

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 871**

51 Int. Cl.:

C09D 5/44	(2006.01)
C08G 59/14	(2006.01)
C08G 59/30	(2006.01)
C08G 59/32	(2006.01)
C09D 163/00	(2006.01)
C09D 181/04	(2006.01)
C25D 5/44	(2006.01)
C25D 13/22	(2006.01)
C25D 13/04	(2006.01)
C25D 5/50	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.07.2012 PCT/US2012/045729**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.04.2013 WO13052190**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2012 E 12821210 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017 EP 2756043**

54 Título: **Sistemas de recubrimiento/sellado, dispersiones acuosas de resina y métodos de electrorrecubrimiento**

30 Prioridad:
14.09.2011 US 201113232093

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

73 Titular/es:
**PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US**

72 Inventor/es:
**VALKO, JOSEPH, T.;
PEFFER, ROBIN, M.;
MAYO, MICHAEL, A.;
ANDERSON, LAWRENCE, G.;
LINGENFELTER, THOR, G. y
FURAR, BETH**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 625 871 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

Sistemas de recubrimiento/sellado, dispersiones acuosas de resina y métodos de electrorrecubrimiento

5 La presente invención se realizó con el apoyo del Gobierno en virtud del Contrato n.º FA8650-05-C-5010 otorgado por el Laboratorio de Investigación de las Fuerzas Aéreas. El Gobierno de Estados Unidos puede tener ciertos derechos en la presente invención.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a sistemas de recubrimiento/sellado, a dispersiones de resina aniónica y a métodos de electrorrecubrimiento usando dichas dispersiones.

Antecedentes de la invención

15 Se sabe que los polímeros que contienen azufre son muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones tales como composiciones selladoras aeroespaciales, debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible tras la reticulación. Una clase de polímeros que contienen azufre que se suelen usar en composiciones selladoras aeroespaciales son los polisulfuros, que son polímeros que tienen enlaces de disulfuro (-S-S-). Los selladores aeroespaciales que incluyen polímeros que contienen azufre, tales como los polisulfuros, pueden aplicarse a la unión o al espacio formado por la superficie de contacto entre sustratos conductores de la electricidad, tales como los que comprenden aluminio, en los que se ha aplicado previamente un recubrimiento de imprimación resistente a la corrosión previamente depositado. Es importante que el sellador y el recubrimiento de imprimación se adhieran bien entre sí y al sustrato, aunque esto no siempre se ha conseguido.

25 El documento US-A-2011/008625 desvela recubrimientos de electrodeposición que contienen una resina epoxídica fosfatada no gelificada neutralizada en base y un inhibidor de la corrosión de azol con funcionalidad azufre.

Sumario de la invención

30 En ciertos aspectos, la presente invención se dirige a sistemas de recubrimiento/sellado. Estos sistemas comprenden un recubrimiento y un sellador depositado sobre al menos una parte del recubrimiento. El recubrimiento comprende un producto de reacción formado a partir de reactantes que comprenden: (i) una resina epoxídica fosfatada; e (ii) un agente de curado, y el sellador se deposita a partir de una composición que comprende un polímero que contiene azufre que comprende un polisulfuro con funcionalidad tiol.

40 En otros aspectos, la presente invención se dirige a dispersiones acuosas de resina. Estas dispersiones comprenden una composición de resina neutralizada en base que comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada. La resina epoxídica fosfatada no gelificada comprende un producto de reacción formado a partir de reactantes que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol con funcionalidad azufre; y (c) un ácido fosforoso.

45 En otros aspectos más, la presente invención se dirige a métodos de electrorrecubrimiento de un sustrato conductor de la electricidad que sirve como ánodo en un circuito eléctrico que comprende el ánodo y un cátodo que están sumergidos en una dispersión acuosa de resina que comprende pasar corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para hacer que se deposite una composición de resina en el ánodo. En estos métodos, la dispersión comprende una resina aniónica que comprende un producto de reacción formado a partir de reactantes que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol con funcionalidad azufre; y (c) un ácido fosforoso.

50 La presente invención también se dirige, entre otros, a sustratos recubiertos relacionados, incluyendo vehículos aeroespaciales que comprenden un sustrato recubierto con una composición descrita en el presente documento y/o un sistema de recubrimiento/sellado descrito en el presente documento.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

55 Para los fines de la siguiente descripción detallada, se ha de entender que la invención puede asumir diversas variaciones y secuencias de etapas alternativas, a menos que se indique expresamente lo contrario. Por otra parte, salvo en cualquier ejemplo operativo o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usadas en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones se han de entender como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debe interpretar al menos a la luz del número de dígitos significativos presentados y aplicando las técnicas de redondeo habituales.

65

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con la mayor precisión posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que proceden necesariamente de la variación típica encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Además, se ha de entender que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, se pretende que un intervalo de "1 a 10" incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tenga un valor mínimo igual o superior a 1 y un valor máximo igual o inferior a 10.

Como se ha indicado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a sistemas de recubrimiento/sellado. Como se usa en el presente documento, la expresión "sistema de recubrimiento/sellado" se refiere a una combinación que incluye una capa de recubrimiento y un sellador depositado sobre al menos una parte del recubrimiento. Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento" se refiere a una capa de polímero esencialmente continua soportada sobre un sustrato, que puede o no tener un espesor uniforme. Como se usa en el presente documento, el término "sellador" se refiere a un elastómero sólido que, cuando se aplica a una abertura (tal como la unión o el espacio formado por la superficie de contacto entre dos partes), tiene la capacidad de resistir condiciones atmosféricas tales como humedad y temperatura, y de bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales tales como agua, combustible y/u otros líquidos y gases, que, de otro modo, podrían producirse en la abertura. Los selladores, por lo tanto, se suelen aplicar a una superficie del borde periférico de una parte componente con el fin de impedir el transporte de material hacia o desde dicha parte. En ciertas realizaciones, los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención son útiles en depósitos de combustible aeroespaciales. Por lo tanto, en ciertas realizaciones de la presente invención, el sellador es "resistente al combustible" que, como se usa en el presente documento, se refiere a un sellador curado que tiene un porcentaje de volumen de hinchamiento no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos, no superior al 20 % tras la inmersión durante una semana a 60 °C (140 °F) y presión ambiente (1 atmósfera) en el fluido de referencia de chorro (JRF) de tipo 1 de acuerdo con métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269a, incorporadas en el presente documento por referencia. El fluido de referencia de chorro JRF de tipo 1, como el empleado en el presente documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase la norma AMS 2629, emitida el 1 de julio de 1989), §3.1.1 y siguientes, disponible en SAE (Society of Automotive Engineers, Warrendale, PA) (que se incorpora en el presente documento por referencia):

Tolueno	28 ± 1 % en volumen
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1 % en volumen
Isooctano	38 ± 1 % en volumen
Dibutildisulfuro terciario (Doctor Sweet)	1 ± 0,005 % en volumen

Los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención se pueden depositar sobre cualquiera de varios sustratos. En ciertas realizaciones, sin embargo, el sustrato es conductor de la electricidad, como ocurre con los sustratos que comprenden titanio, acero inoxidable, aluminio, así como materiales compuestos conductores de la electricidad, tales como materiales poliméricos que contienen una cantidad suficiente de carga conductora, tal como negro de humo. Como se apreciará, el sustrato puede tratarse previamente opcionalmente con un tratamiento de inhibición de la corrosión, tal como de anodización o deposición de una composición de recubrimiento de conversión (tal como se describe en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010-0243108 A1 en [0014]-[0019], cuya parte citada se incorpora en el presente documento por referencia), siempre y cuando el sustrato mantenga su conductividad eléctrica. En algunas realizaciones, el sustrato solo se limpia y desoxida antes de la aplicación de los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención. Dicha limpieza y desoxidación se en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010-0243108 en [0014]-[0017].

