



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 323 134**

51 Int. Cl.:  
**C09D 5/03** (2006.01)  
**C09D 167/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05103687 .9**  
96 Fecha de presentación : **14.10.1999**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1593716**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54 Título: **Composiciones de recubrimiento en polvo.**

30 Prioridad: **15.10.1998 GB 9822527**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.07.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.07.2009**

73 Titular/es: **Akzo Nobel Coatings International B.V.**  
**Velperweg 76**  
**6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es: **Robinson, Janice Greta y**  
**Wittig, Michael**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 323 134 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

Composiciones de recubrimiento en polvo.

5 Este invento se refiere a composiciones de recubrimiento en polvo, y en particular a composiciones de recubrimiento en polvo que incorporan pigmentos que proporcionan efectos metálicos.

10 Los recubrimientos en polvo constituyen un sector en crecimiento rápido del mercado de los recubrimientos. Los recubrimientos en polvo son composiciones sólidas que generalmente se aplican mediante un procedimiento de pulverización electrostática en el que las partículas de recubrimiento en polvo se cargan electrostáticamente mediante la pistola de pulverización y el sustrato está conectado a tierra. La carga del polvo de la pistola de pulverización se efectúa por medio de una tensión aplicada o mediante el uso de fricción (tribocarga). La conversión de las partículas adherentes en un recubrimiento continuo (incluyendo, cuando convenga, el curado de la composición aplicada) se puede efectuar mediante tratamiento térmico y/o mediante energía radiante, en particular, radiación infrarroja, radiación ultravioleta o radiación de haz de electrones. Las partículas de recubrimiento en polvo que no se adhieren al sustrato, se pueden recuperar para su reutilización, de manera que los recubrimientos en polvo son económicos en el uso de los componentes. Asimismo, las composiciones de recubrimiento en polvo generalmente son composiciones exentas de disolventes añadidos, y en particular, no usan disolventes orgánicos, y por consiguiente son no contaminantes.

20 Las composiciones de recubrimiento en polvo generalmente comprenden una resina ligante sólida, que forma películas, usualmente junto con uno o más agentes colorantes tales como pigmentos, y opcionalmente contienen también uno o más aditivos mejoradores de la prestación. Estas composiciones normalmente son termoendurecibles, incorporando, por ejemplo, un polímero que forma películas y el agente de curado correspondiente (el cual puede ser mismamente otro polímero que forma películas), pero en su lugar, en principio se pueden utilizar sistemas termoplásticos (basados, por ejemplo, en poliamidas). Las composiciones de recubrimiento en polvo generalmente se preparan mezclando íntimamente los componentes (que incluyen agentes colorantes y aditivos mejoradores de la prestación) por ejemplo en un extrusor, a una temperatura superior al punto de reblandecimiento del(de los) polímero(s) que forma(n) películas, pero inferior a una temperatura a la que pudiera tener lugar una reacción previa significativa. El material extruido usualmente se estira con rodillo en forma de lámina plana y se tritura, por ejemplo, molido, hasta alcanzar el tamaño de partículas deseado. También se tienen en consideración otros procedimientos de homogeneización, que incluyen procedimientos basados en la no extrusión tales como, por ejemplo, procedimientos que implican la realización de mezclas usando fluidos supercríticos, especialmente dióxido de carbono.

35 En los recubrimientos formados por composiciones que incorporan pigmentos que proporcionan efectos metálicos, generalmente los pigmentos están cubiertos por una capa de la resina ligante que forma películas. Sin embargo, surgen problemas si se produce la entrada de humedad y oxígeno a través de esa capa (que en muchos casos puede ser muy fina o incluso inexistente) o si la película se daña, debido a que el ataque producido sobre el pigmento conduce al deterioro del aspecto de la película (ennegrecimiento, oscurecimiento, formación de manchas oscuras, pérdida de brillo/luminosidad, etc.). La práctica usual implica con frecuencia el uso de un recubrimiento transparente aplicado independientemente sobre el recubrimiento con efecto metálico con el fin de proporcionar una mayor protección, y/o el uso de pigmentos metálicos que llevan un recubrimiento protector orgánico o inorgánico.

45 La presente invención proporciona una composición de recubrimiento en polvo que comprende un polímero que forma películas, un pigmento que proporciona un efecto metálico (a partir de ahora "pigmento metálico"), y un aditivo estabilizador que, en un recubrimiento formado con la composición sobre un sustrato, inhibe la degradación del pigmento metálico en presencia de oxígeno y agua, en la que al menos parte del aditivo estabilizador se incorpora a la composición mezclándolo posteriormente.

50 Los aditivos estabilizadores empleados según la invención se pueden incorporar en la composición de recubrimiento en polvo mediante cualquier método de mezcla posterior disponible como se describe más adelante en relación con la incorporación del(de los) pigmento(s) metálico(s).

55 Así por ejemplo, el(los) aditivo(s) estabilizador(es) se puede(n) incorporar mediante un método de mezclado en seco, por ejemplo:

- (i) inyección en el molino, alimentando simultáneamente el molino con la pastilla y el(los) aditivo(s);
- (ii) introducción en la etapa de tamizado después de la molienda; y
- 60 (iii) mezcla posterior a la producción en un recipiente giratorio "tumbler" o en otro dispositivo mezclador adecuado.

En lugar de incorporar mediante simple mezcla como en el mezclado en seco, el(los) aditivo(s) se puede(n) unir a las partículas de recubrimiento en polvo, por ejemplo, mediante una técnica de mecanofusión.

65 En principio, una parte o componente del aditivo estabilizador se puede incorporar antes y/o durante el proceso de homogeneización, incorporándose la parte o componente restante después de la homogeneización. Preferiblemente, todo el aditivo estabilizador se incorpora después del mezclado, ya que esto permite usar significativamente menos aditivo para obtener un efecto equivalente o superior. Por ejemplo, la proporción de aditivo(s) estabilizador(es) in-

## ES 2 323 134 T3

corporado(s) en una composición de recubrimiento en polvo de la invención antes o durante la homogeneización en general puede estar en el intervalo de 0,5 a 50% en peso, basado en el peso total de la composición, por ejemplo al menos 1%, 5% o 10% en peso, por ejemplo no superando el 30% o el 40% en peso. Intervalos que se pueden mencionar incluyen de 10 a 30%, 5 a 20% o 5 a 15% en peso, por ejemplo de 8 a 12% en peso. La proporción de aditivo estabilizador incorporada después del mezclado en general será significativamente menor para lograr efectos equivalentes o superiores, proporcionando así una ventaja al método de mezcla posterior. Así, por ejemplo, la proporción de aditivo estabilizador incorporado mediante mezcla posterior puede ser no más del 5% en peso basado en el peso total de la composición aunque en algunos casos se pueden usar proporciones mayores (dígase, hasta 6%, 7,5% o 10% en peso). La proporción de aditivo incorporado mediante el mezclado en seco normalmente será al menos 0,5% en peso, y preferiblemente al menos 1% en peso.

Se observará que el ataque oxidativo sobre el pigmento metálico se puede ocasionar en presencia de humedad atmosférica y/o de agua en estado líquido.

El pigmento metálico normalmente está en forma de escamas y puede comprender aluminio o una aleación de aluminio u otro metal o aleación, por ejemplo, acero inoxidable, cobre, estaño, bronce o latón (el oro generalmente es demasiado caro) y se puede usar para producir distintos efectos metálicos que incluyen los denominados acabados de "lustre" o de "glamour". Se pueden usar combinaciones de dos o más pigmentos metálicos diferentes.

El pigmento metálico por conveniencia es aluminio o una de sus aleaciones, y se puede usar un sistema "pelculante (*leafing*)", o un sistema "no pelculante (*non-leafing*)". En un sistema pelculante, las escamas de aluminio se orientan en una capa continua en la superficie o cerca de la superficie de la película de recubrimiento aplicada, produciendo un acabado plateado opaco. Los pigmentos de aluminio no pelculantes, que se orientan por toda la capa de recubrimiento, proporcionan una estética bastante diferente de la de los pigmentos de aluminio pelculantes. Son únicos en su capacidad para proyectar efectos "de tonos cambiantes (*flop*)", policromáticos y centelleantes. (efectos de "tonos cambiantes" es la capacidad de cambiar de color cuando se observa desde ángulos diferentes. Esta capacidad está directamente relacionada con la orientación de las escamas en la película).

El(los) pigmento(s) metálico(s) se incorpora(n) normalmente en la composición de recubrimiento en polvo después de la extrusión o de otro procedimiento de homogeneización (de aquí en adelante "mezcla posterior"). Una de las formas del método de mezcla posterior comprende la mezcla en seco y se puede utilizar cualquier método disponible de incorporación de mezclas en seco, por ejemplo:

- (i) inyección en el molino, introduciendo simultáneamente en el molino las astillas y el(los) aditivo(s);
- (ii) introducción en la etapa de tamizado después de la molienda; y
- (iii) mezcla posterior a la producción en un recipiente giratorio "tumbler" o en otro dispositivo mezclador adecuado.

