

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 704 265**

51 Int. Cl.:

C23C 22/74	(2006.01) C09D 5/12	(2006.01)
C23C 22/83	(2006.01) C04B 111/10	(2006.01)
C23F 11/04	(2006.01) C04B 111/20	(2006.01)
C23F 11/18	(2006.01) C04B 28/34	(2006.01)
B05D 1/02	(2006.01)	
B05D 3/00	(2006.01)	
B05D 3/02	(2006.01)	
C08G 77/60	(2006.01)	
C09D 183/16	(2006.01)	
C09D 5/08	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.05.2015** **PCT/FR2015/051358**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2015** **WO15177482**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2015** **E 15731645 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018** **EP 3146001**

54 Título: **Composición aglutinante, procedimiento de fabricación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión que emplea dicha composición y soporte revestido con dicho revestimiento**

30 Prioridad:

23.05.2014 FR 1454706

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2019

73 Titular/es:

A ET A - MADER (100.0%)
22-24, Rue Anatole France
59000 Lille, FR

72 Inventor/es:

PEDONI, EMELINE;
VOLOVITCH, POLINA y
OGLE, KEVIN

74 Agente/Representante:

VEIGA SERRANO, Mikel

ES 2 704 265 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

Composición aglutinante, procedimiento de fabricación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión que emplea dicha composición y soporte revestido con dicho revestimiento

5

Sector de la técnica

La presente invención se refiere a las composiciones aglutinantes acuosas destinadas a formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión sobre al menos una sección de superficie de un soporte, en particular libre de compuestos cancerígenos, mutágenos o reprotóxicos, también designados con la abreviatura de compuestos CMR.

10

Estado de la técnica

La presente invención se refiere también a los procedimientos de fabricación y de aplicación de dichos revestimientos de protección sacrificial, y los soportes revestidos de este modo.

15

Los tratamientos de conversión causan una modificación superficial del soporte metálico (aleaciones de aluminio, de titanio, de hierro y de otros metales) mediante procedimiento de anodización (operación de electrolisis, por ejemplo oxidación anódica crómica, sulfúrica o fosfórica) o mediante simple procedimiento químico de conversión (por ejemplo, cromado o fosfatado).

20

El cromado permite formar un depósito fino muy adherente de cromatos metálicos poniendo la superficie de la pieza a tratar (normalmente aleaciones de aluminio, de zinc o de aceros) en contacto con una solución ácida, a base de bicromatos y de activadores fluorados. Este tratamiento mejora la resistencia a la corrosión del soporte y se utiliza también como base de agarre de pinturas.

25

Estos procedimientos tienen, sin embargo, los inconvenientes de utilizar compuestos tóxicos, tratándose en particular de aguas de tratamiento y de aclarado de las soluciones excedentes de los soportes tratados.

30

Además, las aguas de aclarado y las soluciones empleadas deben ser tratadas para eliminar los metales pesados CMR disueltos, antes de su desecho o su eliminación. La eliminación de los metales produce residuos tóxicos suplementarios que son difíciles de depurar y de tratar.

35

La protección sacrificial contra la corrosión, en particular contra la corrosión por óxido rojo, de un soporte, en particular que comprende hierro, que constituye subconjuntos o componentes de equipos de aeronaves, está garantizada por la aplicación por vía húmeda de composición aglutinante monocomponente o bicomponente, con base disolvente o hidrodiluable que presenta numerosas limitaciones. En efecto, las composiciones monocomponente necesitan ser redispersadas al menos 24 horas antes de su utilización. Una vez aplicadas estas composiciones aglutinantes sobre el soporte a funcionalizar, después de eventualmente una primera etapa de evaporación, es necesario proceder a una primera cocción, dejar enfriar el soporte, a continuación proceder a una segunda cocción, denominada recocido, durante varias horas. Una tercera cocción o cocción final puede ser necesaria y puede durar hasta 5 horas.

40

El empleo de estas composiciones necesita también una compactación intermedia cuando ha habido un recocido intermedio. Esta operación consiste en proyectar, sobre la sección de superficie del soporte a funcionalizar, partículas, tales como corindón, a una presión que varía entre 100 kPa y 150 KPa, teniendo dichas partículas un tamaño comprendido entre 90-180 malla estadounidense. Una operación de compactación llamada final, por lo tanto diferente de la intermedia en términos de presión (kPa) y de tamaño de las partículas proyectadas, se efectúa también para terminar el revestimiento.

50

Estas composiciones aglutinantes tienen también como inconvenientes principales que comprenden cromatos trivalentes y/o hexavalentes así como boratos.

55

En funcionamiento, estas composiciones aglutinantes se combinan con una pigmentación metálica sacrificial, concretamente aluminio o magnesio, estos últimos se asocian con los componentes de cromo III o VI en un papel de inhibidor de la corrosión y de pasivación del soporte y de la pigmentación metálica mencionada anteriormente.

60

Las prestaciones sacrificiales, y por lo tanto de resistencia a la corrosión, solamente se pueden obtener después de las operaciones de tratamiento mencionadas anteriormente de recocido y de compactación cuya aplicación e implementación son delicadas, y solamente pueden ser realizadas con una garantía de éxito por operadores cualificados y certificados.

65

Se conoce el documento EP 0 995 816 A1 que divulga una composición aglutinante que comprende, en fase acuosa, iones fosfato e iones cromo III y especies catiónicas secundarias tales como iones aluminio, iones zinc o incluso iones magnesio a la que se añaden también partículas de óxidos metálicos.

Esta composición aglutinante prescinde del empleo de cromo hexavalente pero utiliza, pese a todo, iones cromo III. Se conoce también el documento US 2006/0225613 que describe la síntesis de un oligómero de epoxi silano que presentaría una buena estabilidad y una buena dispersión en medio acuoso a pesar de su alto peso molecular.

- 5 Dicho oligómero de organosilano se mezcla con partículas metálicas cuya cantidad no debe superar el 35 % en peso del peso total de la composición aglutinante para que la película obtenida conserve un buen aspecto (véase [0046]). Los ejemplos de composiciones aglutinantes (4 a 18 y 21) cuyas propiedades a la corrosión se han probado comprenden, en peso, el 28 % de óxido de zinc y el 3 % de polvo de aluminio cromo VII («aluminium powder Chromal VII»). No se indica cuál es el aspecto de las películas obtenidas. En todos estos ejemplos, la composición
- 10 aglutinante se seca a 70 °C durante 20 minutos y a continuación se seca a 300 °C durante 30 minutos para polimerizar el oligómero de organosilano y formar la película de pintura de protección contra la corrosión. La prueba de resistencia a la corrosión consiste en poner en contacto el sustrato revestido de la película de pintura de protección contra la corrosión con una solución salina que tiene una temperatura de 35 °C definida según la norma ISO 7253: 1984. El valor medido corresponde al tiempo al cabo del cual el 5 % de óxido rojo en comparación con el
- 15 peso total del revestimiento, aparece cuando el sustrato revestido de la película de pintura que resiste a la corrosión se dispone en un recinto calefactado a 35 °C. El óxido rojo corresponde a la oxidación del hierro contenido en el soporte a proteger de la corrosión, lo que implica que la película de pintura que resiste a la corrosión es atravesada por dicha niebla salina y ya no protege al sustrato. La norma mencionada anteriormente, actualizada hoy en día y que corresponde a la norma ISO 9227 - 2012, define el tipo de niebla salina pero no define las exigencias a alcanzar en términos de corrosión, ni de forma precisa el tiempo de aplicación de dicha niebla salina. En el documento US
- 20 2006/0225613, al cabo de varias horas, solamente el 5 % de óxido rojo con respecto al peso total del revestimiento está ya formado. Un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión solamente debe dejar aparecer óxido rojo al cabo de varios cientos de horas, incluso más de 1000 horas. El documento US 2006/0225613 tiene, de este modo, por objeto una composición aglutinante para la fabricación de una película de pintura contra la corrosión que
- 25 no está adaptada para la fabricación de un revestimiento de protección contra la corrosión que es sacrificial y que, por lo tanto, está destinado a resistir condiciones corrosivas extremas, tales como a varios ciclos de niebla salina, durando cada ciclo más de 15 horas y constando de un periodo durante el cual el revestimiento es sometido durante varias horas a temperaturas superiores o iguales a 250 °C.
- 30 El documento US 2013/0234070 A1 divulga otros revestimientos de protección.

Objeto de la invención

- 35 La presente invención tiene por objeto una composición aglutinante acuosa que permite la fabricación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, concretamente imprimación, que presenta las siguientes propiedades:

- una buena adherencia sur el soporte, y con las imprimaciones y pinturas aplicadas posteriormente como revestimiento superior;
- 40 - una buena resistencia a la corrosión, en particular sacrificial cuando se somete a una niebla salina tal como se define en la norma NF EN ISO 9227 -2012;
- una buena resistencia a las rayones, a los productos químicos y al desgaste;
- una resistividad eléctrica superficial inferior o igual a 1 ohmio/cuadrado.

- 45 La presente invención también tiene por objeto un kit para composición aglutinante acuosa capaz de funcionar sin compuestos cancerígenos, mutágenos o reprotóxicos, en particular libre de molibdatos y/o de cromatos y/o de boratos o incluso de metales pesados.

