



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112015007871-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 09/08/2013**

**(45) Data de Concessão: 14/12/2021**

---

**(54) Título:** MÉTODO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO RESINOSA AQUOSA DE BASE NEUTRALIZADA

**(51) Int.Cl.:** C09D 5/44; C08G 59/14; C08G 59/30; C08G 59/32; C09D 163/00; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 11/10/2012 US 13/649,144.

**(73) Titular(es):** PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC..

**(72) Inventor(es):** ELIZABETH A. FURAR; JOSEPH THEODORE VALKO; LAWRENCE G. ANDERSON; THOR G. LINGENFELTER; MICHAEL A. MAYO; ROBIN M. PEFFER.

**(86) Pedido PCT:** PCT US2013054262 de 09/08/2013

**(87) Publicação PCT:** WO 2014/058523 de 17/04/2014

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 08/04/2015

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO RESINOSA AQUOSA DE BASE NEUTRALIZADA. Um sistema de revestimento/vedantes que inclui um revestimento e um vedante depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento, no qual o revestimento inclui um produto de reação formado a partir de reagentes compreendendo uma resina epóxi fosfatada e um agente de cura, e o vedante inclui um polímero contendo enxofre.

"MÉTODO PARA PREPARAR UMA DISPERSÃO RESINOSA AQUOSA DE BASE NEUTRALIZADA"

Campo da invenção

[0100] A presente invenção refere-se aos sistemas de revestimento/vedante, dispersões resinosas aniônicas, métodos para preparar tais dispersões, e métodos para eletro-revestimento usando tais dispersões.

Antecedentes da invenção

[0101] Os polímeros contendo enxofre são conhecidos por serem bem adequados para uso em várias aplicações, tais como composições vedantes aeroespaciais, devido, em grande parte, a sua natureza resistente ao combustível na reticulação. Uma classe de polímeros contendo enxofre frequentemente utilizado em composições vedantes aeroespaciais é a dos polissulfetos, que são polímeros que tem ligações dissulfetos ( $-S-S-$ ). Os vedantes aeroespaciais que incluem polímeros contendo enxofre tais como, polissulfetos, podem ser aplicados às juntas ou espaços formados através da interface entre os substratos eletricamente condutivos, tais como aqueles compreendendo alumínio, ao qual um revestimento primário resistente à corrosão previamente depositado foi previamente aplicado. É importante que o vedante e o revestimento primário estejam bem aderidos um ao outro e, ao substrato, apesar disto não ter sido sempre conseguido.

Sumário da invenção

[0102] Em determinados aspectos, a presente invenção é dirigida a sistemas de revestimento/vedante. Estes sistemas compreendem um revestimento e a um vedante depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento. O revestimento compreende um produto de reação formado a partir dos

reagentes compreendendo: (i) uma resina epóxi fosfatada; e (ii) um agente de cura, e o vedante é depositado a partir de uma composição compreendendo um polímero contendo enxofre compreendendo um polissulfeto tiol funcional.

[0103] Em outros aspectos, a presente invenção é dirigida as dispersões resinosas aquosas. Estas dispersões compreendem uma composição resinosa base neutralizada que compreende uma resina epóxi fosfatada não coagulada ("ungelled"). A resina epóxi fosfatada não coagulada compreende um produto de reação formado a partir dos reagentes compreendendo: (a) um poliepóxido; (b) um azol enxofre funcional; e (c) um ácido fosforoso.

[0104] Ainda em outro aspecto, a presente invenção é dirigida a métodos de preparo das dispersões resinosas aquosas base-neutralizadas. Estes métodos compreendem: (a) a adição de um azol enxofre funcional para uma composição compreendendo uma resina epóxi fosfatada derivada de pelo menos (i) um poliepóxidos, e (ii) um ácido fosforoso; (b) a adição de uma base à composição após pelo menos uma porção do azol enxofre funcional ter sido adicionado; e (c) adicionar água à composição após pelo menos uma porção da base ter sido adicionada à composição.