Generalmente se prefiere el método (ii) o (iii), porque el efecto metálico deseado que se proporciona, por ejemplo, mediante la pelculación del pigmento, se puede destruir fácilmente con fuerzas de cizalladura fuertes. Así, el pigmento metálico se incorpora preferiblemente en la composición mediante mezclado en seco, más preferiblemente después de la molienda. Consideraciones similares significan que normalmente no es recomendable incorporar el(los) pigmento(s) metálico(s) antes o durante la extrusión u otro procedimiento de homogeneización de alta cizalladura. La posición es diferente, sin embargo, en el caso de los procedimientos de homogeneización de baja cizalladura, tales como procedimientos que implican la realización de mezclas usando fluidos supercríticos, y en esos casos una parte o la totalidad del(de los) pigmento(s) metálico(s) se puede incorporar oportunamente antes de la homogeneización.

En principio, una proporción del contenido total de(de los) pigmento(s) metálico(s) se puede incorporar antes de y/o durante el procedimiento de homogeneización, incorporándose el resto después de la homogeneización (procedimiento de "mezcla posterior").

En un procedimiento de mezcla posterior, el pigmento metálico se puede incorporar por medio de una mezcla simple o se puede unir a las partículas de recubrimiento en polvo, por ejemplo, mediante una técnica de mecanofusión en la que las escamas individuales del pigmento metálico se unen a la superficie de las partículas de recubrimiento en polvo. Así, tan pronto como el polvo comienza a derretirse durante el calentamiento en estufa, las escamas metálicas se liberan y suben hacia la superficie de la película de recubrimiento en polvo, produciendo con ello un buen efecto de pelculación y un acabado metálico brillante. Una ventaja adicional de unir el pigmento metálico a las partículas en polvo es la tendencia reducida de la combinación polvo/pigmento a segregarse durante la aplicación electrostática. En una variante de esta estrategia, el aditivo estabilizador se puede unir a las partículas en polvo al mismo tiempo que al pigmento metálico.

Una variedad de acabados martelados y de otros acabados metálicos texturizados se pueden producir usando, además del pigmento metálico, un aditivo de martelado apropiado u otro aditivo mejorador de estructura.

El pigmento metálico puede ser un material recubierto o no recubierto. Ejemplos de materiales recubiertos incluyen pigmentos recubiertos con sílice u otro material inerte inorgánico para una mayor resistencia química y durabilidad. Como alternativa, el pigmento puede estar recubierto con un material plástico para fines similares, por ejemplo un

## ES 2 323 134 T3

material plástico acrílico, PTFE o un material plástico termo-endurecible, o puede ser portado en un polímero o plastificante que es compatible con el agente ligante que forma películas de la composición de recubrimiento en polvo. Como otra posibilidad más, el pigmento metálico puede estar recubierto con un agente colorante tal como un pigmento de óxido de metal tal como, por ejemplo, óxido de hierro, para proporcionar efectos especiales de color.

En principio, el pigmento metálico se puede tratar previamente con el aditivo estabilizador (por ejemplo, por medio de un tratamiento previo de la disolución) de manera que se forma un recubrimiento del aditivo sobre el pigmento.

Un procedimiento alternativo para introducir el pigmento metálico y/o el aditivo estabilizador y/o uno o más de otros aditivos, es la técnica de aglomeración descrita en el documento WO 01/18951. El producto de esa técnica en el contexto de la presente invención es un aglomerado fundido o unido, formado por diferentes componentes en partículas que comprende un componente principal que forma películas y uno o más de otros componentes (pigmentos y/o otros aditivos).

La proporción total de pigmento(s) metálico(s) incorporado(s) en la composición de recubrimiento en polvo mediante un procedimiento de mezcla posterior puede encontrarse en el intervalo del 0,1% al 10% en peso (sobre la base del peso de la composición sin el(los) pigmento(s) metálico(s)), por ejemplo, del 0,4% al 8% en peso, preferiblemente del 0,1% al 5% en peso, típicamente del 1% al 4% en peso.

En el caso de la incorporación antes y/o durante la homogeneización, especialmente en el caso de procedimientos de homogeneización de baja cizalladura (no basados en extrusión), el contenido total de pigmento(s) metálico(s) incorporado(s) puede estar en el intervalo del 0,1% - 50% en peso sobre la base del peso total de la composición, preferiblemente al menos el 5% o el 10% en peso, no excediendo por conveniencia el 30% en peso, por ejemplo, del 5% al 30% en peso o del 10% al 30% en peso.

En una forma de composición de recubrimiento en polvo según la invención, el aditivo estabilizador comprende al menos un material de tipo silicato seleccionado del grupo que consiste en:

(a) materiales que se pueden obtener por mezcla o, preferiblemente, reacción de sílice o un silicato con un compuesto de un metal trivalente; y

(b) silicatos metálicos naturales o sintéticos.

Es ventajoso que el aditivo estabilizador incluya también un óxido seleccionado de óxido de cinc, óxido de magnesio o sílice, preferiblemente óxido de cinc, que se puede incorporar en una cantidad en el intervalo de 2 a 30% en peso, basado en el peso total de aditivo estabilizador, ventajosamente al menos 5%, 10% o 15% en peso, más especialmente no supera el 20% o 25% en peso.

El metal trivalente preferido en la realización (a) es cromo, hierro o aluminio, especialmente aluminio. La realización (b) ventajosamente utiliza un silicato de un metal trivalente, y se aplican las mismas preferencias.

El compuesto de metal trivalente puede, por ejemplo, ser un fosfato (preferiblemente un fosfato mono- o dihidrogenado), un fluoruro, silicofluoruro, cloruro, sulfato o alcano carboxilato. Se prefieren los fosfatos o sulfatos de aluminio.

La sílice de la realización (a) ventajosamente es sílice amorfa o un precursor de la misma.

Ejemplos de silicatos metálicos naturales para usar en la realización (b) son el caolín y la bentonita.

Como indicación de las proporciones relativas de sílice y compuesto de metal trivalente en la realización (a), la relación atómica de silicio a metal trivalente puede ser, por ejemplo, 1,5 a 30:1, ventajosamente al menos 1,5:1; 2,5:1 ó 3,5:1, preferiblemente no supera 20:1; 15:1 ó 10:1. En general, las mismas relaciones sílice:metal son también aplicables a la realización (b), especialmente en el caso en el que el silicato metálico es un silicato de un metal trivalente.

El término "sílice" como se usa en esta memoria incluye materiales obtenidos mediante procesos pirogénicos y, preferiblemente, húmedos que dan lugar a sílices o geles de sílice precipitados, así como, en principio, óxidos de metal-silicio mixtos y materiales naturales tales como, por ejemplo tierra de diatomeas. Sílices para usar según la invención tendrán en general una estructura amorfa. El término "sílice" incluye materiales ácidos de silícicos y otros materiales precursores.

Se pueden mencionar la sílice coloidal y la sílice de pirólisis como ejemplos de materiales de sílice adecuados.

Un material silicato usado como aditivo estabilizador se puede modificar superficialmente mediante intercambio iónico. Ejemplos de cationes que se pueden incorporar a la superficie del material silicato por intercambio iónico incluyen calcio, cinc, cobalto, plomo, estroncio, litio, bario y magnesio, especialmente calcio.

## ES 2 323 134 T3

Además, el aditivo estabilizador puede comprender, o derivarse de, sílice o alúmina que se ha modificado superficialmente por intercambio iónico como se describe anteriormente, preferiblemente en combinación con óxido de cinc. Información adicional relativa a tales materiales modificados superficialmente se puede encontrar en el documento de EE.UU. 4 687 595 y en el documento EP 0 046 057A. Ejemplos de pigmentos de sílice modificados con calcio incluyen los suministrados como aditivos para inhibir la corrosión con el nombre comercial SHIELDEX (Grace) que están basados en gel de sílice amorfa a la que se ha sometido a intercambio iónico con calcio. Opcionalmente, tales materiales se pueden usar en combinación con compuestos orgánicos que contienen azufre que tienen anillos aromáticos y heterocíclicos condensados según el documento GB 2 302 092A.

Como se indica más adelante, de acuerdo con la presente invención, en principio se pueden emplear como aditivos estabilizadores un amplio abanico de otros materiales suministrados como aditivos que inhiben la corrosión (es decir, como materiales para usar para inhibir la corrosión de artículos metálicos recubiertos). Así, por ejemplo, materiales adecuados para usar como aditivos estabilizadores según la invención incluyen los pigmentos no tóxicos suministrados como aditivos anticorrosión con el nombre comercial ALBRITECT (Albright&Wilson), especialmente los materiales CC 300 y CC 500. Información adicional relativa a materiales aditivos que se pueden emplear se puede encontrar en EP 0 273 698A, EP 0 360 422A y EP 0 486 476A.

