

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 947**

51 Int. Cl.:

**C23C 28/04** (2006.01)  
**C25D 11/18** (2006.01)  
**C09D 1/02** (2006.01)  
**C23C 4/10** (2006.01)  
**C09D 5/08** (2006.01)  
**C23C 14/08** (2006.01)  
**C23C 14/58** (2006.01)  
**B32B 17/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2015** **PCT/US2015/020325**  
87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2016** **WO16039809**  
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2015** **E 15839759 (6)**  
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 3191302**

54 Título: **Recubrimientos de silicato**

30 Prioridad:

**08.09.2014 US 201462047280 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.09.2024**

73 Titular/es:

**MCT HOLDINGS LTD (100.0%)**  
**Palm Grove House P.O. Box 438 Road Town**  
**Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**JENNINGS, HAMLIN y**  
**SZCZESNIAK, MICHAL**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

ES 2 977 947 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

Recubrimientos de silicato

## 5 Campo de la invención

La invención divulgada en el presente documento se refiere a recubrimientos inorgánicos protectores para aluminio y óxidos de aluminio.

## 10 Antecedentes

La formación electroquímica de capas de óxido sobre aluminio es un procedimiento industrial bien conocido y ampliamente usado para producir recubrimientos protectores y/o decorativos sobre aluminio y/o aleaciones de aluminio. Las capas de óxido de aluminio producidas electrolíticamente protegen el metal base de la corrosión y la intemperie y, además, pueden aumentar la dureza de la superficie y la resistencia a la abrasión de la pieza de aluminio.

Se conocen muchos procesos diferentes de anodizado. Por ejemplo, los materiales de aluminio se pueden anodizar en electrolitos tales como ácido sulfúrico, ácido crómico, ácido fosfórico y ácido oxálico mediante la aplicación de corrientes CA o CC a una temperatura del baño de 10-25 °C. Las variaciones en este tratamiento pueden cambiar los grosores y/o la dureza de la capa de óxido de aluminio anodizado.

La porosidad de la capa anodizada puede ser favorable para la adhesión de recubrimientos orgánicos, pero presenta un gran inconveniente, concretamente la falta de protección contra medios corrosivos. Por lo tanto, y para impartir la máxima estabilidad a la corrosión, las capas de aluminio anodizado a menudo se sellan en una etapa posterior del proceso. Durante el sellado, que podría ser un proceso de sellado en caliente y/o sellado en frío, el óxido de aluminio se hidrata y se transforma de su constitución amorfa, básicamente libre de agua, en una estructura de boehmita. Esta transformación va acompañada de una expansión de volumen o hinchamiento del óxido que a su vez consigue el sellado de la estructura porosa. El sellado en caliente de la capa anodizada se realiza normalmente en agua caliente o vapor, mientras que el proceso de sellado en frío se realiza a temperaturas cercanas a los 30 °C en presencia de fluoruro de níquel. El sellado mejora la resistencia a la corrosión y a la intemperie de piezas de aluminio anodizado en un intervalo de pH de 5-8.

El documento WO 2009/117379 A1 divulga un producto estratificado recubierto, que comprende típicamente un sustrato de aluminio o aleación de aluminio, una capa de óxido de aluminio y una capa de silicato o borosilicato.

Desafortunadamente, las superficies de aluminio anodizado asentadas continúan mostrando poca resistencia a la corrosión y estabilidad por debajo de pH 4 y/o por encima de pH 9. Se han intentado sellados o recubrimientos adicionales, pero se necesitan recubrimientos mejorados con estabilidad a pH alto y bajo, pruebas de corrosión acelerada, abrasión y empañamiento.

## 40 Sumario

En el presente documento se divulga un producto estratificado que incluye una capa de óxido de aluminio que tiene una composición libre de silicatos; y una capa de vidrio de silicato transportada directamente por la capa de óxido de aluminio y que tiene una composición EDX de capa de vidrio de silicato que consiste en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio, opcionalmente potasio y boro; en donde la composición EDX de capa de vidrio de silicato está libre de aluminio, y como se define en la reivindicación 1.

Además se divulga un proceso para preparar un recubrimiento de superficie de acuerdo con la reivindicación 10.

## 50 Breve descripción de las figuras

Para una comprensión más completa de la divulgación, se debe hacer referencia a la siguiente descripción detallada y a las figuras de los dibujos adjuntos, en donde:

La figura 1 es una gráfica de los porcentajes atómicos promedio de silicio y aluminio en función de la distancia desde la superficie de un producto comparativo según lo calculado a partir de EDX;

la figura 2 es una gráfica de los porcentajes atómicos promedio de silicio y aluminio en función de la distancia desde la superficie de un producto descrito en el presente documento según lo calculado a partir de EDX;

la figura 3 es una comparación entre los porcentajes atómicos de silicio en la capa de óxido de aluminio de una muestra comparativa (figura 1) y un producto descrito en el presente documento (figura 2);

la figura 4 es una gráfica de los recuentos de iones en función de la distancia según lo determinado por TOF-SIMS para un producto comparativo, donde la molienda comenzó en la superficie (T = 0);

la figura 5 es una gráfica de los recuentos de iones en función de la distancia según lo determinado por TOF-SIMS para una muestra descrita en el presente documento, donde la molienda comenzó en la superficie ( $T = 0$ );

- 5 la figura 6 es una fotografía de un producto comparativo (muestra de la técnica anterior) (abajo) y una muestra descrita en el presente documento (arriba) después de una prueba CASS de 24 h;

- la figura 7 es una fotografía de una muestra parcialmente recubierta después de calentarla a 280 °C durante 15 minutos, la fotografía (izquierda) muestra agrietamiento y/o cuarteo de una capa de aluminio anodizado sellada sin recubrir y (derecha) muestra la sección recubierta no dañada.

Si bien en las figuras se ilustran realizaciones específicas, con el entendimiento de que la divulgación pretende ser ilustrativa, estas realizaciones no pretenden limitar la invención descrita e ilustrada en el presente documento.

## 15 Descripción detallada

La presente divulgación se refiere a procesos de fabricación y a productos metálicos que demuestran una excelente durabilidad y facilidad de preparación. En general, un producto incluye un sustrato de metal o aleación de metal, una capa de óxido sobre la superficie del sustrato de metal o aleación de metal y una capa de vidrio sobre la capa de óxido que es un vidrio de silicato o borosilicato. El producto de acuerdo con esta invención puede usarse en aplicaciones interiores/exteriores tales como elementos arquitectónicos, piezas de automóviles, piezas aeroespaciales, componentes marinos, componentes de bicicletas, piezas de motocicletas, piezas de vehículos de transporte pesado (incluidos camiones, trenes y ferrocarriles), componentes relacionados con el ejército, espejos, componentes del paisaje urbano (por ejemplo, farolas y señales exteriores), muebles, electrodomésticos (por ejemplo, refrigeradores, lavadoras, secadoras de ropa, lavavajillas, cocinas mixtas, electrodomésticos de mesa (por ejemplo, batidoras, licuadoras, tostadores, arrozceras)), componentes de energía solar (por ejemplo, reflectores y colectores), productos de consumo y piezas relacionadas (por ejemplo, teléfonos móviles y componentes de ordenadores), intercambiadores de calor, instrumentos y herramientas médicos y/o componentes de producción de petróleo y gas (por ejemplo, tubos flexibles); en donde el sustrato generalmente se considera el accesorio o pieza y la capa de óxido y el vidrio de silicato recubren el accesorio o pieza. Los accesorios y piezas arquitectónicos incluyen material o elementos seleccionados de marcos de ventanas, molduras de ventanas, puertas, revestimientos, espejos, reflectores, portalámparas, bisagras, tiradores, piezas de muebles, incluyendo patas de mesas o sillas, asientos o encimeras, soportes, rieles, balaustradas y/o herrajes. Las piezas de automóviles incluyen elementos de carrocerías de vehículos y/o ruedas de vehículos; incluyendo, por ejemplo, portaequipajes/rieles de techo, molduras de ventanas, embellecedores de desagüe, escalones/barras laterales, molduras de puertas, molduras de lámparas, manetas de puertas, colectores de escape, reflectores, aletas de tapa de combustible, alerones, cubiertas de pilares, placas antiarañazos en manetas de puertas, antena, marcas/emblemas, viseras de ventanas, molduras de altavoces, tapacubos, llantas, tuercas de llantas, piezas del motor (por ejemplo, pistones, bloques, ejes, levas, poleas, carcasas y cubiertas) y/o piezas de escape (por ejemplo, tubos/tuberías de escape, silenciadores, cubiertas de convertidores, abrazaderas, soportes colgantes y tubos de escape). Las piezas aeroespaciales incluyen, por ejemplo, cubiertas de motores, paneles, rotores, hélices, alas, aletas, elevadores y carenados. Los componentes marinos incluyen, por ejemplo, cascos, mástiles, botavaras, poleas, cabrestantes, cañas de timón, crucetas, batayolas, tensores, candeleros, molduras de escotilla y/o remolques. Los componentes de bicicletas incluyen, por ejemplo, cuadros, tijas, tubos, manillares, llantas, palancas, engranajes y/o bujes. Las piezas de motos incluyen, por ejemplo, ruedas, tubos de suspensión, brazos oscilantes, piezas de motor, piezas de escape y molduras.

En el presente documento se divulga un producto estratificado que incluye una capa de óxido de aluminio que tiene una composición libre de silicatos, preferentemente que tiene una composición EDX de capa de óxido de aluminio que está libre de silicio, boro y/o níquel; y una capa de vidrio de silicato transportada directamente por la capa de óxido de aluminio y que tiene una composición EDX de capa de vidrio de silicato que consiste en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio, opcionalmente potasio y boro; en donde la composición EDX de capa de vidrio de silicato está libre de aluminio. La capa de vidrio de silicato tiene una composición que incluye del 55 % en peso al 98 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , hasta el 6,7 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y del 2,3 % al 36 % en peso de  $\text{M}_2\text{O}$ , en donde M se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio y una mezcla de los mismos; preferentemente, en donde M es una mezcla de Li y Na, por ejemplo, con una relación de Li:Na de 1:10 a 10:1; en donde la capa de vidrio de silicato incluye menos del 0,1 % en peso de aluminio, preferentemente menos del 0,01 % en peso de aluminio, incluso más preferentemente menos del 0,001 % en peso de aluminio. Preferentemente, la capa de vidrio de silicato tiene una composición TOF-SIMS que consiste en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio y opcionalmente boro; en donde los datos TOF-SIMS de la capa de vidrio de silicato pueden mostrar una pequeña cantidad de aluminio. La capa de vidrio de silicato puede tener un grosor en el intervalo de 50 nm a 3000 nm, de 50 nm a 2000 nm, de 50 nm a 1500 nm, de 100 nm a 1500 nm, de 250 nm a 1500 nm o de 500 nm a 1000 nm.

La capa de óxido de aluminio divulgada en el presente documento está libre de silicatos. Es decir, la capa de óxido de aluminio no incluye óxidos de silicatos formadores de vidrio (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ), aluminosilicato, borosilicatos o mezclas de los mismos. En un caso, la capa de óxido de aluminio tiene una composición EDX que consiste en aluminio, oxígeno, azufre y un colorante opcional; y/o una composición TOF-SIMS que consiste en aluminio, oxígeno, azufre y

un colorante opcional. Preferentemente, la composición TOF-SIMS de capa de óxido de aluminio está libre de silicio.

En un caso, la capa de óxido de aluminio es una capa de óxido de aluminio sellada. En otro caso más, el producto estratificado incluye una superficie de aluminio; en donde la capa de óxido de aluminio está unida directamente a la superficie de aluminio. Preferentemente, el producto estratificado incluye además un sustrato, que transporta la capa de óxido de aluminio, seleccionado del grupo que consiste en aluminio, una aleación de aluminio y acero inoxidable.

Preferentemente, el producto estratificado está libre de aluminosilicato o interdifusión de silicato/alúmina. Incluso más preferentemente, el producto estratificado pasa tanto una "Prueba de pH 14" de 2 minutos como una "Prueba CASS de 24 horas".

