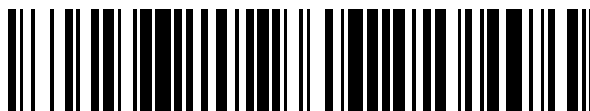


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 645**

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: **09.08.2013 PCT/US2013/054262**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2014 WO14058523**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2013 E 13766414 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.11.2017 EP 2906640**

54 Título: **Sistemas de revestimiento/sellante, dispersiones de resina acuosas, métodos para fabricar dispersiones de resina acuosas y métodos de electrorrevestimiento**

30 Prioridad:

11.10.2012 US 201213649144

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

06.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ANDERSON, LAWRENCE G.;
FURAR, ELIZABETH A.;
LINGENFELTER, THOR G.;
MAYO, MICHAEL A.;
PEFFER, ROBIN M. y
VALKO, JOSEPH THEODORE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 657 645 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 revestimiento/sellante, dispersiones de resina acuosas, métodos para fabricar dispersiones de resina acuosas y métodos de electrorrevestimiento

Referencia cruzada a la solicitud relacionada

Esta solicitud es una continuación en parte y reivindica prioridad para la Solicitud de Patente de Estados Unidos n.º de serie 13/232.093 presentada el 14 de septiembre de 2011, publicada como US-A-2013/0065057.

Declaración respecto a la investigación patrocinada federalmente

Esta invención se hizo con el apoyo del gobierno bajo el Contrato n.º FA8650-05-C-5010 otorgado por el Laboratorio de Investigación de la Fuerza Aérea. El gobierno de Estados Unidos puede tener ciertos derechos en esta invención.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a sistemas de revestimiento/sellante, dispersiones de resina aniónicas, métodos para fabricar dichas dispersiones, y métodos para el electrorrevestimiento usando dichas dispersiones.

Antecedentes de la invención

Se sabe que los polímeros que contienen azufre son muy adecuados para su uso en diversas aplicaciones, tales como composiciones sellantes aeroespaciales, debido, en gran parte, a su naturaleza resistente al combustible tras la reticulación. Una clase de polímeros que contienen azufre que se usan a menudo en las composiciones sellantes aeroespaciales son los polisulfuros, que son polímeros que tienen enlaces disulfuro (-S-S-). Los sellantes aeroespaciales que incluyen polímeros que contienen azufre, tales como polisulfuros, pueden aplicarse a la junta o espacio formado por la interfaz entre sustratos eléctricamente conductores, tales como los que comprenden aluminio, a los que se les ha aplicado previamente un revestimiento de imprimación resistente a la corrosión previamente depositado. Es importante que el sellante y el revestimiento de imprimación se adhieran bien entre sí y al sustrato, aunque esto no siempre se ha logrado.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere a métodos para preparar dispersiones de resina acuosas neutralizadas con base. Estos métodos comprenden: (a) añadir un azol funcionalizado con azufre a una composición que comprende una resina epoxídica fosfatada derivada de al menos (i) un poliepóxido, y (ii) un ácido fosforoso; (b) añadir una base a la composición después de que se haya añadido al menos una porción del azol funcionalizado con azufre; y (c) añadir agua a la composición después de que se haya añadido al menos una porción de la base a la composición, en el que la composición resinosa comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende los productos de reacción de los reactivos que comprenden un poliepóxido, un azol funcionalizado con azufre y un ácido fosforoso.

En otros aspectos, la presente invención se refiere a métodos de electrorrevestimiento de un sustrato eléctricamente conductor que sirve como ánodo en un circuito eléctrico que comprende el ánodo y un cátodo sumergidos en una dispersión de resina acuosa que comprende pasar corriente eléctrica entre el ánodo y el cátodo para provocar que una composición resinosa se deposite en el ánodo. En estos métodos, la dispersión comprende una resina aniónica que comprende un producto de reacción formado a partir de reactivos que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol funcionalizado con azufre; y (c) un ácido fosforoso.

La presente invención también se refiere, entre otros, a sustratos recubiertos relacionados, que incluyen vehículos aeroespaciales que comprenden un sustrato recubierto con una composición descrita en la presente invención y/o un sistema de revestimiento/sellante descrito en este documento.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de pasos, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, aparte de en cualquier ejemplo operativo, o cuando se indique lo contrario, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes utilizados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones debe entenderse que están 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 obtendrán por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la solicitud de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos informados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

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 de la manera más precisa posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores necesariamente resultantes del error típico encontrado en sus respectivas mediciones de prueba.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en este documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluido) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10.

Como se ha indicado anteriormente, ciertas realizaciones de la presente invención están dirigidas a sistemas de revestimiento/sellante. Como se usa en este documento, el término "sistema de revestimiento/sellante" se refiere a una combinación que incluye una capa de revestimiento y un sellante depositado sobre al menos una porción del revestimiento. Como se usa en el presente documento, el término "revestimiento" se refiere a una capa de polímero sustancialmente continua soportada sobre un sustrato, que puede tener o no un espesor uniforme. Como se usa en el presente documento, el término "**sellante**" se refiere a un elastómero sólido que, cuando se aplica a una abertura (como una junta o el espacio formado por la interfaz entre dos partes), tiene la capacidad de resistir las condiciones atmosféricas, como la humedad y la temperatura, y bloquear al menos parcialmente la transmisión de materiales, como agua, combustible y/u otros líquidos y gases, que de otro modo podrían aparecer en la apertura. Los sellantes, por lo tanto, se aplican a menudo a una superficie de borde periférico de una parte componente con el fin de obstaculizar el transporte de material hacia o desde dicha parte. En ciertas realizaciones, los sistemas de revestimiento/sellante de la presente invención son útiles en tanques de combustible aeroespaciales. Por lo tanto, en ciertas realizaciones de la presente invención, el sellante es "resistente al combustible", que, como se usa en el presente documento, se refiere a un sellante curado que tiene un aumento de volumen porcentual de no superior al 40 %, en algunos casos no superior al 25 %, en algunos casos no superior al 20 % después de la inmersión durante una semana a 140 °F (60 °C) y presión ambiente (1 atmósfera) en fluido de referencia de chorro (JRF) de tipo 1 según los métodos similares a los descritos en la norma ASTM D792 o AMS 3269a, incorporados en este documento como referencia. El fluido de referencia de chorro JRF de tipo 1, como se emplea en este documento para la determinación de la resistencia al combustible, tiene la siguiente composición (véase AMS 2629, publicado el 1 de julio de 1989), §3.1.1 y siguientes, disponible en la SAE (Sociedad de Ingenieros Automotrices, Warrendale, PA) (que se incorpora en este documento como referencia):