[0105] Ainda em outro aspecto, a presente invenção é dirigida aos métodos de eletro-revestimento de um substrato condutivo eletricamente servindo como um anodo em um circuito elétrico compreendendo o anodo e um catodo que são imersos em uma dispersão resinosa compreendendo a passagem de corrente elétrica entre o anodo e o catodo para induzir uma composição resinosa a depositar sobre o anodo. Nestes métodos, a dispersão compreende uma resina aniônica compreendendo um

produto de reação formado a partir dos reagentes compreendendo: (a) um poliepóxidos; (b) um azol enxofre funcional; e (c) um ácido fosforoso.

[0106] A presente invenção também é dirigido a, *inter alia*, relacionado os substratos revestidos, incluindo veículos aeroespaciais compreendendo um substrato revestido com uma composição descrita aqui e/ou um sistema de revestimento/vedante descritos aqui.

Descrição detalhada das concretizações da invenção

[0107] Para o propósito da descrição detalhada a seguir, deve ser entendido que a invenção pode assumir várias concretizações alternativas e sequências de etapas, exceto onde expressamente especificados do contrário. Além disso, exemplos adicionais de operação, ou onde de outro modo indicado, todos os números expressando, por exemplo, quantidades de ingredientes utilizados no relatório e nas reivindicações devem ser entendidos como sendo modificados em todos os exemplos, através o termo "cerca". Conseqüentemente, a menos que de outro modo indique o contrário, os parâmetros numéricos representados no relatório a seguir e nas reivindicações ligadas são aproximações que podem variar dependendo das propriedades desejadas a serem obtidas pela presente invenção. Pelo menos, não como uma tentativa em limitar o pedido da doutrina de equivalentes ao escopo de proteção das reivindicações, cada parâmetro numérico deve pelo menos ser construído a luz do número de dígitos significantes relatados e através da aplicação ordinária em torno das técnicas.

[0108] Apesar disto as faixas numéricas e parâmetros representados ao amplo escopo de proteção da invenção são

aproximações, os valores numéricos representados nos exemplos específicos são reportados tão precisamente quanto possível. Qualquer valor numérico, entretanto, contém determinados erros necessariamente inerentes, resultantes da variação padrão encontrada em sua respectiva medida de teste.

[0109] Ademais, deve ser entendido que qualquer faixa numérica citada aqui pretende incluir todas as subfaixas entre (e incluindo) o valor mínimo citado de 1 e o valor máximo citado de 10, que é, tendo um valor mínimo igual a ou maior que 1 e um valor máximo de igual a ou menor que 10.

[0110] Como indicado acima, determinadas concretizações da presente invenção são dirigidas aos sistemas de revestimento/vedantes. Como utilizado aqui, o termo "sistema de revestimento/vedante" refere-se a uma combinação que inclui uma camada de revestimento e um vedante depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento. Como utilizado aqui, o termo "revestimento" refere-se a uma camada polimérica substancialmente contínua suportada sobre um substrato, que pode ou não ter uma espessura uniforme. Como utilizado aqui, o termo "vedante" refere-se a um elastômero sólido que, quando aplicado a uma abertura (tal como a junta ou espaço formado através da interface entre duas partes), tem a capacidade de resistir as condições atmosféricas, tais como umidade e temperatura, e pelo menos parcialmente bloquear a transmissão de materiais, tais como água, combustível, e/ou outros líquidos e gases, que podem de outra forma ocorrer na abertura. Os vedantes, portanto, são frequentemente aplicados a uma superfície marginal periférica de uma parte de componente com o propósito de transportar o material impedido para ou a partir da referida parte. Em

determinadas concretizações, o sistema de revestimento/vedante da presente invenção são úteis sobre os tanques de combustíveis aeroespaciais. Assim, em determinadas concretizações da presente invenção, o vedante é "resistente ao combustível" que, como utilizado aqui, refere-se a um vedante curado que tem um volume percentual excelente não maior que 40%, em alguns casos não maior que 25%, em alguns casos não maior que 20% após imersão por uma semana em 140°F (60°C) e pressão ambiente (1 atmosfera) em fluido de referência Jet (JRF) do tipo 1, de acordo com os métodos similares aqueles descritos em ASTM D792 ou MAS 3269a, incorporado aqui por referência. O fluido de referência Jet JRF tipo 1, como empregado aqui para determinação da resistência ao combustível, tem as composições a seguir (ver MAS 2629, emitido Julho 1, 1989), § 3.1.1 e sequência, disponível na SAE ("Sociedade de Motores Automotivos, Warrendale, PA) (que é incorporado aqui por referência):

