Ejemplos de aleaciones metálicas son, en particular, acero o aleaciones de acero, aluminio, magnesio y cobre inoxidable como el latón y el bronce. Se utilizan en particular las superficies de metal preferidas de acero, acero inoxidable, galvanizado, acero cromado o esmaltado o titanio. La superficie de cerámica puede ser de cualquier cerámica ordinaria, por ejemplo, una cerámica convencional basada en los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 o MgO o los óxidos mixtos correspondientes.

La superficie metálica o inorgánica pueden tener una superficie plana o con textura. La geometría del objeto o del material o el metal o la superficie inorgánica, puede ser simple, como por ejemplo una placa simple, pero también compleja, por ejemplo, con bordes, curvas, elevaciones o depresiones. Preferiblemente, la superficie metálica o inorgánica se limpia antes de la aplicación de revestimiento anti-calzáreo y se libera de grasa y polvo. Antes del revestimiento también puede realizarse un tratamiento superficial como, por ejemplo, una descarga de corona. También puede aplicarse una capa intermedia entre la superficie del metal o la superficie inorgánica y el revestimiento anti-calzáreo, por ejemplo, una capa de adhesivo o una capa coloreada para lograr efectos ópticos.

En una forma preferida de realización, la capa que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica comprende además al menos un material de relleno o al menos un pigmento. Los materiales de relleno o pigmentos son partículas. Las partículas pueden tener cualquier forma deseada. Estas pueden ser, por ejemplo, esféricas, en forma de bloque o en forma de plaquetas. El experto en la materia sabe que las partículas a menudo pueden tener una forma más o menos irregular, por ejemplo, cuando están presente como agregados. Si no hay direcciones preferenciales, para la determinación de tamaño con frecuencia se supone que la forma es de una esfera. En el caso de partículas laminares o partículas escamosas hay dos direcciones preferidas.

Se prefiere particularmente que el diámetro de las partículas del relleno o del pigmento o en el caso de geometría con forma de plaquetas de las partículas del relleno o del pigmento, el espesor de las partículas de pigmento o de relleno, sea menor que el espesor de capa de la capa del material composite. El tamaño de los materiales de relleno o pigmentos puede variar ampliamente dependiendo del revestimiento anti-calzáreo usado. De manera conveniente, el diámetro de los materiales de relleno y los pigmentos empleados se encuentra en el intervalo de 1-20 μm , más preferiblemente 1,5 a 15 μm , de modo particularmente preferible 2 - 10 μm y principalmente de 2,5 a 6 μm .

Por el diámetro para materiales de relleno o pigmentos que no tienen forma de plaquetas, es decir, partículas sin direcciones preferidas, se entiende aquí el diámetro promedio de partículas referido a la media de volumen (valor d_{50}). Este valor puede ser determinado, por ejemplo, mediante dispersión dinámica de láser, por ejemplo, con un UPA (Analizador de Partículas Ultrafinas, Leeds Northrup).

Los tamaños de las partículas de los materiales de relleno en forma de placas o pigmentos, es decir, el espesor y el diámetro, puede ser determinados, por ejemplo, mediante microscopía óptica por evaluación óptica de la imagen. Puesto que se trata de partículas laminares, el diámetro se refiere al diámetro lateral o al diámetro equivalente del círculo de proyección de la misma área en una capa estable de partículas. Aquí el espesor y diámetro también significan el espesor medio o el diámetro medio referido a la media de volumen (valor d_{50}).

Materiales de relleno o pigmentos adecuados son todos los materiales de relleno o pigmentos habituales, conocidos por el especialista. El material de relleno o el pigmento se seleccionan preferiblemente de al menos uno de los materiales rellenos abrasivos, lubricantes sólidos y pigmentos de color. Pueden emplearse un material de relleno o un pigmento o mezclas de dos o más materiales de relleno y/o pigmentos. También pueden usarse mezclas de materiales de relleno o pigmentos del mismo material que se diferencian, por ejemplo, en tamaño y/o en la forma de las partículas. También pueden usarse mezclas de al menos un material de relleno abrasivo y al menos un anti-lubricante, de al menos un material de relleno abrasivo y al menos un pigmento de color, de al menos un anti-lubricante y al menos un pigmento de color, o una mezcla de al menos un material de relleno abrasivo, al menos un anti-lubricante y al menos un pigmento de color.

La capa empleada comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica. Mediante la combinación preferida de esta matriz con el uno más materiales de relleno o pigmentos allí contenidos se obtiene una capa de material composite empleado preferiblemente que presenta de manera sorprendente una actividad anti-calzárea sobresaliente, principalmente si el material de relleno o el pigmento se selecciona de un material de relleno abrasivo, un anti-lubricante, un pigmento de color y una de las combinaciones anteriormente mencionadas de estos materiales de relleno o pigmentos.

