



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 662 122

61 Int. Cl.:

C23C 18/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 08.06.2011 PCT/US2011/039539

(87) Fecha y número de publicación internacional: 15.12.2011 WO11156438

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 08.06.2011 E 11731189 (4)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 10.01.2018 EP 2580372

(4) Título: Revestimiento y composición sol-gel resistente a la corrosión y proceso para hacer los

(30) Prioridad:

08.06.2010 US 352541 P

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **05.04.2018**

(73) Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%) Henkelstrasse 67 40589 Düsseldorf, DE

(72) Inventor/es:

KRAMER, KIRK; SALET, LISA, K.; DOLAN, SHAWN, E. y SCALERA, PATRICK, A.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

DESCRIPCIÓN

Revestimiento y composición sol-gel resistente a la corrosión y proceso para hacer los mismos

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para recubrimiento de superficie sol-gel que imparte resistencia a la corrosión a sustratos metálicos que comprenden aluminio y cobre y tienen un recubrimiento de óxido metálico seleccionado entre óxidos de Ti y Zr sobre el mismo.

2. Técnica antecedente

- Los recubrimientos sol-gel se han usado como recubrimientos de conversión para aluminio y otros sustratos metálicos, como sustratos ferrosos y de zinc. Un uso particular de recubrimientos de sol-gel ha sido en la industria aeroespacial. Por ejemplo, los recubrimientos de sol-gel se han aplicado a sustratos particulares de esa industria, tales como aleaciones de aluminio y titanio, como un promotor de adhesión entre el sustrato subyacente y una imprimación de pintura, tal como una imprimación epoxi. Además de ser un promotor de adhesión, los recubrimientos sol-gel pueden proporcionar una buena resistencia a la corrosión, particularmente en sustratos de aluminio, cuando el recubrimiento se hornea.
- En este contexto, el documento US 2009/0148711 A1 describe recubrimientos de sol-gel como un tratamiento químico húmedo alternativo que confiere resistencia a la corrosión al sustrato de metal subyacente usado en la industria de la aviación. Los recubrimientos de sol-gel se proporcionan a través de composiciones acuosas que comprenden un compuesto organometálico de zirconio, aluminio o titanio, así como un organosilano y otro compuesto seleccionado entre ácidos, bases, glicoles y etoxietanol.
- Los sistemas típicos de horneado sol-gel son de 100°C a 250° Celsius. Sin embargo, cuando se utilizan recubrimientos de sol-gel en una aeronave, los recubrimientos de sol-gel típicos no son particularmente adecuados ya que no se considera ventajoso exponer los sustratos de aeronaves a las temperaturas necesarias para lograr el horneado. Los mismos recubrimientos de sol-gel que tienen buena resistencia a la corrosión a altas temperaturas de horneado tienden a no funcionar bien cuando se curan en condiciones ambientales, como a temperatura ambiente, que es la temperatura preferida para curar una composición utilizada en el exterior de una aeronave.
 - Por consiguiente, sería ventajoso proporcionar un recubrimiento de sol-gel que pueda tener una resistencia a la corrosión favorable cuando se cura a temperaturas inferiores a 100° Celsius y, preferiblemente, alrededor de la temperatura ambiente. Además, también sería deseable si tal recubrimiento tuviera un buen comportamiento de resistencia a la corrosión a temperaturas de curado elevadas.
 - Además, la resistencia a la corrosión de las aleaciones de aluminio, como AA2024-T3, cubierta por un recubrimiento de óxido de metal, como el óxido de titanio y el óxido de zirconio, es todo un reto debido al alto contenido de cobre.
- En consecuencia, sería ventajoso proporcionar un sello para tales recubrimientos de óxido metálico sobre estas aleaciones de aluminio con mejor resistencia a la corrosión.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN

