

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 936 806**

51 Int. Cl.:

C03C 1/00 (2006.01)
C03C 17/02 (2006.01)
C09D 1/00 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
C03C 17/00 (2006.01)
C09D 1/02 (2006.01)
C09D 5/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2008 PCT/EP2008/001579**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2008 WO08107113**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2008 E 08716107 (1)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2022 EP 2125649**

54 Título: **Composición de revestimiento**

30 Prioridad:

05.03.2007 DE 102007010955

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

22.03.2023

73 Titular/es:

**LEIBNIZ-INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN
GEMEINNÜTZIGE GMBH (100.0%)
Campus D2 2
66123 Saarbrücken, DE**

72 Inventor/es:

**AMLUNG, MARTIN;
DE OLIVEIRA, PETER, WILLIAM y
VEITH, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 936 806 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

Composición de revestimiento

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de revestimiento con propiedades antiadherentes o tribológicas, en particular para el revestimiento de superficies metálicas o vítreas.

Estado de la técnica

Los revestimientos antiadherentes conocidos de la técnica anterior pueden dividirse en dos grupos.

10 El primer grupo son las capas dobles, que en su mayoría comprenden una capa base mecánica y térmicamente estable. Esta capa de base puede consistir, por ejemplo, en óxidos metálicos (por ejemplo documentos WO 2005 044 749; EP 1 685 075). Además, se han descrito capas inorgánicas sol-gel como capas base (por ejemplo documentos WO 2005 044 748, EP 1 656 329). El revestimiento antiadherente propiamente dicho (normalmente con fluorosilanos) se aplica a continuación sobre esta primera capa (por ejemplo, documentos WO 2005 044 748; EP1 656 329).

15 El segundo grupo de revestimientos antiadherentes conocidos en la técnica anterior consiste en una sola capa en la que el componente antiadherente se incorpora directamente a una matriz de revestimiento. Los fluorosilanos se utilizan predominantemente (por ejemplo, documentos WO 2005 080 465, WO 2002 094 729, WO 2004 106 252). Sin embargo, los óxidos metálicos (por ejemplo, documento WO 2005 003 218) en una matriz de silano/siloxano o se utilizan partículas sólidas de óxidos metálicos/negro de carbono modificadas en superficie (por ejemplo WO 2004 110 671).

20 El documento DE 103 26 815 A1 divulga revestimientos antiadherentes para altas temperaturas que comprenden partículas sólidas de un agente antiadherente y un aglutinante que comprende partículas sólidas modificadas en la superficie. Para ello se utiliza un sol en medio ácido.

Los documentos DE 19714949 A1 o EP 1 284 307 A divulgan revestimientos similares al vidrio sobre superficies metálicas, pero no para el rango de altas temperaturas.

25 El documento US 4 469 721 A divulga una composición de revestimiento que contiene SiC, grafito y silicato potásico, pero tampoco para el rango de altas temperaturas.

Otros procesos incluyen la sinterización de polvos con propiedades adecuadas (por ejemplo, documento WO 2002 086 194) o complejas aplicaciones de plasma de revestimientos antiadherentes (por ejemplo, documento WO 2003 002 269).

30 Los revestimientos con propiedades antiadherentes o tribológicas conocidos en la técnica anterior presentan graves desventajas. Por ejemplo, la insuficiente estabilidad a la temperatura de los revestimientos utilizados hasta ahora más allá de unos 350°C es una debilidad considerable de los revestimientos conocidos. Además, los revestimientos de la técnica anterior muestran una baja resistencia al desgaste, especialmente de los componentes orgánicos.

35 Además, los procesos de aplicación del estado de la técnica mencionados anteriormente suelen ser complejos de llevar a cabo (especialmente en el caso de capas dobles, procesos de plasma o sinterización). El efecto antiadherente o tribológico de los materiales utilizados hasta ahora también suele dejar mucho que desear.

Otra desventaja de los revestimientos de la técnica anterior es la adición de costosas partículas sólidas modificadas superficialmente, combinada con un valor de pH del sol en el intervalo ácido, lo que significa una protección insuficiente contra la corrosión debido a la falta de pasivación de la superficie metálica.

Objeto

40 El objeto de la presente invención es superar las desventajas de la técnica anterior. En particular, se basa en el objeto de proporcionar una composición de revestimiento con la que se puedan obtener revestimientos con una mayor resistencia a la temperatura y propiedades antiadherentes mejoradas (preferentemente con tribología integrada).

Solución

45 Este objeto se resuelve mediante las invenciones con las características de las reivindicaciones independientes. En las reivindicaciones se indican otras realizaciones ventajosas de las invenciones. El texto de todas las reivindicaciones forma parte de esta descripción por referencia. La invención también abarca todas las reivindicaciones útiles y, en particular, todas las combinaciones mencionadas de reivindicaciones independientes y/o dependientes.

La composición de revestimiento según la invención se define en la reivindicación 1.

Con la composición de revestimiento según la invención, pueden obtenerse revestimientos con una estabilidad de temperatura de hasta 800 °C. Al mismo tiempo, la protección contra la corrosión según DIN 50021 SS de la matriz base (silicato) permanece inalterada. Además, con la composición de revestimiento según la invención se consiguen ángulos de contacto contra el agua superiores a 90°.

- 5 Una de las principales ventajas de la composición de revestimiento según la invención consiste por tanto en la combinación de una protección contra la corrosión y el desgaste a alta temperatura junto con propiedades antiadherentes o tribológicas hasta 800 °C. Además, la conductividad eléctrica del revestimiento puede ajustarse específicamente dentro de ciertos límites seleccionando el contenido de grafito.

10 Las superficies metálicas adecuadas para ser revestidas según la invención son todas las superficies de productos semiacabados y acabados que consisten en o comprenden un material vítreo o un metal o una aleación metálica. Ejemplos de superficies metálicas pueden ser las de aluminio, estaño, zinc, cobre, cromo o níquel, incluidas las superficies galvanizadas, cromadas o esmaltadas; ejemplos de aleaciones metálicas son, en particular, el acero o el acero inoxidable, el aluminio, el magnesio y las aleaciones de cobre, como el latón y el bronce. Se prefieren las superficies metálicas de acero, acero inoxidable, acero galvanizado, cromado o esmaltado.

