



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 287 183**

51 Int. Cl.:
C23C 18/12 (2006.01)
C23F 15/00 (2006.01)
C23G 1/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01991656 .8**
86 Fecha de presentación : **19.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1381711**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **21.01.2004**

54 Título: **Método para mejorar las superficies metálicas para prevenir el empañado térmico.**

30 Prioridad: **19.12.2000 DE 100 64 134**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

73 Titular/es:
BSH Bosch und Siemens Hausgeräte GmbH
Carl-Wery-Strasse 34
81739 München, DE

72 Inventor/es: **Walter, Bernhard;**
Schmidmayer, Gerhard;
Salomon, Jürgen y
Jördens, Frank

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 287 183 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 2 287 183 T3

DESCRIPCIÓN

Método para mejorar las superficies metálicas para prevenir el empañado térmico.

5 La presente invención se refiere a un método de evitar o al menos reducir el amarilleamiento o la decoloración de superficies metálicas (por ejemplo acero inoxidable, cobre, latón y bronce) que se exponen a temperaturas elevadas.

10 Los aceros inoxidables usuales, tales como, por ejemplo, las categorías 1.4301 (acero al cromo-níquel) y 1.4016 (acero al cromo) experimentan corrosión a temperaturas de 200°C a 230°C en atmósfera de aire. Se forman capas de óxido en la superficie debido a la incorporación de oxígeno y dan lugar a una coloración a menudo indeseada por el usuario, por ejemplo coloración amarilla (colores empañados). A este respecto hay que considerar, en particular, los aparatos domésticos que debido a su función tienen que exponerse a altas temperaturas (por ejemplo, de hasta 500°C), por ejemplo hornos y cocinas, especialmente hornos de limpieza pirolítica, piezas de inserción tales como rejillas o bandejas de cocción, y cubiertas.

15 Existen métodos para aumentar la resistencia a la corrosión por tratamiento de la superficie de los aceros. Entre tales métodos figuran los tratamientos de recocido en atmósfera inerte acoplados con procesos de decapado, como se describe en la Solicitud de Patente japonesa número JP 06079990, publicada el 19 de abril de 1994. Además, la resistencia a la corrosión se puede incrementar por pulido electrolítico.

20 También se conoce por EP 00101186.5 (publicada como EP-A 1 022 357) que, mediante procesos selectivos de oxidación y decapado, se puede evitar el empañado de aceros inoxidables como consecuencia de las temperaturas de hasta 350°C que normalmente tienen lugar en la casa. Por lo demás, no hay ninguna descripción previa de una calidad que, sin la aplicación de un recubrimiento protector, evite las decoloraciones térmicamente inducidas a temperaturas superiores a aproximadamente 230°C en el uso a largo plazo.

25 Consiguientemente, otro acercamiento para suprimir los colores empañados es la aplicación de recubrimientos protectores por medio de métodos químicos en húmedo. Entre estos figura, por una parte, la aplicación de silicato de sodio a superficies metálicas y también la aplicación de recubrimientos por medio del proceso de sol-gel (véase, por ejemplo, DE-A-197 14 949, solicitante INM). Los recubrimientos de ese tipo actúan como una barrera a la difusión de oxígeno. Con el fin de evitar también los colores de interferencia, se aplican en grosores cocidos de más de 1 micra (DE-A-197 14 949). Los recubrimientos más finos, por ejemplo en base sol-gel, dan lugar a interferencias ópticamente perturbadoras.

30 Los procesos sol-gel se usan en particular para aplicación de recubrimientos vítreos. La técnica del proceso de sol-gel es conocida por los expertos en la materia y se describe con detalle, por ejemplo, en Brinker-Scherer, *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Sol-Gel Science, Academic Press (1990). Los procesos sol-gel son reacciones de hidrólisis-condensación (por ejemplo de silanos tal como R_nSiX_{4-n} o una mezcla de varios silanos, donde R puede ser, por ejemplo, hidrógeno o un grupo alifático o aromático y X un grupo hidrolizable tal como alcoxi o fenoxi), en el que después de terminar la extracción de agua del producto de reacción (químicamente en el sentido de condensación; todavía hay agua del solvente, en la medida en que esté presente) con simultáneo derivación y entrecruzamiento de este producto, se forman estructuras, por ejemplo, con enlaces Si-O. El tamaño de partícula (diámetro de partícula) en las estructuras es 100 nm o menos. Mediante la extracción del solvente se forma un gel (con viscosidad incrementada y un grado incrementado de entrecruzamiento) que posteriormente se seca para formar aerogel y finalmente mediante calentamiento adicional (a aproximadamente 500°C) para formar un recubrimiento (en el caso de uso de silanos: parecido a vidrio), que contiene no solamente silicio, sino también oxígeno (en una relación estequiométrica de aproximadamente 1:2). Estos recubrimientos vítreos en base a Si y O se denominan recubrimientos Si-O a continuación.