Además, se divulga un producto recubierto que incluye una superficie de aluminio unida directamente a una capa de barrera. Esta capa de barrera está unida directamente a una capa de óxido de aluminio que está unida directamente a una capa de vidrio de silicato. En el presente documento, "unida directamente" significa y se refiere a que las capas indicadas están unidas química y/o físicamente sin una capa intermedia. Esta ausencia de una capa intermedia se puede determinar mediante métodos espectroscópicos y/o microscópicos, por ejemplo, espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDX), espectroscopia de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS) y/o microscopía electrónica de barrido (SEM). Aún más se divulga un recubrimiento resistente a la corrosión que incluye una capa de óxido de aluminio unida a un sustrato, donde la capa de óxido de aluminio puede tener una composición que incluye, por ejemplo, del 70 % en peso al 90 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 2,5 % en peso al 7,5 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y del 10 % en peso al 20 % en peso de  $\text{SO}_3$ . El recubrimiento resistente a la corrosión puede incluir un vidrio de borosilicato directamente unido a la capa de óxido de aluminio, en donde el vidrio de borosilicato tiene una composición que incluye  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{M}_2\text{O}$ ,  $\text{M}_2\text{O}$  es un óxido de metal alcalino donde M se selecciona del grupo que consiste en Li, Na, K y una mezcla de los mismos (por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiNaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). Particularmente, los componentes del vidrio de borosilicato ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  y  $\text{M}_2\text{O}$ ) no son distintos, pero forman parte del vidrio y, preferentemente, están distribuidos homogéneamente por todo el vidrio. Es decir, las composiciones de la capa de vidrio de silicato y de la capa de óxido de aluminio se describen basándose en componentes reconocibles (por ejemplo,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en las capas, pero consisten en o comprenden composiciones homogéneas.

La composición de la capa de vidrio de silicato, basada en los materiales usados para preparar la capa, puede incluir del 55 % en peso al 98 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , hasta el 6,7 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y del 2,3 % en peso al 36 % en peso de  $\text{M}_2\text{O}$ . Particularmente, M se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio y una mezcla de los mismos, y esta selección puede afectar significativamente a los porcentajes en peso de las partes componentes. Por ejemplo, en una composición en donde la relación molar de los componentes se mantiene constante, la variación de  $\text{M}_2\text{O}$

del cien por cien de litio, con una masa atómica de 6,941, al cien por cien de potasio, con una masa atómica de 39,098, provoca un cambio diez veces mayor en los porcentajes en peso. Preferentemente, una descripción de la composición de la capa de vidrio de silicato se basa en relaciones molares de los componentes, aunque tal descripción no es común en la técnica. Preferentemente, las relaciones molares de los componentes (expresadas como porcentajes) son del 0,67 % al 81 % de  $\text{SiO}_2$ , hasta el 7 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y de aproximadamente el 17 % al 28 % de  $\text{M}_2\text{O}$ . Como alternativa, las relaciones molares pueden ser del 75 % al 80 % de  $\text{SiO}_2$ , y del 0,20 % al 25 % de  $\text{M}_2\text{O}$ ; o del 67 % al 76 % de  $\text{SiO}_2$ , del 3 % al 5 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , y del 19 % al 30 % de  $\text{M}_2\text{O}$ .

La capa de vidrio de silicato puede tener una "composición EDX" que es la composición de capa de vidrio de silicato según lo determinado por espectroscopia EDX (véase la figura 2). La composición EDX de capa de vidrio de silicato consiste en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio, opcionalmente potasio y boro. En ejemplos donde la composición de vidrio de silicato (según lo determinado por EDX u otros métodos) incluye boro, el vidrio de silicato también se describe como un borosilicato. En algunos aspectos, la capa de vidrio de silicato puede describirse como que consiste en silicio, oxígeno, boro, sodio y, opcionalmente, litio, e incluye trazas de potasio debido a que los materiales empleados para la producción de la capa de vidrio de silicato tienen ligeras impurezas. Particularmente, la capa de vidrio de silicato puede incluir, de hecho, hidrógeno, pero el hidrógeno no puede observarse mediante espectroscopia EDX. La composición EDX de capa de vidrio de silicato está libre de aluminio.

La capa de vidrio de silicato puede tener una "composición TOF-SIMS" que es la composición de capa de vidrio de silicato según lo determinado por TOF-SIMS (véase la figura 5). Preferentemente, la composición TOF-SIMS de capa de vidrio de silicato incluye silicio, oxígeno y sodio. Más preferentemente, la composición TOF-SIMS de capa de vidrio de silicato consiste en silicio, oxígeno y elementos seleccionados del grupo que consiste en sodio, litio, potasio, boro y mezclas de los mismos. Particularmente, la capa de vidrio de silicato puede incluir hidrógeno, pero no se determina debido a dificultades experimentales y variaciones en la preparación de muestras. Además, y debido a la sensibilidad extremadamente alta de la TOF-SIMS, puede parecer que la composición TOF-SIMS de capa de vidrio de silicato incluye trazas de aluminio. Preferentemente, la capa de vidrio de silicato incluye menos del 0,1 % en peso de aluminio, preferentemente menos del 0,01 % en peso de aluminio, incluso más preferentemente menos del 0,001 % en peso de aluminio.

Cuando la capa de vidrio de silicato incluye tanto sodio como litio, la capa de vidrio de silicato tiene una relación atómica de Na:Li que es preferentemente de 1:9 a 9:1. Más preferentemente, la relación atómica de Na:Li es de 1:5 a

5:1; incluso más preferentemente de 1:2,5 a 2,5:1.

La capa de vidrio de silicato tiene una relación atómica de Si/B que es de 10:1 a 200:1. Más preferentemente, la relación de Si/B es de 10:1 a 100:1; incluso más preferentemente de 25:1 a 100:1.

La capa de vidrio de silicato puede tener un grosor de 100 nm, 200 nm, 300 nm, 400 nm, 500 nm, 600 nm, 700 nm, 800 nm, 900 nm, 1000 nm, 1500 nm, 2000 nm, 2500 nm o 3000 nm. Como alternativa, el grosor de la capa de vidrio de silicato puede estar en el intervalo de 50 nm a 3000 nm, de 50 nm a 2000 nm, de 50 nm a 1500 nm, de 100 nm a 1500 nm, de 250 nm a 1500 nm o de 500 nm a 1000 nm.

En otro ejemplo, la capa de vidrio de silicato incluye una mezcla de metales alcalinos seleccionados de una mezcla de sodio y potasio; sodio, litio y potasio. Es decir, en este ejemplo la capa de vidrio de silicato incluye una mezcla de metales alcalinos en donde un metal alcalino es potasio. Preferentemente, la capa de vidrio de silicato incluye una distribución no homogénea de potasio. Por ejemplo, en donde la capa de vidrio de silicato incluye una región con alto contenido de potasio cerca de la superficie (lejos de la capa de óxido de aluminio), en comparación con una concentración más baja de potasio en una región del vidrio de silicato adyacente al sustrato. Es decir, el vidrio de silicato puede incluir una pluralidad de regiones diferenciadas por el perfil de profundidad de la concentración de potasio.

Preferentemente, la concentración de silicio en la capa de vidrio de silicato es constante por toda la capa. La consistencia de la composición se puede determinar a partir de la concentración de silicio en la composición EDX de capa de vidrio de silicato, preferentemente, la concentración de silicio varía en menos del 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o el 1 % por toda la capa de vidrio de silicio. Adicionalmente, la concentración de oxígeno en la capa de vidrio de silicato es, preferentemente, constante por toda la capa. Es decir, la concentración de oxígeno en la composición de EDX de capa de vidrio de silicato, preferentemente, varía en menos del 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o el 1 % por toda la capa de vidrio de silicato.

La capa de vidrio de silicato es preferentemente una capa densa e impermeable. Más preferentemente, la capa de vidrio de silicato no es porosa. Incluso más preferentemente, la capa de vidrio de silicato es un sólido amorfo transparente.

Como se ha descrito anteriormente, la capa de óxido de aluminio puede incluir del 70 % en peso al 90 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 2,5 % en peso al 7,5 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y del 10 % en peso al 20 % en peso de  $\text{SO}_3$ ; del 75 % en peso al 85 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 3,5 % en peso al 5,5 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y del 12,5 % en peso al 17,5 % en peso de  $\text{SO}_3$ ; o el 80-81 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , el 5-6 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y el 14-15 % en peso de  $\text{SO}_3$ . En ejemplos alternativos, la capa de óxido de aluminio puede estar libre de  $\text{SO}_3$ , en un ejemplo particularmente preferible, la capa de óxido de aluminio tiene una composición EDX que consiste en aluminio, oxígeno, azufre y un colorante opcional. Incluso más preferentemente, la composición EDX de capa de óxido de aluminio está libre de silicio, la composición EDX de capa de óxido de aluminio está libre de níquel, la composición EDX de capa de óxido de aluminio está libre de silicio y níquel, y/o la composición EDX de capa de óxido de aluminio está libre de silicio, boro y níquel.

Preferentemente, la composición de la capa de óxido de aluminio es consistente por toda la capa. La consistencia de la composición se puede determinar a partir de la concentración de aluminio en la composición EDX de capa de óxido de aluminio, preferentemente, la concentración de aluminio varía en menos del 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o el 1 % por toda la capa de óxido de aluminio. La consistencia de la composición también se puede determinar a partir de la concentración de oxígeno en la composición EDX de capa de óxido de aluminio, preferentemente, la concentración de oxígeno varía en menos del 5 %, 4 %, 3 %, 2 % o el 1 % por toda la capa de óxido de aluminio. En ejemplos en donde se añade un colorante a la capa de óxido de aluminio durante la fabricación, la composición puede variar a lo largo de la profundidad de la capa debido a la localización del colorante en los poros del óxido de aluminio.

La composición EDX de capa de óxido de aluminio puede incluir o, preferentemente, consiste en el 31-36 % de aluminio, el 60-70 % de oxígeno y el 2-5 % de azufre; más preferentemente, el 31-35 % de aluminio, el 63-67 % de oxígeno y el 3-4 % de azufre; e incluso más preferentemente, el 32-34 % de aluminio, el 64-66 % de oxígeno y el 3-3,5 % de azufre. Como se ha descrito anteriormente, las concentraciones de hidrógeno no están disponibles a partir de la espectroscopía EDX y, por lo tanto, no forman parte de la composición EDX. Adicionalmente, la composición EDX de capa de óxido de aluminio puede incluir una relación de aluminio:oxígeno de aproximadamente 1:2.

La composición TOF-SIMS de capa de óxido de aluminio incluye aluminio y oxígeno. En un ejemplo, la composición TOF-SIMS de capa de óxido de aluminio incluye o, preferentemente, consiste en aluminio, oxígeno, azufre y un colorante opcional. Más preferentemente, la composición TOF-SIMS de capa de óxido de aluminio está libre de silicio o libre de silicio y boro (véase la figura 5). En algunos ejemplos, la composición TOF-SIMS de capa de óxido de aluminio incluye sodio y/o litio pero, preferentemente, está sustancialmente libre de potasio o está libre de potasio. Particularmente, las condiciones experimentales pueden hacer que la observación de uno o más átomos en el análisis TOF-SIMS sea difícil de identificar; por ejemplo, la masa/ion  $0^+$  se observó con poca frecuencia a 16 u, pero se observó fácilmente como el par de iones Cs,  $\text{CsO}^+$ , un resultado de la molienda de iones Cs.

La capa de óxido de aluminio puede tener un grosor inferior a 25 micrómetros, 20 micrómetros, 10 micrómetros, 5 micrómetros, 4 micrómetros, 3 micrómetros, 2 micrómetros. Preferentemente, el grosor del óxido de aluminio está en el intervalo de 1 a 25 micrómetros, de 2 a 25 micrómetros, de 3 a 20 micrómetros o de 5 a 25 micrómetros. En un ejemplo particular, la capa de óxido de aluminio tiene un grosor inferior a 10 micrómetros y el vidrio de borosilicato

tiene un grosor inferior a aproximadamente 1 micrómetro.