- Se ha encontrado que ciertas composiciones acuosas de sol-gel que contienen ácido, acetato de metal y organosilano proporcionan recubrimientos de sol-gel que pueden tener una favorable resistencia a la corrosión cuando se curan a temperaturas inferiores a 100° Celsius, tales como la temperatura ambiente.
- La presente invención comprende un método para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico que comprende aluminio y cobre y tiene un recubrimiento de óxido metálico seleccionado entre los óxidos de metal de Ti y Zr sobre el mismo. El método comprende proporcionar una composición de sol-gel que comprende ácido, acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos, organosilano, agua y opcionalmente un surfactante. Dicha composición sol-gel comprende 1.75–8.0 por ciento en peso de ácido, 1.5–8.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos, 10-50 por ciento en peso de organosilano, 35-90 por ciento en peso de ácido, 1.75-4.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos, 10-25 por ciento en peso de organosilano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0 0.25 por ciento en peso de surfactante. A menos que se indique lo contrario, estos y otros porcentajes en peso se basan en los activos.

65

En una realización preferida, la presente invención comprende el método que hace uso de una composición de solgel que comprende ácido acético glacial, acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos, glicidoxipropil trimetoxi silano, agua y opcionalmente un surfactante.

En esta realización, la composición sol-gel comprende 1.75–8.0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1.5–8.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos, 10-50 por ciento en peso de un epoxi silano como glicidoxipropil trimetoxi silano, 35-90 por ciento en peso de agua, y 0-1 por ciento en peso de agente surfactante. En otra realización, la composición de sol-gel comprende 2-4.0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1.75-4.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos, 10-25 por ciento en peso de un epoxi silano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0.25 por ciento en peso de agente surfactante.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

15 Excepto en los ejemplos, o donde se indique expresamente, todas las cantidades numéricas en esta descripción que indican cantidades de material o condiciones de reacción y/o uso deben entenderse como modificadas por la palabra "aproximadamente" al describir el alcance más amplio de la invención. Salvo que se indique expresamente lo contrario, todos los porcentajes en peso de este documento deben entenderse basados en porcentajes de sólidos. Generalmente se prefiere la práctica dentro de los límites numéricos establecidos. Además, a menos que se indique 20 expresamente lo contrario: porcentaje, "partes de", y los valores de relación son en peso; la descripción de un grupo o clase de materiales como adecuada o preferida para un propósito dado en relación con la invención implica que las mezclas de cualesquiera dos o más de los miembros del grupo o clase son igualmente adecuadas o preferidas; la descripción de los constituyentes en términos químicos se refiere a los constituyentes en el momento de la adición a cualquier combinación especificada en la descripción, y no excluye necesariamente las interacciones químicas 25 entre los constituyentes de una mezcla una vez mezclada; la especificación de materiales en forma iónica implica la presencia de contraiones suficientes para producir neutralidad eléctrica para la composición como un todo, y cualquier contraión así especificado implícitamente debe seleccionarse preferiblemente entre otros constituyentes especificados explícitamente en forma iónica, en la medida de lo posible; de lo contrario, tales contraiones se pueden seleccionar libremente, excepto para evitar contraiones que actúen de manera adversa a los objetos de la invención; el término "mol" significa "gramo mol", "mol" y sus variaciones se pueden aplicar aquí a especies iónicas o cualquier otra especie química con números y tipos de átomos definidos, así como a sustancias químicas con 30 moléculas convencionales bien definidas; la primera definición de un acrónimo u otra abreviatura se aplica a todos los usos posteriores de la misma abreviatura y se aplica mutatis mutandis a las variaciones gramaticales normales de la abreviatura definida inicialmente; y, a menos que se indique expresamente lo contrario, la medición de una 35 propiedad se determina mediante la misma técnica que la referencia anterior o posterior para la misma propiedad.