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

Los sistemas de revestimiento/sellante de la presente invención se pueden depositar sobre cualquiera de una variedad de sustratos. Sin embargo, en ciertas realizaciones, el sustrato es eléctricamente conductor, tal como es el caso con sustratos que comprenden titanio, acero inoxidable, aluminio, así como materiales compuestos eléctricamente conductores, tales como materiales poliméricos que contienen una cantidad suficiente de carga conductora, como negro de humo. Como se apreciará, el sustrato puede pretratarse opcionalmente con un tratamiento inhibidor de la corrosión, tal como anodización o deposición de una composición de revestimiento 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 este documento como referencia), siempre que el sustrato mantenga su conductividad eléctrica. En algunas realizaciones, el sustrato solo se limpia y se desoxida antes de la aplicación de los sistemas de revestimiento/sellante de la presente invención. Dicha limpieza y desoxidación se describe en la publicación de solicitud de patente de Estados Unidos n.º 2010-0243108 anterior en [0414]-[0017]. Además, los métodos para fabricar dispersiones acuosas de resina epoxi neutralizadas con base se describen en los documentos US-A-2011/008625, WO-A-2010/117479 y WO-A-2009/923690.

En ciertas realizaciones de la presente invención, el sustrato se materializa en forma de una parte componente de una aeronave, tal como, por ejemplo, un ala, un fuselaje o un ensamblaje de cola. Más específicamente, el sustrato puede realizarse como cualquiera de una variedad de partes de aeronaves, tales como, por ejemplo, un alerón, un borde o mástil de ala (delantera o trasera), lama, alerón, flap, timón, aleta, estabilizador horizontal, elevador, cola, tubo, riel de asiento, riel de piso, puntal, cubierta, nervadura, mamparo, rueda, larguero, pala de rotor de helicóptero (incluyendo mástil y superficie exterior), o cualquiera de una variedad de bridas, bisagras, grapas, y sujeciones, como remaches, pernos, tuercas, que conectan partes entre sí.

Como se ha indicado anteriormente, los sistemas de revestimiento/sellante de la presente invención comprenden un revestimiento que comprende un producto de reacción formado a partir de reactivos que comprenden una resina epoxídica fosfatada. Como se usa en el presente documento, el término "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 tienen más de 1,0 grupos epoxi por molécula. Varios poliepóxidos son conocidos en la técnica. Los ejemplos de los poliepóxidos se pueden encontrar en el Handbook of Epoxy Resins, Lee y Neville, 1967, McGraw-Hill Book Company.

- 5 En ciertas realizaciones de la presente invención, el poliepóxido comprende un poliglicidil-éter de un polifenol, tal como bisfenol A. Como se apreciará, dichos poliepóxidos se pueden producir 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-hidroxiterc-butilfenil) propano; bis (2-hidroxinaftil) metano; 1,5-dihidroxinaftaleno; 1,1-bis (4-hidroxiterc-butilfenil) etano; y ácido 4,4-bis (4'-hidroxifenil) valérico. Otra clase útil de poliepóxidos se produce de manera similar a partir de resinas polifenólicas.

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

Un monómero etilénicamente insaturado adecuado que no contiene un grupo que sea reactivo con el grupo epoxi se puede emplear como comonómero. Ejemplos de dichos monómeros incluyen monómeros etilénicamente α,β -insaturados, tales como ésteres de ácidos carboxílicos insaturados de alcoholes saturados que contienen de 1 a aproximadamente 8 átomos de carbono, y monómeros monovinil aromáticos tales como estireno y vinil tolueno.

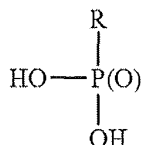
En ciertas realizaciones, el poliepóxido tiene un peso equivalente de epoxi de 172 a 5000, tal como de 300 a 1000.

Además de (de los) poliepóxido(s), la mezcla de reacción puede contener un monóxido monomérico tal como monoglicidil éteres de alcoholes y fenoles, tales como fenil glicidil éter y glicidil ésteres de ácidos monocarboxílicos tales como neodecanoato de glicidilo.

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 se denomina al ácido fosfórico al 85 por ciento. En la presente invención pueden emplearse otras formas de ácido fosfórico tales como ácido superfosfórico, ácido difosfórico y ácido trifosfórico. Además, se pueden emplear los anhídridos poliméricos o parciales de ácidos fosfóricos. En algunas realizaciones, se emplean ácidos fosfóricos acuosos que son de aproximadamente el 70 al 90 por ciento y preferentemente a aproximadamente el 85 por ciento de ácido fosfórico.

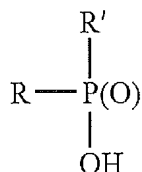
En algunas realizaciones, el ácido fosforoso que se hace reaccionar con el poliepóxido consiste esencialmente en un ácido fosfórico. En otras palabras, en estas realizaciones, el ácido fosfórico está presente en una cantidad de al menos el 98 % molar, al menos el 99 % molar, o, en algunos casos, el 100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

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



en la que R es un radical orgánico tal como aquellos que tienen un total de 1-30, tal como 6-18 átomos de carbono. 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 la estructura:



en la que R y R' son cada uno independientemente hidrógeno o un radical orgánico. Ejemplos de dichos radicales son aquellos que tienen un total de 1 a 30, tal como de 6 a 18 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.

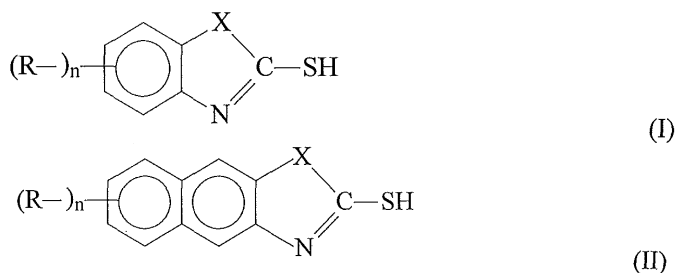
Los ácidos organofosfónicos y organofosfínicos adecuados representativos son: ácido 3-amino propilfosfónico, ácido 4-metoxifenilfosfónico, ácido bencilfosfónico, ácido butilfosfónico, ácido carboxietilfosfónico, ácido difenilfosfónico, ácido dodecilfosfónico, ácido etilidendilfosfónico, ácido heptadecilfosfónico, ácido metilbencilfosfónico, ácido naftilmetilfosfónico, ácido octadecilfosfónico, ácido octilfosfónico, ácido pentilfosfónico, ácido metilfenilfosfónico, ácido fenilfosfónico, ácido estireno fosfónico, ácido dodecil bis-1,12-fosfónico, ácido poli (etilenglicol) fosfónico, incluyendo mezclas de los mismos.

