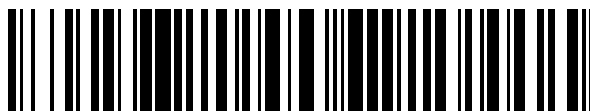


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 628**

51 Int. Cl.:

C09D 163/00 (2006.01)
C09D 181/02 (2006.01)
C09D 181/04 (2006.01)
C09D 175/04 (2006.01)
C08G 18/58 (2006.01)
C08G 59/06 (2006.01)
C08G 59/18 (2006.01)
C08G 59/30 (2006.01)
C08G 59/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2011** **E 11749626 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.06.2016** **EP 2625232**

54 Título: **Revestimiento resistente a dietilenglicol monometiléter**

30 Prioridad:

07.10.2010 US 899805

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

21.09.2016

73 Titular/es:

PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US

72 Inventor/es:

ABRAMI, SIAMANTO;
SONG, JIN y
TANG, GUANGLIANG

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 583 628 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

Revestimiento resistente a dietilenglicol monometiléter.

- 5 Esta invención se realizó con apoyo del Gobierno bajo el Contrato n.º FA8650-05-C-5010, otorgado por el Laboratorio de Investigación de las Fuerzas Aéreas (AFRL). El Gobierno de Estados Unidos puede tener ciertos derechos en esta invención.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se dirige a composiciones de revestimiento resistentes a dietilenglicol monometiléter (DIEGME). Más particularmente, la presente invención se dirige a composiciones de revestimiento que incluyen un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y un agente de curado de isocianato.

Antecedentes de la invención

- 15 Los revestimientos para depósitos de combustibles de aviación y aeroespaciales convencionales, tales como BMS10-39, pueden degradarse por ciertos aditivos de combustibles tales como DIEGME. A concentraciones elevadas, DIEGME puede degradar químicamente revestimientos o pinturas de depósitos de combustible basados en epoxi convencionales, dando como resultado el desprendimiento del revestimiento superior. Dicha degradación química de pinturas o revestimientos basados en epoxi convencionales presenta problemas particulares en aplicaciones aeroespaciales o de aviación, tales como aeronaves militares, donde DIEGME puede estar presente en el combustible para aviones o turbosina (JP). DIEGME puede añadirse al combustible de avión o JP como un inhibidor de anticongelante del sistema de combustible (FSII), que evita o reduce la acumulación de hielo dentro del depósito de combustible que de otra forma puede dar como resultado las bajas temperaturas experimentadas debido al manejo de la aeronave en condiciones ambientales frías o de grandes altitudes. Por ejemplo, JP-5 y JP-8 son combustibles para aviones militares que normalmente incluyen DIEGME como FSII. De manera similar, DIEGME también puede añadirse a Jet A o Jet A-1 como un FSII.

- 20 Durante el manejo de aeronaves normal, el DIEGME presente en la turbosina puede condensarse en el espacio superior del depósito de combustible a concentraciones elevadas, y/o puede enriquecerse en el agua residual que puede residir en el fondo del depósito de combustible. A estas concentraciones elevadas, DIEGME puede actuar como un disolvente para pinturas o revestimientos de depósitos de combustible basados en epoxi convencionales, que pueden dar como resultado la hinchazón y/o desprendimiento del revestimiento superior. El revestimiento superior del depósito de combustible desprendido crea una condición operativa peligrosa para la aeronave ya que el revestimiento superior desprendido puede entrar y obturar el filtro de combustible, interrumpiendo de esta manera la operación del sistema de combustible.

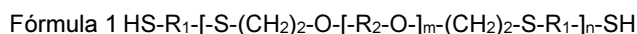
- 25 Se han indicado problemas de desprendimiento del revestimiento superior del depósito de combustible que son resultado de la presencia de DIEGME en la turbosina en aeronaves de las Fuerzas Aéreas de Estados Unidos (USAF), tales como B-52, KC-135, y C-17. Se han notificado problemas similares en aeronaves de la Armada de Estados Unidos, tales como P-3. Por consiguiente, existe la necesidad de revestimientos de depósitos de combustible resistentes a DIEGME.

- 30 Adicionalmente, la turbosina contiene microorganismos que consumen el plástico y componentes de caucho del sistema de combustible de la aeronave, y, generan subproductos metabólicos ácidos. Las composiciones de revestimiento basadas en epoxi convencionales que incluyen un sistema de curado basado en amina muestran una adhesión aceptable, pero no proporcionan suficiente resistencia a ácido y/o resistencia a subproductos microbianos. Por el contrario, las composiciones de revestimiento convencionales que incluyen un sistema de curado basado en poliuretano, muestran una resistencia a ácido y subproductos microbianos aceptable, pero no proporcionan suficiente adhesión a un sustrato, especialmente adhesión directa a un sustrato de metal. Por consiguiente, existe la necesidad de composiciones de revestimiento que tengan flexibilidad a baja temperatura y buena adhesión a un sustrato, así como resistencia a DIEGME, combustible, metil etil cetona y subproductos microbianos.

Sumario

- 35 La materia objeto de la presente invención se define en las reivindicaciones 1-8 que se adjuntan. Las realizaciones descritas en el presente documento que no se cubren por las reivindicaciones sirven para ilustrar el contexto técnico de la presente invención. Las realizaciones de la presente invención incluyen revestimientos resistentes a DIEGME, incluyendo un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y un agente de curado isocianato, donde el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre incluye un producto de reacción de reactivos, incluyendo un polímero terminado en mercaptano y una resina epoxi, en el que el polímero terminado en mercaptano incluye un politioéter terminado en mercaptano. Los revestimientos en los que el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre incluye el producto de reacción de un polisulfuro terminado en mercaptano y una resina epoxi también se desvelan, pero no son de acuerdo con la invención.

El politioéter terminado en mercaptano comprende politioéteres terminados en mercaptano que tienen una funcionalidad de mercaptano media que varía de 2,05 a 3 o un compuesto representado por la Fórmula 1:



en la que

R₁ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₃₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂-)_p-X-]_q-(-CH₂-)_r en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, -[(-CH₂-)_p-O-]_q-(-CH₂-)_r, o -[(-CH₂-)_p-S-]_q-(-CH₂-)_r,

R₂ representa un grupo metileno, n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₂₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂-)_p-X-]_q-(-CH₂-)_r en la que al menos un -CH₂- puede estar sustituido con un grupo metilo,

X es uno seleccionado entre el grupo que consiste en O, S y -NR₆-,

R₆ representa H o metilo,

m es un número racional de 0 a 10,

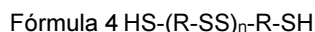
n es un número entero de 1 a 60,

p es un número entero de 2 a 6,

q es un número entero de 1 a 5, y

r es un número entero de 2 a 10.

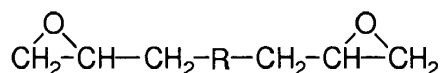
El polisulfuro terminado en mercaptano incluye un compuesto representado por la Fórmula 4:



en la que R es un hidrocarburo lineal o ramificado, oxahidrocarburo, o tiahidrocarburo, y n es un número entero de 1 a 38, por ejemplo de 7 a 38.

En una realización, la resina epoxi incluye un compuesto representado por la Fórmula 5:

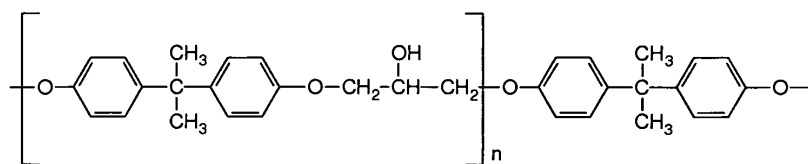
Fórmula 5



en la que R es un grupo alifático, un grupo cicloalifático, un grupo aromático, o una combinación de los mismos.

En una realización, el grupo R en la resina epoxi se representa por la Fórmula 6:

Fórmula 6

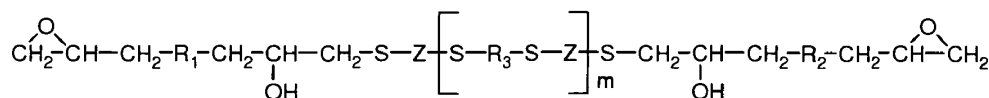


en la que n es un número entero que varía de 1 a 10.

En otra realización, la resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un fenol polihídrico.

En una realización, el he polioliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre incluye un compuesto representado por la Fórmula 7:

Fórmula 7



en la que Z incluye un enlace politioéter o polisulfuro;

R₃ incluye un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos, e incluye al menos dos grupos funcionales hidroxilo;

m es un número entero que varía de 0 a 4; y

cada uno de R₁ y R₂ es independientemente un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos.

En una realización, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre incluye al menos un grupo funcional epoxi terminal y al menos un grupo funcional hidroxilo secundario.

El poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede tener un peso molecular medio en peso de aproximadamente 10.000 o menos.

La composición de revestimiento puede tener una relación isocianato con respecto a hidroxilo que varía de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

El agente de curado de isocianato puede incluir un isocianato representado por NCO-R' o un isocianato representado por NCO-R"-NCO, o una combinación de los mismos, en el que cada uno de R' y R" incluye independientemente un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos.

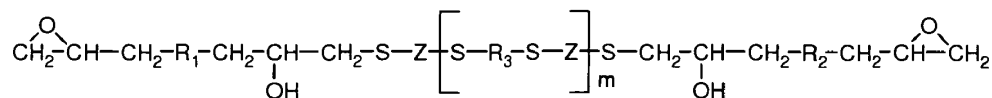
El agente de curado de isocianato puede incluir un grupo funcional isocianato, y tras curar la composición de revestimiento al menos un grupo funcional isocianato puede reaccionar con la humedad para formar al menos un grupo funcional urea.

Tras la cura, el agente de curado de isocianato puede reticular el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre para formar un compuesto de poliuretano con funcionalidad epoxi.

En una realización, la composición de revestimiento incluye:

a) un compuesto representado por la Fórmula 7:

Fórmula 7



en la que:

cada uno de R₁ y R₂ independientemente incluye un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos.

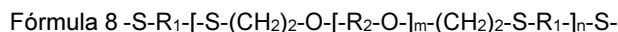
R₃ incluye un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos, e incluye al menos dos grupos hidroxilo funcionales.

m es un número entero que varía de 0 a 4, y

Z incluye un enlace politioéter o polisulfuro; y

b) un agente de curado de isocianato.