- 50 La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, sencillo de implementar, y que no necesita concretamente operaciones intermedias de recocido y de compactación para la obtención de un revestimiento que puede alcanzar un espesor final de 90 µm.

- La presente invención tiene por objeto de este modo, de acuerdo con un primer aspecto, una composición aglutinante acuosa para la fabricación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, estando dicha
- 55 composición preferentemente libre de cromatos, y más preferentemente de boratos y de molibdatos. Dicha composición aglutinante tiene un pH inferior a 6 y comprende un aglutinante, partículas de al menos un óxido metálico y al menos un fosfato metálico, comprendiendo dicho aglutinante un oligómero de organosilano hidrolizado. Además, la proporción en peso de dichas partículas de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante acuosa es superior o igual al 75 %.

- 60 Se ha descubierto que la combinación de una cantidad mayoritaria de partículas metálicas en una composición aglutinante acuosa combinada con al menos un fosfato metálico y un oligómero de organosilano permite formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión que tiene excelentes propiedades de resistencia a la corrosión con niebla salina y esto, incluso sometido a ciclos de temperaturas superiores o iguales a 250 °C al tiempo
- 65 que conserva un revestimiento que tiene un aspecto regular sin formación de ampollas u otras irregularidades.

En efecto, cuando la composición aglutinante no comprende al menos un fosfato metálico, el revestimiento de protección sacrificial obtenido forma ampollas al cabo de aproximadamente cinco ciclos completos de resistencia a la niebla salina y a temperaturas de aproximadamente 450 °C, cada ciclo completo dura 24 horas y comprende un primer ciclo durante el cual el revestimiento se somete a una temperatura de 450 °C durante 6 horas, seguido de un

5 segundo ciclo durante el cual dicho revestimiento se deja en reposo a temperatura ambiente, y a continuación de un tercer ciclo durante el cual dicho revestimiento de protección se somete durante 16 horas a una niebla salina tal como se define en la norma ISO 9227-2012, y por último un cuarto ciclo idéntico al tercer ciclo mencionado anteriormente.

10 Sin limitarse a una teoría científica, una explicación no exhaustiva sería que el revestimiento de protección sacrificial carece de efecto barrera frente a la difusión del oxígeno y de la humedad. El oxígeno y la humedad son sospechosos una vez introducidos en el revestimiento de protección sacrificial, concretamente durante el paso de la niebla salina, de generar la corrosión del hierro revestido con dicho revestimiento en caliente en el horno a 450 °C.

15 La adición de al menos un fosfato metálico mejora el efecto barrera del revestimiento de protección sacrificial, concretamente densificando la red entre las partículas metálicas gracias a una muy buena afinidad con el oligómero de organosilano. Además, también se ha observado que el comportamiento del revestimiento de protección sacrificial en presencia de al menos un fosfato metálico es más reproducible en términos de actividad electroquímica y esto, para diferentes espesores de revestimiento (por ejemplo 25 µm o 50 µm) que cuando la composición

20 aglutinante no consta de al menos un fosfato metálico.

En el sentido de la presente invención, se entiende por masa seca de la composición aglutinante acuosa, eventualmente de la parte A y/o de la parte B descrita o descritas a continuación, la masa seca residual una vez evaporado o evaporados el o los compuestos volátiles, en particular que tienen un punto de ebullición inferior o igual

25 a 100 °C. Se trata concretamente de agua. Preferentemente, la masa seca residual corresponde a la masa (g) de la composición aglutinante acuosa a la que se le ha sustraído la cantidad de agua que contiene (g).

Preferentemente, la proporción en peso (g) de agua en la composición aglutinante con respecto al peso total (g) de la composición aglutinante es inferior o igual al 30 %, más preferentemente superior o igual al 10 %, más

30 particularmente superior o igual al 20 %.

Preferentemente, la proporción en peso (g) de la masa seca en la composición aglutinante con respecto al peso total (g) de la composición aglutinante es inferior o igual al 70 %, más preferentemente superior o igual al 50 %, más

35 particularmente superior o igual al 60 %.

Preferentemente, la parte B descrita a continuación no comprende agua o un compuesto volátil, de modo que la masa seca de la parte B corresponde al peso total de la parte B.

Preferentemente, la o las partículas de óxido u óxidos metálicos se selecciona o seleccionan con el fin de que su o sus potenciales galvánicos sean inferiores al potencial galvánico de la o las superficies metálicas a revestir. El potencial galvánico se puede medir sumergiendo dos materiales metálicos diferentes en una solución salina a una temperatura determinada, por ejemplo a aproximadamente 25 °C y midiendo a continuación la diferencia de potencial (mV) obtenida entre dichos dos materiales. De este modo, las partículas de óxidos metálicos deben ser a base de uno o varios metales que es/son menos nobles que el metal o la aleación metálica del soporte a revestir.

45 En el sentido de la presente invención, se entiende por fosfato metálico, cualquier compuesto que comprende un ion fosfato neutro, tal como fosfato PO_4^{3-} , tripolifosfato ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$) y hexametáfosfato ($\text{P}_6\text{O}_{28}^{6-}$), y uno o varios metales, seleccionándose dicho o dichos metales concretamente entre zinc, aluminio, manganeso, o una mezcla de estos últimos.

50 El fosfato metálico es un compuesto diferente de las partículas de al menos un óxido metálico.

El fosfato metálico puede estar en forma anhidra o en forma hidratada.

55 Preferentemente, los valores en porcentaje indicados en el presente texto se dan a +/-5 % en referencia al peso de diferentes componentes.

Preferentemente, los valores en referencia a la resistividad eléctrica superficial indicados en el presente texto se dan a +/-10 %, más preferentemente a +/-5 %.

60 En una variante, dicho al menos un fosfato metálico se selecciona del grupo constituido por fosfato de zinc ($\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$), fosfato de manganeso ($\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$), fosfato de aluminio (AlPO_4), tripolifosfato de aluminio ($\text{Al}_5(\text{P}_3\text{O}_{10})_3$), fosfato de aluminio y de zinc, y sus mezclas, preferentemente fosfato de zinc, preferentemente del grupo constituido por fosfato de zinc y tripolifosfato de aluminio.

65 En una realización, la proporción en peso de al menos un fosfato metálico es superior al 0 % e inferior o igual al 15

% con respecto al peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante acuosa, preferentemente inferior o igual al 10 %, más preferentemente inferior o igual al 8 %, concretamente superior o igual al 3 %, particularmente superior o igual al 5 %, aún más particularmente superior o igual al 6 %, con respecto al peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante acuosa.

5 En una variante, dicha al menos una partícula de óxido metálico se selecciona del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de una mezcla de zinc-magnesio, óxido de una mezcla de aluminio-zinc, y sus mezclas, preferentemente del grupo constituido por óxido de aluminio y óxido de la mezcla de aluminio-zinc.

10 Preferentemente, el óxido de la mezcla de aluminio-zinc comprende mayoritariamente en peso aluminio, preferentemente aproximadamente al menos 2/3 de aluminio para como máximo 1/3 de zinc en peso.

Preferentemente, la proporción en peso (g) de aluminio en una mezcla de aluminio-zinc o aluminio-magnesio es superior o igual al 65 %, más preferentemente superior o igual al 75 %.

15 Preferentemente, la proporción en peso (g) de zinc o de magnesio en una mezcla de aluminio-zinc o aluminio-magnesio es superior o igual al 15 %, más preferentemente superior o igual al 20 %, más particularmente inferior o igual al 35 %, aún más particularmente inferior o igual al 30 %.

20 En una variante, la proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico es superior o igual al 78 %, preferentemente superior o igual al 80 %, más preferentemente superior o igual al 85 %, con respecto al peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante acuosa.

25 En una variante, dicho oligómero de organosilano tiene la fórmula (I) siguiente $[R_4-(SiR_1R_2R_3)]_n$ en la que n es un número entero con $2 \leq n \leq 100$ y R_4 es un grupo no hidrolizable y al menos un grupo entre R_1 , R_2 y R_3 es un grupo hidrolizable.

Preferentemente, $2 \leq n \leq 75$; más preferentemente $2 \leq n \leq 50$; $2 \leq n \leq 40$; en particular $2 \leq n \leq 25$; concretamente $2 \leq n \leq 15$.

30 Se designa por grupo hidrolizable cualquier grupo capaz de separarse del átomo de silicio bajo el efecto de la descomposición del agua que genera iones H_3O^+ y OH^- , en particular bajo el efecto de los iones H_3O^+ en el marco de la presente invención, ya que el pH de la composición aglutinante acuosa es inferior a 6.

35 En particular, el organosilano hidrolizado de acuerdo con la invención se obtiene tras la hidrólisis de la o de las funciones hidrolizables del silano en forma de monómero que tiene como fórmula $R_4-(SiR_1R_2R_3)$ y a continuación tras las reacciones de condensación siguientes.

40 En efecto, el organosilano de partida que tiene como fórmula $R_4-(SiR_1R_2R_3)$, una vez hidrolizado forma un silanol equivalente y un alcohol durante la primera reacción de hidrólisis. El organosilano de partida restante reacciona entonces con el silanol formado y los silanoles formados reaccionan entre sí durante segundas reacciones de condensación para la formación de oligómeros o polímeros de polisiloxano, es decir que tienen puentes $-Si-O-Si-$.