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 reactivos que comprenden: (i) un poliepóxido; (ii) un ácido fosfórico; y (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/u organofosfínico, y/o una resina epoxídica fosfatada en la que la parte fosfatada se deriva de un ácido fosfórico y/o de ácido organofosfónico y/u 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 organofosfínico con la relación molar de ácido fosfórico a organofosfónico y/u organofosfínico que está dentro del intervalo de 1:0,01 a 0,5. La resina epoxídica fosfatada a menudo tiene un índice de acidez de 10 a 60, tal como de 15 a 50, basado en los sólidos de resina.

En ciertas realizaciones de la presente invención, los reactivos usados para fabricar la resina epoxídica fosfatada comprenden además un azol funcionalizado con azufre. Como se usa en este 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 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 funcionalizado con azufre" significa un azol que incluye al menos un átomo de azufre externo al anillo azol.

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

Más en particular, en ciertas realizaciones, el mercaptoarilimidazol, mercaptoarloxazol o mercaptoariltiazol está representado por la estructura (I) o (II) o un tautómero de la misma:

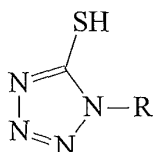


en las que: (i) X representa un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; (ii) R representa hidroxilo, hidrógeno, arilo, alquilo, aralquilo o un átomo de halógeno; y (iii) n es un número entero de 0 a 4.

Los ejemplos específicos de 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.

Ejemplos específicos de 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 describen en la Patente de Estados Unidos n.º 5.498.502 en la col. 4, líneas 8-40, cuya parte citada se incorpora en este documento como referencia.

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



(III)

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

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-alil-5-mercaptotetrazol, 1-bencil-5-mercaptotetrazol, 1-(2-metoxietil)-5-mercaptotetrazol y fenil-1H-tetrazol 5-tiol.

Los ejemplos de los triazoles funcionalizados con azufre incluyen 5-fenil-1H-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.

Los ejemplos de oxazoles funcionalizados con 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.

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

Los ejemplos de tiadiazoles funcionalizados con 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-tiobis (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 funcionalizado con azufre que se hacen reaccionar entre sí son, para cada equivalente de epoxi, de 0,01 a 0,25 moles de tiol.

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

Los métodos adecuados para preparar las resinas epoxídicas fosfatadas descritas en este documento se ilustran mediante los Ejemplos. En algunos casos, primero se hace reaccionar un azol funcionalizado con azufre con el poliepóxido y el producto de reacción resultante con el (los) ácido(s) de fósforo. Dichas reacciones a menudo se llevan a cabo en disolvente orgánico como se describe en los Ejemplos.

Como alternativa, se pueden producir dispersiones de resina acuosas adecuadas mediante un método en el que (a) se añade un azol funcionalizado con azufre (tal como cualquiera de los descritos anteriormente) a una composición que comprende una resina epoxídica fosfatada derivada de al menos (i) un poliepóxido (tal como cualquiera de los descritos anteriormente), y (ii) un ácido fosforoso (tal como cualquiera de los descritos anteriormente); (b) se añade una base (tal como cualquiera de las descritas anteriormente) a la composición después de que se haya añadido al menos una porción del azol funcionalizado con azufre; y (c) se añade agua a la composición después de que se haya añadido al menos una porción de la base a la composición. En algunos casos, la base no se añade hasta después de que se haya añadido a la composición una mayoría (> 50 % en peso) de la cantidad total deseada de azol funcionalizado con azufre. En otros casos, la base no se añade hasta después de que se haya añadido a la composición al menos el 90 % en peso de la cantidad total de azol funcionalizado con azufre deseado. En otros casos, la base no se añade hasta que se haya añadido a la composición toda la cantidad total deseada de azol funcionalizado con azufre deseado. En algunos casos, el agua no se añade hasta después de que se ha añadido a la composición una mayoría (> 50 % en peso) de la cantidad total de base deseada. En otros casos, el agua no se añade hasta después de que se haya añadido a la composición al menos el 90 % en peso de la cantidad total de base deseada. En otros casos, el agua no se añade hasta que se haya añadido toda la cantidad total de base deseada a la composición.

En ciertas realizaciones de la presente invención, la resina epoxídica fosfatada está presente en forma de dispersión acuosa de la resina epoxídica fosfatada en un medio continuo que comprende primaria o 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 menos del 10 por ciento en peso, o, en algunos casos, menos del 5 por ciento en peso, o, en otros casos, menos del 2 por ciento en peso, con los porcentajes en peso basados en el peso total de la fase continua.

Al adaptar la resina epoxídica fosfatada para que se disperse en un medio continuo a base de agua, se neutraliza con una base. Las bases adecuadas incluyen bases orgánicas o inorgánicas. Ejemplos ilustrativos de bases adecuadas son amoníaco, monoalquilaminas, dialquilaminas o trialquilaminas tales como etilamina, propilamina, dimetilamina, dibutilamina y ciclohexilamina; monoalcanolamina, dialcanolamina o trialcanolamina tales como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, dimetiletanolamina y dietiletanolamina; morfolina, por ejemplo, N-metilmorfolina o N-etilmorfolina. El porcentaje de neutralización es tal que haría que la(s) resina(s) sea(n) dispersable(s) en agua y electroforética(s). Normalmente, la(s) resina(s) se neutralizan al menos parcialmente del 20 al 200 por ciento, del 40 al 150 por ciento, tal como del 60 al 120 por ciento de neutralización.

La presente invención se dirige a un método para fabricar dispersiones de resina acuosas que comprende una composición resinosa neutralizada con base, en la que la composición resinosa comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol funcionalizado con azufre; y (c) un ácido fosforoso, como se define en las presentes reivindicaciones.

Como se ha indicado anteriormente, el revestimiento comprende un producto de reacción curado de reactivos que comprenden la resina epoxídica fosfatada (tal como cualquiera de las descritos anteriormente); y (ii) un agente de curado. Por lo tanto, ciertas realizaciones de las dispersiones de resina acuosas descritas anteriormente comprenden adicionalmente un agente de curado.

Los agentes de curado adecuados incluyen, pero no están necesariamente limitados a, resinas aminoplásticas y resinas fenoplásticas. Las resinas aminoplásticas adecuadas son 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. A menudo se usan productos obtenidos a partir de la reacción de alcoholes y formaldehído con melamina, urea y benzoguanamina.

Ejemplos ilustrativos pero no limitativos de resinas aminoplásticas útiles son los disponibles bajo la marca comercial CYMEL de Cytec Industries y RESIMENE de Solutia, Inc. Ejemplos específicos son CYMEL 1130 y 1156 y RESIMENE 750 y 753.

