



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 328 297**

51 Int. Cl.:
C23D 5/00 (2006.01)
C23D 5/02 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07730824 .5**
96 Fecha de presentación : **15.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1994205**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.11.2008**

54

Título: **Chapa de acero inoxidable revestida por un revestimiento auto-limpiador.**

30

Prioridad: **02.03.2006 EP 06290367**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.11.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.11.2009

73

Titular/es: **ArcelorMittal-Stainless France**
1-5, rue Luigi Cherubini
93200 Saint-Denis, FR

72

Inventor/es: **Damasse, Jean-Michel;**
Charles, Jacques;
Langlet, Michel;
Permpoon, Siriwan;
Joud, Jean-Charles y
Baroux, Bernard

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 328 297 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).

ES 2 328 297 T3

DESCRIPCIÓN

Chapa de acero inoxidable revestida por un revestimiento auto-limpiador.

5 La presente invención se refiere a una chapa de acero inoxidable revestida por al menos una de sus caras, por un revestimiento auto-limpiador, y al procedimiento de fabricación de dicha chapa revestida.

10 Por razones a la vez de limpieza y de higiene, es esencial evitar el ensuciamiento y reducir la adhesión de los microorganismos sobre las superficies por ejemplo, de los edificios y de los equipos de la industria agroalimentaria o de la industria farmacéutica. Generalmente, se utiliza el acero inoxidable para este tipo de aplicación, pues este material presenta una buena resistencia contra la corrosión y puede ser fácilmente limpiado por ejemplo con agua adicionada con detergente.

15 Con el fin de reducir el mantenimiento de tales superficies, y evitar la utilización de detergente nefasto para el entorno, es conocido revestirlas mediante un revestimiento de dióxido de titanio TiO_2 , de preferencia en su forma cristalina anatasa. En efecto, cuando se somete a las radiaciones UV (radiación que presenta una longitud de onda inferior a los 380 nm), por ejemplo en una exposición a la luz de una fuente fluorescente o a la luz solar, el dióxido de titanio presenta una actividad a la vez foto-catalítica y super-hidrófila. La actividad foto-catalítica permite la degradación parcial o total de los compuestos orgánicos presentes en la superficie. La actividad super-hidrófila foto-inducida asegura la auto-limpiabilidad de la superficie, en la medida en que la misma permite el lavado de los compuestos orgánicos residuales mediante simple enjuague con agua sin adición de detergentes o por la lluvia. Sin embargo, en ausencia de radiaciones UV, las superficies tratadas con este tipo de revestimiento pierden rápidamente su actividad foto-catalítica y super-hidrófila.

25 Según el documento JP09.228.332, una chapa de acero puede ser revestida mediante un revestimiento que comprende una capa barrera de SiO_2 y una capa superior de anatasa y/o SiO_2 .

30 El dióxido de titanio dopado con nitrógeno, obtenido mediante incorporación de una pequeña cantidad de nitrógeno en el dióxido de titanio en su forma anatasa, presenta una actividad foto-catalítica y super-hidrófila cuando se expone a una radiación luminosa en lo visible (longitud de onda comprendida entre 400 y 700 nm). Sin embargo, en ausencia de luz visible, las superficies revestidas con dióxido de titanio dopado con nitrógeno pierden igualmente rápidamente su actividad foto-catalítica y super-hidrófila.

35 Los revestimientos de la técnica anterior presentan por consiguiente el inconveniente de perder su carácter auto-limpiador en ausencia de exposición a una radiación UV o a una radiación luminosa en lo visible según el caso, el cual solo puede ser regenerado después de una nueva exposición bien sea a una radiación UV, o a una radiación luminosa en lo visible.

40 Ahora bien, la mayoría de los equipos utilizados en la industria agro-alimentaria, como por ejemplo las cocinas colectivas, los aparatos domésticos y electrodomésticos son a menudo utilizados o almacenados en cuartos privados de luz UV, incluso mismo de luz visible, y los revestimientos citados anteriormente son ineficaces para reducir o facilitar el mantenimiento.

45 El fin de la presente invención es remediar los inconvenientes de los revestimientos de la técnica anterior, y poner a disposición una chapa de acero inoxidable revestida mediante un revestimiento que presenta una super-hidrofilia persistente durante al menos tres semanas, sin que sea necesario someterla a una exposición a las radiaciones UV o a las radiaciones luminosas en lo visible para regenerar la super-hidrofilia del revestimiento.

50 La super-hidrofilia de una superficie se cuantifica por la evaluación del ángulo de contacto del agua pura en la superficie. El acero inoxidable presenta un ángulo de contacto del agua pura del orden de 60° . Así, si se echa agua sobre el acero inoxidable, se forman gotitas de agua. En una superficie con una hidrofilia superior, las gotitas de agua se aplastan. Es lo que se ha observado en algunos vasos que presentan un ángulo de contacto del agua pura del orden de los 30° . En el sentido de la presente invención, se entiende por superficie super-hidrófila una superficie que presenta un ángulo de contacto del agua igual a 0° , lo cual permite al agua formar una película de agua uniforme en la superficie.