En ciertas realizaciones de la presente invención, el sustrato está realizado en forma de una parte componente de una aeronave, tal como, por ejemplo, un ala, un fuselaje o un ensamblaje de cola. Más concretamente, el sustrato puede estar realizado como cualquiera de varias partes de aeronave, tales como, por ejemplo, un alerón, un borde de ala (delantera o trasera) o un larguero, un listón, un frenador, una aleta hipersustantadora, un timón de dirección, un plano de deriva, un estabilizador horizontal, un timón de altura, una cola, un tubo, un riel del asiento, un riel del suelo, un montante, un larguero, piel, un resorte, un mamparo, una rueda, un tirante, una pala de rotor de helicóptero, (incluyendo el larguero y la superficie exterior) o cualquiera de varias bridas, bisagras, clips y pasadores tales como remaches, pernos, tuercas, que conectan las piezas entre sí.

Como se ha indicado anteriormente, los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención comprenden un recubrimiento que comprende un producto de reacción formado a partir de reactantes que comprenden una resina epoxídica fosfatada. Como se usa en el presente documento, la expresión "resina epoxídica fosfatada" se refiere a una resina no gelificada derivada de al menos un poliepóxido y un ácido fosforoso.

Los poliepóxidos adecuados incluyen cualquier compuesto o una mezcla de compuestos que tengan más de 1,0

grupos epoxi por molécula. En la técnica, se conocen varios poliepóxidos. Los ejemplos de los poliepóxidos se pueden encontrar en "Handbook of Epoxy Resins", Lee y Neville, 1967, McGraw-Hill Book Company.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el poliepóxido comprende un poliglicidiléter de un polifenol tal como bisfenol A. Como se apreciará, dichos poliepóxidos pueden producirse por eterificación de un polifenol con una epiclorhidrina en presencia de un álcali. Los polifenoles adecuados incluyen, sin limitación, 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; 2,2-bis(4-hidroxit-*tert*-butilfenil)propano; bis(2-hidroxinaftil)metano; 1,5-dihidroxinaftaleno; 1,1-bis(4-hidroxí-3-alilfenil)etano; y ácido 4,4-bis(4'-hidroxifenil)valérico. Otra clase útil de poliepóxidos se produce de forma similar a partir de resinas de polifenoles.

Además de los poliepóxidos descritos anteriormente, también se pueden emplear polímeros de polimerización de adición que contienen grupos epoxi colgantes. Dichos polímeros se pueden preparar copolimerizando varios monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, siendo al menos uno de ellos un monómero que contiene epoxi, por ejemplo, acrilato de glicidilo o metacrilato de glicidilo.

Como comonómero, se puede emplear un monómero etilénicamente insaturado adecuado que no contenga un grupo reactante con el grupo epoxi. Los ejemplos de dichos monómeros incluyen monómeros α,β -etilénicamente insaturados, tales como ésteres de ácidos carboxílicos insaturados de alcoholes saturados que contienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono y monómeros aromáticos de monovinilo tales como estireno y viniltolueno.

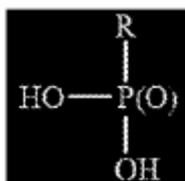
En ciertas realizaciones, el poliepóxido tiene un peso equivalente de epoxi de 172 a 5.000, tal como de 300 a 1.000.

Además del/de los poliepóxido/s, la mezcla de reacción puede contener un monoepóxido monomérico tal como monoglicidiléteres de alcoholes y fenoles, tales como fenilglicidiléter y glicidilésteres de ácidos monocarboxílicos tales como glicidilneodecanoato.

En ciertas realizaciones, el ácido fosforoso que se hace reaccionar con el poliepóxido comprende un ácido fosfórico, tal como, por ejemplo, un ácido ortofosfórico al 100 por ciento o una solución acuosa de ácido fosfórico tal como ácido fosfórico al 85 por ciento. En el presente documento, se pueden emplear otras formas de ácido fosfórico tales como ácido superfosfórico, ácido difosfórico y ácido trifosfórico. También, se pueden emplear los anhídridos poliméricos o parciales de ácidos fosfóricos. En algunas realizaciones, se emplean ácidos fosfóricos acuosos que son del aproximadamente 70 al 90 por ciento y preferentemente aproximadamente 85 por ciento de ácido fosfórico.

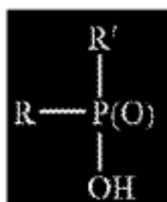
En algunas realizaciones, el ácido fosforoso que se hace reaccionar con el poliepóxido consiste esencialmente en un ácido fosfórico. En otras palabras, en estas realizaciones, el ácido fosfórico está presente en una cantidad de al menos el 98 % en moles, al menos el 99 % en moles o, en algunos casos, el 100 % en moles, basado en el total de moles de ácido fosforoso que se hace reaccionar con el poliepóxido.

Como alternativa, además o en lugar del ácido fosfórico, pueden hacerse reaccionar ácidos fosfónicos y/o ácidos fosfínicos con el poliepóxido. Los ejemplos de ácidos fosfónicos son ácidos organofosfónicos de estructura:



en la que R es un radical orgánico tal como aquellos que tienen un total de 1 a 30, tal como de 6 a 18 átomos de carbonos. R puede ser alifático, aromático o alifático/aromático mixto, y puede ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

Ejemplos de ácidos fosfínicos son ácidos organofosfínicos de estructura:



en la que R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o un radical orgánico. Los ejemplos de dichos radicales son aquellos que tienen un total de 1 a 30, tal como de 6 a 18 átomos de carbonos. El componente orgánico del ácido

fosfínico (R,R') puede ser alifático, aromático o alifático/aromático mixto. R y R' pueden ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

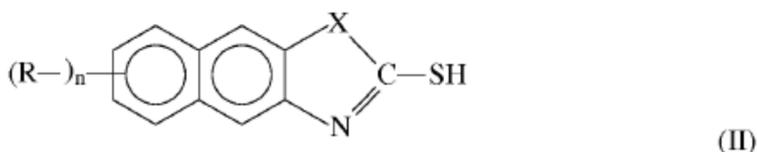
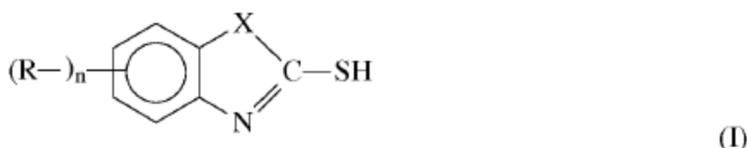
Los ácidos organofosfónicos y los ácidos organofosfínicos adecuados representativos son: ácido 3-amino-propilfosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxetilfosfónico, ácido difenilfosfínico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidenodifosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfínico, ácido naftilmetilfosfínico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido pentilfosfónico, ácido metilfenilfosfínico, ácido fenilfosfónico, ácido estirenofosfónico, ácido dodecil-bis-1,12-fosfónico, ácido poli(etilenglicol)fosfónico, incluyendo sus mezclas.

En algunas realizaciones de la presente invención, el ácido fosforoso comprende una mezcla de: (a) un ácido fosfórico; y (b) un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfínico. En estas realizaciones, como se apreciará, la resina epoxídica fosfatada resultante comprende una mezcla de productos de reacción formados a partir de reactantes que comprenden: (i) un poliepóxido; (ii) un ácido fosfórico; e (iii) un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfínico. Como se apreciará, dicha mezcla de productos de reacción puede incluir una resina epoxídica fosfatada en la que la parte fosfatada se deriva únicamente de ácido fosfórico, una resina epoxídica fosfatada en la que la parte fosfatada se deriva únicamente de ácido organofosfónico y/o ácido organofosfínico y/o una resina epoxídica fosfatada en la que la parte fosfatada se deriva tanto de un ácido fosfórico como/o de un ácido organofosfónico y/o ácido organofosfínico. En ciertas realizaciones, las cantidades relativas del poliepóxido y los ácidos de fósforo que se hacen reaccionar entre sí son: por cada equivalente de epoxi, hay de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico y de 0,01 a 0,4 moles de ácido organofosfónico y/o ácido organofosfínico, estando la relación molar del ácido fosfórico con respecto al ácido organofosfónico y/o organofosfínico en el intervalo de 1:0,01 a 0,5. La resina epoxídica fosfatada suele tener un índice de acidez de 10 a 60, tal como de 15 a 50, basado en sólidos de resina.

