(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 769 131**

(51) Int. Cl.:

C09D 5/08 (2006.01)
C23C 18/12 (2006.01)
C23C 22/56 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2017** **E 17205717 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2019** **EP 3351599**

(54) Título: **Sol-gel adhesivo resistente a la corrosión**

(30) Prioridad:

24.01.2017 US 201715414150

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
24.06.2020

(73) Titular/es:

THE BOEING COMPANY (100.0%)
100 North Riverside Plaza
Chicago, IL 60606-1596, US

(72) Inventor/es:

SCHUETTE, WAYNIE M. y
KINLEN, PATRICK J.

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 769 131 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Sol-gel adhesivo resistente a la corrosión

Campo de la invención

Los aspectos de la presente descripción generalmente se refieren a películas de sol-gel resistentes a la corrosión para aplicaciones aeroespaciales.

Antecedentes

Las superficies de las aeronaves están típicamente hechas de un metal, tal como aluminio o titanio. Se puede recubrir una imprimación sobre la superficie metálica para prevenir o reducir la corrosión. Sin embargo, debido a que los imprimadores no se adhieren adecuadamente a las superficies metálicas, los recubrimientos adhesivos se disponen típicamente entre una superficie metálica y una imprimación para promover la adhesión entre el metal y la imprimación.

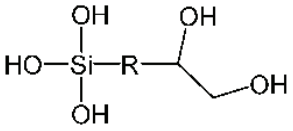
Se puede disponer una película adhesiva de sol-gel en la interfaz entre el metal y la imprimación. Después de un uso prolongado de la superficie de la aeronave, pueden formarse poros dentro de una película de sol-gel. Los poros retienen agua con el tiempo, lo que promueve la corrosión de la superficie del metal. Las películas típicas de sol-gel no poseen inherentemente propiedades de resistencia a la corrosión. Además, la presencia de agua dentro de los poros está sujeta a un aumento de la presión osmótica dentro del poro, lo que crea un defecto visualmente notable en la superficie de la aeronave conocido como una "ampolla".

La protección contra la corrosión de las superficies metálicas de las aeronaves se ha basado típicamente en imprimaciones que tienen cromo hexavalente. Sin embargo, el cromo hexavalente es un carcinógeno y es tóxico para el medio ambiente. Por lo tanto, existe una presión reguladora para eliminar el uso de cromo hexavalente de los imprimadores y pretratamientos. Además, se han agregado inhibidores de corrosión a las películas de sol-gel (o se han incluido en la formación de la película de sol-gel), pero se ha encontrado que estos inhibidores disminuyen tanto la capacidad adhesiva de la película de sol-gel como la capacidad anticorrosiva del inhibidor de corrosión cuando está presente en la película de sol-gel.

Por lo tanto, existe una necesidad en la técnica de nuevas y mejoradas películas de sol-gel adhesivas resistentes a la corrosión.

Resumen

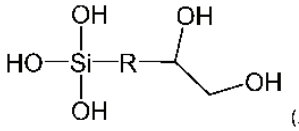
En un aspecto, un sol-gel es el producto de reacción de un hidroxi organosilano, un alcóxido metálico, un estabilizador ácido y un inhibidor de corrosión. El hidroxi organosilano está representado por la Fórmula (I):



(I);

en la que R se selecciona de alquilo, cicloalquilo, éter y arilo. El estabilizador ácido está en una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico de 1:1 o mayor y el sol-gel tiene un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.

En al menos un aspecto, un método para formar un sol-gel incluye mezclar un alcóxido metálico y un estabilizador ácido para formar una primera mezcla, y mezclar con la primera mezcla un hidroxi organosilano para formar una segunda mezcla. El hidroxi organosilano está representado por la Fórmula (I):



(I);

en la que R se selecciona del grupo que comprende alquilo, cicloalquilo, éter y arilo.

Breve descripción de los dibujos

Para que la manera en que las características mencionadas anteriormente de la presente descripción puedan entenderse en detalle, una descripción más particular de la divulgación, resumida anteriormente, puede tenerse como referencia a aspectos, algunos de los cuales se ilustran en el dibujos anexos. Sin embargo, debe observarse que los

dibujos adjuntos ilustran solo aspectos típicos de esta presente divulgación y, por lo tanto, no deben considerarse limitantes de su alcance, ya que la presente divulgación puede admitir otros aspectos igualmente efectivos.

La Figura 1 es una vista lateral de un sol-gel inhibidor de la corrosión dispuesto sobre un sustrato.

La Figura 2 es un diagrama de flujo de un método para formar un sol-gel.

La Figura 3 es un espectro de FT-IR y un barrido de polarización de Tafel de AC-131 (3%) y sol-gel HS (6%, 15% y 30%) en Al 2024.

La Figura 4 son imágenes de paneles de Al 2024 recubiertos con CRB con una concentración creciente de aglutinante después de 336 horas de prueba de acuerdo con la norma ASTM B117.

La Figura 5 es un gráfico que ilustra el % de transmitancia de una solución sol-gel de ácido acético glacial y tetrapropoxi circonio.

La Figura 6 es un gráfico que ilustra el cambio en la absorbancia a 500 nm de una solución sol-gel de ácido acético glacial y tetrapropoxi circonio en una relación molar de 2:1.

La Figura 7 son imágenes de paneles de Al2024 recubiertos con CRB o sol-gel HS de control sin ningún IC-1000 y una imprimación epoxídica sin cromato después de 500 h de prueba de niebla salina acidificada.

La Figura 8 es un gráfico que ilustra el efecto de la adición de inhibidores de corrosión al pH del sol-gel concentrado.

La Figura 9 son imágenes de paneles de Al 2024 recubiertos con CRB de bajo pH o AC-131 de control (sin ningún IC-1000) y una imprimación epoxídica sin cromato después de 500 horas de prueba de niebla salina acidificada.

La Figura 10 son espectros Raman de GTMS e hidroxi organosilano (1).

La Figura 11 es un gráfico que ilustra la densidad y el % de sólidos de diversas formulaciones con glicidoxi trimetoxisilano frente a hidroxi organosilano.

La Figura 12 es un diagrama de Tafel de sol-gel formulado usando hidroxi organosilano frente a glicidoxi trimetoxisilano.

La Figura 13 son imágenes de SEM de sol-gel formulado con hidroxi organosilano (1) y GTMS.

La Figura 14 son imágenes de paneles de Al 2024 recubiertos con CRB HS de bajo pH o sol-gel de control (sin ningún IC-1000) formulado usando hidroxi organosilano (1) (H) y GTMS (G) y una imprimación epoxídica sin cromato después 500 horas de prueba de niebla salina acidificada.

La Figura 15 son imágenes de SEM de una sección transversal de una sección media de un panel de Al 2024 recubierto con CRB o sol-gel de control y una imprimación epoxídica sin cromato.

Para facilitar la comprensión, se han usado números de referencia idénticos, donde sea posible, para designar elementos idénticos que son comunes a las Figuras. Las Figuras no están dibujadas a escala y pueden simplificarse para mayor claridad. Se contempla que los elementos y características de un aspecto puedan incorporarse de manera beneficiosa en otros aspectos sin mención adicional.

Descripción detallada

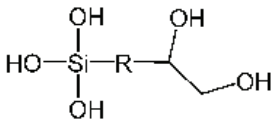
Los aspectos de la presente descripción generalmente se refieren a sol-geles resistentes a la corrosión para aplicaciones aeroespaciales. Los sol-geles de la presente descripción incluyen (o son el producto de reacción de) un hidroxi organosilano, un alcóxido metálico, un estabilizador de ácido y un inhibidor de corrosión. Se ha descubierto que un hidroxi organosilano previene o reduce la porosidad y la formación de ampollas de un recubrimiento de sol-gel/imprimación sobre una superficie metálica, proporcionando una capacidad de inhibición de corrosión de una película de sol-gel porque se evita o reduce la acumulación de agua dentro del sol-gel. Además, una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es aproximadamente 1:1 o mayor, tal como aproximadamente 2:1 o mayor, que proporciona un pH del sol-gel de aproximadamente 3 a aproximadamente 4, lo que no obstaculiza (1) la formación del sol-gel, (2) la capacidad adhesiva de la película de sol-gel tras la adición de un inhibidor de corrosión, o (3) la capacidad anticorrosiva del inhibidor de corrosión. Los sol-geles de la presente descripción tienen una capacidad inherente de inhibición de la corrosión, y los imprimadores (dispuestos en el sol-gel) que tienen cromo hexavalente (VI) son meramente opcionales.

Los métodos para formar un sol-gel de la presente descripción incluyen mezclar un alcóxido metálico y un estabilizador ácido, tal como ácido acético, seguido de agitación de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, tal

como aproximadamente 30 minutos. Luego se agrega un hidroxi organosilano a la mezcla y se agita de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, tal como aproximadamente 30 minutos. Se agrega un inhibidor de corrosión a la mezcla. La mezcla se puede depositar sobre un sustrato metálico. La mezcla depositada puede curarse a temperatura ambiente o puede calentarse para aumentar la velocidad de curado/formación de sol-gel.

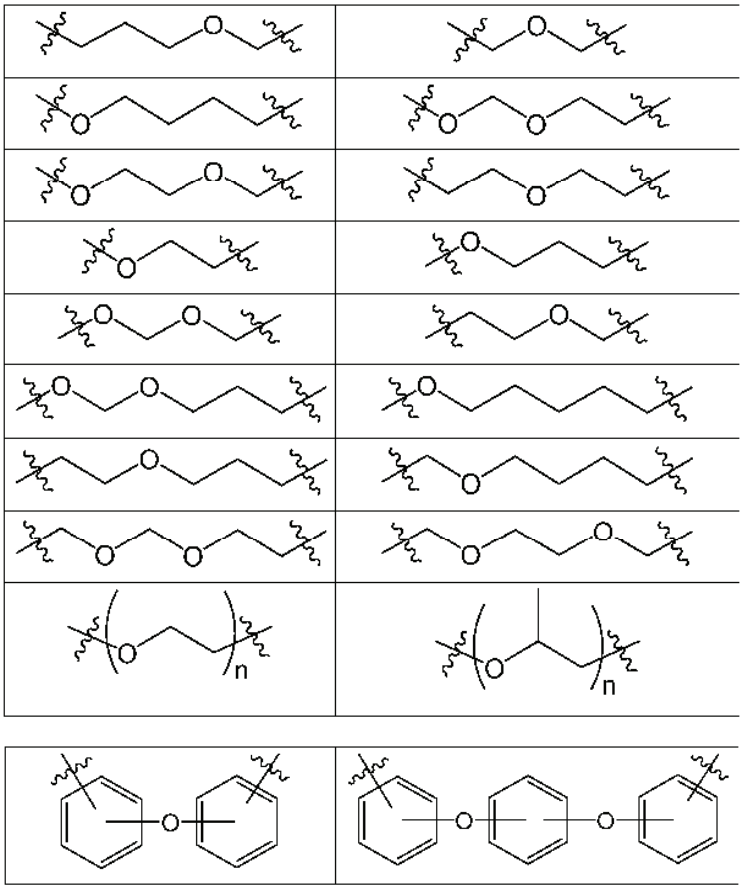
Sol-geles: El término "sol-gel", una contracción de solución/gelación, se refiere a una serie de reacciones en las que una especie metálica soluble (típicamente un alcóxido metálico o una sal metálica) se hidroliza para formar un hidróxido metálico. La especie metálica soluble generalmente contiene ligandos orgánicos diseñados para corresponder con la resina en la estructura unida. Una especie metálica soluble sufre heterohidrólisis y heterocondensación formando enlaces heterometálicos, por ejemplo. Si-O-Zr. En ausencia de ácido orgánico, cuando se agrega alcóxido metálico al agua, se forma rápidamente un precipitado blanco de, por ejemplo, Zr(OH)2. El $Zr(OH)_2$ no es soluble en agua, lo que dificulta la formación de sol-gel. El ácido agregado al alcóxido metálico para permitir un sistema de base acuosa. Dependiendo de las condiciones de reacción, los polímeros metálicos pueden condensarse en partículas coloidales o pueden crecer para formar un gel de red. La relación de orgánicos a inorgánicos en la matriz polimérica se controla para maximizar el rendimiento para una aplicación particular.

Hidroxi organosilano: un hidroxi organosilano útil para formar sol-geles de la presente descripción proporciona una porosidad reducida y formación de ampollas de sol-geles. Los hidroxi organosilanos son sustancialmente no reactivos frente a los inhibidores de corrosión, a diferencia del compuesto que contiene epoxi-(3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GTMS) utilizado para sol-geles convencionales, como se explica con más detalle a continuación. Los hidroxi organosilanos de la presente descripción están representados por la Fórmula (I):



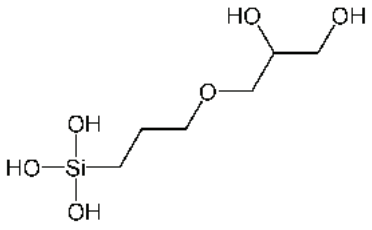
(I);

en la que R se selecciona de alquilo, cicloalquilo, éter y arilo. Alquilo incluye alquilo C_{1-20} lineal o ramificado. El alquilo C_{1-20} incluye metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo e icosanilo. El éter incluye éter de polietilenglicol, éter de polipropilenglicol, éter de alquilo C_{1-20}, éter de arilo y éter de cicloalquilo. En al menos un aspecto, el éter se selecciona de:



n es un número entero positivo. En al menos un aspecto, n es un número entero positivo y el peso molecular promedio en número (Mn) del éter es de aproximadamente 300 a aproximadamente 500, tal como de aproximadamente 375 a aproximadamente 450, tal como de aproximadamente 400 a aproximadamente 425.

En al menos un aspecto, el hidroxi organosilano está representado por el compuesto 1:



(1).