15 Preferentemente, la superficie metálica se limpia a fondo y, en particular, se libera de grasa y polvo antes de aplicar la composición de revestimiento. También puede realizarse un tratamiento de la superficie, por ejemplo mediante descarga de corona, antes del revestimiento.

20 La superficie metálica o el sustrato metálico pueden tener una superficie plana o texturizada. Preferentemente, la superficie metálica tiene una superficie texturizada. Puede tratarse de una superficie microestructurada o de una estructura de mayores dimensiones. La estructura puede ser regular, como la obtenida por gofrado, o irregular, como la obtenida por desbastado.

25 La superficie metálica texturizada puede obtenerse tratando sustratos metálicos normales con superficies planas dentro del MPE. La estructuración de las superficies metálicas puede realizarse, por ejemplo, mediante desbaste, grabado, irradiación con luz láser (lasering) o gofrado. La superficie metálica se puede desbastar, por ejemplo, mediante chorro de arena, granallado o cepillado. Los procesos de estructuración de superficies metálicas son conocidos por el experto. La estructuración puede utilizarse, por ejemplo, para conseguir efectos decorativos.

30 La invención es particularmente adecuada para la producción de capas superficiales similares al vidrio en edificios y partes de los mismos; medios de transporte y partes de los mismos; herramientas, dispositivos y máquinas para fines comerciales o industriales e investigación, así como partes de los mismos; objetos domésticos y herramientas para el hogar, así como partes de los mismos; equipos, dispositivos y ayudas para juegos, deportes y ocio, así como partes de los mismos; y herramientas, ayudas y dispositivos para fines médicos y enfermos.

A continuación se dan ejemplos específicos de tales materiales o artículos revestibles como sustratos. Preferentemente, las superficies revestidas son de acero o acero inoxidable.

Estructuras (especialmente edificios) y partes de las mismas:

35 Fachadas interiores y exteriores de edificios, pisos y escaleras, escaleras mecánicas, ascensores, por ejemplo sus paredes, barandillas de escaleras, muebles, revestimientos, accesorios, puertas, manillas (en particular con acabados antihuellas, por ejemplo manillas de puertas), revestimientos de fachadas, revestimientos de suelos, ventanas (en particular marcos de ventanas, alféizares y manillas de ventanas), persianas, accesorios de cocinas, baños y WC, cabinas de ducha, cabinas sanitarias, cabinas de WC, en general objetos sanitarios (por ejemplo. Inodoros, lavabos, griferías, accesorios), tuberías (y en particular tubos de desagüe), radiadores, interruptores de luz, lámparas, iluminación, buzones, cajeros automáticos, terminales de información, revestimiento resistente al agua de mar para equipos portuarios, canalones, vierteaguas, antenas, antenas parabólicas, pasamanos de barandillas y escaleras mecánicas, estufas, turbinas eólicas, en particular palas de rotor, monumentos, esculturas y en general obras de arte con superficies metálicas, en particular las colocadas al aire libre.

45 Medios de locomoción y transporte (por ejemplo, automóviles, camiones, autobuses, motocicletas, ciclomotores, bicicletas, ferrocarriles, tranvías, barcos y aeronaves) y sus partes:

50 guardabarros de bicicletas y motocicletas, instrumentos de motocicletas, tiradores de puertas, volantes, llantas de neumáticos, sistemas o tubos de escape, piezas sometidas a esfuerzos térmicos (piezas del motor, carenados, válvulas y tapas de válvulas), herrajes, intercambiadores de calor latente, radiadores, piezas del acondicionamiento interior con superficies metálicas (por ejemplo, como revestimiento resistente a los arañazos), boquillas de depósitos, portaequipajes, contenedores de techo para automóviles, instrumentos de visualización, camiones cisterna, por ejemplo, para leche, aceite o ácido, y en general toda la carrocería. Por ejemplo, como revestimiento resistente a los arañazos), toberas de depósitos, portaequipajes, contenedores de techo para turismos, instrumentos de visualización, camiones cisterna, por ejemplo, para leche, aceite o ácido, y en general todas las partes de la carrocería, así como el revestimiento resistente al agua de mar para el equipamiento de buques y embarcaciones.

Herramientas, equipos y máquinas (por ejemplo, de construcción de plantas (industria química, industria alimentaria, centrales eléctricas) y tecnología energética) para fines comerciales o industriales y de investigación, y sus partes: Intercambiadores de calor, ruedas de compresores, intercambiadores de serpentines ranurados, elementos de Cu para calefacción industrial, moldes (por ejemplo Moldes de fundición, especialmente de metal), embudos de vertido, equipos de llenado, extrusoras, ruedas hidráulicas, rodillos, cintas transportadoras, máquinas de impresión, plantillas de serigrafía, máquinas de llenado, carcasas (de máquinas), cabezales de perforación, turbinas, tuberías (internas y externas, especialmente para el transporte de líquidos y gases), Agitadores, cubas de agitación, baños de ultrasonidos, baños de limpieza, contenedores, equipos de transporte en hornos, revestimiento interior de hornos para protección contra altas temperaturas, oxidación, corrosión y ácidos, cilindros de gas, bombas, reactores, biorreactores, calderas (por ejemplo, calderas de combustible, intercambiadores de calor, etc.). Por ejemplo, calderas de combustible), intercambiadores de calor (por ejemplo, en tecnología de procesos alimentarios o para calderas de combustibles sólidos (biomasa)), sistemas de extracción de aire, hojas de sierra, cubiertas (por ejemplo, para balanzas), teclados, interruptores, pomos, rodamientos de bolas, ejes, tornillos, células solares, sistemas solares, herramientas, mangos de herramientas, contenedores de líquidos, aisladores, capilares, equipos de laboratorio (por ejemplo, columnas y campanas de cromatografía) y piezas de acumuladores eléctricos y baterías.