Los materiales de relleno de un material abrasivo son conocidos por el especialista y se usan, por ejemplo, como abrasivos. Se da preferencia a materiales de relleno abrasivos transparentes. Los materiales de relleno abrasivos empleados presentan preferiblemente una dureza de Mohs de al menos 7 y preferiblemente >7, con base en la escala de Mohs. El material de relleno abrasivo es preferiblemente un material de relleno hecho de un material duro. Una

5 visión general y ejemplos adecuados de materiales abrasivos o materiales duros para la presente invención se encuentran, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4ª edición, Vol. 20, "una inicial es ventilado y abrasivos", pág. 449-455, y Vol. 12, "Materiales duros (división)" p. 523-524, editorial Verlag Chemie, Weinheim Nueva York., 1976.

10 Los ejemplos de sustancias duras son carburos, nitruros, boruros, oxcarburos u oxinitruros de metales de transición o semi-metales tales como Si, Ti, Ta, W y Mo, por ejemplo, TiC, WC, TiN, TaN, TiB₂, MoSi₂, cristales mixtos de material duro tales como TiC-WC o TiC-TiN, carburos dobles y carburos complejos como Co₃W₃C y Ni₃W₃C y compuestos intermetálicos por ejemplo, de los sistemas W-Co o Mo-Be, diamante natural o sintético, corindón (Al₂O₃) como, por ejemplo, esmeril, corindón fundido o corindón sinterizado, piedras preciosas naturales o sintéticas, tales como zafiro, rubí o zirconio, boro, nitruro de boro cúbico, carburo de boro (B₄C), carburo de silicio (SiC) y nitruro de silicio (Si₃N₄), cuarzo, vidrio o polvo de vidrio. Ejemplos de materiales de relleno resistentes a la abrasión, útiles son Al₂O₃ en forma de plaquetas, SiO₂ en forma de plaquetas, TiO₂ y similares.

15 Los materiales duros que se utilizan preferentemente son carburos, nitruros o boruros de metales de transición, diamante natural o sintético, corindón y corindón en forma de plaquetas, piedras preciosas naturales o sintéticas, boro, nitruro de boro, carburo de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio y nitruro de aluminio, en donde se prefieren los materiales no metálicos. Los materiales duros particularmente adecuados son el corindón, carburo de silicio y carburo de tungsteno.

20 También son adecuados pigmentos o materiales de relleno de un lubricante sólido. Tales lubricantes sólidos son conocidos por el especialista y se usan, por ejemplo, como un aditivo en los más diversos campos de aplicación. Los ejemplos particularmente adecuados de materiales de relleno o pigmentos de un lubricante sólido son pigmentos de PTFE, pigmentos de grafito, pigmentos de disulfuro de molibdeno y pigmentos de nitruro de boro. Los óxidos metálicos también pueden ser utilizados. El material de relleno de un lubricante sólido es preferiblemente un relleno inorgánico.

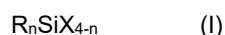
25 Los pigmentos de color adecuados son todos los habituales y conocidos para el especialista y por lo general se encuentran disponibles comercialmente. Los ejemplos son pigmentos blancos como, por ejemplo, TiO₂, pigmentos negros tales como, por ejemplo, negro de humo, óxidos mezclados de hierro complejos, pigmentos de color para todos los colores visibles y pigmentos de mica o pigmentos de interferencia o pigmentos de efecto. Los detalles se encuentran, por ejemplo, en B. G. Pfaff, "Industrial Inorganic Pigments" Wiley VCH, 2008 o H. Endriss "Aktuelle anorganische Buntpigmente", editorial Verlag Vincentz, 1997. Los pigmentos pueden ser, por ejemplo, óxidos, por ejemplo, espinelas, rutilo, perovskitas y silicatos, sulfuros, oxinitruros, nitruros tales como BN, carburos como SiC o formas elementales, por ejemplo, negro de humo y carbón. Los pigmentos de efecto a base de mica son, por ejemplo, los pigmentos de Iriodin® conocidos de la compañía Merck. Los pigmentos cerámicos son especialmente adecuados

30 debido a su estabilidad térmica.

35 Si se utilizan, la cantidad de materiales de relleno o pigmentos en el revestimiento que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica puede variar dentro de amplios intervalos dependiendo del propósito de uso. En general, sin embargo, los resultados preferidos pueden lograrse al emplear de modo opcional los materiales de relleno o pigmentos cuando la fracción de los materiales de relleno o pigmentos en la capa de material composite está en el intervalo de 1 a 35 % en peso, preferiblemente 1 a 10% en peso y de modo particularmente preferido de 1,5 a 3% en peso, con respecto al peso total del material composite terminado.

40 La capa acabada que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica, y opcionalmente uno o más materiales de relleno o pigmentos, después de compactación térmica, por ejemplo, puede tener un espesor de capa de hasta 20 µm, de modo particularmente preferido hasta 10 µm sin que se presente agrietamiento al secar y al compactar. En general, el espesor de capa de este revestimiento es de al menos 1 µm, preferiblemente de al menos 2 µm. El espesor de capa puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 3 a 8 µm.