En ciertas realizaciones de la presente invención, los reactantes usados para fabricar la resina epoxídica fosfatada comprenden además un azol con funcionalidad azufre. Como se usa en el presente documento, "azol" significa un compuesto heterocíclico de 5 miembros que contiene en el anillo heterocíclico dos dobles enlaces, un átomo de nitrógeno, al menos otro átomo distinto de átomo de carbono (tal como otro átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre) y uno o más átomos de carbono. Los ejemplos de azoles incluyen, sin limitación, diazoles, triazoles, tetrazoles, oxazoles, oxadiazoles, oxatriazoles, tiazoles, tiadiazoles y tiatriazoles. Como se usa en el presente documento, "azol con funcionalidad azufre" significa un azol que incluye al menos un átomo de azufre externo al anillo de azol.

En ciertas realizaciones, el azol con funcionalidad azufre comprende un mercaptoarilimidazol, mercaptoariloxazol y/o un mercaptoariltiazol.

Más concretamente, en ciertas realizaciones, el mercaptoarilimidazol, el mercaptoariloxazol o el mercaptoariltiazol está representado por la estructura (I) o (II) o uno de sus tautómeros:



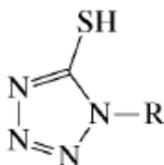
en las que: (i) X representa un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; (ii) R representa hidroxilo, hidrógeno, arilo, alquilo, aralquilo o un átomo de halógeno; y (iii) n es un número entero de 0 a 4.

Ejemplos específicos de los compuestos de acuerdo con la estructura (I), que son adecuados para su uso en la presente invención, incluyen mercaptobencimidazol, mercaptometilbencimidazol, mercaptohidroxibencimidazol, mercaptoyodobencimidazol, mercaptoclorobencimidazol, mercaptotetrahidroxibutilfenilimidazol, mercaptobenzoxazol, mercaptometilbenzoxazol, mercaptohidroxibenzoxazol, mercaptoyodobenzoxazol, mercaptoclorobenzoxazol, mercaptotetrahidroxibutilfeniloxazol, mercaptobenzotiazol, mercaptometilbenzotiazol, mercaptohidroxibenzotiazol, mercaptoyodobenzotiazol, mercaptoclorobenzotiazol, mercaptotetrahidroxibutilfeniltiazol, mercaptohidroxibenzotiazol y similares, incluyendo mezclas de los mismos.

Los ejemplos específicos de los compuestos de acuerdo con la estructura (II), que son adecuados para su uso en la presente invención, incluyen mercaptonaftoimidazol, mercaptocloronaftoimidazol, mercaptohidroxinaftoimidazol, mercaptometilnaftoimidazol, mercaptonaftotiazol, mercaptoyodonaftotiazol, mercaptohidroxinaftotiazol,

mercaptometilnaftotiazol y similares, incluyendo mezclas de los mismos. Dichos compuestos se desvelan en la patente de EE.UU. n.º 5.498.502, en la columna 4, líneas 8-40, estando su parte citada incorporada en el presente documento por referencia.

- 5 También son adecuados los azoles con funcionalidad azufre que contienen tres o más átomos de nitrógeno en el anillo heterocíclico, es decir, triazoles y tetrazoles. En algunas realizaciones, el azol con funcionalidad azufre comprende un tetrazol con funcionalidad azufre de acuerdo con la fórmula (III):



(III)

- 10 en la que R representa un radical orgánico, tal como los que tienen un total de 1 a 30, tal como de 1 a 18 o de 6 a 18 o de 1 a 6 átomos de carbono. R puede ser alifático, aromático o alifático/aromático mixto y puede ser un hidrocarburo no sustituido o un hidrocarburo sustituido.

- 15 Los ejemplos específicos de dichos compuestos de acuerdo con la fórmula (III) son 5-mercapto-1-metiltetrazol, 1-etil-5-mercaptotetrazol, 1-ciclopropil-5-mercaptotetrazol, 1-aliil-5-mercaptotetrazol, 1-bencil-5-mercaptotetrazol, 1-(2-metoxietil)-5-mercaptotetrazol y fenil-1*H*-tetrazol-5-tiol.

- 20 Los ejemplos de triazoles con funcionalidad azufre incluyen 5-fenil-1*H*-1,2,4-triazol-3-tiol, 3-mercapto-1,5-difenil-1,2,4-triazol, 3-mercapto-1,2,4-triazol, 3-mercapto-4-metil-1,2,4-triazol, 3-mercapto-1-fenil-1,2,4-triazol, 5-mercapto-1-fenil-1,2,4-triazol y ácido 5-mercapto-1,2,4-triazol-3-acético, 3,5-dimercapto-1,2,4-triazol, 3,5-dimercapto-1-fenil-1,2,4-triazol y 3,5-dimercapto-1,4-difenil-1,2,4-triazol.

- 25 Los ejemplos de oxazoles con funcionalidad azufre incluyen: 2-mercaptoxazol[4,5]piridina; 2-mercaptoxazol, 5-nitro-2-mercaptobenzoxazol; 5-cloro-mercaptoxazol; 2-mercapto-5-feniloxazol; 2-mercapto-4,5-dimetiloxazol; 2-mercapto-4,5-difeniloxazol; 6-amino-mercaptobenzoxazol; 2-mercaptobenzoxazol; 2-tioxo-4-oxazolidinona.

- 30 Los ejemplos de tiazoles con funcionalidad azufre incluyen: 2-mercaptotiazol; 4,5-difenil-2-mercaptotiazol; 4-metil-2-mercaptoltiazol; 4,5-dimetil-2-mercaptotiazol; tio-rodanina; 2-mercapto-4-feniltiazol; ácido 5-tiorodanin-acético; ácido rodanínico.

- 35 Los ejemplos de tiadiazoles con funcionalidad azufre incluyen: 5-etil-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol, dimercapto-1,3,4-tiadiazol; 5-fenilmetil-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol; 5-aminometil-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol; 2-sulfonamida-1,3,4-tiadiazol-2-tiol; 5-(propiltio)-2-mercapto-1,3,4-tiadiazol; 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol; 5,5-tio-bis(1,3,4-tiadiazol-2-tiol); 5-fenil 2-mercapto-1,3,4-tiadiazol; 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol.

En ciertas realizaciones, las cantidades relativas del poliepóxido y el azol con funcionalidad azufre que se hacen reaccionar entre sí son por cada equivalente de epoxi, y hay de 0,01 a 0,25 moles de tiol.

- 40 En ciertas realizaciones, además de los reactantes descritos anteriormente, los reactantes usados para fabricar la resina epoxídica fosfatada pueden comprender además un compuesto que tiene dos grupos funcionales reactantes con grupos epoxi, tales como dioles, difenoles (incluyendo bisfenol A), ácidos dicarboxílicos, ditioles y/o diaminas, por nombrar algunos.

- 45 Los métodos adecuados de preparación de las resinas epoxi fosfatadas descritas en el presente documento se ilustran mediante los ejemplos. En algunos casos, se hace reaccionar primero un azol con funcionalidad azufre con el poliepóxido y el producto de reacción resultante con el/los ácido/s de fósforo. Dichas reacciones se suelen realizar en disolvente orgánico como se describe en los ejemplos.

- 50 En ciertas realizaciones de la presente invención, la resina epoxídica fosfatada está presente en forma de una dispersión acuosa de la resina epoxídica fosfatada en un medio continuo que comprende principalmente agua. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la fase continua es al menos el 80 por ciento en peso de agua, basado en el peso total del medio continuo. En ciertas realizaciones, la cantidad de disolvente orgánico presente en la dispersión acuosa es inferior al 20 por ciento en peso, tal como inferior al 10 por ciento en peso o, en algunos casos, inferior al 5 por ciento en peso o, en otros casos, inferior al 2 por ciento en peso, estando los porcentajes en peso basados en el peso total de la fase continua.

Al adaptar la resina epoxídica fosfatada que se va a dispersar en un medio continuo a base de agua, se neutraliza con una base. Las bases adecuadas incluyen bases tanto orgánicas como inorgánicas. Los ejemplos ilustrativos de bases adecuadas son amoníaco, monoalquilaminas, dialquilaminas o trialquilaminas tales como etilamina, propilamina,

5 dimetilamina, dibutilamina y ciclohexilamina; monoalcanolamina, dialcanolamina o trialcanolamina tal como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, dimetiletanolamina y dietiletanolamina; morfolina, por ejemplo, *N*-metilmorfolina o *N*-etil morfolina. El porcentaje de neutralización es aquel que haría que la/s resina/s fuera/n dispersable/s en agua y electroforética/s. Por lo general, la/s resina/s está/n al menos parcialmente neutralizada/s del 20 al 200 por ciento, del 40 al 150 por ciento, tal como del 60 al 120 por ciento de neutralización.