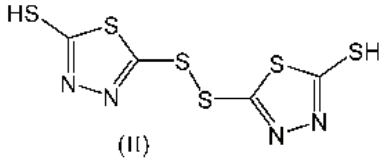
Alcóxido metálico: Un alcóxido metálico útil para formar sol-geles de la presente descripción proporciona átomos metálicos coordinados en un sol-gel para adhesivo y resistencia mecánica. Los alcóxidos metálicos de la presente descripción incluyen alcóxidos de circonio, alcóxidos de titanio, alcóxidos de hafnio, alcóxidos de itrio, alcóxidos de cerio, alcóxidos de lantano o mezclas de los mismos. Los alcóxidos metálicos pueden tener cuatro ligandos alcoxi coordinados a un metal que tiene un número de oxidación de +4. Ejemplos no limitantes de alcóxidos metálicos son tetrametóxido de circonio (IV), tetraetóxido de circonio (IV), tetra-n-propóxido de circonio (IV), tetraisopropóxido de circonio (IV), tetra-n-butóxido de circonio (IV), tetra-isobutóxido de circonio (IV), tetra-n-pentóxido de circonio (IV), tetra-isopentóxido de circonio (IV), tetra-n-hexóxido de circonio (IV), tetra-isohexóxido de circonio (IV), tetra-n-heptóxido de circonio (IV), tetra-isoheptóxido de circonio (IV), tetra-n-octóxido de circonio (IV), tetra-n-isooctóxido de circonio (IV), tetra-n-nonóxido de circonio (IV), tetra-n-isononóxido de circonio (IV), tetra-n-decilóxido de circonio (IV) y tetra-n-isodecilóxido de circonio (IV).

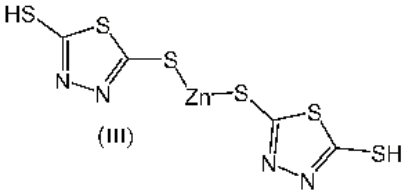
Inhibidor de corrosión: un inhibidor de corrosión útil para formar sol-geles de la presente descripción proporciona resistencia a la corrosión de un sustrato metálico dispuesto adyacente al sol-gel. Los inhibidores de corrosión de la presente descripción son compuestos que tienen una o más fracciones tiol. Las superficies metálicas de las aeronaves son típicamente aleaciones que tienen un componente principal, tal como aluminio, y un componente menor, conocido como un compuesto intermetálico. Los compuestos intermetálicos a menudo contienen cobre metálico que es propenso a la corrosión. Sin estar atados a la teoría, se cree que la interacción de las fracciones tiol de un inhibidor de corrosión de la presente descripción con compuestos intermetálicos que contienen cobre en una superficie metálica (tal como una superficie de aleación de aluminio) evita la corrosión de la superficie metálica. Más específicamente, la interacción de las fracciones tiol de un inhibidor de corrosión de la presente descripción con los compuestos intermetálicos bloquea la reducción de los compuestos intermetálicos disminuyendo la velocidad de reducción del oxígeno y disminuyendo la oxidación de una aleación metálica, tal como una aleación de aluminio.

Los inhibidores de corrosión de la presente descripción son compuestos orgánicos que pueden incluir un grupo disulfuro y/o un grupo tiolato (por ejemplo, un enlace metal-sulfuro). En al menos un aspecto, un inhibidor de corrosión está representado por la fórmula: R^1--S_n-X--R^2, en la que R^1 es H o un grupo orgánico, n es un número entero mayor que o igual a 1, X es un átomo de azufre o metal, y R^2 es H o un grupo orgánico, en el que al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo orgánico (preferiblemente en el que R^1 y R^2 son ambos grupos orgánicos). Uno o ambos de R^1 y R^2 pueden incluir grupos polisulfuro y/o grupos tiol adicionales. Además, los inhibidores de corrosión pueden ser poliméricos con la fórmula -(R^1--S_n-X--R^2)$_q$-, en la que R^1 es H o un grupo orgánico, n es un número entero positivo, X es un átomo de azufre o de metal, R^2 es H o un grupo orgánico, y q es un número entero positivo y en el que al menos uno de R^1 y R^2 es un grupo orgánico (preferiblemente en el que R^1 y R^2 son ambos grupos orgánicos). Un grupo orgánico es una fracción que comprende al menos un átomo de carbono y opcionalmente uno o más átomos que no son hidrógeno ni carbono. R^1 y R^2 pueden ser cada uno un grupo orgánico que tiene 1-24 átomos de carbono y/o átomos que no son de hidrógeno. R^1 y R^2 (de un inhibidor de corrosión polimérico o monomérico) se pueden seleccionar independientemente de H o un grupo orgánico que comprende alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, heterociclilo, tiol, polisulfuro o tiona combinaciones de los mismos opcionalmente sustituidos (por ejemplo, arilalquilo). En al menos un aspecto R^1 y R^2 (de un inhibidor de corrosión polimérico o monomérico) se selecciona independientemente de H, alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, tiol, polisulfuro o tiona. R^1 y R^2 puede seleccionarse independientemente de H o un grupo orgánico seleccionado de alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, heterociclilo o combinaciones de los mismos opcionalmente sustituidos. R^1 y R^2 pueden seleccionarse independientemente de alquilo, cicloalquilo, arilo, heteroarilo y heterociclilo opcionalmente sustituidos. R^1 y R^2 pueden ser ambos heteroarilo opcionalmente sustituido. Los ejemplos heteroaromáticos de grupos R^1 y R^2 incluyen azoles, triazoles, tiazoles, ditiazoles y/o tiadiazoles. Los sustituyentes opcionales de cada uno de R^1 y R^2 pueden seleccionarse independientemente de alquilo, amino, un sustituyente que contiene fósforo (tal como -P(=O)(OR*)$_2$, -P(=O)R*$_2$, -P(=S)(OR*)$_2$, -P(=S)R*$_2$, -P(=O)(OR*)(NR*), -P(=O)(OR*)R*, -P(= CR*$_2$)R*$_2$, -P(=O)(OR*)R*, -PR*$_2$), éter, alcoxi, hidroxi, un sustituyente que contiene azufre tales como -SR*, -H(SR*) (OR*), -CH(SR*)$_2$, -SSR*, -C(=O)SR*, -S(=O)R*, -S(=O)$_2$R*, -C(=S)R*, -S(=O)$_2$(OR*), -S(=O)$_2$(NR*), -S(OR*), un sustituyente que contiene selenio (tal como -SeR*, -SeSeR*, -C(=Se)R*, -Se(=O)R*, -Se(=O)$_2$R*, -Se(=O)OH), y un sustituyente que contiene teluro (tales como -

TeR*, -TeTeR*, -C(=Te)R*, -Te(=O)R*, -Te(=O)$_2$R*, -Te(=O)OH), en el que cada R* se selecciona independientemente de H, alquilo, éter, arilo, heteroarilo, heterociclilo o combinaciones de los mismos, o dos grupos R* pueden formar juntos un grupo cíclico. Por ejemplo, los sustituyentes opcionales de R^1 y R^2 pueden seleccionarse independientemente de alquilo, amino, éter, alcoxi, hidroxi, un sustituyente que contiene fósforo o un sustituyente que contiene azufre, o seleccionarse independientemente de alquilo, amino, éter, alcoxi, hidroxi y -SH, o seleccionarse independientemente de amino, hidroxi y -SH. En algunas realizaciones, R^1 y R^2 son heteroarilo (por ejemplo, azol, triazol, tiazol, ditiazol o tiadiazol, preferiblemente tiadiazol) independientemente sustituidos por una o más fracciones seleccionadas de alquilo, amino, éter, alcoxi, hidroxi o -SH, o independientemente sustituido por una o más fracciones seleccionadas de amino, hidroxi o -SH.

Los inhibidores de corrosión pueden incluir un metal en un complejo metal-tiolato. Los inhibidores de corrosión pueden incluir un centro metálico y uno o más grupos tiol (ligandos) unidos y/o coordinados con el centro metálico con un enlace metal-sulfuro. Un tiolato es un derivado de un tiol en el que un átomo metálico reemplaza al hidrógeno unido al azufre. Los tiolatos tienen la fórmula general M-S--R^1, en la que M es un metal y R^1 es un grupo orgánico. R^1 puede incluir un grupo disulfuro. Los complejos metálica-tiolato tienen la fórmula general M-(S--R^1)$_{n'}$, en la que n' generalmente es un número entero de 2 a 9 y M es un átomo metálico. Los metales son cobre, zinc, circonio, aluminio, hierro, cadmio, plomo, mercurio, plata, platino, paladio, oro y/o cobalto. R^1 puede ser como se definió anteriormente en referencia a las fórmulas de inhibidor de corrosión R^1--Sn--X--R^2 y - (R^1--Sn--X--R^2)$_q$-. En algunas realizaciones, n' es 2 y/o M puede ser zinc. Los inhibidores de corrosión de la presente descripción incluyen tiadiazoles que tienen una o más fracciones tiol. Ejemplos no limitativos de tiadiazoles que tienen una o más fracciones tiol incluyen 1,3,4-tiadiazol-2,5-ditiol y tiadiazoles representados por la Fórmula (II) o la Fórmula (III):





El tiadiazol de fórmula (II) se puede adquirir a través de Vanderbilt Chemicals, LLC (de Norwalk, Connecticut) y se conoce como Vanlube® 829. El tiadiazol de Fórmula (III) se puede adquirir a través de WPC Technologies, Inc.^{MR} (de Oak Creek, Wisconsin) y se conoce como InhibiCor^{MR} 1000.

En al menos un aspecto, una fracción en peso (% en peso) de (alcóxido metálico + hidroxi organosilano + estabilizador ácido) en el sol-gel es de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 50% en peso, tal como de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 45% en peso, tal como de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 40% en peso, tal como de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 35% en peso, tal como de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 25% en peso, tal como de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 22% en peso, por ejemplo aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 12% en peso, aproximadamente 15% en peso. Una mayor cantidad de (alcóxido metálico + hidroxi organosilano + estabilizador ácido) proporciona mayores cantidades de inhibidor de corrosión para estar presentes en el sol-gel. Una fracción en peso (% en peso) del inhibidor de corrosión en el sol-gel es de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 50% en peso, tal como de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 40% en peso, tal como de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 35 % en peso, tal como de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, tal como de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 25% en peso, tal como de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 20% en peso, por ejemplo aproximadamente 4% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 7% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 15% en peso.

Estabilizador ácido: un estabilizador ácido usado para formar sol-geles de la presente descripción proporciona estabilización de un alcóxido metálico y un inhibidor de corrosión de sol-gel, así como la reducción del pH del sol-gel. El valor de pH de un sol-gel (y la composición que forma el sol-gel) se puede controlar mediante el uso de un estabilizador ácido. Los estabilizadores ácidos de la presente descripción incluyen ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos incluyen ácido acético (tal como el ácido acético glacial) o ácido cítrico. También se pueden usar estabilizadores de ácido menos ácidos, tales como glicoles, etoxietanol o $H_2NCH_2CH_2OH$.

Se ha descubierto que los inhibidores de corrosión que tienen fracciones tio tienen una fuerte propensión a reaccionar con (1) fracciones alcoxi de alcóxidos metálicos así como (2) fracciones alcoxi y restos epoxi de glicidil trimetoxisilano (GTMS). Si el inhibidor de corrosión reacciona, se une covalentemente a uno o más componentes del sol-gel y, en consecuencia, no puede difundirse a través del sol-gel para proteger el sustrato metálico de la corrosión.

En al menos un aspecto, una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1 , tal como de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 8:1, tal como de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1, tal como de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 5:1.

Sin estar atados a la teoría, se cree que el estabilizador ácido en estas proporciones no solo contribuye a estabilizar un alcóxido metálico para hidrólisis, sino que también protona las fracciones tiol de un inhibidor de corrosión, lo que reduce o previene la reacción de un inhibidor de corrosión con un alcóxido metálico. La reacción de un inhibidor de corrosión de la presente descripción se reduce/previene adicionalmente mediante el uso del hidroxi organosilano en el sol-gel porque un hidroxi organosilano no tiene una fracción epoxi para que un inhibidor de corrosión reaccione con, a diferencia del (3-glicidiloxipropil)trimetoxisilano (GTMS) de sol-geles convencionales. Por consiguiente, un inhibidor de corrosión de la presente descripción puede moverse a través del sol-gel y realizar la inhibición de la corrosión en una superficie de sustrato metálico.

Además, se ha descubierto que el pH alto de los inhibidores de corrosión impide la formación de sol-gel, probablemente porque las fracciones tio son básicas, lo que aumenta el pH del sol-gel total (por ejemplo, el inhibidor de corrosión de Fórmula (III)) tiene un pH de 6). Sin embargo, si un sol-gel es demasiado ácido, puede degradar el sustrato metálico. En al menos un aspecto, un pH de un sol-gel de la presente descripción es de aproximadamente 3 a aproximadamente 4. Un pH por debajo de aproximadamente 3 tiende a degradarse, por ejemplo, el aluminio y un pH por encima de 4 tiende a dificultar la formación de sol-gel.

Los componentes sol-gel de la presente descripción, tales como inhibidores de corrosión, pueden disolverse en uno o más disolventes antes de añadirse a una mezcla que contiene otros componentes sol-gel. Los inhibidores de corrosión, por ejemplo, generalmente tienen una solubilidad limitada en agua y solventes acuosos. Los inhibidores de corrosión pueden ser polvos insolubles, materiales insolubles (por ejemplo, agregados, sólidos y/o líquidos), compuestos hidrófobos, aceites pesados y/o grasas. Por lo tanto, los inhibidores de corrosión pueden disolverse en solventes compatibles y pueden suspenderse, emulsionarse y/o dispersarse dentro de soluciones y/o disolventes incompatibles. Los disolventes adecuados para disolver, suspender, emulsionar y/o dispersar componentes sol-gel de la presente descripción pueden ser acuosos, orgánicos polares y/u orgánicos no polares. Para los sol-geles que son acuosos y/o incluyen un componente acuoso, los disolventes orgánicos polares pueden ser ventajosos para disolver los inhibidores de corrosión, que son poco solubles en agua, antes de la combinación con los otros componentes sol-gel. Adicionalmente o alternativamente, un inhibidor de corrosión puede suspenderse, emulsionarse y/o dispersarse en una solución acuosa antes de la combinación con componentes sol-gel. Los ejemplos de disolventes para disolver, suspender, emulsionar y/o dispersar componentes sol-gel incluyen agua, alcohol (por ejemplo, etanol o propanol), éter (por ejemplo, dimetil éter o dipropilenglicol dimetil éter), glicol éter, tetrahidrofurano (THF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) y sus mezclas. Al curar, por ejemplo, calentamiento, de una mezcla que contiene los componentes sol-gel, algunos o todos los disolventes pueden eliminarse del sol-gel/mezcla.