La capa de óxido de aluminio incluye una región de boehmita/bayerita sin desviarse de los intervalos de composición proporcionados anteriormente. Particularmente, la región de boehmita/bayerita incluye un óxido de aluminio hidratado, es decir, un óxido de aluminio con una mayor proporción de grupos hidroxilo que un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  deshidratado. Por ejemplo, la región de boehmita/bayerita incluye grupos  $\text{AlO}(\text{OH})$  y/o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . En ejemplos con la región de boehmita/bayerita, la región de boehmita/bayerita está unida directamente a la capa de vidrio de silicato. En un ejemplo, la región de boehmita/bayerita está dentro de la capa de óxido de aluminio, con una mayor proporción de grupos hidroxilo, y se posiciona entre una región con una menor proporción de grupos hidroxilo y la capa de vidrio de silicato. En otro ejemplo, la región de boehmita/bayerita se extiende a través de toda la capa de óxido de aluminio. La región de boehmita/bayerita puede identificarse en gráficas TOF-SIMS de recuentos de aluminio en el tiempo (profundidad) (véase la figura 5). Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la variación en los recuentos de aluminio en o cerca de la capa de vidrio de silicato puede deberse a una mayor friabilidad de la región de boehmita/bayerita en comparación con la mayor parte de la capa de óxido de aluminio. Se cree que esta variación, como se muestra en la figura 5 entre tiempos de molienda de aproximadamente 1300 y 2000, es indicativa de la región de boehmita/bayerita.

Como se ha indicado anteriormente, esta composición puede incluir una capa de barrera unida directamente a la capa de óxido de aluminio. Preferentemente, la capa barrera tiene una composición TOF-SIMS que incluye aluminio y oxígeno. En algunos ejemplos, la composición TOF-SIMS de capa barrera incluye además sodio y/o litio. En otros ejemplos adicionales, la composición TOF-SIMS de capa barrera puede incluir trazas de silicio. Particularmente, la friabilidad de la capa barrera imparte un fuerte aumento en el número de recuentos en el análisis TOF-SIMS.

Preferentemente, las composiciones incluyen una superficie de aluminio transportada por un sustrato. El sustrato puede estar compuesto, por ejemplo, por aluminio, una aleación de aluminio o acero inoxidable. La aleación de aluminio se puede seleccionar de la serie que consiste en una aleación de la serie 1000, una aleación de la serie 2000, una aleación de la serie 3000, una aleación de la serie 4000, una aleación de la serie 5000, una aleación de la serie 6000, una aleación de la serie 7000 y una aleación de la serie 8000. En un ejemplo preferible, la aleación de aluminio es una aleación de la serie 6000; en otro ejemplo preferible, la aleación de aluminio es una aleación de la serie 3000; en otro ejemplo más, la aleación de aluminio es una aleación de la serie 1000. El aluminio o la aleación de aluminio se puede fundir, extruir, laminar en caliente, laminar en frío, recocer o endurecer. En un caso preferible, se extruye el aluminio o la aleación de aluminio. En otro caso, el aluminio o la aleación de aluminio se lamina. En otro caso más, el aluminio o la aleación de aluminio fundido, extruido o laminado se recuece. En otro caso más, el aluminio o la aleación de aluminio fundido, extruido o laminado se endurece. En otros ejemplos, el sustrato puede ser, por ejemplo, acero inoxidable, una cerámica o un plástico.

Una característica importante es una extraordinaria resistencia a la corrosión y/o degradación proporcionada por el recubrimiento de vidrio de silicato descrito en el presente documento. Generalmente, la resistencia a la corrosión o la degradación se determina mediante el rendimiento de las muestras de prueba en los siguientes métodos de prueba. En los mismos, las muestras se evalúan en una escala de "apta/no apta"; típicamente, pasar una prueba específica se indicó por la ausencia de cambios en el aspecto visual al finalizar la prueba, mientras que el fracaso de una prueba específica se indicó por una corrosión o degradación significativa de la muestra. Algunas pruebas proporcionaron resultados menos binarios; en estas circunstancias, las muestras se calificaron adicionalmente en una escala "-/0/+": donde "-" equivale a fracaso, "0" equivale a un cambio menor en el aspecto (por ejemplo, una ligera decoloración, manchas o turbidez en menos del 10 % del área de la superficie recubierta), y equivale a ningún cambio en el aspecto visual. En el presente documento, se considera que las muestras que no muestran ningún cambio visual en el aspecto (calificación "+") han "sobresalido" en la prueba.

En un primer caso, el recubrimiento descrito en el presente documento proporciona a los materiales recubiertos resistencia a ambientes ácidos. Es decir, el producto recubierto pasa y/o sobresale en una "Prueba de pH 1". La "Prueba de pH 1" es una inmersión de 10 minutos en una solución acuosa de HCl 0,1 M a temperatura ambiente (20-25 °C).

En un segundo caso, el recubrimiento descrito en el presente documento proporciona a los materiales recubiertos resistencia a ambientes básicos. Es decir, el producto recubierto sobresale en una "Prueba de pH 13,5". La "Prueba de pH 13,5" se realiza a 25-30 °C mediante (a) inmersión durante 10 minutos en una solución de pH 1; (b) aclarado en agua y secado, (c) envejecimiento a temperatura elevada a 40 °C durante 1 h, a continuación, sin enfriamiento, (d) inmersión de 10 minutos en solución a pH 13,5, y (e) aclarado en agua y secado. Esta prueba se conoce comúnmente como norma TL 182 (Volkswagen AG).

En otro caso, el producto recubierto pasa y/o sobresale en una "Prueba de pH 14" de 2 minutos, más preferentemente una "Prueba de pH 14" de 10 minutos, o incluso más preferentemente una "Prueba de pH 14" de 30 minutos. La "Prueba de pH 14" se realiza sumergiendo la muestra de prueba en una solución acuosa de NaOH 1 M a 70 °C (pH

14). La muestra se mantiene en la solución cáustica durante al menos dos minutos, a continuación se retira, se aclara con agua y se seca. El fallo típico en la Prueba de pH 14 fue un laminado o delaminación de un recubrimiento. Por consiguiente, las muestras se evaluaron sobre una base de apta/no apta en donde las muestras que exhibieron una delaminación o laminado fallaron mientras que las muestras que mantuvieron su integridad pasaron, en muestras limitadas, se observó una ligera opacidad (enturbiamiento) después de completar la prueba; se consideró que estas muestras habían pasado la prueba. Preferentemente, las muestras no mostraron cambios (por ejemplo, sin enturbiamiento, sin corrosión, sin cambio de color) en el aspecto visual como resultado de la Prueba de pH 14; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba.

En otro caso más, el recubrimiento descrito en el presente documento proporciona a los materiales recubiertos resistencia a una prueba de pulverización de sal de ácido acético acelerada con cobre (CASS, por sus siglas en inglés) (véase la figura 6). Preferentemente, el producto recubierto pasa una "Prueba CASS de 24 horas", una "Prueba CASS de 48 horas", una "Prueba CASS de 72 horas" y/o una "Prueba CASS de 120 horas". La "Prueba CASS" es un estándar industrial conocido, por ejemplo, ASTM B368-09. El fallo típico en la prueba CASS es la corrosión por orificios. Por consiguiente, las muestras se evaluaron sobre una base de apta/no apta, en donde las muestras que exhibieron corrosión por orificios fallaron mientras que las muestras que mantuvieron su integridad pasaron. En muestras limitadas, se observaron ligeros cambios en el aspecto visual; se consideró que estas muestras habían pasado la prueba. Preferentemente, las muestras no mostraron cambios en el aspecto visual como resultado de la prueba CASS; se considera que estas muestras han "sobresalido" en las condiciones de la prueba. Adicionalmente, las muestras preferidas no mostraron cambios en el aspecto visual como resultado de una prueba CASS extendida (48 horas).

En otro caso más, el producto recubierto descrito en el presente documento pasa una "Prueba de empañamiento". La "Prueba de empañamiento" incluyó someter la muestra a vapores de ácido nítrico en una humidificación del 95-100 por ciento a aproximadamente 38 °C durante 72 horas.

Otra prueba de fallo es una "prueba de abrasión". En el presente documento, la prueba de abrasión incluyó 20 ciclos (40 longitudes) de pulido con una lana de acero de Grado 1 (medio; con un ancho de fibra de 0,06 mm) con una fuerza de 200 g/cm<sup>2</sup>. Se pueden realizar pruebas de abrasión adicionales, por ejemplo, una "prueba de lavado de coches Amtec Kistler" y/o una "prueba Taber".

Otras pruebas de fallo incluyen una "Prueba de resistencia al calor" (120 horas a 200 °C), una prueba de pulverización de sal neutra (por ejemplo, ASTM B117; 1000 horas) y una "Prueba de humedad" (300 horas). Preferentemente, el producto recubierto descrito en el presente documento pasó estas pruebas, individualmente y en grupo.

Preferentemente, el producto recubierto descrito en el presente documento pasa una "Prueba de pH 1"; pasa una "Prueba de pH 13,5", pasa una "Prueba de pH 14" de 2 minutos (preferentemente, una "Prueba de pH 14" de 10 minutos, más preferentemente, una "Prueba de pH 14" de 30 minutos); y pasa una "Prueba CASS de 24 horas" (preferentemente, una "Prueba Cass de 48 horas", una "Prueba CASS de 72 horas" o una "Prueba CASS de 240 horas").

Se divulga adicionalmente que el producto recubierto incluye un sustrato que transporta una capa de óxido de aluminio que está unida directamente a una capa de vidrio de silicato. Aquí, el producto recubierto puede estar libre de una capa de barrera, por ejemplo, la capa de óxido de aluminio puede estar unida directamente al sustrato. Preferentemente, la composición de capa de óxido de aluminio puede consistir en aluminio y oxígeno, y más preferentemente, en una relación de aproximadamente 2:3 (por ejemplo, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En otro ejemplo, la composición de capa de óxido de aluminio puede incluir aluminio, oxígeno e hidrógeno. Además, la capa de óxido de aluminio puede incluir o consistir en una región de bayerita/boehmita adyacente a la capa de vidrio de silicato.

Además, se divulga un proceso para preparar los recubrimientos de superficie o productos recubiertos descritos anteriormente. Generalmente, el proceso incluye recubrir un óxido de aluminio con una solución acuosa de silicato y a continuación polimerizar y curar un vidrio de silicato formado a partir de la solución de silicato. Una característica importante del proceso, mencionada anteriormente en la descripción de los recubrimientos de superficie, es impedir la penetración del silicato en el óxido de aluminio y evitar la disolución y aparición de aluminio en el vidrio de silicato. El control de las composiciones resultantes proporcionado por el proceso divulgado en el presente documento produce un recubrimiento o producto recubierto con una resistencia inesperada y excepcional a la corrosión y al daño.

Como mínimo, el proceso puede incluir formar una capa de óxido de aluminio recubierta con una solución acuosa de silicato y a continuación polimerizar y curar un vidrio de silicato sobre la capa de óxido de aluminio. Para una comprensión completa, el proceso se describe en el presente documento con etapas adicionales y preferibles aplicables para la formación de los recubrimientos o productos recubiertos descritos anteriormente.

La presente divulgación incluye un proceso para preparar un recubrimiento de superficie que puede incluir formar una capa de óxido de aluminio recubierta aplicando una solución acuosa de silicato a una capa de óxido de aluminio que tiene un grosor de 1 µm a 25 µm, consistiendo la capa de óxido de aluminio en una capa de aluminio anodizado sellada, teniendo la solución acuosa de silicato un pH de 11 a 13, una composición que incluye una relación de SiO<sub>2</sub> con respecto a M<sub>2</sub>O de 3,5 a 2, donde M se selecciona de Li, Na, K y una mezcla de los mismos, y una relación de

SiO<sub>2</sub> con respecto B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 10:1 a 200:1; y, posteriormente, polimerizar y curar un vidrio de silicato sobre la capa de aluminio anodizado sellada (A) calentando la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de 200 °C a 500 °C o (B) exponiendo la capa de aluminio anodizado recubierta a una fuente de infrarrojos. El proceso puede incluir además proporcionar una superficie de aluminio; anodizar la superficie de aluminio para proporcionar una capa de aluminio anodizado no sellada; y a continuación sellar en caliente la capa de óxido de aluminio no sellada para proporcionar una capa de aluminio anodizado sellada. El sellado en caliente puede incluir un tiempo de sellado en caliente de menos de 6 min/micrómetros y al menos 5 min/micrómetros, 4 min/micrómetros, 3 min/micrómetros, 2 min/micrómetros, 1 min/micrómetros, 30 s/micrómetros, o 10 s/micrómetros; en donde la formación de la capa de aluminio anodizado sellada a partir de la capa de aluminio anodizado no sellada consiste en el proceso de sellado en caliente.