10 Como resultado, ciertas realizaciones de la presente invención se dirigen a dispersiones acuosas de resina que comprenden una composición de resina neutralizada en base, en la que la composición de resina comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende el producto de reacción de reactantes que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol con funcionalidad azufre; y (c) un ácido fosforoso.

15 Como se ha indicado anteriormente, en los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención, el recubrimiento comprende un producto de reacción curado de reactantes que comprende la resina epoxídica fosfatada (tal como cualquiera de las descritas anteriormente); e (ii) un agente de curado. Por lo tanto, ciertas realizaciones de las dispersiones acuosas de resina descritas anteriormente comprenden además un agente de curado.

20 Los agentes de curado adecuados incluyen, pero no se limitan necesariamente a, resinas aminoplásticas y resinas fenolplásticas. Las resinas aminoplásticas adecuadas son los productos de condensación de un aldehído, por ejemplo, formaldehído, acetaldehído, crotonaldehído y benzaldehído, y un material que contiene grupos amino o amido, tal como urea, melamina y benzoguanamina. Se suelen usar productos obtenidos de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea y benzoguanamina.

25 Los ejemplos ilustrativos pero no limitantes de resinas aminoplásticas útiles son los disponibles con la marca comercial CYMEL de Cytec Industries y RESIMENE de Solutia Inc. Los ejemplos específicos son CYMEL 1130 y 1156 y RESIMENE 750 y 753.

30 Las cantidades relativas de (a) resina epoxídica fosfatada y (b) agente de curado son del 50 al 90, tal como del 60 al 75 por ciento en peso de resina epoxídica fosfatada y del 10 al 50, tal como del 25 al 40 por ciento en peso, de agente de curado basado en el peso de sólidos de (a) y (b). En algunas realizaciones de la presente invención, la resina epoxídica fosfatada está presente en una cantidad del al menos 40 por ciento en peso, al menos el 50 por ciento en peso, tal como al menos el 60 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina de la composición líquida a partir de la que se forma el recubrimiento.

35 En la preparación de la composición de recubrimiento final, los ingredientes anteriores pueden mezclarse en agua de cualquier manera conveniente. También se pueden emplear aditivos de recubrimiento típicos tales como pigmentos, cargas, inhibidores de la corrosión, antioxidantes, agentes de control del flujo, tensioactivos y similares.

40 Los inhibidores de la corrosión adecuados son benzotriazol, 5-metil-benzotriazol y 2-amino-tiazol. Otros inhibidores de la corrosión adecuados incluyen, pero sin limitación, fosfato de cinc tal como ortofosfato de cinc, metaborato de cinc, metaborato de bario monohidratado, sílice intercambiada con iones calcio, sílice coloidal, sílice sintética amorfa y molibdatos tales como molibdato de calcio, molibdato de cinc, molibdato de bario, molibdato de estroncio y mezclas de los mismos. La sílice intercambiada con iones calcio adecuada se encuentra disponible en el mercado de W. R. Grace & Co. como SHIELDDEX® AC3 y/o SHIELDDEX® C303. La sílice amorfa adecuada se encuentra disponible en W. R. Grace & Co. con el nombre comercial SYLOID®. El fosfato de zinc adecuado es comercializado por Heubach como HEUCOPHOS ZP-10.

45 También son adecuados los inhibidores de la corrosión que contienen cromo. Los ejemplos de dichos inhibidores de la corrosión son cromato de calcio, cromato de magnesio, cromato de estroncio y/o cromato de bario.

50 En ciertas realizaciones, el/los inhibidor/es de la corrosión, si está/n presente/s, está/n en la dispersión acuosa en cantidades tan bajas como del 0,001 por ciento, tal como del 0,001 al 10 % en peso basado en el peso total de la dispersión acuosa. La composición suele tener un contenido de sólidos del 5 al 25 por ciento, tal como del 5 al 15 por ciento.

55 En ciertas realizaciones, el recubrimiento se deposita sobre el sustrato mediante un proceso de electrodeposición aniónica. En dicho proceso, se sumerge un sustrato conductor de la electricidad (tal como cualquiera de los descritos anteriormente), que actúa como ánodo en un circuito eléctrico que comprende el ánodo y un cátodo, en una dispersión acuosa de resina que comprende una composición de resina neutralizada en base del tipo descrito anteriormente. Se hace pasar una corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para hacer que la composición de resina se deposite sobre el ánodo.

60 El baño de electrodeposición suele tener una conductividad de baño de funcionamiento de 200 a 3.000 micromhos por centímetro, tal como de 500 a 1.500 micromhos por centímetro. El tiempo de residencia del sustrato que se está recubriendo en el baño suele ser de 30 a 120 segundos.

Tras el electrorrecubrimiento, se retira el sustrato y luego se hornea en un horno a una temperatura y durante un período suficiente para efectuar el curado. A menudo, el sustrato recubierto se hornea a temperaturas de 107,2 °C (225 °F) o menos, tal como 93,3 °C (200 °F) o menos durante 20 a 60 minutos. En algunos casos, el sustrato se cura a 82,2 °C (180 °F) durante 20 minutos para producir una película dura, resistente al disolvente y no pegajosa. Si se desea, los sustratos electrorrecubiertos se pueden hornear a temperaturas más altas de, por ejemplo, 176,6 °C (350 °F).

Como se ha indicado anteriormente, los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención comprenden un sellador depositado sobre al menos una parte del recubrimiento. En estas realizaciones de la presente invención, el sellador se deposita a partir de una composición que comprende un polímero que contiene azufre. Como se usa en el presente documento, la expresión "polímero que contiene azufre" se refiere a cualquier polímero que tenga al menos un átomo de azufre.

En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre comprende un polisulfuro. De hecho, se ha descubierto, sorprendentemente, que los selladores formados a partir de composiciones que comprenden un polisulfuro pueden adherirse particularmente bien a ciertos recubrimientos formados a partir de una dispersión acuosa de resina que comprende una composición de resina neutralizada en base, en la que la composición de resina comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende el producto de reacción de reactantes que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol con funcionalidad azufre; y (c) un ácido fosforoso, como se ha descrito anteriormente.

Como se usa en el presente documento, el término "polisulfuro" se refiere a un polímero que contiene uno o más enlaces disulfuro, es decir, enlaces -[S-S]-, en la cadena principal del polímero y/o en las posiciones terminales o colgantes sobre la cadena polimérica. A menudo, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados se encuentran disponibles en el mercado en Akzo Nobel con el nombre TIOPLAST. Los productos TIOPLAST están disponibles en una amplia selección de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1.100 a más de 8.000, siendo el peso molecular el peso molecular medio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular medio en número de 1.000 a 4.000. La densidad de reticulación de estos productos también varía, dependiendo de la cantidad de agente reticulante usado. 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 a la velocidad de curado del polímero, aumentando la velocidad de curado con el peso molecular.

En algunas realizaciones de la presente invención, además o en lugar de un polisulfuro como se ha descrito anteriormente, el sellador se deposita a partir de una composición que comprende una mezcla polimérica que comprende: (a) del 90 por ciento en moles al 25 por ciento en moles de polímero de disulfuro con terminación mercaptano de fórmula $HS(RSS)_mR'SH$; y (b) del 10 por ciento en moles al 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro con terminación dietilformalmercaptano de fórmula $HS(RSS)_nRSH$, en la que R es $-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-$; R' es un miembro divalente seleccionado entre alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, tioéter de alquilo de 4 a 20 átomos de carbono, éter de alquilo de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, éter de alquilo de 4 a 20 átomos de carbono y de 2 a 4 átomos de oxígeno cada uno de los cuales está separado del otro por al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono y alquilo inferior aromático; y el valor de m y n es tal que el polímero de polisulfuro con terminación dietilformalmercaptano y el polímero de disulfuro con terminación mercaptano tienen un peso molecular medio de 1.000 a 4.000, tal como de 1.000 a 2.500. Dichas mezclas poliméricas se describen en la patente de EE.UU. n.º 4.623.711, de la columna 4, línea 18 a la columna 8, línea 35, estando la parte citada incorporada en el presente documento por referencia. En algunos casos, R' de la fórmula anterior es $-CH_2-CH_2-$; $-C_2H_4-O-C_2H_4-$; $-C_2H_4-S-C_2H_4-$; $-C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4-$; o $-CH_2-C_6H_4-CH_2-$.