55 La invención tiene por consiguiente por objeto una chapa de acero inoxidable revestida por al menos una de sus caras, mediante un revestimiento que comprende, en orden a partir de la superficie de la indicada chapa:

- 60 - una capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x , o de nitruro o de oxi-nitruro metálico NM_x , que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, y de preferencia comprendido entre 20 y 850 nm,
- una capa porosa de óxido de titanio TiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, de preferencia comprendido entre 20 y 500 nm, y ventajosamente comprendido entre 30 y 200 nm, presentando la indicada capa de TiO_x una porosidad volúmica comprendida entre el 10 y el 50% y un tamaño medio de poro comprendido entre 0,5 y 100 nm,
- 65 - una capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, y de preferencia comprendido entre 20 y 850 nm.

ES 2 328 297 T3

El revestimiento según la invención aumenta la humectabilidad del agua sin que sea necesario exponerlo a radiaciones UV o radiaciones luminosas en lo visible. En razón del carácter super-hidrófilo de dicho revestimiento, el agua se reparte uniformemente sobre la superficie del acero inoxidable tratado, y forma una película de agua uniforme. Si además la superficie es vertical u oblicua, la película de agua elimina una parte de las impurezas que se depositan sobre la superficie, fluyendo a lo largo de la superficie.

Por último, cuando la superficie se seca, las trazas de agua que se encuentran habitualmente en las superficies no tratadas son evitadas, siempre debido al carácter super-hidrófilo del revestimiento.

La chapa según la invención puede igualmente comprender las características siguientes:

- la indicada capa porosa de óxido de titanio TiO_x es una capa de dióxido de titanio TiO_2 ,
- el dióxido de titanio TiO_2 se presenta en su forma cristalina anatasa,
- la indicada capa porosa de TiO_x presenta una porosidad volúmica comprendida entre 20 y 40%, y un tamaño medio de poro comprendido entre 1 y 20 nm,
- la indicada capa superior de óxido de silicio es densa,
- la indicada capa superior de óxido de silicio es una capa de dióxido de silicio SiO_2 ,
- la mencionada capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x es elegida entre los óxidos u oxi-hidróxidos de silicio, de estaño, de aluminio, solos o en mezcla,
- la indicada capa barrera de nitruro o de oxi-nitruro metálico es nitruro u oxi-nitruro de silicio,
- la mencionada capa barrera es elegida entre SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , solo o en mezcla.

La invención tiene igualmente por objeto un procedimiento de fabricación de esta chapa de acero inoxidable revestida, que comprende las etapas sucesivas que consisten en:

- depositar una capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x , o de nitruro u oxi-nitruro metálico, NM_x sobre al menos una de las superficies de la indicada chapa de acero inoxidable,
- depositar mediante un método de depósito sol-gel una capa porosa de óxido de titanio TiO_x sobre la superficie de la indicada capa barrera que reviste la chapa, y
- depositar una capa de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x sobre la indicada capa de óxido de titanio TiO_x .

El procedimiento según la invención puede igualmente comprender las características siguientes:

- la mencionada capa porosa de TiO_x se forma por aplicación sobre la indicada capa barrera de un sol polimérico que comprende de 0,1 a 0,6 mol/l de un precursor organometálico de titanio, pudiendo el indicado precursor organometálico de titanio ser un alcóxido de titanio $Ti(OR)_4$, en el cual R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono,
- la mencionada capa porosa de TiO_x está formada por aplicación sobre la mencionada capa barrera de una suspensión cristalina que comprende de 0,1 a 0,4 mol/l de nano-cristalitos de dióxido de titanio dispersados en un disolvente dispersante,
- la mencionada capa barrera y/o la indicada capa superior de SiO_x se deposita mediante un método de sol-gel,
- la indicada capa barrera está formada por la aplicación sobre al menos una de las superficies de la indicada chapa de acero inoxidable de un sol polimérico que comprende 0,2 a 2 mol/l de al menos un precursor seleccionado entre un compuesto organometálico y una sal metálica, pudiendo el indicado compuesto organometálico ser un alcóxido metálico $M(OR)_3$ o $M(OR)_4$ en el cual M es el silicio, el aluminio o el estaño, y R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, y pudiendo la indicada sal metálica ser un nitrato o un cloruro de silicio, de aluminio o de estaño,
- la indicada capa superior de SiO_x está formada por aplicación sobre la indicada capa de TiO_x de un sol polimérico que comprende de 0,2 a 2 mol/l de un precursor organometálico de silicio, pudiendo el indicado precursor organometálico de silicio ser un alcóxido de silicio $Si(OR)_4$, en el cual R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

ES 2 328 297 T3

La invención tiene igualmente por objeto un equipo para la industria agro-alimentaria o un panel para edificio fabricado a partir de esta chapa de acero inoxidable revestida. La invención tiene también por objeto la utilización de esta chapa de acero inoxidable revestida para eliminar mediante lavado con agua o mediante agua de lluvia, la suciedad que se adhiere sobre el revestimiento sin que sea necesario añadir un detergente al agua, y sin que sea necesario someter la indicada chapa a una radiación UV o una radiación luminosa visible.