Sistemas sol-gel

La Figura 1 es una vista lateral de un sol-gel inhibidor de corrosión dispuesto sobre un sustrato. Como se muestra en la Figura 1, un sistema 100 sol-gel inhibidor de la corrosión comprende un sol-gel 102 dispuesto sobre un sustrato 104 metálico. El sol-gel 102 tiene propiedades inhibidoras de la corrosión que proporcionan protección contra la corrosión del sustrato 104 metálico. Sol-gel 102 promueve adherencia entre el sustrato 104 metálico y una capa 106 secundaria . La capa 106 secundaria puede ser un sellador o pintura.

El sustrato 104 metálico puede ser cualquier material adecuado y/o puede incluir cualquier estructura adecuada que se beneficie de la disposición del sol-gel 102 sobre la misma. El sustrato 104 metálico puede definir uno o más componentes (tales como componentes estructurales o mecánicos) de aparatos expuestos al medio ambiente, tales como aeronaves, embarcaciones, naves espaciales, vehículos terrestres, equipos y/u otros aparatos susceptibles a la degradación ambiental. El sustrato 104 metálico puede ser parte de una estructura más grande, tal como un componente de vehículo. Un componente de vehículo es cualquier componente adecuado de un vehículo, tal como un componente estructural, tal como un panel o junta, de una aeronave, automóvil, etc. Los ejemplos de un componente de vehículo incluyen una unidad de potencia auxiliar (APU), una nariz de una aeronave, un tanque de combustible, un cono de cola, un panel, una junta de solape recubierta entre dos o más paneles, un ensamblaje de ala con el fuselaje, un compuesto estructural de aeronave, una junta de cuerpo de fuselaje, una junta de la costilla del ala con la carcaza, y/u otro componente interno. El sustrato 104 metálico puede estar hecho de aluminio, aleación de aluminio, níquel, hierro, aleación de hierro, acero, titanio, aleación de titanio, cobre, aleación de cobre o mezclas de los mismos. El sustrato 104 metálico puede ser un sustrato 'desnudo', que no tiene recubrimiento (metal no chapado), recubrimiento de conversión y/o protección contra la corrosión entre el sustrato 104 metálico y el sol-gel 102. Además o alternativamente, el sustrato 104 metálico puede incluir la oxidación de la superficie. Por lo tanto, el sol-gel 102 puede unirse directamente al sustrato 104 metálico y/o a una capa de óxido superficial en una superficie del sustrato 104 metálico.

La capa 106 secundaria está dispuesta sobre una segunda superficie 110 de sol-gel 102 opuesta a la primera superficie 108 de sol-gel 102. En al menos un aspecto, el sol-gel 102 tiene un espesor que es menor que el espesor del sustrato 104 metálico. En al menos un aspecto, el sol-gel 102 tiene un espesor de aproximadamente 1 μm (micras) a aproximadamente 500 nm, tal como de aproximadamente 5 μm a aproximadamente 100 nm, tal como de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 100 μm. Los recubrimientos más delgados pueden tener menos defectos (es más probable que estén libres de defectos), mientras que los recubrimientos más gruesos pueden proporcionar más protección contra la abrasión, la electricidad y/o térmica al sustrato 104 metálico subyacente.

En al menos un aspecto, la capa 106 secundaria incluye material orgánico (por ejemplo, composiciones químicas orgánicas) configurado para unirse y/o adherirse al sol-gel 102. La capa 106 secundaria incluye una pintura, una capa superior, un recubrimiento polimérico (por ejemplo, un recubrimiento epoxídico y/o un recubrimiento de uretano), un material polimérico, un material compuesto (por ejemplo, un compuesto relleno y/o un compuesto reforzado con fibras), un material laminado o mezclas de los mismos. En al menos un aspecto, la capa 106 secundaria incluye un polímero, una resina, un polímero termoestable, un polímero termoplástico, un epoxi, una laca, un poliuretano, un poliéster o combinaciones de los mismos. La capa 106 secundaria puede incluir adicionalmente un pigmento, un aglutinante, un tensioactivo, un diluyente, un disolvente, un material en partículas (por ejemplo, rellenos minerales), fibras (por ejemplo, carbono, aramida y/o fibras de vidrio), o combinaciones de los mismos.

Métodos para elaborar un sol-gel

Los métodos para formar un sol-gel de la presente descripción incluyen mezclar un alcóxido metálico, ácido acético y agua, seguido de agitación durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, tal como aproximadamente 30 minutos. Luego se agrega un hidroxi organosilano a la mezcla y se agita durante aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 1 hora, tal como aproximadamente 30 minutos. Se agrega un inhibidor de corrosión a la mezcla. La mezcla se puede depositar sobre un sustrato metálico. La mezcla depositada puede curarse a temperatura ambiente o puede calentarse para aumentar la velocidad de curado/formación de sol-gel.

La Figura 2 es un diagrama de flujo que ilustra un método 200 para formar un sol-gel 102. Como se muestra en la Figura 2, el sol-gel 102 puede formarse una mezcla 202, uno o más componentes de sol-gel. Los componentes de sol-gel incluyen dos o más de hidroxi organosilano, alcóxido metálico, estabilizador ácido e inhibidor de corrosión. Curando 208, los componentes mezclados forman sol-gel 102.

En general, la mezcla 202 se realiza combinando los componentes de la solución sol (por ejemplo, mediante dispersión, emulsión, suspensión y/o disolución) y opcionalmente agitando los componentes de la solución sol. Además, la mezcla 202 generalmente incluye mezclar los componentes de la solución sol en cantidades y/o relaciones suficientes para proporcionar una solución sol activa que pueda reaccionar para formar el sol-gel.

La mezcla 202 incluye mezclar los componentes sol-gel para formar una mezcla (por ejemplo, una solución, una mezcla, una emulsión, una suspensión y/o un coloide). En al menos un aspecto, la mezcla 202 incluye mezclar todos los componentes sol-gel juntos al mismo tiempo. Alternativamente, la mezcla 202 incluye mezclar cualquiera dos componentes (por ejemplo, alcóxido metálico y estabilizador ácido) para formar una primera mezcla y luego mezclar los componentes restantes en la primera mezcla para formar una segunda mezcla.

La mezcla 202 puede incluir disolver, suspender, emulsionar y/o dispersar el inhibidor de corrosión en un disolvente antes de mezclarlo con uno o más de los otros componentes sol-gel. Los ejemplos de disolventes para disolver, suspender, emulsionar y/o dispersar componentes sol-gel incluyen agua, alcohol (por ejemplo, etanol o propanol), éter (por ejemplo, dimetil éter o dipropilenglicol dimetil éter), glicol éter, tetrahidrofurano (THF) , N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO) y sus mezclas. Adicional o alternativamente, la mezcla 202 puede incluir mezclar el inhibidor de corrosión como un sólido, un agregado y/o un polvo con uno o más de los otros componentes sol-gel. Cuando, por ejemplo, la mezcla 202 incluye la mezcla de sólidos, polvos y/o líquidos viscosos, la mezcla 202 puede incluir la mezcla con un mezclador de alto cizallamiento (por ejemplo, un agitador de pintura o un mezclador o agitador centrífugo planetario). Un mezclador de alto cizallamiento puede ser ventajoso para romper y/o dispersar finamente los sólidos para formar una mezcla sustancialmente uniforme. Por ejemplo, un mezclador de alto cizallamiento puede disolver, suspender, emulsionar, dispersar, homogeneizar, desaglomerar y/o desintegrar sólidos en la solución sol.

En general, la mezcla 202 incluye mezclar dos o más componentes sol-gel para formar una mezcla. Los componentes sol-gel se pueden diluir para controlar las reacciones de autocondensación y aumentar así la vida útil de la solución sol mezclada. La mezcla 202 puede incluir la mezclar y un porcentaje en peso (% en peso) del inhibidor de corrosión en la mezcla es de aproximadamente 0,1% en peso a aproximadamente 50% en peso, tal como de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 40% en peso, tal como de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 35% en peso, tal como de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, tal como de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 25% en peso, tal como de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 20% en peso, por ejemplo aproximadamente 4% en peso, aproximadamente 5% en peso, aproximadamente 7% en peso, aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 15% en peso. La mezcla 202 incluye la mezcla y la fracción en peso (% en peso) de (alcóxido metálico + hidroxi organosilano + estabilizador ácido) en la mezcla es de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 50% en peso, tal como de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 45% en peso , tal como de aproximadamente 2% en peso a aproximadamente 40% en peso, tal como de aproximadamente 3% en peso a aproximadamente 35% en peso, tal como de aproximadamente 4% en peso a aproximadamente 25% en peso, tal como de aproximadamente 8% en peso a aproximadamente 22 % en peso, por ejemplo aproximadamente 10% en peso, aproximadamente 12% en peso, aproximadamente 15% en peso.

En al menos un aspecto, una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 40:1, tal como de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 8:1, tal como de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1, tal como de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 5:1.

La mezcla de componentes sol-gel puede incubarse 204 durante un período de tiempo, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 60 minutos, tal como de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 30 minutos, tal como de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 20 minutos. Además, la vida útil es el período de tiempo desde la mezcla hasta que se forma el sol-gel (por ejemplo, la mezcla se vuelve demasiado viscosa para ser utilizable). La vida útil puede ser de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 24 horas, tal como de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 8 horas, tal como aproximadamente 4 horas. La incubación 204 puede realizarse en condiciones ambientales (por ejemplo, a temperatura ambiente) y/o a temperatura elevada. Las temperaturas de incubación adecuadas incluyen de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 100 °C, tal como de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 70 °C, tal como de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 50 °C, por ejemplo aproximadamente 40 °C.

En al menos un aspecto, el método 200 incluye recubrir 206 el sustrato 104 metálico con una mezcla que comprende componentes sol-gel y la incubación 204 de la mezcla. La incubación 204 incluye, después de mezclar la mezcla que comprende componentes sol-gel, permitir que la mezcla que comprende componentes sol-gel permanezca a temperatura ambiente durante 30 minutos o más. El recubrimiento 206 puede incluir humedecer el sustrato 104 metálico con una mezcla que comprende componentes sol-gel, por ejemplo, asperjando, sumergiendo, cepillando y/o limpiando la mezcla que comprende componentes sol-gel sobre el sustrato 104 metálico. Por ejemplo, formas adecuadas de aspersión incluye la aspersión con una pistola de aspersión, una pistola de aspersión de alto volumen y baja presión, y/o un aspersor de bomba manual. La mezcla que comprende componentes sol-gel se deja escurrir del sustrato 104 metálico humedecido durante unos minutos (por ejemplo, 1-30 minutos, 1-10 minutos o 3-10 minutos) y, si es necesario, el exceso de mezcla no drenada puede ser transferido del sustrato 104 metálico y/o soplado suavemente el sustrato 104 metálico con aire comprimido.

En al menos un aspecto, el recubrimiento 206 incluye limpiar y/o tratar previamente el sustrato 104 metálico antes de humedecer el sustrato metálico con la mezcla que comprende componentes sol-gel. En general, el sol-gel 102 se adhiere y/o se une mejor con un sustrato metálico limpio y desnudo, sustancialmente libre de suciedad, óxidos superficiales y/o productos de corrosión. La limpieza puede incluir desengrasado, un lavado alcalino, grabado químico, desoxidado químico y/o desoxidado mecánico (por ejemplo, lijado y/o abrasión). El recubrimiento 206 no incluye típicamente el recubrimiento del sustrato 104 metálico con una subcapa o la formación de un recubrimiento de conversión química sobre el sustrato 104 metálico. En cambio, en la mayoría de los aspectos, el recubrimiento 206 típicamente incluye el recubrimiento directo del sustrato 104 metálico (desnudo).

En al menos un aspecto, los métodos de la presente descripción incluyen curar una mezcla que comprende componentes sol-gel. Como se muestra en la Figura 2, el curado 208 puede incluir el secado de una mezcla que comprende componentes sol-gel dispuestos sobre el sustrato 104 metálico y puede realizarse en condiciones ambientales, a temperatura ambiente y/o temperatura elevada. En al menos un aspecto, una temperatura de curado es de aproximadamente 10 °C a aproximadamente 150 °C, tal como de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 100 °C, tal como de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 70 °C, tal como de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 50 °C. El curado 208 puede realizarse durante un período de tiempo, tal como de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 48 horas, tal como de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 24 horas, tal como de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 8 horas, tal como de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas, por ejemplo aproximadamente 1 hora.

Después del recubrimiento 206 y/o curado 208, el sol-gel es adecuado para la exposición a un entorno externo y/o para la aplicación de una capa 106 secundaria. Como se muestra en la Figura 2, la deposición 210 una capa 106 secundaria de material orgánico se puede realizar antes de que el curado 208 esté completamente terminado, por ejemplo, la deposición 210 de una capa 106 secundaria se realiza al menos parcialmente concurrentemente con el curado 208. La deposición 210 puede incluir pintura, aspersión, inmersión, contacto, adhesión y/o unión de sol-gel 102 con el material orgánico para formar la capa 106 secundaria. Una capa secundaria incluye una pintura, un plástico reforzado con fibra u otro material orgánico adecuado.