Tolueno	28 ± 1% em volume
Ciclohexano (técnico)	34 ± 1% em volume
Isooctano	38 ± 1% em volume
Dissulfeto de dibutil terciária	1 ± 0,005% em volume

[0111] Os sistemas de revestimento/vedante da presente invenção podem ser depositados em qualquer ruma de uma variedade de substratos. Em determinadas concretizações, entretanto, o substrato é eletricamente condutivo, tal como no caso com substratos compreendendo titânio, aço inoxidável, alumínio, bem como materiais compósitos eletricamente condutivos, tais como materiais poliméricos contendo uma quantidade suficiente de carga condutiva, tal como negro de fumo. Como será apreciado, o substrato pode opcionalmente ser

pré-tratado com um tratamento de inibição de corrosão, tal como anodização ou deposição de uma composição de conversão de revestimento (tal como descrito no pedido de patente norte-americano No. US 2010-0243108 A1 em [0014]-[0019], a porção citada da qual sendo incorporada aqui por referência), tanto quanto o substrato mantém sua condutividade elétrica. Em algumas concretizações, o substrato é apenas limpo e desoxigenado antes da aplicação do sistema de revestimento/vedante da presente invenção. A referida limpeza e desoxigenação são descritas na publicação do pedido de patente norte-americano acima mencionado No: 2010-0243108 em [0014]-[0017].

[0112] Em determinadas concretizações da presente invenção, o substrato é configurado na forma de uma parte componente de um avião, tal como, por exemplo, uma asa, uma fuselagem, ou um arranjo de calda. Mais especificamente, o substrato pode ser configurado como qualquer uma de uma variedade de partes da aeronave, tal como, por exemplo, um aileron, uma borda de asa (condução ou arraste) ou mastro, ripa, spoiler, flap, leme, barbatana, estabilizante horizontal, elevador, cauda, tubo, rastro de assento ("seat track"), piso "floor track", suporte, longeron, carcaça, nervura, antepara, roda, trave horizontal, hélice do rotor do helicóptero (incluindo trava e superfície externa), ou qualquer um de uma variedade de flanges, dobradiça, grampos, e grampeador, tais como cravos, parafusos, porcas, que conectam partes juntas.

[0113] Como previamente indicado, os sistemas de revestimento/vedante da presente invenção compreende um revestimento compreendendo um produto de reação formado a partir de reagentes compreendendo uma resina epóxi fosfatada.

Como utilizado aqui, o termo "resina epóxi fosfatada" refere-se a uma resina não coagulada derivada de pelo menos um poliepóxidos e um ácido fosforoso.

[0114] Os poliepóxidos apropriados incluem qualquer composto ou uma mistura de compostos tendo mais do que 1,0 grupos epóxi por molécula. Vários poliepóxidos são conhecidos da técnica. Exemplos de poliepóxidos podem ser observados em "Handbook of Epoxy Resins", Lee and Neville, 1967, McGraw-Hill Book Company.

[0115] Em determinadas concretizações da presente invenção, o poliepóxidos compreende um éter de poliglicidila de um polifenol, tal como bisfenol A. Como será apreciado, os referidos poliepóxidos podem ser produzidos por esterificação de um polifenol com um epiclorohidrina na presença de um álcali. Os polifenóis apropriados incluem, sem limitação: 1,1-bis(4-hidroxifenil)etano; 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano; 1,1-bis(4-hidroxifenil)isobutano; 2,2-bis(4-hidroxiterciaria butilfenil)propano; bis(2-hidroxinaftil)metano; 1,5-diidroxi-naftaleno; 1,1-bis(4-hidroxi-3-alilfenil)etano; e ácido 4,4-bis(4'-hidroxifenil)valérico. Uma outra classe útil de poliepóxidos é produzida similarmente a partir de resinas de polifenol.

[0116] Em adição aos poliepóxidos descritos acima, podem também ser empregada à adição de polímeros de polimerização contendo grupos epóxi-pendentes. Os referidos polímeros podem ser feitos através da copolimerização de uma variedade de monômeros insaturados etilenicamente polimerizáveis pelo menos um dos quais é um monômero contendo epóxi, por exemplo, acrilato de glicidila ou metacrilato de glicidila.