Por último, la invención tiene por objeto el producto intermediario que puede ser obtenido, es decir una chapa de acero inoxidable revestida sobre al menos una de sus superficies, por un revestimiento que comprende, en el orden a partir de la superficie de la indicada chapa:

- una capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x , o de nitruro o de oxi-nitruro metálico NM_x , presentando un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, y de preferencia comprendido entre 20 y 850 nm,
- una capa porosa de óxido de titanio TiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, de preferencia comprendido entre 20 y 500 nm, y ventajosamente comprendido entre 30 y 200 nm, presentando la indicada capa de TiO_x una rugosidad RMS comprendida entre 0,5 y 50 nm, y de preferencia comprendida entre 1 y 20 nm, una porosidad volúmica comprendida entre 10 y 50% y un tamaño medio de poro comprendido entre 0,5 y 100 nm.

Las características y ventajas de la presente invención aparecerán mejor en el transcurso de la descripción que sigue, dada a título de ejemplo no limitativo.

La chapa de acero inoxidable según la invención se reviste mediante un revestimiento que presenta una superhidrofilia natural persistente en el tiempo, incluso si la misma se mantiene más de tres semanas en la oscuridad, sin que sea necesario someterla a una radiación UV o luminosa en lo visible para activar la superhidrofilia o para regenerarla. A este efecto, la chapa se reviste sobre al menos una de sus superficies, mediante un revestimiento que comprende, en orden a partir de la superficie del acero, una capa barrera que presenta un espesor superior a 5 nm, una capa porosa de óxido de TiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm y una capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x que presenta un espesor superior a 5 nm.

Los inventores han evidenciado que para conferir a la chapa un carácter super-hidrófilo persistente en el tiempo la capa porosa de TiO_x debía presentar una porosidad volúmica comprendida entre 10 y 50% y un tamaño medio de poro comprendido entre 0,5 y 100 nm. De preferencia, la porosidad volúmica de la capa de TiO_x se encuentra comprendida entre un 20 y un 40% y el tamaño medio de poro está comprendido entre 1 y 20 nm.

La porosidad volúmica se estima a partir del índice de refracción de la capa de TiO_x utilizando la fórmula de Lorentz-Lorenz siguiente:

$$1 - P/100 = (n^2 - 1)/(N^2 - 1) \times (N^2 + 2)/(n^2 + 2),$$

en la cual:

- n es el índice de refracción de la capa TiO_x ,
- P es la porosidad volúmica de la capa de TiO_x , y
- N es el índice de refracción del óxido de titanio denso, es decir el óxido de titanio no poroso (por ejemplo N es igual a 2,5 para el TiO_2 cristalizado en su forma anatasa).

El índice de refracción se mide a la longitud de onda de 632 nm por medio de un elipsómetro Sentech.

El tamaño de poro se estima mediante un conjunto de imágenes de superficie utilizando un microscopio electrónico de barrido por efecto de campo ZEISS Ultra 55.

Sin desear estar ligado por cualquier teoría, los inventores piensan que las propiedades super-hidrófilas aumentadas obtenidas según la invención, se basan en efectos de superficie intermedia plana mixta SiO_x - TiO_x entre la capa superior de SiO_x y la capa inferior de TiO_x . En efecto, antes del depósito de la capa superior de SiO_x , la capa de TiO_x presenta una rugosidad RMS comprendida entre 0,5 y 50 nm, y de preferencia entre 1 y 20 nm. Así, aumentando la rugosidad RMS y la porosidad de la capa de TiO_x , se aumenta la superficie de contacto con la superficie intermedia, y los efectos de superficies intermedias planas pueden ser aumentados. Sin embargo, los inventores han comprobado que para una rugosidad RMS superior a 50 nm, una porosidad volúmica superior al 50%, y un tamaño de poro superior a 100 nm, la calidad óptica y la resistencia mecánica de la capa de TiO_x disminuyen fuertemente. Una elevada calidad óptica de la capa de TiO_x significa que la indicada capa no induce a pérdida óptica alguna por difusión de la luz, lo cual permite preservar el aspecto superficial del acero, y por ejemplo preservar el aspecto brillante de una chapa de acero que habría sido previamente pulida. Según la invención, la resistencia mecánica de la indicada capa de TiO_x es de preferencia al menos igual a la de la chapa de acero, ello permite particularmente obtener un revestimiento resistente a los rayados y

ES 2 328 297 T3

a los impactos. Cuando la rugosidad RMS es inferior a 5 nm, la porosidad volúmica inferior al 10% y el tamaño medio de los poros inferior a 0,5 nm, los inventores no han observado persistencia duradera significativa de la superhidrofilia.