Ejemplos

Experimental: Materiales: se obtuvo Inhibicor 1000 (IC-1000) a través de Wayne Pigment Corporation. Se obtuvo un kit de AC-131 al 3% a través de 3M. AC-131 al 3% es un recubrimiento de conversión sin cromato para uso en aleaciones de aluminio, níquel, acero inoxidable, magnesio y titanio. Como se usa en este documento, la combinación de (TPOZ GTMS/hidroxi organosilano) a veces se denomina "aglutinante". AC-131 tiene una Parte A, que es una mezcla acuosa de ácido acético y tetra-n-propóxido de circonio (TPOZ), y una Parte B, que es GTMS. Los dos componentes se mezclan (Parte A + Parte B) y la relación molar de silicio a circonio en la mezcla es 2,77:1. Una relación molar de ácido acético a TPOZ en la Parte A es 0,45:1.

El ácido acético glacial (GAA) y el glicidoxipropil-trimetoxi-silano (GTMS) de Sigma Aldrich, productos químicos de UCT y/o Acros Organics. El tetra-n-propóxido de circonio (TPOZ; 70% en n-propanol) se obtuvo a través de Sigma Aldrich. Antarox BL-204 (premezclado, 10% en peso en agua) es un agente humectante EO/PO de alcohol lineal y se obtuvo a través de Solvay Chemicals. Se obtuvo una imprimación epoxídica sin cromato a través de Hentzen Coatings, Inc.

Los sol-geles en el presente documento denominados sol-geles de "alta resistencia" son aquellos que tienen una fracción en volumen (% en volumen) de (TPOZ + GTMS/hidroxi organosilano) que es mayor al 3% en volumen. Además, "sol-gel resistente a la corrosión" denominado "CRB" es un sol-gel que tiene un inhibidor de corrosión. Además, "pH bajo" de un sol-gel se considera en el presente documento como la Parte A de una mezcla que tiene una relación molar de ácido acético a TPOZ superior a 0,45:1.

Métodos: La corrosión de un panel recubierto con un sol-gel (una muestra) se puede controlar usando métodos electroquímicos. Un barrido de polarización se ejecuta con un potencial variable a través de un intervalo de potencial especificado mientras se registra la respuesta de corriente. Durante el barrido de polarización anódica, cuando el recubrimiento del panel comienza a fallar, hay un aumento exponencial en la corriente registrada con un cambio continuo en el potencial. El potencial al que falla el recubrimiento que resulta en un aumento exponencial en la corriente se llama potencial de punto de ruptura. Un recubrimiento más poroso fallará más rápidamente (que un recubrimiento menos poroso) y, por lo tanto, alcanzará el potencial de punto de ruptura más rápido. El recubrimiento más poroso falla más rápidamente porque hay más ingreso de humedad en este recubrimiento (que el ingreso de humedad en un recubrimiento menos poroso). Un recubrimiento menos poroso resistirá la entrada de humedad y tardará más en alcanzar el potencial de punto de ruptura.

El análisis de Tafel, la resistencia a la polarización y los datos de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se recogieron en potenciostatos Gamry 600 y se realizó un ajuste de circuito equivalente en un analizador Gamry para estudiar el mecanismo de resistencia a la corrosión. Se realizó una barrido de potencial de circuito abierto (OCP) en cada panel durante 1 hora antes de realizar la resistencia de polarización y el análisis de Tafel. Para el análisis de Tafel y de resistencia a la polarización, que se usaron para el análisis electroquímico en el presente documento, se uso el panel metálico recubierto como electrodo de trabajo, un alambre de Pt como electrodo auxiliar, un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia y se uso tampón de acetato de pH 5 (o tampón acuoso de NaCl al 5% en peso en PBS) como disolvente en la celda.

La prueba de aspersión de sal neutra (NSS) ASTM B117 y la prueba de aspersión de sal acidificada ASTM G85 o de sal de SO_2 se usaron para la prueba de corrosión acelerada de los paneles recubiertos. Se recogieron los datos de espectroscopía Raman y FT-IR en un equipo de FT-IR Nicolet. La absorción UV-vis y el porcentaje de transmitancia se registraron en un Cary 5000. Los pesos de recubrimiento se calcularon pesando los paneles limpios y volviendo a pesar los paneles después de secar el panel recubierto con sol-gel durante la noche. Las imágenes del microscopio electrónico de barrido (SEM) de los recubrimientos sol-gel se recogieron en el FEI Helios Nanolab 600, con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) Oxford x-Max. Para los análisis de FT-IR, las muestras se prepararon mediante moldeo por rotación de la formulación prefabricada sobre paneles de Al de 1 x 1 cm.

Para calcular el peso seco (Tabla 3) de los ingredientes formadores de película en las formulaciones de AC-131 al 3% en peso y AC-131 de alta resistencia, se formularon volúmenes de 5 mL de las soluciones de acuerdo con la Tabla 2 y se secaron en un horno de vacío a 100 °C durante 4-5 h.

La gravedad específica (SG) como de reporta en la hoja de datos de seguridad (SDS) para IC-1000 fue de 2,15. La concentración del volumen de pigmento (PVC) del inhibidor en la mezcla de AC-131 se calculó utilizando la ecuación (1):

$$PVC = \frac{\dfrac{masa\ del\ inhibidor}{SG\ del\ inhibidor}}{\dfrac{masa\ del\ inhibidor}{SG\ del\ inhibidor} + (volumen\ total\ de\ la\ mezcla\ AC\text{-}131\ *\ \%\ de\ sólidos)}$$

Ecuación (1)

Formulaciones de CRB de bajo pH y alta resistencia usando AC-131:

La relación en volumen de GAA:TPOZ fue de 2:1 para las formulaciones de pH bajo. Las formulaciones de alta resistencia se refieren a concentraciones de aglutinante > 3%. La Tabla 1 describe los volúmenes de ácido acético glacial (GAA) y n-propóxido de circonio (TPOZ) utilizados para preparar la "Parte A" de la formulación de CRB. Los volúmenes medidos de GAA y TPOZ se mezclaron vigorosamente durante 10 minutos y luego se agregaron a la Parte A del kit de AC-131.

Las soluciones de la Parte A premezcladas (Tabla 1), se agregaron luego a un volumen medido (Tabla 2) de la solución de la Parte B del kit de AC-131 y el agente humectante Antarox BL-204 y la mezcla se agitaron seguido por un período de inducción de 30 minutos.

Tabla 1: Formulación de soluciones de AC-131 de alta resistencia (HS) de la Parte A de pH más bajo.

Concentración de reactivos sol-gel en AC-131	Parte A del kit de AC-131 de 3M (mL)	GAA (mL)	TPOZ (mL)	pH en el momento de la mezcla
6%	500	10	5	3,607
9%	500	20	10	2,939
15%	500	40	20	2,906

Tabla 2: Formulación de soluciones de AC-131 de HS de pH más bajo para CRB.

Concentración de reactivos sol- gel en AC-131	Parte A premezclada (mL)	Parte B del kit de AC-131 de 3M o GTMS de Sigma (mL)	Antarox BL-204 (mL) (10% en peso en agua)	pH al momento de la mezcla
6%	10	0,40	0,056	3,066
9%	10	0,60	0,062	2,965
15%	10	1,1	0,068	2,912

Se añadió el inhibidor a la solución premezclada de AC-131 de HS. Se añadieron a la mezcla perlas de vidrio de borosilicato (2 mm) igual a ~ 1⁄2 del volumen de la solución en el frasco de vidrio. La mezcla de recubrimiento se mezcló luego en un agitador de pintura durante -20 minutos. Las perlas de vidrio se eliminaron usando un filtro de pintura y el recubrimiento se empañó sobre paneles de Al 2024 limpios.

El GTMS, que es el componente primario de la Parte B de AC-131, de Sigma Aldrich se aseguró con un Sure Seal® para evitar la entrada de humedad y se conoce como GTMS (denominado "G"). El GTMS puede hidrolizarse con la adición de agua para formar hidroxi organosilano (1) (denominado "H").

Resultados y discusión

Sol-gel de alta resistencia

AC-131 de 3M (aglutinante al 3%) está en una relación molar de 0,45:1 de GAA:TPOZ. Se investigó la formulación de un sol-gel de alta resistencia (HS) (6%, 15% y 30% de aglutinante) para determinar si el aglutinante podría "contener" más inhibidor.

La Figura 3 es un espectro de FT-IR (izquierda) y un barrido de polarización de Tafel (derecha) de AC-131 (3%) y sol-gel de HS (6%, 15% y 30%) en Al 2024. Como se muestra en la Figura 3, la pasivación de Al 2024 aumenta con una mayor concentración de aglutinante del sol-gel. A partir del barrido de polarización de Tafel que se muestra en la Figura 3, el aumento de la concentración de aglutinante dio como resultado una disminución en la corriente de corrosión del panel de Al 2024 de 10 µm a menos de 1 nm. Además, como lo ilustra el espectro de FT-IR de la Figura 3, el aumento de la concentración de aglutinante dio como resultado un aumento de la intensidad de la banda vibratoria Si-O-Si a 1010 cm^{-1}. Para la misma carga de PVC de IC-1000, el aumento de la concentración de aglutinante mostró una mejora en la resistencia a la corrosión del panel desnudo de Al 2024, como se muestra en la Figura 4. (La Figura 4 son imágenes de paneles de Al 2024 recubiertos con CRB con una concentración creciente de aglutinante después de 336 horas de prueba de acuerdo con la norma ASTM B117.)

Sol-gel de HS de pH bajo

El aumento de la concentración de aglutinante afectó el pH, el peso del recubrimiento y la densidad del recubrimiento de sol-gel (Tabla 3). Para calcular el peso seco (Tabla 3) de los ingredientes formadores de película en las formulaciones de AC-131 al 3% en volumen y AC-131 de alta resistencia, se formularon volúmenes de 5 mL de las soluciones de acuerdo con la Tabla 2 y se secaron en un horno de vacío a 100 °C durante 4-5 h.

Tabla 3: Densidades y % de sólidos de las soluciones de AC-131 de HS

Concentración de reactivos de sol-gel en AC-131	% de Sólidos	pH	Densidad (± 0,01) en g/mL
AC-131 (3%)	2,6	3,615	0,982
6%	4,2	3,495	0,981
9%	5,7	3,451	0,990
15%	11,1	3,517	0,992
6% a bajo pH	4,6	3,040	0,991
15% a bajo pH	12	2,845	1,014

Un proceso de formación de sol-gel comienza por la hidrólisis de TPOZ en agua. TPOZ se hidroliza rápidamente en agua formando un precipitado blanco insoluble de $Zr(OH)_2$. La adición de GAA da como resultado la formación lenta del complejo de Zr-ácido acético que ralentiza la formación de $Zr(OH)_2$ y permite un sistema a base de agua. La hidrólisis catalizada por ácido de TPOZ favorece la reacción de hidrólisis sobre la condensación durante la formación del sol-gel.

Cuatro moles de GAA estabilizan 1 mol de TPOZ. Al preparar la parte A de la solución sol-gel, la turbidez de la mezcla (turbidez asociada con la formación de $Zr(OH)_2$) fue un indicador del grado de formación del complejo de Zr- ácido acético. Para medir la turbidez de la solución, se registró su absorbancia a 500 nm y se comparó con el control (agua). La Figura 5 es un gráfico que ilustra el % de transmitancia de una solución sol-gel de ácido acético glacial y tetrapropoxi circonio. Como se muestra en la Figura 5, después de 24 horas (h), todas las mezclas con un exceso molar de GAA eran claras. La Figura 6 es un gráfico que ilustra el cambio en la absorbancia a 500 nm (círculos con relleno) de una solución sol-gel de ácido acético glacial y tetrapropoxi circonio en una relación molar de 2:1. Al preparar la parte A del sol-gel de HS, la Figura 6 ilustra que la solución era casi transparente con una absorbancia mínima en ~2-3 días después de mezclar TPOZ con GAA en agua. El pH de la mezcla (círculos sin relleno) también se registró en función del tiempo.

Sin embargo, como se muestra en la Figura 7, a una concentración de aglutinante más alta y una cantidad superior de carga de IC-1000, se observaron ampollas en el campo (Figura 7) después de 500 horas de prueba de acuerdo con la norma ASTM G85. (La Figura 7 son imágenes de paneles de Al2024 recubiertos con CRB o sol-gel de HS de control sin ningún IC-1000 y una imprimación epoxídica sin cromato después de 500 horas de prueba con niebla salina acidificada). La Figura 8 es un gráfico que ilustra el efecto de la adición de inhibidores de corrosión a pH de sol-gel concentrado. Como se muestra en la Figura 8, la adición de IC-1000 afectó el pH del recubrimiento, lo que a su vez afectó su rendimiento en las cámaras de niebla salina. IC-1000 se neutraliza a un pH de 6,3 durante su tratamiento y, como se muestra en la Figura 8, la adición de IC-1000 afectó el pH del sol-gel de HS. Para combatir este efecto, se probó una formulación de CRB de pH más bajo en la cámara de niebla salina acidificada. La Figura 9 son imágenes de paneles de Al2024 recubiertos con CRB de bajo pH o AC-131 de control (sin ningún IC-1000) y una imprimación epoxídica sin cromato después de 500 horas de prueba de niebla salina acidificada. Como se muestra en la Figura 9, hubo una mejora en la resistencia a la corrosión del recubrimiento (en comparación con la Figura 7), sin embargo, todavía se observaron ampollas más pequeñas en el campo.

Hidroxi organosilano frente a GTMS

En un esfuerzo por comprender la diferencia en la cinética de la formación de sol-gel en función del pH, se investigaron los espectros Raman de sol-geles. La Figura 10 son los espectros Raman de GTMS y el hidroxi organosilano (1). Como se muestra en la Figura 10, el espectro Raman del hidroxi organosilano (1) indica una ausencia de los picos de estiramiento amplios de $-OCH_3$ a -2900 cm^{-1} (a diferencia del espectro Raman de GTMS), el pico epoxi a 1254 cm^{-1} (también a diferencia del espectro Raman de GTMS) y picos agudos a -637 cm^{-1} del estiramiento de SiO_3.