45 Para la preparación descrita a continuación del revestimiento pueden emplearse silanos de la fórmula general (I)



50 en donde los grupos X, iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los residuos R, iguales o diferentes entre sí, representan hidrógeno, alquilo, alquenoilo y alquinilo que tienen hasta 4 átomos de carbono y arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n significa 0, 1 o 2.

55 Las siguientes son explicaciones sobre los silanos adecuados de la fórmula (I). A menos que se indique lo contrario, las indicaciones son válidas, incluyendo la información sobre las condiciones de hidrólisis y condensación, de la misma manera para silanos de las fórmulas (I) y (II).

Entre los silanos anteriores de la fórmula general (I) preferiblemente se encuentra al menos un silano, en cuya fórmula general n tiene el valor 1 o 2. De modo particularmente preferido se emplean al menos dos silanos de la fórmula general (I) en combinación. En estos casos, estos silanos se emplean preferiblemente en una proporción tal que el valor medio de n (sobre una base molar) es de 0,2 a 1,5, preferiblemente de 0,5 a 1,0. Particularmente se prefiere un valor promedio de n en el intervalo de 0,6 a 0,8.

En la fórmula general (I) los grupos X, que son idénticos o diferentes entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo. Los ejemplos concretos de grupos hidrolizables X son átomos de halógeno (principalmente cloro y bromo), cianatos e isocianatos, grupos alcoxi y grupos aciloxi que tienen hasta 6 átomos de carbono. Particularmente se prefieren grupos alcoxi, principalmente grupos alcoxi de C1-4 tales como metoxi, etoxi, n-propoxi e i-propoxi. Preferiblemente, los grupos X son idénticos en un silano, en cuyo caso se emplean de modo particularmente preferido grupos metoxi o etoxi.

Los grupos R en la fórmula general (I), que pueden ser iguales o idénticos en el caso de $n = 2$, son hidrógeno, grupos alquilo, alqueniilo y alquinilo que tienen hasta 4 átomos de carbono y arilo, aralquilo y grupos alcarilo que tienen de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos concretos de grupos de este tipo son metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, sec-butilo y terc-butilo, vinilo, alilo y propargilo, fenilo, toliilo y bencilo. Los grupos pueden tener sustituyentes habituales, pero grupos de este tipo preferentemente no tienen sustituyentes. Los grupos preferidos R son grupos alquilo que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, principalmente metilo y etilo, así como fenilo.

Se prefiere si se emplean al menos dos silanos de la fórmula general (I), en donde en un caso $n = 0$ y en el otro caso $n = 1$. Tales mezclas de silano incluyen, por ejemplo, al menos un alquiltrialcoxisilano (por ejemplo, (m)etiltri(m)etoxisilano) y un tetraalcoxisilano (por ejemplo, tetra(m)etoxisilano). Una combinación particularmente preferida para los silanos de partida de la fórmula (I) es metiltri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano. Una combinación particularmente preferida para los silanos de partida de la fórmula (I) es metiltri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano. (M)etoxi significa metoxi o etoxi.

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

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, Sydney (1990).

A continuación, se hace referencia aquí los materiales de relleno o pigmentos, opcionales y preferidos, se dispersan en esta suspensión o solución de revestimiento o en el sol de la matriz para formar la composición de revestimiento. Sin embargo, también es posible combinar los materiales de relleno o pigmentos con los compuestos hidrolizables y realizar la hidrólisis y/o condensación en presencia de materiales de relleno o pigmentos. El material de relleno o el pigmento pueden adicionarse, por ejemplo, directamente en forma de polvo o en forma de suspensión o lodo en un disolvente orgánico para la composición de revestimiento.

La capa empleada para el revestimiento anti-calcáreo comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica. Aquí se trata de una matriz de dos polímeros inter-penetrantes, más específicamente un condensado inorgánico, preferiblemente un heterocondensado inorgánico, y un polímero puramente orgánico. Tales sistemas híbridos inorgánicos-orgánicos se designan también como polímeros IPN (redes poliméricas interpenetrantes). Los polímeros interpenetrantes pueden estar mezclados solo físicamente, pero preferiblemente se enlazan covalentemente entre sí.

La preparación de tales matrices híbridas inorgánicas-orgánicas es conocida por el especialista. Preferiblemente estas son matrices que se preparan, por ejemplo, mediante procedimientos y con materiales que se describen en los documentos DE-A-102006018938, DE-A-2007059423 y DE 102008011413.

Para la preparación de esta capa es preferible una composición de revestimiento que comprende un condensado inorgánico y un monómero, oligómero o polímero orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable, aplicado a la superficie del metal o la superficie inorgánica y se cura con la formación del revestimiento, principalmente se cura térmicamente. Si la superficie del metal o la superficie inorgánica han de tener una o más capas intermedias, estas se aplican de una manera convencional y la capa mencionada anteriormente se aplica de modo correspondiente a esta(s) capa(s) intermedia(s).