5 La rugosidad RMS corresponde a una rugosidad media cuadrática definida como la media cuadrática de las diferencias del perfil de rugosidad con relación a una línea media en el interior de una longitud de base. La rugosidad RMS se midió por medio de un Microscopio de Fuerza Atómica Digital Instrument Nanoscope Multimode.

10 El óxido de titanio TiO_x puede ser el dióxido de titanio, y puede presentarse en su forma amorfa, o su forma cristalina rutilo o anatasa, o una mezcla de sus formas. Sin embargo, los mejores resultados en términos de superhidrofilia han sido obtenidos cuando el dióxido de titanio se presentaba en su forma cristalina anatasa. La capa de óxido de titanio TiO_x se depositó sobre la capa barrera, de preferencia por un método de depósito sol-gel. El método de depósito sol-gel presenta la ventaja de permitir formar, en una sola etapa de depósito, una capa de TiO_x que presenta un espesor uniforme comprendido entre 20 y 200 nm, y sin presentar fisuras. La misma presenta igualmente la ventaja de permitir controlar la porosidad de la capa de TiO_x así como el tamaño medio de los poros. Además, este método de depósito permite producir revestimientos que presentan una gran homogeneidad y una gran pureza.

20 A este respecto, se deposita sobre la superficie de la indicada capa barrera una solución líquida que puede ser bien sea un sol polimérico, o ventajosamente una suspensión cristalina. En efecto, los inventores han observado que con espesor de capa de TiO_x igual, la utilización de suspensión cristalina permitía conferir a la chapa una super-hidrofilia superior a la obtenida con un sol polimérico.

25 El sol polimérico puede comprender de 0,1 a 0,6 mol/l de un precursor organometálico de titanio y un disolvente. El precursor organometálico de titanio puede ser un alcóxido de titanio $Ti(OR)_4$, en el cual R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El precursor organometálico de titanio es de preferencia el isopropóxido de titanio.

30 La suspensión cristalina puede comprender de 0,1 a 0,4 mol/l de nanocristalitos de dióxido de titanio dispersados en un disolvente dispersante tal como por ejemplo agua o un alcohol. Los cristalitos de dióxido de titanio se encuentran de preferencia bajo la forma cristalina anatasa.

35 El depósito del sol polimérico o de la suspensión cristalina se realiza mediante una técnica de enlucido en fase líquida, por ejemplo por remojo, por pulverización o por extendido centrífugo. Para acelerar la cristalización de la capa de TiO_x en su forma cristalina anatasa o rutilo en el caso de un sol polimérico, o evaporar más rápidamente el disolvente en el caso de una suspensión cristalina, se puede además hacer experimentar a la capa de TiO_x un tratamiento térmico llevando la chapa a una temperatura comprendida entre 100 y 600°C, y manteniéndola a esta temperatura durante un tiempo comprendido entre 5 y 120 minutos.

40 El espesor de la capa superior de SiO_x no está particularmente limitado, sin embargo los inventores han observado que más allá de 1000 nm, el carácter super-hidrófilo del revestimiento no ha mejorado.

45 En la medida en que la capa superior del revestimiento sea susceptible de ser sometida a roces, es ventajoso que la capa superior de SiO_x sea densa, es decir que presente una porosidad volúmica próxima al 0%, lo cual confiere al revestimiento una resistencia a la abrasión sustancialmente mejorada. En efecto, cuanto más porosa es la capa de SiO_x , más baja será su resistencia mecánica y más será sensible a los rayados.

La capa superior de óxido de silicio SiO_x es de preferencia una capa de dióxido de silicio SiO_2 .

50 Después de haber formado la capa de TiO_x sobre la capa barrera, la capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x se deposita de preferencia por un método sol-gel. Este método de depósito sol-gel presenta la ventaja de permitir formar, en una sola etapa de depósito, una capa de SiO_x que presenta un espesor uniforme comprendido entre 20 y 850 nm y sin presentar fisuras. A este respecto, se deposita sobre la superficie de la indicada capa de TiO_x una solución líquida que consiste en un sol polimérico que comprende de 0,2 a 2 mol/l de un precursor y un disolvente.

55 El precursor puede ser un compuesto organometálico de silicio, o también una sal de silicio. Reacciona mediante hidrólisis y por policondensación para formar SiO_x .

El compuesto organometálico de silicio puede ser un alcóxido de silicio $Si(OR)_4$ en el cual R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El precursor preferido es el tetraetoxi ortosilicato.

60 La sal de silicio puede ser por ejemplo un nitrato o un cloruro de silicio.

El depósito de la solución líquida se realiza mediante una técnica de enlucido en fase líquida, por ejemplo mediante remojo, por pulverización o por extendido centrífugo de la solución.