Artículos y utensilios domésticos y sus partes:

Cubos de basura, vajilla (por ejemplo, de acero inoxidable), cubertería (por ejemplo, cuchillos), bandejas, sartenes, ollas, moldes, utensilios de cocina (por ejemplo, ralladores, prensas de ajos y soportes). Ralladores, prensas de ajo, así como soportes), dispositivos para colgar, frigoríficos, bastidores de placas de cocción, placas de cocción, placas calefactoras, superficies de calentamiento, hornos (interiores y exteriores), cocedores de huevos, hornos microondas, hervidores, parrillas, cocción al vapor, hornos, Encimeras, accesorios de cocina, campanas extractoras, floreros, carcasas de televisores y equipos de música, carcasas de electrodomésticos, floreros, adornos para árboles de Navidad, muebles, frentes de muebles de acero inoxidable, fregaderos, lámparas y luminarias.

Equipos, dispositivos y ayudas para juegos, deportes y ocio:

Mobiliario de jardín, herramientas de jardín, herramientas, equipos de parques infantiles (por ejemplo, toboganes), tablas de snowboard, patinetes, palos de golf, mancuernas, pesas, equipos de ejercicio, accesorios, asientos en parques, áreas de juego, mobiliario y equipos en piscinas, etc.

Aparatos, materiales de apoyo y dispositivos con fines médicos y para enfermos:

Instrumentos quirúrgicos, cánulas, recipientes médicos, jeringuillas, implantes, equipos dentales, aparatos ortopédicos, monturas de gafas, cubertería médica (para operaciones y tratamientos dentales), espejos metálicos (por ejemplo, de acero inoxidable) como espejos médicos, en general artículos del ámbito de la tecnología médica (por ejemplo, tubos, aparatos, recipientes) y sillas de ruedas, y en general equipos hospitalarios para mejorar la higiene.

Artículos que requieren aislamiento eléctrico, por ejemplo, células solares y condensadores. La composición según la invención puede servir aquí como material aislante eléctrico en forma de capas aislantes.

Además de los objetos mencionados, otros objetos y partes de los mismos también pueden, por supuesto, estar provistos ventajosamente de los revestimientos superficiales mencionados, como juguetes, joyas, monedas, espejos hechos de metal (por ejemplo, acero inoxidable) como espejos cosméticos o espejos de tráfico, urnas, señales (por ejemplo, Señales de tráfico), semáforos, buzones de correos, cabinas telefónicas, paradas de autobús para el transporte público, gafas de seguridad, cascos de seguridad, cohetes, en general todos los objetos de chapa de acero, cajas de relojes, correas de relojes, esferas, útiles de escritura de metal, en particular de acero inoxidable, instrumentos indicadores (manómetros, termómetros) y circuitos y componentes eléctricos y electrónicos (por ejemplo, circuitos integrados o placas de circuitos impresos y sus partes).

Según la invención, se consiguen ventajas particulares en el revestimiento de productos metálicos semiacabados o acabados que posteriormente se conforman en frío.

A continuación se describen con más detalle las etapas individuales del proceso, así como la composición del revestimiento y sus componentes. Las etapas no tienen que realizarse necesariamente en el orden indicado, y el proceso que se va a describir puede tener también otras etapas no mencionadas.

El silicato se obtiene por un proceso que comprende la hidrólisis y la policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I)



en la que los grupos X, iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los radicales R, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino que tienen hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo que tienen de 6 a 10 átomos de carbono y n es 0, 1 ó 2, con la condición de que se utilice al menos un silano con n = 1 ó 2, u oligómeros derivados de los mismos,

en presencia de

- a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y, opcionalmente
- b) partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas.

5 Esto permite obtener capas similares al vidrio sobre superficies metálicas, cuyo espesor puede ser de hasta 10 µm, por ejemplo, sin que se produzcan grietas durante el secado y la compactación. Las composiciones de revestimiento aplicadas pueden convertirse en películas densas de SiO₂ sobre superficies de acero inoxidable o acero, por ejemplo, incluso a temperaturas relativamente bajas (normalmente a partir de 400 °C). Las capas producidas según la invención tienen generalmente un espesor de 1 a 6 µm, preferentemente de 1,5 a 5 µm y en particular de 2,5 a 4,5 µm. Forman una capa herméticamente sellada que impide o reduce drásticamente el acceso de oxígeno a la superficie metálica incluso a temperaturas elevadas y garantiza una excelente protección contra la corrosión. Las capas obtenidas son resistentes a la abrasión y flexibles, de modo que la flexión o el pandeo de la superficie no provocan grietas ni el deterioro de la capa.

10 Entre los silanos anteriores de la fórmula general (I), hay al menos un silano en cuya fórmula general n tiene el valor 1 ó 2.

15 Por regla general, se utilizan en combinación al menos dos silanos de la fórmula general (I).

En la fórmula general (I), los grupos X, que son iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo. Ejemplos específicos de grupos hidrolizables X son los átomos de halógeno (especialmente cloro y bromo), los grupos alcoxi y los grupos aciloxi con hasta 6 átomos de carbono. Los grupos alcoxi, especialmente los grupos alcoxi C₁₋₄ como metoxi, etoxi, n-propoxi e i-propoxi son particularmente preferentes. Preferentemente, los grupos X en un silano son idénticos, siendo particularmente preferentes los grupos metoxi o etoxi.

Los grupos R en la fórmula general (I), que pueden ser los mismos o idénticos en el caso de n = 2, son hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino que tienen hasta 4 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo que tienen de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos específicos de tales grupos 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 llevar sustituyentes habituales, pero preferentemente dichos grupos no llevan sustituyente. Los grupos R preferentes son grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, especialmente metilo y etilo, y fenilo.

Según la invención, se prefiere utilizar al menos dos silanos de la fórmula general (I), en la que n = 0 en un caso y n = 1 en el otro caso. Tales mezclas de silanos comprenden, por ejemplo, al menos un alquiltri(m)etoxisilano (por ejemplo, (m)etiltri(m)etoxisilano) y un tetraalcoxisilano (por ejemplo, tetra(m)etoxisilano), que se utilizan preferentemente en una proporción tal que el valor medio de n se encuentra en los intervalos preferentes indicados anteriormente. Una combinación especialmente preferente para los silanos de partida de fórmula (I) es el metiltri(m)etoxisilano y el tetra(m)etoxisilano.