El condensado es un hetero-condensado que es un metalo- o borosiloxano y contiene unidades de heteroátomos, de heteroátomos seleccionados entre B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, los cuales se incorporan en el esqueleto de siloxano a través de puentes de oxígeno, y unidades de siloxano en las cuales el átomo de silicio contiene un grupo orgánico no hidrolizable, preferiblemente un grupo polimerizable orgánico, no hidrolizable.

El hetero-condensado está formado por compuestos de silicio y compuestos metálicos o de boro, principalmente por hidrólisis y condensación, preferiblemente de acuerdo con el procedimiento sol-gel como se describe anteriormente. Como el componente de Si se usa al menos un puesto de silicio hidrolizable con un grupo orgánico no hidrolizable que preferiblemente tiene un grupo polimerizable.

Como el compuesto de silicio hidrolizable que tiene un grupo orgánico no hidrolizable, pueden emplearse los silanos de la fórmula general (I) anteriormente mencionados. Se prefiere el empleo de al menos un compuesto de silicio hidrolizable que tiene un grupo polimerizable orgánico no hidrolizable, por ejemplo, un compuesto de fórmula general (II)



en donde estos residuos R_x son idénticos o diferentes y representan grupos hidrolíticamente no escindibles que comprenden al menos un grupo polimerizable, los residuos R son iguales o diferentes y representan grupos hidrolíticamente no escindibles, los residuos X son idénticos o diferentes y representan grupos hidrolíticamente escindibles o grupos hidroxilo, b tiene el valor 1, 2 o 3 y c tiene el valor 0, 1 o 2, en donde la suma ($b + c$) es 1, 2 o 3. En la fórmula (II) b es preferiblemente 1 y c es preferiblemente 0, de modo que el organosilano polimerizable de fórmula (II) es preferiblemente $(R_x)SiX_3$ o $(R_x)R_cSiX_{3-c}$.

Los ejemplos adecuados y preferidos de grupos escindibles hidrolíticamente o hidrolizables X y los residuos R no escindibles hidrolíticamente son los mismos que fueron mencionados para los grupos X o R en la fórmula (I).

Los residuos R_x comprenden al menos un grupo polimerizable por medio del cual es posible la reticulación del condensado que se forma entre sí mismo o con los monómeros orgánicos, oligómeros o polímeros añadidos. Ejemplos de los grupos polimerizables son epóxidos como, por ejemplo, glicidilo o glicidiloxi, hidroxilo, amino, monoalquilamino, dialquilamino, anilino opcionalmente sustituido, amida, carboxilo, alqueno, alqueno, alqueno, acrílico, acriloxi, metacrílico, metacriloxi, mercapto, ciano, isocianato, aldehído, ceto, alquilcarbonilo, anhídrido ácido y ácido fosfórico. Estos sustituyentes están unidos a través de grupos puente divalentes, principalmente grupos de puente de alqueno o arileno, que pueden estar interrumpidos por grupos oxígeno o $-NH-$ con el átomo de silicio. Los grupos de puente contienen por ejemplo 1 a 18, preferiblemente de 1 a 8 y especialmente de 1 a 6 átomos de carbono. Preferiblemente, el grupo de puente es un grupo alqueno, en particular un grupo propileno. Los grupos polimerizables preferidos, a través de los cuales es posible la reticulación, son vinilo, acrílico o acriloxi, metacrililo o metacriloxi.

Los ejemplos concretos son glicidiloxipropiltrimetoxisilano (GPTS), γ -glicidiloxipropiltriethoxisilano (GPTES), 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropildimetilclorosilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTS). Los ejemplos preferidos son silanos de vinilo, silanos acrílicos y silanos metacrílicos tales como viniltriethoxisilano, y (met)acriloxialquiltrimetoxisilano y (met)acriloxialquiltriethoxisilano, principalmente (met)acriloxipropiltrimetoxisilano y (met)acriloxipropiltriethoxisilano, (met)acriloxipropilmetildimetoxisilano, (met)acriloxietiltrimetoxisilano y (met)acriloxietilmetildimetoxisilano, en donde el metacriloxipropiltrimetoxisilano es especialmente preferido.

En formas preferidas de realización, además del al menos un compuesto de silicio con un grupo polimerizable, se usan uno u otros más compuestos de silicio como el componente de Si, por ejemplo, silanos de la fórmula (I), donde puede tratarse de silanos hidrolizables que tienen al menos un grupo orgánico y/o silanos hidrolizables sin grupos orgánicos no hidrolizables.

Como otro componente para el hetero-condensado se emplea un compuesto adicional, principalmente un compuesto hidrolizable de un elemento seleccionado de entre B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La. Se prefieren los compuestos de titanio. Los compuestos pueden emplearse individualmente o como una mezcla de dos o más de estos elementos.