35 Tal proceso de sol-gel se describe para silanos de la fórmula general R_nSiX_{4-n} en DE-A 197 14 949. Los recubrimientos parecidos a vidrio allí descritos también mejoran, aparte de la protección contra la corrosión/empañado, la posibilidad de limpieza y, dependiendo del grosor respectivo, también la sensibilidad al rayado del sustrato. Sin embargo, debido a los procesos de encogimiento y diferencias en los coeficientes de expansión, son presumiblemente sensibles a las fisuras a grosores de recubrimiento de 2 micras y más. Esta sensibilidad a las fisuras se basa en el hecho de que los recubrimientos así tratados pierden su flexibilidad a temperaturas superiores a aproximadamente 350°C debido a desgasificación de los componentes orgánicos. Además, no se puede recubrir geometrías complicadas, en términos de ingeniería de producción, con estas tolerancias de grosor. Si se aplican recubrimientos con un grosor menor (por debajo de 1.000 nm), de hecho no son sensibles con respecto a la formación de fisuras y también se pueden aplicar de forma controlable mediante formas diluidas, pero exhiben colores de interferencia, que el usuario generalmente considera indeseables.

40 Sin embargo, debido a la tendencia a la formación de fisuras, los recubrimientos sol-gel más gruesos (grosor de recubrimiento superior a 2.000 nm) en superficies de acero inoxidable, pero también en otros metales tal como cobre, latón y bronce, no son de interés técnico y práctico en el caso de su uso en casa (hornos, cocinas, etc), dado que la formación de fisuras da lugar a pérdida de función.

45 Los recubrimientos vítreos de Si-O requieren, para la formación de su efecto protector, temperaturas superiores a la temperatura de empañado del metal respectivo, por ejemplo aceros inoxidables usuales (aceros de alta calidad),

ES 2 287 183 T3

variando las temperaturas de empañado en el caso de acero de forma usual alrededor de $200 \pm 20^\circ\text{C}$. Por la expresión “formación del efecto protector” se entiende, por una parte, procesos de densificación del recubrimiento, donde el recubrimiento densificado actúa entonces como una barrera a la difusión del oxígeno, pero, por otra parte, también reacciones químicas en la superficie límite con respecto al acero o metal/aleación que evitan la acumulación de capas de óxido visualmente perturbadoras.

Es crítico, en la medida en que se trabaja en atmósfera conteniendo oxígeno (por ejemplo aire), que la formación del efecto protector tenga lugar (se produzca) a temperaturas o tiempos por debajo de los cuales se producen o antes de que se produzcan (se puedan producir) colores empañados visualmente evidentes. Como se indica en el párrafo precedente, éste no es el caso sin ayudas adicionales. Por esta razón, en el caso de procesos sol-gel (en particular en el caso del uso de silanos para la formación de recubrimientos Si-O) tales ayudas se añaden en forma de álcalis (como convertidores de red). Las fuentes de álcali usuales son las indicadas en DE-A 197 14 949 (columna 3, último párrafo), en particular NaOH, KOH, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Estos convertidores de red se incorporan en la red Si-O y la interrumpen de modo que la red Si-O así modificada se aproxime al silicato de sodio en mayor o menor extensión dependiendo de la concentración del álcali o álcalis usados. La acción del convertidor de red consiste, entre otros, en reducir las temperaturas de condensación de los recubrimientos. En otros términos: la formación del efecto protector y por ello de la protección contra el oxígeno se puede producir a temperaturas inferiores en comparación con los procesos sol-gel sin el uso de convertidores de red. A su vez, esto tiene el efecto de que se invierte la secuencia en términos de tiempo o temperatura: el recubrimiento protector contra empañado se puede formar en tiempos o a temperaturas antes o después de la aparición de sus colores empañados visibles.