La hidrólisis y policondensación del silano o silanos de la fórmula general (I) se lleva a cabo en presencia de al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y metales alcalinotérreos. Estos óxidos e hidróxidos son los de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba. Se utilizan preferentemente metales alcalinos, especialmente Na y/o K. Cuando se utiliza un óxido o hidróxido de metal alcalino, se utiliza en una cantidad tal que la relación atómica Si : Metal alcalino está en el intervalo de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1. En cualquier caso, la relación atómica entre el silicio y el metal alcalino (terrestre) se elige de tal manera (grande) que el revestimiento resultante no sea soluble en agua (como en el caso del vidrio al agua, por ejemplo).

Preferentemente, el valor medio de n en los silanos de partida de la fórmula general (I) es de 0,2 a 1,5, en particular de 0,5 a 1,0.

Las partículas de SiO₂ a nanoescala utilizadas opcionalmente además de los silanos hidrolizables de la fórmula general (I) se utilizan preferentemente en una cantidad tal que la proporción 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 medio de partícula (o diámetro medio de partícula) preferentemente no superior a 100 nm, más preferentemente no superior a 50 nm y en particular no superior a 30 nm. También pueden utilizarse para este fin productos de sílice disponibles comercialmente, por ejemplo, salmuera de sílice, como Levasile®, salmuera de sílice de Bayer AG, o sílice pirógena, por ejemplo, los productos Aerosil de Degussa. Los materiales particulados pueden añadirse en forma de polvos y soles. Sin embargo, también pueden formarse *in situ* durante la hidrólisis y policondensación de silanos.

La hidrólisis y policondensación de los silanos puede llevarse a cabo en ausencia o presencia de un disolvente orgánico. Preferentemente, no hay disolvente orgánico presente. Cuando se utiliza un disolvente orgánico, los componentes de partida son preferentemente solubles en el medio de reacción (que normalmente incluye agua). Los

disolventes orgánicos adecuados son, en particular, los disolventes miscibles en agua, como los alcoholes alifáticos monohídricos o polihídricos (como el metanol o el etanol), los éteres (como el diéter), los ésteres (como el acetato de etilo), las cetonas, las amidas, los sulfóxidos y las sulfonas. Además, la hidrólisis y la policondensación pueden llevarse a cabo según las modalidades conocidas por el experto en la materia.

- 5 En una realización particularmente preferente de la composición de revestimiento según la invención, el componente antiadherente es grafito y el carburo metálico es carburo de silicio. Con esta combinación se obtuvieron resultados especialmente excelentes (véanse los ejemplos).

Preferentemente, la composición de revestimiento es un sol de revestimiento curable. Esto tiene ventajas particulares en el procesamiento de la composición de revestimiento según la invención, en el sentido de que puede aplicarse de manera sencilla a las superficies que se van a revestir y curar.

10 La composición de revestimiento utilizada según la invención puede contener aditivos de uso común en la industria de revestimientos, por ejemplo, aditivos que controlan la reología y el comportamiento de secado, auxiliares de humectación y flujo, antiespumantes, disolventes, colorantes y pigmentos. Los disolventes adecuados son, por ejemplo, alcoholes y/o glicoles, como una mezcla de etanol, isopropanol y butilglicol. Además, pueden añadirse agentes matificantes disponibles en el mercado, por ejemplo, SiO₂ a microescala o polvos cerámicos, para conseguir capas mate con propiedades antihuellas. Si se utilizan, la hidrólisis y la policondensación de los silanos pueden tener lugar en presencia de agentes matificantes, por ejemplo, SiO₂ a microescala o polvos cerámicos. Sin embargo, también pueden añadirse posteriormente a la composición de revestimiento.

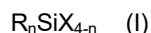
20 La composición de revestimiento utilizada según la invención puede aplicarse a la superficie metálica utilizando procesos de revestimiento convencionales. Las técnicas aplicables son, por ejemplo, la inmersión, el vertido, la inundación, el centrifugado, la pulverización, el esparcimiento o la serigrafía. Se prefieren especialmente los procesos de revestimiento automatizados, como la pulverización plana, el uso de robots pulverizadores y la pulverización automática con sustratos giratorios o pivotantes guiados por máquinas. Los disolventes habituales en la industria de la pintura pueden utilizarse para la dilución.

25 La composición de revestimiento aplicada a la superficie metálica se seca normalmente a temperatura ambiente o a una temperatura ligeramente elevada (por ejemplo, una temperatura de hasta 100 °C, en particular hasta 80 °C), antes de ser densificada térmicamente en una capa vítrea. En caso necesario, la compresión térmica también puede realizarse mediante radiación IR o láser.

30 Si se desea, puede aplicarse (al menos) otra capa (posiblemente vítrea) a la capa así producida, por ejemplo una capa vítrea funcional como la descrita en la solicitud internacional de patente PCT/EP94/03423 (correspondiente a EP-A-729442) o en el DE-A-19645043 se describe. Esta capa funcional similar al vidrio puede ser, por ejemplo, una capa coloreada. Dado que estas capas vítreas coloreadas se producen mediante una composición de revestimiento que contiene, por ejemplo, precursores de coloides metálicos, esto también permite evitar que la superficie metálica interfiera o influya en las reacciones de los precursores de coloides metálicos, etc., ya que no hay contacto directo entre la superficie metálica y la capa vítrea coloreada. Tal capa vítrea coloreada puede proporcionarse en la capa vítrea producida según la invención añadiendo la composición de revestimiento para la capa vítrea coloreada al revestimiento proporcionado en la superficie metálica según la invención antes de su densificación térmica (y preferentemente después de su secado a temperatura ambiente o temperatura elevada) y luego densificando térmicamente los dos revestimientos juntos.

40 La presente invención se refiere además a un proceso de revestimiento de superficies metálicas o vítreas con una capa vítrea, que se caracteriza por aplicar una composición de revestimiento que comprende al menos un silicato, al menos un componente con propiedades antiadherentes seleccionado del grupo de grafito, compuestos de grafito y sulfuros metálicos, y al menos un carburo metálico a la superficie metálica o vítrea y densificar térmicamente el revestimiento resultante para formar una capa vítrea.