Además de o en lugar de un polisulfuro, el polímero que contiene azufre puede comprender un politioéter. Como se usa en el presente documento, el término "politioéter" se refiere a un polímero que comprende al menos un enlace tioéter, es decir, $-[C-S-C]-$ en la cadena principal del polímero y/o en las posiciones terminales o colgantes de la cadena polimérica. A menudo, los politioéteres tienen de 8 a 200 de estos enlaces. Los politioéteres adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, aquellos que incluyen una estructura que tiene la fórmula (IV):



en la que (1) R¹ indica un grupo n-alquilenos C₂₋₆, alquilenos C₃₋₆ ramificado, cicloalquilenos C₆₋₈ o alquilocicloalquilenos C₆₋₁₀, $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2)_r-$ o $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2)_r-$, en las que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (2) R² indica un grupo n-alquilenos C₂₋₆, alquilenos C₂₋₆ ramificado, cicloalquilenos C₆₋₈ o alquilocicloalquilenos C₆₋₁₀, o $-[(-CH_2)_p-X-]_q-(-CH_2)_r-$, X denota uno seleccionado del grupo que consiste en O, S y $-NR^6-$, R⁶ indica H o metilo; (3) m es un número racional de 0 a 10; (4) n es un número entero de 1 a 60; (5) p es un número entero de 2 a 6; (6) q es un número entero de 1 a 5; y (7) r es un número entero de 2 a 10. Dichos politioéteres se describen en la patente de EE.UU. n.º 6.172.179, en la columna 2, línea 29, a la columna 4, línea 34, cuya parte citada se incorpora en el presente documento por referencia. Los ejemplos de politioéteres adecuados se encuentran disponibles en PRC-Desoto International, Inc., con la marca PERMAPOL, tal como PERMAPOL P-3.1e o PERMAPOL P-3.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el sellador se deposita a partir de una composición que comprende

una mezcla de polímeros que comprende: (a) un polisulfuro como se ha descrito anteriormente; (b) un politioéter que incluye una estructura que tiene la fórmula (III); (c) una mezcla polimérica del tipo descrito anteriormente, tal como se obtiene a partir de la reacción de un polisulfuro, un dimercaptano orgánico, tal como dimercapto-dietilsulfuro, y una amina. En algunas realizaciones, la relación en peso de (a) y (b) de dichas mezclas de polímeros es de 10:90 a 90:10, tal como de 50:50. Dichas mezclas de polímeros se describen en la patente de EE.UU. n.º 7.524.564, en la columna 1, líneas 51, a la columna 2, línea 67, cuya parte citada se incorpora en el presente documento por referencia.

En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre o la mezcla de los mismos está presente en la composición a partir de la que se forma el sellador en una cantidad del al menos 30 por ciento en peso, tal como del al menos 40 por ciento en peso o, en algunos casos, del al menos 45 por ciento en peso, basado en el peso total de componentes no volátiles de la composición. En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre o la mezcla de los mismos está presente en la composición a partir de la que se forma el sellador en una cantidad no superior al 90 por ciento en peso, tal como no superior al 80 por ciento en peso o, en algunos casos, no superior al 75 por ciento en peso, basado en el peso de todos los componentes no volátiles de la composición.

En ciertas realizaciones, la composición a partir de la que se forma el sellador también comprende un agente de curado. Los agentes de curado útiles en ciertas composiciones de la invención (particularmente, en caso de usarse un polímero que contiene azufre con funcionalidad tiol) incluyen resinas epoxídicas, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, diglicidiléter de bisfenol A, diglicidiléter de bisfenol F, epóxidos de tipo Novolac y cualquiera de las resinas epoxidadas insaturadas y fenólicas, así como los compuestos insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos de resinas sintéticas o naturales insaturadas, trialilcianurato y derivados con terminación olefínica de los politioéteres de la presente invención.

Además, en caso de utilizarse un polímero que contiene azufre con funcionalidad tiol, se pueden obtener curas útiles mediante el acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, MnO₂) conocidos por los expertos en la materia.

Las cargas útiles en ciertas realizaciones de las composiciones a partir de las que se deposita el sellador incluyen las usadas comúnmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas convencionales, tales como negro de humo y carbonato de calcio (CaCO₃), así como cargas ligeras. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la patente de los EE.UU. n.º 6.525.168 en la columna 4, líneas 23-55, cuya parte citada se incorpora en el presente documento por referencia. En ciertas realizaciones, las composiciones incluyen del 5 al 60 por ciento en peso de la carga o combinación de cargas, tal como del 10 al 50 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Además de los ingredientes anteriores, la composición selladora puede incluir opcionalmente uno o más de los siguientes: colorantes, tixotrópicos, aceleradores, retardantes, promotores de la adhesión, disolventes y agentes de enmascaramiento, entre otros componentes.

Los tixotropos, por ejemplo, la sílice, se suelen usar en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición.

Los catalizadores de curado conocidos en la técnica, tales como las aminas, suelen estar presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición. Los ejemplos específicos de catalizadores útiles son, sin limitación, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO®, comercializado por Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, PA) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, comercializado por Rohm and Haas, Filadelfia, PA).

Los retardantes, tales como el ácido esteárico, también se suelen usar en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición. Los promotores de la adhesión, si se emplean, suelen estar presentes en una cantidad del 0,1 al 15 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición. Los promotores de la adhesión adecuados incluyen compuestos fenólicos, tales como resina fenólica de METHYLON disponible en Occidental Chemicals, y organosilanos, tales como silanos con funcionalidad epoxi, mercapto o amino, tales como Silquest A-187 y Silquest A-1100 disponibles en Momentive Performance Materials. Los agentes de enmascaramiento, tales como el perfume del pino u otros perfumes, que son útiles para cubrir cualquier olor de bajo nivel de la composición, suelen estar presentes en una cantidad del 0,1 al 1 por ciento en peso, basada en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, la composición selladora comprende un plastificante que, al menos en algunos casos, puede permitir que la composición incluya uno o varios polímeros que contienen azufre que tienen una Tg superior a la que normalmente sería útil en un sellador aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir eficazmente la Tg de la composición y, por lo tanto, aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que cabría esperar basándose en la Tg del polímero que solo contiene azufre. Los plastificantes que son útiles en ciertas realizaciones de las composiciones de la presente invención incluyen, por ejemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas y terfenilos hidrogenados. El plastificante o la combinación de plastificantes suele constituir del 1 al 40 por ciento en peso, tal como del 1 al 10 por ciento en peso de la composición. En ciertas realizaciones, dependiendo de la naturaleza y de la cantidad del/de los plastificante/s usado/s en la composición, se pueden usar

tioéteres de la invención que tienen valores de Tg de hasta -50 °C, tal como de hasta -55 °C.

En ciertas realizaciones, la composición selladora puede comprender además uno o más disolventes orgánicos, tales como alcohol isopropílico, en una cantidad que varía, por ejemplo, del 0 al 15 por ciento en peso basándose en el peso total de la composición, tal como inferior al 15 por ciento en peso y, en algunos casos, inferior al 10 por ciento en peso.

Los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención pueden presentar, en al menos algunos casos, excelente adhesión entre capas así como adhesión al sustrato. En algunas realizaciones de la presente invención, los sistemas de recubrimiento/sellado de la presente invención presentan una resistencia media al desprendimiento de al menos 150 N/25 mm, tal como al menos 200 N/25 mm, y un % de cohesión de al menos el 50 %, tal como de al menos el 90 % o, en algunos casos, del 100 %, cuando se mide de acuerdo con la norma AS 5127/1B según lo descrito en los ejemplos en el presente documento.