[0117] Um monômero etilenicamente insaturado apropriado que

não contém um grupo que é reativo com o grupo epóxi pode ser empregado como um comonômero. Exemplos de tais monômeros incluem monômeros  $\alpha,\beta$ -etilenicamente insaturado, tal como ésteres de ácido carboxílico insaturado de álcoois saturados contendo de 1 a cerca de 8 átomos de carbono, e monômeros aromáticos monovinílicos tais como estireno e tolueno de vinila.

[0118] Em determinadas concretizações, o poliepóxidos tem um equivalente epóxi em peso de 172 a 5000, tal como 300 a 1000.

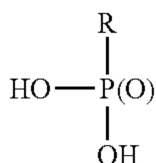
[0119] Em adição ao poliepóxido, a mistura de reação pode conter um monoepóxido monomérico tal como éteres de monoglicidila de álcoois e fenóis, tal como éter de fenil glicidila, e ésteres de glicidila de ácidos monocarboxílicos tal como neodecanoato de glicidila.

[0120] Em determinadas concretizações, o ácido fosforoso que é reagido com o poliepóxido compreende um ácido fosfórico, tal como, por exemplo, um ácido ortofosfórico 100 por cento ou uma solução aquosa de ácido fosfórico tal como é referido como um ácido fosfórico 85 por cento. Outras formas de ácido fosfórico tal como ácido super-fosfórico, ácido difosfórico e ácido trifosfórico pode ser empregada aqui. Ademais, os anidridos parciais ou poliméricos de ácidos fosfóricos podem ser empregados. Em algumas concretizações, os ácidos fosfóricos aquoso que são de cerca de 70 a 90 por cento e preferivelmente de cerca de 85 por cento de ácido fosfórico são empregados.

[0121] Em algumas concretizações, o ácido fosforoso que é reagido com o poliepóxido consiste essencialmente de um ácido fosfórico. Em outras palavras, nestas concretizações, o ácido

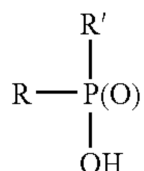
fosfórico está presente em uma quantidade de pelo menos 98 mol por cento, em pelo menos 99 mol%, ou em alguns casos 100 mol%, com base nos moles totais do ácido fosforoso que é reagido com o poliepóxido.

[0122] Alternativamente, em adição a, ou em lugar do ácido fosfórico, os ácidos fosfônico e/ou ácidos fosfínicos podem ser reagidos com o poliepóxido. Exemplos de ácidos fosfônico são os ácidos organofosfônico da estrutura:



[0123] Onde R é o radical orgânico tal como aqueles tendo um total de 1-30, tal como 6-18 carbonos. R pode ser alifático, aromático ou misturado alifático/aromático e pode ser um hidrocarboneto não substituído ou um hidrocarboneto substituído.

[0124] Exemplos de ácidos fosfínicos são ácidos organofosfínicos da estrutura:



[0125] Onde R e R' são cada um independentemente, hidrogênio ou um radical orgânico. Exemplos de tais radicais são aqueles tendo um total de 1-30, tal como 6-18 carbonos. O componente orgânico do ácido fosfínico (R,R') pode ser alifático, aromático ou alifático/aromático misturado. R e R' pode ser um hidrocarboneto não substituído ou um hidrocarboneto substituído.

[0126] Os ácidos organofosfônico apropriados representativos e os ácidos organofosfinos são: ácido 3-amino

propil fosfônico, ácido 4-metoxifenil fosfônico, ácido benzilfosfônico, ácido butilfosfônico, ácido carboxietilfosfônico, ácido difenilfosfínico, ácido dodecilfosfônico, ácido etilidenodifosfônico, ácido heptadecilfosfônico, ácido metilbenzilfosfínico, ácido naftilmetilfosfínico, ácido octadecilfosfônico, ácido octilfosfônico, ácido pentilfosfônico, ácido metilfenilfosfínico, ácido fenilfosfônico, ácido estireno-fosfônico, ácido dodecil-bis-1,12-fosfônico, ácido poli(etileno glicol)fosfônico, incluindo misturas dos mesmos.