En la composición de revestimiento de acuerdo con ciertas realizaciones, Z puede incluir un enlace polioéter representado por la Fórmula 8:



en la que

R₁ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₃₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o $-(\text{CH}_2)_p\text{-X-}[\text{q-}(\text{CH}_2)_r]$ en la que al menos una unidad $-\text{CH}_2-$ está sustituida con un grupo metilo,

R₂ representa un grupo metileno, n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₂₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilcicloalquileo C₆₋₁₀, o $[-(\text{CH}_2)_p\text{-X}]_q\text{-(CH}_2)_r$ en la que al menos un -CH₂- está sustituido con un grupo metilo.

X es uno seleccionado entre el grupo que consiste en O, S y -NR₆,

R₆ representa H o metilo,

m es un número racional de 0 a 10.

n es un número entero de 1 a 60.

p es un número entero de 2 a 6.

q es un número entero de 1 a 5, y

r es un número entero de 2 a 10.

La composición de revestimiento puede tener una relación isocianato con respecto a hidroxilo que varía de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.

El agente de curado de isocianato puede incluir un isocianato representado por NCO-R' o un isocianato representado por NCO-R"-NCO, o una combinación de los mismos, en el que cada uno de R' y R" es independientemente un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos.

El agente de curado de isocianato puede incluir un grupo funcional isocianato, y tras curar la composición de revestimiento, al menos un grupo funcional isocianato puede reaccionar con la humedad para formar al menos un enlace urea.

Tras la cura, el agente de curado de isocianato puede reticular el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre para formar un compuesto de poliuretano con funcionalidad epoxi.

Descripción detallada

Las realizaciones de la presente invención proporcionan composiciones de revestimiento resistentes a DIEGME. De acuerdo con realizaciones de la presente invención, las composiciones de revestimiento resistentes a DIEGME son adecuadas para aplicaciones en depósitos de combustible aeroespaciales o de aviación. Los depósitos de combustible que incluyen un revestimiento resistente a DIEGME requerirán un reemplazo menos frecuente del revestimiento superior del depósito de combustible, reduciendo de esta manera drásticamente los costes de mantenimiento de la aeronave. Por ejemplo, una aeronave USAF B-52 actualmente requiere la renovación del depósito de combustible cada cuatro años, a un coste de 120.000 dólares por aeronave. En los actuales niveles de la flota B-52, la proporción de renovación de depósitos de combustibles actual de cada cuatro años, y una vida de servicio útil de aeronave proyectada al año 2040, los costes de mantenimiento reducidos resultantes de una composición de revestimiento del depósito de combustible resistente a DIEGME, producirán un ahorro en coste de casi 90 millones de dólares solamente para la flota B-52. Además de la necesidad de la resistencia a DIEGME, tolerar condiciones operativas de aeronaves de elevadas altitudes y/o condiciones ambientales frías, las composiciones de revestimiento de depósito de combustible deberán mostrar flexibilidad a baja temperatura. Además, las composiciones de revestimiento de depósito de combustible deberán mostrar resistencia a ácidos y subproductos microbianos.

Las composiciones de revestimiento de acuerdo con realizaciones de la presente invención tienen sitios de reticulación, flexibilidad a baja temperatura, buena adhesión a un sustrato y son resistentes a DIEGME, combustible, metil éter cetona (MEK), y subproductos microbianos. Por consiguiente, las composiciones de revestimiento de acuerdo con realizaciones de la presente invención son adecuadas para aplicaciones en depósitos de combustible para aviación y aeroespaciales y aplicaciones de revestimientos, donde se desea resistencia al combustible, adhesión a un sustrato, resistencia a disolvente, resistencia al agua, resistencia química y flexibilidad a baja temperatura.

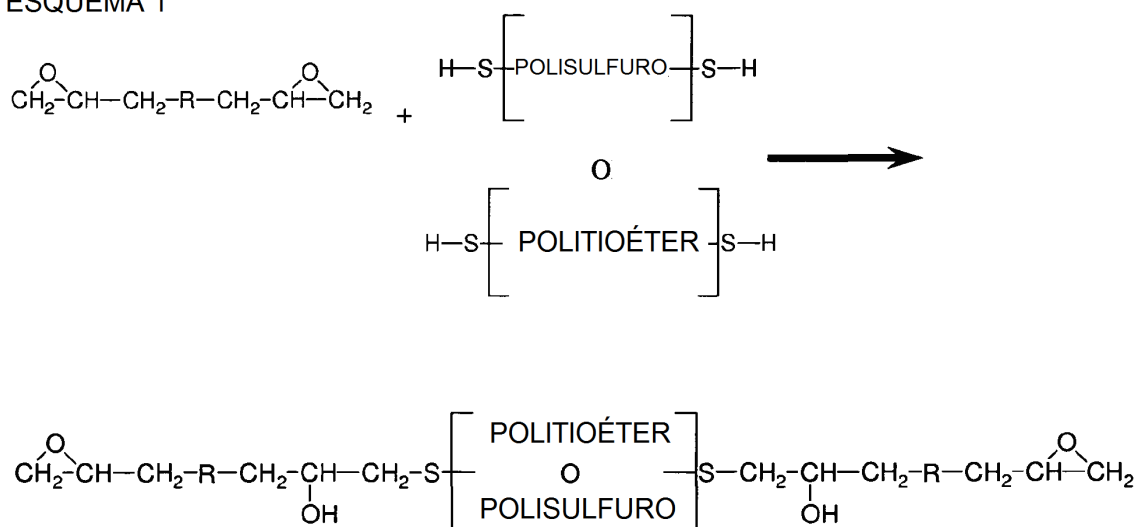
En una realización, una composición de revestimiento resistente a DIEGME incluye un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y un agente de curado isocianato. De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede prepararse a partir de la reacción de al menos un polioéter o polisulfuro terminado en mercaptano con una resina epoxi. Este poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre imparte resistencia a DIEGME, resistencia a combustible, flexibilidad a baja temperatura, sitios de entrecruzamiento del grupo hidroxilo y buena adhesión a sustrato. El agente de curado poliisocianato entrelaza el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre para formar un enlace de poliuretano con funcionalidad epoxi. Adicionalmente, el exceso de poliisocianato cura con humedad para formar urea, lo que proporciona resistencia a disolvente (por ejemplo, resistencia a MEK y DIEGME) y resistencia a subproductos microbianos. De acuerdo con realizaciones de la presente invención, la composición de revestimiento puede incluir adicionalmente cualquier aditivo conveniente incluyendo, pero sin limitación, un pigmento o una mezcla de pigmentos.

Como se indica, ciertas realizaciones de la presente invención se refieren a composiciones de revestimiento. Como se usa en el presente documento, la expresión "composición de revestimiento" se refiere a una composición que es capaz de producir una película que tiene la capacidad de resistir condiciones atmosféricas, tales como humedad y temperatura, y al menos bloquear parcialmente la transmisión de materiales, tales como agua, combustible y otros líquidos y gases. En ciertas realizaciones, las composiciones de revestimiento de la presente invención son útiles como composiciones de revestimiento aeroespacial o de aviación para depósitos de combustible. Además, "composición de revestimiento" se refiere a un sistema de dos componentes que incluye un componente base que incluye, por ejemplo, un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y un componente activador que incluye, por ejemplo, el agente de curado isocianato. Sin embargo, se entiende que la base o los componentes activadores pueden incluir otros componentes, tales como pigmentos u otros aditivos. Durante el uso, cuando se está listo para aplicar la composición de revestimiento a un sustrato, el componente base y el componente activador se mezclan en conjunto, se aplican al sustrato y se deja que curen.

La expresión "composición de revestimiento resistente a DIEGME" como se usa en el presente documento, se refiere a una composición de revestimiento que resiste o, en algunos casos, evita sustancialmente la alteración o degradación del revestimiento debido a una reacción química con DIEGME. Como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente" se usa como un término de aproximación, y se pretende que represente la posible presencia de signos insignificantes de alteración o degradación.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre, puede prepararse a partir de la reacción de un polímero terminado en mercaptano y una resina epoxi. Como se usa en el presente documento, las expresiones "terminado en mercaptano", "tiol", "grupo tiol", "mercapto" y "grupo mercapto", se refieren a un grupo -SH que es capaz de formar un enlace tioéter. En ciertas realizaciones, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre incluye al menos un grupo con funcionalidad epoxi terminal y al menos un grupo hidroxilo funcional secundario. El Esquema 1 ilustra una reacción ejemplar de una resina epoxi y un polímero terminado en mercaptano para formar un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre.

ESQUEMA 1



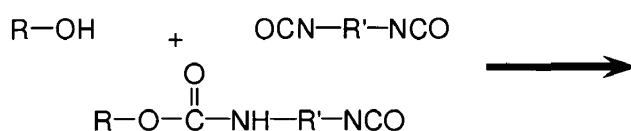
De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre se entrelaza con un agente de curado isocianato para preparar un polímero uretano con funcionalidad epoxi. El Esquema 2, a continuación, muestra una reacción ejemplar del grupo hidroxilo funcional con un grupo isocianato funcional para formar un grupo funcional uretano.

ESQUEMA 2



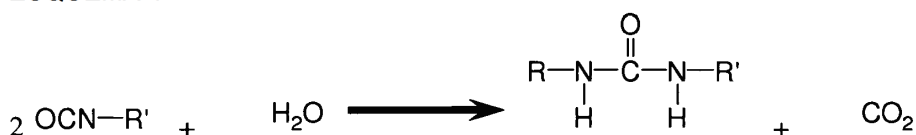
En ciertas realizaciones, el agente de curado isocianato puede ser un diisocianato o un poliisocianato. El Esquema 3 ilustra una reacción ejemplar de un grupo hidroxilo de un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y el grupo funcional isocianato de un agente de curado poliisocianato para formar un compuesto uretano funcional isocianato.

ESQUEMA 3



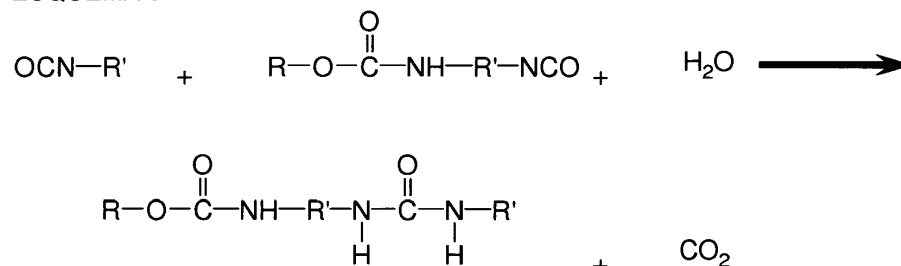
Como se ha analizado anteriormente, el exceso de isocianato reacciona con humedad para formar urea. El Esquema 4 ilustra esta reacción general.