El compuesto de metal o de boro puede ser un compuesto de fórmula (III)



en el que M es B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Se, Y y La, X es tal como se define en la fórmula (I), incluyendo los ejemplos preferidos, en donde dos grupos X pueden estar sustituidos por un grupo oxo, y a corresponde a la valencia del elemento, en donde al emplear ligandos complejos a también puede ser inferior a la valencia de M . La valencia de M es generalmente 2, 3 o 4. Opcionalmente, el compuesto de fórmula (III) también comprende un contraión. X también puede ser, además de los sustituyentes indicados en la fórmula (I), sulfato, nitrato, un agente formador de complejos como, por ejemplo, una β -dicetona, un ácido carboxílico saturado o insaturado o la sal del mismo, un ácido inorgánico o una sal del mismo, y un aminoalcohol. El compuesto de metal o boro es preferiblemente un compuesto hidrolizable. Preferiblemente se emplean alcóxidos de metal o de boro.

Como compuestos metálicos se prefieren los alcóxidos de Ti, Zr y Al, particularmente de Ti. Los compuestos metálicos adecuados son, por ejemplo, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(O-n- \text{ o } i-C_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $TiCl_4$, $Ti(O-iC_3H_7)_2Cl_2$, ácido

hexafluorotitanico, TiOSO_4 , diisopropoxibis(etilacetoacetato)titanato, poli (dibutiltitanato) , tetraquis (dietilamino) titanio, titanio-2-etilhexóxido, titanio-bis(trietanolamina)diisopropóxido, titanio-clorotriisopropoxido, $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{O-sec-C}_4\text{H}_9)_3$, $\text{AlCl}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, circonio-2-etilhexóxido, BCl_3 , $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ y SnCl_4 , $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)_2$, acetilacetato de titanio, titanoxidobis(pentanodionato), $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$ y $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3$ (aliloacetoacetato). Entre los compuestos metálicos particularmente se prefieren $\text{Ti}(\text{O-}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, titanio-bis(trietanolamina) diisopropóxido y $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3(\text{OOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2)$.

La hidrólisis y la condensación para formar el hetero-condensado se realiza preferiblemente en dos etapas. El compuesto de silicio hidrolizable se somete en tal caso, en una primera etapa mediante la mezcla con agua, a una hidrólisis. El compuesto de metal o boro se añade en una segunda etapa, cuando los compuestos de silicio han sido hidrolizados sustancialmente.

La relación molar de átomos de Si de todos los compuestos de Si empleados a los átomos de metal y los átomos de boro de todos los compuestos de metal y de boro empleados, mencionados anteriormente, puede seleccionarse dentro de amplios intervalos, pero preferiblemente es de 10:1 a 1:3 y, más preferiblemente, 5:1 a 1:1.

Para el componente orgánico se usan uno o más monómeros, oligómeros o polímeros orgánicos, que tienen respectivamente uno o varios, preferiblemente al menos dos grupos polimerizables. El grupo polimerizable se seleccionan de grupos epóxido, vinilo, acrílico y metacrílico. Como polímeros que tienen grupos polimerizables libres son adecuados, por ejemplo, resinas epóxicas. Ejemplos preferidos son los acrilatos y metacrilatos mono-, bi- o polifuncionales.

Ejemplos concretos son dimetacrilato de dietilenglicol (DEGMA), metacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), metacrilato de bisfenol A-glicidilo (bis-GMA), diacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de diuretano, dimetacrilato de uretano (UDMA) , acrilatos Laromer® de BASF, Ebecryl®, triacrilato de pentaeritritol (PETIA), diacrilato de hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de neopentilglicol, resinas epóxicas de acrilato, metacrilatos oligoméricos tales como LR 8862, LR 8907 de BASF, o acrilatos de uretano oligoméricos, tales como UA 19T de BASF.

Se prefiere agregar el componente orgánico preferiblemente después de la adición del compuesto metálico o de boro después de la maduración. La relación en peso de todos los componentes inorgánicos empleados, incluidos los grupos orgánicos allí contenidos, a los componentes puramente orgánicos empleados puede ser, por ejemplo, con respecto a la composición de revestimiento curada, por ejemplo, de 95:5 a 5:95, y preferiblemente de 80:20 a 20:80. Opcionalmente, los materiales de relleno y/o pigmentos pueden añadirse a la composición de revestimiento, de forma análoga a como lo descrito anteriormente.

La composición de revestimiento que comprende un condensado inorgánico y un monómero, oligómero o polímero orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable, puede ser curado después de la aplicación a la superficie metálica o inorgánica, por ejemplo, térmicamente y/o mediante el empleo de catalizadores habituales. El curado térmico puede efectuarse, por ejemplo, a temperaturas superiores a 40 °C. Este curado también puede efectuarse a una presión elevada.

La composición de revestimiento para la capa empleada puede contener aditivos habituales en la industria de la pintura, por ejemplo, aditivos que controlan la reología y el comportamiento de secado, agentes humectantes y agentes de control de flujo, antiespumantes, tensioactivos, disolventes, colorantes y pigmentos, principalmente pigmentos colorantes o pigmentos de efecto. Además, pueden agregarse agentes opacificantes habituales en el mercado, por ejemplo, polvos de SiO_2 o de cerámica a microescala, para lograr capas mateadas con propiedades antihuellas digitales. Si se usa, la hidrólisis y policondensación de los silanos pueden efectuarse en presencia de agentes opacificantes, por ejemplo, polvos de SiO_2 o polvos cerámicos a microescala. Sin embargo, estos también pueden agregarse más tarde a la composición de revestimiento.