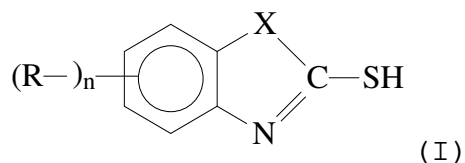
[0127] Em algumas concretizações da presente invenção, o ácido fosforoso compreende uma mistura de: (a) um ácido fosfórico; e (b) um ácido organofosfônico e/ou um ácido organofosfinico. Nestas concretizações, como será apreciado, a resina epóxi fosfatada resultante compreende uma mistura de produtos de reação formados a partir de reagentes compreendendo: (i) um poliepóxido; (ii) um ácido fosfórico; e (iii) um ácido organofosfônico e/ou um ácido organofosfinico. Como será apreciado, tal mistura de produtos de reação podem incluir uma resina epóxi fosfatada na qual a porção fosfatada é derivada somente de ácido fosfórico, uma resina epóxi fosfatada no qual a porção fosfatada é derivada somente de ácido organofosfônico e/ou ácido organofosfinico, e/ou uma resina epóxi fosfatada na qual a porção fosfatada é derivada de ambos, um ácido fosfórico e/ou um organofosfônico e/ou ácido organofosfinico. Em determinadas concretizações, as quantidades relativas do poliepóxido dos ácidos fosforosos que são reagidos um com o outro: para cada equivalente de epóxi, de 0,1 a 0,8 mol de ácido fosfórico e de 0,01 a 0,4 moles de ácido organofosfônico e/ou ácido organofosfinico com

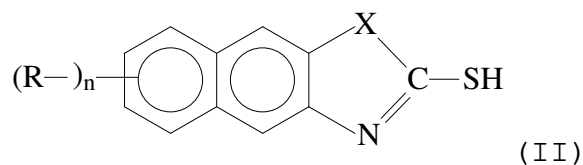
a proporção molar de ácido fosfórico para organofosfônico e/ou ácido organofosfinico estando dentro da faixa de 1:0,01 a 0,5. A resina epóxi fosfatada frequentemente tem um valor ácido de 10 a 60, tal como 15 a 50, com base nos sólidos da resina.

[0128] Em determinadas concretizações da presente invenção, os reagentes utilizados para fabricar a resina epóxi fosfatada compreendem, adicionalmente, um azol enxofre funcional. Como utilizado aqui, "azol" significa um composto heterocíclico de 5 membros que contém no anel heterocíclico duas ligações duplas, um átomo de nitrogênio, pelo menos um outro átomo não carbono (tal como um outro átomo de nitrogênio, um átomo oxigênio ou um átomo de enxofre), e um ou mais átomos de carbono. Azóis exemplificativos incluem, sem limitação, diazol, triazol, tetrazol, oxazol, oxadiazol, oxatriazol, tiazol, tiadiazol, e tiatricazol. Como utilizado aqui, "o azol enxofre funcional" significa um azol que inclui pelo menos um átomo de enxofre externo ao anel azol.

[0129] Em determinadas concretizações, o azol enxofre funcional compreende um mercaptoarilimidazol, mercaptoariloxazol, e/ou um mercaptoariltiazol.

[0130] Mais particularmente, em determinadas concretizações, o mercaptoarilimidazol, mercaptoariloxazol, ou mercaptoariltiazol é representado pela estrutura (I) ou (II) ou um tautômeros das mesmas:





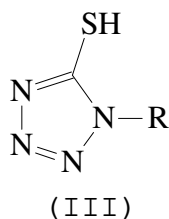
onde: (i) X representa um átomo de nitrogênio, um átomo de oxigênio, ou um átomo de enxofre; (ii) R representa hidroxila, hidrogênio, arila, alquila, aralquila, ou um átomo de halogênio; e (iii) n é um número inteiro de 0 a 4.

[0131] Exemplos específicos de compostos de acordo com a estrutura (I), que são apropriados para uso na presente invenção, incluem mercaptobenzimidazol, mercaptometilbenzimidazol, mercaptohidroxibenzimidazol, mercaptoiodobenzimidazol, mercaptoclorobenzimidazol, mercaptotetrahidroxibutilfenilimidazol, mercaptobenzoxazol, mercaptometilbenzoxazol, mercaptohidroxibenzoxazol, mercaptoiodobenzoxazol, mercaptoclorobenzoxazol, mercaptotetrahidroxibutilfeniloxazol, mercaptobenzotiazol, mercaptometilbenzotiazol, mercaptohidroxibenzotiazol, mercaptoiodobenzotiazol, mercaptoclorobenzotiazol, mercaptotetrahidroxibutilfeniltiazol, mercaptohidroxibenzotiazol e do gênero, incluindo misturas dos mesmos.