45 Los silanoles reaccionan también con las partículas de óxidos metálicos para su injerto, en particular con las funciones hidroxilo soportadas en la superficie de dichas partículas.

En una variante, dicho oligómero de organosilano se selecciona entre un oligómero de organodialcoxisilano o un oligómero de organotrialcóxisilano, más preferentemente entre un epoxidialcoxisilano o u epoxitrialcóxisilano o un vinildialcoxisilano o un viniltrialcoxisilano.

50 El oligómero de organosilano de acuerdo con la invención comprende un grupo R_4 no hidrolizable y al menos un grupo entre R_1 , R_2 o R_3 hidrolizable, grupos que, independientemente entre sí, están bien en la misma estructura, es decir en la cadena carbonada, del oligómero de organosilano, por ejemplo, en el extremo de la cadena, o bien son ramificaciones unidas a dicha cadena, a intervalos regulares.

55 En una variante, R_4 , y opcionalmente R_1 y/o R_2 y/o R_3 cuando representa o representan uno o varios grupos no hidrolizables representa o representan, independientemente entre sí, un grupo seleccionado entre: un grupo alquilo de C1-C20 o cicloalquilo de C3-C10 sustituido por uno o varios grupos epoxi, siendo dicho grupo epoxi mono, di, tri o tetravalente; un grupo glicidoxi; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo glicidoxi; un grupo vinilo ($CH_2=CH-$); un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo vinilo ($CH_2=CH-$); un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por una amina primaria y/o una amina secundaria y/o una amina terciaria; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo tiol; un grupo tiol; un grupo urea; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo urea; un grupo isocianato; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo isocianato.

65 Además, al menos un grupo entre R_1 , R_2 y R_3 representa, como grupo hidrolizable, un grupo alcoxi de C1-C10; un

grupo cicloalquiloxi de C3-C10; un grupo ariloxi de C5-C10; un grupo aciloxi de C1-C5 o un grupo hidroxilo (OH); preferentemente un grupo alcoxi de C1-C10; un grupo cicloalquiloxi de C3-C10; un grupo ariloxi de C5-C10 o un grupo aciloxi de C1-C5.

- 5 Dichos grupos alquilo mencionados anteriormente, bien sea para el grupo hidrolizable o el grupo no hidrolizable, son saturados, lineales o ramificados, de C1-C20, más preferentemente de C1-C15, y más preferentemente de C1-C10 y los grupos cicloalquilo son saturados, y preferentemente, de C3-C6.

- 10 En el sentido de la presente invención, cuando un grupo es de C_n-C_p (también descrito como de C_n a C_p), esto significa que presenta de n a p átomos de carbono, siendo n y p números enteros.

- 15 Los grupos epoxi monovalentes son, por ejemplo, el grupo glicidoxi, -O-CH₂-C₂H₃O o también el grupo R_i-C₂H₃O (o R_i-oxirano) en el que R_i es una cadena alquilo lineal o ramificada, saturada o no, un cicloalquilo, un alqueno, un arilo, un éter, un poliéter. Las cadenas alquilo mencionadas anteriormente son preferentemente de C1 a C10, y los cicloalquilos mencionados anteriormente son preferentemente de C3 a C10, y más preferentemente de C3 a C6.

- 20 Los grupos epoxi divalentes son, por ejemplo, los grupos siguientes -(-)C(-O-)CR_{ii}R_{iii} y -CR_{ii}(-O-)CR_{iii}-, los grupos epoxi trivalentes son, por ejemplo, los grupos siguientes -(-)C(-O-)CR_{ii}, los grupos epoxi tetravalentes son, por ejemplo, los grupos siguientes -(-)C(-O-)C(-), en los que R_{ii} y R_{iii} son, independientemente entre sí, una estructura seleccionada entre las enumeradas a continuación para R_i.

- 25 Preferentemente, el contenido de función epoxi del oligómero de fórmula I, es decir de función oxirano, es inferior o igual a 15 mmoles/g de oligómero de organosilano, preferentemente inferior o igual a 10 mmoles/g de oligómero de organosilano, y más preferentemente inferior o igual a 4,75 mmoles/g de oligómero de organosilano.

- 30 En el sentido de la presente invención, se entiende por "grupo alcoxi" cualquier grupo de fórmula Ra-O en el que Ra representa un grupo alquilo saturado lineal o ramificado, que consta eventualmente de una función -OH, preferentemente de C1 a C10, preferentemente aún de C1 a C6, más preferentemente de C1 a C4, tales como por ejemplo los grupos metoxi, etoxi, isopropoxi, n-propoxi, i-propoxi, n-butoxi, i-butoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, n-pentoxi, y n-hexiloxi.

- 35 En el sentido de la presente invención, se entiende por "grupo cicloalquiloxi" cualquier grupo de fórmula Rb-O en el que Rb representa un grupo cicloalquilo, preferentemente de C3 a C10, tal como los grupos ciclopropiloxi y ciclohexiloxi.

- En el sentido de la presente invención se entiende por "grupo cicloalquilo" cualquier grupo alquilo cíclico, preferentemente de C3 a C10, por ejemplo el grupo ciclohexilo o ciclopropilo.

- 40 En el sentido de la presente invención, se entiende por "grupo ariloxi", cualquier grupo de fórmula Rc-O en el que Rc representa un grupo arilo, preferentemente de C5 a C10, tal como por ejemplo el grupo fenoxi.

- 45 En el sentido de la presente invención, se entiende por "grupo arilo" uno o varios ciclos aromáticos que tienen ventajosamente de 5 a 10 átomos de carbonos, que pueden estar unidos o fusionados. En particular, los grupos arilo pueden ser grupos monocíclicos o bicíclicos, preferentemente se trata del grupo fenilo.

- En el sentido de la presente invención, se entiende por "grupo aciloxi", cualquier grupo de fórmula Rd-CO-O en el que Rd representa un grupo alquilo saturado lineal o ramificado, preferentemente de C1 a C4, tales como por ejemplo los grupos acetoxi y propioniloxi.

- 50 Los grupos alcoxi, en particular el grupo metoxi, etoxi e isopropoxi son los grupos hidrolizables preferidos.

- 55 En el sentido de la presente invención, se entiende por amina primaria cualquier grupo de fórmula R_eNH₂, por amina secundaria cualquier grupo de fórmula R_eR_fNH, por amina terciaria cualquier grupo de fórmula R_eR_fR_gN, en las que R_e, R_f y R_g son grupos alquilo saturados o no, lineales o ramificados, preferentemente de C1 a C20, o más preferentemente de C1 a C10, y más preferentemente de C1 a C4.

- 60 En el sentido de la presente invención, se entiende por grupo tiol cualquier grupo de fórmula R_h-SH en el que R_h es un grupo alquilo, saturado o no, lineal o ramificado, preferentemente de C1 a C20, más preferentemente de C1 a C10, más preferentemente de C1 a C4.

- 65 En el sentido de la presente invención, se entiende por grupo urea cualquier grupo de fórmula (R_i,R_j)N-C(=O)-N(R_k,R_l) en el que R_i, R_j, R_k y R_l son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o una cadena alquilo, saturada o no, lineal o ramificada, preferentemente de C1 a C20, más preferentemente de C1 a C10, y más preferentemente de C1 a C4.

En el sentido de la presente invención, se entiende por grupo isocianato cualquier grupo de fórmula R_m-N=C=O en el

que R_m es un átomo de hidrógeno o una cadena alquilo, saturada o no, lineal o ramificada, preferentemente de C1 a C20, más preferentemente de C1 a C10, y más preferentemente de C1 a C4.

En el sentido de la presente invención, se entiende por grupo alqueno, cualquier grupo de fórmula $R_oR_pC = CR_rR_s$ en el que R_o , R_p , R_r , R_s son, independientemente entre sí, un átomo de hidrógeno o una cadena alquilo, saturada o no, lineal o ramificada, preferentemente de C1 a C20, más preferentemente de C1 a C10, y más preferentemente de C1 a C4, tal como, por ejemplo, un grupo vinilo.

En una variante, R_1 y/o R_2 y/o R_3 , preferentemente R_1 y R_2 , R_2 y R_3 o R_1 y R_3 , más preferentemente R_1 , R_2 y R_3 , representan un grupo alcoxi, un grupo cicloalcoxi, un grupo ariloxi o un grupo aciloxi, preferentemente un grupo alcoxi de C1-C6.

En una variante, R_4 es un grupo alquilo sustituido por un grupo epoxi, preferentemente glicidoxi, de fórmula X-Y- unido al átomo de silicio, en el que X es un grupo glicidoxi, $-O-CH_2-C_2H_3O$; u oxirano; e Y es un grupo seleccionado entre: $-(CH_2)_n-$, con $1 \leq n \leq 12$, más preferentemente con $1 \leq n \leq 6$; y un grupo que comprende un cicloalquilo de C3-C6.