Otras clases de materiales que se pueden usar como aditivo estabilizador incluyen materiales basados en o que comprenden fosfatos o boratos, generalmente un fosfato o borato metálico. Un fosfato es preferiblemente un ortofosfato, pero también puede ser un hidrogenofosfato o un polifosfato.

Así, por ejemplo, otro aditivo estabilizador que se puede usar comprende fosfato dicálcico dihidratado, por ejemplo, el material "Budít 222" suministrado por *Budenheim Chemische Fabrik*, o el material "Caliment M" suministrado por *Albright & Wilson*. Se puede hacer también una mención especial al fosfato dimagnésico trihidratado, tal como los materiales "Budít 229" y "Budít 246" (*Budenheim Chemische Fabrik*).

El aditivo estabilizador puede ser un fosfato de zinc, por ejemplo:

(a) fosfato de zinc dihidratado o tetrahidratado, preferiblemente en forma de partículas esféricas, según se describe en el documento US 5 137 567 (siendo un ejemplo de fosfato de zinc dihidratado el material obtenible con el nombre comercial DELAPHOS 2M, y siendo otro ejemplo de un fosfato de zinc el material obtenible con el nombre comercial de HISPAFOS SP, que comprenden partículas esféricas de distribución estrecha del tamaño de partículas);

(b) fosfato de zinc esférico en forma de fase cristalina mezclado con una fase amorfa que comprende fosfato de Fe(II) y fosfato de Fe(III). Se puede encontrar información adicional concerniente a estos materiales en el documento US 5 030 285;

(c) fosfato de zinc (preferiblemente en forma esférica) modificado con molibdato de zinc y hecho organófilo mediante un tratamiento de superficies adecuado. Un ejemplo es el material Actirox 106 suministrado por *Microfine Minerals Ltd*.

(d) fosfato de aluminio y zinc;

Otros materiales que entran en la consideración de aditivos estabilizadores incluyen los siguientes:

(i) hidrogenofosfatos alcalinotérreos junto con carbonatos alcalinotérreos, que también incluyen opcionalmente uno o más aditivos seleccionados entre fluorosilicatos, fluoroboratos, fluoruros alcalinos y fluoruros alcalinotérreos. Se puede encontrar información adicional concerniente a estos materiales en el documento US 5 126 074;

(ii) mezclas de hidrogenofosfato de magnesio e hidrogenofosfato de calcio;

(iii) polifosfatos y polifosfatos hidratados, que incluyen polifosfatos de amonio; polifosfatos hidratados de estroncio y aluminio modificados, tales como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS SAPP y HEUCOPHOS SRPP; polifosfatos hidratados de aluminio y zinc como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS ZAPP; polifosfatos y silicatos hidratados de zinc, calcio y aluminio modificados, tales como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS ZCPP; y polifosfatos y silicatos hidratados de calcio y aluminio modificados, tales como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS CAPP;

(iv) ortofosfatos hidratados que incluyen ortofosfatos y silicatos hidratados de zinc, calcio y estroncio modificados tales como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS ZCP; ortofosfatos hidratados de aluminio y zinc modificados tales como los obtenibles con el nombre comercial de HEUCOPHOS ZPA; ortofosfatos básicos hidratados de zinc, tratados orgánicamente, como los obtenibles con el nombre comercial HEUCOPHOS ZPO; ortofosfatos básicos hidratados de zinc y molibdeno modificados, tales como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS ZMP; y ortofosfatos básicos hidratados de zinc o fosfatos y silicatos básicos hidratados de zinc, orgánicos/inorgánicos y modificados, tales como los obtenibles con los nombres comerciales de HEUCOPHOS ZPZ y ZBZ respectivamente;

## ES 2 323 134 T3

(v) fosfosilicatos tales como, por ejemplo, fosfosilicato de calcio, estroncio y zinc (tal como el material obtenible con el nombre comercial Halox SZP 391 procedente de *Halox Pigments*), fosfosilicato de calcio y fosfosilicato de aluminio y zinc;

5 (vi) organofosfonatos que incluyen organofosfonatos de metal tales como, por ejemplo, sales de un catión de metal polivalente y un ácido fosfónico orgánico que contienen al menos dos grupos de ácido fosfónico, por ejemplo, etidronato de calcio (sal monocálcica del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico dihidratada). Se puede encontrar información adicional concerniente a estos materiales en el documento GB 2 121 419A.

10 (vii) metaborato de bario monohidratado;

(viii) sales de cinc de compuestos orgánicos nitrogenados;

15 (ix) combinaciones de óxido de cinc/ácido cinámico; y

(x) molibdatos, incluyendo molibdatos básicos tales como, por ejemplo, molibdatos de cinc tales como el material que se puede obtener con el nombre comercial MOLYWHITE 101 (Sherwin Williams Chemicals) y complejos de molibdato de calcio y cinc tales como el material que se puede obtener con el nombre comercial MOLYWHITE 212 (Sherwin Williams), que comprende un complejo de molibdato de cinc y calcio en un núcleo de carbonato de calcio.

20 Por razones de seguridad y medioambientales, no se recomienda el uso de compuestos de plomo, cromatos u otros materiales tóxicos.

25 El aditivo estabilizador puede ser un material orgánico o inorgánico; se puede hacer mención de materiales inorgánicos que se encuentran sustancialmente exentos de material que contenga restos orgánicos.

Como una generalización más, aunque el mecanismo de estabilización no se comprende en su totalidad, se cree que los aditivos estabilizadores preferidos para usar según la presente invención, comprenden una fuente de aniones estabilizadores, por conveniencia iones fosfato, capaces de disolverse en presencia de agua.

30 Con relación a esto, se observará que el entorno de un material aditivo en una película de recubrimiento en polvo es muy diferente del de una película de pintura seca derivada de un sistema de pintura húmeda. En particular, una película de recubrimiento en polvo, en general será menos porosa que la película seca derivada de una pintura líquida, y las partículas de aditivo quedarán por consiguiente íntimamente encapsuladas en el agente ligante que forma películas. Teniendo en cuenta estos factores, cabría esperar que las partículas del aditivo estabilizador estuvieran “heladas” dentro de la película de recubrimiento acabada, y que por consiguiente no hubiera disponible material estabilizador suficiente para que las partículas de pigmento metálico tuvieran un efecto apreciable.

40 En contraste con la presente invención, en la técnica se han propuesto composiciones en las que se usa zinc elemental en composiciones de recubrimiento en polvo para inhibir la corrosión de sustratos metálicos (véanse el documento US 5 338 348 y el documento US 5 667 367), y esas composiciones previamente propuestas pueden también incluir aditivos que contienen sílice para proporcionar una protección adicional a la corrosión para el sustrato (véase el documento EP 0 525 870A). En estas composiciones, se observará que el zinc no actúa como pigmento para proporcionar un efecto metálico estético, sino como electrodo de sacrificio que es corroído con preferencia al sustrato de metal. La presente invención en general no se refiere a composiciones que incluyen zinc elemental como inhibidor de la corrosión electroquímica del sustrato.

50 En principio, se puede usar una combinación de más de un aditivo estabilizador, con la condición de que no exista ninguna interacción no deseable entre ellos, pero esto no es necesario y la composición comprende preferiblemente sólo un aditivo estabilizador único.

55 Los componentes individuales de un aditivo inhibidor de la corrosión usado según la invención, se pueden incorporar por separado o mezclados previamente antes de la incorporación, o en el caso de la realización (a), los componentes se pueden hacer reaccionar previamente antes de la incorporación. A modo de ejemplo, esta reacción previa se puede llevar a cabo en una disolución o dispersión acuosa, convenientemente en condiciones ácidas generadas, por ejemplo, mediante incorporación de ácido fosfórico, y el precipitado resultante se puede lavar y a continuación secar a temperatura elevada (por ejemplo, de 100°C a 350°C).

60 El tamaño de partículas del aditivo estabilizador o de sus componentes puede ser en general de hasta 25  $\mu\text{m}$ , y es preferiblemente no mayor que 10  $\mu\text{m}$ , especialmente en el caso de aplicaciones en película fina. El tamaño mínimo de partícula preferido es de 0,1  $\mu\text{m}$  y un intervalo de 2,5  $\mu\text{m}$  a 7,5  $\mu\text{m}$  se puede mencionar como adecuado.

65 El tamaño de partículas de cualquier óxido de zinc incluido en el aditivo estabilizador está por conveniencia en el intervalo de 0,1  $\mu\text{m}$  a 10  $\mu\text{m}$ .

La distribución del tamaño de partículas de la composición de recubrimiento en polvo puede estar en el intervalo de 0 a 120  $\mu\text{m}$ , con un tamaño de partículas medio en el intervalo de 15 a 75  $\mu\text{m}$ , preferiblemente puede ser de al menos 20 o 25  $\mu\text{m}$ , no excediendo por conveniencia 50  $\mu\text{m}$ , más en especial de 20 a 45  $\mu\text{m}$ .