[0132] Exemplos específicos de compostos de acordo com a estrutura (II), que são apropriados para uso na presente invenção, incluem mercaptonaftoimidazol, mercaptocloronaftoimidazol, mercaptohidroxinaftoimidazol, mercaptometilnaftoimidazol, mercaptonaftotiazol, mercaptoiodonaftotiazol, mercaptohidroxinaftotiazol, mercaptometilnaftotiazol e do gênero, incluindo misturas dos mesmos. Os referidos compostos são descritos na patente norte-americana No. US 5,498,502, na coluna 4, linhas 8040, a

porção citada desta sendo incorporada aqui por referência.

[0133] Ademais, os azóis enxofre-funcionais apropriados que contêm três ou mais átomos de nitrogênio no anel heterocíclico, ou seja, triazol e tetrazol. Em algumas concretizações, o azol enxofre funcional compreende um tetrazol enxofre funcional de acordo com a fórmula (III):



[0134] Onde R representa um radical orgânico, tal como aquelas tendo um total de 1 a 30, tal como 1-18 ou 6-18 ou 1-6 átomos de carbono. R pode ser alifático, aromático, ou alifático/aromáticos misturados e podem ser hidrocarboneto não substituído ou um hidrocarboneto substituído.

[0135] Os exemplos específicos de tais compostos, de acordo com a fórmula (III), são 5-mercapto-1-metiltetrazol, 1-etil-5-mercaptotetrazol, 1-ciclopropil-5-mercaptotetrazol, 1-alil-5-mercaptotetrazol, 1-benzil-5-mercaptotetrazol, 1-(2-metoxietil)-5-mercaptotetrazol, e fenil-1H-tetrazol-5-tiol.

[0136] Exemplos de triazóis enxofre funcional incluem 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, e 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 e 3,5-dimercapto-1,4-difenil-1,2,4-triazol.

[0137] Exemplos de oxazol enxofre funcional incluem: 2-mercaptioxazolo[4,5]piridina; 2-mercaptioxazol, 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.

[0138] Exemplos de tiazol enxofre funcional incluem: 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 rodanina.

[0139] Exemplos de tiadiazol enxofre funcional incluem: 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.

[0140] Em determinadas concretizações, as quantidades relativas do poliepóxido e do azol enxofre funcional que são reagidas uma com a outra são para cada equivalente de epóxi, 0,01 a 0,25 mol de tiol.

[0141] Em determinadas concretizações, em adição aos reagentes descritos acima, os reagentes utilizados para fabricar a resina epóxi fosfatada pode compreender, adicionalmente, um composto tendo dois grupos funcionais reativos com grupos epóxi, tais como, dióis, difenóis (incluindo Bisfenol A), ácidos dicarboxílicos, ditióis, e/ou diaminas, para nomear uns poucos.

[0142] Os métodos apropriados para preparar as resinas epóxi fosfato descritos aqui são ilustrados pelos exemplos.

Em alguns casos, um azol enxofre funcional é primeiro reagido com o poliepóxido e o produto de reação resultante com o ácido fosfórico. As referidas reações são frequentemente conduzidas em solvente orgânico como descrito nos Exemplos.