En una variante, el grupo alcoxi se selecciona entre los grupos siguientes: metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, isobutoxi, acetoxi, metoxietoxi, grupos alcoxi monovalente derivados de los dioles que comprenden un alcohol y un alcoxi seleccionado entre $-O-CH_2CH_2-OH$, tal como etilenglicol; propilenglicol; neopentilglicol; 1,3-propanodiol; 2-metil-1,3-propanodiol; 1,3-butanodiol; 2-metil-2,4-pentanodiol; 1,4-butanodiol; ciclohexano dimetanol; picanol, preferentemente entre los grupos metoxi; etoxi; propoxi e isopropoxi.

En una variante, el motivo $R_4-(SiR_1R_2R_3)$ del oligómero de organosilano de fórmula I se selecciona entre una lista (IIa): gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano; gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano; gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano; gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano; y entre una lista (IIb): beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisiloxano; beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etilmetildimetoxisilano, beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etilmetildietoxisilano; beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriethoxisilano, preferentemente entre la lista (IIa).

Preferentemente, la fórmula general del compuesto de oligómero de organosilano de acuerdo con la invención es $(C_xH_yO_zSi)_n$ con $4 \leq x \leq 20$, más preferentemente $x \leq 15$, y más preferentemente $x \leq 10$, con $15 \leq y \leq 30$, y $z \geq 2$, más preferentemente $z \geq 4$, y más preferentemente $z \leq 6$, siendo n un número entero con $2 \leq n \leq 100$.

La elección del oligómero de organosilano es importante para formar una película sobre el soporte a proteger en el que las partículas de óxidos metálicos interactúan con los átomos de silicio y forman una red organizada una vez que los componentes a base de carbono y de oxígeno habrán sido destruidos por calentamiento, tal como se describe a continuación.

En una variante, el oligómero de organosilano hidrolizado representa entre el 1 % y el 30 %, preferentemente entre el 5 % y el 30 % en peso del peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante acuosa, más preferentemente entre el 5 % y el 15 % en peso del peso total de la masa seca de dicha composición acuosa, aún más preferentemente entre el 5 % y el 10 % en peso del peso total de dicha composición aglutinante acuosa.

Los organosilanos que permiten la formación de un oligómero de organosilano hidrolizado de acuerdo con la invención, en particular de fórmula (I), adecuados para la implementación de la invención se pueden seleccionar de la lista que comprende: GENIOSIL® GF 80 (Wacker Chemie AG), XIAMETER® OFS-6040 (Dow Corning), Dynasylan® GLYMO (EVONIK).

En una variante, la composición aglutinante acuosa comprende un catalizador ácido seleccionado del grupo constituido por ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético, y sus mezclas, preferentemente del grupo constituido por ácido p-toluenosulfónico, ácido acético y ácido fosfórico, más preferentemente el catalizador es ácido p-toluenosulfónico.

Este catalizador permite iniciar la reacción de polimerización por auto-condensación, la cual se activa mediante aporte de calor en particular durante el secado (iii) y sobre todo durante la etapa de recocido intermedio (v) o final (vi), las cuales se describen a continuación.

Preferentemente, la relación del número de moles/litro del catalizador ácido respecto al del compuesto organosilano de fórmula (I) está comprendida entre 1/60 y 1/5, más preferentemente entre 1/40 y 1/20.

En una variante, las partículas de al menos un óxido metálico tienen una distribución granulométrica para del 10 % al 90 % en peso de dichas partículas comprendida entre 2 μm y 30 μm , preferentemente dichas partículas son esféricas.

La granulometría se mide por vía seca o húmeda, con ayuda de un granulómetro láser, tal como los comercializados por la compañía MALVERN, tal como el MASTERSIZE 3000 ® o 2000 ®.

En una variante, las partículas de al menos un fosfato metálico tienen un tamaño medio de partículas inferior o igual a 10 μm , preferentemente inferior o igual a 5 μm , más preferentemente superior o igual a 1 μm . El tamaño medio de las partículas se evalúa preferentemente con ayuda del aparato Multisizer 3 Coulter Counter (Beckman Coulter).

La presente invención tiene por objeto, de acuerdo con un segundo aspecto, un kit para composición aglutinante acuosa de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización anteriores, dicho kit comprende una parte A que tiene un pH inferior a 6 constituida por una composición acuosa que comprende un oligómero de organosilano hidrolizado y una parte B que comprende partículas de al menos un óxido metálico y al menos un fosfato metálico, la proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de las masas secas de las partes A y B sumadas es superior o igual al 75 %.

Preferentemente, la proporción en peso de las partículas de dicho al menos un óxido metálico con respecto al peso total de la masa seca de la parte B y la proporción en peso de la masa seca de la parte B con respecto al peso total de la masa seca de la parte A se determinan con el fin de que la proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de las masas secas de las partes A y B sumadas sea superior o igual al 75 %.

El oligómero de organosilano hidrolizado de la parte A corresponde al oligómero de organosilano descrito anteriormente, en particular al de fórmula I descrito anteriormente y de acuerdo con todas las variantes de realización descritas anteriormente en referencia al primer aspecto.

Las partículas de al menos un óxido metálico son de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización descritas anteriormente de acuerdo con el primer aspecto.

Dicho al menos un fosfato metálico es de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización descritas anteriormente de acuerdo con el primer aspecto.

En una variante, el hidrolizado del oligómero de organosilano representa entre el 1 % y el 30 %, preferentemente entre el 5 % y el 50 % en peso, más preferentemente entre el 5 % y el 30 % en peso con respecto al peso total de la masa seca de la parte A.

Preferentemente, la proporción en peso (g) de agua en la parte A con respecto al peso total (g) de la parte A es inferior o igual al 30 %, más preferentemente superior o igual al 10 %, más particularmente superior o igual al 20 %.

Preferentemente, la proporción en peso (g) de la masa seca en la parte A con respecto al peso total (g) de la parte A es inferior o igual al 70 %, más preferentemente superior o igual al 50 %, más particularmente superior o igual al 60 %.

La presente invención también tiene por objeto, de acuerdo con un tercer aspecto, la utilización de la composición aglutinante acuosa de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización anteriores o del kit tal como se ha descrito anteriormente para formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión sobre al menos una sección de superficie de un soporte, en particular un soporte de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metales y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación de metal, que tiene preferentemente una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado.

Ventajosamente, dicha sección de superficie del soporte presenta un potencial galvánico (mV) superior al potencial galvánico (mV) de las partículas metálicas que comprende dicho revestimiento.

De manera general, dicho soporte es cualquier elemento metálico sometido a condiciones de desgaste elevadas, por ejemplo: un árbol de turbina de motor o de generador, un eje de un material o materiales rodantes por carretera y ferroviarios, un árbol de transmisión de potencia o de movimiento, los rodamientos de bolas de aerogeneradores, una pieza metálica de construcción marítima, o también un elemento particular de una aeronave.

Preferentemente, dicho revestimiento de protección sacrificial tiene una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado.

La resistividad indicada anteriormente corresponde a una resistividad superficial indicada cuando se considera el espesor del revestimiento cuya resistividad se mide, como despreciable.

Preferentemente, el revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión de acuerdo con la invención tiene un espesor superior o igual a 20 μm e inferior o igual a 120 μm , más preferentemente superior o igual a 40 μm , más particularmente inferior o igual a 90 μm , concretamente inferior o igual a 60 μm , en estado seco, concretamente después de la etapa de recocido final y/o la etapa de compactación final.

La presente invención tiene por objeto, de acuerdo con un cuarto aspecto, un procedimiento de fabricación y de

aplicación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión sobre al menos una sección de superficie de un soporte que emplea la composición aglutinante acuosa descrita de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización anteriores, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- 5 (i) una etapa de suministro y de preparación de al menos una sección de superficie de un soporte de metal o de aleación de metal;
- (ii) una etapa de aplicación de la composición aglutinante acuosa de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización anteriores con el fin de formar una capa de película húmeda sobre al menos dicha sección de superficie;
- 10 (iii) una etapa de secado para evaporar el agua y permitir la formación de una película a una temperatura comprendida entre 60 °C y 90 °C durante al menos 5 minutos para la formación de una película;
- (iv) opcionalmente, las etapas (ii) y (iii) se repiten hasta la obtención de una película que tiene un espesor determinado;
- (v) opcionalmente, después de cada etapa de secado (iii) a excepción de la última etapa de secado (iii), una etapa de recocido intermedio y/o una etapa de compactación intermedia se aplica o aplican a dicha película;
- 15 (vi) una etapa de recocido final de dicha película obtenida al concluir la etapa (iii) o (iv) o (v) a una temperatura (°C) superior o igual a 250 °C durante al menos 30 minutos;
- (vii) una etapa de compactación final de dicha al menos una sección de superficie revestida con dicha película de protección sacrificial contra la corrosión para formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, que tiene preferentemente una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado.

20 Ventajosamente, la etapa de compactación tiene la función de batir en frío el revestimiento de protección sacrificial.

Efectuándose la etapa de recocido final (vi) y la etapa de compactación final (vii) sobre la película después de la última etapa de secado (iii) aplicada a dicha película, una etapa de recocido intermedio o una etapa de compactación intermedia ya no se efectúan, ya que serían redundantes con las etapas correspondientes finales.