Por otra parte, sin embargo, el uso del convertidor de red tiene una desventaja significativa: generalmente reduce la resistencia química de los recubrimientos. Así, si se han de obtener recubrimientos (parecidos a vidrio) que tengan una resistencia química especial, se tienen que cocer en una atmósfera sin oxígeno (por ejemplo con nitrógeno o posiblemente incluso argón como gas protector) prescindiendo de los convertidores de red. Sin embargo, eso requiere, a su vez, un desembolso relativamente alto, que hace menos interesante económicamente un proceso de sol-gel bajo atmósfera de gas protector.

En contraposición al uso de silanos en procesos de sol-gel, no se usan procesos sol-gel en base a compuestos de Ti, Zr, Al y/o B adecuados. Esto es debido a que, entre otras cosas, dado que la formación del efecto protector tiene lugar a temperaturas no inferiores a la temperatura de empañado, el acero inoxidable, el metal o la aleación amarillea o se empaña así incluso durante el tratamiento protector.

Consiguientemente, una tarea establecida por el inventor en vista del estado de la técnica consiste en proporcionar un método que haga posible recubrir superficies de acero inoxidable, pero también de otros metales o aleaciones tales como cobre, latón y bronce, sin el uso de convertidores de red y, no obstante, evitar que el recubrimiento protector empañado se forme solamente en tiempos, después de o a temperaturas superiores a aquellas a las que surgen sus colores empañados visibles. Después de realizar tal método, la impresión metálica original de la superficie se mantendrá incluso cuando el sol-gel base se lleve a cabo en base a compuestos de Ti, Zr, Al y/o B adecuados.

Una segunda tarea de la invención consiste en proporcionar un método que asegure no solamente una buena protección contra la corrosión/empañado del acero inoxidable o de los otros metales y aleaciones incluso en uso a largo plazo a temperaturas de hasta 450°C , preferiblemente hasta 500°C e incluso hasta 550°C , con mantenimiento simultáneo de la impresión metálica original y la posibilidad de una limpieza simple o mejorada del sustrato, es decir el metal o la aleación, y que al mismo tiempo evite, o reduzca al menos de forma significativa, preferiblemente la aparición de colores de interferencia en el caso de pequeños grosores de recubrimiento. Debido a los pequeños grosores de recubrimiento, el problema de mantener la sensibilidad a las fisuras del recubrimiento pequeño se resuelve igualmente.

Finalmente, una última tarea del inventor era proporcionar un método que resolviese dichas dos tareas al mismo tiempo en un método.

El inventor de la presente solicitud ha descubierto ahora que para la solución de estas tareas un método requiere los pasos siguientes:

Opcionalmente el paso (i), que proporciona un tratamiento de la superficie metálica con el fin de aumentar su temperatura de empañado y así realizar la primera de dichas tres tareas;

Un paso (ii), que incluye una rugosificación mecánica y/o química de la superficie metálica a recubrir con el fin de realizar la segunda de dichas tareas; y finalmente

El paso (iii), que incluye recubrir la superficie rugosificada por medio de, por ejemplo, un proceso solgel, donde el recubrimiento se aplica a un grosor de menos de 1.000 nm, preferiblemente 800 nm o menos, 600 nm o menos, 500 nm o menos o 400 nm o menos, y que resuelve la tercera tarea cuando sigue al paso (ii).

En ese caso, el recubrimiento translúcido fino, que se obtiene después del paso (iii), de 100 nm a menos de 1 micra de grosor, se aplica en base a compuestos de Si, Zr, Ti, B, Al, preferiblemente en base a compuestos Si.

ES 2 287 183 T3

Una variante de este método incluye igualmente la realización del paso opcional (i) así como posteriormente el paso (ii) simultáneamente con el paso de recubrimiento (iii), donde paso (ii) representa la introducción de una segunda fase y el recubrimiento se aplica a un grosor de menos de 1.000 nm, preferiblemente 800 nm o menos, 600 nm o menos, 500 nm o menos o 400 nm o menos.