ESQUEMA 4



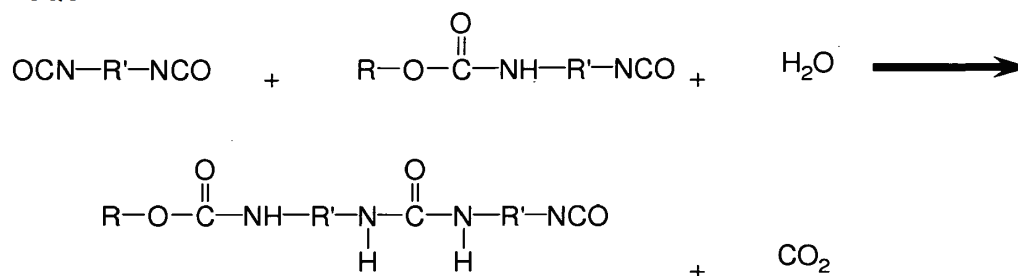
Mientras que la urea (o poliurea en algunas realizaciones) puede permanecer como un subproducto, en algunas realizaciones, la urea (o poliurea) puede reaccionar con el compuesto uretano isocianato funcional para formar un polímero funcional de urea e isocianato. El Esquema 5 ilustra una reacción ejemplar del uretano, exceso de agente de curado isocianato y agua de humedad para formar un polímero funcional uretano y urea.

ESQUEMA 5



Como se ha apreciado anteriormente, el agente de curado isocianato puede ser un diisocianato o un poliisocianato. El Esquema 6 ilustra la reacción de un compuesto uretano isocianato funcional, exceso de agente de curado diisocianato y agua de humedad para formar un compuesto de uretano/urea isocianato funcional.

ESQUEMA 6



Para preparar la composición de revestimiento, el componente base, por ejemplo el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre, se mezcla con el componente activador, por ejemplo, el agente de curado isocianato. Después, la composición se aplica a un sustrato y se deja que cure. Como se ha apreciado anteriormente, la composición de revestimiento puede incluir adicionalmente cualquier cantidad de aditivos adecuados en el componente base o el componente activador.

Ahora se describirá cada uno de los componentes de la composición de revestimiento. En particular, se describirán el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre incluido en el componente base, así como el agente de curado isocianato incluido en el componente activador, y los aditivos adicionales que pueden incluirse en el componente base o activador.

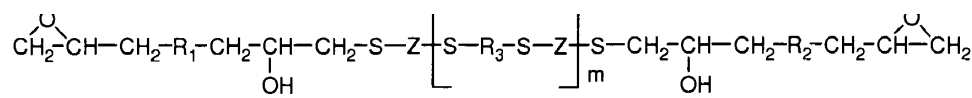
COMPONENTE BASE: Polímero con funcionalidad epoxi que contiene azufre

Como ha analizado anteriormente, el componente base incluye un polímero con funcionalidad epoxi que contiene azufre. En algunas realizaciones, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre se prepara haciendo reaccionar un polímero que contiene azufre con una resina epoxi.

I. POLÍMERO QUE CONTIENE AZUFRE

Como se ha analizado anteriormente, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede prepararse haciendo reaccionar una resina epoxi con un polímero que tiene azufre en la estructura principal. Los ejemplos no limitantes de polímeros que tienen azufre en la estructura principal incluyen politioéteres y polisulfuros.

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre es un compuesto representado por la Fórmula 7:



donde Z es un enlace politioéter o polisulfuro, R₃ es un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los

mismos, e incluye al menos dos grupos hidroxilo funcionales, m es un número entero de 0 a 4, y cada uno de R₁ y R₂ es independientemente un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones, Z puede incluir un enlace politioéter representado por la Fórmula 8: -S-R₁-[S-(CH₂)₂-O-[R₂-O-]_m-(CH₂)₂-S-R₁]-]_n-S-, donde R₁ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₃₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r- en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo. R₂ representa un grupo metileno, n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₂₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r- en la que al menos un -CH₂- está sustituido con un grupo metilo. X se selecciona entre O, S y -NR₆-, donde R₆ representa H o metilo, m es un número racional de 0 a 10, n es un número entero de 1 a 60, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, y r es un número entero de 2 a 10. De acuerdo con una realización de la presente invención, la composición de revestimiento puede incluir un compuesto representado por la Fórmula 7 y un agente de curado de isocianato.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre tiene un peso molecular medio en peso de aproximadamente 10.000 o menos. Tal poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede tener un peso molecular medio en peso en un intervalo de aproximadamente 4.000 a aproximadamente 8.000. En otras realizaciones, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre también puede tener un peso molecular medio en peso en un intervalo de aproximadamente 2.000 a aproximadamente 5.000. En ciertas realizaciones, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede tener un peso molecular medio en peso de aproximadamente 5.000. En otras realizaciones, el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede tener un peso molecular medio en peso de aproximadamente 3.000.

A. POLITIOÉTERES

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede prepararse a partir de la reacción de una resina epoxi y un politioéter terminado en mercaptano. Los politioéteres útiles en realizaciones de la presente invención pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos finales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos finales. Como se usa en el presente documento, el término "politioéter" se refiere a un polímero que contiene al menos un enlace tioéter; es decir, -[R-S-R]-, donde R es un hidrocarburo, oxahidrocarburo o tiahidrocarburo lineal, ramificado, cíclico o aromático.

Los politioéteres adecuados para su uso en la presente invención incluyen aquellos descritos en la Pat. de Estados Unidos n.º 6.172.179. Los politioéteres adecuados tienen normalmente un peso molecular medio en número de 1.000 a 10.000, tal como de 2.000 a 5.000, o de 3.000 a 4.000. Los politioéteres terminados en mercaptano adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención contienen grupos mercaptano terminales reactivos, que tienen una funcionalidad mercaptano promedio que varía normalmente de 2,05 a 3,0, tal como de 2,1 a 2,6. Puede conseguirse una funcionalidad promedio específica por una selección adecuada de ingredientes reactivos. Los ejemplos de politioéteres adecuados están disponibles en PRC-Desoto International, Inc., con la marca PERMAPOL®, tal como PERMAPOL P-3.1E o PERMAPOL P-3. Los politioéteres terminados en mercaptano adecuados incluyen combinaciones de politioéteres.

En ciertas realizaciones, el politioéter incluye un compuesto que contiene al menos dos grupos tiol reactivos, tales como, por ejemplo, los representados por la Fórmula 1: HS-R₁-[S-(CH₂)₂-O-[R₂-O-]_m-(CH₂)₂-S-R₁]-]_n-SH, donde R₁ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₃₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r- en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo. R₂ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₂₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂)_p-X-]_q-(-CH₂)_r-. X se selecciona entre O, S y -NR₆-, donde R₆ representa H o metilo. En estas fórmulas, m es un número racional de 0 a 10, n es un número entero de 1 a 60, p es un número entero de 2 a 6, q es un número entero de 1 a 5, y r es un número entero de 2 a 10.

Dichos politioéteres terminados en mercaptano adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención pueden prepararse por varios métodos. Por ejemplo, los politioéteres pueden prepararse haciendo reaccionar un éter divinílico o mezcla del mismo, con un exceso de un ditiol, o una mezcla del mismo. En ciertas realizaciones, (n+1) moles de un compuesto representado por la Fórmula 2: HS-R₁-SH, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula 2, se hacen reaccionar con n moles de un compuesto representado por la fórmula 3: CH₂=CH-O-[R₂-O-]_m-CH=CH₂, o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la fórmula 3, en presencia de un catalizador. En las fórmulas 2 y 3 anteriores, R₁, R₂ y todos los índices se definen según la fórmula 1. Este método proporciona un politioéter difuncional terminado en mercaptano. Los compuestos de fórmula 2 son compuestos ditiol, incluyendo compuestos en los que R₁ es un grupo n-alquileo C₂₋₆, por ejemplo, 1,2-etanoditiol, 1,3-propanoditiol, 1,4-butanoditiol, 1,5-pentanoditiol o 1,6-hexanoditiol.

Los ditioles adecuados adicionales incluyen los compuestos en los que R₁ es un grupo alquileo C₃₋₆ ramificado, que tiene uno o más grupos secundarios que pueden ser, por ejemplo, grupos metilo o etilo. Los compuestos que tienen alquileo ramificado R₁ incluyen 1,2-propanoditiol, 1,3-butanoditiol, 2,3-butanoditiol, 1,3-pentanoditiol y 1,3-ditio-3-metilbutano. Otros ditioles útiles incluyen aquellos en los que R₁ es un grupo cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, por ejemplo, dipentenodimercaptano y etilciclohexilditiol (ECHDT).

Los ditioles adecuados adicionales incluyen uno o más sustituyentes heteroátomo en la estructura de carbono, es decir, ditioles en los que X es un heteroátomo, tal como O, S u otro radical heteroátomo bivalente; un grupo amina secundario o terciario, es decir, $-NR_6-$, donde R_6 es hidrógeno o metilo; u otro heteroátomo trivalente sustituido. En ciertas realizaciones, X es O o S, y por lo tanto, R_1 es $-[(CH_2)_p-O]_q-(CH_2)_r-$ o $-[(CH_2)_p-S]_q-(CH_2)_r-$. Los índices p y r pueden ser iguales, y ambos pueden tener el valor de 2. Los ditioles a modo de ejemplo de este tipo incluyen dimercaptodietilsulfuro (DMDS) ($p = 2$, $r = 2$, $q = 1$, $X = S$); dimercaptodioxaoctano (DMDO) ($p = 2$, c , $r = 2$, $X = O$); y 1,5-ditia-3-oxapentano ($p = 2$, $i = 2$, $q = 1$, $X = O$). También es posible emplear ditioles que incluyen tanto sustituyentes heteroátomo en la estructura de carbono como alquilo colgante, tales como grupos metilo. Dichos compuestos incluyen DMDS sustituido con metil, tal como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH_2CH_2-SH$, $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH_2-SH$ y DMDS sustituido con dimetilo, tales como $HS-CH_2CH(CH_3)-S-CH(CH_3)CH_2-SH$ y $HS-CH(CH_3)CH_2-S-CH_2CH(CH_3)-SH$. Si se desea, también pueden emplearse dos o más ditioles diferentes de fórmula 2 en la preparación de politioéteres adecuados para su uso en la presente invención.