La Figura 11 es un gráfico que ilustra la densidad y el % de sólidos de diversas formulaciones con glicidoxi trimetoxisilano frente a hidroxi organosilano, específicamente la densidad y el % de sólidos de diversas formulaciones con hidroxi organosilano (1) frente a GTMS. En cada conjunto, las formulaciones de AC-131 y sol-gel de alta resistencia con el hidroxi organosilano (1) tenían densidades más altas (gráfico de barras) en comparación con la misma formulación con el GTMS. El % de sólidos (gráfico de líneas) de cada formulación no tenía una tendencia clara a diferencia de la densidad.

La Figura 12 es un diagrama de Tafel de sol-gel formulado usando hidroxi organosilano frente a glicidoxi trimetoxisilano. Durante el barrido anódico (Figura 12) de un panel de Al recubierto con sol-gel, la corriente aumentó constantemente hasta alcanzar un valor máximo definido como la corriente crítica o I_{crit} a aproximadamente 0 V. Después de este punto, el aumento de la corriente es mínimo hasta que ocurra una falla en el recubrimiento. El inicio de la corrosión se indica por un aumento en la corriente mientras se barre anódicamente el potencial. De la Figura 10, la formulación de sol-gel con el GTMS comenzó a fallar a 0,75 V en comparación con 1,25 V para la formulación de sol-gel con el hidroxi organosilano (1). También hubo un ligero cambio anódico en el potencial de corrosión e I_{crit} de la formulación de sol-gel con el GTMS en comparación con el hidroxi organosilano (1).

La Figura 13 son imágenes de SEM de sol-gel formulado con hidroxi organosilano (1) (sol-gel (H)) y GTMS (sol-gel (G)). La imagen de SEM de sol-gel formulado con GTMS reveló una estructura porosa que tenía una apariencia suave en comparación con el sol-gel formulado con hidroxi organosilano (1) que es menos poroso y más rígido.

La porosidad del sol-gel de hidroxi organosilano y el sol-gel de GTMS se calculó usando la ecuación (2):

$$P = \frac{R_{ps}}{R_p} \, x \, 10^{-(\Delta E_{CORR}/\beta_a)} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

en la que P es la tasa de porosidad total del recubrimiento, R_{ps} es la resistencia a la polarización del sustrato, R_p es la resistencia a la polarización del panel recubierto, ΔE_{corr} es la diferencia de potencial entre el potencial de corrosión

libre del sustrato y el panel recubierto y βa es la pendiente anódica de Tafel del sustrato. La resistencia a la polarización se calculó a partir de la curva de resistencia a la polarización y el potencial de corrosión y la pendiente anódica de Tafel se calculó a partir de un gráfico de Tafel del recubrimiento. Se calculó que la porosidad del sol-gel de GTMS era del 26% en comparación con el 18% para el sol-gel de hidroxi organosilano.

La Figura 14 son imágenes de paneles de Al2024 recubiertos con CRB de HS de bajo pH o sol-gel de control (sin ningún IC-1000) formulado usando hidroxi organosilano (1) (H) y GTMS (G) y un imprimador epóxico sin cromato después de 500 h de prueba de niebla salina acidificada. Como se muestra en la Figura 14, la formulación de CRB con el hidroxi organosilano (1) mostró formación de ampollas reducida en comparación con las formulaciones con el GTMS.

Además, también se estudió el espesor del CRB en comparación con el sol-gel de control. La Figura 15 son imágenes de SEM de una sección transversal de una sección media de un panel de Al2024 recubierto con CRB o sol-gel de control y una imprimación epoxídica sin cromato. Como se muestra en la Figura 15, el espesor de AC-131 fue de ~ 0,3 μm y un sol-gel al 6% de pH bajo con formulación de CRB IC-1000 con 6 PVC fue de ~0,6 μm y una formulación de CRB IC-1000 con 6 PVC de sol-gel del 15% de pH bajo fue de ~3 μm.

Definiciones

El término "alquilo" incluye un radical alquilo acíclico lineal o ramificado sustituido o no sustituido que contiene de 1 a aproximadamente 20 átomos de carbono. En al menos un aspecto, alquilo es un alquilo C_{1-10}, alquilo C_{1-7} o alquilo C_{1-5}. Los ejemplos de alquilo incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo e isómeros estructurales de los mismos.

El término "cicloalquilo" incluye un radical alquilo cíclico sustituido o no sustituido que contiene de 3 a aproximadamente 20 átomos de carbono. En al menos un aspecto, el cicloalquilo es un cicloalquilo C_{3-10} o un cicloalquilo C_{3-6}.

El término "arilo" se refiere a cualquier anillo de carbono monocíclico, bicíclico o tricíclico de hasta 6 átomos en cada anillo, en el que al menos un anillo es aromático, o un sistema de anillo aromático de 5 a 14 átomos de carbono que incluye un grupo aromático carbocíclico fusionado con un grupo cicloalquilo de 5 o 6 miembros. Los ejemplos de grupos arilo incluyen, pero no se limitan a, fenilo, naftilo, antracenilo o pirenilo.

El término "alcoxi" es RO-- en el que R es alquilo como se define en el presente documento. Los términos alquiloxi, alcoxilo y alcoxi pueden usarse indistintamente. Los ejemplos de alcoxi incluyen, pero no se limitan a, metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo e isómeros estructurales de los mismos.

El término "heteroarilo" se refiere a un anillo monocíclico, bicíclico o tricíclico que tiene hasta 10 átomos en cada anillo, en el que al menos un anillo es aromático y contiene de 1 a 4 heteroátomos en el anillo seleccionado de N, O y S. Los ejemplos no limitativos de heteroarilo incluyen, pero no se limitan a, piridilo, tienilo, furanilo, pirimidilo, imidazolilo, piranilo, pirazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, isotiazolilo, oxazolilo, isoxazoilo, pirrolilo, piridazinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, benzofuranilo, dibenzofuranilo, dibenzotiofenilo, benzotienilo, indolilo, benzotiazolilo, benzooxazolilo, benzimidazolilo, isoindolilo, benzotriazolilo, purinilo, tianaftenilo y pirazinilo. La unión de heteroarilo puede ocurrir a través de un anillo aromático o a través de un anillo no aromático o un anillo que no contiene heteroátomos.

El término "heterociclilo" se refiere a un sistema de anillo monocíclico, bicíclico o tricíclico no aromático de 3 a 20 miembros, en el que al menos un anillo contiene un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre y nitrógeno. Cada anillo puede estar saturado o parcialmente insaturado (es decir, comprende uno o más dobles enlaces), puede comprender átomos de azufre y/o nitrógeno oxidados, puede comprender átomos de nitrógeno cuaternizados y puede fusionarse a un anillo de benceno.

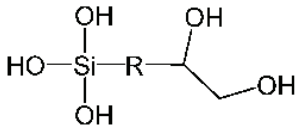
El término "éter" se refiere a un grupo orgánico que comprende dos átomos de carbono que están separados por un átomo de oxígeno puente, por ejemplo, R'-O-R', en el que R' es alquilo, arilo, heteroarilo, heterociclilo o cualquiera combinaciones de los mismos (por ejemplo, arilalquilo). El término "hidroxi" e "hidroxilo" se refiere cada uno a -OH.

Los compuestos de la presente descripción incluyen formas tautoméricas, geométricas o estereoisoméricas de los compuestos. La presente descripción también abarca las formas de éster, oxima, onio, hidrato, solvato y N-óxido de un compuesto. La presente descripción considera todos estos compuestos, incluidos los isómeros geométricos cis y trans (isómeros geométricos Z y E), enantiómeros R y S, diastereómeros, isómeros d, isómeros l, atropisómeros, epímeros, confórmeros, rotámeros, la presente descripción abarca mezclas de isómeros y racematos de los mismos.

Otros aspectos se describen de acuerdo con las siguientes cláusulas:

Cláusula 1. Un sol-gel que es el producto de reacción de:

un hidroxi organosilano representado por la Fórmula (I):



(I),

en la que R es alquilo C_{1-20}, cicloalquilo, éter o arilo;
un alcóxido metálico;
un estabilizador ácido en una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico de 1:1 o mayor y el sol-gel tiene un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 4; y
un inhibidor de corrosión.

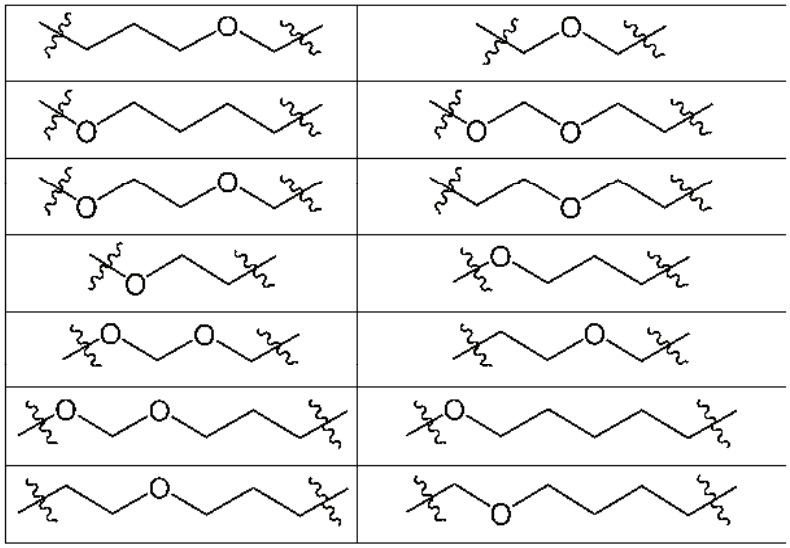
Cláusula 2. El sol-gel de la Cláusula 1, en el que una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es aproximadamente 2:1 o mayor.

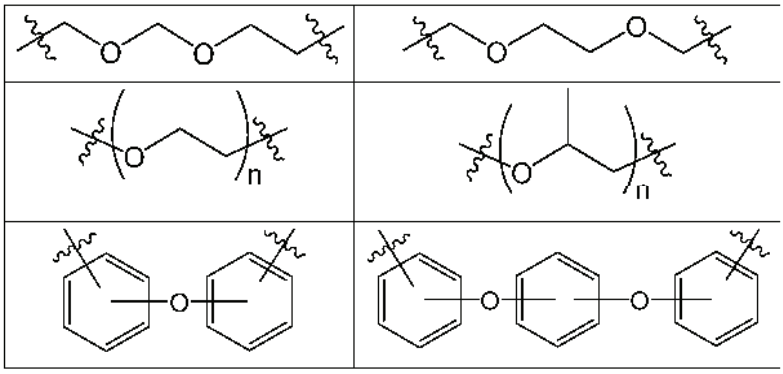
Cláusula 3. El sol-gel de las Cláusulas 1 o 2, en el que R es alquilo C_{1-20} seleccionado del grupo que comprende metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo e icosanilo.

Cláusula 4. El sol-gel de una cualquiera de las Cláusulas 1-3, en el que R es alquilo C_{1-10}.

Cláusula 5. El sol-gel de una cualquiera de las Cláusulas 1 - 2, en el que R es éter seleccionado del grupo que comprende éter de polietilenglicol, éter de polipropilenglicol, éter de alquilo C_{1-20}, éter de arilo y éter de cicloalquilo.

Cláusula 6. El sol-gel de la Cláusula 5, en el que R se selecciona del grupo que comprende:

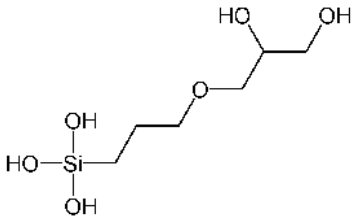




,

en el que n es un número entero positivo.

Cláusula 7. El sol-gel de la Cláusula 6, en el que el hidroxi organosilano es:

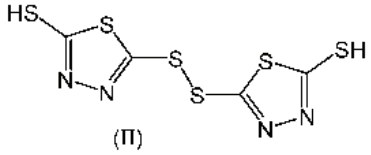


Cláusula 8. El sol-gel de una cualquiera de las Cláusulas 1-7, en el que el alcóxido metálico se selecciona del grupo que comprende tetrametóxido de circonio (IV), tetraetóxido de circonio (IV), tetra-n-propóxido de circonio (IV), tetra-isopropóxido de circonio (IV), tetra-n-butóxido de circonio (IV), tetra-isobutóxido de circonio (IV), tetra-n-pentóxido de circonio (IV), tetra-isopentóxido de circonio (IV), tetra-n-hexóxido de circonio (IV), tetra-isohexóxido de circonio (IV), tetra-n-heptóxido de circonio (IV), tetra-isoheptóxido de circonio (IV), tetra-n-octóxido de circonio (IV), tetra-n-isooctóxido de circonio (IV), tetra-n-nonóxido de circonio (IV), tetra-n-isononóxido de circonio (IV), tetra-n-decilóxido de circonio (IV), tetra-n-isodecilóxido de circonio (IV), y mezclas de los mismos.

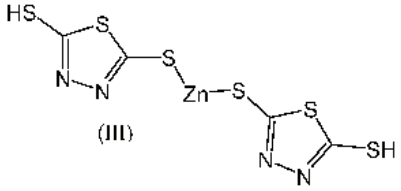
Cláusula 9. El sol-gel de cualquiera de las Cláusulas 1-8, en el que el inhibidor de corrosión está representado por la fórmula: R^1--S_n-X--R^2 o M-(S--R^1)$_{n'}$, en la que R^1 es un grupo orgánico, n es un número entero positivo, X es un átomo de azufre o metal, R^2 es un grupo orgánico, M es un átomo metálico, y n' es un entero de 2 a 9.

Cláusula 10. El sol-gel de una cualquiera de las Cláusulas 1-9, en el que el inhibidor de corrosión comprende un tiadiazol sustituido por uno o más fracciones tiol.

Cláusula 11. El sol-gel de una cualquiera de las Cláusulas 1 a 10, en el que el inhibidor de corrosión está representado por la fórmula (II) o la fórmula (III):



(II)



(III)

Cláusula 12. El sol-gel de una cualquiera de las Cláusulas 1-11, en el que el estabilizador ácido es ácido acético.