La presente invención comprende un método para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico que comprende aluminio y cobre y tiene un recubrimiento de óxido metálico seleccionado entre óxidos metálicos de Ti y Zr sobre el mismo, comprendiendo el método:

proporcionar una composición acuosa de organosol-gel que comprende:

- 1.75 a 8.0 por ciento en peso de un ácido;
- 45 1.5 a 8 por ciento en peso de un acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos;
 - 10 a 50 por ciento en peso de un organosilano;
- 0 a 1 por ciento en peso de un surfactante y

agua;

- depositar la composición sobre el óxido metálico para formar un sello sobre el revestimiento de óxido, en donde la etapa de depositar la composición comprende pulverizar la composición sobre el revestimiento de óxido; y permitir que la composición se seque para formar un recubrimiento de sol-gel sobre el sustrato.
- En esta realización, la composición sol-gel comprende al menos, en orden de preferencia creciente 1.75, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0, o 3.5 por ciento en peso de ácido y no más que en orden creciente de preferencia aproximadamente 8.0, 7.5, 7.0, 6.5, 6.0, 5.5, 5.0, 4.5 o 4.0 por ciento en peso de ácido; al menos, en orden de preferencia creciente, 1.5, 1.6, 1.7, 1.75, 1.8, 1.9, 2.0, 2.1, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0 o 3.5 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos y no más que en orden creciente de preferencia aproximadamente 8,0, 7,5, 7.0, 6.5, 6.0, 5.5, 5.0, 4.5 o 4.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos; al menos, en orden de preferencia creciente 10, 12, 14, 16, 18, 20, 22, 23, 24, o 25 por ciento en peso de organosilano y no más que en orden de preferencia creciente 50, 45, 40, 35, 30, 29, 28, 27 o 26 por ciento en peso de

ES 2 662 122 T3

organosilano; al menos, en orden de preferencia creciente 35, 40, 45, 50, 55, 60 o 65 por ciento en peso de agua y no más que en orden creciente de preferencia 90, 85, 80, 75, 70, 68 o 66 por ciento en peso agua; y 0-1 por ciento en peso de surfactante. Generalmente cuando se usa surfactante opcional, este está presente en una cantidad de al menos, en orden de preferencia creciente, 0.001, 0.01, 0.1, 0.2, o 0.25 por ciento en peso y no más que en orden creciente de preferencia 1, 0.75, 0.50 o 0.30 por ciento en peso. En una realización, la composición sol-gel comprende 2-4.0 por ciento en peso de ácido, 1.75-4.0 por ciento en peso de acetato de metal, 10-25 por ciento en peso de organosilano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0.25 por ciento en peso de agente surfactante.

En al menos una realización, el pH de la composición es 2.5-5, en otras realizaciones 3-4, y en otras realizaciones 10 3.2-3.5.

5

15

25

30

40

55

60

Se puede usar cualquier ácido adecuado. En al menos una realización, se prefiere el ácido acético glacial. En otras realizaciones, se pueden usar ácido fluorozircónico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido fosfórico y combinaciones de los mismos, además de, o en lugar de, ácido acético glacial.

En una realización particularmente preferida, el acetato de metal es acetato de zirconio o acetato de magnesio.

Se puede usar cualquier organosilano adecuado. En al menos ciertas realizaciones, se ha encontrado que los organosilanos que son hidrolizables a temperatura ambiente son particularmente adecuados. En al menos una realización, el organosilano es un epoxisilano o un aminasilano.

Aunque puede usarse cualquier epoxi silano adecuado, ejemplos de algunos adecuados incluyen, entre otros, glicidoximetiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrihidroxisilano, 3-glicidoxipropil-dimetilhidroxisilano, 3glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trietoxisilano, 3-glicidoxipropildimetoximetilsilano, 3glicidoxipropildimetilo-metoxisilano, 3-glicidoxipropiltributoxisilano, 1,3-bis(glicidoxipropil)tetrametildisiloxano, bis(glicidoxipropil)tetrametoxidisiloxano, 1,3-bis(glicidoxipropil)-1,3-dimetil-1,3-dimetoxidisiloxano, 2, 3-epoxipropiltrimetoxisilano, 3,4-epoxibutil-trimetoxisilano, 6,7-epoxiheptil-trimetoxisilano, 9,10-epoxidodeciltrimetoxisilano, 1,3bis(2,3-epoxipropil)tetrametoxidisiloxano, 7-epoxiheptil)tetra-metoxidisiloxano, 1,3-bis(6, 2-(3,4epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano y similares.