Los compuestos de fórmula 3 son éteres divinílicos. Puede usarse el propio éter divinílico ($m = 0$). Otros éteres divinílicos adecuados incluyen los compuestos que tienen al menos un grupo oxialquileo, tales como grupos de 1 a 4 oxialquileo (es decir, los compuestos en los que m es un número entero de 1 a 4). En ciertas realizaciones, m es un número entero de 2 a 4. También es posible emplear mezclas de éter divinílico disponibles en el mercado en la producción de politioéteres adecuados. Dichas mezclas se caracterizan por un valor medio no entero para el número de unidades alcoxi por molécula. Por lo tanto, m en la fórmula 3 también puede asumir valores racionales no enteros entre 0 y 10, tales como entre 1 y 10, o, en algunos casos, entre 1 y 4, tales como entre 2 y 4.

Los éteres divinílicos a modo de ejemplo incluyen los compuestos en los que R_2 es un grupo n-alquileo C_{2-6} o alquileo C_{2-6} ramificado, tales como etilenglicol divinil éter (EG-DVE) ($R_2 =$ etileno, $m = 1$); butanodiol divinil éter (BD-DVE) ($R_2 =$ butileno, $m = 1$); hexanodiol divinil éter (HD-DVE) ($R_2 =$ hexileno, $m = 1$); dietilenglicol divinil éter (DEG-DVE) ($R_2 =$ etileno, $m = 2$); trietilenglicol divinil éter ($R_2 =$ etileno, $m = 3$); tetraetilenglicol divinil éter ($R_2 =$ etileno, $m = 4$); y politetrahidrofuril divinil éter. En ciertas realizaciones, el monómero de éter polivinílico puede incluir adicionalmente uno o más grupos colgantes seleccionados entre grupos alquileo, grupos hidroxilo, grupos alquenooxi, y grupos amina. Las mezclas de éter divinílico útiles incluyen mezclas tipo "PLURIOL®" tal como éter divinílico PLURIOL® E-200 (disponible en el mercado de BASF), para la que $R_2 =$ etilo y $m = 3,8$, así como mezclas poliméricas "DPE" tales como DPE-2 y DPE-3 (disponibles en el mercado en International Specialty Products, Wayne, N.J.).

Los éteres divinílicos útiles en los que R_2 es alquileo C_{2-6} ramificado pueden prepararse haciendo reaccionar un compuesto polihidroxi con acetileno. Los compuestos a modo de ejemplo de este tipo incluyen compuestos en los que R_2 es un grupo metileno alquil-sustituido tal como $-CH(CH_3)-$, o un etileno alquil-sustituido tal como $-CH_2CH(CH_3)-$.

Otros éteres divinílicos útiles incluyen compuestos en los que R_2 es politetrahidrofurilo (poli-THF) o polioxialquileo, preferiblemente que tienen un promedio de aproximadamente 3 unidades monoméricas.

Pueden usarse dos o más compuestos de la fórmula 3 en el método anterior. Por lo tanto, en realizaciones preferidas de la invención, pueden usarse dos compuestos de fórmula 2 y un compuesto de fórmula 3, un compuesto de fórmula 2 y dos compuestos de fórmula 3, dos compuestos de fórmula 2 y de fórmula 3, y más de dos compuestos de una o ambas fórmulas, para producir diversos politioéteres de acuerdo con la invención, y todas estas combinaciones de compuestos se contemplan como dentro del alcance de la invención.

Aunque, como se ha indicado anteriormente, los compuestos de las fórmulas 2 y 3 que tienen grupos alquilo colgantes, por ejemplo, grupos metilo colgantes, son útiles en realizaciones de la invención, los compuestos de las fórmulas 2 y 3, que están libres de grupos metilo colgantes u otros grupos alquilo, también proporcionan politioéteres que son adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención.

La reacción entre los compuestos de las fórmulas 2 y 3 en ocasiones se cataliza por un catalizador de radicales libres. Los catalizadores de radicales libres adecuados incluyen compuestos azo, por ejemplo compuestos azobisnitrilo, tal como azo(bis)isobutironitrilo (AIBN); peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo y peróxido de t-butilo; y generadores de radicales libres similares. La reacción también puede realizarse por irradiación con luz ultravioleta con o sin el uso de un fotosensibilizador, tal como benzofenona. Los métodos de catálisis iónica, que usan bases orgánicas o inorgánicas, por ejemplo trietilamina, también producen materiales útiles en el contexto de realizaciones de la presente invención.

Los politioéteres útiles en la presente invención pueden prepararse combinando al menos un compuesto de la fórmula 2 y al menos un compuesto de la fórmula 3, seguido de la adición de un catalizador apropiado, y realizando la reacción a una temperatura de aproximadamente 30 a aproximadamente 120 °C durante un tiempo de aproximadamente 2 a aproximadamente 24 horas. En ciertas realizaciones, la reacción se realiza a una temperatura de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 °C durante un tiempo de aproximadamente 2 a aproximadamente 6 horas.

B. POLISULFUROS

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre, puede prepararse a partir de la reacción de una resina epoxi y un polisulfuro terminado en mercaptano. Los polisulfuros útiles en realizaciones de la presente invención pueden ser difuncionales, es decir, polímeros lineales que tienen dos grupos finales, o polifuncionales, es decir, polímeros ramificados que tienen tres o más grupos finales. Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a un polímero que contiene al menos un enlace sulfuro (es decir, un enlace sulfuro $[-S-S-]$) en la estructura principal de polímero y/o en las posiciones terminal o secundaria de la cadena de polímero. Por ejemplo, los polisulfuros terminados en mercaptano adecuados para su uso en realizaciones de la presente invención, incluyen compuestos representados por la Fórmula 4: $HS-(R-SS)_n-R-SH$, donde R es un hidrocarburo, oxahidrocarburo o tiahidrocarburo lineal, ramificado, cíclico o aromático.

Normalmente, los polisulfuros útiles en realizaciones de la presente invención tendrán dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado en Akzo Nobel con el nombre comercial THIOPLAST (por ejemplo, Thioplast G-1). Los productos THIOPLAST están disponibles en un amplio intervalo de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, con un peso molecular que es el peso molecular medio en gramos por mol. Es particularmente adecuado un peso molecular medio en número de 1.000 a 4.000. La densidad de entrecruzamiento de estos productos también varía dependiendo de la cantidad del agente de entrecruzamiento empleado. El contenido de $-SH$, es decir el contenido de mercaptano, de estos productos también puede variar. El contenido de mercaptano y el peso molecular del polisulfuro pueden afectar la velocidad de curado de la mezcla, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

En algunas realizaciones, es deseable usar una combinación de polisulfuros para lograr el peso molecular y/o la densidad de entrecruzamiento deseados en la composición de revestimiento. Diferentes pesos moleculares y/o densidades de entrecruzamiento pueden contribuir con diferentes características a la composición de revestimiento.

II. RESINA EPOXI

De acuerdo con realizaciones de la presente invención, un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre puede prepararse a partir de la reacción de una resina epoxi y un polímero terminado en mercaptano. Las resinas epoxi adecuadas para su uso en la preparación de las composiciones de revestimiento de la presente invención, contienen al menos un grupo epoxi, tal como monoglicidil éteres de un fenol o alcohol monohídrico o di- o poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos. La resina epoxi puede ser un compuesto o una mezcla de compuestos que tienen un grupo 1,2-epoxi. Las resinas epoxi particularmente adecuadas tienen una equivalencia 1,2-epoxi mayor de 1,0, es decir, en la que el número medio de grupos 1,2-epoxi por molécula es mayor de 1. La resina epoxi puede ser cualquiera de los epóxidos ya conocidos. Se han descrito ejemplos de estos poliepóxidos, por ejemplo, en las Pat. de Estados Unidos n.º 2.467.171; 2.615.007; 2.716.123; 3.030.336; 3.053.855 y 3.075.999.

En una realización, el material de con funcionalidad epoxi contiene al menos dos grupos epoxi por molécula y tiene funcionalidad aromática o cicloalifática para mejorar la adhesión a un sustrato de metal. En algunas realizaciones, los materiales epoxi-funcionales pueden ser relativamente más hidrófobos que hidrófilos en la naturaleza. En una realización, el material que contiene epoxi es un polímero que tiene un peso molecular medio en número (Mn) de aproximadamente 220 a 25.000, tal como de 220 a 4500. El Mn puede determinarse, por ejemplo, multiplicando el peso equivalente epoxi (equivalente epoxi) por la funcionalidad epoxi (número de grupos epoxi).

Los ejemplos de monoglicidil éteres adecuados de un fenol o alcohol monohídrico incluyen fenil glicidil éter y butil glicidil éter. Los poliglicidil éteres de alcoholes polihídricos adecuados pueden formarse haciendo reaccionar epihalohidrinatas con alcoholes polihídricos, tales como alcoholes dihidricos, en presencia de un catalizador de deshidrohalogenación y condensación alcalino, tal como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Las epihalohidrinatas útiles incluyen epibromohidrina, diclorohidrina, y en especial, epiclorohidrina.

Los alcoholes polihídricos adecuados pueden ser aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos, e incluyen, pero sin limitación, fenoles que son al menos fenilos dihidricos, tales como dihidroxibencenos, por ejemplo resorcinol, pirocatecol e hidroquinona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-isobutano; 4,4-dihidroxibenzofenona; bis(4-hidroxifenil)-1,1-etano; bis(2-hidroxifenil)metano; 1,5-hidroxinaftaleno; 4-isopropilideno bis(2,6-dibromofenol); 1,1,2,2-tetra(p-hidroxifenil)-etano; 1,1,3-tris(p-hidroxifenil)-propano; resinas novolac; bisfenol F; bisfenoles de cadena larga; y 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), que es especialmente adecuado. Los alcoholes alifáticos polihídricos que pueden usarse incluyen, pero sin limitación, glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,4-butileno glicol, 2,3-butileno glicol, pentametilenglicol, polioxialquilenos glicol; polioles tales como sorbitol, glicerol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol y trimetilolpropano; y mezclas de los mismos. Un ejemplo de un alcohol cicloalifático adecuado es ciclohexanodimetanol.

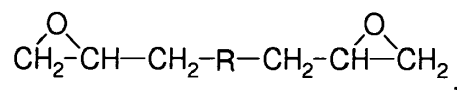
También pueden emplearse poliglicidil esteres de ácido policarboxílico que se producen por la reacción de epiclorohidrina o un compuesto epoxi similar con un ácido policarboxílico alifático o aromático, tal como ácido oxálico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido tereftálico, ácido 2,6-naftileno dicarboxílico, ácido linolénico dimerizado

y similares. Los ejemplos son adipato de diglicidilo y ftalato de diglicidilo.