25 Preferentemente, cada etapa de compactación, ya sea intermedia o final, comprende la proyección de un polvo, tal como corindón (Al_2O_3), cuya granulometría está preferentemente comprendida entre 80 y 200 malla estadounidense, más preferentemente entre 80 y 180 malla estadounidense, a una presión superior o igual a 100 kPa, preferentemente superior o igual a 200 kPa.

Se ha descubierto que la combinación de una composición aglutinante acuosa que comprende mayoritariamente partículas de al menos un óxido metálico en presencia de al menos un fosfato metálico, un oligómero de organosilano hidrolizado que se somete a una etapa de recocido final apropiada combinada con una etapa de compactación final permite formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión que tiene una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado, y una excelente resistencia a la corrosión en el tiempo y en temperatura sin la utilización de cromatos, de molibdatos o también de boratos, al tiempo que conserva un buen aspecto.

40 Ventajosamente, una etapa de recocido intermedio y/o una etapa de compactación intermedia no es o no son obligatorias para formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión satisfactorio en comparación con el estado de la técnica. En efecto, la utilización de una composición aglutinante de acuerdo con la invención permite realizar las etapas (ii) y (iii) sucesivamente tantas veces como sea necesario hasta la obtención de una película húmeda que tenga el espesor deseado y a continuación proceder directamente a una etapa de recocido final seguida de una etapa de compactación final sin tener necesidad de recocido intermedio y/o de compactación intermedia.

Ventajosamente, es posible depositar la capa de composición aglutinante de acuerdo con la invención, de acuerdo con una sola capa de película húmeda que tiene un espesor que puede llegar hasta 140 μm , lo que corresponde a un revestimiento de protección sacrificial terminado y, por lo tanto, en estado seco del orden de 90 μm . En el estado de la técnica, es necesario aplicar varias capas de composiciones aglutinantes y a continuación secarlas y efectuar eventualmente etapas de recocido intermedio y/o etapas de compactación intermedia para alcanzar este espesor de 90 μm en el revestimiento terminado.

55 Esta disposición representa un ahorro de tiempo importante así como un ahorro económico del procedimiento de acuerdo con la invención en comparación con los procedimientos del estado de la técnica.

Preferentemente, la temperatura (°C) y la duración de aplicación de la etapa de recocido se determinan con el fin de que dicho revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión comprenda con respecto a su peso total, menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso de un residuo hidrocarbonado.

Preferentemente, la etapa de aplicación ii) comprende una etapa de pulverización o de aspersión de la composición aglutinante acuosa pigmentada de acuerdo con la invención, más preferentemente una etapa de pulverización.

65 Preferentemente, la etapa de secado iii) comprende el sometimiento del soporte a una temperatura comprendida entre 80 °C y 90 °C durante al menos 5 minutos, más preferentemente durante al menos 20 minutos y como máximo

10 horas, preferentemente como máximo 2 horas.

Preferentemente, la etapa de recocido final (vi) o intermedio (v) tiene lugar a una temperatura superior o igual a 250 °C, concretamente inferior o igual a 500 °C, más preferentemente superior o igual a 285 °C, y en particular inferior o igual a 480 °C, durante al menos treinta minutos, preferentemente al menos 45 minutos, más preferentemente al menos 2 horas, más preferentemente al menos 15 h, más preferentemente como máximo 24 horas, concretamente como máximo 20 horas.

Preferentemente, si la temperatura es superior o igual a 400 °C, el tiempo de cocción es superior o igual a 3 horas, preferentemente superior o igual a 4 horas. Si la temperatura es inferior o igual a 300 °C, por ejemplo inferior o igual a 285 °C, el tiempo de recocido es superior o igual a 10 horas, más preferentemente superior o igual a 15 horas, más particularmente superior o igual a 20 horas.

Esta etapa permite, en un primer momento, la polimerización del hidrolizado del oligómero de organosilano y la distribución homogénea de las partículas de óxidos metálicos con respecto a los átomos de silicio creando puentes entre la sílice y dichas partículas, y a continuación en un segundo momento, los componentes que comprenden concretamente oxígeno y carbono se degradan-carbonizan para formar un revestimiento que comprende mayoritariamente sílice organizada con las partículas metálicas en el espesor de dicho revestimiento. Preferentemente, esta etapa permite la formación de un revestimiento que comprende partículas metálicas y sílice, y menos del 10 % en peso, preferentemente menos del 5 % en peso de un residuo hidrocarbonado, concretamente proveniente de la degradación de dicho oligómero hidrocarbonado, estando preferentemente dicho revestimiento libre de cromos, estando más preferentemente libre de boratos y de molibdatos.

Dicho revestimiento comprende, de este modo al menos un 90 % en peso de su peso, preferentemente al menos un 95 % en peso de su peso, de partículas metálicas, concretamente de aluminio y/o de zinc, y/o de magnesio, preferentemente de aluminio y/o de zinc.

En una variante, la etapa de preparación i) comprende una etapa de arenado de dicha al menos una sección de superficie con el fin de que dicha sección de superficie presenta una superficie rugosa, preferentemente la rugosidad de la superficie es inferior a 100 µm, y superior a 1 µm, más preferentemente comprendida entre 2 µm y 3 µm.

La rugosidad de la superficie se puede medir según la norma NF EN ISO 8503 que data de abril de 2012.

Preferentemente, la etapa de arenado comprende la proyección de partículas, en particular de corindón, que tienen una granulometría inferior o igual a 120 malla estadounidense, preferentemente inferior o igual a 100 malla estadounidense, y más preferentemente inferior o igual a 80 malla estadounidense, a una presión superior o igual a 200 kPa, más preferentemente superior o igual a 300 kPa.

En una variante, el pH de la composición aglutinante acuosa aplicada sobre el sustrato durante la etapa (ii) se ajusta entre 2 y 4, preferentemente a una temperatura comprendida entre 15 °C y 40 °C, y más preferentemente a una temperatura comprendida entre 15 °C y 30 °C, más particularmente entre 20 °C y 30 °C.

En una variante, el pH se ajusta con ayuda de un ácido seleccionado del grupo constituido por ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético y sus mezclas, preferentemente ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido acético, más preferentemente ácido p-toluenosulfónico (p-TSA).

En una variante, la etapa de pigmentación que consiste en añadir partículas de al menos un óxido metálico a la composición aglutinante acuosa y al menos un fosfato metálico, en particular en forma de un polvo metálico, con el fin de obtener la composición aglutinante pigmentada utilizada en la etapa ii) se efectúa con agitación durante al menos un minuto, preferentemente durante al menos 15 minutos con agitación, más preferentemente al menos durante 30 minutos con agitación a una temperatura comprendida entre 15 °C y 40 °C, preferentemente entre 15 °C y 30 °C, más particularmente entre 20 °C y 30 °C.

En una variante, la etapa de aplicación de la composición aglutinante ii) comprende la pulverización de dicha composición sobre dicha al menos una sección de superficie del soporte para formar una capa de una película, en estado húmedo, que tiene un espesor superior o igual a 25 µm e inferior o igual a 200 µm, preferentemente superior o igual a 30 µm e inferior o igual a 185 µm más preferentemente superior o igual a 60 µm, más particularmente inferior o igual a 140 µm.

El espesor se puede medir según la norma NF EN ISO 2808, con ayuda, por ejemplo, del aparato comercializado con la marca POSITECTOR 6000 ® utilizando los principios de las corrientes magnéticas y de las corrientes de Foucault para medir el espesor de revestimiento sobre metales ferrosos y no ferrosos.

En una variante, la etapa de aplicación ii) se efectúa como muy pronto 30 minutos después la etapa de pigmentación que consiste en añadir las partículas de al menos un óxido metálico y al menos un fosfato metálico a la composición acuosa, en particular fosfato de zinc o tripolifosfato de aluminio.

La presente invención tiene por objeto, de acuerdo con un quinto aspecto, un soporte de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metales y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación de metal, preferentemente de hierro y en una aleación que comprende hierro, que tiene al menos una sección de superficie
 5 revestida con un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, obtenido mediante la implementación del procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las variantes de realización descritas anteriormente y que comprende partículas metálicas, fósforo, y sílice, y menos del 10 % en peso con respecto a su peso total, preferentemente menos del 5 %, más preferentemente menos del 1 %, en peso con respecto a su peso total de un
 10 residuo hidrocarbonado, estando preferentemente dicho revestimiento libre de cromo, estando más preferentemente libre de boratos y de molibdatos.

En el sentido de la presente invención, se entiende por residuo hidrocarbonado cualquier residuo que comprenda carbono y oxígeno.

En una variante, el revestimiento presenta una resistividad superficial eléctrica inferior a 1 ohmio/cuadrado.

En el marco de la presente invención, la resistividad eléctrica se puede medir con ayuda de un multímetro, o también según la norma ASTM D 257-07 que data de 2007 titulada "Standard test methods for D-C resistance or
 20 conductance of insulating materials". Preferentemente, 1 cuadrado es del orden de 2,6 cm².