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 de al menos el 40 por ciento en peso, de 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 cual se forma el revestimiento.

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

Los inhibidores de la corrosión adecuados son los azoles, tales como benzotriazol, 5-metilbenzotriazol, 2-amino tiazol y los azoles funcionalizados con azufre descritos anteriormente con respecto a la preparación de la resina epoxídica fosfatada (cuando se emplea como inhibidor de la corrosión, se desea que al menos algunos de los azoles estén "libres", es decir, no polimerizados). Otros inhibidores de la corrosión adecuados incluyen, pero no se limitan a, fosfato de zinc, como ortofosfato de zinc, metaborato de zinc, metaborato de bario monohidratado, sílice intercambiada con iones de calcio, sílice coloidal, sílice amorfa sintética y molibdatos, tales como molibdato de calcio, molibdato de zinc, molibdato de bario, molibdato de estroncio y mezclas de los mismos. La sílice de intercambio con iones de calcio adecuada está disponible en el mercado en WR Grace & Co. como SHIELDDEX® AC3 y/o SHIELDDEX® C303. La sílice amorfa adecuada está disponible en WR Grace & Co. con el nombre comercial SYLOID®. El fosfato de zinc adecuado está disponible en el mercado en Heubach como HEUCOPHOS ZP-10.

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

En ciertas realizaciones, el (los) inhibidor(es) de la corrosión, si están presentes, están en la dispersión acuosa en cantidades tan bajas como del 0,001 por ciento, por ejemplo del 0,001 al 10 % en peso basado en el peso total de la dispersión acuosa. La composición a menudo tiene un contenido de sólidos del 5 al 25 por ciento, tal como del 5 al

15 por ciento.

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

El baño de electrodeposición a menudo tiene una conductividad operativa del baño de 200 a 3000 micromhos por centímetro, tal como de 500 a 1500 micromhos por centímetro. El tiempo de residencia del sustrato que se recubre en el baño a menudo es de 30 a 120 segundos.

Después del electrorrevestimiento, el sustrato se retira y a continuación se cuece en un horno a una temperatura y durante un período suficiente para efectuar el curado. Con frecuencia, el sustrato recubierto se cuece a temperaturas de 225 °F (107 °C) o inferiores, como 200 °F (93 °C) o menos durante 20 a 60 minutos. En algunos casos, el sustrato se cura a 180 °F (82 °C) durante 20 minutos para producir una película dura, resistente a los solventes y no pegajosa. Si se desea, los sustratos electrorrecubiertos se pueden cocer a temperaturas más altas de, por ejemplo, 350 °F (177 °C).

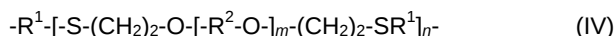
Como se ha indicado anteriormente, los sistemas de revestimiento/sellante comprenden un sellante depositado sobre al menos una porción del revestimiento. En estas realizaciones de la presente invención, el sellante se deposita a partir de una composición que comprende un polímero que contiene azufre. Como se usa en este 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, sorprendentemente se ha descubierto que los sellantes formados a partir de composiciones que comprenden un polisulfuro pueden adherirse particularmente bien a ciertos revestimientos formados a partir de una dispersión de resina acuosa que comprende una composición resinosa neutralizada con base, en el que la composición resinosa comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden: (a) un poliepóxido; (b) un azol funcionalizado con azufre; y (c) un ácido fosforoso, como se ha descrito anteriormente.

Como se usa en este 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 en la cadena del polímero. A menudo, el polímero de polisulfuro tendrá dos o más enlaces azufre-azufre. Los polisulfuros adecuados están disponibles en el mercado en Akzo Nobel bajo el nombre THIOPLAST. Los productos THIOPLAST están disponibles en una amplia gama de pesos moleculares que varían, por ejemplo, de menos de 1100 a más de 8000, siendo el peso molecular el peso molecular promedio en gramos por mol. En algunos casos, el polisulfuro tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 4000. La densidad de reticulación de estos productos también varía, dependiendo de la cantidad de agente de reticulación utilizado. El contenido de $[-SH]$, es decir, 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 además de, o en lugar de, un polisulfuro como se ha descrito previamente, el sellante 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 terminado en mercaptano de la fórmula $HS(RSS)_mR'SH$; y (b) del 10 por ciento en moles al 75 por ciento en moles de polímero de polisulfuro terminado en dietil formal mercaptano de fórmula $HS(RSS)_nRSH$, en la que 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, alquil tioéter de 4 a 20 átomos de carbono, alquil éter de 4 a 20 átomos de carbono y un átomo de oxígeno, alquil éter 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 terminado en dietilformal mercaptano y el polímero de disulfuro terminado en mercaptano tienen un peso molecular promedio de 1000 a 4000, tal como de 1000 a 2500. Dichas mezclas poliméricas se describen en la Patente de Estados Unidos n.º 4.623.711 en la col. 4, línea 18 a la col. 8, línea 35, cuya parte citada se incorpora en este documento como referencia. En algunos casos, R' en 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 este 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 del polímero. A menudo, los politioéteres tienen de 8 a 200 de estos enlaces. Politioéteres adecuados para su uso en la presente invención incluyen, por ejemplo, los que incluye una estructura que tiene la fórmula (IV):



en el que: (1) R^1 representa un n-alquileo C_{2-6} , alquileo C_{3-6} ramificado, cicloalquileo C_{6-8} o grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$ en la que al menos una unidad $-CH_2-$ está sustituida con un grupo metilo; (2) R^2 representa un n-alquileo C_{2-6} , un alquileo C_{2-6} ramificado, cicloalquileo C_{6-8} o un grupo alquilocicloalquileo C_{6-10} , o $-[(CH_2)_p-X]_q-(CH_2)_r-$, X representa uno seleccionado del grupo que consiste en O, S y $-NR^6-$, R^6 representa 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 Estados Unidos n.º 6.172.179 en la col. 2, línea 29 a col. 4, línea 34, cuya parte citada se incorpora en este documento como referencia. Ejemplos de politioéteres adecuados están disponibles en PRC-DeSoto International, Inc., bajo la marca comercial PERMAPOL, tales como PERMAPOL P-3.1e o PERMAPOL P-3.

En ciertas realizaciones, el sellante 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 de la reacción de un polisulfuro, un dimercaptano orgánico, tal como dimercapto-dietil-sulfuro, y una amina. En algunas realizaciones, la relación en peso de (a) y (b) en 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 Estados Unidos n.º 7.524.564 en la col. 1, líneas 51 a col. 2, línea 67, cuya parte citada se incorpora en este documento como referencia.