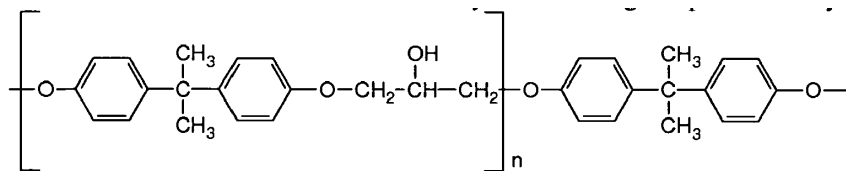
Los polímeros que contienen epoxi útiles en la presente invención se desvelan en las Pat. de Estados Unidos n.º 5.294.265; 5.306.526 y 5.653.823. Otros materiales que contienen epoxi útiles incluyen polímeros acrílicos con funcionalidad epoxies, glicidil ésteres de ácidos carboxílicos y sus mezclas. Los polímeros que contienen epoxi disponibles en el mercado adecuados están disponibles en Shell Chemical Company con los nombres de EPON 836, EPON 828, EPON 1002F y EPON 1004F. EPON 836 y EPON 828 son poliglicidil éteres con funcionalidad epoxies de bisfenol A preparados a partir de bisfenol A y epíclorohidrina. EPON 828 tiene un Mn de aproximadamente 400 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 185 a 192. EPON 836 tiene un Mn de aproximadamente 625 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 310 a 315. EPON 1002F tiene un Mn de aproximadamente 1300 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 650, mientras que EPON 1004F tiene un Mn de aproximadamente 1840 y un peso equivalente epoxi de aproximadamente 920.

En algunas realizaciones, la resina epoxi puede incluir resinas epoxi sólidas con un peso equivalente epóxido (EEW) de aproximadamente 300 a 2000. Los productos adecuados incluyen, por ejemplo, resina EPON 1001F, 1002F y 1004F y 1007F de Hexion Specialty Chemicals y DER661, 662E, 663U y 664U de Dow Chemical Company. Los ejemplos de otras resinas epoxi adecuadas para su uso en la presente invención incluyen monoepoxis, diglicidil éteres de compuestos dihidricos, epoxi novolac y epoxis cicloalifáticos, y otras resinas epoxi modificadas. Los productos adecuados incluyen, por ejemplo, modificador HELOXY 8, 64, 67, 68, 84, 505, CADURA E-10p glicidil éter, resina EPON SU-3, SU-8 de Hexion Specialty Chemicals, y DER 732, 736, DEN431, 438, 439 de Dow Chemical Company.

En ciertas realizaciones de la presente invención, la resina epoxi es un compuesto representado por la Fórmula 5:



donde R es un grupo alifático, un grupo cicloalifático, un grupo aromático, o una combinación de los mismos. En particular, en ciertas realizaciones de la presente invención, la resina epoxi incluye un poliglicidil éter de un fenol polihídrico. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la R de la Fórmula 5 puede ser un enlace representado por la Fórmula 6:



donde n es un entero que varía de 1 a 10.

Para hacer el polioliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre que se incluye en el componente base, el polímero que contiene azufre se hace reaccionar con la resina epoxi. En algunas realizaciones, el polímero que contiene azufre y la resina epoxi se usan en cantidades adecuadas para dar una proporción epoxi con respecto a mercaptano de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 4:1 en peso equivalente. En una realización, por ejemplo, el polímero que contiene azufre y la resina epoxi se usan en cantidades adecuadas para dar una proporción de epoxi con respecto a mercaptano de aproximadamente 3,5:1 en peso equivalente. En algunas realizaciones, el polímero que contiene azufre y la resina epoxi se usan en cantidades adecuadas para dar una proporción epoxi con respecto a mercaptano de aproximadamente 10:90 a aproximadamente 90:10 por ciento en peso. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el polímero que contiene azufre y la resina epoxi se usan en cantidades adecuadas para dar una proporción epoxi con respecto a mercaptano de aproximadamente 50:50 por ciento en peso.

COMPONENTE ACTIVADOR: Agente de curado isocianato

Como se ha analizado anteriormente, el componente activador incluye un agente de curado isocianato. El componente activador (y/o el componente base) también pueden incluir opcionalmente uno o más aditivos adicionales.

I. AGENTE DE CURADO ISOCIANATO

Como se ha indicado anteriormente, en ciertas realizaciones, se usan agentes de curado isocianato. Puede ser adecuado cualquier isocianato que contenga funciones isocianato libres para su uso en realizaciones de la presente invención. Como se usa en el presente documento, el término "isocianato" pretende incluir poliisocianatos bloqueados (o de sellado), así como poliisocianatos sin bloquear. Si el isocianato se bloquea o se sella, puede

usarse cualquier agente de bloqueo o agente de sellado, siempre que el agente tenga una temperatura de desbloqueo suficientemente baja. Los ejemplos de dichos agentes de bloqueo o de sellado adecuados incluyen: alcoholes, lactamas, oximas, ésteres malónicos, acetoacetatos de alquilo, triazoles, fenoles y aminas. De estos, son particularmente adecuadas las oximas (por ejemplo, acetona oxima, metil etil cetoxima, metil amil cetoxima, diisobutilcetoxima, formaldehído oxima). Otros agentes de curado útiles incluyen compuestos poliisocianato bloqueados, tales como los compuestos de tricarbamoiltriadina descritos en detalle en la Pat. de Estados Unidos n.º 5.084.541.

En algunas realizaciones, el agente de curado isocianato puede incluir un isocianato representado por NCO-R' o un isocianato representado por NCO-R"-NGO o una combinación de los mismos, en el que cada uno de R' y R" incluye independientemente un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos. El agente de curado isocianato puede incluir un grupo funcional isocianato, y tras curar la composición de revestimiento, al menos un grupo funcional isocianato puede reaccionar con humedad para formar urea o poliurea. Además, tras la curación, el agente de curado isocianato puede entrelazar el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre para formar un compuesto poliuretano con funcionalidad epoxi. Además, aunque la urea o poliurea pueden permanecer como subproducto, la urea o poliurea también puede reaccionar con el compuesto poliuretano con funcionalidad epoxi para producir un polímero que tiene enlaces urea y uretano.

Los ejemplos no limitantes de poliisocianatos convenientes incluyen poliisocianatos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como, por ejemplo, diisocianatos, tales como diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos habituales en lacas, por ejemplo, 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 2,4'- y/o 4,4'-diisocianato de difenilmetano, 1,6-diisocianato de hexametileno, diisocianato de m-xilileno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de tetrametileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforonadiisocianato = IPDI), o diisocianato de tetrametilxilileno, 1,2-diisocianato de propileno, diisocianato de 2,2,4-trimetileno, diisocianato de tetrametileno, 2,3-diisocianato de butileno, 1,12-diisocianato de dodecano, 1,3- y 1,3-diisocianato de ciclohexano, diisocianato de perhidro-2,4' y/o 4,4'-difenilmetano, 1,3- y 1,4-diisocianato de fenileno, 3,2'- y/o 3,4'-diisocianato-4-metildifenilmetano, 1,5-diisocianato de naftaleno, 4,4'-triisocianato de trifenilmetano, o mezclas de dichos compuestos. Además, también pueden usarse prepolímeros de isocianato, por ejemplo, productos de reacción de poliisocianatos con polioles, al igual que mezclas de poliisocianatos.

Los poliisocianatos conocidos que se emplean habitualmente en la preparación de lacas son particularmente adecuados para la invención, por ejemplo, productos de modificación de los poliisocianatos simples que se han mencionado anteriormente que tienen grupos biuret, isocianurato o uretano, particularmente poliisocianatos que tienen tris-(6-isocianatohexil) biuret o grupos uretano de bajo peso molecular, del tipo que puede obtenerse por reacción de IPDI usado en exceso con alcoholes polihídricos simples en el intervalo de peso molecular de 62 a 300, particularmente con trimetilol propano. Por supuesto, también puede usarse cualquier mezcla de los poliisocianatos mencionados para la preparación de los productos de acuerdo con la invención.

Los poliisocianatos adecuados son, además, los prepolímeros conocidos que tienen grupos isocianato terminales, del tipo que son accesibles particularmente por reacción de los poliisocianatos simples que se han mencionado anteriormente, principalmente diisocianatos, con cantidades deficientes de compuestos orgánicos con al menos dos grupos que son reactivos hacia grupos isocianato. Los compuestos con una masa molar media numérica de 300 a 10000, preferiblemente 400 a 6000 que tienen un total de al menos dos grupos amino y/o grupos hidroxilo, se usan preferiblemente tal cual. Se usan preferiblemente los compuestos polihidroxilo correspondientes, por ejemplo, los hidroxil poliésteres, hidroxil poliéteres y/o resinas acrilato que contienen grupos hidroxilo conocidas en química de poliuretano.

También es posible el uso de copolímeros de monoisocianato dimetil-m-isopropenilbencilisocianato vinílicamente insaturado, como se describe en el documento DE-A 41 37 615.

Normalmente, se usan agentes de curado isocianato en combinación con compuestos que contienen hidroxilo a bajas proporciones de isocianato con respecto a hidroxilo. A menudo, se usan agentes de curado isocianato junto con compuestos que contienen hidroxilo en proporciones isocianato con respecto a hidroxilo en un intervalo de aproximadamente 1:1 a 1,5:1 en peso equivalente. Los inventores de la presente invención han descubierto, sin embargo que altas proporciones de isocianato con respecto a hidroxilo proporcionan resultados inesperados y beneficiosos. En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición de revestimiento tiene una proporción de isocianato con respecto a hidroxilo en un intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1 en peso equivalente. En algunas realizaciones, el agente de curado isocianato y el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre, se usan en cantidades adecuadas para proporcionar una proporción de isocianato con respecto a hidroxilo de aproximadamente 3 a 1 o mayor en peso equivalente. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el agente de curado isocianato y el poliol funcional epoxi que contiene azufre, se usan en cantidades adecuadas para proporcionar una relación isocianato con respecto a hidroxilo de aproximadamente 15:1 en peso equivalente. En ciertas realizaciones, el agente de curado isocianato y el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre se usan en cantidades adecuadas para proporcionar una proporción de isocianato con respecto a hidroxilo de aproximadamente 5:95 a aproximadamente 95:5 por ciento en peso. Por ejemplo, en algunas realizaciones, el agente de curado isocianato y el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre se usan en cantidades

adecuadas para proporcionar una proporción de isocianato con respecto a hidroxilo de aproximadamente 30 a 70 por ciento en peso o más. En algunas realizaciones a modo de ejemplo, el agente de curado de isocianato y el polioli con funcionalidad epoxi que contiene azufre se emplean en cantidades adecuadas para proporcionar una proporción de isocianato con respecto a hidroxilo de aproximadamente 70:30 por ciento en peso.