Cláusula 13. El sol-gel de la Cláusula 12, en el que la relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es de aproximadamente 4:1 a aproximadamente 6:1.

Cláusula 14. El sol-gel de una cualquiera de las cláusulas 1 a 13, en el que una fracción en peso de la suma de alcóxido metálico, hidroxi organosilano y estabilizador ácido en el sol-gel es al menos 4% en peso.

Cláusula 15. El sol-gel de la Cláusula 14, en el que la fracción en peso es al menos 15% en peso.

Cláusula 16. El sol-gel de una cualquiera de las cláusulas 1 a 15, en el que una fracción en peso del inhibidor de corrosión en el sol-gel es al menos 1% en peso.

Cláusula 17. El sol-gel de la Cláusula 16, en el que la fracción en peso es al menos 10% en peso.

Cláusula 18. Un componente del vehículo que comprende:
un sistema de recubrimiento de sol-gel, que comprende:
un sustrato metálico; y
el sol-gel de la reivindicación 1 dispuesto sobre el sustrato metálico.

Cláusula 19. El componente del vehículo de la Cláusula 18, que comprende además una capa secundaria dispuesta sobre el sol-gel.

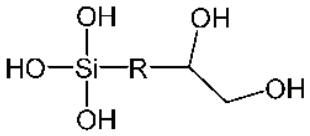
Cláusula 20. El componente del vehículo de las Cláusulas 18 o 19, en el que el componente del vehículo se selecciona del grupo que comprende una unidad de potencia auxiliar, la nariz de una aeronave, un tanque de combustible, un cono de cola, un panel, una junta de solape recubierta entre dos o más paneles, un ensamblaje de ala al fuselaje, un compuesto de aeronave estructural, una junta al cuerpo de fuselaje, una junta de la costilla del ala y un componente interno.

Cláusula 21. El componente del vehículo de una cualquiera de las Cláusulas 18-20, en el que el sustrato metálico se selecciona del grupo que comprende aluminio, aleación de aluminio, níquel, hierro, aleación de hierro, acero, titanio, aleación de titanio, cobre, aleación de cobre y mezclas de los mismos.

Cláusula 22. El componente del vehículo de una cualquiera de las Cláusulas 19 - 21, en el que la capa secundaria es un recubrimiento epoxídico o un recubrimiento de uretano.

Cláusula 23. Un método de formación de un sol-gel, que comprende:

mezclar un alcóxido metálico y un estabilizador ácido para formar una primera mezcla; y
mezclar con la primera mezcla un hidroxi organosilano para formar una segunda mezcla, el hidroxi organosilano representado por la Fórmula (I):



(I),

en la que:
R es alquilo C_{1-20}, cicloalquilo, éter o arilo.

Cláusula 24. El método de la Cláusula 23, en el que R es alquilo C_{1-10}.

Cláusula 25. El método de las Cláusulas 23 o 24, en el que una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es 2:1 o mayor y el sol-gel tiene un pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 4.

Cláusula 26. El método de una cualquiera de las Cláusulas 23-25, que comprende además mezclar un inhibidor de corrosión con la primera mezcla o la segunda mezcla para formar una tercera mezcla.

Cláusula 27. El método de la Cláusula 26, que comprende además depositar la primera mezcla, la segunda mezcla o la tercera mezcla sobre un sustrato metálico.

Cláusula 28. El método de la Cláusula 27, que comprende además curar la tercera mezcla.

Cláusula 29. El método de las Cláusulas 27 o 28, que comprende además limpiar el sustrato metálico mediante desengrasado, lavado alcalino, ataque químico, desoxidado químico y/o desoxidado mecánico de la superficie metálica antes de la deposición.

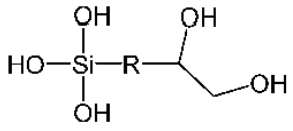
Cláusula 30. El método de una cualquiera de las Cláusulas 27-29, que comprende además la deposición de una capa secundaria sobre el sol-gel.

Cláusula 31. El método de cualquiera de las Cláusulas 23-30, en el que la mezcla del alcóxido metálico y el estabilizador ácido se realiza depositando secuencialmente el alcóxido metálico sobre un sustrato metálico y depositando el estabilizador ácido sobre el sustrato metálico.

REIVINDICACIONES

1. Un sol-gel que es el producto de reacción de:

un hidroxi organosilano representado por la Fórmula (I):

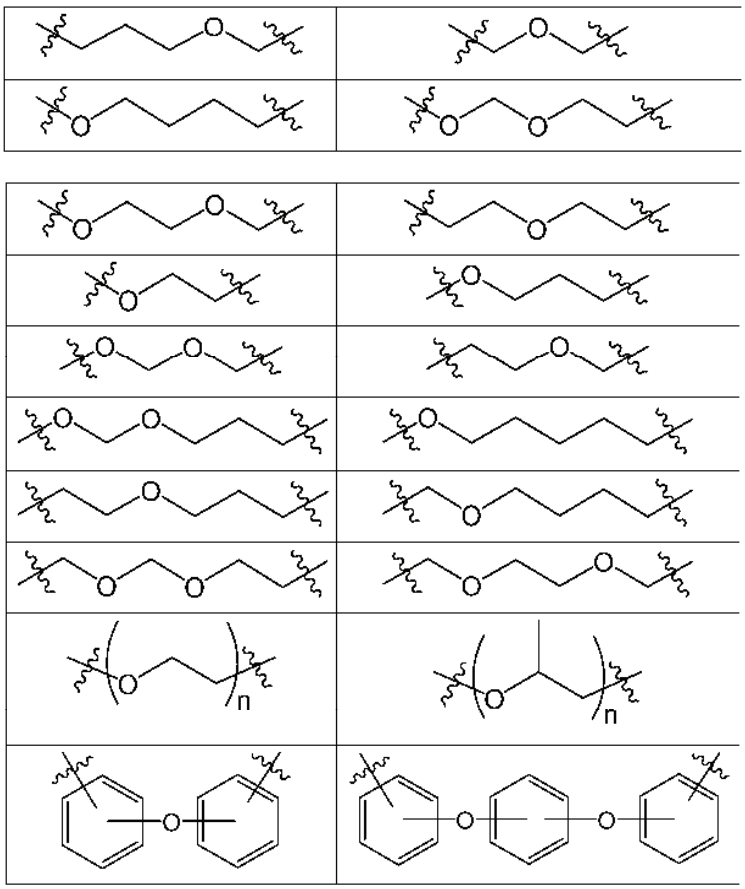


(I),

en la que R es alquilo C_{1-20}, cicloalquilo, éter o arilo;
un alcóxido metálico;
un estabilizador ácido en una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico de 1:1 o mayor y el sol-gel tiene un pH de 3 a 4; y
un inhibidor de corrosión.

2. El sol-gel de la reivindicación 1, en el que una relación molar de estabilizador ácido con respecto al alcóxido metálico es aproximadamente 2:1 o mayor; y/o
en el que R es alquilo C_{1-20} seleccionado del grupo que comprende metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, e icosanilo; o en el que R es éter seleccionado del grupo que comprende éter de polietilenglicol, éter de polipropilenglicol, éter de alquilo C_{1-20}, éter de arilo y éter de cicloalquilo.

3. El sol-gel de las reivindicaciones 1 o 2, en el que R se selecciona del grupo que consiste en:

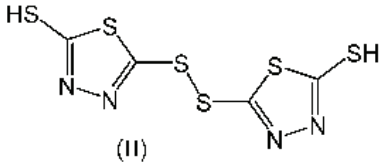


en el que n es un número entero positivo.

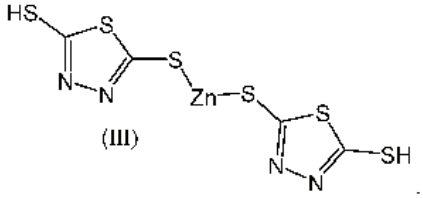
4. El sol-gel de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el alcóxido metálico se selecciona del grupo que comprende tetrametóxido de circonio (IV), tetraetóxido de circonio (IV), tetra-n-propóxido de circonio (IV), tetraisopropóxido de circonio (IV), tetra-n-butóxido de circonio (IV), tetra-isobutóxido de circonio (IV), tetra-n-pentóxido de circonio (IV), tetra-isopentóxido de circonio (IV), tetra-n-hexóxido de circonio (IV), tetra-isohexóxido de circonio (IV),

tetra-n- heptóxido de circonio (IV), tetra-isoheptóxido de circonio (IV), tetra-n-octóxido de circonio (IV), tetra-n-isooctóxido de circonio (IV), tetra-n-nonóxido de circonio (IV), tetra-n-isononóxido de circonio (IV), tetra-n-decilóxido de circonio (IV) y tetra-n-isodecilóxido de circonio (IV), y mezclas de los mismos; y/o en el que el inhibidor de corrosión está representado por la fórmula: R^1--S_n-X-R^2 o M-(S--R^1)$_{n'}$, en donde R^1 es un grupo orgánico, n es un número entero positivo, X es un átomo de azufre o metal, y R^2 es un grupo orgánico, M es un átomo metálico y n' es un número entero de 2 a 9.

5. El sol-gel de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el inhibidor de corrosión es un tiadiazol que tiene una o más fracciones tiol; o en el que el inhibidor de corrosión está representado por la fórmula (II) o la fórmula (III):



(II)

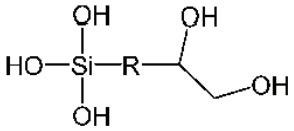


(III)

6. El sol-gel de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el estabilizador ácido es ácido acético; y/o en el que la relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es de 4:1 a 6:1; y/o en el que una fracción en peso de la suma de alcóxido metálico, hidroxi organosilano y estabilizador ácido en el sol-gel es al menos 4% en peso; y/o
en el que una fracción en peso de inhibidor de corrosión en el sol-gel es al menos 1% en peso.

7. Un método para formar un sol-gel, que comprende:

mezclar un alcóxido metálico y un estabilizador ácido para formar una primera mezcla; y
mezclar con la primera mezcla un hidroxi organosilano para formar una segunda mezcla, el hidroxi organosilano representado por la Fórmula (I):



(I),

en la que:
R es alquilo C_{1-20}, cicloalquilo, éter o arilo.

8. El método de la reivindicación 7, en el que R es alquilo C_{1-10}.

9. El método de las reivindicaciones 7 u 8, en el que una relación molar de estabilizador ácido con respecto a alcóxido metálico es 2:1 o mayor y el sol-gel tiene un pH de 3 a 4.

10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7-9, que comprende además mezclar un inhibidor de corrosión con la primera mezcla o la segunda mezcla para formar una tercera mezcla.

11. El método de la reivindicación 10, que comprende además depositar la primera mezcla, la segunda mezcla o la tercera mezcla sobre un sustrato metálico.

12. El método de la reivindicación 11, que comprende además el curado de la tercera mezcla.

13. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, que comprende además limpiar el sustrato metálico mediante desengrase, lavado alcalino, ataque químico, desoxidado químico y/o desoxidado mecánico de la superficie metálica antes de la deposición.

14. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que comprende además depositar una segunda capa sobre el sol-gel.

15. El método de cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, en el que la mezcla del alcóxido metálico y el estabilizador ácido se realiza depositando secuencialmente el alcóxido metálico sobre un sustrato metálico y depositando el estabilizador ácido sobre el sustrato metálico.

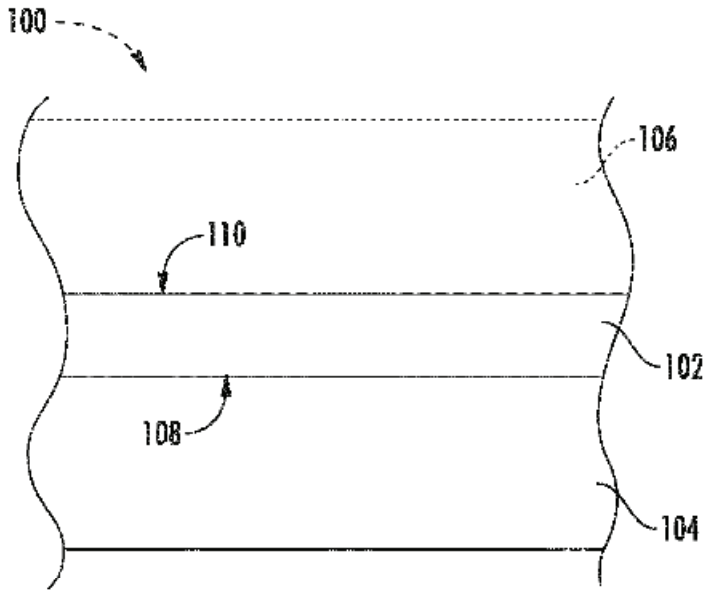

100
106
110
102
108
104

FIG. 1

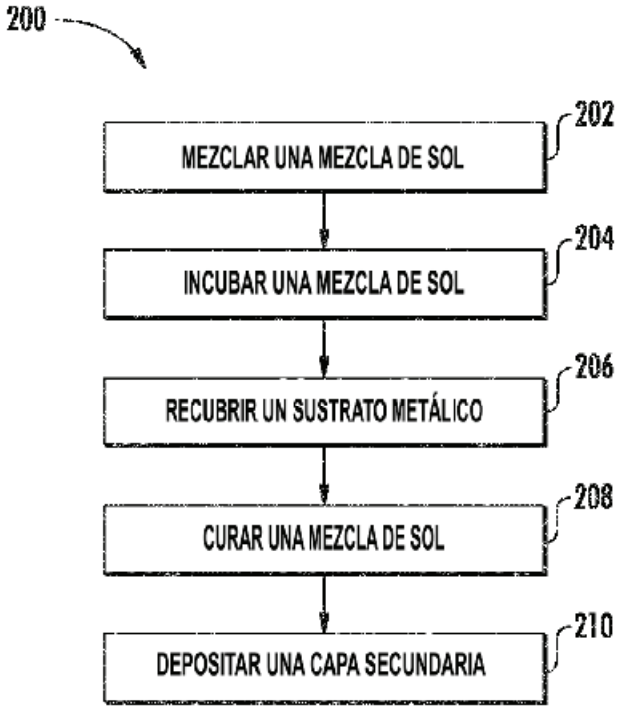

200
MEZCLAR UNA MEZCLA DE SOL
202
INCUBAR UNA MEZCLA DE SOL
204
RECUBRIR UN SUSTRATO METÁLICO
206
CURAR UNA MEZCLA DE SOL
208
DEPOSITAR UNA CAPA SECUNDARIA
210