## ES 2 323 134 T3

En el caso de distribuciones de tamaño relativamente fino, en especial cuando se requiere aplicar películas relativamente finas, por ejemplo, la composición de recubrimiento en polvo puede ser una en la que se satisfacen uno o más de los siguientes criterios:

- 5 (a) 95% - 100% en volumen  $< 50 \mu\text{m}$
- (b) 90% - 100% en volumen  $< 40 \mu\text{m}$
- (c) 45% - 100% en volumen  $< 20 \mu\text{m}$
- 10 (d) 5% - 100% en volumen  $< 10 \mu\text{m}$ , preferiblemente 10% - 70% en volumen  $< 10 \mu\text{m}$
- (e) 1% - 80% en volumen  $< 5 \mu\text{m}$ , preferiblemente 3% - 40% en volumen  $< 5 \mu\text{m}$
- 15 (f)  $d(v)_{50}$  en el intervalo de 1,3-32  $\mu\text{m}$ , preferiblemente 8-24  $\mu\text{m}$ .

Una composición de recubrimiento en polvo según la invención puede contener un único componente en polvo que forma películas que comprende una o más resinas que forman películas, o puede comprender una mezcla de dos o más de estos componentes.

20 La resina (polímero) que forma películas actúa como un agente ligante, que tiene la capacidad de humedecer los pigmentos y de proporcionar fuerza cohesiva entre las partículas de pigmento, y de humedecer o unirse al sustrato, y se derrite y fluye durante el procedimiento de curado/calentamiento en estufa después de su aplicación al sustrato para formar una película homogénea.

25 El o cada uno de los componentes de recubrimiento en polvo de una composición de la invención, serán en general un sistema termoendurecible, aunque en su lugar en principio se pueden usar sistemas termoplásticos (basados por ejemplo, en poliamidas).

30 Cuando se usa una resina termoendurecible, el sistema del agente ligante polimérico sólido incluye generalmente un agente de curado sólido para la resina termoendurecible; como alternativa se pueden usar dos resinas termoendurecibles que forman películas y coreactivas.

35 El polímero que forma películas usado en la fabricación del componente o de cada uno de los componentes de una composición de recubrimiento en polvo termoendurecible, según la invención, puede ser uno o más polímeros seleccionados entre resinas de poliésteres con el grupo funcional carboxi, resinas de poliésteres con el grupo funcional hidroxilo, resinas epoxi y resinas acrílicas con grupos funcionales.

40 Un componente de recubrimiento en polvo de la composición, puede estar basado, por ejemplo, en un sistema de agente ligante polimérico sólido que comprende una resina de poliéster con el grupo funcional carboxi, que forma películas, junto con un agente de curado de tipo poliepóxido. Estos sistemas con poliésteres con el grupo funcional carboxi actualmente son los materiales de recubrimiento en polvo más ampliamente utilizados. El poliéster generalmente tiene un índice de acidez en el intervalo de 10 - 100, un peso molecular promedio numérico  $M_n$  de 1.500 a 10.000, y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de 30°C a 85°C, preferiblemente de al menos 40°C. El poliepóxido puede, por ejemplo, ser un compuesto epoxi de bajo peso molecular tal como un isocianurato de triglicidilo (TGIC), un compuesto tal como un éter glicídico de bisfenol A condensado con tereftalato de diglicidilo o una resina epoxi estable a la luz. Este tipo de resina de poliéster con el grupo funcional carboxi, que forma películas, se puede usar como alternativa junto con un agente de curado de tipo bis(beta-hidroxialquilamida) tal como el tetrakis(2-hidroxetil)adipamida.

50 Como alternativa, se puede usar un poliéster con el grupo funcional hidroxilo junto con un agente de curado con el grupo funcional isocianato bloqueado o un producto de condensación amina-formaldehído tal como, por ejemplo, una resina de melamina, una resina de urea-formaldehído, o una resina de glicol-ural-formaldehído, por ejemplo el material "Powderlink 1174" suministrado por *Cyanamid Company*, o la hexahidroximetil-melamina.

55 Un agente de curado de tipo isocianato bloqueado, para un poliéster con el grupo funcional hidroxilo puede, por ejemplo, estar internamente bloqueado, tal como el tipo uretdiona, o puede ser de tipo bloqueado con caprolactama, por ejemplo el diisocianato de isoforona.

60 Como una posibilidad más, una resina epoxi se puede usar junto con un agente de curado con el grupo funcional amino, tal como, por ejemplo, la dicianidamida. En lugar de un agente de curado con el grupo funcional amino para una resina epoxi, se puede usar un material fenólico, preferiblemente un material formado mediante reacción epiclorhidrina con un exceso de bisfenol A (es decir, un polifenol preparado mediante la formación de un aducto de bisfenol A y una resina epoxi). Una resina acrílica con un grupo funcional, por ejemplo una resina con el grupo funcional carboxi, con el grupo funcional hidroxilo o con el grupo funcional epoxi, se puede usar con un agente de curado apropiado.

65 Se pueden usar mezclas de polímeros que forman películas, por ejemplo se puede usar un poliéster con el grupo funcional carboxi junto con una resina acrílica con el grupo funcional carboxi y un agente de curado tal como un bis(beta-hidroxialquilamida) que sirve para el curado de ambos polímeros. Como otras posibilidades más, en el caso de sistemas de mezcla de agentes ligantes, se puede usar una resina acrílica con el grupo funcional carboxi, con el grupo

## ES 2 323 134 T3

funcional hidroxilo o con el grupo funcional epoxi junto con una resina epoxi o una resina de poliéster (con el grupo funcional carboxi o con el grupo funcional hidroxilo). Estas combinaciones de resinas se pueden seleccionar de manera que sean curadas conjuntamente, por ejemplo, una resina acrílica con el grupo funcional carboxi curada conjuntamente con una resina epoxi, o un poliéster con el grupo funcional carboxi curado conjuntamente con una resina acrílica con el grupo funcional glicidilo. Más usualmente, sin embargo, estos sistemas de mezcla de agentes ligantes se formulan de manera que su curado se realiza con un único agente de curado, por ejemplo, el uso de un isocianato bloqueado para el curado de una resina acrílica con el grupo funcional hidroxilo y de un poliéster con el grupo funcional hidroxilo). Otra formulación preferida implica el uso de un agente de curado diferente para cada uno de los agentes ligantes de una mezcla de dos agentes ligantes poliméricos (por ejemplo, una resina epoxi curada con amina, usada junto con una resina acrílica con el grupo funcional hidroxilo curada con un isocianato bloqueado).

Otros polímeros que forman películas que se pueden mencionar incluyen fluoropolímeros con grupos funcionales, fluorocloropolímeros con grupos funcionales, y polímeros fluoroacrílicos con grupos funcionales, cada uno de los cuales puede tener el grupo funcional hidroxilo o el grupo funcional carboxi, y se pueden usar como polímero que forma películas único, o se pueden usar junto con una o más resinas acrílicas con grupos funcionales, resinas de poliésteres y/o resinas epoxi, con agentes de curado apropiados para los polímeros con grupos funcionales.

Otros agentes de curado que se pueden mencionar incluyen epoxi fenol novolacs y epoxi cresol novolacs; agentes de curado de tipo isocianato bloqueados con oximas, tales como el diisocianato de isoferona bloqueado con metiletilcetoxima, diisocianato de tetrametilenxileno bloqueado con acetona-oxima, y Desmodur W (agente de curado de tipo diisocianato de dicitohexilmetano) bloqueado con metiletilcetoxima; resinas epoxi estables a la luz tales como "Santolink LSE 120" suministrada por Monsanto; y poli-epóxidos alicíclicos, tales como "EHPE-3150" suministrado por Daicel.

Determinadas aleaciones, especialmente determinadas aleaciones de aluminio (que incluyen aleaciones utilizadas en aplicaciones aeroespaciales), experimentan cambios metalúrgicos a temperaturas del orden de 150°C y superiores. Por consiguiente, una realización importante de esta invención comprende las denominadas composiciones "de horneado a baja temperatura" formuladas de manera que se puedan convertir en una forma de recubrimiento continua (con curado según convenga) a temperaturas que no excedan 150°C, por conveniencia que no excedan 140°C, y preferiblemente que no excedan 130°C.

Una composición de recubrimiento en polvo para usar según la invención puede estar exenta de agentes colorantes añadidos, pero normalmente contiene uno o más de estos agentes (pigmentos o colorantes). Ejemplos de pigmentos que se pueden usar son pigmentos inorgánicos tales como dióxido de titanio, óxidos de hierro rojos y amarillos, pigmentos de cromo y negro de carbono, y pigmentos orgánicos tales como, por ejemplo, pigmentos de tipo ftalocianina, azo, antraquinona, tioíndigo, isodibenzantrona, trifendioxano y quinacridona, pigmentos de colorantes a la tina y lacas de materiales colorantes ácidos, básicos o con mordiente. Se pueden usar colorantes en lugar de o además de los pigmentos.