En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre, o una combinación de los mismos, está presente en la composición a partir de la cual se forma el sellante en una cantidad de al menos el 30 por ciento en peso, como mínimo del 40 por ciento en peso o, en algunos casos, de al menos el 45 por ciento en peso, basado en el peso total de componentes no volátiles en la composición. En ciertas realizaciones, el polímero que contiene azufre, o una combinación de los mismos, está presente en la composición a partir de la cual se forma el sellante 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 cual se forma el sellante también comprende un agente de curado. Agentes de curado útiles en ciertas composiciones de la invención (particularmente en el caso en el que se usa un polímero que contiene azufre con función tiol) incluyen resinas epoxi, por ejemplo, diepóxido de hidantoína, éter diglicídico de bisfenol-A, éter diglicídico de bisfenol-F, epóxidos Novolactype, y cualquiera de las resinas epoxídicas insaturadas y fenólicas, así como compuestos insaturados, tales como ésteres acrílicos y metacrílicos de polioles disponibles en el mercado, compuestos de resina insaturados sintéticos o de origen natural, trialilcianurato y derivados con terminación olefínica de los politioéteres de la presente invención.

Además, en el caso en que se utilice un polímero que contiene azufre funcionalizado con tiol, se pueden obtener curados útiles a través del acoplamiento oxidativo de los grupos tiol usando peróxidos orgánicos e inorgánicos (por ejemplo, MnO_2) conocidos por los expertos en la técnica.

Las cargas útiles en las ciertas realizaciones de las composiciones a partir de la cual se deposita el sellante incluyen las utilizadas habitualmente en la técnica, incluyendo cargas inorgánicas convencionales, tales como negro humo y carbonato de calcio ($CaCO_3$), así como cargas de peso ligero. Las cargas ligeras adecuadas incluyen, por ejemplo, las descritas en la Patente de Estados Unidos n.º 6.525.168 en la col. 4, líneas 23-55, cuya parte citada se incorpora en este documento como 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 sellante opcionalmente puede incluir uno o más de los siguientes: colorantes, tixótrópos, aceleradores, retardantes, promotores de la adhesión, disolventes y agentes enmascarantes, entre otros componentes.

Los tixótrópos, por ejemplo la sílice, se usan a menudo en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

Los catalizadores de curación conocidos en la técnica, tales como aminas, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Ejemplos específicos de catalizadores útiles son, sin limitación, 1,4-diaza-biciclo [2.2.2] octano (DABCO®, disponible en el mercado en Air Products, Chemical Additives Division, Allentown, PA) y DMP-30® (una composición acelerante que incluye 2,4,6-tris (dimetilaminometil) fenol, disponible en el mercado en Rohm and Haas, Filadelfia, PA).

Los retardantes, tales como el ácido esteárico, a menudo también se usan en una cantidad del 0,1 al 5 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición. Los promotores de la adhesión, si se emplean, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 15 por ciento en peso, basado 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 la fragancia de pino u otros aromas, que son útiles para cubrir cualquier olor de bajo nivel de la composición, a menudo están presentes en una cantidad del 0,1 al 1 por ciento en peso, basado en el peso total de la composición.

En ciertas realizaciones, la composición sellante comprende un plastificante que, en al menos algunos casos, puede permitir que la composición incluya polímero(s) que contienen azufre que tienen una T_g más alta que la que normalmente sería útil en un sellante aeroespacial. Es decir, el uso de un plastificante puede reducir eficazmente la T_g de la composición y, de este modo, aumentar la flexibilidad a baja temperatura de la composición polimerizable curada más allá de lo que se esperaría sobre la base de la T_g del polímero que contiene azufre solo. 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 a menudo constituyen 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 cantidad del (de los) plastificante(s) utilizado(s) en la composición, se pueden usar tioéteres de la invención que tienen valores de T_g de hasta -50 °C, tales como hasta -55 °C.

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

Los sistemas de revestimiento/sellado, en al menos algunos casos, pueden exhibir una excelente adhesión entre capas así como también una adhesión al sustrato. En algunas realizaciones de la presente invención, los sistemas de revestimiento/sellante de la presente invención exhiben una resistencia al pelado promedio 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 como se describe en los ejemplos de este documento.

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

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de una dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de fondo redondo y 12 litros con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 2949,8 gramos (7,845 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 948,8 gramos (4,162 moles) de bisfenol A, 418,9 gramos de 2-n-butoxietanol y 335,3 gramos de 2-etilhexanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 2,9 gramos de yoduro de etiltripenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 383,3 gramos de Ektasolve EEH (disponible en Eastman Chemical Company) y 83,6 gramos de 2-etilhexanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadió una mezcla de 67,9 gramos (0,430 moles) de ácido fenilfosfónico, 115,6 gramos (1,003 moles) de ácido o-fosfórico al 85 % y 24,7 gramos de Ektasolve EEH. Después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 257,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 324,2 gramos (2,437 moles) de diisopropanolamina y 1487,2 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 7000 gramos en 5511,4 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 1317,0 gramos más de agua desionizada. A esto se le 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). Posteriormente, se le añadieron 1045,5 gramos de agua desionizada para producir una dispersión que evidenció un 39,4 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 2: Preparación de dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de 3 litros y fondo redondo con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 705 gramos (3,75 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 222,6 gramos (1,952 moles) de bisfenol A, 39 gramos (0,237 moles) de mercaptometilbenzoimidazol (disponible en Sigma-Aldrich) y 180,3 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 0,7 gramos de yoduro de etiltripenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la

mezcla de reacción se le añadieron 112 gramos de 2-n-butoxietanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadieron 27,6 gramos de ácido o-fosfórico al 85 %. Después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 61,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese punto, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 63,8 gramos de diisopropanolamina, 330,5 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.) y 40,1 gramos de mercaptometilbenzoimidazol. La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1650 gramos en 1350 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 315,8 gramos de agua desionizada, y finalmente 390,1 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció 30,3 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 3: Preparación de dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de 3 litros y fondo redondo con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 450 gramos (2,39 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 142,1 gramos (1,25 moles) de bisfenol A, 15,9 gramos (0,135 moles) de fenil-1H-tetrazol-5-tiol (disponible en Sigma-Aldrich) y 115,1 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 0,5 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 71,2 gramos de 2-n-butoxietanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadieron 17,6 gramos de ácido o-fosfórico al 85 %. Después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 39,3 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió a 90 °C y se le 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. La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1000 gramos en 814 gramos de agua desionizada y la dispersión se agitó durante 1 hora, seguido de la adición de 190,9 gramos de agua desionizada, y finalmente 235,9 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 36,1 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 4: Preparación de dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de 3 litros y fondo redondo con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 727,9 partes (3,87 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 229,8 gramos (2,02 moles) de bisfenol A y 186,1 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 0,7 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 115,2 gramos de 2-n-butoxietanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadieron 42,2 gramos de 2-mercaptobenzotiazol y la reacción se mantuvo durante 30 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 28,5 gramos de ácido o-fosfórico al 85 %. Después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 60 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 63,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 65,8 gramos de diisopropanolamina, y se le añadieron 341,3 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1600 gramos en 1267,4 gramos de agua desionizada en agua y la dispersión se agitó durante 1 hora, seguido de la adición de 301,8 gramos de agua desionizada, y finalmente 372,8 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 34,0 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplos 5-8: Preparación de composiciones de revestimiento: todas no inventivas