Se puede usar cualquier aminasilano adecuado. Ejemplos de aminasilanos adecuados incluyen, pero no están limitados a, 3-aminopropil trimetoxisilano y 3-aminopropil trietoxisilano.

Debe entenderse que pueden incluirse en la composición otros componentes convencionales de sol-gel, tales como disolventes, inhibidores de la corrosión, antiespumantes, estabilizadores UV, extendedores, plastificantes y pigmentos, como se conocen en la técnica.

Aunque se puede usar cualquier disolvente adecuado, se ha encontrado en al menos ciertas realizaciones que el etilenglicol monobutil éter es un disolvente particularmente adecuado. Otros disolventes adecuados incluyen aquellos que han encontrado una utilidad particular en las tecnologías de revestimiento de base acuosa. Ejemplos de otros disolventes adecuados incluyen, pero sin limitación, alcoholes, tales como metanol y etanol, glicoles, tales como dipropilenglicol, y otros éteres de glicol, tales como propilenglicol monobutil éter y dipropilenglicol monobutil éter.

En una realización preferida, la presente invención comprende una composición de sol-gel que comprende ácido acético glacial, acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos, glicidoxipropil trimetoxi silano, agua y opcionalmente un surfactante. En esta realización, la composición sol-gel comprende 1,75–8.0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1.5–8.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio o una combinación de los mismos, 10-50 por ciento en peso de un epoxi silano como glicidoxipropil trimetoxi silano, 35-90 por ciento en peso de agua, y 0-1 por ciento en peso de agente surfactante. En otra realización, la composición sol-gel comprende 2-4.0 por ciento en peso de ácido acético glacial, 1.75-4.0 por ciento en peso de acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos, 10-25 por ciento en peso de un epoxi silano, 65-88 por ciento en peso de agua y 0-0.25 por ciento en peso de agente surfactante.

Las composiciones de revestimiento se pueden aplicar de cualquier manera adecuada. En al menos una realización, la composición de revestimiento se aplica por pulverización sobre substratos de aluminio. De acuerdo con la invención, se ha encontrado que la composición de revestimiento es particularmente efectiva como un sello para recubrimientos resistentes a la corrosión de óxido metálico de Ti y Zr sobre sustratos de aleación de aluminio. Se ha encontrado que el uso de la composición de revestimiento como un sello para aleaciones recubiertas de óxido (resistente a la corrosión) es particularmente eficaz para aumentar la resistencia a la corrosión de aleaciones de aluminio que contienen cobre, tales como AA2024-T3.

La composición de revestimiento se puede preparar de cualquier manera adecuada. En una realización, la composición de revestimiento puede prepararse generalmente combinando el agua con el ácido con el acetato de metal y opcionalmente con un surfactante y luego al cabo de 15 a 60 minutos de uso, se agrega el silano para

permitir que se inicie la hidrólisis del silano. Las composiciones de revestimiento se dejan secar al aire a temperatura ambiente. Puede emplearse cualquier espesor de revestimiento adecuado pero, sin embargo, se ha encontrado que espesores de recubrimiento de 0.6 a 2.5 micras han funcionado particularmente bien.

En una realización particular, la composición de sol-gel se proporciona como un producto de 2 componentes (2K). La primera parte (Parte A) está compuesta por la mayoría de la fórmula, incluidos el ácido y el acetato de metal. La segunda parte (Parte B) comprende el silano y opcionalmente cualquier componente que no afecte negativamente la estabilidad de la Parte B, por ejemplo, aquellos que no causan hidrólisis de silano. Estas dos partes se mantienen separadas hasta justo antes de la aplicación. Al mezclar, el silano comienza la hidrólisis y la mezcla se aplica al sustrato.