La composición de la invención puede también incluir uno o más diluyentes o cargas, que se pueden usar, *inter alia*, para favorecer la opacidad, a la vez que minimizar los costes, o más generalmente como diluyente.

Se deben mencionar los siguientes intervalos en relación con el contenido total de pigmentos/cargas/diluyentes de una composición de recubrimiento en polvo según la invención (sin tener en cuenta los aditivos incorporados mezclando posteriormente):

- del 0% al 55% en peso,
- del 0% al 50% en peso,
- del 10% al 50% en peso,
- del 0% al 45% en peso, y
- del 25% al 45% en peso.

Del contenido total de pigmentos/cargas/diluyentes, se puede usar un contenido en pigmento  $\leq 40\%$  en peso de la composición total (sin tener en cuenta los aditivos incorporados mezclando posteriormente). Normalmente se usa un contenido en pigmento del 25%-30%, aunque en el caso de colores oscuros, se puede obtener opacidad con un contenido en pigmento menor que el 10% en peso.

La composición de la invención puede incluir también uno o más aditivos mejoradores de la prestación, por ejemplo, un agente promotor de flujo, un plastificante, un agente estabilizador contra la degradación por rayos UV, o un agente antigasificante, tal como benzofina, o se pueden usar dos o más de estos aditivos. Se deben mencionar los siguientes intervalos para el contenido total de aditivos mejoradores de la prestación de una composición de recubrimiento en polvo según la invención. (Sin tener en cuenta los aditivos incorporados mezclando posteriormente):

- del 0% al 5% en peso,
- del 0% al 3% en peso, y

## ES 2 323 134 T3

del 1% al 2% en peso.

En general, los agentes colorantes, las cargas/diluyentes y los aditivos mejoradores de la prestación, según se han descrito en lo que antecede, no se incorporarán mezclando posteriormente, sino que se incorporarán antes de y/o durante la extrusión u otros procedimientos de homogeneización.

Una composición de recubrimiento en polvo según la invención se puede aplicar en principio a un sustrato mediante cualquiera de los procedimientos de la tecnología de recubrimiento en polvo, por ejemplo, mediante recubrimiento con pulverización electrostática (carga corona o tribocarga); o mediante procedimientos de lecho fluidizado o procedimientos electrostáticos de lecho fluidizado.

Después de la aplicación de la composición de recubrimiento en polvo a un sustrato, la conversión de las partículas adherentes resultantes en forma de recubrimiento continuo (que incluye, en los casos necesarios, el curado de la composición aplicada) se puede efectuar mediante tratamiento con calor y/o mediante energía radiante, en particular, radiación infrarroja, ultravioleta o de haz de electrones.

Normalmente la curación del polvo se realiza sobre el sustrato mediante aplicación de calor (procedimiento de calentar en estufa); las partículas de polvo se derriten y fluyen, y se forma una película. Los tiempos y las temperaturas de curado son interdependientes de acuerdo con la formulación de la composición que se usa, y se pueden mencionar los siguientes intervalos típicos:

Temperatura °C	Tiempo
de 280 a 100*	de 10 s a 40 min
de 250 a 150	de 15 s a 30 min
de 220 a 160	de 5 min a 20 min

\* Se pueden usar temperaturas por debajo de 90°C para algunas resinas, en especial para determinadas resinas epoxi.

La presente invención ofrece la posibilidad de evitar la necesidad de un recubrimiento protector adicional aplicado como una capa de barrera sobre el recubrimiento con efecto metálico, y la invención según esto proporciona también un procedimiento de recubrimiento en el que el recubrimiento con efecto metálico es la capa superior y no se le aplica ningún otro recubrimiento más.

La invención es aplicable en un amplio intervalo de grosores de la película aplicada, típicamente desde películas finas, por ejemplo de 30 micrómetros o menos hasta películas de 50, 100, 150 ó 200 micrómetros. Un grosor mínimo de película típico es 5 micrómetros, y son importantes los intervalos de 15 a 25 micrómetros y de 15 a 40 micrómetros.

Una composición de recubrimiento en polvo de la invención puede incorporar, mediante mezcla en seco, uno o más aditivos fluidificantes, por ejemplo, los descritos en el documento WO 94/11446, y en especial la combinación de aditivos preferida descrita en esa memoria descriptiva, que comprende óxido de aluminio e hidróxido de aluminio, típicamente en proporciones en el intervalo desde 1:99 a 99:1 en peso, por conveniencia desde 10:90 a 90:10, preferiblemente desde 30:70 a 70:30, por ejemplo, desde 45:55 a 55:45. El uso de esas combinaciones de aditivos es especialmente aplicable en el caso de distribuciones de tamaños relativamente finos según se ha descrito anteriormente, cuando se requiere aplicar películas relativamente finas. Otros aditivos de mezcla en seco que pueden ser mencionados incluyen óxido de aluminio y sílice (que puede ser sílice recubierta con cera) tanto solos como en combinación entre ellos, o en combinaciones con otros aditivos, por ejemplo, que incluyen hidróxido de aluminio.

Una combinación preferida comprende sílice recubierta con cera, óxido de aluminio e hidróxido de aluminio. En el caso de aditivos que comprenden, o que consisten en, óxido de aluminio y/o hidróxido de aluminio, se puede dar preferencia a los tipos con estructura  $\gamma$ .

La cantidad de aditivo(s) fluidificante(s) incorporado(s) mediante mezcla en seco puede estar en el intervalo, por ejemplo, del 0,05% o 0,1% al 5% en peso, sobre la base del peso total de la composición sin el aditivo(s), por conveniencia del 0,1% al 3% en peso, más especialmente del 0,1% al 2% en peso, preferiblemente en al menos el 0,2% en peso, especialmente del 0,2% al 1,5% en peso, y muy especialmente del 0,3% al 1% en peso.

El contenido total de aditivo(s) que no forma(n) películas incorporado(s) mezclando posteriormente, será en general no mayor que el 10% en peso, sobre la base del peso total de la composición sin el(los) aditivo(s).

El sustrato puede comprender, por ejemplo, aluminio, hierro, estaño o zinc. Como alternativa, el sustrato puede comprender aleaciones de uno o más de esos metales con ellos mismos o con otros metales tales como, por ejemplo, cobre, níquel y/o magnesio. El metal o la aleación pueden estar en forma de capa sobre un sustrato formado por otro material, el cual puede mismamente ser otro metal u otra aleación.

## ES 2 323 134 T3

El sustrato puede en lugar de esto comprender un material no metálico tal como un material plástico, madera, un producto basado en madera, vidrio, fibra de vidrio o un material compuesto, cerámico o textil.

5 Por conveniencia, un sustrato metálico se limpia química o mecánicamente antes de la aplicación de la composición, y preferiblemente se somete a un pretratamiento químico, por ejemplo con fosfato de hierro, fosfato de zinc o cromato de zinc. Los sustratos distintos a los sustratos metálicos en general se someten a un precalentamiento antes de la aplicación o, en el caso de una aplicación por pulverización electrostática, se tratan previamente con un material que ayudará a esa aplicación.

10 En una composición típica según la invención, la proporción de polímero que forma películas (y de agente de curado cuando convenga) puede estar en el intervalo del 25% al 99,5% en peso, preferiblemente del 40% al 98% en peso, siendo una proporción del 40% al 98 en peso, preferiblemente del 50% al 90% o al 95% en peso, representativa de las composiciones que incluyen agentes colorantes.

15 Los siguientes Ejemplos ilustran la invención:

Los aditivos estabilizadores usados en los Ejemplos fueron los siguientes:

20	Albritec CC500	( <i>Albright &amp; Wilson</i> ) mezcla de un silicato de aluminio insoluble con óxido de zinc.
25	Actirox 106	fosfato de zinc (partículas pequeñas y esféricas) modificado con molibdato de zinc y hecho organófilo ( <i>Microfine Minerals Ltd.</i> ).
30	Budit 222	fosfato dicálcico dihidratado ( <i>Budenheim Chemische Fabrik</i> )
30	Budit 229	fosfato dimagnésico trihidratado ( <i>Budenheim Chemische Fabrik</i> )
35	Delaphos 2M	fosfato de zinc dihidratado
35	Etidronato de calcio	sal mononocálcica del ácido 1-hidroxietano-1,1-difosfónico dihidratada ( <i>Bardyke Chemicals</i> ).
40	Irgaeor 252 LID	ácido (2-benzotiazolil)succínico ( <i>Ciba Specialty Chemicals</i> ).