FIG. 2

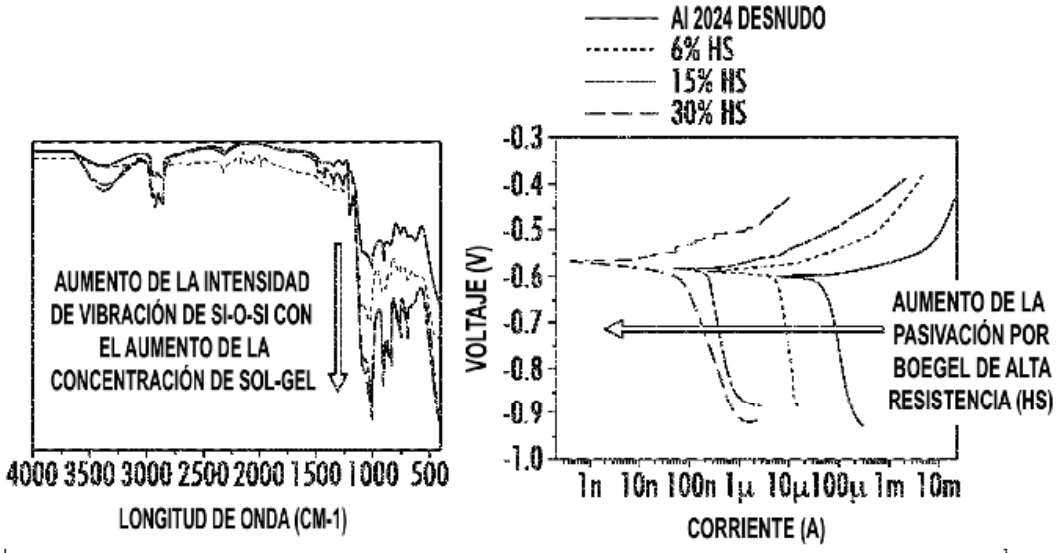

Al 2024 DESNUDO
6% HS
15% HS
30% HS
AUMENTO DE LA INTENSIDAD DE VIBRACIÓN DE SI-O-SI CON EL AUMENTO DE LA CONCENTRACIÓN DE SOL-GEL
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500
LONGITUD DE ONDA (CM-1)
VOLTAJE (V)
-0.3
-0.4
-0.5
-0.6
-0.7
-0.8
-0.9
-1.0
AUMENTO DE LA PASIVACIÓN POR BOEGEL DE ALTA RESISTENCIA (HS)
1n 10n 100n 1μ 10μ 100μ 1m 10m
CORRIENTE (A)

FIG. 3

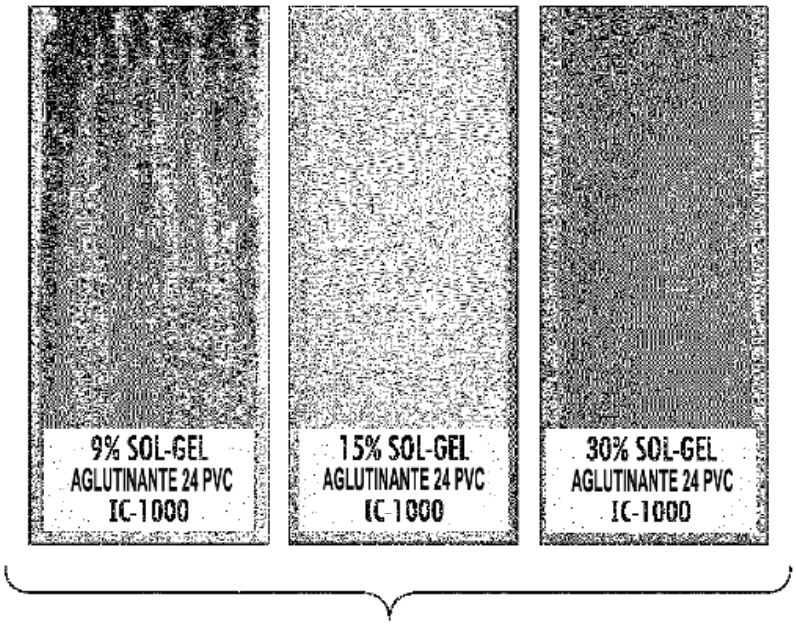

9% SOL-GEL
AGLUTINANTE 24 PVC
IC-1000
15% SOL-GEL
AGLUTINANTE 24 PVC
IC-1000
30% SOL-GEL
AGLUTINANTE 24 PVC
IC-1000

FIG. 4

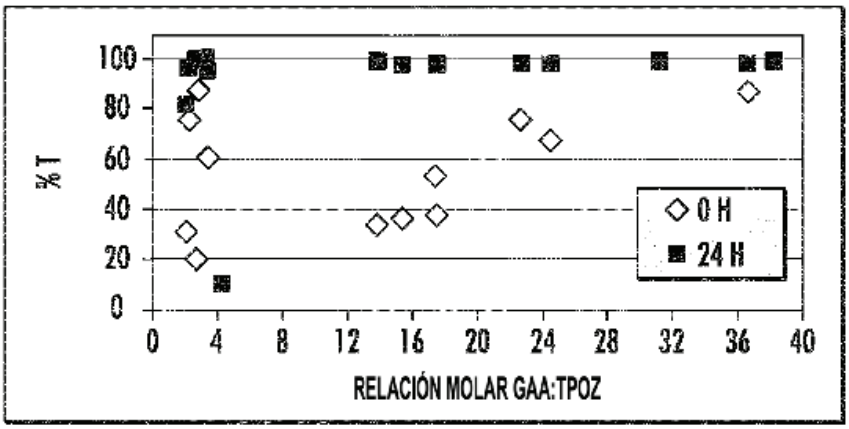

100
80
60
40
20
0
% T
0 4 8 12 16 20 24 28 32 36 40
RELACIÓN MOLAR GAA:TPOZ
0 H
24 H

FIG. 5

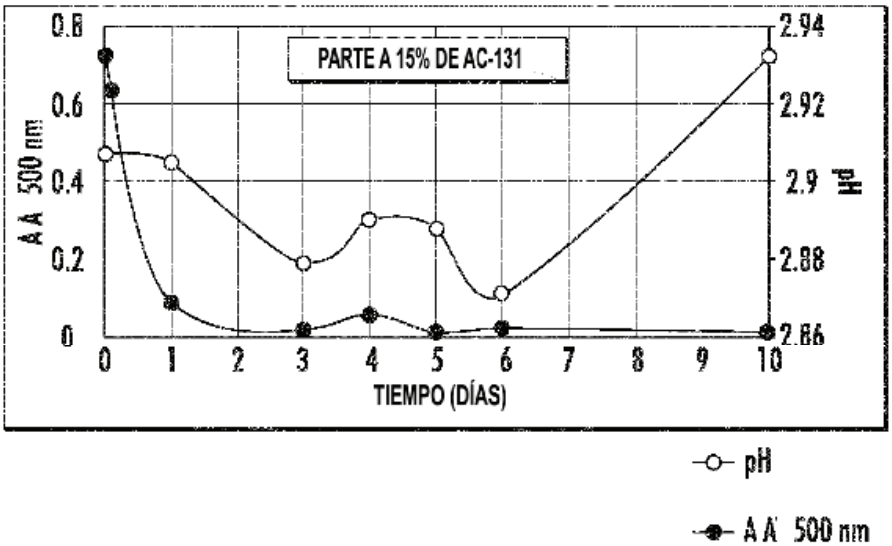

PARTE A 15% DE AC-131
0.8
0.6
0.4
0.2
0
A A 500 nm
2.94
2.92
2.9
2.88
2.86
pH
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10
TIEMPO (DÍAS)
pH
A A 500 nm

FIG. 6

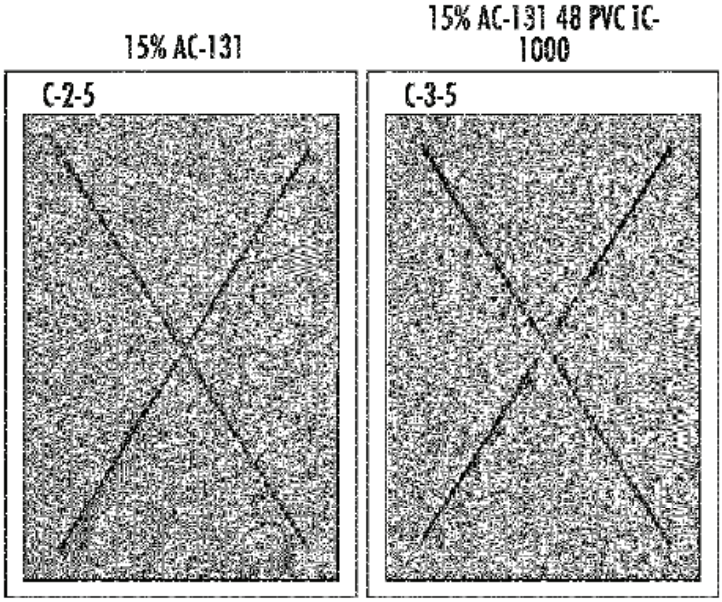

15% AC-131
15% AC-131 48 PVC IC-1000
C-2-5
C-3-5

FIG. 7

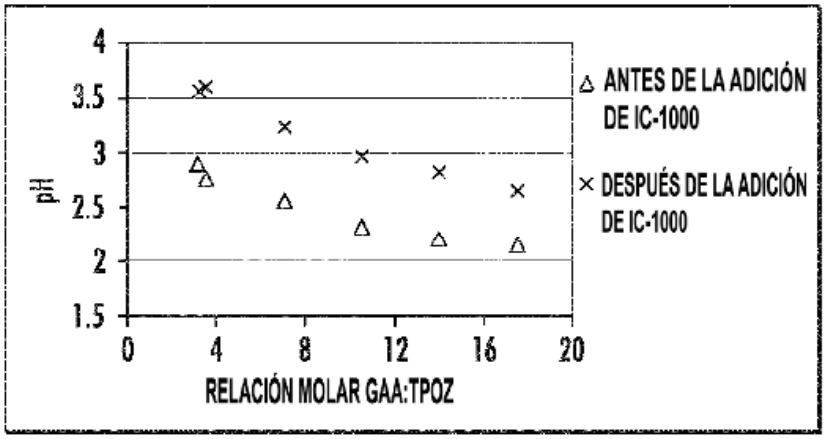

4
3.5
3
2.5
2
1.5
pH
0
4
8
12
16
20
RELACIÓN MOLAR GAA:TPOZ
△ ANTES DE LA ADICIÓN DE IC-1000
× DESPUÉS DE LA ADICIÓN DE IC-1000

FIG. 8

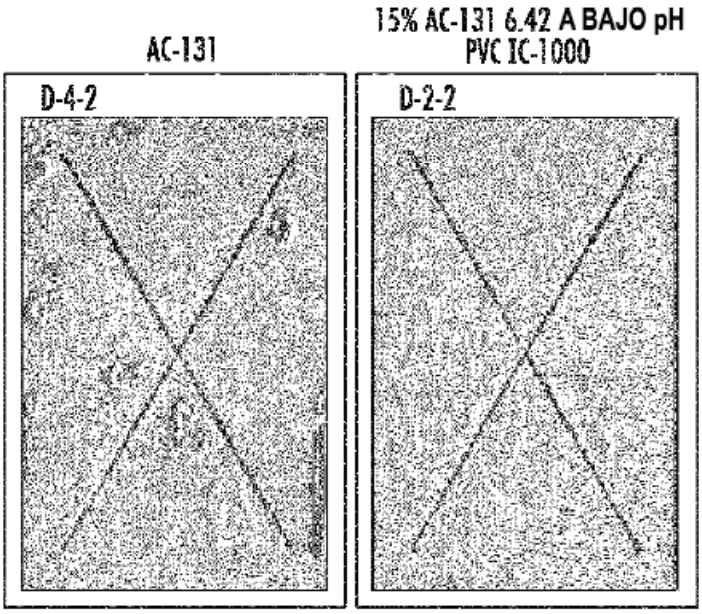
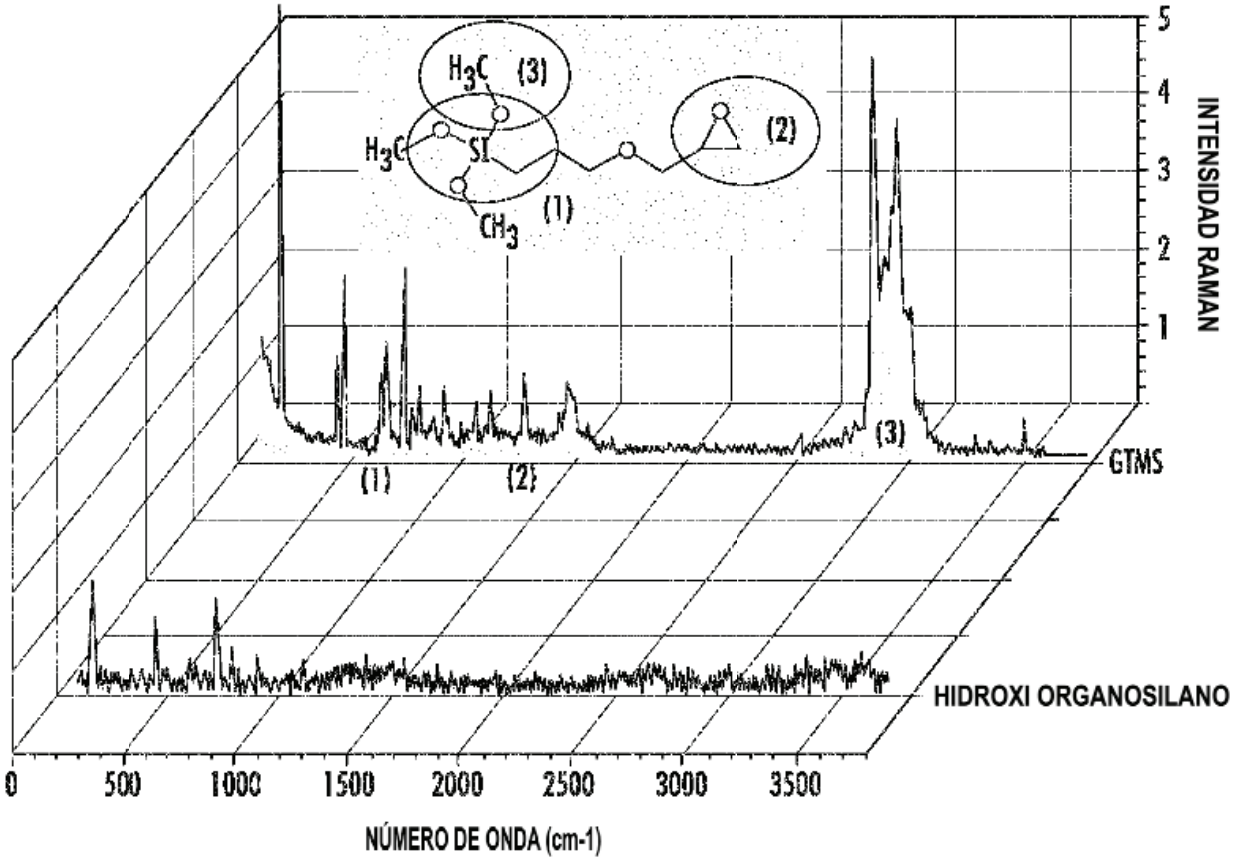