Aun adicionalmente, el proceso puede incluir un tiempo entre la conclusión del proceso de sellado en caliente y la formación de la capa de aluminio anodizado recubierta de menos de 60, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos. Preferentemente, el tiempo es inferior a 5 minutos o no es mayor que la cantidad de tiempo necesaria para retirar la muestra de un baño o aparato de sellado en caliente, enfriar hasta aproximadamente temperatura ambiente y a continuación sumergirla en la solución acuosa de silicato (en la práctica, a menudo menos de 1 minuto). En otro caso, la capa de aluminio anodizado sellada puede mantenerse en una atmósfera húmeda, en agua o recubierta con agua; antes de formar la capa de aluminio anodizado recubierta aplicando la solución acuosa de silicato.

Se describe además un proceso multietapa que incluye una primera etapa de proporcionar una capa de óxido de aluminio. La capa de óxido de aluminio se puede preparar anodizando aluminio o una aleación de aluminio o mediante deposición de una capa de óxido de aluminio. Si bien son químicamente similares, las estructuras de las capas de óxido de aluminio obtenidas mediante diferentes métodos son distintas. La anodización proporciona una capa porosa ya conocida. Antes del recubrimiento con la solución de silicato, la capa de óxido de aluminio es, preferentemente, no porosa y/o incluye una alta proporción de grupos hidroxilo en una superficie exterior.

La capa de óxido de aluminio se puede proporcionar (por ejemplo, mediante anodización) sobre una superficie de aluminio, aleación de aluminio u otra superficie. En ejemplos donde la capa de óxido de aluminio se proporciona sobre una superficie de aluminio o aleación de aluminio, la superficie, preferentemente, tiene una orientación <110> o <112>. En un caso particularmente preferido, la superficie de aluminio o aleación de aluminio tiene una orientación <110>. Particularmente, la superficie de aluminio o aleación de aluminio no es monocristalina y la orientación de la superficie puede incluir otras orientaciones de cristal. En el presente documento, un aluminio o una aleación de aluminio que se designa con una orientación <110> puede incluir orientaciones <100>, <111>, <211> y <311>. Preferentemente, el aluminio o aleación de aluminio con la orientación <110> incluye al menos el 50 % de <110>; más preferentemente el 75 % de <110>; incluso más preferentemente, las orientaciones diferentes de <110>, individualmente, ocurren en menos del 20 % de la orientación de la superficie. En otro ejemplo, la superficie puede tener una orientación <200>. Preferentemente, el aluminio o aleación de aluminio con la orientación <200> incluye al menos el 75 %, 80 %, 85 %, 90 %, 95 % o aproximadamente el 100 % de orientación de la superficie <200>.

El aluminio o la aleación de aluminio pueden tener un tamaño de grano grueso o fino (según se determina mediante análisis de superficie). Preferentemente, el aluminio o la aleación de aluminio tienen un tamaño de grano fino. Por ejemplo, el aluminio o la aleación de aluminio pueden tener un tamaño de grano promedio inferior a 500 µm, 400 µm, 300 µm, 250 µm, 200 µm, 150 µm o 100 µm. En un ejemplo, el aluminio o la aleación de aluminio tienen un tamaño de grano promedio de aproximadamente 250 µm, 200 µm, 150 µm, 100 µm, 75 µm, 50 µm o 25 µm.

En un ejemplo preferible, la capa de óxido de aluminio se expone a agua a una temperatura de al menos 85 °C. Es decir, el proceso puede incluir la formación de una capa de aluminio anodizado sellada mediante un proceso de sellado en caliente. El proceso de sellado en caliente incluye exponer el aluminio anodizado, preferentemente, una capa de aluminio anodizado duro, al agua a una temperatura de al menos 85 °C, 90 °C, 95 °C, 98 °C, 99 °C, 100 °C o 101 °C. En un caso, el aluminio anodizado duro se puede sellar en caliente en agua hirviendo o casi hirviendo; en otro caso, el aluminio anodizado duro se puede sellar con vapor. Preferentemente, el aluminio anodizado se sella en caliente en agua hirviendo o casi hirviendo. Preferentemente, el agua está libre de silicatos y metales de transición (por ejemplo, níquel) y/u otros aditivos selladores. El sellado en caliente de la capa de aluminio anodizado duro puede incluir exponer el aluminio anodizado duro a agua caliente durante al menos 5 min/micrómetros, 4 min/micrómetros, 3 min/micrómetros, 2 min/micrómetros, 1 min/micrómetros, 30 s/micrómetros, o 10 s/micrómetros. Preferentemente, el proceso incluye la formación de hidróxidos de aluminio sobre la superficie expuesta de la capa de óxido de aluminio durante la exposición de los materiales al agua a una temperatura de al menos 85 °C. Opcionalmente, el proceso puede incluir la formación de hidróxidos de aluminio dentro de la capa de óxido de aluminio. Más preferentemente, el proceso incluye la formación de una región de boehmita/bayerita en la capa de óxido de aluminio.

La capa de óxido de aluminio (por ejemplo, la capa de aluminio anodizado sellada tiene un grosor de 1 µm a 25 µm. Específicamente, la capa de óxido de aluminio puede tener un grosor inferior a 25 micrómetros, 20 micrómetros, 10 micrómetros, 5 micrómetros, 4 micrómetros, 3 micrómetros, 2 micrómetros. Preferentemente, el grosor del óxido de aluminio está dentro de un intervalo de 2 a 25 micrómetros, de 3 a 20 micrómetros o de 5 a 25 micrómetros. En un ejemplo particular, la capa de óxido de aluminio tiene un grosor inferior a 10 micrómetros.



En un ejemplo específico, la capa de óxido de aluminio es una capa de aluminio anodizado sellada que tiene una composición que está libre de silicatos, preferentemente, libre de silicio y, más preferentemente, libre de níquel. Por ejemplo, la capa de aluminio anodizado sellada puede tener una composición que incluya o consista en el 75 % en peso al 85 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 3,5 % en peso al 5,5 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y del 12,5 % en peso al 17,5 % en peso de  $\text{SO}_3$ .

El proceso incluye recubrir la capa de óxido de aluminio con una solución acuosa de silicato; es decir, formar una capa de óxido de aluminio recubierta, donde la capa de óxido de aluminio transporta una capa/recubrimiento de una solución acuosa de silicato. Por ejemplo, la capa de óxido de aluminio recubierta puede ser una capa de aluminio anodizado recubierta. En un ejemplo particularmente preferible, el proceso incluye aplicar una solución acuosa de silicato a la capa de aluminio anodizado sellada. Preferentemente, la solución acuosa de silicato se mantiene a una temperatura inferior a 30 °C, 25 °C o 20 °C.

La capa de óxido de aluminio recubierta preferentemente incluye o consiste en la capa de óxido de aluminio (por ejemplo, la capa de aluminio anodizado sellada) y una capa de solución de silicato. La capa de solución de silicato puede tener un grosor de 0,1  $\mu\text{m}$  a 5  $\mu\text{m}$ , de 0,5  $\mu\text{m}$  a 4  $\mu\text{m}$ , de 1  $\mu\text{m}$  a 3  $\mu\text{m}$ .

La solución acuosa de silicato tiene un pH de 11 a 13, de 11 a 12 o de 11 a 11,5. Preferentemente, la solución acuosa de silicato tiene una composición que incluye una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{M}_2\text{O}$  de 3,5 a 2, de 3,5 a 2,25, de 3,5 a 2,5, de 3,5 a 2,75 o de 3,5 a 3, donde M se selecciona de Li, Na, K y una mezcla de los mismos. La solución acuosa de silicato tiene una composición que incluye una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{B}_2\text{O}_3$  de 10:1 a 200:1.

En un caso, el proceso de recubrimiento puede incluir sumergir la capa de óxido de aluminio en la solución acuosa de silicato y a continuación retirar la capa de aluminio anodizado recubierta de la solución acuosa de silicato. En otro caso, el proceso de recubrimiento puede incluir un revestimiento por pulverización o un revestimiento con rodillo de la capa de óxido de aluminio con la solución acuosa de silicato.

El proceso de recubrimiento, preferentemente, excluye la formación de aluminosilicatos. Más preferentemente, el proceso incluye prevenir la formación de un aluminosilicato. En un ejemplo, prevenir la formación de aluminosilicato puede incluir prevenir la penetración de la solución acuosa de silicato en la capa de óxido de aluminio. Más preferentemente, prevenir la formación del aluminosilicato incluye prevenir la disolución del aluminio de la capa de óxido de aluminio en la solución acuosa de silicato. Por ejemplo, el proceso de recubrimiento evita la difusión del silicato en la alúmina y/o la interdifusión del silicato y la alúmina, proporcionando así un producto que está libre de aluminosilicato o interdifusión de silicato/alúmina. Los procesos para prevenir la penetración de la solución acuosa de silicato en la capa de óxido de aluminio pueden incluir sellar los poros en la capa de óxido de aluminio para reducir la penetración de la solución de silicato y, por lo tanto, la formación de capas intersticiales de Al/Si, proporcionando una capa de óxido de aluminio no porosa, y/o secar rápidamente la solución acuosa de silicato para reducir o eliminar la movilidad de los átomos de silicio. Los procesos para prevenir la disolución del aluminio de la capa de óxido de aluminio en la solución acuosa de silicato pueden incluir hidratar de forma incompleta la capa de óxido de aluminio o reducir el porcentaje de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en la capa de óxido de aluminio, realizando el proceso de recubrimiento a una temperatura reducida (por ejemplo, enfriando la solución acuosa de silicato y/o la capa de óxido de aluminio) y/o secando rápidamente la solución acuosa de silicato. En un ejemplo, el proceso puede incluir precalentar la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 100 °C inmediatamente después de la formación de la capa de óxido de aluminio recubierta. En otro ejemplo, el proceso puede incluir secar la capa de aluminio anodizado recubierta inmediatamente después de la formación de la capa de óxido de aluminio recubierta. En otro ejemplo, el proceso puede incluir reducir el contenido de agua en la capa de aluminio anodizado recubierta en al menos un 25 %, 50 % o un 75 % inmediatamente después de la formación de la capa de óxido de aluminio recubierta.

El proceso, preferentemente, incluye además aplicar rápidamente la solución acuosa de silicato a la capa de óxido de aluminio después del sellado en caliente (es decir, exponer la capa de óxido de aluminio al agua caliente). Por ejemplo, el proceso puede incluir formar una capa de aluminio anodizado recubierta aplicando la solución acuosa de silicato dentro de los 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos después de la conclusión del proceso de sellado en caliente. Es decir, el proceso puede incluir sumergir la capa de aluminio anodizado sellada en la solución acuosa de silicato; o recubrir por pulverización o recubrir por rodillo la capa de aluminio anodizado sellada con la solución acuosa de silicato dentro de los 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos después de la conclusión del proceso de sellado en caliente.

Como alternativa, el proceso puede incluir retener o mantener la capa de óxido de aluminio sellada en caliente en una atmósfera con una humedad relativa de al menos el 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o aproximadamente el 100 % antes de recubrir la capa de óxido de aluminio con la solución acuosa de silicato. Por ejemplo, una capa de aluminio anodizado duro sellada se puede mantener en una atmósfera con una humedad relativa de al menos el 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 90 % o aproximadamente el 100 % durante un período superior a 45 min, 1 h, 2 h, 3 h o 4 h y, a continuación, recubrir con una solución acuosa de silicato. En otro ejemplo, el proceso puede incluir retener o mantener en agua la capa de óxido de aluminio expuesta al agua caliente y a continuación recubrirla con una solución acuosa de silicato. Preferentemente, la capa de óxido de aluminio se mantiene en agua a una temperatura inferior a 75 °C, 65 °C, 60 °C, 55 °C, 50 °C, 45 °C, 40 °C, 35 °C, 30 °C, 25 °C o 20 °C. Por ejemplo, el proceso puede incluir retener,

mantener o sumergir la capa de aluminio anodizado sellada en agua; y a continuación formar la capa de aluminio anodizado recubierta aplicando la solución acuosa de silicato.