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

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
Pasta de pigmento ¹	331,1	217,8	306,8	217,8
Agua desionizada	1836,2	988,1	1727,5	1162,1
pH ²	8,61	8,81	8,45	8,65

Conductividad (Ω^{-1}) ³	867	710	927	964
¹ Pasta de pigmento gris, ACP-1120, disponible en PPG Industries, Inc., 51,4 % de sólidos.				
² Medido con un medidor de pH ACCUMET disponible en el mercado en Fisher Scientific				
³ Medido con un medidor de conductividad disponible en el mercado en YSI, Inc.				

En cada caso, la dispersión se añadió a un recipiente de un galón (3,8 l). Bajo agitación, la pasta de pigmento se añadió a la dispersión junto con el agua desionizada. Los sólidos finales del baño fueron de aproximadamente el 20 % con una relación de pigmento a resina de 0,2:1,0. El 50 % del baño total se eliminó por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

Sustratos de prueba

Los paneles desnudos de aluminio 2024-T3 se limpiaron sumergiendo en una solución de RIDOLINE 298, un limpiador alcalino disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos a 130 °F (54 °C). Después de la limpieza alcalina, los paneles se sumergieron en agua corriente durante un minuto en condiciones ambientales. Los paneles se sumergieron a continuación en una solución de DEOXIDIZER6/16, un desoxidante ácido disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos en condiciones ambientales. Después de la desoxidación ácida, los paneles se sumergieron en agua del grifo durante un minuto a temperatura ambiente, seguido de un enjuague final con rociado de agua desionizada. Los paneles se secaron al aire antes de su uso.

Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 5, 6, 7 y 8 se depositaron sobre paneles limpios y desoxidados que tenían 2 3/4" por 6". Esto se hizo calentando las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 5 y 6 a 75 °F (24 °C) y los Ejemplos 7 y 8 a 90 °F (32 °C). Los paneles se sumergieron en un baño de la composición de revestimiento bajo agitación y a continuación se imprimieron con 85 a 275 voltios durante 90 segundos y se curaron térmicamente durante 30 minutos a 200 °F (93 °C) para lograr un espesor de película de aproximadamente 0,8 mils (0,02 mm).

La adhesión del sellante se evaluó usando el sellante PR-1776 M B-2, disponible en el mercado en PRC-DeSoto International, Inc. Se prepararon paneles según la norma AS5127/1B con las siguientes modificaciones: se usaron tiras de papel de aluminio en lugar de la malla de alambre o refuerzo de tela. Las láminas de aluminio tenían un espesor de 0,005" y medían 1" de ancho por 12" de largo. La preparación de la lámina incluía la abrasión con almohadillas SCOTCH BRITE grises (™), la limpieza con solvente según la norma AS5127/1B y la aplicación del promotor de la adhesión PR-148 disponible en el mercado PRC-DeSoto International, Inc., según las instrucciones del fabricante. Los paneles se curaron durante 14 días a 77 °F (25 °C) y el 50 % de humedad relativa y a continuación se analizaron para determinar la resistencia al pelado según la norma AS5127/1B. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia al pelado ¹ Lectura 1 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 2 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 3 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 4 N/25 mm	Resistencia promedio al pelado N/25 mm	% Cohesivo 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 pelado es una medida de la fuerza requerida para extraer la lámina del sustrato.						
² % Cohesivo se refiere a la porción del área superficial del sustrato a la que el sellante permanece adherido después de que la tira de lámina se separe del sustrato (el resultado se presenta como un promedio de cuatro lecturas).						

Ejemplo 9: Preparación de dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de fondo redondo y 12 litros con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 2337,4 gramos (6,216 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 751,9 gramos (3,298 moles) de bisfenol A, 332,0 gramos de 2-n-butoxietanol y 265,7 gramos de 2-etilhexanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 2,3 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 303,8 gramos de Ektasolve EEH (disponible en Eastman Chemical Company) y 66,2 gramos de 2-etilhexanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadió una mezcla de 53,8 gramos (0,340 moles) de ácido fenilfosfónico, 91,6 gramos (0,794 moles) de ácido o-fosfórico al 85 % y 19,6 gramos de Ektasolve EEH. Después de la exotermia, la

mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 204,1 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 256,9 gramos (1,932 moles) de diisopropanolamina, 1178,5 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.), y 136,1 gramos (1,144 moles) de 2-mercaptobenzotiazol. La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 5600 gramos en 4484,5 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 1061,5 gramos más de agua desionizada. A esto se le añadió 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). Posteriormente, se le añadieron 842,7 gramos de agua desionizada para producir una dispersión que evidenció un 38,6 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 10: Preparación de dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de fondo redondo y 12 litros con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 2102,9 gramos (5,593 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 663,9 gramos (2,912 moles) de bisfenol A, 118,3 gramos (0,707 mol) de 2-mercaptobenzotiazol y 537,7 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 2,1 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 332,9 gramos de 2-n-butoxietanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadieron 82,4 gramos (0,715 mol) de ácido o-fosfórico al 85 %. Después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 183,7 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese punto, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 190,2 gramos (1,430 moles) de diisopropanolamina y 985,9 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 4800 gramos en 3926,5 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 918,6 gramos de agua desionizada, y finalmente 1134,7 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 37,1 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 11: Preparación de dispersión de resina acuosa: no inventiva

Se equipó un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 3000 ml con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 400,8 gramos (1,0660 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 128,9 gramos (0,565 moles) de bisfenol A y 102,5 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 0,4 gramos de yoduro de etiltrifenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 66,8 gramos de 2-n-butoxietanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadieron 19,1 gramos (0,166 moles) de ácido o-fosfórico al 85 %. Después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 35,0 gramos de agua desionizada durante aproximadamente 45 minutos, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 53,5 gramos (0,402 moles) de diisopropanolamina, 202,1 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.) y 90,9 gramos del aducto del Ejemplo 12. La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 900 gramos en 708,6 gramos de agua desionizada, seguido de la adición de 169,3 gramos de agua desionizada, y finalmente 209,2 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 38,7 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 12: Preparación del aducto: no inventivo

Un matraz de 4 bocas de fondo redondo de 1 litro se equipó con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó, en orden, con 40,2 gramos de mercaptobenzotiazol, 92,5 gramos de EPON 828 y 192,0 gramos de metil-amil-cetona. La reacción se calentó a 50 °C y se mantuvo durante 1 hora. La temperatura se incrementó hasta que se produjo el reflujo (116 °C). La reacción se mantuvo durante 6 horas y el condensador se reemplazó por un cabezal de destilación y un condensador. La capa de calentamiento se ajustó a 118 °C y se eliminaron los componentes volátiles (173 g) hasta que se alcanzó la temperatura establecida. El material final era el 86 % de sólidos y el producto deseado se confirmó por resonancia magnética nuclear.