5

ADITIVOS ADICIONALES

Las composiciones de la presente invención también pueden incluir opcionalmente otros aditivos estándar, tales como colorantes; cargas; promotores de adhesión; plastificantes; tixótrópos; retardantes; catalizadores; pigmentos resistentes a la corrosión; y agentes de enmascaramiento. Los tixótrópos por ejemplo, sílice ahumada o negro de carbón, pueden emplearse en una cantidad de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

10

Las cargas útiles en las presentes composiciones, especialmente para aplicaciones aeroespaciales o de aviación, incluyen aquellas usadas comúnmente en la técnica, tales como negro de carbón, carbonato de calcio (CaCO_3), sílice, nylon y similares. En una realización, las composiciones incluyen de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 70 por ciento en peso de la carga o combinación de cargas seleccionadas, tales como aproximadamente del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

15

En ciertas realizaciones, las composiciones de la presente invención incluyen un colorante. Como se usa en el presente documento, el término "colorante" significa cualquier sustancia que imparte color y/u otra opacidad y/u otro efecto visual a la composición. El colorante puede añadirse a la composición de revestimiento en cualquier forma adecuada, tal como partículas discretas, dispersiones, soluciones y/o escamas. Puede usarse un único colorante o una mezcla de dos o más colorantes en los revestimientos de la presente invención.

20

Los ejemplos no limitantes de colorantes incluyen pigmentos, colorantes y tintes, tales como los usados en la industria de pintura y/o los enumerados por la Dry Color Manufacturers Association (DCMA), así como composiciones de efectos especiales. Un colorante puede incluir, por ejemplo, un polvo sólido finamente dividido que es insoluble pero humectable en condiciones de uso. Un colorante puede ser orgánico o inorgánico y puede ser aglomerado o no aglomerado. Los colorantes pueden incorporarse en los revestimientos mediante el uso de un vehículo de trituración, tal como un vehículo de trituración acrílico, cuyo uso será conocido para un experto en la técnica.

25

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitación, pigmento crudo de carbazoldioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolpirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo dicetopirrolpirrol ("DPPBO red"), dióxido de titanio, negro de carbón y mezclas de los mismos. Las expresiones "pigmento" y "carga de color" pueden emplearse de forma intercambiable.

Los ejemplos de pigmentos y/o composiciones de pigmento incluyen, pero sin limitación, pigmento crudo de carbazoldioxazina, azo, monoazo, disazo, naftol AS, de tipo sal (lacas), benzimidazolona, condensación, complejo de metal, isoindolinona, isoindolina y ftalocianina policíclica, quinacridona, perileno, perinona, dicetopirrolpirrol, tioindigo, antraquinona, indantrona, antrapirimidina, flavantrona, pirantrona, antantrona, dioxazina, triarilcarbonio, pigmentos de quinoftalona, rojo dicetopirrolpirrol ("DPPBO red"), dióxido de titanio, negro de carbón y mezclas de los mismos. Las expresiones "pigmento" y "carga de color" pueden emplearse de forma intercambiable.

35

En algunas realizaciones, el pigmento puede ser un pigmento anti-corrosión tal como un inhibidor de corrosión cromato o no-cromato. "Pigmentos anti-corrosión" como se usa en el presente documento, se refieren a partículas que, cuando se incluyen en una composición de revestimiento que se deposita sobre un sustrato, actúan para proporcionar un revestimiento que minimiza o, en algunos casos, incluso evita, la alteración o degradación del sustrato, tal como por un proceso de oxidación química o electroquímica, incluyendo óxido en sustratos que contienen hierro y óxidos degradativos en sustratos de aluminio. "Cromato" y términos similares se refieren a cualquier compuesto que comprende cromo o sus derivados. Los ejemplos no limitantes de inhibidores de corrosión de cromato adecuados incluyen cromato de estroncio, cromato de bario, cromato de cinc y cromato de calcio.

40

En algunas realizaciones, las partículas resistentes a corrosión comprenden un óxido inorgánico, en algunas realizaciones, una pluralidad de óxidos inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxido de cinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), óxido de cerilio (CeO_2), óxido de molibdeno (MoO_3), y/o óxido de silicio (SiO_2), entre otros. Como se usa en el presente documento, el término "pluralidad" significa dos o más. Por lo tanto, ciertas realizaciones de composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen partículas resistentes a la corrosión que comprenden dos, tres, cuatro o más que cuatro óxidos inorgánicos. En ciertas realizaciones, estos óxidos inorgánicos están presentes en estas partículas, por ejemplo, en forma de una mezcla homogénea o una solución de estado sólido de la pluralidad de óxidos.

45

En ciertas realizaciones, las partículas resistentes a corrosión comprenden un óxido inorgánico, en algunas realizaciones, una pluralidad de óxidos inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxido de cinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), óxido de cerilio (CeO_2), óxido de molibdeno (MoO_3), y/o óxido de silicio (SiO_2), entre otros. Como se usa en el presente documento, el término "pluralidad" significa dos o más. Por lo tanto, ciertas realizaciones de composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen partículas resistentes a la corrosión que comprenden dos, tres, cuatro o más que cuatro óxidos inorgánicos. En ciertas realizaciones, estos óxidos inorgánicos están presentes en estas partículas, por ejemplo, en forma de una mezcla homogénea o una solución de estado sólido de la pluralidad de óxidos.

50

En ciertas realizaciones, las partículas resistentes a corrosión comprenden un óxido inorgánico, en algunas realizaciones, una pluralidad de óxidos inorgánicos. Los ejemplos no limitantes de óxidos inorgánicos adecuados incluyen óxido de cinc (ZnO), óxido de magnesio (MgO), óxido de cerilio (CeO_2), óxido de molibdeno (MoO_3), y/o óxido de silicio (SiO_2), entre otros. Como se usa en el presente documento, el término "pluralidad" significa dos o más. Por lo tanto, ciertas realizaciones de composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen partículas resistentes a la corrosión que comprenden dos, tres, cuatro o más que cuatro óxidos inorgánicos. En ciertas realizaciones, estos óxidos inorgánicos están presentes en estas partículas, por ejemplo, en forma de una mezcla homogénea o una solución de estado sólido de la pluralidad de óxidos.

55

En algunas realizaciones a modo de ejemplo, las partículas que resisten la corrosión, incluyendo uno o más óxidos inorgánicos, incluyen un óxido de cinc, cerio, itrio, manganeso, magnesio, molibdeno, litio, aluminio, estaño y/o calcio. En ciertas realizaciones, las partículas también incluyen un óxido de boro, fósforo, silicio, zirconio, hierro y/o titanio. En algunas realizaciones, las partículas incluyen dióxido de silicio.

60

En algunas realizaciones, las partículas resistentes a la corrosión comprenden una pluralidad de óxidos inorgánicos seleccionados de (i) partículas que comprenden un óxido de cerio, cinc y silicio; (ii) partículas que comprenden un óxido de calcio, cinc y silicio; (iii) partículas que comprenden un óxido de fósforo, cinc y silicio; (iv) partículas que

65

comprenden un óxido de itrio, cinc y silicio; (v) partículas que comprenden un óxido de molibdeno, cinc y silicio; (vi) partículas que comprenden un óxido de boro, cinc y silicio; (vii) partículas que comprenden un óxido de cerio, aluminio y silicio; (viii) partículas que comprenden un óxido de magnesio o estaño y silicio; (ix) partículas que comprenden un óxido de cerio, boro y silicio, o una mezcla de dos o más de las partículas (i) a (ix). Se describen partículas adicionales que resisten a la corrosión adecuadas para su uso con la presente composición de revestimiento en la Pat. de Estados Unidos n.º 7.569.163 de Tang, y col., titulada "Polythioether Amine Resins and Compositions Comprising the Same".

Los colorantes a modo de ejemplo incluyen, pero sin limitación, aquellos que son a base de disolvente y/o acuosos, tales como verde o azul ftalo, óxido de hierro, vanadato de bismuto, antraquinona, perileno, aluminio y quinacridona.

Las composiciones de efectos especiales a modo de ejemplo que pueden emplearse en las composiciones de la presente invención incluyen pigmentos y/o composiciones que producen uno o más efectos de apariencia tales como reflectancia, nacarado, brillo metálico, fosforescencia, fluorescencia, fotocromismo, fotosensibilidad, termocromismo, goniocromismo y/o cambio de color. Las composiciones de efectos especiales adicionales pueden proporcionar otras propiedades perceptibles, tales como opacidad o textura. En una realización no limitante, las composiciones de efectos especiales pueden producir un cambio de color, de tal forma que el color del revestimiento cambie cuando el revestimiento se ve en ángulos diferentes. Se identifican composiciones con efecto de color a modo de ejemplo en la Pat. de Estados Unidos n.º 6.894.086. Las composiciones de efecto de color adicionales pueden incluir mica y/o mica sintética revestida transparente, sílice revestida, alúmina revestida, un pigmento de cristal líquido transparente, un revestimiento de cristal líquido y/o cualquier composición en la que la interferencia da como resultado un diferencial de índice refractario dentro del material y no debido al diferencial de índice refractario entre la superficie del material y el aire.

En general, el colorante puede estar presente en cualquier cantidad suficiente para impartir el efecto visual y/o de color deseado. El colorante puede incluir del 1 al 65 por ciento en peso de las presentes composiciones, tales como del 3 al 40 por ciento en peso o del 5 al 35 por ciento en peso, con el porcentaje en peso basado en el peso total de las composiciones.

Los siguientes ejemplos ilustran realizaciones a modo de ejemplo de la invención. Sin embargo, los ejemplos se proporcionan únicamente con fines ilustrativos, y no limitan el alcance de la invención. A menos que se indique de otra forma, todas las partes y porcentajes en los siguientes ejemplos, así como a lo largo de la memoria descriptiva, son en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de poliol que contiene politioéter

Se realizó una reacción entre una resina epoxi (Epon 1001F) y un politioéter terminado en mercaptano (Permapol P-3.1E) a 125-130 °C. La proporción de equivalente epoxi con respecto a equivalente mercaptano fue de aproximadamente 3,5:1,0. Las cantidades de cada reactivo se enumeran en la Tabla 1 a continuación. La reacción se controló por titulación de equivalente mercaptano, y un alto peso equivalente mercaptano indicó la finalización de la reacción. Se obtuvo una solución de poliol que contenía politioéter con las siguientes propiedades: NVM: 70,0 %, peso por galón (WPG): 8,96 lb/gal (1076,12 g/l), Peso Equivalente OH (Teoría): 1141 al 70 % NVM, Peso Equivalente de Mercaptano: 1.803.917 al 70 % NVM.