La resistividad eléctrica superficial de un revestimiento de protección contra la corrosión se determina midiendo la capacidad de dicho revestimiento para conducir una corriente eléctrica. Su función recíproca corresponde a la conductividad eléctrica (= 1/resistividad eléctrica). Cuando la resistividad eléctrica medida es baja, dicho
 25 revestimiento es un buen conductor eléctrico. Por el contrario, cuando la resistividad eléctrica es elevada, el revestimiento es un buen aislante eléctrico.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se entenderá mejor con la lectura de los ejemplos de realización a continuación, mencionados a título no limitante.

I- Ejemplos de formulaciones de una composición aglutinante de acuerdo con la invención que comprende al menos un fosfato metálico:

Ejemplo 1:

Preparación de la parte A del kit de acuerdo con la invención a partir de los siguientes componentes que se mezclan a temperatura ambiente:

- un oligómero de organosilano obtenido por hidrólisis y a continuación condensación de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano (C₉H₂₀O₅Si): entre 20 y 40 gramos, en particular 30 g de organosilano en este ejemplo preciso. Dicho oligómero se puede seleccionar entre los organosilanos siguientes: GENIOSIL® GF 80 (Wacker Chemie AG), XIAMETER® OFS-6040 (Dow Corning), Dynasylan® GLYMO (EVONIK), en este ejemplo preciso se trata de Dynasylan® GLYMO (EVONIK). La masa molar media en peso de gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano es de 236 g/mol.
- agua desmineralizada: entre 60 y 80 ml, en particular 70 ml de agua en este ejemplo preciso.

El pH de la parte A se ajusta con ayuda del ácido p-TSA entre 2 y 3.

Preparación de la parte B del kit de acuerdo con la invención a partir de los siguientes componentes:

- polvo de óxido metálico a base de aluminio con o sin zinc: entre 5 y 65 gramos, concretamente entre 45 y 65 g, en particular 58 g de polvo de óxido de aluminio o 58 g de una mezcla de polvos de óxido de aluminio y de óxido de zinc. Cuando los polvos de óxidos metálicos utilizados son una mezcla de aluminio-zinc, la proporción en peso de aluminio en la mezcla de aluminio-zinc es del orden del 75 % (43,5 g) y la proporción en peso de zinc en la mezcla de aluminio-zinc es del orden del 25 % (14,5 g). Los polvos de aluminio se pueden seleccionar entre los polvos siguientes: BLITZ aluminium powder 2051 (Benda Lutz); WA 55 G (Eckart), en este ejemplo preciso se trata de BLITZ aluminium powder 2051 (Benda Lutz). Los polvos de una mezcla de aluminio-zinc comprenden, además del polvo de aluminio descrito anteriormente, un polvo de zinc que se puede seleccionar entre los polvos siguientes: BLITZ Zinc Powder Z 2031 (Benda Lutz) y Zinc Flake GTT (Eckart); en este ejemplo preciso se trata de Zinc Flake GTT (Eckart).
- polvo de fosfato de zinc, en particular 5 g. El polvo de fosfato de zinc se puede seleccionar entre: HEUCOPHOS ZPO (Heubach) y Delaphos 2M (Delaphos), preferentemente se trata de Delaphos 2M (Delaphos).

Entre 25 y 45 gramos de la parte A se mezclan con la parte B para la formación de una composición aglutinante acuosa, en particular 37 g de la parte A, durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de agitación comprendida entre 1300-1600 revoluciones por minuto para un volumen a tratar que no supere los 5 kg. La

proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico en la mezcla de las partes A y B es superior o igual al 75 % con respecto al peso total de la masa seca de la composición acuosa, en este ejemplo preciso del orden del 78 %. La proporción en peso de dicho fosfato de zinc con respecto al peso total de la masa seca de la composición acuosa está comprendida entre el 3 % y el 8 %, límites incluidos, en particular el 6,7 % en este ejemplo preciso.

La masa seca total de la composición acuosa es, de este modo, de 74,1 g (11,1 g de oligómero, 58 g de polvos de óxidos metálicos, 5 g de polvo de fosfato de zinc).

Después de la pigmentación de la parte A, el pH está controlado de nuevo, en este ejemplo preciso el pH está comprendido entre 2 y 3.

El ejemplo 2 es estrictamente idéntico al ejemplo 1 excepto que el fosfato de zinc es sustituido por tripolifosfato de aluminio, y este en la misma cantidad.

Ejemplo 3:

Preparación de la parte A del kit de acuerdo con la invención a partir de los siguientes componentes que se mezclan a temperatura ambiente:

- un oligómero de organosilano obtenido por hidrólisis y a continuación condensación de trimetoxivinilsilano ($C_5H_{12}O_3Si$): entre 10 y 30 gramos; en particular 20 g de organosilano en este ejemplo preciso. Dicho oligómero se puede seleccionar entre los organosilanos siguientes: XIAMETER® OFS-6300 (Dow Corning), GENIOSIL® XL 10 (Wacker), Dynasylan® VTMO (Evonik), en este ejemplo preciso se trata de GENIOSIL® XL 10 (Wacker). La masa molar media en peso de trimetoxivinilsilano es de 158 g/mol.
- agua desmineralizada: entre 60 y 90 ml, en particular 80 ml en este ejemplo preciso.

El pH de la parte A se ajusta entre 2 y 3 con ayuda del ácido p-TSA.

Preparación de la parte B del kit de acuerdo con la invención a partir de los siguientes componentes:

- polvo de óxido metálico a base de aluminio con o sin zinc: 45-65 gramos, en particular 55 g (es decir el 83,3 % de la masa seca total de la composición aglutinante) de polvo de óxido de aluminio o 55 g de una mezcla de polvos de óxido de aluminio y de óxido de zinc. Cuando los polvos de óxidos metálicos utilizados son una mezcla de aluminio-zinc, la proporción en peso de aluminio en la mezcla de aluminio-zinc es del orden del 75 % (es decir 41,25 g) y la proporción en peso de zinc en la mezcla de aluminio-zinc es del orden del 25 % (es decir 13,75 g). Los polvos de aluminio se pueden seleccionar entre los polvos siguientes: BLITZ aluminium powder 2051 (Benda Lutz); WA 55 G (Eckart), en este ejemplo preciso se trata de BLITZ aluminium powder 2051 (Benda Lutz). Los polvos de una mezcla de aluminio-zinc comprenden, además del polvo de aluminio descrito anteriormente, un polvo de zinc que se puede seleccionar entre los polvos siguientes: BLITZ Zinc Powder Z 2031 (Benda Lutz) y Zinc Flake GTT (Eckart), en particular se trata de Zinc Flake GTT (Eckart).
- fosfato de zinc, en particular 5 g (es decir el 7,2 % de la masa seca total de la composición aglutinante). El polvo de fosfato de zinc se puede seleccionar entre: HEUCOPHOS ZPO (Heubach) y Delaphos 2M (Delaphos), preferentemente se trata de Delaphos 2M (Delaphos).

Entre 35 y 55 gramos de la parte A se mezclan con la parte B, en particular 45 g de la parte A, durante 30 minutos a temperatura ambiente a una velocidad de agitación comprendida entre 1300-1600 revoluciones por minuto para un volumen a tratar que no supere los 5 kg. La proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico en la mezcla de las partes A y B es superior o igual al 75 %, en este ejemplo preciso del orden del 83 %, con respecto al peso total de la masa seca de la composición aglutinante acuosa. La proporción en peso de dicho fosfato de zinc con respecto al peso total de la masa seca de la composición acuosa está comprendida entre el 3 % y el 8 %, límites incluidos, en particular el 7,2 % en este ejemplo preciso.

La masa seca total de la composición acuosa es, de este modo, de 69 g (9 g de oligómero; 55 g de óxidos metálicos; 5 g de fosfato de zinc).

Después de la pigmentación de la parte A, el pH está controlado de nuevo, en este ejemplo preciso el pH está comprendido entre 2 y 3.

El ejemplo 4 es estrictamente idéntico al ejemplo 3 excepto que el fosfato de zinc es sustituido por tripolifosfato de aluminio, y esto en la misma cantidad.

II- Preparación de un soporte de control de acuerdo con un procedimiento del estado de la técnica

La superficie de un soporte de acero es revestida con un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión mediante la implementación de un procedimiento de cromado del estado de la técnica, en particular a base de cromo VI. El soporte obtenido se califica de control del estado de la técnica.

Este soporte se somete en primer lugar a una primera etapa de preparación de su superficie, en particular la superficie se desengrasa con un producto básico, tal como el comercializado con la referencia TURCO 5948 DMP por la compañía Henkel.

La superficie es aclarada a continuación con agua desmineralizada y a continuación se seca con aire soplado. La superficie está entonces lista para ser arenada, en particular con ayuda de partículas de Corindón blanco cuya granulometría es del orden de 80 μm a una presión de pulverización de dichas partículas del orden de 300 kPa para obtener una rugosidad de superficie de 2 μm a 3 μm de espesor.