Ejemplos 13-15: Preparación de composiciones de revestimiento: todas no inventivas

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

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
Pasta de pigmento ¹	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 un galón (3,8 l). Bajo agitación, la pasta de pigmento se añadió a la dispersión junto con el agua desionizada. Los sólidos finales del baño fueron de aproximadamente el 20 % con una relación de pigmento a resina de 0,2:1,0. El 50 % del baño total se eliminó por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

Sustratos de prueba

- 10 Los paneles desnudos de aluminio 2024-T3 se limpiaron sumergiendo en una solución de RIDOLINE 298, un limpiador alcalino disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos a 130 °F (54 °C). Después de la limpieza alcalina, los paneles se sumergieron en agua corriente durante un minuto en condiciones ambientales. Los paneles se sumergieron a continuación en una solución de DEOXIDIZER6/16, un desoxidante ácido disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos como condiciones ambientales. Después de la desoxidación
- 15 ácida, los paneles se sumergieron en agua del grifo durante un minuto a temperatura ambiente, seguido de un enjuague final con rociado de agua desionizada. Los paneles se secaron al aire antes de su uso.

- 20 Las composiciones de revestimiento de los Ejemplos 5, 13, 14 y 15 se depositaron sobre paneles limpios y desoxidados que eran de 2¾" por 6". Esto se hizo calentando las composiciones de revestimiento del Ejemplo 5 y 13 a 75 °F (24 °C) y los Ejemplos 14 y 15 a 90 °F (32 °C). Los paneles se sumergieron en un baño de la composición de revestimiento bajo agitación y a continuación se imprimieron con 85 a 275 voltios durante 90 segundos y se curaron térmicamente durante 30 minutos a 200 °F (93 °C), con la excepción del Ejemplo 15 que se curó durante 60 minutos, para lograr un espesor de película de aproximadamente 0,8 mils (0,02 mm).

- 25 La adhesión del sellante se evaluó usando el sellante PR-1776 M B-2, disponible en el mercado en PRC-DeSoto International, Inc. Los paneles se prepararon según la norma AS5127/1B con las siguientes modificaciones: se usaron tiras de papel de aluminio en lugar de la malla de alambre o refuerzo de tela. Las láminas de aluminio tenían un espesor de 0,005" y medían 1" de ancho por 12" de largo. La preparación de la lámina incluía abrasión con almohadillas SCOTCH BRITE grises (™), la limpieza con solvente según la norma AS5127/1B y la aplicación del
- 30 promotor de la adhesión PR-148 disponible en el mercado PRC-DeSoto International, Inc., según las instrucciones del fabricante. Los paneles se curaron durante 14 días a temperatura y condiciones de humedad ambientales y a continuación se analizaron para determinar la resistencia al pelado según la norma AS5127/1B. Los resultados se exponen en la Tabla 4.

Tabla 4

	Panel n.º	Resistencia al pelado ¹ Lectura 1 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 1 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 1 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 1 N/25 mm	Resistencia promedio al pelado N/25 mm	% Cohesivo 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

¹ La resistencia al pelado es una medida de la fuerza requerida para extraer la lámina del sustrato.

² % Cohesivo se refiere a la porción del área superficial del sustrato a la que el sellante permanece adherido después de que la tira de lámina se separe del sustrato (el resultado se presenta como un promedio de cuatro lecturas).

Ejemplo 16: Preparación de dispersión de resina acuosa: según la presente invención

Se equipó un matraz de 4 bocas de 3 litros y fondo redondo con un agitador con cojinete, un condensador enfriado con agua, una sonda de termopar con adaptador de entrada de nitrógeno y un manto calentado eléctricamente. El matraz se cargó con 727,9 partes (3,87 moles) de bisfenol A diglicidil éter (peso equivalente 188), 229,8 gramos (2,02 moles) de bisfenol A y 186,1 gramos de 2-n-butoxietanol. Bajo una manta de nitrógeno, esta se agitó y se calentó a 115 °C. A 115 °C, se le añadieron 0,7 gramos de yoduro de etiltripenilfosfonio (disponible en Sigma-Aldrich). Esto se calentó hasta que comenzó una exotermia, y la mezcla de reacción se mantuvo a o por encima de 165 °C durante 60 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 115,2 gramos de 2-n-butoxietanol a medida que se enfriaba a 90 °C. A 90 °C, se le añadieron 28,5 gramos de ácido o-fosfórico al 85 % y después de la exotermia, la mezcla de reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos. A la mezcla de reacción se le añadieron 41,0 gramos de 2-mercaptobenzotiazol y la reacción se mantuvo a 120 °C durante 30 minutos, y a continuación se enfrió a 100 °C. A 100 °C, se le añadieron 63,6 gramos de agua desionizada durante aproximadamente una hora, y la mezcla de reacción se mantuvo después a 100 °C durante 2 horas. En ese momento, se enfrió a 90 °C y se le añadieron 65,8 gramos de diisopropanolamina, y se le añadieron 341,3 gramos de Cymel 1130 (disponible en Cytec Industries, Inc.). La mezcla se mantuvo a 90 °C durante 30 minutos. De este material, se agitaron 1608 gramos en 1295,3 gramos de agua desionizada y la dispersión se agitó durante 1 hora, seguido de la adición de 305,6 gramos de agua desionizada, y finalmente 377,5 gramos de agua desionizada. La dispersión final evidenció un 34,0 % de sólidos después de 1 hora a 110 °C.

Ejemplo 17: Preparación de composiciones de revestimiento: según la presente invención

Se preparó una composición de revestimiento usando los ingredientes y las cantidades (partes en peso) enumeradas en la Tabla 5. El pH y la conductividad de la composición final también se exponen en la Tabla 5.