65 El método de depósito sol-gel por la vía polimérica presenta además la ventaja de formar una capa de SiO_x densa, es decir una capa de SiO_x , cuya porosidad volúmica está próxima al 0%, presentando una excelente resistencia mecánica.

ES 2 328 297 T3

Para acelerar la densificación de la capa y evaporar más rápidamente el disolvente, se puede además hacer experimentar a la capa de SiO_x un tratamiento térmico llevando la chapa a una temperatura comprendida entre los 300 y los 600°C, y manteniéndola a esta temperatura durante un tiempo comprendido entre 5 y 120 minutos.

5 La capa barrera incluida entre la chapa de acero y la capa de óxido de titanio TiO_x permite evitar la difusión de los elementos metálicos del acero hacia la capa de TiO_x . En efecto, en ausencia de esta capa de barrera, los inventores se han dado cuenta que los elementos metálicos del acero, como por ejemplo el hierro, contaminan la capa de óxido de titanio, y que la eficacia del revestimiento en términos de super-hidrofilia se encuentra con ello rápidamente reducida con el transcurso del tiempo. Los inventores han observado igualmente, independientemente de su papel de barrera
10 de difusión, que esta capa favorece igualmente una super-hidrofilia incrementada creando una superficie intermedia plana suplementaria con la capa de óxido de titanio.

La capa barrera presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm. En efecto, los inventores han observado que sin llegar a los 5 nm, el efecto barrera es insuficiente y los elementos metálicos del acero migran en la capa superior
15 de TiO_x lo cual deteriora la super-hidrofilia del revestimiento. Más allá de los 1000 nm, la eficacia de la capa barrera no se mejora.

La capa barrera puede estar constituida por al menos una capa de óxido o de óxido-hidróxido metálico MO_x seleccionada de preferencia entre los óxidos de silicio, estaño, aluminio, solos o en mezcla, y ventajosamente seleccionada
20 entre SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , solos o en mezcla. La misma está ventajosamente constituida por una capa de óxido de silicio SiO_2 . La capa barrera puede igualmente estar constituida por al menos una capa de nitruro u oxi-nitruro metálico NM_x como por ejemplo una capa de nitruro o de oxi-nitruro de silicio.

La capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x se deposita de preferencia sobre al menos una de las superficies de la chapa, por un método de depósito sol-gel, después de haber hecho experimentar a una chapa de acero
25 inoxidable un tratamiento térmico de tipo recocado-brillante o recocado-decapado, según se busque obtener un aspecto de superficie brillante o por el contrario mate. El método de depósito sol-gel es preferido a los otros métodos de depósito, pues permite formar, en una sola etapa de depósito, una capa de MO_x presentando un espesor uniforme comprendido entre 20 y 850 nm y sin presentar grietas. Además, este método de depósito permite producir revestimientos que presentan una gran homogeneidad y una gran pureza. A este respecto, una solución líquida consistente en un sol
30 polimérico que comprende de 0,2 a 2 mol/l de al menos un precursor y un disolvente, se deposita sobre al menos una de las superficies de la chapa por una técnica de enlucido en fase líquida, por ejemplo por remojo, por pulverización o por extendido centrífugo de la solución.

El precursor puede ser un compuesto organometálico, o también un nitrato o un cloruro de metal. Reacciona por
35 hidrólisis y por policondensación para formar MO_x .

El precursor organometálico puede ser un alcóxido de metal $\text{M}(\text{OR})_3$ o $\text{M}(\text{OR})_4$, en el cual M es elegido entre el silicio, el estaño, y el aluminio, y R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono. El precursor
40 organometálico preferido es el tetraetoxi ortosilicato.

El precursor constituido por un nitrato o un cloruro de metal puede ser un nitrato de silicio o un cloruro de silicio.

Para acelerar la densificación de la capa y evaporar más rápidamente el disolvente, se puede además hacer experi-
45 mentar a la capa barrera un tratamiento térmico llevando la chapa a una temperatura comprendida entre los 300 y los 600°C, y manteniéndola a esta temperatura durante un tiempo comprendido entre 5 y 120 minutos.

La capa barrera de nitruro u oxi-nitruro metálico NM_x puede depositarse por cualquier método convencional que permita obtener una capa delgada de revestimiento.

50 La invención se ilustrará ahora mediante ejemplos dados a título indicativo, no limitativo.

Para ello, un primer lote de muestras (muestras A) recortadas de una chapa de acero inoxidable de grado 304 2R fueron revestidas con una capa de SiO_2 mediante un método de extendido centrífugo utilizando un sol polimérico que
55 comprende 1,5 mol/l de tetraetoxi ortosilicato, etanol absoluto, 3,3 mol/l de agua desionizada y ácido clorhídrico para ajustar el pH del sol polimérico en 3,5. Las muestras revestidas se llevaron seguidamente a 500°C, y se mantuvieron a esta temperatura durante 120 minutos, para formar una capa de dióxido de silicio SiO_2 de espesor 190 nm.