45 El silicato para el proceso según la invención se puede obtener por un proceso que comprende la hidrólisis y la policondensación de uno o varios silanos de la fórmula general (I)



50 en la que los grupos X, iguales o diferentes entre sí, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, los residuos R, iguales o diferentes entre sí, representan hidrógeno, grupos alquilo, alquenoilo y alquinilo que tienen hasta 12 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo que tienen de 6 a 10 átomos de carbono, y n denota 0, 1 ó 2, con la condición de que se utilice al menos un silano con n = 1 ó 2, u oligómeros derivados del mismo, en presencia de

a) al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y, opcionalmente

b) partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas.

El compuesto seleccionado del grupo que consiste en óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos comprende al menos un óxido o hidróxido de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba.

Ventajosamente, el compuesto se selecciona entre hidróxido de sodio e hidróxido de potasio.

5 Según la invención, el óxido o hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo se utiliza en una cantidad tal que la relación atómica Si : Metal alcalino o metal alcalinotérreo es del orden de 20:1 a 7:1, en particular de 15:1 a 10:1.

Preferentemente, el valor medio de n en los silanos de partida de la fórmula general (I) es de 0,2 a 1,5, en particular de 0,5 a 1,0.

En una variante de proceso preferente, en los silanos de partida de la fórmula general (I) X representa alcoxi, en particular alcoxi C₁₋₄.

10 En una variante preferente del proceso, X representa metoxi o etoxi.

En una variante de proceso preferente, R representa alquilo C₁₋₄, en particular metilo, etilo o fenilo.

Ventajosamente, (m)etiltri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano se utilizan en combinación como silanos de partida de la fórmula general (I).

15 Preferentemente, al menos uno de los silanos de partida de la fórmula general (I) utilizados tiene un radical fluorado R.

En una variante de proceso particularmente preferente, el componente con propiedades antiadherentes es grafito y el carburo metálico es carburo de silicio.

20 La presente invención se refiere además a un proceso sol-gel para revestir superficies, en particular superficies metálicas o similares al vidrio, que se caracteriza porque una composición de revestimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 se aplica químicamente en húmedo a la superficie y se compacta.

La presente invención se refiere además a un artículo hecho de metal y/o vidrio, que se caracteriza porque comprende un revestimiento de una composición de revestimiento según la invención.

La presente invención se refiere además a un uso de una composición de revestimiento según la invención para revestir sustratos metálicos o de vidrio.

25 En el uso según la invención, la composición de revestimiento contiene preferentemente adicionalmente SiO₂ a microescala o polvo cerámico como aditivo matificante.

Ventajosamente, la composición de revestimiento según la invención se utiliza como revestimiento alisador de una superficie metálica o vítrea texturada.

30 Ventajosamente, la composición de revestimiento según la invención se utiliza como revestimiento ópticamente neutro de una superficie metálica o similar al vidrio.

Ventajosamente, la composición de revestimiento según la invención se utiliza como revestimiento repelente de la suciedad, reductor de la fricción, resistente al rayado y/o resistente a la abrasión (efecto antiadherente y tribológico).

35 Otros detalles y características resultan de la siguiente descripción de las realizaciones preferentes en relación con las subcláusulas. Las características respectivas pueden realizarse solas o combinadas entre sí. Las posibilidades de resolver la tarea no se limitan a las realizaciones. Por ejemplo, las especificaciones de intervalos siempre incluyen todos los valores intermedios -no nombrados- y todos los subintervalos imaginables.

Ejemplos de diseño:

Ejemplo 1

Preparación de un sol de revestimiento

40 Con agitación, se añaden 10 g (250 mmol) de carburo de silicio, 2,4 g (60 mmol) de hidróxido de sodio y 5 g (417 mmol) de grafito a una mezcla de 67 g (375 mmol) de metiltrietoxisilano y 20 g (96 mmol) de tetraetoxisilano. Tras disolver el hidróxido sódico, se hidroliza gota a gota el sistema total con 10 g (556 mMol) de agua mientras se agita.

Ejemplo 2

Preparación de un sol de revestimiento

45 El ejemplo 1 se realiza con 3,36 g (60 mMol) de hidróxido potásico (o correspondientemente 60 mMol de otro hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo o alcoholato de boro/aluminio; también mezclas).

Ejemplo 3Producción de un revestimiento antiadherente de alta temperatura con propiedades tribológicas

5 Los metales y vidrios limpios se revisten con los soles descritos (normalmente por inmersión o pulverización) y se secan a 80 °C. A continuación, las capas se comprimen bajo gas protector (nitrógeno, argón) hasta 1000 °C (preferentemente 600 °C - 800 °C). Para ello, se calienta el horno cargado con los sustratos revestidos y se deja a la temperatura final deseada durante 1 h. A continuación, se aplica el revestimiento al sustrato.

10 Tras el enfriamiento en el horno, se obtienen revestimientos de 2 µm a 10 µm (dependiendo del espesor de la película húmeda) de espesor que, debido a la matriz vítrea, tienen una excelente protección contra la corrosión y el desgaste y poseen además propiedades antiadherentes o tribológicas incluso a altas temperaturas (hasta 1000 °C, preferentemente de 600 °C a 800 °C).

Se demostró que se da una estabilidad de temperatura de hasta al menos 800 °C, la protección contra la corrosión según DIN 50021 SS de la matriz base sigue existiendo sin disminuir, se alcanzaron ángulos de contacto contra el agua de más de 90 ° y, además, se incorporaron propiedades de deslizamiento mediante la incorporación de, por ejemplo, carburo de silicio.

15 La ventaja de la invención es, por tanto, entre otras cosas, la combinación de protección contra la corrosión y el desgaste a alta temperatura con propiedades antiadherentes o tribológicas.

Además, la conductividad eléctrica del revestimiento aislante puede ajustarse específicamente seleccionando el contenido de grafito.