La capa de óxido de aluminio recubierta incluye una solución acuosa de un silicato de metal alcalino transportado sobre la superficie de un óxido de aluminio. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la capa de óxido de aluminio recubierta y seca puede incluir suficiente agua para permitir la disolución del silicato de metal alcalino de la capa de óxido de aluminio. Es decir, antes de una etapa de polimerización y curado, el silicato de metal alcalino transportado sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio se puede disolver o eliminar de la superficie, por ejemplo, lavando la superficie en agua o una solución alcalina (por ejemplo, NaOH 0,01 M<sup>ac</sup> o NaOH 0,1 M<sup>ac</sup>).

Una etapa importante en la preparación del producto recubierto/resistente a la corrosión es la polimerización y curado de un vidrio de silicato. El vidrio de silicato se puede formar calentando y deshidratando una solución acuosa de un silicato de metal alcalino transportado sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio. Como alternativa, el vidrio de silicato se puede formar mediante la activación infrarroja de la solución acuosa de silicato de metal alcalino transportada sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio.

En un ejemplo, el calentamiento de la capa de óxido de aluminio recubierta facilita la retirada de la oblea del recubrimiento, la deshidratación-polimerización de los grupos de SiO<sub>4</sub> y el curado del vidrio de silicato. Por ejemplo, el proceso puede incluir polimerizar y curar un vidrio de silicato calentando la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de 200 °C a 500 °C. La temperatura de polimerización y curado puede estar en el intervalo de 200 °C a 500 °C, preferentemente, esta temperatura es de 200 °C a 400 °C, de 250 °C a 350 °C, de 260 °C a 325 °C, o de 260 °C a 300 °C. Más preferentemente, la polimerización y curado del vidrio de silicato incluye calentar la superficie del sustrato, es decir, la capa de aluminio anodizado recubierta, a una temperatura de 240 °C a 320 °C, de 260 °C a 300 °C, de 270 °C a 290 °C, o 280 °C.

La polimerización y curado del vidrio de silicato incluye preferentemente el rápido calentamiento y la deshidratación del silicato acuoso de metal alcalino. De manera inesperada, la capa de óxido de aluminio recubierta es resistente al conocido agrietamiento y/o cuarteo de la superficie causado por el rápido calentamiento y/o la deshidratación de la capa de óxido de aluminio (véase la figura 7). Mientras que las capas de óxido de aluminio se agrietarían, cuartearían o delaminarían; la capa de óxido de aluminio recubierta se puede calentar hasta la temperatura de polimerización y curado a una velocidad de 1 °C/s, 10 °C/s, 25 °C/s, 50 °C/s o 100 °C/s; o una velocidad de al menos 10 °C/s, 25 °C/s, 50 °C/s o 100 °C/s. Mientras que la identificación visual de agrietamiento, cuarteo o delaminación es fácilmente evidente, las superficies dañadas se identifican más fácilmente por fallos en los métodos de prueba descritos en el presente documentos (por ejemplo, la "Prueba de pH 1", la "Prueba de pH 14" o la "Prueba CASS"). En un ejemplo preferible, la polimerización y el curado del vidrio de silicato incluye el calentamiento de la capa de silicato (solución/vidrio) pero un calentamiento incompleto del sustrato subyacente.

El calentamiento y la deshidratación de la solución acuosa de silicato transportada sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio se pueden lograr, por ejemplo, por calentamiento directo en un horno, calentamiento mediante lámparas, un proceso de vacío o una combinación de los mismos. En un ejemplo preferible, la capa de óxido de aluminio recubierta se calienta en un horno. En un caso, la capa de óxido de aluminio recubierta se calienta en un horno convencional. En otro caso, la capa de óxido de aluminio recubierta se calienta en un horno de convección que permite una elevación más rápida y uniforme de la temperatura de la capa de óxido de aluminio recubierta. En otro caso más, la capa de óxido de aluminio recubierta se transporta a través de una zona de calentamiento (por ejemplo, en un horno transportador). Incluso más preferentemente, el óxido de aluminio recubierto se calienta hasta la temperatura de polimerización y curado a una velocidad de al menos 20 °C/s, se calienta durante un tiempo de calentamiento inferior a aproximadamente 30 min y a continuación se retira de la fuente de calor a una temperatura inferior a 50 °C, 40 °C o 30 °C, preferentemente se retira de la fuente de calor a una temperatura de aproximadamente 20-25 °C (temperatura ambiente estándar). Preferentemente, el calentamiento directo es durante un tiempo de calentamiento inferior a aproximadamente 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min o 30 min. Más preferentemente, el tiempo de calentamiento es inferior a aproximadamente 15 min.

En otro ejemplo, el vidrio de silicato se puede formar mediante la activación infrarroja de la capa de silicato de metal alcalino transportada sobre la superficie de la capa de óxido de aluminio. Por ejemplo, la capa de óxido de aluminio recubierta puede polimerizarse y el vidrio de silicato puede curarse exponiendo la capa de aluminio anodizado recubierta a una fuente de infrarrojos (IR). En un caso, la capa de óxido de aluminio recubierta se expone a lámparas de calor IR (por ejemplo, lámparas de onda corta o media). En otro caso, la capa de óxido de aluminio recubierta se transporta a través de una región de exposición a IR (por ejemplo, en un transportador). La transmisión de IR desde la fuente de IR puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 μm (IR de onda corta), de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 μm (IR de onda media o IR intermedia), o de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 μm (IR-B). Preferentemente, la exposición a IR es por un tiempo de exposición inferior a aproximadamente 15 segundos, 30 segundos, 45 segundos, 60 segundos, 90 segundos, 120 segundos, 3 min, 4 min, 5 min o 10 min. Más preferentemente, un tiempo de exposición inferior a aproximadamente 15 segundos, 30 segundos, 45 segundos, 60 segundos, 90 segundos o 120 segundos.

De manera inesperada, el vidrio de silicato curado por IR es resistente al conocido agrietamiento y/o cuarteo de la

superficie, mientras que las capas de óxido de aluminio se agrietan, cuartean o delaminan; la capa de óxido de aluminio recubierta se puede exponer a la fuente de IR y el vidrio de silicato curado resultante aparece como una superficie uniforme e ininterrumpida (véase la figura 7). Mientras que la identificación visual de agrietamiento, cuarteo o delaminación es a menudo visualmente evidente, las superficies dañadas se identifican más fácilmente si fallan los métodos de prueba descritos en el presente documentos (por ejemplo, la "Prueba de pH 1", la "Prueba de pH 14" y/o la "Prueba CASS"). En el presente documento, los productos que transportan el vidrio de silicato curado por IR pasan la "Prueba de pH 1", la "Prueba de pH 14" y la "Prueba CASS".

En un ejemplo específico, el proceso para preparar un recubrimiento de superficie puede consistir en formar una capa de aluminio anodizado recubierta mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización o revestimiento con rodillo de una capa de aluminio anodizado sellada que tiene un grosor de aproximadamente 1 µm a 25 µm con una solución acuosa de silicato. La capa de aluminio anodizado recubierta puede consistir en la capa de aluminio anodizado sellada y una capa de solución de silicato, donde la capa de solución de silicato tiene un grosor de 1 µm a 3 µm, y la capa de aluminio anodizado sellada tiene una composición que incluye del 75 % en peso al 85 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 3,5 % en peso al 5,5 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y del 12,5 % en peso al 17,5 % en peso de  $\text{SO}_3$ , y está libre de níquel y silicio. Posteriormente, el proceso incluye polimerizar y curar la capa de aluminio anodizado recubierta para formar un vidrio de silicato no poroso, la polimerización y el curado incluyen calentar la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de 225 °C a 300 °C. En donde, las características de grosor, composición y calentamiento descritas anteriormente pueden refinarse aún más mediante las divulgaciones generales correspondientes.

En otro ejemplo específico, el proceso puede consistir en sellar en caliente una capa de aluminio anodizado exponiendo la capa de aluminio anodizado a agua a una temperatura de al menos 85 °C, 95 °C o 100 °C. Posteriormente, el proceso incluye (A) formar una capa de aluminio anodizado recubierta mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización o revestimiento con rodillo de la capa de aluminio anodizado sellada con una solución acuosa de silicato dentro de los 20, 15, 10 o 5 minutos después de la conclusión del proceso de sellado en caliente, o (B) mantener la capa de aluminio anodizado sellada en agua después del proceso de sellado en caliente y a continuación formar la capa de aluminio anodizado recubierta mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización o revestimiento con rodillo con la solución acuosa de silicato. En el presente documento, la capa de aluminio anodizado sellada tiene un grosor de 1 µm a 25 µm, la capa de aluminio anodizado recubierta consiste en la capa de aluminio anodizado sellada y una capa de solución de silicato que tiene un grosor de 1 µm a 3 µm, y la capa de aluminio anodizado sellada tiene una composición que incluye del 75 % en peso al 85 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , del 3,5 % en peso al 5,5 % en peso de  $\text{H}_2\text{O}$ , y del 12,5 % en peso al 17,5 % en peso de  $\text{SO}_3$ , y está libre de níquel y silicio. Posteriormente, el proceso incluye polimerizar y curar la capa de aluminio anodizado recubierta para formar un vidrio de silicato no poroso, la polimerización y el curado incluyen calentar la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de 225 °C a 300 °C. En donde, las características de grosor, composición y calentamiento descritas anteriormente pueden refinarse aún más mediante las divulgaciones generales correspondientes.

## Ejemplos

A modo de ejemplo y no de limitación, las muestras de prueba, preparadas de la siguiente manera, son ilustrativas de diversas realizaciones de la presente divulgación e ilustran además las pruebas experimentales realizadas,

La solución acuosa de silicato descrita en el presente documento puede ser una solución de borosilicato alcalino que contiene una mezcla de contraiones metálicos de sodio y litio. La solución de borosilicato alcalino se puede preparar combinando soluciones líquidas concentradas de silicato de sodio y silicato de litio, comerciales. A continuación, añadir a esta solución de litio-sodio una solución de bórax (tetrahidrato de sodio decahidrato ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en agua). La concentración final de bórax en la solución de recubrimiento puede estar entre el 1-5 % en peso. En un ejemplo, la solución acuosa de silicato contiene el 13,0 % de  $\text{SiO}_2$ , el 1,7 % de  $\text{Na}_2\text{O}$ , el 1,2 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ , el 1,1 % de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y el 83,0 % de  $\text{H}_2\text{O}$  en peso, y tenía una gravedad específica de aproximadamente 1,15. Antes de su uso, la solución se filtró a través de un filtro de 1,2 mm. La solución acuosa de silicato tiene una gravedad específica de 1,136 y se mantuvo a 20 °C.

Se usaron los siguientes procedimientos generales para producir muestras de prueba:

**Anodización:** Se realizaron pruebas de componentes en formas de prueba de molduras de automóviles que se produjeron mediante extrusión y tratamiento térmico de una aleación de aluminio de la serie 6061. Las formas de prueba tenían aproximadamente 100 mm por 500 mm e incluían un perfil de sección transversal de varios niveles. La forma de aluminio se desengrasó (alcalina), se desmutó (ácido nítrico) y a continuación se anodizó en un baño de ácido sulfúrico a 19 °C, durante 15 min, a 16 V y 1,5 A/dm<sup>2</sup>. A continuación, la muestra anodizada se aclaró tres veces con agua DI. Esto produjo una capa de aluminio anodizado sin sellar transportada sobre la forma de aluminio.

**Sellado en caliente:** Después de la anodización y a menos que se indique lo contrario, las muestras de prueba se sellaron en caliente a aproximadamente 97 °C siguiendo procedimientos industriales estándar. Se estableció un estándar de prueba con un tiempo de sellado en caliente de 2 minutos por micrómetros de anodización (por ejemplo, 20 minutos para una capa anodizada de 10 micrómetros de grosor).