TABLA 1

| Preparación de poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre | | | |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Componente | Descripción | Fabricante | Peso del Ejemplo 1 (g) |
| Epon 1001F | Resina epoxi | Hexion Specialty Chemicals | 330,79 |
| Permapol P-3,1E | Politioéter terminado en mercaptano | PRC-Desoto International Inc. | 316,01 |
| Thioplast G-1 | Polisulfuro terminado en mercaptano | Akzo Nobel Functional Chemicals LLC | 0,00 |
| Dowanol PMA | Disolvente | Dow Chemical Co. | 138,60 |
| Metil Etil Cetona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 138,60 |
| Total | | | 924,00 |

Ejemplo 2: Síntesis de Poliol que Contiene Polisulfuro (ilustrativo)

Se realizó una reacción entre una resina epoxi (Epon 1001F) y el polisulfuro terminado en mercaptano Thioplast G-1 a 125-130 °C. La proporción de equivalente epoxi con respecto a equivalente mercaptano fue de 3,5:1,0. Las

cantidades de los reactivos se enumeran en la Tabla 2 a continuación. La reacción se controló con titulación de equivalente mercaptano, y un alto peso de equivalente mercaptano indicó la finalización de la reacción. Se obtuvo una solución de poliol que contenía polisulfuro con las siguientes propiedades: NVM: 70,0 %, WPG: 8,96 lb/gal (1076,12 g/l), Peso Equivalente OH (Teoría): 1141 al 70 % NVM, peso equivalente a mercaptano: 1.283.800 al 70 % NVM.

TABLA 2

| Preparación de poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre | | | |
|---|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------|
| Componente | Descripción | Fabricante | Peso del Ejemplo 2 (g) |
| Epon 1001F | Resina epoxi | Hexion Specialty Chemicals | 330,79 |
| Permapol P-3,1E | Politioéter terminado en mercaptano | PRC-Desoto International Inc. | 0,00 |
| Thioplast G-1 | Polisulfuro terminado en mercaptano | Akzo Nobel Functional Chemicals LLC | 316,01 |
| Dowanol PMA | Disolvente | Dow Chemical Co. | 138,60 |
| Metil Etil Cetona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 138,60 |
| Total | | | 924,00 |

Ejemplo 3: Formulación de Revestimiento de Politioéter

El poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 se usó para preparar una composición de revestimiento. Las cantidades del poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y otros componentes de la composición de revestimiento se enumeran en la Tabla 3.

TABLA 3

| Preparación de revestimiento para depósitos de combustible resistentes a DIEGME | | | |
|---|------------------------------------|--|------------------------|
| Materia prima | Descripción | Fabricante | Peso del Ejemplo 3 (g) |
| <u>Componente base</u> | | | |
| Ejemplo 1 | Poliol que contiene politioéter | Fabricado como se describe en el Ejemplo 1 | 22,91 |
| Metil Etil Cetona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 18,19 |
| Dowanol PMA | Disolvente | Dow Chemical Co. | 12,06 |
| 2,4-Pentanodiona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 2,89 |
| Silquest A-187 | Aditivo de silano | Momentive Performance Materials | 1,99 |
| Dilaurato de dibulestaño | Catalizador de estaño | Sigma-Aldrich | 0,10 |
| Corrosperse 176X | Dispersión de cromato de estroncio | Wayne pigment | 9,97 |
| Ti-Pure R-706 | Dióxido de titanio | Dupont | 9,97 |
| Talcron MP-44-26 | Silicato de magnesio hidrato | Barretts Minerals | 6,98 |
| Nicron 504 | Talco | Luzenac America | 14,95 |
| Sub-Total 1 | | | 100,00 |
| | | | |
| <u>Componente activador</u> | | | |
| MDI polimérico | Poliisocianato | Bayer Materialscience LLC | 40,32 |
| Metil Etil Cetona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 4,68 |
| Sub-Total 2 | | | 45,00 |

Ejemplo 4: Formulación de revestimiento de polisulfuro (ilustrativa)

El poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre preparado de acuerdo con el Ejemplo 2 se usó para preparar una composición de revestimiento. Las cantidades del poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre y otros componentes de la composición de revestimiento se enumeran en la Tabla 4.

TABLA 4

| Preparación de revestimientos para depósitos de combustible resistentes a DIEGME | | | |
|--|------------------------------------|--|------------------------|
| Materia prima | Descripción | Fabricante | Peso del Ejemplo 4 (g) |
| <u>Componente base</u> | | | |
| Ejemplo 2 | Poliol que contiene polisulfuro | Fabricado como se describe en el Ejemplo 2 | 22,91 |
| Metil Etil Cetona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 18,19 |
| Dowanol PMA | Disolvente | Dow Chemical Co. | 12,06 |
| 2,4-Pentanodiona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 2,89 |
| Silquest A-187 | Aditivo de silano | Momentive Performance Materials | 1,99 |
| Dilaurato de dibulestaño | Catalizador de estaño | Sigma-Aldrich | 0,10 |
| Corrosperse 176X | Dispersión de cromato de estroncio | Wayne pigment | 9,97 |
| Ti-Pure R-706 | Dióxido de titanio | Dupont | 9,97 |
| Talcron MP-44-26 | Silicato de magnesio hidrato | Barretts Minerals | 6,98 |
| Nicron 504 | Talco | Luzenac America | 14,95 |
| Sub-Total 1 | | | 100,00 |
| | | | |
| <u>Componente activador</u> | | | |
| MDI polimérico | Poliisocianato | Bayer Materialscience LLC | 40,32 |
| Metil Etil Cetona | Disolvente | Dow Chemical Co. | 4,68 |
| Sub-Total 2 | | | 45,00 |

MÉTODOS DE PRUEBA

5 Las composiciones de revestimiento totalmente curadas de acuerdo con los ejemplos anteriores se probaron usando los siguientes métodos. Cada composición de revestimiento se pulverizó a un espesor de película seca de 1,0 mil (25 µm) en ambos lados de un panel de aluminio fabricado de aleación de aluminio tratado con Alodine 1200 (Especificación de Material Aeroespacial (AMS) 2024-T3). Las composiciones de revestimiento se curaron a temperatura ambiente al menos dos semanas antes de la prueba. Los resultados de prueba detallados se enumeran en la Tabla 5.

RESISTENCIA A DISOLVENTES

15 La resistencia a los disolventes de cada composición de revestimiento se probó de acuerdo con la American Society for Testing and Materials (ASTM) D5402 (Práctica estándar para evaluar la resistencia a los disolventes de revestimientos orgánicos utilizando fricciones con disolvente). Las composiciones de revestimiento curadas se frotaron en ambos sentidos 50 veces con firme presión de los dedos con una estameña que se empapó en disolvente metil etil cetona (MEK). La fricción a través de la composición de revestimiento al sustrato indicará un fallo de la composición de revestimiento debido a un curado insuficiente. Tanto la composición de revestimiento como la tela se examinaron visualmente para comprobar cualquier eliminación de revestimiento.

ADHESIÓN CUADRICULAR

25 La adhesión cuadrangular de cada composición de revestimiento se determinó de acuerdo con la ASTM D3359 (Métodos de prueba estándar para medir la adhesión por prueba con cinta; Método B). Se marcó un patrón cuadrangular a través de cada composición de revestimiento hasta el sustrato. Se aplicó una tira de cinta adhesiva protectora con ancho de 1 pulgada (2,54 cm), tal como 3M 250 o equivalente. La cinta se presionó usando dos pasos de un rodillo cubierto con caucho de 4,5 libras (2 kg). La cinta se retiró en un movimiento abrupto perpendicular al panel. La adhesión se clasificó por un examen visual de la pintura en el área cuadrangular usando el sistema de clasificación proporcionado por la ASTM.

DUREZA MEDIDA CON LÁPIZ

La dureza medida con lápiz de cada composición de revestimiento se determinó de acuerdo con la ASTM D3363 (Método de prueba estándar para dureza de película por prueba de lápiz). La dureza de cada composición de revestimiento se determinó respecto a un conjunto estándar de minas de lápiz rayando las minas a través del revestimiento a un ángulo de 45 grados en aproximadamente un cuarto de pulgada (0,635 cm). El proceso se repitió hasta que se identificó una mina que no rayó la película. El número de la mina se registró como la dureza.

FLEXIBILIDAD A BAJA TEMPERATURA MEDIDA CON DISPOSITIVO DE FLEXIBILIDAD

La flexibilidad a baja temperatura de cada composición de revestimiento se midió con un dispositivo de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS C-27725C, Sección 4.6.5.13. Paneles revestidos y el dispositivo de flexibilidad se sometieron a una temperatura de -65 °F (-54 °C) durante 2 horas. Mientras a esta temperatura, un extremo de panel se mantuvo en la posición ranurada y el otro extremo del panel se dobló rápidamente alrededor de la porción curvada del dispositivo, con la composición de revestimiento ubicada en el lado del panel opuesto a posición curvada del dispositivo (es decir, el lado convexo del panel). Después, el panel se retiró del dispositivo y la prueba se repitió para paneles adicionales. Los paneles de prueba se retiraron y se examinaron para comprobar cualquier agrietado, desportillado, agrietamiento o fisuración o pérdida de adhesión.

FLEXIBILIDAD A BAJA TEMPERATURA MEDIDA CON PROBADOR DE MANDRIL CILÍNDRICO

La flexibilidad a baja temperatura de cada composición de revestimiento se midió con un probador de mandril cilíndrico (3/16 pulgadas (4,76 mm)) de acuerdo con un procedimiento descrito en ASTM D522 (Métodos de prueba estándar para prueba de flexión de mandril de revestimientos orgánicos adjuntos; Método B). Paneles revestidos y el probador de mandril se sometieron a una temperatura de -65 °F (-54 °C) durante 2 horas. Mientras a esa temperatura, el panel de prueba se puso sobre un mandril con el lado sin revestir en contacto con el mandril y con al menos 2 pulgadas (5,08 cm) colgando a ambos lados. Utilizando una presión uniforme del dedo, cada panel se dobló aproximadamente 180 grados alrededor del mandril a una velocidad uniforme. Los paneles de prueba se retiraron y examinaron inmediatamente para comprobar cualquier agrietado o pérdida de adhesión.