20 Las realizaciones se muestran esquemáticamente en las figuras. Los números de referencia idénticos en las distintas figuras indican elementos idénticos o funcionalmente idénticos o elementos que se corresponden entre sí en cuanto a sus funciones. En detalle muestra:

Fig. 1 NaSi sobre acero tras compresión a 600 °C (arriba) y 800 °C (abajo) bajo nitrógeno;

Fig. 2 SuSol sobre acero tras compresión a 600 °C (arriba) y 800 °C (abajo) bajo nitrógeno;

Fig. 3 SuSol sobre vidrio tras compresión a 600 °C (arriba) y 800 °C (abajo) bajo nitrógeno;

25 Fig. 4 Gráfico de barras de la relación entre el ángulo de contacto y la temperatura.

En detalle, se examinaron las diferencias al microscopio óptico SuSol ↔ NaSi. Una capa convencional de NaSi (DE 19714949 A1) sobre acero (1.4301) se examinó al microscopio óptico. Las imágenes que aparecen en las figuras son las tomadas con un aumento de 5x en el objetivo (véase la Fig. 1).

30 Como puede verse, en la Fig. 1 la matriz de NaSi muestra una red de finas grietas tras un tratamiento térmico de 600 °C y un enfriamiento lento en el horno, que son mucho más visibles tras la compresión a 800 °C (ensanchamiento de la grieta, presumiblemente debido al quemado del material orgánico residual y a la falta de compensación de la contracción). Además, la superficie está manchada, es muy quebradiza, ya no resiste la abrasión y carece de propiedades antiadherentes debido a la falta de materia orgánica residual.

35 Para comparar, se muestran las imágenes correspondientes del SuSol sobre acero con los mismos parámetros de revestimiento, compactación y aumento (véase la Fig. 2).

Se puede observar una matriz amorfa homogénea que, en contraste con el NaSi, está completamente libre de defectos incluso a 800 °C. El mismo aspecto puede observarse cuando el vidrio se reviste con SuSol (véase la Fig. 3).

40 La Fig. 4 muestra las relaciones medidas al aplicar los ángulos de contacto frente a la temperatura para diferentes composiciones de revestimiento. Resulta que, en particular, las composiciones de revestimiento según la invención presentaban aquí propiedades especialmente buenas.

En resumen, mediante la incorporación de grafito y en particular de SiC en la red vítrea, se ha sintetizado una matriz térmicamente mucho más estable que, además de las ventajas aquí documentadas, presenta adicionalmente las propiedades mencionadas en la solicitud de patente (protección contra la corrosión y el desgaste a alta temperatura con propiedades antiadherentes o tribológicas), ya que a temperaturas de 600 °C y superiores la matriz no se destruye.

45 Son realizables numerosas variaciones y otras realizaciones de las realizaciones descritas.

Las siguientes tablas muestran las proporciones en sistemas modelo seleccionados:

ES 2 936 806 T3

Tabla 1: Ángulos de contacto y resistencias de las variaciones SuSol (sobre acero inoxidable) (valores medios redondeados de 3 mediciones individuales)

Temperatura, atmósfera	Partículas	Ángulo H ₂ O	Resistencia [kΩ]	Comentarios
400 °C, N ₂	10 % en peso de Grafito	79 °	2	
	5 % en peso de Grafito	75 °	35	
	2 % en peso de Grafito	72 °	15.000	
500 °C, N ₂	10 % en peso de Grafito	75 °	1,5	
	5 % en peso de Grafito	73 °	25	
	2 % en peso de Grafito	71 °	10.000	
600 °C, N ₂	10 % en peso de Grafito	64 °	0,6	
	5 % en peso de Grafito	55 °	1,5	
	2 % en peso de Grafito	46 °	12	
400 °C, N ₂	10 % en peso de MoS ₂	86 °	> 20.000	
	5 % en peso de MoS ₂	78 °	> 20.000	
	2 % en peso de MoS ₂	72 °	> 20.000	
500 °C, N ₂	10 % en peso de MoS ₂	85 °	> 20.000	
	5 % en peso de MoS ₂	77 °	> 20.000	
	2 % en peso de MoS ₂	72 °	> 20.000	
600 °C, N ₂	10 % en peso de MoS ₂	45 °	3.000	
	5 % en peso de MoS ₂	41 °	7.000	
	2 % en peso de MoS ₂	36 °	20.000	
400 °C, N ₂	10 % en peso de SiC	84 °	> 20.000	Áspero
	5 % en peso de SiC	75 °	> 20.000	Áspero
	2 % en peso de SiC	69 °	> 20.000	Áspero
500 °C, N ₂	10 % en peso de SiC	75 °	> 20.000	Áspero
	5 % en peso de SiC	73 °	> 20.000	Áspero
	2 % en peso de SiC	72 °	> 20.000	Áspero
600 °C, N ₂	10 % en peso de SiC	44 °	> 20.000	Áspero
	5 % en peso de SiC	40 °	> 20.000	Áspero
	2 % en peso de SiC	38 °	> 20.000	Áspero

ES 2 936 806 T3

Temperatura, atmósfera	Partículas	Ángulo H ₂ O	Resistencia [kΩ]	Comentarios
400 °C, N ₂		72 °	> 20.000	
500 °C, N ₂		66 °	> 20.000	
600 °C, N ₂		35 °	> 20.000	

Tabla 2: Ángulos de contacto y resistencias de las variaciones SuSol (sobre acero inoxidable) (valores medios redondeados de 3 mediciones individuales)

Temperatura, atmósfera	Partículas	Ángulo H ₂ O	Resistencia [kΩ]	Comentarios
400 °C, N ₂	10 % en peso de SiC	90 °	> 20.000	suave
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	94 °	200	liso, negruzco
600 °C, N ₂	10 % en peso de SiC	45 °	> 20.000	suave
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	50 °	20	liso, negruzco
800 °C, N ₂	10 % en peso de SiC	< 30 °	> 20.000	liso, negruzco
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	≈ 40 °	0,1	liso, negruzco

Tabla 3: Ángulos de contacto y resistencias de las variaciones SuSol (sobre vidrio) (valores medios redondeados de 3 mediciones individuales)

Temperatura, atmósfera	Partículas	Ángulo H ₂ O	Resistencia [kΩ]	Comentarios
600 °C, N ₂	5 % en peso de Grafito	55 °	7.000	liso, negro
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	50 °	> 20.000	liso, negruzco
800 °C, N ₂	5 % en peso de Grafito	≈ 35 °	100	liso, negro
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	≈ 40 °	150	liso, negruzco
600 °C, N ₂		35 °	> 20.000	