**Recubrimiento:** Se recubrieron muestras de prueba (selladas en caliente o no) con una solución acuosa de silicato mediante inmersión, revestimiento por pulverización o revestimiento con rodillo para proporcionar un grosor de recubrimiento de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 5 µm. Preferentemente, las muestras de prueba se sumergieron en la solución acuosa de silicato durante cinco minutos. A menos que se indique lo contrario, la solución acuosa de silicato era la solución de borosilicato alcalino descrita anteriormente.

**Polimerización y curado:** Las muestras de prueba recubiertas se sometieron a temperaturas elevadas para polimerizar y curar los recubrimientos de silicato. Las temperaturas se pueden aplicar mediante un horno estándar, de convección o IR. Los tiempos de curado (tiempo sometido a temperaturas elevadas) variaron de aproximadamente 3 a 30 minutos. No se obtuvo ningún beneficio por un calentamiento de más de 30 minutos.

Las muestras de prueba se sometieron a las siguientes pruebas: una prueba CASS de 24 horas, una prueba de pH 14 de 2 minutos, una prueba de empañamiento y una prueba de abrasión. La Tabla 1 proporciona datos sobre la preparación de muestras comparativas de la técnica anterior:

Número de muestra	Sellado	Tiempo de anodización hasta recubrir	Tipo de recubrimiento	Tiempo de curado <sup>1</sup>	Ref.
<b>C1</b>	Ninguno	0	ABS <sup>2</sup>	3 min	Jennings <sup>3</sup>
<b>C2</b>	Ninguno	0	ABS <sup>2</sup>	7 min	Jennings <sup>3</sup>
<b>C3</b>	Ninguno	0	ABS <sup>2</sup>	15 min	Jennings <sup>3</sup>
<b>C4</b>	Ninguno	0	ABS <sup>2</sup>	30 min	Jennings <sup>3</sup>
<b>C5</b>	A continuación, enfriar durante 800 s Calentar durante 800 s	0	0,5 % en peso silicato de sodio	0	Lawlor <sup>4</sup>

1: Tiempo a una temperatura de curado de 280 °C.

2: La solución de borosilicato alcalino descrita anteriormente.

3: Pat. de EE.UU. N.º 8.173.221

4: Pat. de EE.UU. N.º 7.851.025

La Tabla 2 proporciona datos sobre la preparación de muestras comparativas que pueden verse como modificaciones de la técnica anterior:

Número de muestra	Sellado	Tiempo de anodización hasta recubrir	Tipo de recubrimiento	Tiempo de curado <sup>1</sup>	Ref.
<b>C6</b>	Ninguno	5 h	ABS <sup>2</sup>	15 min	Jennings <sup>3</sup>
<b>C7</b>	Ninguno	24 h	ABS <sup>2</sup>	15 min	Jennings <sup>3</sup>
<b>C8</b>	A continuación, enfriar durante 800 s Calentar durante 800 s	0	ABS <sup>2</sup>	15 min	Lawlor <sup>4</sup>

1: Tiempo a una temperatura de curado de 280 °C,

2: La solución de borosilicato alcalino descrita anteriormente.

3: Pat. de EE.UU. N.º 8.173.221

4: Pat. de EE.UU. N.º 7.851.025

La Tabla 3 proporciona datos sobre la preparación de las muestras divulgadas en el presente documento usando la solución de borosilicato alcalino descrita anteriormente:

Muestra	Sellado en caliente <sup>1</sup>	Tiempo de sellado hasta recubrir <sup>2</sup>	Tiempo de curado <sup>3</sup>
<b>1</b>	0,5	0	15
<b>2</b>	2	0	15
<b>3</b>	6	0	15
<b>4</b>	2	5 <sup>4</sup>	15
<b>5</b>	2	24 <sup>4</sup>	15
<b>6</b>	2	5 <sup>5</sup>	15
<b>7</b>	2	24 <sup>5</sup>	15
<b>8</b>	2	0	3
<b>9</b>	2	0	7
<b>10</b>	2	0	30

1: Tiempo de sellado en caliente en minutos por micrómetros de grosor de la capa anodizada.

2: El tiempo en horas entre el sellado en caliente y el recubrimiento con la solución de borosilicato alcalino.

3: Tiempo a una temperatura de curado de 280 °C.

4: Las muestras se mantuvieron en aire a temperatura ambiente durante el tiempo entre el sellado en caliente y el recubrimiento.

5 5: Las muestras se mantuvieron en agua a temperatura ambiente durante el tiempo entre el sellado en caliente y el recubrimiento.

La Tabla 4 proporciona los resultados de prueba para todas las muestras.

Número de muestra	CASS de 24 horas	pH 14 de 2 min	Empañamiento	Abrasión
<b>C1</b>	F	P(0)	F	P(0)
<b>C2</b>	F	P(+)	F	P(0)
<b>C3</b>	F	P(+)	P(0)	P(0)
<b>C4</b>	F	P(+)	P(+)	P(0)
<b>C5</b>	F	F	F	F
<b>C6</b>	F	P(0)	P(0)	P(0)
<b>C7</b>	F	P(0)	P(0)	P(0)
<b>C8</b>	F	P(+)	F	P(0)
<b>1</b>	P(+)	P(+)	P(+)	P(+)
<b>2</b>	P(+)	P(+)	P(+)	P(+)
<b>3</b>	P(0)	P(0)	P(+)	P(+)
<b>4</b>	P(0)	F	P(0)	P(0)
<b>5</b>	P(0)	F	P(0)	P(0)
<b>6</b>	P(0)	P(0)	P(0)	F
<b>7</b>	P(0)	P(0)	P(0)	F
<b>8</b>	P(+)	P(0)	F	P(0)
<b>9</b>	P(0)	P(+)	P(0)	P(0)
<b>10</b>	P(+)	P(+)	P(+)	P(+)

10 Pruebas TOF-SIMS: La Muestra comparativa 3 (no sellada) y la Muestra 2 (sellada) se molieron con iones y el análisis de composición se completó mediante espectroscopía de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo (TOF-SIMS). Las distancias de molienda fueron de aproximadamente 1 micrómetro por ciclo. La Tabla 5 proporciona porcentajes atómicos de silicio y aluminio (equilibrio de oxígeno):

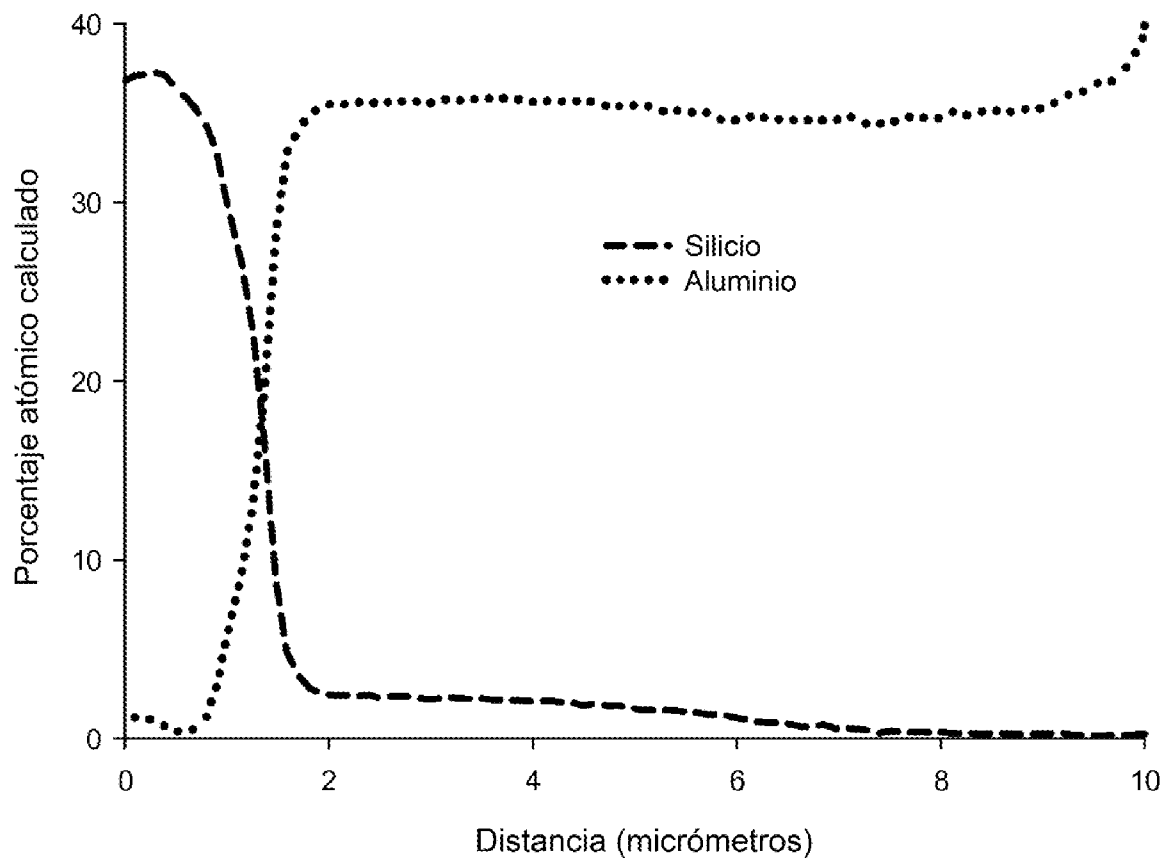
Ciclo de molienda	Muestra comparativa C3		Muestra 2	
	Si	Al	Si	Al
1	29,4	0,9	30,0	1,4
2	28,6	0,1	29,3	0,1
3	28,5	0,1	29,3	0,2
4	28,3	0,0	3,2	29,3
5	28,7	0,2	0,0	34,0
6	1,4	31,7	0,0	33,8
7	1,3	32,9	0,0	34,2
8	0,6	32,7	0,0	34,3
9	0,4	33,2	0,0	34,9
10	0,4	33,1	0,0	34,4
11	0,8	33,3	0,0	34,8
12	1,0	32,7	0,0	34,9
13	0,6	33,0	0,0	34,7
14	0,4	33,7	0,0	90
15	0,5	33,2	0,0	100
16	0,5	37,9	0,0	100
17	0,0	99,5	0,0	99,7
18	0,0	99,8	0,0	100