5

Así, un aspecto de la presente invención se refiere al método antes indicado. Otro aspecto de la presente invención se refiere a un componente, así, por ejemplo, una chapa metálica de acero al cromo-metal, que se ha sometido a dicho método.

10 El método se describe con más detalle a continuación:

En un caso dado es posible prescindir del paso (i) sin que se ponga en riesgo la realización de dichas tareas. Esto se puede llevar a cabo, en particular, porque se selecciona un acero especial para uso que empaña relativamente tarde (incluso en atmósfera conteniendo oxígeno). Ejemplos de tales aceros especiales son Cronifer 45 y Cronifer 2 de Krupp VDM.

15

Será obvio a los expertos en la materia que dicho paso (i) tampoco es necesario cuando la cocción tiene lugar en atmósfera inerte o no oxidante (entonces, según el estado de la técnica, tampoco se necesita ningún convertidor de red). Sin embargo, no se puede prescindir del paso (i) en los casos usuales si se han de realizar la tarea o tareas expuestas de proporcionar superficies libres de colores empañados y si dichas condiciones no se cumplen (no utilización de acero especial en el sentido de la explicación en el párrafo anterior; sin convertidor de red; sin trabajar en atmósfera no oxidante).

20

Las superficies metálicas a tratar son preferiblemente de aceros inoxidable, en particular superficies de las categorías de acero 1.4301 y 1.4016 (acero al cromo-níquel o acero al cromo), que de otro modo, sin tratar, se oxidan a temperaturas operativas de 200°C y más altas en atmósfera de aire y como consecuencia amarillean durante el paso parcial (iii) (en ausencia de convertidores de red).

25

Según lo observado por el inventor de la presente invención, se puede aplicar recubrimientos sol-gel químicamente resistentes (porque están libres de convertidor de red) en sustratos incluso sin que se forman colores empañados, cuando/porque los sustratos o su superficies tienen, después de dicho paso (i), temperaturas de empañado significativamente superiores a 200°C, por ejemplo a 250°C, preferiblemente 300°C, es decir, en correspondencia con una forma de realización preferida (α) de la presente invención; un primer paso (i) del método según la invención consiste en un tratamiento de la superficie metálica con el fin de aumentar su temperatura de empañado y así realizar la primera de dichas tres tareas.

30

35

El paso (i) de la forma de realización preferida (α) se puede llevar a cabo por cualquier método en el que el metal pueda formar una protección de empañado antes de que tenga lugar una capa de óxido decolorante. Preferiblemente este paso es el método descrito en EP-A 1 022 357. El paso (i) incluye preferiblemente los pasos de calentar la superficie metálica a hasta 550°C y posteriormente decapar la superficie calentada con ácido mineral (como se describe en EP-A-1 022 357). Se prefiere en particular aumentar la temperatura de empañado de la superficie metálica a aproximadamente 300°C de modo que la temperatura de empañado sea superior a la temperatura a la que tiene lugar el efecto protector, por ejemplo, del recubrimiento Si-O, porque después de dicho paso (i) (y del paso siguiente (ii)) se puede llevar a cabo el paso (iii) en atmósfera de oxígeno, prescindiendo al mismo tiempo de un convertidor de red.

45

Este paso se denomina a continuación “paso que incrementa la temperatura de empañado” o “paso para incrementar la temperatura de empañado”. Le sigue el paso (ii), por medio del que la superficie metálica se hace rugosa, y el paso (iii), un proceso de recubrimiento usual, por ejemplo un proceso de sol-gel, sucesivamente o simultáneamente, con el resultado de que la protección contra empañado del metal/aleación así tratado, tal como acero, cobre, latón o bronce, no se pierde ni siquiera a temperaturas de hasta 550°C.