RESISTENCIA A SUBPRODUCTOS MICROBIANOS SIMULADOS

La resistencia a subproductos microbianos simulados de cada composición de revestimiento se midió de acuerdo con el procedimiento descrito en AMS-C-27725C, Sección 4.6.5.19. Para esta prueba, se preparó una solución de ácido acético-sal disolviendo cinco partes en peso de ácido acético glacial de calidad analítica en 100 partes en peso de cloruro sódico al 3 por ciento en agua destilada. Cada panel revestido se sumergió en vertical durante cinco días a 140 °F (60 °C), exponiendo un tercio del panel a la solución de ácido acético-sal, un tercio a un fluido de referencia de chorro y un tercio a una mezcla de aire y el vapor de la solución de ácido acético-sal. Los paneles se retiraron, se aclararon suavemente en agua corriente y se secaron cuidadosamente. Los paneles de prueba se examinaron visualmente para comprobar ampollas, grietas, lixiviado, contracción o pérdida de adhesión. Después, los paneles se rallaron inmediatamente con dos rayas paralelas en cada una de las tres áreas: la solución de ácido-sal, el fluido de referencia en chorro y el área de mezcla de aire-vapor. Los rayones se realizaron por todo el recorrido a través de la composición de revestimiento al sustrato. En cada una de las tres áreas, los dos rayones paralelos se marcaron separados 1 in (2,54 cm). Se aplicaron tiras de cinta adhesiva protectora con ancho de 1 pulgada (2,54 cm), tal como 3M 250 o equivalente, a las áreas con ancho de 1 pulgada (2,54 cm) entre cada juego de dos rayas paralelas. Cada tira de cinta se presionó usando dos pasos de un rodillo cubierto con caucho de 4,5 lb (2 kg). La cinta se retiró en un movimiento abrupto perpendicular al panel. Una eliminación de más del 5 por ciento de la composición de revestimiento del sustrato indicará un fallo de la composición de revestimiento.

RESISTENCIA A DIEGME

La resistencia a DIEGME de cada una de las composiciones de revestimiento se probó de la siguiente manera. Cada composición de revestimiento se pulverizó en ambos lados de un panel y se curó en condiciones ambientales. Cada composición de revestimiento curada se probó por dureza de lápiz inicial antes de la exposición a DIEGME. A continuación, los paneles revestidos se colocaron en vertical en un recipiente de vidrio cerrado que contenía una mezcla del 80 % en peso de DIEGME y el 20 % en peso de agua destilada. La mitad de cada panel se sumergió en la mezcla de DIEGME y agua. El recipiente de vidrio se cerró herméticamente y se expuso a una temperatura constante de 170 °F (77 °C) durante 6 semanas. Al final de 6 semanas, los paneles se retiraron de la mezcla fluida, se enfriaron a temperatura ambiente, se aclararon con agua, se secaron y se probó su dureza medida con lápiz a los 10 minutos de la eliminación de la solución. Los paneles de prueba se examinaron visualmente para comprobar cualquier ampolla o pérdida de adhesión. La dureza medida con lápiz y la adhesión cuadrícula se determinaron como se ha descrito anteriormente.

TABLA 5

| Propiedades de la composición de revestimiento formulada | | | |
|--|-------------------------|---|---|
| Resultados de pruebas | | Ejemplo 3 ilustrativo | Ejemplo 4 |
| Resistencia a disolventes | | Aprobado | Aprobado |
| Adhesión cuadrangular | | 5B | 4B |
| Prueba de dispositivo de flexibilidad a baja temperatura | | Aprobado | Aprobado |
| Prueba de mandril cilíndrico con flexibilidad a baja temperatura | | 3/16 pulgadas, Aprobado | 3/16 pulgadas, Aprobado |
| Prueba de subproductos microbianos simulados | | Sin ampollas ni fallos de adhesión en ninguna de las tres áreas, Aprobado | Sin ampollas ni fallos de adhesión en ninguna de las tres áreas, Aprobado |
| Prueba de resistencia a DIEGME | | | |
| Dureza medida con lápiz, inicial | | 2H | 2H |
| 6 semanas de exposición, parte sumergida, 80/20 DIEGME/agua | Aspecto | Sin ampollas ni pérdida de adhesión, Aprobado | Sin ampollas ni pérdida de adhesión, Aprobado |
| | Dureza medida con lápiz | HB | HB |
| | Adhesión cuadrangular | 4B | 4B |
| 6 semanas de exposición, parte de vapor | Aspecto | Sin ampollas ni pérdida de adhesión, Aprobado | Sin ampollas ni pérdida de adhesión, Aprobado |
| | Dureza medida con lápiz | F | F |
| | Adhesión cuadrangular | 4B, Aprobado | 1B, Fallido |

Como se muestra en la Tabla 5 anterior, los Ejemplos 3 y 4 demostraron excelente resistencia a disolvente, adhesión, flexibilidad a baja temperatura y resistencia a DIEGME. Como también se muestra, la composición de revestimiento que incluye un politioéter polioliol con funcionalidad epoxi muestra mejor resistencia a vapor DIEGME que la composición de revestimiento que incluye un polisulfuro polioliol con funcionalidad epoxi. Sin embargo, la prueba de resistencia a DIEGME se realizó en una solución de DIEGME (80 % de DIEGME y 20 % de agua) a temperatura elevada (es decir, 170 °F (77 °C)). La resistencia al calor de la estructura principal politioéter es mejor que la de la estructura principal polisulfuro. Por consiguiente, cuando se somete a exposición a largo plazo a la solución DIEGME a temperatura elevada, las realizaciones de la estructura principal politioéter muestran mejor resistencia a DIEGME a largo plazo que las realizaciones de estructura principal polisulfuro. Las realizaciones de estructura principal polisulfuro y las realizaciones de estructura principal politioéter, sin embargo, muestran ambas resistencia a DIEGME a bajas temperaturas y/o durante periodos más cortos de exposición a temperaturas elevadas.

Por el contrario, los revestimientos de poliuretano convencionales no son resistentes a DIEGME, como se sabe bien. De hecho, el desarrollo de revestimientos resistentes a DIEGME ha supuesto un reto significativo hasta la fecha, como se analiza en Aliband, y col., "Epoxy paint failure in B-52 fuel tanks: Part I - Preliminary development of a model for the process", Progress in Organic Coatings, 56, págs. 285-296 (2006), y Aliband, y col., "Epoxy paint failure in B-52 fuel tanks: Part II - Influence of DIEGME concentration in the fuel on the failure process", Progress in Organic Coatings, 63, págs. 139-147 (2008).

La presente invención se ha descrito con referencia a realizaciones y aspectos a modo de ejemplo, pero no se limita a los mismos. Por ejemplo, aunque las composiciones de revestimiento se describen como útiles para aplicaciones en depósitos de combustibles aeroespaciales o de aviación, pueden ser útiles para otras aplicaciones por igual. Por consiguiente, la descripción anterior no debe interpretarse como limitada a las realizaciones y aspectos precisos descritos, sino qué debe interpretarse consistente con y como soporte para las siguientes reivindicaciones, que deberán tener su más amplio y más justo alcance.

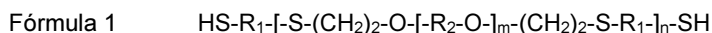
A lo largo de todo el texto y las reivindicaciones, el uso de la palabra "aproximadamente" en relación con un intervalo de valores pretende modificar tanto los valores altos como los bajos descritos, y refleja la penumbra de variación asociada a la medición, cifras significativas e intercambiabilidad, todo como se entiende por un experto en la técnica a la que pertenece esta invención.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de revestimiento, que comprende:

- 5 a) un poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre; y
b) un agente de curado de isocianato,

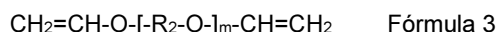
en la que el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre comprende un producto de reacción de reactivos que comprenden un politioéter terminado en mercaptano y una resina epoxi,
10 el politioéter terminado en mercaptano comprende politioéteres terminados en mercaptano que tienen una funcionalidad de mercaptano media que varía de 2,05 a 3 o un compuesto representado por la Fórmula 1:



15 que se prepara haciendo reaccionar (n + 1) moles de un ditioi representado por la Fórmula 2



o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la Fórmula 2 con n moles de un divinil éter representado por la Fórmula 3



25 o una mezcla de al menos dos compuestos diferentes que tienen la Fórmula 3 en presencia de un catalizador, en las que

R₁ representa un grupo n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₃₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, -
[(-CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r en la que al menos una unidad -CH₂- está sustituida con un grupo metilo, -[(-CH₂)_p-O]_q-
30 (-CH₂)_r o -[(-CH₂)_p-S]_q-(-CH₂)_r,

R₂ representa un grupo metileno, n-alquileo C₂₋₆, alquileo C₂₋₆ ramificado, cicloalquileo C₆₋₈ o alquilocicloalquileo C₆₋₁₀, o -[(-CH₂)_p-X]_q-(-CH₂)_r en la que al menos un -CH₂- puede estar sustituido con un grupo metilo,

X es uno seleccionado entre el grupo que consiste en O, S y -NR₆,

R₆ representa H o metilo,

35 m es un número racional de 0 a 10,

n es un número entero de 1 a 60,

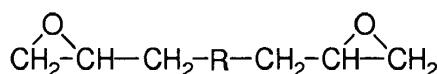
p es un número entero de 2 a 6,

q es un número entero de 1 a 5, y

40 r es un número entero de 2 a 10,

2. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que la resina epoxi comprende un compuesto representado por la Fórmula 5:

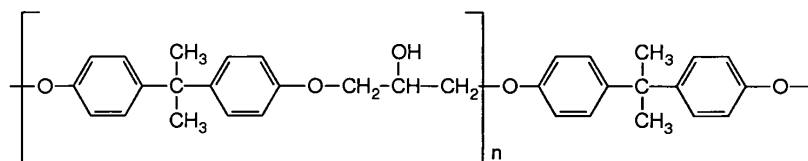
Fórmula 5



45 en la que R es un grupo alifático, un grupo cicloalifático, un grupo aromático o una combinación de los mismos.

3. La composición de revestimiento de la reivindicación 2, en la que R se representa por la Fórmula 6:

Fórmula 6



50 en la que n es un número entero que varía de 1 a 10.

4. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre comprende al menos un grupo funcional epoxi terminal y al menos un grupo funcional hidroxilo secundario.

5. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en donde la composición de revestimiento tiene una relación isocianato con respecto a hidroxilo que varía de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 20:1.
- 5 6. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el agente de curado de isocianato comprende un isocianato representado por NCO-R' o un isocianato representado por NCO-R''-NCO, o una combinación de los mismos, en la que cada uno de R' y R'' comprende independientemente un grupo alquilo o un grupo aromático, o una combinación de los mismos.
- 10 7. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que el agente de curado de isocianato comprende un grupo funcional isocianato y, tras curar la composición de revestimiento, al menos un grupo funcional isocianato reacciona con la humedad para formar al menos un grupo funcional urea.
- 15 8. La composición de revestimiento de la reivindicación 1, en la que, tras el curado, el agente de curado de isocianato reticula el poliol con funcionalidad epoxi que contiene azufre para formar un compuesto de poliuretano con funcionalidad epoxi.