Estos y otros aspectos de la invención reivindicada se ilustran mejor mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de dispersión acuosa de resina

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 12 litros de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargó el matraz con 2.949,8 gramos (7,845 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 948,8 gramos (4,162 mol) de bisfenol A, 418,9 gramos de 2-n-butoxietanol y 335,3 gramos de 2-etilhexanol. Bajo una manta de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 2,9 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. A la mezcla de reacción, se añadieron 383,3 gramos de Ektasolve EEH (disponible en Eastman Chemical Company) y 83,6 gramos de 2-etilhexanol a medida que se enfriaba hasta 90 °C. A 90 °C, se añadió una mezcla de 67,9 gramos (0,430 mol) de ácido fenilfosfónico, 115,6 gramos (1,003 mol) de ácido o-fosfórico al 85 % y 24,7 gramos de EEH Ektasolve. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 257,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 324,2 gramos (2,437 mol) de diisopropanolamina y 1.487,2 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 7.000 gramos en 5511,4 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 1.317,0 gramos más de agua desionizada. A esto, se añadieron 366,4 gramos de 2-hexoxietanol, 225,5 gramos de Optifilm 400 (disponible en Eastman Chemical Company) y 5,5 gramos de Tektronic 150R1 (disponible en BASF Corporation). A continuación, se añadieron 1.045,5 gramos de agua desionizada para producir una dispersión que evidenciaba un 39,4 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 2: Preparación de dispersión acuosa de resina

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 3 litros de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargo el matraz con 705 gramos (3,75 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 222,6 gramos (1,952 mol) de bisfenol A, 39 gramos (0,237 mol) de mercaptometilbenzoimidazol (disponible en Sigma-Aldrich) y 180,3 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 0,7 gramos de yoduro de trifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. Se añadieron a la mezcla de reacción 112 gramos 2-n-butoxietanol, y después se enfrió hasta 90 °C. A 90 °C, se añadieron 27,6 gramos de ácido o-fosfórico al 85 %. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 61,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 63,8 gramos de diisopropanolamina y 330,5 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.) y 40,1 gramos de mercaptometilbenzoimidazol. Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1.650 gramos en 1.350 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 315,8 gramos de agua desionizada, luego, finalmente, 390,1 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 30,3 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 3: Preparación de dispersión acuosa de resina

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 3 litros de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargo el matraz con 450 gramos (2,39 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 142,1 gramos (1,25 mol) de bisfenol A, 15,9 gramos (0,135 mol) de fenil-1H-tetrazol 5-tiol (disponible en Sigma-Aldrich) y 115,1 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 0,5 gramos de yoduro de trifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se

5 mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. Se añadieron a la mezcla de reacción 71,2 gramos 2-n-butoxietanol, y después se enfrió hasta 90 °C. A 90 °C, se añadieron 17,6 gramos de ácido o-fosfórico al 85 %. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 39,3 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 40,7 gramos de diisopropanolamina, 211,0 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.) y 26,1 gramos de fenil-1H-tetrazol-5-tiol. Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1.000 gramos en 814 gramos de agua desionizada y se agitó la dispersión durante 1 hora, seguido de la adición de 190,9 gramos de agua desionizada, y luego, finalmente, 235,9 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 36,1 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 4: Preparación de dispersión acuosa de resina

15 Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 3 litros de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargó el matraz con 727,9 partes (3,87 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 229,8 gramos (2,02 mol) de bisfenol A y 186,1 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 0,7 gramos de yoduro de trifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. Se añadieron a la mezcla de reacción 115,2 gramos 2-n-butoxietanol, y después se enfrió hasta 90 °C. A 90 °C, se añadieron 42,2 gramos de 2-mercaptobenzotiazol, y se mantuvo la reacción durante 30 minutos. A la mezcla de reacción, se añadieron 28,5 gramos de ácido o-fosfórico al 85 %. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 60 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 63,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 65,8 gramos de diisopropanolamina y 341,3 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1.600 gramos en 1.267,4 gramos de agua desionizada y se agitó la dispersión durante 1 hora, seguida de la adición de 301,8 gramos de agua desionizada, y luego, finalmente, 372,8 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 34,0 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplos 5-8: Preparación de composiciones de recubrimiento

Las composiciones de recubrimiento se prepararon usando los ingredientes y las cantidades (partes en peso) enumeradas en la Tabla 1. En la Tabla 1, también se exponen el pH y la conductividad de la composición final.

Tabla 1

Ingredientes	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Dispersión del Ejemplo 1	1632,7	--	--	--
	--			
Dispersión del Ejemplo 2		1294,1	--	--
Dispersión del Ejemplo 3	--	--	1565,8	--
Dispersión del Ejemplo 4	--	--	--	1120,1
Pigmento color pastel	331,1	217,8	306,8	217,8
Agua desionizada	1836,2		1727,5	1162,1
pH ²	8,61	8,81	8,45	8,65
Conductividad (Ω ⁻¹) ³	8,61	8,81	8,45	8,65
¹ Pasta de pigmento gris, ACP-1120, disponible en PPG Industries, Inc., 51,4 % de sólidos. ² Medido con un peachímetro ACCUMET comercializado por Fisher Scientific ³ Medida con un conductímetro comercializado por YSI, Inc.				

En cada caso, se añadió la dispersión a un recipiente de 3,78541 litros (1 galón). Bajo agitación, se añadió la pasta de pigmento a la dispersión junto con el agua desionizada. Los sólidos finales del baño resultaron ser del aproximadamente 20 % con una proporción de pigmento con respecto a resina de 0,2:1,0. Se retiró el 50 % del baño total por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

Sustratos de ensayo

45 Se limpiaron paneles desnudos de aluminio 2024-T3 sumergiéndolos en una solución de RIDOLINE 298, un limpiador alcalino disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos a 54,4 °C (130 °F). Tras la limpieza alcalina, se sumergieron los paneles en agua de lavado durante un minuto en condiciones ambiente. A continuación, se sumergieron los paneles en una solución de DEOXIDIZADOR 6/16, un desoxidante ácido disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos en condiciones ambiente. Tras la desoxidación ácida, se sumergieron los paneles en agua corriente durante un minuto en condiciones ambiente seguido de un enjuague final

por pulverización de agua desionizada. Los paneles se secaron al aire antes de su uso.

Se depositaron las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 5, 6, 7 y 8 sobre paneles limpios y desoxidados que eran de 6,985 cm x 15,24 cm (2 3/4" x 6"). Esto se realizó calentando las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 5 y 6 a 24 °C (75 °F) y los Ejemplos 7 y 8 a 32 °C (90 °F). Se sumergieron los paneles en un baño de la composición de recubrimiento bajo agitación y luego se imprimieron con 85 a 275 voltios durante 90 segundos y se curaron térmicamente durante 30 minutos a 93 °C (200 °F) para conseguir un espesor de película de aproximadamente 0,8 mm.

Se evaluó la adhesión del sellador usando sellador PR-1776 M B-2, comercializado por PRC-DeSoto International, Inc. Se prepararon paneles según AS5127/1B con las siguientes modificaciones: se usaron tiras de papel de aluminio en lugar de la malla de alambre o el refuerzo de producto textil. Las tiras de papel de aluminio tenían un espesor de 0,127 mm (0,005"), midiendo 25,4 cm (1") de ancho por 30,48 cm (12") de largo. La preparación del papel de aluminio incluía raspar por abrasión con estropajos SCOTCH BRITE™ grises, limpiar con disolvente según AS5127/1B y la aplicación del promotor de la adhesión PR-148 comercializado por PRC-DeSoto International, Inc., de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Se curaron los paneles durante 14 días a 23,8 °C (75 °F) y 50 % de humedad relativa, y luego se ensayó la resistencia al desprendimiento según la norma AS5127/1B.

Los resultados se exponen en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 1 N/25mm	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 2 N/25mm	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 3 N/25mm	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 4 N/25mm	Resistencia media al desprendimiento ¹ N/25mm	% de cohesión ²
5	52	57	42	38	47	0
6	182	215	222	228	212	100
7	115	164	163	184	157	30
8	198	212	204	204	205	99

¹ La resistencia al desprendimiento es una medición de la fuerza necesaria para extraer la tira de papel de aluminio del sustrato.
² El % de cohesión se refiere a la parte del área superficial del sustrato a la que el sellador permanece adherido tras la extracción de la tira de papel de aluminio del sustrato (el resultado se presenta como la media de las cuatro lecturas).