La composición de revestimiento para la capa utilizada puede aplicarse mediante las técnicas habituales de revestimiento químico húmedo, por ejemplo, inmersión, fundición, revestimiento por rotación, pulverización, revestimiento con rodillo, cepillado, revestimiento con cuchilla o revestimiento de cortina. También se pueden utilizar métodos de impresión como la serigrafía.

Pueden obtenerse capas sobre superficies metálicas y también sobre superficies inorgánicas que tienen una muy buena actividad anti-calcárea, una alta resistencia hidrolítica y alta resistencia a la abrasión. Estas también forman una capa sellada herméticamente que incluso a temperaturas más altas impide o reduce drásticamente la entrada de oxígeno a la superficie metálica o inorgánica y garantiza una protección sobresaliente contra la corrosión y, además, ayuda a impedir las contaminaciones, por ejemplo, por las huellas dactilares, el agua, el aceite, la grasa, los tensioactivos y el polvo.

Opcionalmente, entre la superficie metálica y la superficie inorgánica y el revestimiento anti-calcáreo se pueden proporcionar una o más capas intermedias, por ejemplo, para mejorar la adherencia o para proporcionar una protección adicional. Habitualmente, para esto también se emplean capas vítreas inorgánicas. Las capas intermedias

también pueden ser aplicadas mediante química húmeda o por otros procedimientos tales como, por ejemplo, CVD o PVD, en cuyo caso pueden compactarse por separado o preferentemente conjuntamente con el revestimiento anti-calcáreo. Como condiciones para la compactación térmica pueden usarse las condiciones que han sido descritas anteriormente para el revestimiento anti-calcáreo, pero dependiendo de la composición otras condiciones también pueden ser convenientes.

El objeto o el material con superficie de metal o inorgánica, principalmente superficies de cerámica o minerales, que han sido provistos del revestimiento anti-calcáreo, pueden ser productos de semi-acabados, tales como placas, chapas, tubos, varillas o alambres, un componente o un producto terminados. Se puede, usar, por ejemplo, para equipos, herramientas, electrodomésticos, componentes electrónicos, maquinaria, piezas de vehículos, principalmente componentes de coches, equipos de producción, fachadas, herramientas de transporte, válvulas de seguridad, tuberías, intercambiadores de calor o partes de los mismos.

El revestimiento anti-calcáreo es principalmente adecuado para objetos o materiales con superficie de metal, como la carcasa de metal de aparatos electrónicos, componentes metálicos para aparatos ópticos, partes metálicas de vehículos en la zona interior y exterior, componentes metálicos en la construcción de máquinas y equipos, motores, componentes metálicos de aparatos técnicos médicos, componentes metálicos de electrodomésticos, otros aparatos eléctricos y turbinas, aparatos domésticos como, por ejemplo, contenedores, cuchillos, componentes metálicos de fachadas, componentes metálicos de ascensores, piezas de equipos transportadores, componente metálicos de muebles, aparatos de jardinería, maquinaria agrícola, accesorios, componentes de motor y equipo de producción en general, y principalmente para tuberías, sistemas de control de arena y válvulas de seguridad en la producción o almacenamiento de petróleo y gas.

Los sistemas de control de arena se utilizan en la producción de petróleo y gas, por lo que retienen arena y otras impurezas sólidas durante la producción. Para este fin, los sistemas de control de arena contienen, por ejemplo, embalajes de grava (gravel packs), embalajes de partículas cerámicas o agentes de soporte, por lo general cuerpos moldeados de arena. El sistema de revestimiento anti-calcáreo es adecuado también de manera sorprendente para el revestimiento de objetos o materiales minerales, partículas de cerámica o rocas, tales como grava, piedra triturada o arena, especialmente los embalajes de grava, embalajes de partículas de cerámica y agentes de sostén, que se emplean como sistemas de control de arena.

De forma particularmente preferible, el objeto que tiene al menos una superficie de metal o una superficie inorgánica es un dispositivo para almacenamiento o transporte para agua o productos que contienen agua, en donde el revestimiento anti-calcáreo puede aplicarse a al menos una superficie de metal o superficie inorgánica del dispositivo de almacenamiento o de transporte. Este dispositivo de almacenamiento o de transporte es preferiblemente una caldera, un tanque, una tubería o una válvula para agua o medios que contienen agua, en donde se prefiere particularmente una tubería y una válvula de seguridad.