Un segundo lote de muestras (muestras B y D) se recortaron de la misma chapa de acero inoxidable de grado 304 2R que anteriormente se revistieron mediante un revestimiento bi-capa que comprende una primera capa de TiO_2 en
60 contacto con la superficie de acero, y una capa superior de SiO_2 .

Un tercer lote de muestras (muestras C y E) igualmente recortadas de la misma chapa de acero inoxidable de grado 304 2R se revistieron mediante un revestimiento tri-capa según la invención comprendiendo una primera capa de SiO_2 en contacto con la superficie del acero, una capa intermediaria de TiO_2 y una capa superior de SiO_2 .

65 Los espesores de las capas de SiO_2 son de 190 nm para cada uno de los lotes B, C, D y E. Las capas de SiO_2 de los revestimientos bicapas y tricapas se depositaron según el mismo procedimiento que el mencionado anteriormente para el primer lote de muestras, y se trataron térmicamente a 500°C durante 120 minutos después de cada depósito de capa.

ES 2 328 297 T3

La capa de TiO₂ se formó por depósito de sol-gel a partir de:

- una suspensión cristalina que comprende 0,24 mol/l de nanocristalitos de TiO₂ en forma cristalina anatasa dispersada en etanol absoluto (muestra B y C), o
- un sol polimérico que comprende 0,4 mol/l de isopropóxido de titanio diluido en etanol absoluto en presencia de 0,32 mol/l de agua, y ácido clorhídrico para ajustar el pH a 1,3 (muestras D y E).

En los dos casos, la capa de TiO₂ se trató térmicamente a 500°C, durante 120 minutos, y las caracterizaciones por difracción de los rayos X muestran que están constituidas por cristalitos de anatasa.

La capa de TiO₂ obtenida por depósito de la suspensión cristalina y tratada a 500°C durante 120 minutos, presenta un espesor de 40 nm, una rugosidad RMS de 5 nm (antes del depósito de la capa superior de SiO₂), un tamaño medio de poro de 15 nm, y una porosidad volúmica del 30%.

La capa de TiO₂ obtenida por depósito del sol polimérico y tratada a 500°C durante 120 minutos, presenta un espesor de 160 nm, una rugosidad RMS de 1 nm (antes del depósito de la capa superior de SiO₂), un tamaño medio de poro de 5 nm y una porosidad volúmica del 15%.

Se obtuvieron así las muestras siguientes:

- Muestra A: chapa de acero inoxidable revestida mediante una capa de SiO₂.
- Muestra B: chapa de acero inoxidable revestida mediante un revestimiento bicapa constituido por una capa de TiO₂ obtenida a partir de una suspensión cristalina, y por una capa superior de SiO₂.
- Muestra C: chapa de acero inoxidable revestida mediante un revestimiento tricapa constituido por una capa barrera de SiO₂, una capa de TiO₂ obtenida a partir de una suspensión cristalina, y por una capa superior de SiO₂.
- Muestra D: chapa de acero inoxidable revestida mediante un revestimiento bicapa constituido por una capa de TiO₂ obtenida a partir de un sol polimérico, y por una capa superior de SiO₂.
- Muestra E: chapa de acero inoxidable revestida mediante un revestimiento tricapa constituido por una capa barrera de SiO₂, una capa de TiO₂ obtenida a partir de un sol polimérico, y por una capa superior de SiO₂.

Después de haber formado los revestimientos mono, bi o tricapas, se deja envejecer las muestras manteniéndolas en la obscuridad, es decir en ausencia de cualquier radiación luminosa durante 84 días. Su superhidrofilia se evaluó regularmente, midiendo el ángulo de contacto que forman gotas de agua pura sobre el revestimiento, por medio de una cámara de vídeo conectada con un goniómetro KRUSS G 10. Los resultados de las mediciones se reagrupan en la tabla I.

TABLA I

	Angulo de contacto del agua (°) medido en función del envejecimiento de la muestra (número de días en la obscuridad)							
	0 días	7 días	14 días	21 días	28 días	56 días	70 días	84 días
Muestra A	2°	0°	3°	5°	5,5°	n.m.	n.m.	n.m.
Muestra B	0°	0°	4°	5,5°	6,5°	n.m.	n.m.	14°
*Muestra C	0°	0°	0°	0°	0°	0°	0°	4,5°
Muestra D	0°	0°	3,5°	5°	5,5°	n.m.	n.m.	n.m.
*Muestra E	0°	0°	0°	0°	0°	18,5°	n.m.	n.m.

* según la invención

n.m.: sin medir

ES 2 328 297 T3

Los resultados de la tabla I muestran que las chapas de acero inoxidable revestidas mediante revestimientos tricapa según la invención presentan una super-hidrofilia natural y persistente que no presentan simples revestimientos SiO₂ depositados sobre chapas de acero inoxidable. Sin desear estar sujeto por cualquier teoría, los inventores piensan que este efecto está relacionado con la presencia de superficies intermedias planas de tipo SiO₂-TiO₂.