### Ejemplo 1

45 Una composición de recubrimiento en polvo, de poliéster y de color gris, se preparó según la siguiente formulación (partes en peso):

50	Resina de poliéster con el grupo funcional carboxi	700
	Primid XL-552	30
	Agente regulador de flujo, poli(vinil-butiral)	14
55	Benzoína	4
	Cera lubricante modificada con amina	8
	Antioxidante	2
60	Dióxido de titanio rutilo	100
	Azul ultramarino 54	1,88
	Óxido de hierro negro	0,56
	Óxido de hierro rojo	0,26
65	Diluyente de carbonato de calcio	120
		980,7

## ES 2 323 134 T3

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 130°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). A las astillas se añadió Acematt TS 100 al 0,1% en peso, un agente opacificante de sílice, como aditivo regulador de flujo en seco para ayudar en la molienda. La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir una composición de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del siguiente intervalo (determinado usando un Malvern Mastersizer X):

$$d(V)_{99} = 103 - 108 \mu\text{m}$$

$$d(V)_{50} = 38 - 42 \mu\text{m}$$

$$7\% - 8\% < 10 \mu\text{m}$$

El 1,4% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, de polvo Special PC100 de aluminio peliculante (procedente de ECKART), se añadió a la composición de recubrimiento en polvo preparada según se ha descrito anteriormente.

El pigmento de aluminio se mezcló en seco con el polvo agitándolo hasta que se distribuyó uniformemente por todo el polvo, creándose una composición A de recubrimiento en polvo metálica.

La composición A se dividió en submuestras. Las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención se produjeron a partir de varias de estas submuestras mezclando en seco agitando de nuevo aditivos estabilizadores con el polvo. Las composiciones de las muestras que contienen aditivo se proporcionan a continuación (todas las cantidades se expresan en porcentajes en peso, sobre la base del polvo metálico sin el aditivo):

A1	composición A + Albritec CC550 al 1%
A2	A + Albritec CC500 al 2%
A3	A + Albritec CC500 al 3%
A4	A + Actirox 106 al 2%
A5	A + Actirox 106 al 3%
A6	A + Buditt 222 al 2%
A7	A + Budit 222 al 3%

Las composiciones anteriormente listadas se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de aluminio de prueba. Los polvos se calentaron en una estufa a 200°C durante 8 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50  $\mu\text{m}$  - 80  $\mu\text{m}$  de grosor.

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante en condiciones constantes, es decir, RH al 100% y (40  $\pm$  3)°C, según la Norma DIN 50017 (KK). De algunas muestras se expusieron más de un solo panel, debido a que las condiciones de la exposición pueden variar en las diferentes áreas de la cabina de humedad. Los paneles se inspeccionaron a intervalos de tiempo y al grado del ataque se le asignó una puntuación según la siguiente escala:

0 =	efecto nulo
1 =	manchas oscuras o descoloridas aisladas
2 =	manchas numerosas / ligera pérdida de luminosidad
3 =	manchas pronunciadas / pérdida de luminosidad
4 =	predominantemente manchado / notable pérdida de luminosidad
5 =	destrucción completa

## ES 2 323 134 T3

Los resultados obtenidos después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Puntuación (duración)
A	5 (50 h)
A1	4-5 (68 h)
A2	3 (68 h)
A3	1 (120 h)
A4	0 - 1 (120 h)
A5	0 - 1 (120 h)
A6	0 (120 h)
A7	0 (120 h)

Como se puede observar, cada uno de los aditivos mejoró la resistencia del pigmento metálico a la decoloración y a la pérdida de luminosidad en cierta medida. Budit 222 y Actirox 106 produjeron mejoras notables, no mostrando las películas que contenían Budit 222 ningún signo de ataque por humedad u oxígeno después de una exposición de 120 horas. Albritect CC500 impartió un grado de resistencia menor. Este último aditivo, sin embargo, mostró un aumento en la eficacia al subir los niveles de incorporación del aditivo.

### Ejemplo 2

Una composición de recubrimiento en polvo, de poliéster y de color gris, se preparó según la siguiente formulación (partes en peso):

Resina de poliéster con el grupo funcional carboxi	800
Primid XL-552	30
Agente regulador de flujo, poli(vinil-butiral)	16
Benzoína	4
Cera lubricante modificada con amina	6
Estabilizador lumínico amínico con impedimento estérico	4
Dióxido de titanio rutilo	75
Óxido de hierro negro	8
Óxido de hierro rojo	0,46
Óxido de hierro amarillo	0,84
Diluyente de <i>Blanc Fixe</i>	75
	1.019,3

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 130°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir composiciones de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

El 3,5% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, del pigmento de aluminio no peliculante Aluminiumstabil 7654 (Benda-Lutz), se añadió a la composición de recubrimiento en polvo preparada según se ha descrito anteriormente. El pigmento de aluminio se unió al polvo mediante una técnica de mecanofusión, creándose una composición B de recubrimiento en polvo metálica.

## ES 2 323 134 T3

La composición B se dividió en submuestras. Las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención se produjeron a partir de varias de estas submuestras mezclando en seco con agitación aditivos estabilizadores con el polvo. Las composiciones de las muestras que contienen aditivo se proporcionan a continuación (todas las cantidades se expresan en porcentajes en peso, basados en el polvo metálico sin el aditivo):

B1	composición B + Albritec CC500 al 0,5%
B2	B + Albritec CC500 al 1%
B3	B + Albritec CC500 al 2%
B4	B + Budit 222 al 3%

Estas composiciones se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de aluminio de prueba. Los polvos se calentaron en una estufa a 200°C durante 8 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50-80  $\mu\text{m}$  de grosor.

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante según se describe en el Ejemplo 1. Los paneles se sacaron a intervalos de tiempo y al grado del ataque se le asignó una puntuación según la escala detallada en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Puntuación (duración)
B	3 (48 h); 2 (120 h); 5 (144 h)
B1	2-3 (120 h)
B2	0 (68 h)
B3	0 (68 h)
B4	0 (240 h); 1-2 (720 h)

Como se puede observar, Albritec CC500 proporcionó de nuevo un aumento en protección al subir el nivel de incorporación, y fue más efectivo a niveles del 1% y superiores. La mejora producida con la adición de Albritec CC500 fue mayor que la observada con el pigmento peliculante de mezcla en seco en el Ejemplo 1. Budit 222 proporcionó de nuevo un grado superior de protección, resistiendo un ataque fuerte durante varias semanas en condiciones de humedad condensante.

### Ejemplo 3

Una composición transparente de recubrimiento en polvo, de poliéster, se preparó según la siguiente formulación (partes en peso):

Resina de poliéster con el grupo funcional carboxi	1.000
Primid XL-552	39
Agente auxiliar regulador de flujo, poliéster hidroxilado	50
Benzoína	4
Grilonit V68/31	6
Estabilizador lumínico amínico con impedimento estérico	2
Antioxidante	8
Pigmento violeta 11	1,6
	1.110,6

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 130°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir composiciones de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

## ES 2 323 134 T3

El 1,1% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, de polvo de aluminio peliculante 1081 (procedente de Benda-Lutz), se añadió a la composición de recubrimiento en polvo preparada según se ha descrito anteriormente. El pigmento de aluminio se unió al polvo mediante una técnica de mecanofusión, creándose una composición C de recubrimiento en polvo metálica.

La composición C se dividió en submuestras. Las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención se produjeron a partir de varias de estas submuestras mezclando en seco con agitación aditivos estabilizadores con el polvo. Las composiciones de las muestras que contienen aditivo se proporcionan a continuación (todas las cantidades se expresan en porcentajes en peso, sobre la base del polvo metálico sin el aditivo):

C1	composición C + Albritec CC500 al 1%
C2	C + Albritec CC500 al 2%
C3	C + Budit 222 al 3%

Estas composiciones se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de aluminio de prueba. Los polvos se calentaron en una estufa a 200°C durante 8 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50-80  $\mu\text{m}$  de grosor.

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante según se describe en el Ejemplo 1. Los paneles se sacaron a intervalos de tiempo y al grado del ataque se le asignó una puntuación según la escala detallada en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

Muestra	Puntuación (duración)
C	4 (48 h); 4-5 (120 h)
C1	4 (68 h)
C2	3 (68 h)
C3	1 (330 h)

Como se puede observar, Albritec CC500 proporcionó un pequeño aumento en protección al subir el nivel de incorporación. Budit 222 sin embargo produjo un grado de protección notablemente superior, observándose sólo un ligero ataque después de una exposición de 330 h a humedad y oxígeno.

### Ejemplo 4

#### *Comparativo-aditivos incorporados en el polvo base*

Se prepararon composiciones D-H de recubrimiento en polvo, híbridas de epoxi-poliéster, según las siguientes formulaciones (partes en peso). D es una referencia de control, (no en acuerdo con la invención), y E-H son composiciones conforme a la invención que incorporan aditivos estabilizadores.