ES 2 936 806 T3

Tabla 4: Resistencias de las variaciones SuSol (medición en 4 puntos) (valores medios redondeados de 3 mediciones individuales)

Temperatura, atmósfera, sustrato	Partículas	Resiste. [kΩ]	Comentarios
600 °C, N ₂ , vidrio	5 % en peso de Grafito	5.000	liso, negro
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	> 10.000	liso, negruzco
800 °C, N ₂ , vidrio	5 % en peso de Grafito	50	ondulado, negro
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	150	ondulado, negruzco
600 °C, N ₂ , acero inoxidable	5 % en peso de Grafito	0,00001	liso, negro
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	0,00001	liso, negruzco
800 °C, N ₂ , acero inoxidable	5 % en peso de Grafito	0,000001	liso, negro
	10 % en peso de SiC + 5 % en peso de Grafito	0,000001	liso, negruzco
Modelo RT 70, Napson Corporation			

REIVINDICACIONES

1. Composición de revestimiento, en particular para el revestimiento de superficies metálicas o vítreas, que contiene al menos un silicato, al menos un componente con propiedades antiadherentes seleccionado del grupo de grafito, compuestos de grafito y sulfuros metálicos, y al menos un carburo metálico, en la que el silicato se puede obtener mediante un proceso que comprende la hidrólisis y policondensación de uno o más silanos de fórmula general (I)
- $$R_nSiX_{4-n}$$
- en la que los grupos X, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo iguales o diferentes, los residuos R, iguales o diferentes entre sí y son hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo con hasta 12 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n es 0, 1 ó 2, con la condición de que se utilice al menos un silano con n = 1 ó 2, u oligómeros derivados de los mismos en presencia de
- al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y, opcionalmente
 - partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas,
- en la que el al menos un compuesto seleccionado del grupo de los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos comprende al menos un óxido o hidróxido de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba,
- en la que el óxido o hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo se utiliza en una cantidad tal que la relación atómica Si : metal alcalino o metal alcalinotérreo está en el intervalo de 20:1 a 7:1.
2. Composición de revestimiento según la reivindicación 1, **caracterizada porque** el componente con propiedades antiadherentes es grafito y el carburo metálico es carburo de silicio.
3. Proceso de revestimiento de superficies metálicas o vítreas con una capa vítrea, **caracterizado porque** una composición de revestimiento que comprende al menos un silicato, al menos un componente con propiedades antiadherentes seleccionado del grupo que consiste en grafito, compuestos de grafito y sulfuros metálicos, y al menos un carburo metálico, se aplica a la superficie metálica o vítrea y el revestimiento resultante se densifica térmicamente hasta formar una capa vítrea, en la que el silicato se puede obtener mediante un proceso que comprende la hidrólisis y policondensación de uno o más silanos de la fórmula general (I)
- $$R_nSiX_{4-n}$$
- en la que los grupos X, son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo iguales o diferentes, los residuos R, iguales o diferentes entre sí, son hidrógeno, grupos alquilo, alquenilo y alquinilo con hasta 12 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n es 0, 1 ó 2, con la condición de que se utilice al menos un silano con n = 1 ó 2, u oligómeros derivados de los mismos en presencia de
- al menos un compuesto del grupo de los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos y, opcionalmente
 - partículas de SiO₂ a nanoescala añadidas,
- en la que el al menos un compuesto seleccionado del grupo de los óxidos e hidróxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos comprende al menos un óxido o hidróxido de Li, Na, K, Mg, Ca y/o Ba, en el que el óxido o hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo se utiliza en una cantidad tal que la relación atómica Si : metal alcalino o metal alcalinotérreo está en el intervalo de 20:1 a 7:1.
4. Proceso según la reivindicación 3, **caracterizado porque** el valor medio de n en los silanos de partida de la fórmula general (I) es de 0,2 a 1,5.
5. Proceso según una de las reivindicaciones 3 y 4, **caracterizado porque** X representa alcoxi en los silanos de partida de la fórmula general (I).
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado porque** R es alquilo C₁₋₄.
7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, **caracterizado porque** los silanos de partida de la fórmula general (I) utilizados son (m)etiltri(m)etoxisilano y tetra(m)etoxisilano en combinación.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, **caracterizado porque** el componente con propiedades antiadherentes es grafito y el carburo metálico es carburo de silicio.
9. Artículo de metal y/o vidrio, **caracterizado porque** dicho artículo tiene un revestimiento de una composición de revestimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2.

10. Uso de una composición de revestimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 para revestir sustratos metálicos o de vidrio.
11. Uso según la reivindicación 10 como revestimiento repelente de la suciedad, reductor de la fricción, resistente al rayado y/o resistente a la abrasión.