En una realización, la fórmula general en peso en gramos es:

Parte A	Agua DI	84.2
	Ácido acético glacial	3.25
	Surfactante	0.05
	Acetato de circonio (se pueden usar aquí diversos acetatos metálicos como Zr o Mg.	12.5

Parte B	Glicidoxipropyil Trimetoxi Silano	20	
---------	-----------------------------------	----	--

15

20

El siguiente es un proceso de ejemplo para hacer la Parte A:

- 1. Agregar el agua a un recipiente limpio y encender el agitador
- 2. Agregar ácido acético glacial y mezclar durante 5 minutos
- 3. Agregar surfactante y mezclar durante 5 minutos
- 4. Agregar acetato de zirconio y mezclar durante 15 minutos

El orden de adición no es crítico en este producto. Sin embargo, en una realización, se prefiere que el ácido se agregue al agua en lugar de hacerlo al contrario.

30 En el caso del acetato de magnesio, se debe agregar a agua para que se disuelva (es una materia prima sólida).

La Parte B se puede agregar a la Parte A y mezclar. Una vez que el producto se mezcle, se le debe permitir un tiempo de inducción de 30 minutos, mezclarlo nuevamente y luego usarlo.

A continuación se encuentran realizaciones particularmente preferidas de fórmulas de sol-gel normalizadas a 100 gramos de peso de fórmula total o porción de metal.

Basada en zirconio		
Parte A	Peso (gramos)	% En
Agua DI	84.2	70.17
Ácido acético glacial	3.25	2.71
Surfactante	0.05	0.04
Acetato de zirconio (aproximadamente 25% de sólidos en una solución a base de agua)	12.5	10.42
Parte B		
Glicidoxipropil Trimetoxi Silano	20	16.67
Total	120	100

Basada en Magnesio				
Parte A				
Agua DI		94.47		78.73
Ácido acético glacial		3.25		2.71
Surfactante		0.05		0.04
Acetato de magnesio		2.23		1.86
Parte B				
Glicidoxipropil Trimetoxi Silano			16.67	
Total		100		

Ejemplos

15

30

5 Los recubrimientos de óxido metálico, como el óxido de titanio y el óxido de zirconio, son buenos recubrimientos resistentes a la corrosión en la mayoría de las aleaciones de aluminio. Sin embargo, el AA2024-T3, debido al alto contenido de cobre, es más que un desafío. Se ha encontrado, como se mostrará en el siguiente ejemplo, que el sellado del sustrato AA2024-T3 recubierto con óxido de metal con un producto sol-gel permite que el proceso total supere los requisitos de corrosión necesarios para las aplicaciones de AA2024-T3. El sellado con sol-geles basados en esta tecnología puede ofrecer una mejora significativa sobre otros tipos de técnicas de sellado.

Se prepararon paneles recubiertos con óxido de metal sobre paneles de AA2024-T3 (8 pulgadas por 3 pulgadas). Los paneles se recubrieron con 4 variaciones de una formulación de sol-gel, principalmente variada por concentración.

Las variaciones de la fórmula se pueden ver en la tabla a continuación

·	Peso (gramos)				
Componente	A – Control	B-2X	C-5X	D-15X	
Ácido acético glacial	0.65	1.3	3.25	9.75	
Agua DI	196.748	193.592	184.124	152.564	
Surfactante	0.096	0.096	0.096	0.096	
Solución de acetato hidróxido de zirconio	2.506	5.012	12.53	37.59	
Total – Parte 1	200	200	200	200	
Total – Parte 2	3.836	7.672	19.18	57.54	

Cada uno de estos recubrimientos se aplicaron sobre el óxido de metal en AA2024-T3. Luego, algunas muestras se dejaron secar al aire y luego se curaron en un horno a 100 ° C durante 30 minutos (horneadas), y algunas se colocaron directamente en el horno (horneadas) después de la aplicación de sol-gel. Los paneles se identifican de la siguiente manera:

A-Composición A aplicada sobre óxido de metal y secada al aire verticalmente antes de hornear;

- 25 B-Composición B aplicada sobre óxido de metal y secada al aire verticalmente antes de hornear;
 - C-Composición C aplicada sobre óxido de metal y secada al aire verticalmente antes de hornear;
 - D-Composición D aplicada sobre óxido de metal y secada al aire verticalmente antes de hornear;
 - E-Sin recubrimiento de sol-gel aplicado. Este es un panel de control de óxido de metal sobre AA2024-T3;
 - F-Composición D aplicada sobre óxido de metal y secada al aire horizontalmente antes de hornear;
- 35 G-Composición A aplicada sobre óxido de metal y directamente colocada en el horno verticalmente para hornear;
 - H-Composición B aplicada sobre óxido de metal y colocada directamente en el horno verticalmente para hornear;

ES 2 662 122 T3

- I- Composición C aplicada sobre el óxido de metal y colocada directamente en el horno verticalmente para hornear;
- J-Composición D aplicada sobre óxido de metal y colocada directamente en el horno verticalmente para hornear.