Ejemplo 9: Preparación de dispersión acuosa de resina

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 12 litros de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargó el matraz con 2.337,4 gramos (6,216 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 751,9 gramos (3,298 mol) de bisfenol A, 332,0 gramos de 2-n-butoxietanol y 265,7 gramos de 2-etilhexanol. Bajo una manta de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 2,3 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. A la mezcla de reacción, se añadieron 383,8 gramos de Ektasolve EEH (disponible en Eastman Chemical Company) y 66,2 gramos de 2-etilhexanol a medida que se enfriaba hasta 90 °C. A 90 °C, se añadió una mezcla de 53,8 gramos (0,340 mol) de ácido fenilfosfónico, 91,6 gramos (0,794 mol) de ácido o-fosfórico al 85 % y 19,6 gramos de Ektasolve EEH. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 204,1 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 256,9 gramos (1,932 mol) de diisopropanolamina, 1178,5 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.) y 136,1 gramos (1,144 mol) de 2-mercaptobenzotiazol. Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 5.600 gramos en 4484,5 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 1061,5 gramos de más agua desionizada. A esto, se añadieron 295,4 gramos de 2-hexoxietanol, 181,8 gramos de Optifilm 400 (disponible en Eastman Chemical Company) y 4,4 gramos de Tektronic 150R1 (disponible en BASF Corporation). A continuación, se añadieron 842,7 gramos de agua desionizada para producir una dispersión que evidenciaba un 38,6 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 10: Preparación de dispersión acuosa de resina

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 12 litros de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargó el matraz con 2102,9 gramos (5,593 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 663,9 gramos (4,912 mol) de bisfenol A, 118,3 gramos (0,707 mol) de 2-n-butoxietanol y 537,7 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta

de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 2,1 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. Se añadieron a la mezcla de reacción 332,9 gramos 2-n-butoxietanol, y después se enfrió hasta 90 °C. A 90 °C, se añadieron 82,4 gramos (0,715 mol) de ácido o-fosfórico al 85 %. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 183,7 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 190,2 gramos (1,430 mol) de diisopropanolamina y 985,9 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 4.800 gramos en 3926,5 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 918,6 gramos de agua desionizada, luego, finalmente, 1134,7 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 37,1 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 11: Preparación de dispersión acuosa de resina

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 3.000 ml de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargó el matraz con 400,8 gramos (1,0660 mol) de diglicidiléter de bisfenol A (peso equivalente de 188), 128,9 gramos (0,565 mol) de bisfenol A y 102,5 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, se agitó y se calentó hasta 115 °C. A 115 °C, se añadieron 0,4 gramos de yoduro de trifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y se mantuvo la mezcla de reacción a 165 °C o temperatura superior durante 60 minutos. Se añadieron a la mezcla de reacción 66,8 gramos 2-n-butoxietanol, y después se enfrió hasta 90 °C. A 90 °C, se añadieron 19,1 gramos (0,166 mol) de ácido o-fosfórico al 85 %. Tras la exotermia, se mantuvo la mezcla de reacción a 120 °C durante 30 minutos, y después se enfrió hasta 100 °C. A 100 °C, se añadieron 35,0 gramos de agua desionizada durante aproximadamente 45 minutos, y después se mantuvo la mezcla de reacción a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió hasta 90 °C, y se añadieron 53,5 gramos (0,402 mol) de diisopropanolamina, 202,1 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.) y 90,9 gramos del producto de la adición del Ejemplo 12. Se mantuvo la mezcla a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 900 gramos en 708,6 gramos de agua desionizada, seguidos de la adición de 169,3 gramos de agua desionizada y luego, finalmente, 209,2 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 38,7 % de sólidos tras 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 12: Preparación del producto de adición

Se dotó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 1 litro de un agitador con soporte, un condensador enfriado por agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. Se cargó el matraz, por orden, con 40,2 gramos de mercaptobenzotiazol, 92,5 gramos de EPON 828 y 192,0 gramos de metilamilcetona. Se calentó la reacción hasta 50 °C y se mantuvo durante 1 hora. Se aumentó la temperatura hasta que se produjo el reflujo (116 °C). Se mantuvo la reacción durante 6 horas y se reemplazó el condensador por una cabeza de destilación y un condensador. Se ajustó la manta calefactora a 118 °C y se retiraron los componentes volátiles (173 g) hasta que se alcanzó la temperatura establecida. El material final resultó tener un 86 % de sólidos, y el producto deseado se confirmó por resonancia magnética nuclear.

Ejemplos 13-15: Preparación de composiciones de recubrimiento

Las composiciones de recubrimiento se prepararon usando los ingredientes y las cantidades (partes en peso) enumeradas en la Tabla 3. En la Tabla 3, también se exponen el pH y la conductividad de la composición final.

Tabla 3

Ingredientes	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15
Dispersión del Ejemplo 9	1546,8	--	--
Dispersión del Ejemplo 10	--	2212,4	--
Dispersión del Ejemplo 11	--	--	1543,6
Pigmento color pastel	331,1	455,0	331,1
Agua desionizada	1922,2	2555,1	1925,4
pH ²	8,34	8,69	8,25
Conductividad (Ω^{-1}) ³	974	807	985

En cada caso, la dispersión se añadió a un recipiente de 3,78 l (1 galón). Bajo agitación, se añadió la pasta de pigmento a la dispersión junto con el agua desionizada. Los sólidos finales del baño resultaron ser del aproximadamente 20 % con una proporción de pigmento con respecto a resina de 0,2:1,0. Se retiró el cincuenta por ciento del baño total por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

Sustratos de ensayo

Se limpiaron paneles desnudos de aluminio 2024-T3 sumergiéndolos en una solución de RIDOLINE 298, un limpiador alcalino disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos a 54,4 °C (130 °F). Tras la limpieza alcalina, se sumergieron los paneles en agua de lavado durante un minuto en condiciones ambiente. A continuación, se sumergieron los paneles en una solución de DEOXIDIZADOR 6/16, un desoxidante ácido disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos en condiciones ambiente. Tras la desoxidación ácida, se sumergieron los paneles en agua corriente durante un minuto en condiciones ambientales seguido de un enjuague final por pulverización de agua desionizada. Los paneles se secaron al aire antes de su uso.

Se depositaron las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 5, 13, 14 y 15 sobre paneles limpios y desoxidados que eran de 13,985 cm x 15,24 cm (2 3/4" x 6"). Esto se realizó calentando las composiciones de recubrimiento de los Ejemplos 5 y 13 a 24 °C (75 °F) y los Ejemplos 14 y 15 a 32 °C (90 °F). Se sumergieron los paneles en un baño de la composición de recubrimiento bajo agitación y luego se imprimieron con 85 a 275 voltios durante 90 segundos y se curaron térmicamente durante 30 minutos a 93 °C (200 °F), a excepción del Ejemplo 15, que se curó durante 60 minutos, para conseguir un espesor de película de aproximadamente 0,8 mm.

Se evaluó la adhesión del sellador usando sellador PR-1776 MB-2, comercializado por PRC-DeSoto International, Inc. Se prepararon paneles según AS5127/1B con las siguientes modificaciones: se usaron tiras de papel de aluminio en lugar de la malla de alambre o el refuerzo de producto textil. Las tiras de papel de aluminio tenían un espesor de 0,127 mm (0,005"), midiendo 25,4 cm (1") de ancho por 30,48 cm (12") de largo. La preparación del papel de aluminio incluía raspar por abrasión con estropajos SCOTCH BRITETM grises, limpiar con disolvente según AS5127/1B y la aplicación del promotor de la adhesión PR-148 comercializado por PRC-DeSoto International, Inc., de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Se curaron los paneles durante 14 días en condiciones de temperatura y humedad ambiente, y luego se ensayó la resistencia al desprendimiento según la norma AS5127/1B.

Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

Ej.	Panel n.º	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 1 N/25mm	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 2 N/25mm	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 3 N/25mm	Resistencia al desprendimiento ¹ Lectura 4 N/25mm	Resistencia media al desprendimiento N/25mm	% de cohesión ²
5	A	92	78	55	74	75	0
	B	51	97	80	71	75	0
13	A	71	64	47	42	56	3
	B	64	75	46	48	58	2
14	A	234	227	238	204	226	100
	B	156	165	167	161	162	100
15	A	46	51	59	53	52	0
	B	46	67	58	74	61	5

¹La resistencia al desprendimiento es una medición de la fuerza necesaria para extraer la tira de papel de aluminio del sustrato.

²El % de cohesión se refiere a la parte del área superficial del sustrato a la que el sellador permanece adherido tras la extracción de la tira de papel de aluminio del sustrato (el resultado se presenta como la media de las cuatro lecturas).

Mientras que las realizaciones particulares de la presente invención se han descrito anteriormente con fines ilustrativos, será evidente para los expertos en la materia que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin apartarse de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema de recubrimiento/sellado que comprende:

5 (a) un recubrimiento que comprende un producto de reacción formado a partir de reactantes que comprenden:

- (i) una resina epoxídica fosfatada; y
- (ii) un agente de curado; y

10 (b) un sellador depositado sobre al menos una parte del recubrimiento, en donde el sellador se deposita a partir de una composición que comprende un polímero que contiene azufre y que comprende un polisulfuro con funcionalidad tiol.

15 2. El sistema de la reivindicación 1, en el que la resina epoxídica fosfatada comprende una mezcla de productos de reacción formada a partir de reactantes que comprenden:

- (1) un poliepóxido;
- (2) un ácido fosfórico; y
- (3) un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfínico.

20 3. El sistema de la reivindicación 2, en el que:

- a) los reactantes comprenden de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico por equivalente de epoxi y de 0,01 a 0,4 moles de un ácido fosfónico y/u organofosfínico por equivalente de epoxi; o
- 25 b) los reactantes que forman el producto de reacción de resina epoxídica fosfatada comprenden además un azol con funcionalidad azufre.

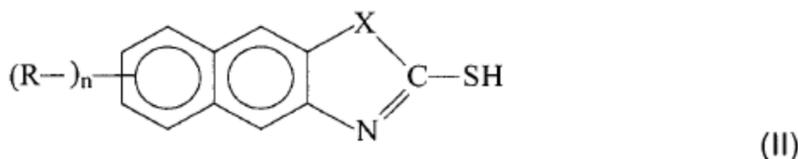
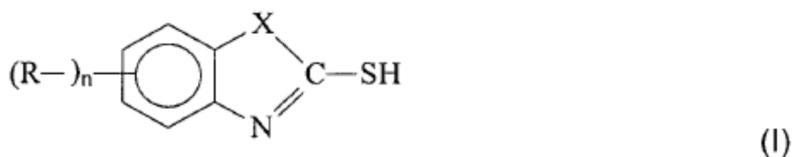
4. El sistema de la reivindicación 1, en el que:

- 30 a) el agente de curado comprende un aminoplástico; o
- b) la resina epoxídica fosfatada está presente en una cantidad del al menos el 50 por ciento en peso, basada en el peso total de los sólidos de la resina de la composición líquida a partir de la que se deposita el recubrimiento.

5. El sistema de la reivindicación 3, en el que:

- 35 a) el azol con funcionalidad azufre comprende un mercptoarilimidazol, un mercptoariloxazol y/o un mercptoariltiazol; o
- b) el azol con funcionalidad azufre está presente en una cantidad de 0,01 a 0,25 moles de tiol por cada equivalente de epoxi.

40 6. El sistema de la reivindicación 5, en el que el mercptoarilimidazol, el mercptoariloxazol o el mercptoariltiazol están representados por las estructuras (I) o (II):



45 en las que: (i) X representa N, O o S; (ii) R representa hidroxilo, hidrógeno, arilo, alquilo, aralquilo o un átomo de halógeno; y (iii) n es un número entero de 0 a 4.

50 7. El sistema de la reivindicación 1, en el que el polisulfuro con funcionalidad tiol comprende una mezcla polimérica que comprende:

- (a) del 90 por ciento en moles al 25 por ciento en moles de polímero de disulfuro con terminación mercaptano de fórmula $HS(RSS)_mR'SH$; y
 (b) del 10 por ciento en moles al 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro con terminación dietilformalmercaptano de fórmula $HS(RSS)_nRSH$, en la que

5 R es $-C_2H_4-O-CH_2-O-C_2H_4-$;
 R' es un miembro divalente seleccionado entre alquilo de 2 a 12 átomos de carbono, tioéter de alquilo de 4 a 20 átomos de carbono, éter de alquilo de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, éter de alquilo de 4 a 20 átomos de carbono y de 2 a 4 átomos de oxígeno cada uno de los cuales está separado del otro por al menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono y alquilo inferior aromático; y
 10 el valor de m y n es tal que el polímero de polisulfuro con terminación dietilformalmercaptano y el polímero de disulfuro con terminación mercaptano tienen un peso molecular medio de 1.000 a 4.000.

15 8. Una dispersión acuosa de resina que comprende una composición de resina neutralizada en base que comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende un producto de reacción formado a partir de reactantes que comprenden:

- (a) un poliepóxido;
 20 (b) un azol con funcionalidad azufre; y
 (c) un ácido fosforoso.

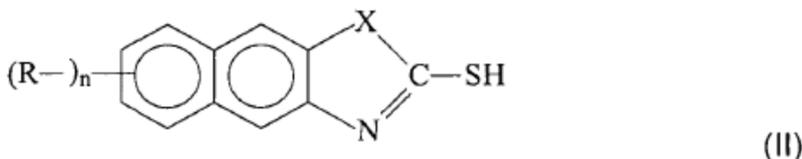
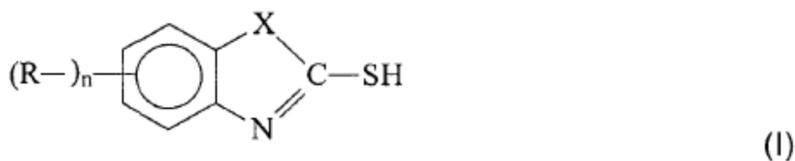
9. La dispersión de la reivindicación 8, en la que el ácido fosforoso comprende una mezcla que comprende:

- 25 (1) un ácido fosfórico; y
 (2) un ácido organofosfónico y/o un ácido organofosfinico.

10. La dispersión de la reivindicación 9, en la que la mezcla comprende de 0,1 a 0,8 moles de ácido fosfórico por equivalente de epoxi y de 0,01 a 0,4 moles de un ácido fosfónico y/o organofosfinico por equivalente de epoxi.

30 11. La dispersión de la reivindicación 8,
 a) que comprende además un agente de curado que comprende un aminoplástico; o
 b) en la que la resina epoxídica fosfatada está presente en una cantidad del al menos el 50 por ciento en peso, basada en el peso total de los sólidos de la resina de la dispersión; o
 35 c) en la que el azol con funcionalidad azufre comprende un mercptoarilimidazol, un mercptoariloxazol y/o un mercptoariltiazol; o
 d) en la que el azol con funcionalidad azufre está presente en una cantidad de 0,01 a 0,25 moles de tiol por cada equivalente de epoxi.

40 12. La dispersión de la reivindicación 11, en la que el mercptoarilimidazol, el mercptoariloxazol o el mercptoariltiazol están representados por las estructuras (I) o (II):



45 en las que: (i) X representa N, O o S; (ii) R representa hidroxilo, hidrógeno, arilo, alquilo, aralquilo o un átomo de halógeno; y (iii) n es un número entero de 0 a 4.

50 13. Un método de electrorrecubrimiento de un sustrato conductor de la electricidad que sirve como ánodo en un circuito eléctrico que comprende el ánodo y un cátodo que están sumergidos en una dispersión acuosa de resina, que comprende pasar corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para hacer que una composición de resina se deposite en el ánodo, comprendiendo la dispersión una resina aniónica que comprende un producto de reacción formado a

partir de reactantes que comprenden:

- 5
- (a) un poliepóxido;
 - (b) un azol con funcionalidad azufre; y
 - (c) un ácido fosforoso.

14. El método de la reivindicación 13, en el que el sustrato comprende aluminio.