Los medios que contienen agua son preferiblemente un petróleo o gas natural que contienen agua. Tales petróleos y gases que contienen agua resultan, por ejemplo, de la producción de petróleo o gas o el almacenamiento de petróleo o gas. El dispositivo de almacenamiento o transporte es, por tanto, de manera particularmente preferida una tubería, un sistema de control de arena (embalaje de grava, agentes de sostén) o una válvula, en particular una válvula de seguridad en la producción de petróleo o de gas, o en el almacenamiento de petróleo o de gas. Mediante el revestimiento anti-calcáreo el depósito calcáreo puede ser reducido o incluso impedido por completo de manera significativa en tuberías de petróleo o gas usadas para la extracción o almacenamiento de petróleo o gas natural, en las válvulas de seguridad o sistema de control de arena que pertenecen al sistema de conducción.

Por consiguiente, también se divulga un procedimiento para transportar o almacenar agua o un medio que contiene agua, en el cual el agua o el medio que contiene agua se transporta a través de un objeto o se almacena en un objeto, donde el objeto presenta el revestimiento anti-calcáreo descrito sobre al menos una superficie metálica o superficie inorgánica.

Referencia 1 (sistema de capa doble)

Capa base

25 ml (124,8 mmol) de metiltrietoxisilano (MTEOS) se tratan con 7 ml (31,4 mmol) de 4 tetraetoxisilano (TEOS) y 0,8 g (20 mmol) de hidróxido de sodio se agitan durante una noche (mínimo 12 horas) a temperatura ambiente hasta que el hidróxido de sodio total se ha disuelto y se obtiene una solución de color amarillo claro. Luego se añaden lentamente, gota a gota, 3,2 ml (177,8 mmol) de agua a temperatura ambiente, en cuyo caso la solución se calienta. Después de la terminación de la adición de agua se agita la solución de color amarillo transparente a temperatura ambiente hasta que se haya enfriado y, a continuación, se filtra a través de un filtro con un tamaño de poro de 0,8 µm

Preparación de una solución de revestimiento con pigmentos

4 g del pigmento rojo LavaRed® de la compañía Merck AG se dispersan en presencia de 8 g de butilglicol como un compatibilizador/modificador de superficie y agente de control de flujo en 80 g del sistema de capa de base, con agitación vigorosa.

- 5 En este caso, se consigue una dispersión libre de aglomerados con una viscosidad de aproximadamente 15 mPas a 23°C, que es adecuada para su uso en un equipo automático de revestimiento por pulverización.

Sistema de capa de cubierta

- 10 65,5 g de MTEOS y 19,1 g de TEOS se mezclan y se dividen en dos mitades. Para una mitad se agregan con agitación 14,2 g de Levasil 300/30 y 0,4 ml de HCl (37%) (hasta que se alcanza el punto claro). Posteriormente, se añade la segunda mitad de la mezcla de silano. Esta mezcla se deja en reposo durante la noche. Para la activación se añade el agua a la mezcla (10% en peso) (ajustar el ROR a 0,8).

- 15 Aplicación y curado de las capas

Capa de base: en calidad de capa de base se aplica la solución de revestimiento con pigmentos por medio de pulverización a un sustrato metálico de manera que el espesor de película húmeda es de aproximadamente 15 µm. A continuación, la capa se calienta dependiendo del sustrato metálico utilizado a 450-550°C.

- 20 Capa superior: La capa superior se aplica por pulverización con un espesor de película húmeda de aproximadamente 10 µm. Posteriormente, la capa se calienta según un sustrato metálico a 450-550°C.

Referencia 2 (sistema de doble capa)

- 25 Laca de base: 25 ml (124,8 mmol) de metiltrióxosilano (MTEOS) se revuelven con 7 ml (31,4 mmol) de tetraetoxisilano (TEOS) y 0,8 g (20 mmol) de hidróxido de sodio durante una noche (mínimo 12 horas) a temperatura ambiente hasta que todo el hidróxido de sodio se ha disuelto y se obtiene una solución transparente de color amarillo. Luego se añaden gota a gota 3,2 ml (177,8 mmol) de agua a temperatura ambiente en cuyo caso la solución se calienta. Después de la terminación de la adición de agua la solución transparente de color amarillo se agita a temperatura ambiente hasta que se haya enfriado, y después se filtra a través de un filtro con un tamaño de poro de 0,8 µm.

- 35 Suspensión de pigmento (a): Una mezcla de 50 % en peso de Alusion Al₂O₃ (óxido de aluminio en forma de plaquetas, tamaño de partícula d₉₀ = 18 µm) se homogeneiza en 2-propanol en un Dispermat durante 15 minutos con enfriamiento a 20°C; a continuación, el contenido de la suspensión se determina por evaporación de una muestra del producto final (40,0% en peso). Suspensión de pigmento (b): Una mezcla de 50 % en peso de F1000 de Al₂O₃ (chorro de arena, roto, tamaño de partícula de 1 a 10 µm) en 2 -propanol se homogeneiza en un Dispermat durante 10 minutos con enfriamiento; a continuación, se determina el contenido de la suspensión por evaporación de una muestra del producto final (40.0 % en peso).