La persistencia más larga de super-hidrofilia de una chapa de acero inoxidable revestida con un revestimiento tricapa a partir de una suspensión cristalina de TiO₂ muestra la influencia del modo de fabricación de los revestimientos que permite controlar una porosidad y una rugosidad adaptada a la superficie intermedia SiO₂-TiO₂ y así aumentar la superficie específica a esta superficie intermedia.

Sea cual fuere el modo de fabricación, la persistencia más corta de super-hidrofilia de la chapa de acero inoxidable revestida mediante revestimientos bicapa es atribuida a la contaminación del TiO₂ por los elementos procedentes del acero durante el depósito de TiO₂ en fase líquida y/o durante el tratamiento térmico. Los revestimientos bicapa así formados no presentan propiedades hidrófilas incrementadas con relación a una simple capa de SiO₂ depositada sobre una chapa de acero inoxidable. La contaminación de la capa de TiO₂ en un revestimiento bicapa por los elementos procedentes del acero, no ejerce ninguna influencia positiva sobre las propiedades super-hidrófilas.

Por otro lado, los inventores han observado que la super-hidrofilia natural sin irradiación UV y sin exposición a la luz visible desaparecía al cabo de un cierto tiempo de envejecimiento. La super-hidrofilia del revestimiento bicapa obtenido a partir de una suspensión cristalina según la invención se reduce sustancialmente al cabo de 14 días, y el ángulo de contacto del agua medido en la superficie de este revestimiento después de 84 días de envejecimiento es de 14°. La super-hidrofilia se atenúa mucho menos al cabo de 84 días para el revestimiento tricapa obtenido a partir de una suspensión cristalina según la invención y el ángulo de contacto medido después de este envejecimiento es de 4,5°.

La atenuación de la super-hidrofilia es atribuida a la contaminación de la capa de SiO₂ externa por las especies carbonadas procedentes de la atmósfera ambiente. Los inventores se han dado cuenta que la super-hidrofilia de los revestimientos tricapas según la invención podía ser fácilmente regenerada por aspersion, durante al menos un minuto, de agua a una temperatura comprendida entre 20 y 30°C del revestimiento, sin irradiación UV y sin exposición a la luz visible.

Después de 84 días de mantenimiento en la obscuridad, las muestras B y C fueron así rociadas mediante un flujo de agua a 25°C, durante 1 mn, luego se secaron mediante un gas comprimido. El ángulo de contacto que forman las gotas de agua pura depositadas sobre el revestimiento se midieron por medio de una cámara de video conectada a un goniómetro KRUSS G 10:

- una vez que las muestras se han secado, y
- después de un nuevo envejecimiento de las muestras manteniéndolas en la obscuridad durante 7 días.

Los resultados se reagrupan en la tabla II

TABLA II

	Angulo de contacto después del envejecimiento de 84 días (°)	Angulo de contacto después de la aspersion de agua a 25°C durante 1 mn (°)	Angulo de contacto después de un nuevo envejecimiento de 7 días (°)
Muestra B	14	5	14
*Muestra C	4,5	0	0

* según la invención

ES 2 328 297 T3

La diferencia de comportamiento de las muestras B y C muestra que un revestimiento tricapa según la invención limita la contaminación carbonada del acero inoxidable en el transcurso de un envejecimiento prolongado. Ello permite eliminar fácilmente esta baja contaminación mediante un simple aclarado con agua. En el caso de un revestimiento bicapa, la chapa de acero inoxidable se contamina más deprisa, lo cual impide la eliminación eficaz de la contaminación carbonada en las mismas condiciones operativas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 328 297 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Chapa de acero inoxidable revestida por al menos una de sus caras, por un revestimiento que comprende, en orden a partir de la superficie de la indicada chapa:

- una capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x o de nitruro u oxi-nitruro NM_x , que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm,
- 10 - una capa porosa de óxido de titanio TiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, presentando la indicada capa de TiO_x una rugosidad RMS comprendida entre 0,5 y 50 nm, una porosidad volúmica comprendida entre 10 y 50% y un tamaño medio de poro comprendido entre 0,5 y 100 nm.

15 2. Chapa según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la rugosidad RMS de la indicada capa porosa de TiO_x está comprendida entre 1 y 20 nm.

3. Chapa de acero inoxidable revestida por al menos una de sus caras, por un revestimiento que comprende, en orden a partir de la superficie de la indicada chapa:

- 20 - una capa barrera de óxido de oxi-hidróxido metálico MO_x , o de nitruro u oxi-nitruro metálico NM_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm,
- una capa porosa de óxido de titanio TiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm, presentando la indicada capa de TiO_x una porosidad volúmica comprendida entre 10 y 50% y un tamaño medio de poro comprendido entre 0,5 y 100 nm, y
- 25 - una capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x que presenta un espesor comprendido entre 5 y 1000 nm.