	D	E	F	G	H
Resina de poliéster URALAC 5173	500	500	500	500	500
Resina epoxi Aralidite GT6063	225	225	225	225	225
Agente auxiliar regulador de flujo, poli(vinil- butiral)	16	16	16	16	16
Cera de Carnauba	6	6	6	6	6
Benzoína	4	4	4	4	4
Diluyente de carbonato de calcio	300	-	-	-	-

## ES 2 323 134 T3

Albritec CC500	-	300	-	-	-
Actirox 106	-	-	300	-	200
Budit 222	-	-	-	300	100
	1.051	1.051	1.051	1.051	1.051

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 120°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). Una proporción de alúmina del 0,2% en peso se añadió a las astillas, como aditivo regulador de flujo en seco para ayudar en la molienda. Las composiciones resultantes en forma de astillas se molturaron en un molino de impacto para producir composiciones de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

El 1,4% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, del polvo de aluminio peliculante Special PC100, se añadió a cada una de las composiciones D-H de recubrimiento en polvo. El pigmento de aluminio se mezcló en seco con cada uno de los polvos mediante agitación hasta que quedó distribuido uniformemente por todo el polvo.

Las composiciones de recubrimiento en polvo metálicas así preparadas se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de aluminio de prueba. Los polvos se calentaron en una estufa a 200°C durante 8 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50-80  $\mu\text{m}$  de grosor.

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante según se describe en el Ejemplo 1. Los paneles se sacaron a intervalos de tiempo y al grado del ataque se le asignó una puntuación según la escala detallada en el Ejemplo 1.

Los resultados obtenidos después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

Composición en polvo (que contiene AIPC100)	Puntuación (duración)
D	4 (24 h)
E	4 (120 h)
F	0 (120 h)
G	0 (120 h)
H	0 (120 h)

Como se puede observar, una mejora en la resistencia a la degradación del pigmento de aluminio se produce también mediante la adición de aditivos estabilizadores al polvo base antes de la extrusión, en lugar de una mezcla posterior en el polvo metálico acabado. La incorporación de Albritec CC500 en el polvo base proporciona una pequeña mejora, prolongando el tiempo invertido para degradar hasta un determinado nivel.

Sin embargo, la adición de Budit 222, Actirox 106 o una mezcla de estos dos aditivos al polvo base, produce una mejora significativamente mayor, no observándose ningún efecto en absoluto de ataque producido por humedad y oxígeno después de 120 h.

### Ejemplo 5

Una composición transparente de recubrimiento en polvo, de poliéster, se preparó según la siguiente formulación (partes en peso):

Resina de poliéster con el grupo funcional carboxi	920
Agente de curado, isocianurato de triglicidilo	60
Agente regulador de flujo	13,5
Benzoína	1,0
Antioxidante	5,5
Pigmento violeta 23	0,02
	1.000,02

## ES 2 323 134 T3

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 130°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). Una proporción del 0,1% de Aerosil 200 se añadió como aditivo regulador de flujo en seco para ayudar en la molienda. La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir una composición de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

El 6% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, del pigmento de aluminio peliculante Stabil 7611 (Benda-Lutz), se añadió al recubrimiento en polvo preparado según se ha descrito anteriormente. El pigmento de aluminio se unió al polvo mediante una técnica de mecanofusión, creándose una composición J de recubrimiento en polvo metálica.

La composición J se dividió en submuestras. Las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención se produjeron a partir de cada una de estas submuestras mezclando en seco con agitación aditivos estabilizadores con el polvo. Las composiciones de las muestras que contienen aditivo se proporcionan a continuación (todos los porcentajes se expresan en peso, sobre la base del polvo metálico sin el aditivo):

J1	composición J + Buditt 222 al 3%
J2	J + fosfato de zinc Delaphos 2M al 3%
J3	J + etidronato de calcio al 3%

Estas composiciones se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de prueba de acero y hojalata. Los polvos se calentaron en una estufa a 180°C durante 15 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50-80 μm de grosor.

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante en condiciones conformes a la Norma BS3900 Parte F2 (humedad relativa del 100%, ciclos continuos de temperatura de 42°C a 48°C y de nuevo a 42°C en un tiempo de 60 ± 5 minutos).

Los paneles se sacaron a intervalos de tiempo y al grado del ataque se le asignó una puntuación según la escala detallada en el Ejemplo 1.

Los resultados de la evaluación obtenidos después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

Tiempo (horas)	Puntuaciones			
	J	J1	J2	J3
96	3	0	0-1	0
120	4-5	0-1	1	1
144	5	0-1	1	1-2
216	5	2	2	2
264	5	2	2	2
312	5	2	3	2
384	5	2-3	4	2
600	5	3	-	2-3
744	5	4	-	2-3

Como se puede observar a partir de las puntuaciones de la evaluación, las muestras J1-J3 muestran una mejora en la resistencia a la degradación del pigmento de aluminio. La incorporación de etidronato de calcio al 3% p/p produce un oscurecimiento ligeramente más total del recubrimiento que Buditt 222 o Delaphos 2M pero proporciona una mejor resistencia a la formación de manchas feas de color oscuro.

## ES 2 323 134 T3

### Ejemplo 6

Se preparó una composición de recubrimiento en polvo pigmentada, de epoxi-poliéster, según la siguiente formulación (partes en peso):

5

10

15

20

Resina de poliéster con el grupo funcional carboxi	277,2
Resina epoxi	69,3
Pigmento de dióxido de titanio	52,0
Barytes	277,2
Diluyente	221,8
Benzoína	1,7
Cera de polietileno	1,7
Mezcla maestra de catalizador	27,7
Mezcla maestra de agente auxiliar regulador de flujo en resina epoxi	69,3
	997,9

25

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 120°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). Se añadió el 2,1% de Acematt TS100, un agente opacificante de sílice, como aditivo regulador de flujo en seco para ayudar en la molienda. La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir composiciones de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

30

35

El 1,6% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, del polvo de aluminio peliculante 2050 (Benda-Lutz), se añadió al recubrimiento en polvo preparado según se ha descrito anteriormente. El pigmento de aluminio se unió al polvo mediante una técnica de mecanofusión, creándose la composición K de recubrimiento en polvo metálica.

40

Además, otra composición L de recubrimiento en polvo metálica se preparó exactamente de la misma manera que la composición C del Ejemplo 3.

Las composiciones K y L se dividieron en submuestras. Las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención se produjeron a partir de cada una de estas submuestras mezclando en seco con agitación aditivos estabilizadores con el polvo. Las composiciones de las muestras que contienen aditivo se proporcionan a continuación (todos los porcentajes se expresan en peso, sobre la base del polvo metálico sin el aditivo):

45

50

K1	composición K + Budit 222 al 3%
K2	K + Budit 222 al 6%
K3	K + Budit 229 al 3%
L1	composición L + Budit 222 al 3%
L2	L + Budit 222 al 6%
L3	L + Budit 229 al 3%

55

Estas composiciones se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de prueba de acero y hojalata. Los polvos se calentaron en una estufa a 180°C durante 15 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50-80 µm de grosor.

60

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante en condiciones conforme a la Norma BS3900 Parte F2, igual que en el Ejemplo 5. Los paneles se sacaron a intervalos de tiempo y el grado del ataque se evaluó y puntuó según la escala detallada en el Ejemplo 1.

65

## ES 2 323 134 T3

Los resultados de las puntuaciones correspondientes a las muestras K y K1-K3 después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

5

10

15

20

25

30

Tiempo (horas)	Puntuaciones			
	<b>K</b>	<b>K1</b>	<b>K2</b>	<b>K3</b>
48	5	1	0-1	0
120	5	1	0-1	0
264	5	1-2	1-2	0-1
336	5	2-3	1-2	0-1
408	5	4	2	0-1
456	5	5	2-3	1
576	5	5	3	1
672	5	5	3-4	1
768	5	5	4	1-2
840	5	5	4-5	2
1.008	5	5	4-5	2-3
1.272	5	5	5	3
1.440	5	-	-	4-5

35

40

45

50

55

60

65

Como se puede observar a partir de las puntuaciones de la evaluación, y teniendo en cuenta que la exposición a humedad según la norma BS3900 es un procedimiento de ensayo acelerado, cada una de las muestras K1-K3 muestra una mejora en la resistencia a la degradación del recubrimiento en polvo metálico. Además, la comparación de los resultados de K1 y K2 muestra que la resistencia a la degradación se mejora aumentando el nivel del Budit 222 incorporado al polvo del 3% al 6%. La incorporación de Budit 229 al 3% proporciona una resistencia a la humedad superior a la de las muestras K1 y K2, permitiendo a la composición K3 resistir hasta 1.000 horas de exposición a humedad con una degradación del acabado metálico relativamente pequeña.

(Tabla pasa a página siguiente)

## ES 2 323 134 T3

Los resultados de las puntuaciones correspondientes a las muestras L y L1-L3 después de diferentes duraciones de exposición se muestran en la siguiente tabla:

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

Tiempo (horas)	Puntuaciones			
	<b>L</b>	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>
48	5	1	0-1	0-1
120	5	1	0-1	0-1
264	5	3	1	0-1
336	5	3	1-2	0-1
408	5	3-4	1-2	0-1
456	5	4	2	0-1
576	5	4	2	1
672	5	4-5	2	1
768	5	4-5	2	1
840	5	4-5	2-3	1
1.008	5	4-5	3	1
1.272	5	5	3	1
1.440	5	5	3	1-2
1.656	5	-	3-4	2

Cada una de las muestras L1-L3 manifiesta una mejora en la resistencia a la degradación del recubrimiento en polvo metálico. Esta resistencia a la degradación es de nuevo incrementada al subir el nivel de incorporación de Budit 222 del 3% al 6%, pero mejora aún más con la adición de Budit 229 al 3% en lugar de Budit 222.