50

Según una forma de realización preferida de la presente invención, los componentes orgánicos (por ejemplo grupos metilo, etilo, 1-propilo, isopropilo; con respecto a la química en general y los grupos orgánicos en particular, véase también más adelante, página 9) de los recubrimientos no se queman completamente. Entonces se obtiene una superficie fácil de limpiar, que es resistente al empañado, de menor energía superficial. Solamente se necesita un pequeño esfuerzo para que el experto compruebe a qué temperatura debe tener lugar la combustión según esta realización preferida. Se puede establecer un rango de temperatura más exacto o incluso un valor, dado que esto depende de numerosos parámetros con los que el experto (por ejemplo, la composición cualitativa y cuantitativa desde el punto de vista químico) está familiarizado. Como regla, la combustión tiene lugar a una temperatura superior a las temperaturas de uso (posteriores). Esto significa que si la superficie de metal tratado se ha de incorporar a una cocina en la que se exponga a una temperatura de hasta 450°C, la combustión tendrá lugar a temperaturas de 450°C o superiores a 450°C, preferiblemente a aproximadamente 470, a aproximadamente 480, a aproximadamente 490 o a aproximadamente 500°C.

55

60

También se descubrió que los colores de interferencia, que tienen lugar con pequeños grosores de recubrimiento, de los recubrimientos se pueden suprimir mediante rugosificación mecánica y/o química y/o física de la superficie de acero (inoxidable). La rugosificación física se define según la invención como la aplicación (física) de segundas fases (tal como partículas de dispersión de luz o poros). Los ejemplos de los varios tipos de rugosificación son rectificado o granallado, por ejemplo granallado con arena o perlas (mecánico), ataque químico, por ejemplo con ácidos tales

65

ES 2 287 183 T3

como ácido fosfórico, sulfúrico o clorhídrico (químico) para producir una microestructura en la superficie a tratar (por contraposición a ataque químico, el decapado que se describe en EP-A 1 022 357 y a usar según la invención como paso (i) es un puro proceso de limpieza para extracción de la capa de óxido sin formar una microestructura en la superficie (sustrato) propiamente dicha a tratar), pero también la incorporación de partículas de dispersión de luz y/o poros (física).

Los poros son producidos preferiblemente por intersticios de partículas llenos de aire. Los expertos saben cómo incorporar estos intersticios de partículas (para ello véase también el segundo párrafo siguiente). Como partículas de dispersión de luz se consideran, en particular, TiO_2 y ZrO_2 , pero en general todas las partículas que tienen un índice de refracción mayor que el del recubrimiento respectivo. En cada caso las geometrías de refracción de interferencias de las rugosificaciones mecánica, química o física según la invención son del orden de magnitud de 2 a 1.000 nm, preferiblemente del rango de 15 a 500 nm, del rango de 40 a 300 nm, del rango de 50 a 250 nm o del rango de 100 a 200 nm (las indicaciones de rango se refieren en cada ejemplo al diámetro). En ese caso, los rangos preferidos para los grados químico y mecánico de aspereza son 50 a 1.000 nm, en particular 200 a 500 nm. Los rangos preferidos para las partículas (de dispersión de luz) (primera forma de rugosificación física) son de 2 a 30 nm, en particular de 5 a 25 o 10 a 20 nm) dependiendo sustancialmente del tipo de partículas y su índice de refracción. En ese caso, los rangos preferidos para los poros (segunda forma de la rugosificación física) son de 2 a 100 nm, en particular de 5 a 50 nm.

En el caso del uso de partículas de dispersión de luz o poros en el paso (ii) para evitar interferencias, hay que prestar atención, por una parte, a una relación específica entre Me (por ejemplo Si) de la matriz y, por la otra, las partículas o poros. Es esencial que la proporción en volumen de partículas/poros en el recubrimiento cocido sea 0,05 a 20%, preferiblemente 0,1 a 15%, aunque de manera especialmente preferible de 1 a 5%.

La introducción de poros o partículas de dispersión de luz como también asperezas mecánicas o químicas en los recubrimientos es conocida por los expertos. No obstante, se puede esbozar en general el método para el caso de poros y partículas. Se puede incorporar partículas porque, durante el proceso de sol-gel, se añaden partículas de dispersión de luz que en último término, en virtud de su índice de refracción (que es diferente del de la matriz, y por ello del recubrimiento) y el pequeño tamaño de aproximadamente 2 a 30 nm (por ejemplo, 20 nm; indicado como diámetro de partícula), pueden evitar la aparición de colores de interferencia o al menos reducen de forma significativa su intensidad. Partículas adecuadas son, por ejemplo, Al_2O_3 , TiO_2 , ZiO_2 y/o SiO_2 .