FIG. 9

FIG. 10


H3C
(3)
H3C
SI
CH3
(1)
(2)
(1)
(2)
(3)
5
4
3
2
1
INTENSIDAD RAMAN
GTMS
HIDROXI ORGANOSILANO
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
NÚMERO DE ONDA (cm-1)

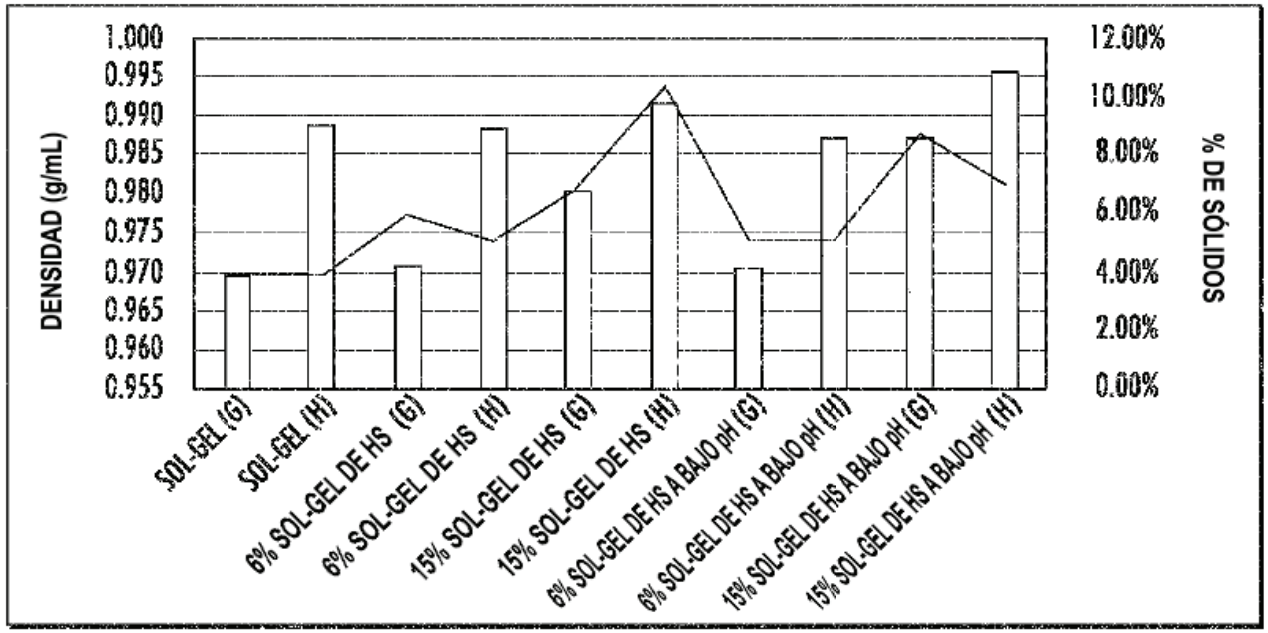

DENSIDAD (g/mL)
1.000
0.995
0.990
0.985
0.980
0.975
0.970
0.965
0.960
0.955
% DE SÓLIDOS
12.00%
10.00%
8.00%
6.00%
4.00%
2.00%
0.00%
SOL-GEL (G)
SOL-GEL (H)
6% SOL-GEL DE HS (G)
6% SOL-GEL DE HS (H)
15% SOL-GEL DE HS (G)
15% SOL-GEL DE HS (H)
6% SOL-GEL DE HS A BAJO pH (G)
6% SOL-GEL DE HS A BAJO pH (H)
15% SOL-GEL DE HS A BAJO pH (G)
15% SOL-GEL DE HS A BAJO pH (H)

FIG. 11

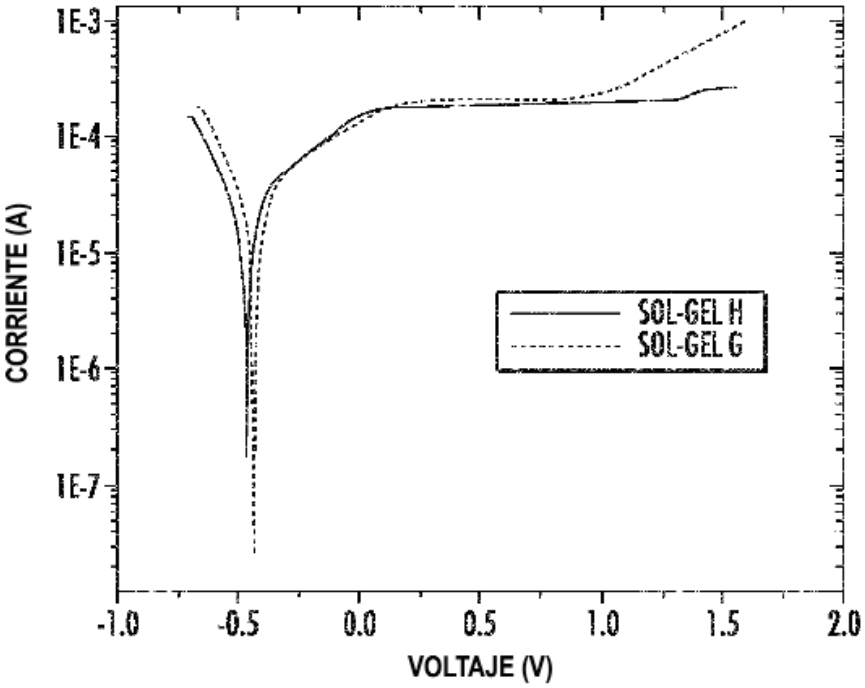

1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
1E-7
CORRIENTE (A)
SOL-GEL H
SOL-GEL G
-1.0
-0.5
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
VOLTAJE (V)

FIG. 12

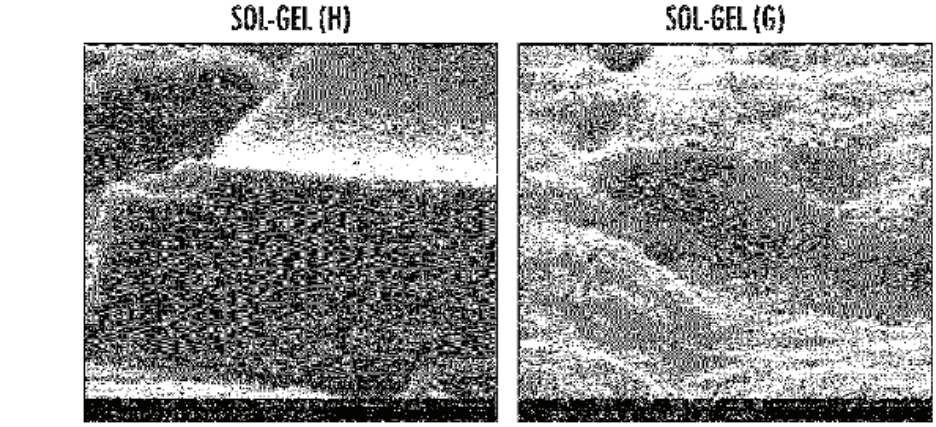

SOL-GEL (H)
SOL-GEL (G)

FIG. 13

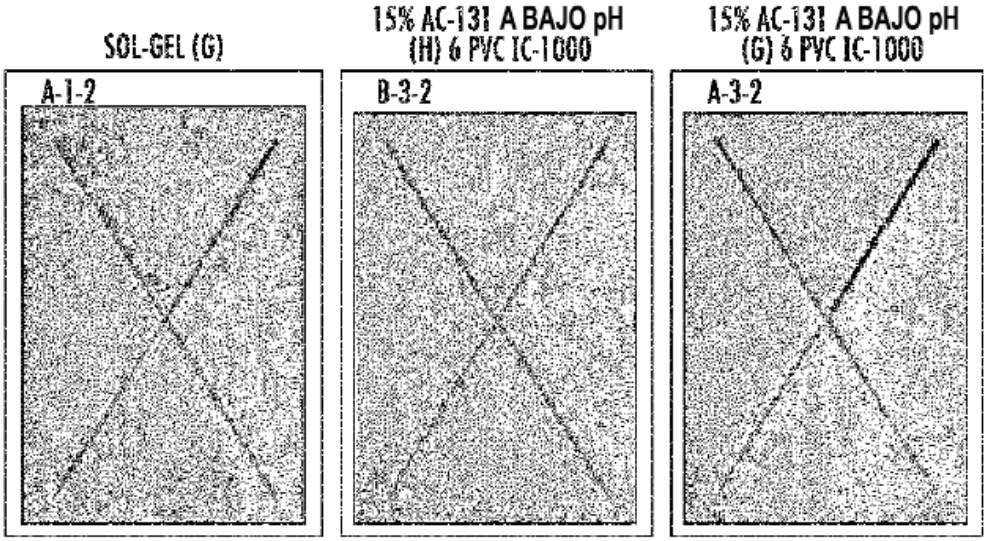

SOL-GEL (G)
A-1-2
15% AC-131 A BAJO pH
(H) 6 PVC IC-1000
B-3-2
15% AC-131 A BAJO pH
(G) 6 PVC IC-1000
A-3-2

FIG. 14

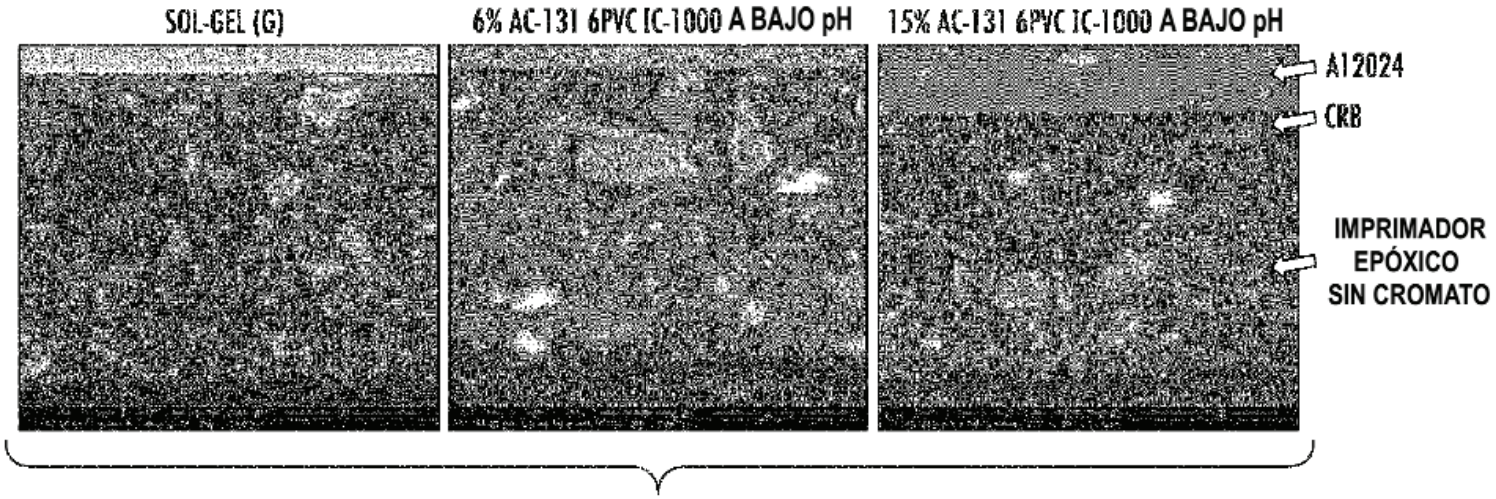

SOL-GEL (G)
6% AC-131 6PVC IC-1000 A BAJO pH
15% AC-131 6PVC IC-1000 A BAJO pH
Al2024
CRB
IMPRIMADOR
EPÓXICO
SIN CROMATO

FIG. 15