Después de aplicar los sol-geles, los paneles se sometieron a 500 horas en una cámara de pulverización de sal de acuerdo con ASTM B117. Los paneles no fueron clasificados con respecto a los orificios de corrosión, ya que los orificios no son en general tan evidentes en la superficie de los recubrimientos de óxido de metal, ya que son de aluminio. Se registraron los resultados referentes a corrosión (o decoloración) y se realizó una evaluación cualitativa del grado de corrosión. Los resultados se observan de la siguiente manera:

A-Corrosión general en todo el panel, no localizada en un área;

B-Corrosión principalmente en la parte inferior del panel, o el área del panel que tenía un recubrimiento de sol-gel ligeramente más delgado debido al flujo de revestimiento mientras se colgaba verticalmente;

C-No hay corrosión en absoluto en el panel;

D-No hay corrosión en absoluto en el panel;

E-Corrosión sobre todo el panel;

5

10

40

F-No hay corrosión en absoluto en el panel;

25 G: Corrosión general en todo el panel, no localizada en un área;

H-Corrosión principalmente en la parte inferior del panel, o en el área del panel que tenía un recubrimiento de sol-gel ligeramente más delgado debido al flujo del recubrimiento cuando se colgó verticalmente;

30 I-No hay corrosión en absoluto en el panel; y

J-No hay corrosión en absoluto en el panel.

Las muestras C y D sol-gel mostraron proporcionar un buen sellado sobre paneles AA2024-T3 recubiertos de óxido de metal, independientemente de si los paneles se secaban al aire vertical u horizontalmente e independientemente de si se secaban al aire o se secaban directamente después de la aplicación del sol-gel.

Los paneles recubiertos con sol-gel proporcionaron protección contra la corrosión a por lo menos 500 horas de aspersión salina. Esto es superior al rendimiento en aspersión de sal del óxido de metal sola sin un sellamiento solgel en tales sustratos.

ES 2 662 122 T3

REIVINDICACIONES

1. Un método para mejorar la resistencia a la corrosión de un sustrato metálico que comprende aluminio y cobre y tiene un recubrimiento de óxido metálico seleccionado de óxidos metálicos de Ti y Zr sobre el mismo, comprendiendo el método:

proporcionar una composición acuosa de organosol-gel que comprende:

- 1.75 a 8.0 por ciento en peso de un ácido;
- 10
 1.5 a 8 por ciento en peso de un acetato de metal seleccionado de acetato de zirconio, acetato de magnesio, o una combinación de los mismos;
 - 10 a 50 por ciento en peso de un organosilano;
- 15 0 a 1 por ciento en peso de un surfactante y

agua;

5

- 20 depositar la composición sobre el óxido metálico para formar un sellamiento sobre el revestimiento de óxido, en donde la etapa de depositar la composición comprende pulverizar la composición sobre el revestimiento de óxido; y permitir que la composición se seque para formar un recubrimiento de sol-gel sobre el sustrato.
- 25 2. El método de la reivindicación 1, en donde el ácido de la composición comprende ácido acético glacial.
 - 3. El método de la reivindicación 1, en donde el organosilano de la composición comprende glicidoxipropil trimetoxi silano.
- 304. El método de la reivindicación 1, en donde el pH de la composición está entre 2.5 y 5.
 - 5. El método de la reivindicación 1, en donde el recubrimiento de sol-gel que se dispone sobre el recubrimiento de óxido de metálico tiene un espesor de 0.6 a 2.5 micrómetros.