30 4. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el espesor de la indicada capa porosa de óxido de titanio TiO_x se encuentra comprendida entre 20 y 500 nm.

35 5. Chapa según la reivindicación 4, **caracterizada** porque el espesor de la indicada capa porosa de TiO_x se encuentra comprendida entre 30 y 200 nm.

6. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la porosidad volúmica de la indicada capa porosa de TiO_x se encuentra comprendida entre 20 y 40%.

40 7. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el tamaño medio de poro de la indicada capa porosa de TiO_x se encuentra comprendida entre 1 y 20 nm.

45 8. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque la indicada capa porosa de óxido de titanio TiO_x es una capa de dióxido de titanio TiO_2 .

9. Chapa según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el dióxido de titanio TiO_2 se presenta en su forma cristalina anatasa.

50 10. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 9, **caracterizada** porque el espesor de la indicada capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x se encuentra comprendida entre 20 y 850 nm.

11. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 10, **caracterizada** porque la indicada capa superior de óxido de silicio es una capa de dióxido de silicio SiO_2 .

55 12. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque el espesor de la indicada capa barrera se encuentra comprendida entre 20 y 850 nm.

60 13. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque la indicada capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico es elegida entre los óxidos u oxi-hidróxidos de silicio, estaño, aluminio, solos o en mezcla.

14. Chapa según la reivindicación 13, **caracterizada** porque la indicada capa barrera es elegida entre SiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , solos o en mezcla.

65 15. Chapa según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizada** porque la indicada capa barrera de nitruro o de oxi-nitruro metálico NM_x es nitruro u oxi-nitruro de silicio.

ES 2 328 297 T3

16. Procedimiento de fabricación de una chapa de acero inoxidable revestida según una cualquiera de la reivindicación 3 o de las reivindicaciones 4 a 15, cuando dependen de la reivindicación 3, que comprende las etapas sucesivas que consisten en:

- 5 - depositar una capa barrera de óxido o de oxi-hidróxido metálico MO_x o de nitruro o de oxi-nitruro metálico NM_x , sobre al menos una de las superficies de la indicada chapa de acero inoxidable,
- depositar mediante un método sol-gel una capa porosa de óxido de titanio TiO_x sobre la superficie de la indicada capa barrera revistiendo la chapa de acero inoxidable, y
- 10 - depositar una capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x sobre la indicada capa de óxido de titanio TiO_x .

17. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la indicada capa porosa de TiO_x está formada por aplicación sobre la indicada capa barrera de un sol polimérico que comprende 0,1 a 0,6 mol/l de un precursor orgánico de titanio.

18. Procedimiento según la reivindicación 17, **caracterizado** porque el indicado precursor orgánico de titanio es un alcóxido de titanio $Ti(OR)_4$, en el cual R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

19. Procedimiento según la reivindicación 16, **caracterizado** porque la indicada capa porosa de TiO_x está formada por aplicación sobre la indicada capa barrera de una suspensión cristalina que comprende 0,1 a 0,4 mol/l de nanocristalitos de dióxido de titanio dispersados en un disolvente dispersante.

20. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 19, **caracterizado** porque la indicada capa barrera se deposita por un método sol-gel.

21. Procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque la indicada capa barrera de MO_x está formada por aplicación sobre al menos una de las caras de la mencionada chapa de un sol polimérico que comprende de 0,2 a 2 mol/l de al menos un precursor seleccionado entre un compuesto organometálico y una sal metálica.

22. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el indicado compuesto organometálico es un alcóxido de metal $M(OR)_3$ o $M(OR)_4$, en el cual el metal M es el silicio, el aluminio o el estaño, y R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

23. Procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la indicada sal metálica es un nitrato o un cloruro de silicio, aluminio o estaño.

24. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 23, **caracterizado** porque la indicada capa superior de óxido o de oxi-hidróxido de silicio SiO_x se deposita por un método sol-gel.

25. Procedimiento según la reivindicación 24, **caracterizado** porque la indicada capa superior de SiO_x está formada por aplicación sobre la indicada capa de TiO_x de un sol polimérico que comprende 0,2 a 2 mol/l de un precursor organometálico de silicio.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque el indicado precursor organometálico de silicio es un alcóxido de silicio $Si(OR)_4$, en el cual R es una cadena alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

27. Equipo para la industria agro-alimentaria fabricado a partir de una chapa de acero inoxidable revestida según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15.

28. Panel para edificio fabricado a partir de una chapa de acero inoxidable revestida según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15.

29. Utilización de la chapa de acero inoxidable según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 15, para eliminar mediante lavado con agua, la suciedad que se adhiere sobre el indicado revestimiento sin que sea necesario añadir un detergente al agua, y sin que sea necesario someter la indicada chapa a una radiación UV o a una radiación luminosa visible.