La muestra L3 manifiesta un ligero aumento del oscurecimiento de la totalidad del recubrimiento en comparación con L1 o L2, pero su resistencia a un daño en forma de manchas o zonas oscuras mejora enormemente. La muestra L3 puede soportar bien más de 1.000 horas de exposición a humedad sin un deterioro significativo del acabado metálico.

### Ejemplo 7

Una composición de recubrimiento en polvo, de poliéster, transparente se preparó según la formulación listada en el Ejemplo 5. Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 130°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). Se añadió Aerosil 200 en una proporción del 0,1% como aditivo regulador de flujo en seco para ayudar en la molienda. La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir una composición de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

El 4,5% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, del pigmento de aluminio centelleante no peliculante Hydrostab 7655 (Benda-Lutz), se añadió al recubrimiento en polvo preparado según se ha descrito anteriormente. El pigmento de aluminio se unió al polvo mediante una técnica de mecanofusión, creándose una composición M de recubrimiento en polvo metálica.

Una composición de recubrimiento en polvo según la invención se produjo a partir de la composición M mezclándola en seco con agitación con una proporción del 5% en peso (calculado sobre el peso total del polvo metálico acabado sin el aditivo) de Budit 222.

65

## ES 2 323 134 T3

### Ejemplo 8

Se preparó una composición de recubrimiento en polvo, de epoxi-poliéster, según la siguiente formulación (partes en peso):

Resina de poliéster con el grupo funcional carboxi	545,8
Resina epoxi	181,9
Agente de relleno, sulfato de bario	227,4
Pigmento negro 6	1,437
Pigmento Buff	3,839
Pigmento azul 29	3,693
Cera de polietileno	3,821
Mezclas maestras auxiliares de catalizador y regulador de flujo	28,5
Resina de poliéster con el grupo funcional hidroxilo	3,639
	1.000,029

Los componentes se mezclaron en seco en un mezclador y se introdujeron en un extrusor de doble tornillo que operó a una temperatura de 120°C. El material extruído se aplanó con rodillo sobre una placa enfriada y se rompió en forma de astillas (c. malla de 1 cm). El 0,13% de Acematt TS100, un agente opacificante de sílice, se añadió como aditivo regulador de flujo en seco para ayudar en la molienda. La composición resultante en forma de astillas se molturó en un molino de impacto para producir una composición de recubrimiento en polvo con una distribución del tamaño de partículas dentro del intervalo descrito en el Ejemplo 1.

El 1,8% en peso, calculado sobre el polvo base sin el pigmento metálico, del polvo de aluminio peliculante 2050 (Benda-Lutz), se añadió al recubrimiento en polvo preparado según se ha descrito anteriormente. El pigmento de aluminio se unió al polvo mediante una técnica de mecanofusión, creándose la composición N de recubrimiento en polvo metálica.

La composición N se dividió en submuestras. Las composiciones de recubrimiento en polvo según la invención se produjeron a partir de cada una de estas submuestras mezclando en seco con agitación aditivos estabilizadores con el polvo. Las composiciones de las muestras que contienen aditivo se proporcionan a continuación (todos los porcentajes se expresan en peso, sobre la base del polvo metálico sin el aditivo):

N1	composición N + Irgacor 252LD al 3% (versión granular baja en polvo)
N2	N + Budit 222 al 3%
N3	N + Budit 229 al 3%

Estas composiciones se aplicaron mediante pulverización electrostática sobre paneles de prueba de acero y hojalata. Los polvos se calentaron en una estufa a 180°C durante 15 minutos para producir películas curadas con efecto metálico, de 50-80  $\mu\text{m}$  de grosor. Las películas de N1 curadas mostraron gránulos visibles de Irgacor 252LD sobre la superficie, debido a que este material tiene un tamaño de partículas mayor que el recomendado para los aditivos estabilizadores según la invención.

Los paneles de los anteriores recubrimientos curados se pusieron en una cabina de humedad y se sometieron a una humedad condensante en condiciones conforme a la Norma BS3900 Parte F2 igual que en el Ejemplo 5. Los paneles se sacaron a intervalos de tiempo y el grado del ataque se evaluó y puntuó según la escala detallada en el Ejemplo 1.

## ES 2 323 134 T3

Los resultados de las puntuaciones, obtenidos para los compuestos N y N1-N3 después de diferentes duraciones de exposición, se muestran en la siguiente tabla:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tiempo: (horas)	Puntuaciones			
	<b>N</b>	<b>N1</b>	<b>N2</b>	<b>N3</b>
3	0	-	-	-
4	3	-	-	-
5	4	-	-	-
6	5	-	-	-
24	5	1-2	0-1	0
96	5	5	2	0
120	5	5	2-3	1
144	5	5	3	1
168	5	5	4	1
190	5	5	5	1

Como se puede observar a partir de las puntuaciones de la evaluación, la presencia de Irgacor 252LD en N1 también dificulta la velocidad de degradación del recubrimiento metálico en las etapas iniciales de la exposición a humedad. Irgacor 252LD es sin embargo menos efectivo que Budit 222 o que Budit 229 en la protección del acabado, resultado que puede ser en gran medida atribuible al hecho de que contiene más del 10% en volumen, de partículas del orden de 100  $\mu\text{m}$  de diámetro o mayores, las cuales se considera que son demasiado grandes para permitir una prestación óptima. Después de ocho días de exposición (190 horas), el acabado plateado conservó su luminosidad y color sólo en los lugares situados alrededor de cada gránulo de Irgacor 252LD, mientras que la mayor parte del recubrimiento se había degradado por completo.

De nuevo Budit 229 es el aditivo estabilizador más efectivo, con sólo unos cuantos lugares oscuros aislados sobre el panel de N3 después de ocho días, mientras que la muestra N de control se había degradado completamente después de sólo 5-6 horas en humedad condensante.

REIVINDICACIONES

5 1. Una composición de recubrimiento en polvo que comprende un polímero que forma películas, un pigmento que proporciona un efecto metálico y un aditivo estabilizador que, en un recubrimiento formado por la composición aplicada sobre un sustrato, inhibe la degradación del pigmento metálico en presencia de oxígeno y agua, al menos parte del aditivo estabilizador se incorpora mezclándolo posteriormente, y en la que el aditivo estabilizador comprende (A) al menos un material de tipo silicato seleccionado del grupo que consiste en: (a) materiales que se pueden obtener mezclando o, preferiblemente por reacción de silicio o un silicato con un compuesto de un metal trivalente; y (b) silicatos metálicos naturales o sintéticos, o (B) un fosfato de metal o un borato de metal.

10 2. Una composición de recubrimiento en polvo según la reivindicación 1, en la que el aditivo estabilizador también incluye un óxido seleccionado de óxido de cinc, óxido de magnesio o sílice, preferiblemente óxido de cinc.

15 3. Una composición de recubrimiento en polvo según la reivindicación 1, en la que el aditivo estabilizador comprende un fosfato de metal o un borato de metal, siendo el fosfato un orto-fosfato, hidrogenofosfato o polifosfato, preferiblemente un ortofosfato.

20 4. Una composición de recubrimiento en polvo según la reivindicación 3, en la que el aditivo estabilizador comprende fosfato de cinc, fosfato dicálcico dihidratado, o fosfato dimagnésico trihidratado.

25 5. Una composición de recubrimiento en polvo según la reivindicación 1, en la que el aditivo estabilizador tiene un contenido de aniones estabilizadores, ventajosamente iones fosfato, capaz de disolverse en presencia de agua.

30 6. Una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la proporción del(de los) aditivo(s) estabilizador(es) incorporado(s) mezclando posteriormente, es no mayor que el 7,5% en peso, preferiblemente no mayor que el 5% o 6% en peso.

35 7. Una composición de recubrimiento en polvo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el contenido total de pigmento(s) metálico(s) y/o de otro(s) aditivo(s) que no forma(n) películas incorporado(s) mezclando posteriormente no excede el 10% en peso, basado en el peso de la composición sin el(los) pigmento(s) ni el(los) aditivo(s).

40 8. Un procedimiento para formar un recubrimiento sobre un sustrato, en el que una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, se aplica al sustrato mediante un procedimiento de recubrimiento en polvo que da como resultado partículas de la composición que se adhieren al sustrato, y que forman partículas adherentes en un recubrimiento continuo sobre al menos parte del sustrato.

45 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que al sustrato recubierto no se le aplica ningún otro recubrimiento.

50

55

60

65

70