Si los poros a incorporar son para prevención de colores de interferencia, hay básicamente tres opciones para conseguirlo. Ante todo, durante el proceso de sol-gel se añade un agente de soplado que escapa, dejando detrás los poros, como muy tarde durante el proceso de cocción, por lo tanto durante la conversión del aerogel en el recubrimiento. Alternativamente, la concentración de sustancias iniciales para las reacciones de hidrólisis-concentración (por ejemplo de los silanos) se reduce así de manera que sea capaz de acumular poros (aire) en la matriz o el proceso de sol-gel se controla de modo que, sin adición de partículas, dé lugar a un recubrimiento con poros debido a entrecruzamiento/condensación completos.

Los recubrimientos aplicados según la presente invención son transparentes y así no cambian el aspecto de la superficie metálica.

Con respecto a la química del proceso de sol-gel según la presente invención, los compuestos iniciales para la hidrólisis y posterior condensación son compuestos según la invención de la fórmula general $\text{R}_n\text{MeX}_{4-n}$, donde X y R son los definidos en DE-A 197 14 949 (columna 2, líneas 18-34; columna 3, líneas 1-9), donde n es 0, 1, 2 o 3 y donde Me se selecciona de Si, Al, Zr, B y Ti. En el caso de Me = Al o B, será obvio a los expertos que dicha fórmula, debido a la trivalencia de los átomos centrales Al y B, tiene que ser $\text{R}_n\text{MeX}_{3-n}$. Se prefieren los compuestos en los que Me = Si; donde R = hidrógeno, un grupo metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, vinilo, alilo o fenilo, donde no todos los Rs tienen que ser los mismos; donde X = OH, un grupo metoxi, etoxi o fenoxi o halógeno (F, Cl, Br, I, preferiblemente Cl y Br), donde no todos los Xs tienen que ser los mismos; y donde n = 0, 1 o 2. Los grupos orgánicos R y X tienen generalmente de 1 a 16 átomos de carbono, donde se prefieren de 1 a 12, especialmente de 1 a 8, átomos de carbono (para los grupos arilo es obvio que solamente se aplica la preferencia de 6 a 10 átomos de carbono). Especialmente preferidos son los grupos con 1 a 4 átomos de carbono (alquilo, alquenilo, alquinilo) o 6 (arilo) o 7 a 10 (aralquilo, alcarilo).

Especialmente preferidos son los compuestos donde Me = Si; donde R = hidrógeno, un grupo metilo, etilo o fenil, donde no todos los Rs tienen que ser los mismos; donde X = OH, un grupo metoxi, etoxi o fenoxi, donde no todos los Xs tienen que ser los mismos; y donde n = 0 o 1.

Al menos un compuesto de la fórmula general $\text{R}_n\text{MeX}_{4-n}$ tiene que ser un compuesto en el que n = 2, 1 o 0, o al menos un compuesto de la fórmula general $\text{R}_n\text{MeX}_{3-n}$ tiene que ser un compuesto en el que n = 1 o 0, dado que de otro modo no es posible la formación de un recubrimiento (en el caso de n = 3 o 2, por ejemplo, el silano/borano solamente tiene un grupo hidrolizable X y en consecuencia puede reaccionar solamente con una molécula).

Se usan preferiblemente dos, tres o más compuestos de la fórmula general $\text{R}_n\text{MeX}_{4-n}$ o $\text{R}_n\text{MeX}_{3-n}$ en combinación, donde la relación R:Me (correspondiente a n) en base molar es preferiblemente como media de 0,2 a 1,5.

ES 2 287 183 T3

Las reacciones de hidrólisis y condensación (procesos sol-gel) se realizan preferiblemente en una mezcla solvente de agua y un solvente orgánico tal como metanol, etanol, acetona, acetato de etilo, DMSO o dimetilsulfona. El solvente orgánico también puede ser una mezcla de dos o más disolventes. Todos los disolventes mencionados utilizables según la invención son miscibles con agua de modo que la hidrólisis puede tener lugar sin separación de fase.

5

El recubrimiento (composición) se puede aplicar de diferentes formas conocidas a las superficies metálicas: por inmersión, centrifugación, rociado, inundación o frotación; la inmersión de la superficie metálica en el baño, por ejemplo, de silanos es un método preferido.