## REIVINDICACIONES

1. Un producto estratificado que comprende:  
una capa de óxido de aluminio que tiene una composición libre de silicatos;  
5 incluyendo la capa de óxido de aluminio una región de bohemita/bayerita que incluye grupos  $\text{AlO}(\text{OH})$  y/o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; y una capa de vidrio de silicato transportada por la capa de óxido de aluminio, unida directamente a la región de bohemita/bayerita y que tiene una composición EDX de capa de vidrio de silicato que consiste en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio, opcionalmente potasio y boro; en donde la composición EDX de capa de vidrio de silicato está libre de aluminio; y  
10 en donde el producto estratificado se puede obtener aplicando una solución acuosa de silicato a una capa de óxido de aluminio que tiene un grosor de  $1\text{ }\mu\text{m}$  a  $25\text{ }\mu\text{m}$ , consistiendo la capa de óxido de aluminio en una capa de aluminio anodizado sellada e incluyendo una región de bohemita/bayerita que incluye grupos  $\text{Al}(\text{OH})$  y/o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , teniendo la solución acuosa de silicato un pH de 11 a 13, una composición que incluye una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{M}_2\text{O}$  de 3,5 a 2, donde M se selecciona de Li, Na, K y una mezcla de los mismos, y una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{B}_2\text{O}_3$  de 10:1 a 200:1; y, posteriormente, polimerizar y curar un vidrio de silicato sobre la capa de aluminio anodizado sellada (A) calentando la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  o (B) exponiendo la capa de aluminio anodizado recubierta a una fuente de infrarrojos.
2. El producto estratificado de la reivindicación 1, en donde la capa de óxido de aluminio tiene una composición EDX  
20 que está libre de silicio, boro y/o níquel.
3. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de vidrio de silicato tiene una composición que incluye del 55 % en peso al 98 % en peso de  $\text{SiO}_2$ , hasta el 6,7 % en peso de  $\text{B}_2\text{O}_3$  y del 2,3 % al 36 % en peso de  $\text{M}_2\text{O}$ , en donde M se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio y una mezcla de los mismos; preferentemente, en donde M es una mezcla de Li y Na, por ejemplo, con una relación de Li:Na de 1:10 a 10:1; en donde la capa de vidrio de silicato incluye menos del 0,1 % en peso de aluminio, preferentemente menos del 0,01 % en peso de aluminio, incluso más preferentemente menos del 0,001 % en peso de aluminio.
4. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de vidrio de silicato  
30 tiene una composición TOF-SIMS que consiste en silicio, oxígeno, sodio, opcionalmente litio y opcionalmente boro; en donde los datos TOF-SIMS de la capa de vidrio de silicato muestran una pequeña cantidad de aluminio.
5. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de vidrio de silicato tiene un grosor en el intervalo de 50 nm a 3000 nm, de 50 nm a 2000 nm, de 50 nm a 1500 nm, de 100 nm a 1500 nm,  
35 de 250 nm a 1500 nm o de 500 nm a 1000 nm.
6. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de óxido de aluminio tiene una composición EDX que consiste en aluminio, oxígeno, azufre y un colorante opcional.
7. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de óxido de aluminio  
40 tiene una composición TOF-SIMS que consiste en aluminio, oxígeno, azufre y un colorante opcional; en donde la composición TOF-SIMS de capa de óxido de aluminio está libre de silicio.
8. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende además una superficie  
45 de aluminio; en donde la capa de óxido de aluminio está unida directamente a la superficie de aluminio.
9. El producto estratificado de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un sustrato que transporta la capa de óxido de aluminio y se selecciona del grupo que consiste en aluminio, una aleación de aluminio y acero inoxidable.
10. Un método para preparar un recubrimiento de superficie que comprende: formar una capa de óxido de aluminio  
50 recubierta aplicando una solución acuosa de silicato a una capa de óxido de aluminio que tiene un grosor de  $1\text{ }\mu\text{m}$  a  $25\text{ }\mu\text{m}$ , consistiendo la capa de óxido de aluminio en una capa de aluminio anodizado sellada e incluyendo una región de bohemita/bayerita que incluye grupos  $\text{Al}(\text{OH})$  y/o  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , teniendo la solución acuosa de silicato un pH de 11 a 13, una composición que incluye una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{M}_2\text{O}$  de 3,5 a 2, donde M se selecciona de Li, Na, K y una mezcla de los mismos, y una relación de  $\text{SiO}_2$  con respecto a  $\text{B}_2\text{O}_3$  de 10:1 a 200:1; y, posteriormente, polimerizar y curar un vidrio de silicato sobre la capa de aluminio anodizado sellada (A) calentando la capa de aluminio anodizado recubierta a una temperatura de  $200\text{ }^\circ\text{C}$  a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  o (B) exponiendo la capa de aluminio anodizado recubierta a una fuente de infrarrojos.  
60
11. El método de la reivindicación 10 que comprende además:  
proporcionar una superficie de aluminio; anodizar la superficie de aluminio para proporcionar una capa de aluminio anodizado no sellada; y a continuación sellar en caliente la capa de óxido de aluminio no sellada para proporcionar una capa de aluminio anodizado sellada.  
65
12. El método de la reivindicación 11, que comprende además un tiempo de sellado en caliente de menos de

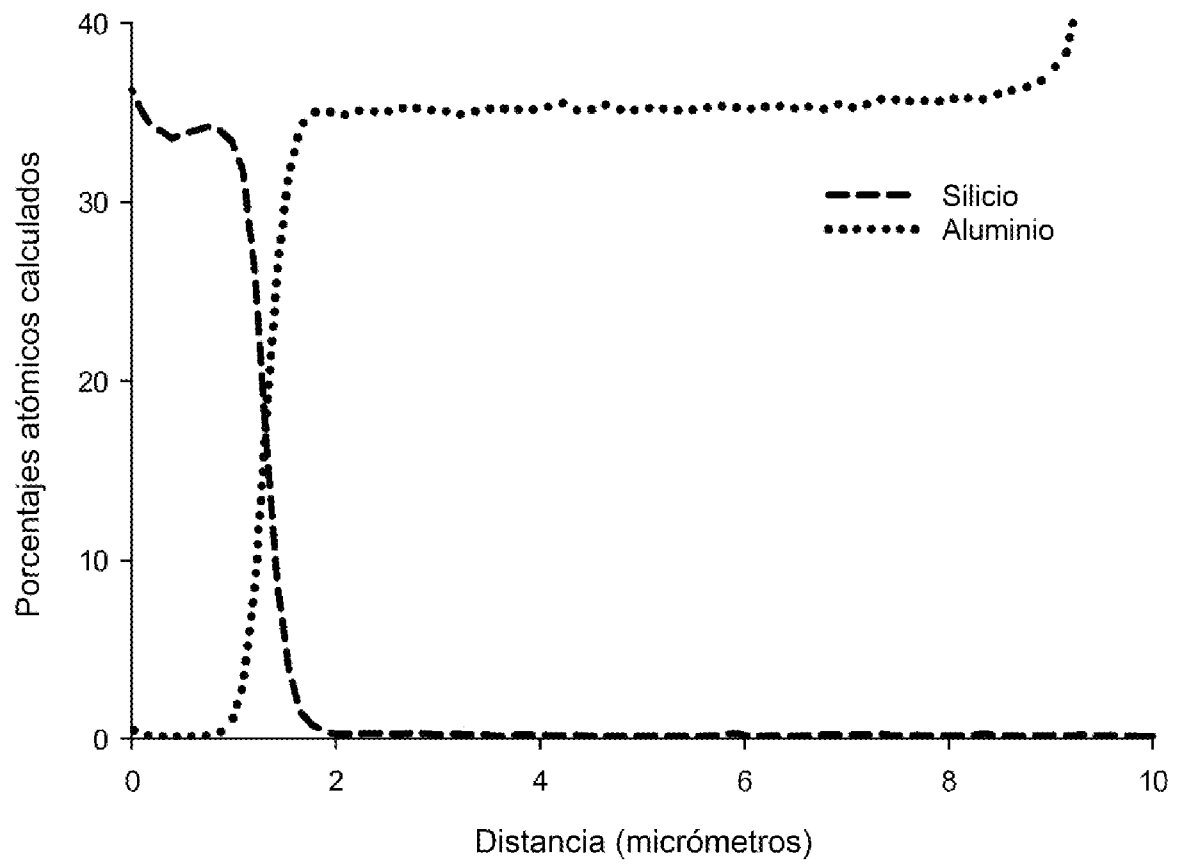
6 min/micrómetros y al menos 5 min/micrómetros, 4 min/micrómetros, 3 min/micrómetros, 2 min/micrómetros, 1 min/micrómetros, 30 s/micrómetros, o 10 s/micrómetros; en donde la formación de la capa de aluminio anodizado sellada a partir de la capa de aluminio anodizado no sellada consiste en el proceso de sellado en caliente.

- 5 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 12, que comprende además un tiempo entre el sellado en caliente de la capa de aluminio anodizado no sellada y la formación de la capa de aluminio anodizado recubierta de menos de 60, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10 o 5 minutos.
- 10 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende además mantener la capa de aluminio anodizado sellada en una atmósfera húmeda, en agua o recubierta con agua; y a continuación formar la capa de aluminio anodizado recubierta aplicando la solución acuosa de silicato.