5

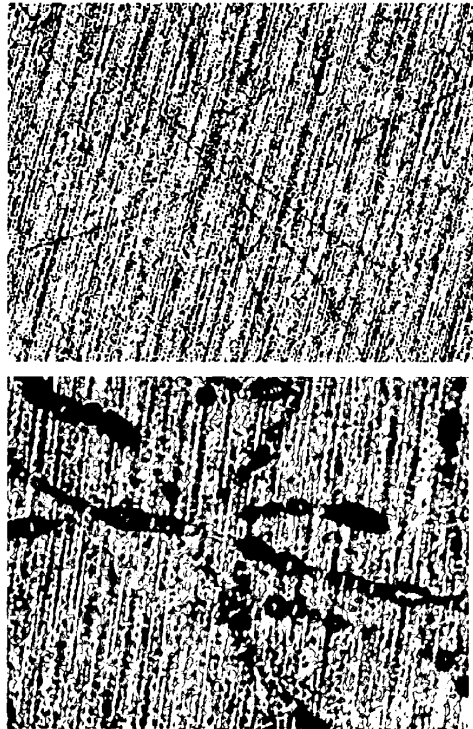


Fig. 1

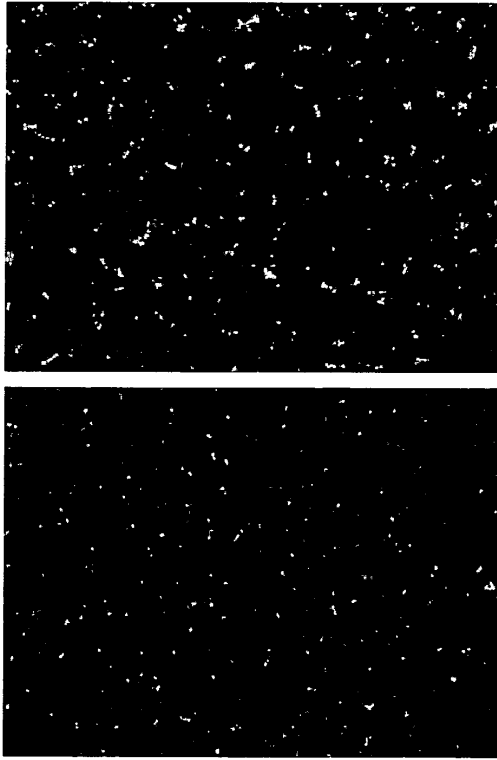


Fig. 2

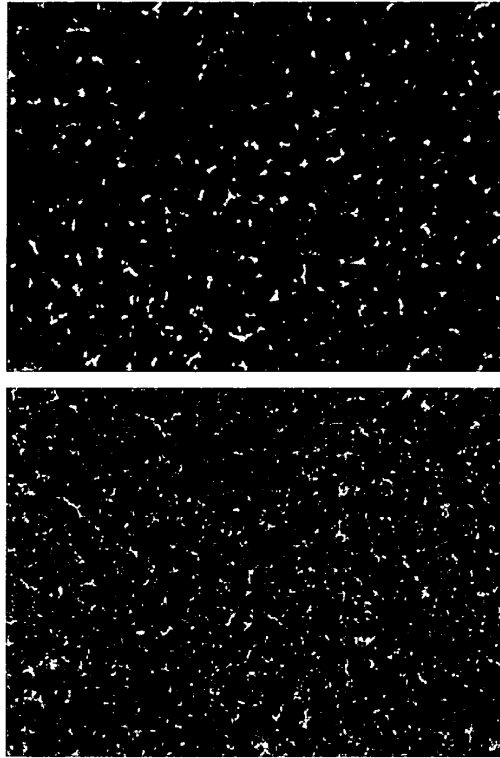


Fig. 3

Ángulo de contacto frente a temperatura

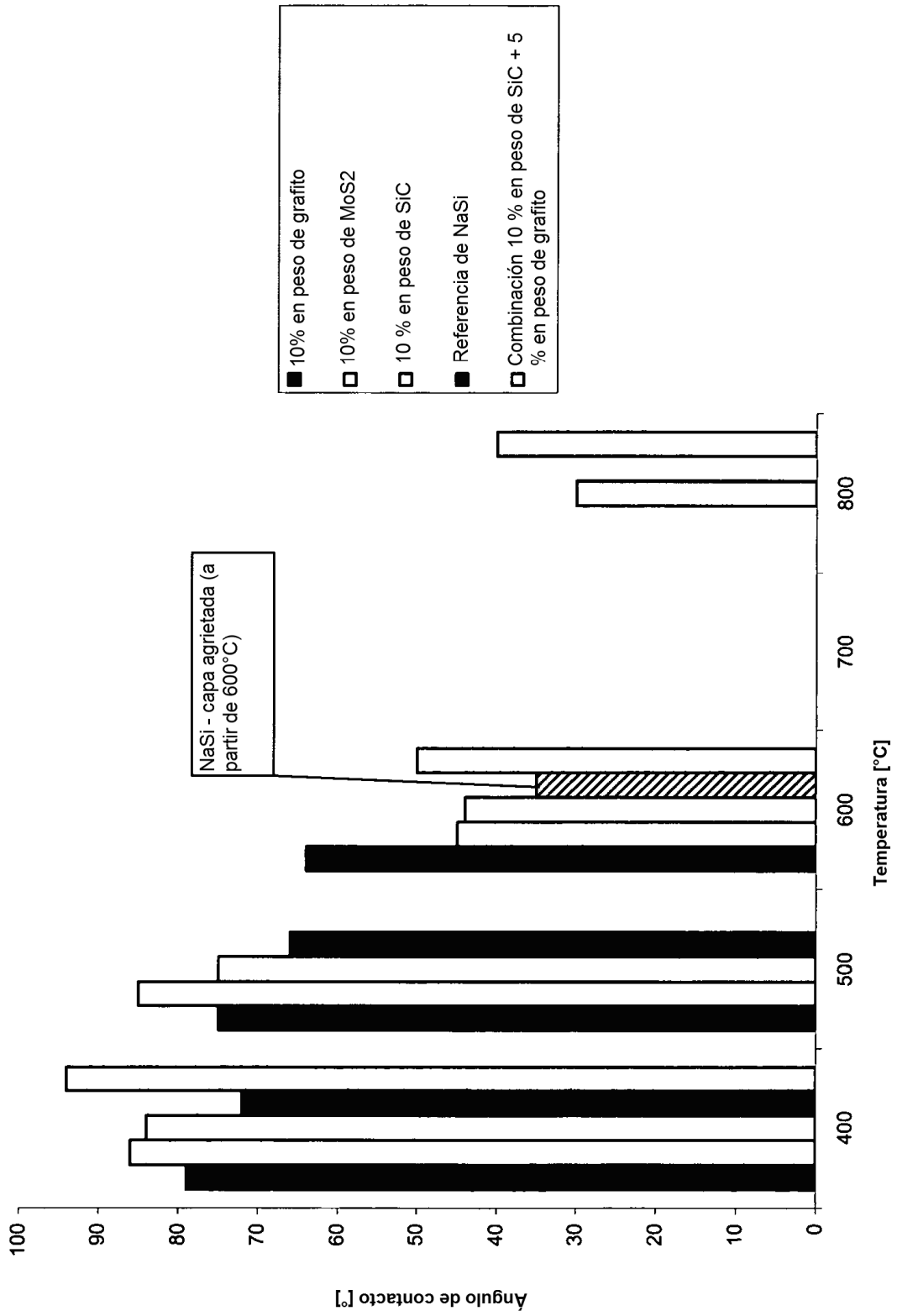


Fig. 4