- 40 Pintura de revestimiento

- 45 Para preparar la laca de revestimiento se colocan 0,9 kg de la capa de base y luego se añaden 100 g de éter monobutílico de etilenglicol y se agita. Durante la agitación, se añaden 30 g de suspensión de pigmento (a) y 45 g de suspensión de pigmento (b) y se agita durante otros 20 minutos.

Revestimiento

- 50 Después de la filtración a través de una pantalla de filtro de 100 µm, el material de revestimiento (monocapa) se rocía en un equipo de pulverización plano industrial a un espesor de película húmeda de 11 sobre las partes de acero inoxidable limpiadas previamente en un baño de purificación alcalina disponible comercialmente, y después se secó a temperatura ambiente durante 15 minutos.

- 55 Tras el revestimiento, las piezas recubiertas se colocan en un horno de retorta evacuable, se curan a continuación en una primera etapa de calentamiento a 200°C en aire y luego en nitrógeno puro a 500°C durante 1 h. La capa de vidrio curado tiene un espesor de capa de 4 µm.

Ensayo de actividad anti-calcáreo

- 60 Los sustratos metálicos preparados en las referencias 1 y 2 con el revestimiento anti-calcáreo se sometieron a la siguiente prueba. Para la comparación, la prueba también se llevó a cabo con los sustratos de metal utilizados en las referencias 1 y 2 sin revestimiento anti-calcáreo.

- 65 1,23 g de Ca(OH)₂ se disolvieron en 1000 ml de agua destilada a temperatura ambiente. A la solución saturada se aplica CO₂ hasta que no se precipita más el CaCO₃. La muestra revestida o no revestida se colocó en la solución en un desecador durante 3 días a 85°C. Para garantizar que la muestra esté completamente incorporada, la suspensión

ES 2 755 076 T3

de CaCO_3 se repone diariamente. Después del período de almacenamiento se extrajo la muestra, se enjuagó con agua y se evaluaron la capa y la cantidad de CaCO_3 depositada sobre la misma. La evaluación conduce al resultado de que la capa estaba completamente intacta. Pruebas de adhesión dan un resultado de GT/TT = 0/0. En cuanto al revestimiento anti-calcáreo, las muestras comparativas sin revestir después del enjuagado con agua muestran un residuo de cal ostensible. La muestra revestida después del enjuagado no muestra incrustaciones de cal.

REIVINDICACIONES

1. Uso de un recubrimiento de

5 una capa que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica,

10 en donde la capa que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica se puede obtener aplicando químicamente en húmedo una composición de revestimiento sobre al menos una superficie metálica o superficie inorgánica del artículo o material y curando la composición de recubrimiento, en donde la composición de revestimiento es un heterocondensado y un monómero, oligómero o polímero orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable seleccionado de grupos epoxi, vinilo, acrílico y metacrílico, y el heterocondensado es un metalo o borosiloxano y contiene unidades de heteroátomos de heteroátomos seleccionados de B, Al, Ga, In, Tl, Ge, Ga, Sn, Pb, Ti, Zr, Hf, Sc, Y y La, que se incorporan a través de puentes de oxígeno en el esqueleto de siloxano, y unidades de siloxano en las que el átomo de silicio tiene un grupo orgánico no hidrolizable, preferiblemente un grupo no hidrolizable orgánico polimerizable,

15 en donde la matriz híbrida inorgánica-orgánica es un polímero IPN (red polimérica interpenetrante) de dos polímeros interpenetrantes, más específicamente un condensado inorgánico y un polímero orgánico,

20 en calidad de recubrimiento anti-calcáreo sobre al menos una superficie metálica o superficie inorgánica de un objeto o material

25 2. Uso según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica comprende además uno o más materiales de relleno o pigmentos, en donde el material de relleno o el pigmento se seleccionan preferiblemente de al menos uno de los materiales de relleno abrasivos, lubricantes sólidos y pigmentos de color.

30 3. Uso de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque el diámetro de partícula promedio en volumen (valor d_{50}) del material de relleno o pigmento se encuentra en el intervalo de 1 a 20 μm .

35 4. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el objeto o material con superficie metálica o superficie inorgánica es un equipo de almacenamiento o transporte para agua o medios que contienen agua, en donde el medio que contiene agua es preferiblemente petróleo o gas natural que contienen agua y/o el objeto o material es una caldera, un tanque, un sistema de control de arena, una tubería o una válvula, principalmente una válvula de seguridad, que se emplean preferiblemente para la producción de petróleo o gas o el almacenamiento de petróleo o gas.

40 5. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el grosor de capa del revestimiento que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica no es mayor de 20 μm o una o más capas intermedias están dispuestas entre la superficie metálica o la superficie inorgánica y el revestimiento anti-calcáreo.

45 6. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, la fracción de materiales de relleno y / o pigmentos en la capa que comprende una matriz híbrida inorgánica-orgánica se encuentra en el intervalo de 1 a 35% en peso, con respecto al peso total del revestimiento acabado.