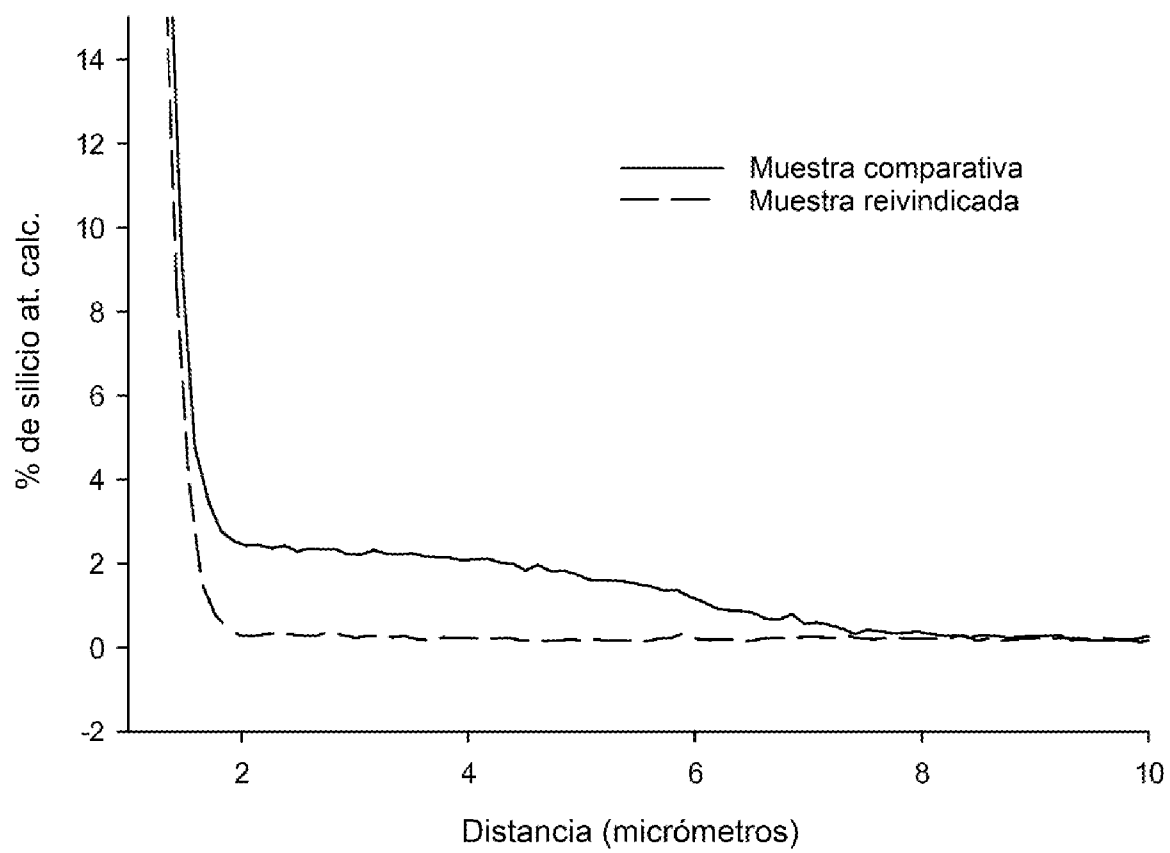


**FIG. 1**





**FIG. 2**



**FIG. 3**

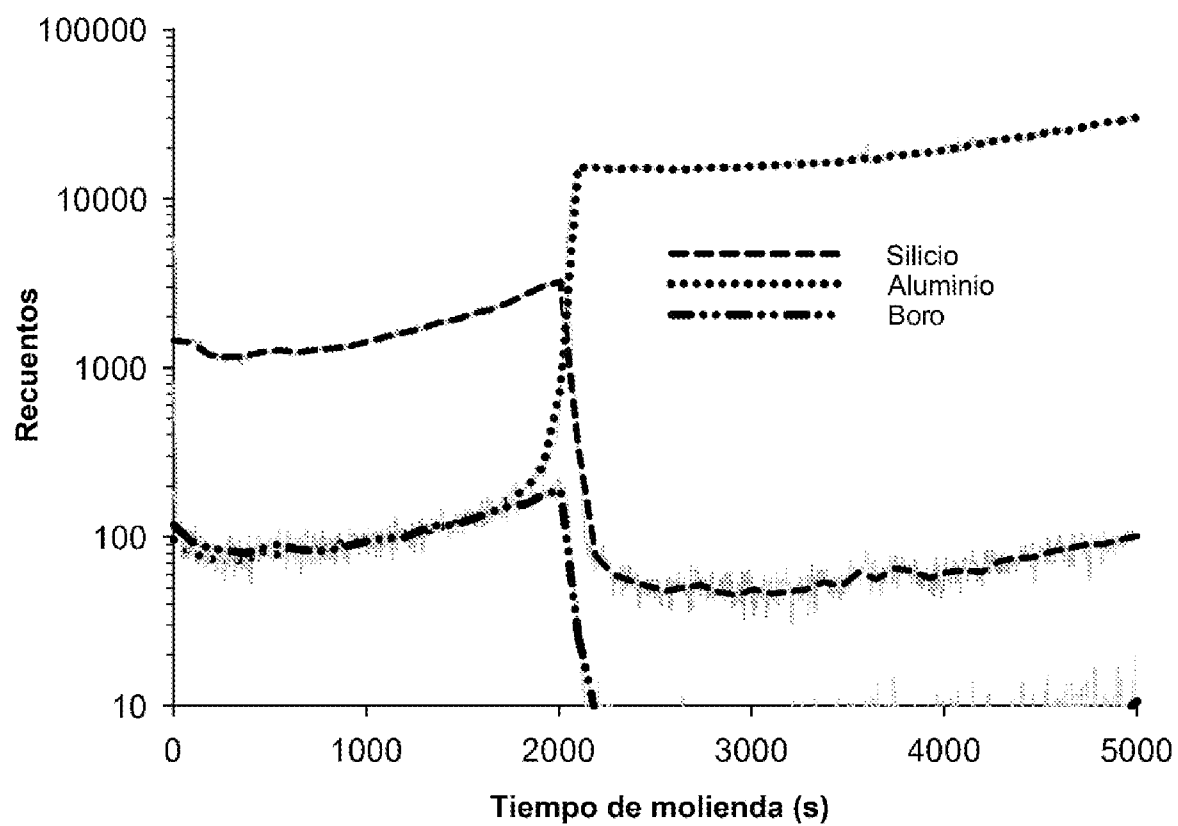


FIG. 4

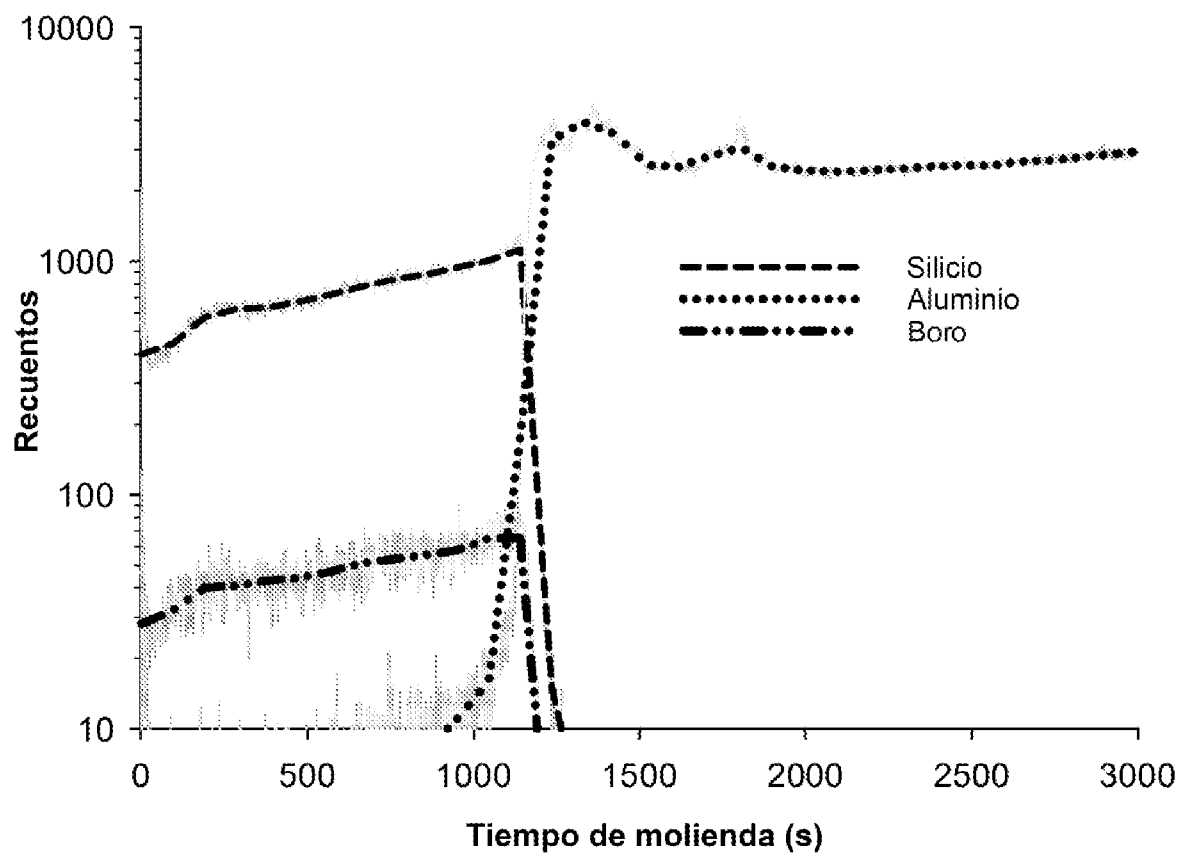


FIG. 5

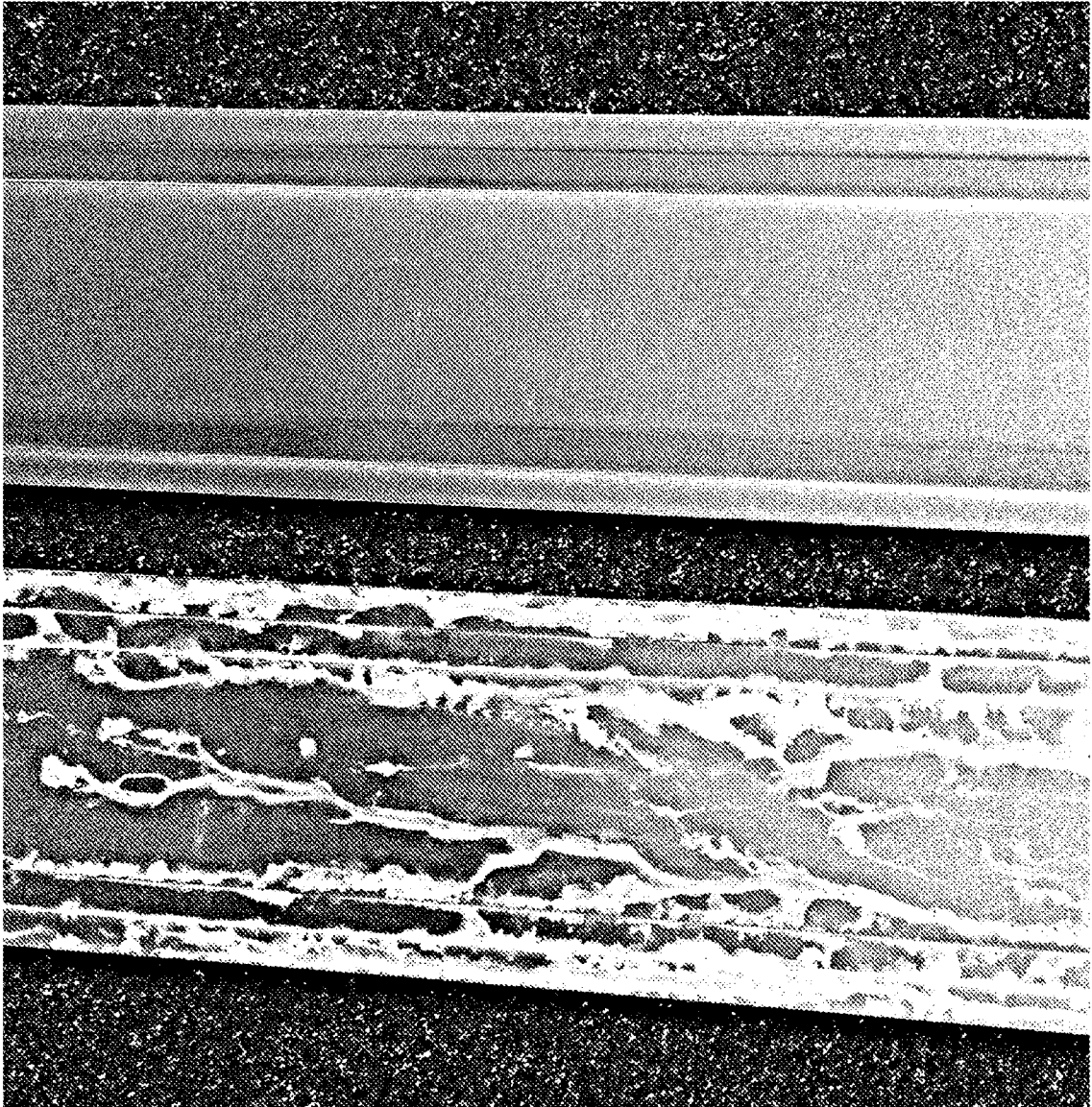


FIG. 1

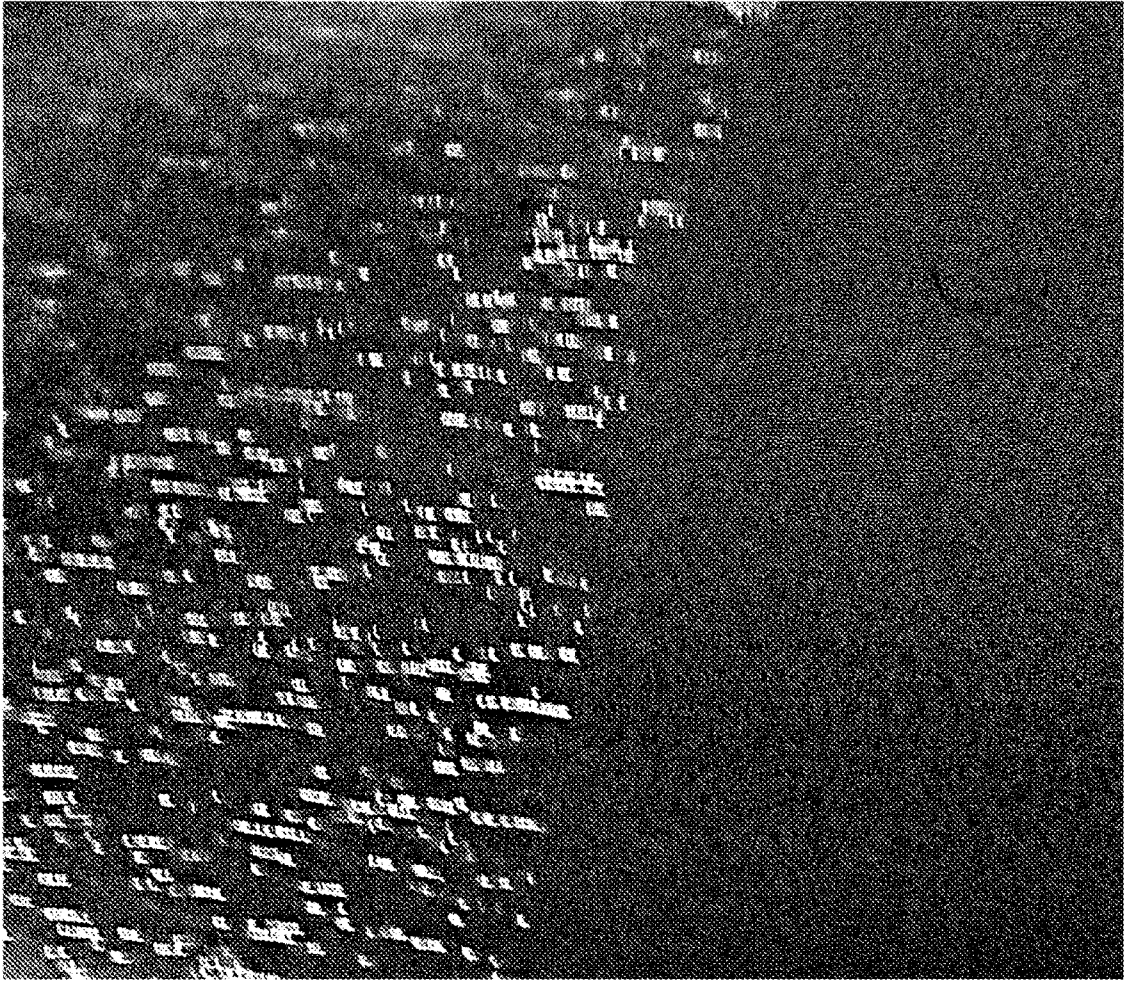


FIG. 2