La composición aglutinante acuosa del estado de la técnica se agita 24 horas antes del empleo y a continuación se filtra en un tamiz de acero inoxidable que tiene aberturas del orden de 0,025 mm. La composición se agita de nuevo justo antes de su aplicación en dos capas sucesivas. El espesor medio de una capa compactada es entonces de 25 μm . El soporte revestido con una capa de composición aglutinante se seca a una temperatura de 80 °C durante 15 minutos. La capa pasa entonces de color verde a color gris. El plazo máximo entre esta etapa de secado y la etapa de recocido es, como máximo, de 30 minutos. De este modo, casi inmediatamente después del secado, el soporte revestido se somete a una operación de recocido intermedio a 285 °C durante 3 horas mínimo para cada capa aplicada (recocido intermedio después de la aplicación de cada capa) o a 215 °C durante 20 horas mínimo si el soporte es cadmiado antes o 285 °C durante 5 h mediante un recocido final. Cada capa es compactada durante una etapa de compactación intermedia o final con ayuda de una proyección de corindón de tamaño comprendido entre 90-180 malla estadounidense y con aplicación de una presión de 1 a 150 kPa.

III- Preparación de un soporte de acero de acuerdo con el procedimiento descrito a continuación y los ejemplos 1 a 4 de composiciones aglutinantes pigmentadas descritas en el párrafo I

Un soporte de acero se prepara de acuerdo con las mismas operaciones que el soporte de control; solamente difieren los parámetros de la operación de arenado en la que las partículas son proyectadas a una presión de 300 a 400 kPa y tienen un tamaño superior, ya que son inferiores o iguales a 80 malla. Además, no se efectúan ninguna etapa de recocido intermedio y ninguna etapa de compactación intermedia.

La parte A activada de uno de los ejemplos 1 a 4, es decir que tiene un pH entre 2 y 3, se mezcla a continuación con una pasta metálica (parte B de uno de los ejemplos 1 a 4) durante 20 minutos para formar una composición aglutinante acuosa activada de acuerdo con uno de los ejemplos 1 a 4 que a continuación se filtra en un tamiz que tiene aberturas del orden de 0,12 mm.

La composición aglutinante activada y pigmentada de acuerdo con uno de los ejemplos 1 a 4 se agita justo antes de su aplicación. La composición aglutinante de acuerdo con uno de los ejemplos 1 a 4 se aplica en una sola capa de película húmeda, por ejemplo, de 25 μm a 200 μm de espesor de acuerdo con las especificaciones por pulverización neumática a baja presión, es decir, preferentemente a una presión comprendida entre 150 kPa y 200 kPa en de 2 a 6 capas cruzadas.

Para piezas complejas, es posible aplicar la composición aglutinante en varias capas.

El soporte revestido experimenta de este modo una etapa de secado ii) o de secado al horno durante la cual se somete por ejemplo a una temperatura del orden de 90 °C durante al menos 60 minutos que permite el cambio de color de la capa del gris oscuro al gris claro.

El soporte revestido experimenta a continuación una etapa de recocido final (vi) durante la cual se somete a una temperatura de 420 °C durante 4 horas o de 285 °C durante 20 horas. El revestimiento formado en la superficie del soporte se compacta finalmente durante una etapa de compactación final (vii) mediante la pulverización de corindón que tiene un tamaño comprendido entre 80 y 180 malla estadounidense, límites incluidos, a una presión superior o igual a aproximadamente 200 kPa.

La tabla I a continuación reúne los resultados de las pruebas efectuadas en el soporte obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente en el párrafo III, los resultados son los mismos para todas las composiciones aglutinantes acuosas ejemplificadas 1 a 4.

Tabla 1

PRUEBAS	NORMAS	EXIGENCIAS	RESULTADOS
Aplicación		Aspecto visual continuo y uniforme	Aspecto visual continuo y uniforme
Espesor final	NF EN ISO 2808	25 a 90 μm	25 a 90 μm

PRUEBAS	NORMAS	EXIGENCIAS	RESULTADOS
Corrosión aparición de óxido rojo	NF ISO 9227-2012	1000 horas	El óxido rojo aparece en la mella de los revestimientos probados después de más de 1200 horas. Sin mella, el óxido rojo aparece después de más de 2500 horas.
Adherencia	NF ISO 2409	Clase 0 o 1	Clase 0
Dureza	NF ISO 1518	> 2500 g antes de la inmersión	> 2500g antes de la inmersión
Resistencia a los contaminantes	NF ISO 2409 NF ISO 1518	Específico de cada fluido	Skydrol: Clase 0 >2400g después de la inmersión
Resistencia a la humedad	NF ISO 2409 NF ISO 1518	10 ciclos	Después de 10 ciclos Adherencia: clase 0 Dureza: > 2400g
Resistencia a las variaciones de temperatura	NF ISO 2409 NF ISO 1518	100 ciclos	Después de 100 ciclos Adherencia: clase 0 Dureza: > 2400g
Corrosión en temperatura	NF ISO 9227-2012	20 ciclos (A), 25 ciclos (B) 20 ciclos (C)	No se forma ninguna ampolla en las probetas probadas, ni óxido rojo ya que los revestimientos probados permanecen intactos.
Prueba de conductividad	Norma ASTM D 257-07 (2007): "Standard Test Method for D-C resistance or conductance of insulating material".	R < 15 Ohmios/cuadrado	R <1 Ohmio/cuadrado

20 ciclos (A) de los que cada ciclo (A) comprende sucesivamente: un primer ciclo de 6 horas a 450 °C, un segundo ciclo de 1 hora en reposo en un recinto temperado a 35 °C, un tercer ciclo de 16 horas en niebla salina, un cuarto ciclo idéntico al tercer ciclo.

5 25 ciclos (B) de los que cada ciclo (B) es idéntico al ciclo (A) con la diferencia de que la temperatura del primer ciclo es de 400 °C.

10 20 ciclos (C) de los que cada ciclo (C) es idéntico al ciclo (A) con la diferencia de que la temperatura del primer ciclo es de 550 °C.

Con respecto a la corrosión por óxido rojo, los ensayos se efectuaron en niebla salina en probetas que constaban o no de una mella, siendo la mella un rayón en forma de cruz efectuada en el revestimiento a probar, el cual tiene un espesor comprendido entre 40 µm y 60 µm.

15 La niebla salina y sus condiciones de aplicación se definen en la norma ISO9227-2012.

IV- Ejemplos comparativos de composiciones aglutinantes acuosas sin fosfato metálico

20 Dos composiciones aglutinantes de referencia 5 y 6, que corresponden respectivamente a los ejemplos de composiciones aglutinantes 1 y 2 se preparan cada vez sin fosfato metálico.

25 Con respecto a la prueba de la corrosión hasta la aparición de óxido rojo, se observa la aparición de óxido rojo en la mella a aproximadamente 500 horas. Sin mella, el óxido rojo solamente aparece a aproximadamente 1000 horas. Estos resultados son válidos para las dos composiciones aglutinantes 5 y 6.

Con respecto a la prueba de corrosión en temperatura, se observa la formación de ampollas después de 5 ciclos en los tres casos (A), (B) y (C) y estos para las dos composiciones aglutinantes 5 y 6.

30 En conclusión, la adición de al menos un fosfato metálico, en particular de fosfato de zinc o de tripolifosfato de aluminio, permitió doblar la resistencia a la niebla salina del revestimiento de acuerdo con la invención que consta de una mella en comparación con los revestimientos libres de fosfato metálico.

35 Sin rayón efectuado en las probetas, después de 2500 horas de exposición a la niebla salina, las probetas probadas no presentan picaduras asociadas a la corrosión, ni ampollas. La adición de al menos un fosfato metálico, en particular de fosfato de zinc o de tripolifosfato de aluminio, permitió, por lo tanto, doblar la resistencia a la niebla salina de los revestimientos de protección sacrificial de acuerdo con la invención sin mella.

La adición de al menos un fosfato metálico, en particular de fosfato de zinc o de tripolifosfato de aluminio, permite, por lo tanto, mejorar muy significativamente la actividad electroquímica del revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, así como que la resistencia a la corrosión a la niebla salina y en temperatura.

5 Muestras preparadas tal como se describe a continuación en el párrafo III y que comprenden la composición aglutinante 5 ejemplificada a continuación son probadas en diferentes fases del procedimiento de acuerdo con la invención:

- 10 1) Muestra 1, tratamiento térmico 1 hora a 90 °C, lo que corresponde a la etapa de evaporación v).
2) Muestra 2, 1 hora a 90 °C a continuación 4 horas a 420 °C lo que corresponde a las etapas v) y vi).
3) Muestra 3, 1 hora a 90 °C a continuación 4 horas a 420 °C correspondiente a las etapas v) y vi) seguidas de una compactación a una presión de 4 toneladas durante 1 minuto.

15 El análisis de las muestras 1-3 se realiza con un espectrómetro de fluorescencia X con dispersión de longitudes de onda MagiX de Philips.

20 Para realizar un análisis en fluorescencia X, las muestras deben compactarse, bien puras o bien con un aglutinante, y la masa total de la pastilla debe ser de 200 mg para pastillas de 13 mm de diámetro. Las 3 muestras se prepararon, de este modo, mezclando cada vez 100 mg de la composición aglutinante ejemplificada a analizar con 100 mg de ácido bórico. Cada mezcla se compactó a continuación a una presión de 4 toneladas durante 1 minuto para obtener pastillas de 13 mm de diámetro. El análisis de estas pastillas se realizó al vacío (5 Pascales).