Tabla 5

Ingredientes	Ejemplo B
Dispersión del Ejemplo 16	1577,9
Pasta de pigmento ¹	331,1
Agua desionizada	1891,1
pH ²	8,56
Conductividad (Ω^{-1}) ³	973
¹ Pasta de pigmento gris, ACPP-1120, disponible en PPG Industries, Inc., 51,4 % de sólidos.	
² Medido con un medidor de pH ACCUMET disponible en el mercado en Fisher Scientific	
³ Medido con un medidor de conductividad disponible en el mercado en YSI, Inc.	

En cada caso, la dispersión se añadió a un recipiente de un galón (3,8 l). Bajo agitación, la pasta de pigmento se añadió a la dispersión junto con el agua desionizada. Los sólidos finales del baño fueron de aproximadamente el 20 % con una relación de pigmento a resina de 0,2:1,0. El 50 % del baño total se eliminó por ultrafiltración y se reemplazó por agua desionizada.

Sustratos de prueba

Los paneles desnudos de aluminio 2024-T3 se limpiaron sumergiendo en una solución de RIDOLINE 298, un limpiador alcalino disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos a 130 °F (54 °C). Después de la limpieza alcalina, los paneles se sumergieron en agua corriente durante un minuto en condiciones ambientales. Los paneles se sumergieron a continuación en una solución de DEOXIDIZER6/16, un desoxidante ácido disponible en Henkel Corporation, durante dos minutos y treinta segundos en condiciones ambientales. Después de la desoxidación ácida, los paneles se sumergieron en agua del grifo durante un minuto a temperatura ambiente, seguido de un enjuague final con rociado de agua desionizada. Los paneles se secaron al aire antes de su uso.

La composición de revestimiento del Ejemplo 17 se depositó sobre paneles limpios y desoxidados que tenían 2¾" por 6". Esto se hizo calentando la composición de revestimiento del Ejemplo 17 a 90 °F (32 °C). Los paneles se sumergieron en un baño de la composición de revestimiento bajo agitación y a continuación se imprimieron con 85 a 275 voltios durante 90 segundos y se curaron térmicamente durante 30 minutos a 200 °F (93 °C) para lograr un espesor de película de aproximadamente 0,8 mils (0,02 mm).

La adhesión del sellante se evaluó usando el sellante PR-1776 M B-2, disponible en el mercado en PRC-DeSoto International, Inc. Los paneles se prepararon según la norma AS5127/1B con las siguientes modificaciones: se usaron tiras de papel de aluminio en lugar de la malla de alambre o refuerzo de tela. Las láminas de aluminio tenían un espesor de 0,005" y medían 1" de ancho por 12" de largo. La preparación de la lámina incluía abrasión con almohadillas SCOTCH BRITE grises (™), la limpieza con solvente según la norma AS5127/1B y la aplicación del promotor de la adhesión PR-148 disponible en el mercado PRC-DeSoto International, Inc., según las instrucciones del fabricante. Los paneles se curaron durante 14 días a 77 °F (25 °C) y el 50 % de humedad relativa y a

continuación se analizaron para determinar la resistencia al pelado según la norma AS5127/1B. Los resultados se exponen en la Tabla 6.

Tabla 6

Ejemplo	Resistencia al pelado ¹ Lectura 1 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 2 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 3 N/25 mm	Resistencia al pelado ¹ Lectura 4 N/25 mm	Resistencia promedio al pelado N/25 mm	% Cohesivo ²
17	171	184	190	203	187	85
¹ La resistencia al pelado es una medida de la fuerza requerida para extraer la lámina del sustrato. ² % Cohesivo se refiere a la porción del área superficial del sustrato a la que el sellante permanece adherido después de que la tira de lámina se separa del sustrato (el resultado se presenta como un promedio de cuatro lecturas).						

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una dispersión de resina acuosa neutralizada con base que comprende:

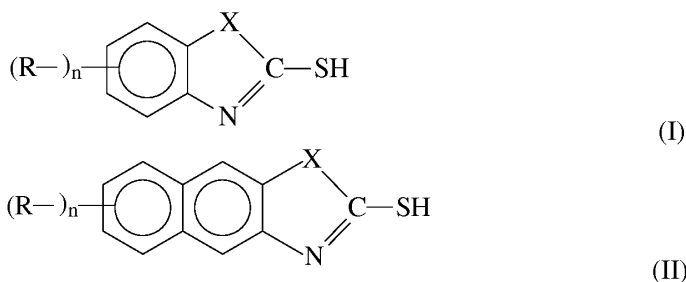
- (a) añadir un azol funcionalizado con azufre a una composición que comprende una resina epoxídica fosfatada derivada de al menos (i) un poliepóxido, y (ii) un ácido fosforoso;
 (b) añadir una base a la composición después de que se haya añadido al menos una porción del azol funcionalizado con azufre; y
 (c) añadir agua a la composición después de que se haya añadido al menos una porción de la base a la composición,

en el que la composición resinosa comprende una resina epoxídica fosfatada no gelificada que comprende el producto de reacción de reactivos que comprenden: un poliepóxido; un azol funcionalizado con azufre; y un ácido fosforoso.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la base se añade después de que se haya añadido a la dispersión al menos el 50 % en peso de la cantidad total de azol funcionalizado con azufre deseado.

3. El método de la reivindicación 1, en el que el azol funcionalizado con azufre comprende un mercptoarilimidazol, un mercptoarloxazol y/o un mercptoariltiazol.

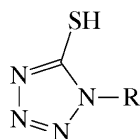
4. El método de la reivindicación 3, en el que el mercptoarilimidazol, mercptoarloxazol o mercptoariltiazol está representado por la estructura (I) o (II):



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

5. El método de la reivindicación 1, en el que el azol funcionalizado con azufre comprende un tetrazol.

6. El método de la reivindicación 5, en el que el tetrazol está representado por la estructura:



en la que R representa un radical orgánico que tiene un total de 1 a 30 átomos de carbono.

7. El método de la reivindicación 6, en el que R es un grupo fenilo.

8. El método de la reivindicación 1, en el que el azol funcionalizado con azufre está presente en una cantidad de 0,01 a 0,25 moles de tiol a un equivalente de epoxi.

9. El método de la reivindicación 1, en el que el ácido fosforoso comprende una mezcla que comprende:

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

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

11. El método de la reivindicación 1, que comprende además añadir un agente de curado a la dispersión de resina acuosa.

12. El método de la reivindicación 11, en el que el agente de curado comprende un aminoplasto.

13. El método de la reivindicación 1, en el que la resina epoxídica fosfatada está presente en una cantidad de al menos el 50 por ciento en peso, basado en el peso total de sólidos de resina de la dispersión.