10

Los grosores con los que se aplican los recubrimientos según la invención son del rango de 100 a menos de 1.000 nm, preferiblemente del rango de 200 a 850 nm, de manera especialmente preferible del rango de 300 a 750 nm, de manera especialmente preferida de 350 a 600 nm. Sin embargo, se prefieren grosores de recubrimiento de 100 a 300 nm, mejor de 100 a 200 nm, dentro del sentido de la presente invención.

15 Ejemplo

Se recubrió por inmersión acero al cromo 1.4016 (sin colores empañados) decapado según el método descrito en EP-A 1 022 357 (paso (i)) y posteriormente granallado con personas (paso (ii)) con una solución a 5% de "Dynasil GH 02" (la solución "Dynasil" se basa, según la declaración del fabricante, Degussa Huls, en silanos hidrolizados y parcialmente condensados) en 1-butanol, secó y coció a 550°C. El acero no se empañó después del tratamiento incluso a una temperatura de 500°C (tiempo de parada de 10 horas). No se observaron colores de interferencia.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Método de recubrir superficies metálicas de hornos, cocinas y las piezas de inserción así como sus cubiertas, excluyendo placas litográficas, **caracterizado** porque el método incluye, en esta secuencia,

- (a) un paso (ii), que incluye una rugosificación mecánica y/o química de la superficie metálica a recubrir, y
10 (b) un paso (iii), que incluye el recubrimiento de la superficie rugosificada, donde el recubrimiento se aplica a un grosor de 100 nm a menos de 1 micra, o
(c) la introducción de una segunda fase como paso (ii) simultáneamente con el paso de recubrimiento (iii), donde el recubrimiento se aplica a un grosor de 100 nm a menos de 1 micra, y
15 (d) el recubrimiento translúcido fino, que se obtiene después del paso (iii), de un grosor de 100 nm a menos de 1 micra en base a compuestos Si, Zr, Pb, B, Al, se aplica de manera preferida en base a compuestos Si.

20 2. El método según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** porque la introducción de la segunda fase se lleva a cabo por inclusión de partículas de dispersión de luz, en particular TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 y/o SiO_2 .

3. El método según la reivindicación 3, **caracterizado** porque la geometría de la rugosificación mecánica y química está en un orden de magnitud de 50-1000 nm o 200-500 nm y porque la geometría para la introducción de la segunda fase de rugosificación física está en el rango de 2-100 nm, en particular 5-50, 2-30, 5-25 o 10-20 nm.

25 4. El método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque la superficie metálica a recubrir es una superficie de acero, preferiblemente una superficie conteniendo cromo y/o níquel.

5. El método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el recubrimiento se aplica a un grosor que está en un rango de 200 a 850 nm, preferiblemente en un rango de 300 a 750 nm y de manera especialmente preferible en un rango de 350 a 600 nm.

30 6. El método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque antes de los pasos (ii) y (iii) hay un paso (i) que realiza un tratamiento de la superficie metálica con el fin de aumentar la temperatura de empañado de esta superficie metálica a aproximadamente 300°C de modo que la temperatura de empañado esté por encima de la temperatura en la que tiene lugar el efecto protector del recubrimiento de Si-O, por ejemplo.

7. El método según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el paso (i) incluye los pasos de calentar la superficie metálica hasta 550°C y posteriormente decapar la superficie calentada en ácido mineral.

40 8. El método según la reivindicación 7 o 8, **caracterizado** porque el recubrimiento se lleva a cabo en el paso (iii) por vía química húmeda, preferiblemente por medio de un proceso de sol-gel.

9. El método según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque como compuestos iniciales en el paso (iii), en particular para el proceso de sol-gel, se utiliza compuestos de la fórmula general $\text{R}_n\text{MeX}_{4-n}$ o $\text{R}_n\text{MeX}_{3-n}$, donde X son grupos hidrolizables o grupos hidroxilo, donde R es hidrógeno, grupos alquilo, alqueno y alquino con hasta 12 átomos de carbono y grupos arilo, aralquilo y alcarilo con 6 a 10 átomos de carbono y n es 0, 1 o 2, a condición de que se use al menos un compuesto con $n = 1$ o 2 y donde Me se selecciona de Si, Al, Zr, B y Ti.

50 10. Componentes tratados por medio del método según una de las reivindicaciones precedentes.