25 Los resultados de los análisis semicuantitativos se indican en la tabla 2 siguiente. Se expresan en porcentajes máxicos. El método permite detectar los elementos que van del boro al uranio. No obstante, dado que la presencia de ácido bórico no permite una dosificación del oxígeno y vista la naturaleza de las muestras (aspecto metálico), los resultados se presentan sin el valor del oxígeno. Se detectó carbono en la muestra 1 pero no se observó ninguna señal en las otras dos muestras 2 y 3.

30 La conversión de la composición aglutinante pigmentada es próxima al 100 % ya que no se ha detectado ningún carbono en las películas después de la cocción (etapa v) en fluorescencia X.

35 Si una de las composiciones aglutinantes 1 a 4 se hubiera probado, la tabla 2 habría mostrado el fósforo y el metal proveniente de dicho al menos un fosfato metálico, en particular zinc o aluminio, el cual o los cuales se añadirían a las partículas metálicas.

Tabla 2

Muestra 1 Concentraciones	C	Al	Si	Zn
	15,5	81,9	2,33	0,02
Muestra 2 Concentraciones		Al	Si	Zn
	-	97,2	2,43	0,02
Muestra 3 Concentraciones		Al	Si	Zn
	-	97,4	2,14	0,07

40 Ventajosamente, la combinación del procedimiento de acuerdo con la invención y de la composición aglutinante de acuerdo con la invención permite formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, en el que la red está formada esencialmente por sílice, por partículas metálicas y por al menos un fosfato metálico que tiene propiedades de resistencia a la corrosión en temperatura (superior o igual a 400 °C), a la niebla salina tal como se define en la norma ISO 9227 en presencia o no de una mella, que están dobladas en comparación con un revestimiento de protección sacrificial libre de al menos un fosfato metálico.

REIVINDICACIONES

1. Composición aglutinante acuosa para la formación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, estando dicha composición libre de cromatos, y más preferentemente de boratos y de molibdatos,
5 **caracterizada por que** dicha composición aglutinante tiene un pH inferior a 6 y comprende un aglutinante, partículas de al menos un óxido metálico y al menos un fosfato metálico, comprendiendo dicho aglutinante un oligómero de organosilano hidrolizado, y **por que** la proporción en peso de dichas partículas de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante es superior o igual al 75 %.
- 10 2. Composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** dicho al menos un fosfato metálico se selecciona del grupo constituido por fosfato de zinc ($Zn_3(PO_4)_2$), fosfato de manganeso ($Mn_3(PO_4)_2$), fosfato de aluminio ($AlPO_4$), tripolifosfato de aluminio ($Al_5(P_3O_{10})_3$), fosfato de aluminio y de zinc, y sus mezclas, preferentemente del grupo constituido por fosfato de zinc y tripolifosfato de aluminio.
- 15 3. Composición aglutinante de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 1 y 2, **caracterizada por que** dicha al menos una partícula de óxido metálico se selecciona del grupo constituido por óxido de aluminio, óxido de zinc, óxido de una mezcla de zinc-magnesio, óxido de una mezcla de aluminio-zinc, y sus mezclas, preferentemente del grupo constituido por óxido de aluminio y óxido de la mezcla de aluminio-zinc.
- 20 4. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada por que** la proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de la masa seca de dicha composición aglutinante es superior o igual al 78 %, preferentemente superior o igual al 80 %.
- 25 5. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 **caracterizada por que** dicho oligómero de organosilano tiene la fórmula (I) siguiente: $[R_4-(SiR_1R_2R_3)]_n$ en la que n es un número entero con $2 \leq n \leq 10$ y R_4 es un grupo no hidrolizable y al menos un grupo entre R_1 , R_2 y R_3 es un grupo hidrolizable.
- 30 6. Composición aglutinante de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** R_4 , y opcionalmente R_1 y/o R_2 y/o R_3 , cuando representa o representan uno o varios grupos no hidrolizables, representa o representan, independientemente entre sí, un grupo seleccionado entre: un grupo alquilo de C1-C20 o cicloalquilo de C3-C10 sustituido por uno o varios grupos epoxi, siendo dicho grupo epoxi mono, di, tri o tetravalente; un grupo glicidoxi; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo glicidoxi; un grupo vinilo ($CH_2=CH-$); un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo vinilo ($CH_2=CH-$); un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por una amina primaria y/o una amina secundaria y/o una amina terciaria; una amina primaria; una amina secundaria; una amina terciaria; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo tiol; un grupo tiol; un grupo urea; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo urea; un grupo isocianato; un grupo alquilo de C1-C20 sustituido por un grupo isocianato y **por que** al menos un grupo entre R_1 , R_2 y R_3 representa, como grupo hidrolizable, un grupo alcoxi de C1-C10; un grupo cicloalquilo de C3-C10; un grupo arilo de C5-C10 o un grupo acilo de C1-C5.
- 35 7. Composición aglutinante de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 5 y 6, **caracterizada por que** el motivo $R_4-(SiR_1R_2R_3)$ del oligómero de organosilano de fórmula I se selecciona entre una lista (IIa): gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano; gamma-glicidoxipropiltriethoxisilano; gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano; gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano; o entre una lista (IIb): beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltrimetoxisilano; beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etilmetildimetoxisilano; beta-(3,4-epoxiciclohexil)-etiltriethoxisilano; **preferentemente** entre la lista (IIa).
- 40 8. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 **caracterizada por que** el oligómero de organosilano hidrolizado representa entre el 5 % y el 30 % en peso del peso de la masa seca de dicha composición aglutinante, preferentemente entre el 5 % y el 15 % en peso del peso de la masa seca de dicha composición aglutinante.
- 45 9. Composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada por que** dicha composición aglutinante comprende un catalizador ácido seleccionado del grupo constituido por ácido p-toluenosulfónico, ácido fosfórico, ácido bórico, ácido acético y sus mezclas, preferentemente del grupo constituido por ácido p-toluenosulfónico, ácido acético y ácido fosfórico.
- 50 10. Kit para composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** dicho kit comprende una parte A que tiene un pH inferior a 6 constituida por una composición acuosa que comprende un oligómero de organosilano hidrolizado y una parte B que comprende partículas de al menos un óxido metálico y al menos un fosfato metálico, la proporción en peso de partículas de al menos un óxido metálico con respecto al peso total de las masas secas de las partes A y B sumadas es superior o igual al 75 %.
- 60 11. Kit de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado por que** la parte A comprende un oligómero de organosilano definido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, al menos un fosfato metálico definido de acuerdo con la reivindicación 2, y partículas de al menos un óxido metálico definidas de acuerdo con la reivindicación 3.
- 65

12. Utilización de la composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 o del kit de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 10 y 11, para formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión sobre al menos una sección de superficie de un soporte, en particular un soporte de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metales y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación de metal, que tiene preferentemente una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado.

13. Procedimiento de fabricación y de aplicación de un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión sobre al menos una sección de superficie de un soporte que emplea la composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende las etapas sucesivas siguientes:

- (i) una etapa de suministro y de preparación de al menos una sección de superficie de un soporte de metal o de aleación de metal;
- (ii) una etapa de aplicación de la composición aglutinante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 con el fin de formar una capa de película húmeda sobre al menos dicha sección de superficie;
- (iii) una etapa de secado para evaporar el agua y permitir la formación de una película a una temperatura comprendida entre 60 °C y 90 °C durante al menos 5 minutos;
- (iv) opcionalmente, las etapas (ii) y (iii) se repiten hasta la obtención de una película que tiene un espesor determinado;
- (v) opcionalmente, después de cada etapa de secado (iii) a excepción de la última etapa de secado (iii), se aplica o aplican una etapa de recocido intermedio y/o una etapa de compactación intermedia a dicha película;
- (vi) una etapa de recocido final de dicha película obtenida al concluir la etapa (iii) a una temperatura superior o igual a 250 °C durante al menos 30 minutos;
- (vii) una etapa de compactación final de dicha al menos una sección de superficie revestida con dicha película de protección sacrificial contra la corrosión para formar un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión, que tiene preferentemente una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado.

14. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado por que** la etapa de preparación (i) comprende una etapa de arenado de dicha al menos una sección de superficie con el fin de que dicha al menos una sección de superficie presente una superficie rugosa, preferentemente la rugosidad es inferior a 100 µm, y superior a 1 µm.

15. Soporte de un material seleccionado entre metales, aleaciones de metales y materiales compuestos que comprenden un metal o una aleación de metal, preferentemente de hierro o de una aleación que comprende hierro, que tiene al menos una sección de superficie revestida con un revestimiento de protección sacrificial contra la corrosión obtenido mediante la implementación del procedimiento de acuerdo con una u otra de las reivindicaciones 13 y 14 y que comprende partículas metálicas, sílice y fósforo, comprendiendo dicho revestimiento menos del 10 % en peso con respecto a su peso total, preferentemente menos del 5 % en peso con respecto a su peso total, de un residuo hidrocarbonado, y por que dicho revestimiento está libre de cromo, y más preferentemente de boratos y de molibdatos, y preferentemente tiene una resistividad eléctrica superficial inferior a 1 ohmio/cuadrado.