[0143] Alternativamente, as dispersões resinosas aquosas apropriadas podem ser produzidas por um método no qual (a) um azol enxofre funcional (tal como qualquer um daqueles descritos anteriormente) é adicionado a uma composição compreendendo uma resina epóxi fosfatada derivada de pelo menos (i) um poliepóxido (tal como qualquer um daqueles descritos anteriormente), e (ii) um ácido fosfórico (tal como qualquer um daqueles descritos anteriormente); (b) uma base (tal como qualquer uma daqueles descritas anteriormente) é adicionada à composição após pelo menos uma porção do azol enxofre funcional ter sido adicionada; e (c) água é adicionada a composição após pelo menos uma porção da base ter sido adicionado à composição. Em alguns casos, a base não é adicionada até após uma maioria (> 50% em peso) da quantidade total do azol enxofre funcional desejado ter sido adicionado à composição. Ainda em outros casos, a base não é adicionada até após pelo menos 90% em peso da quantidade total do azol enxofre funcional desejado ser adicionado a composição. Em outros casos ainda, a base não é adicionada até toda a quantidade total do azol enxofre funcional desejado ser adicionado à composição. Em alguns casos, a água não é adicionada até após uma maioria (> 50% em peso) da quantidade total da base desejada ter sido adicionada à composição. Ainda em outros casos, a água não é adicionada até após pelo menos 90% em peso da quantidade total da base desejada ter sido adicionada à composição. Ainda em outros

casos, a água não é adicionada até toda a quantidade total da base desejada ter sido adicionada à composição.

[0144] Em determinadas concretizações da presente invenção, a resina epóxi fosfatada está presente na forma de uma dispersão aquosa da resina epóxi fosfatada em um meio contínuo primariamente ou principalmente compreendendo água. Por exemplo, em determinadas concretizações, a fase contínua é pelo menos 80 por cento em peso, com base no peso total do meio contínuo. Em determinadas concretizações, a quantidade e solvente orgânico presente na dispersão aquosa é menor que 20 por cento em peso, tal como menos que 10 por cento em peso, ou em alguns casos, menor que 5 por cento, ou ainda em outros casos, menor que 2 por cento em peso, com as porcentagens em peso sendo com base no peso total da fase contínua.

[0145] Na adaptação da resina epóxi fosfatada a ser dispersa em um meio contínuo de base aquosa, ela é neutralizada com uma base. As bases apropriadas incluem ambas, as bases orgânicas ou inorgânicas. Os exemplos ilustrativos de bases apropriadas são amônia, monoalquilaminas, dialquilaminas, ou trialkilaminas tais como etilamina, propilaminas, dimetilamina, dibutilamina e ciclohexilamina; monoalcanolamina, dialcanolamina ou trialkanolamina tal como etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, propanolamina, isopropanolamina, diisopropanolamina, dimetiletanolamina e dietiletanolamina; morfolina, por exemplo, N-metilmorfolina ou N-etilmorfolina. A porcentagem de neutralização é tal como seria a resina dispersível em água e eletroforética. Tipicamente, as resinas são pelo menos parcialmente neutralizadas de 20 a 200 por cento, 40 a 150 por cento, tais como 60 a 120 por cento de

neutralização.

[0146] Como um resultado, determinadas concretizações da presente invenção são dirigidos as dispersões resinosas aquosas compreendendo uma composição resinosa de base neutralizada, onde a composição resinosa compreende uma resina epóxi fosfatada não coagulada compreendendo o produto de reação de reagentes compreendendo: (a) um poliepóxido; (b) um azol enxofre funcional; e (c) um ácido fosforoso.

[0147] Como previamente indicado, nos sistemas de revestimento/vedante da presente invenção, o revestimento compreende um produto de reação curado de reagentes compreendendo a resina epóxi fosfatada (tal como qualquer um daqueles descritos acima); é (ii) um agente de cura. Portanto, determinadas concretizações das dispersões resinosas aquosas descritas acima compreendem adicionalmente um agente de cura.

[0148] Os agentes de cura apropriados incluem, mas não estão necessariamente limitados a, resinas aminoplastos e resinas fenoplastos. As resinas de aminoplastos apropriados são produtos de condensação de um aldeído, por exemplo, formaldeído, acetaldeído, crotonaldeído, e benzaldeído e um grupo amino ou amido contendo material tal como uréia, melamina, e benzoguanamina. Os produtos obtidos a partir da reação de álcoois e formaldeído com melamina, uréia e benzoguanamina são frequentemente utilizados.

[0149] Os exemplos não limitativos, mas ilustrativos de resinas aminoplastos úteis são aqueles descritos sob a marca registrada CYMEL da "Cytec Industries" e RESIMENE da "Solutia Inc.". Os exemplos específicos são CYMEL 1130 e 1156 e RESIMENE 750 e 753.

[0150] As quantidades relativas da (a) resina epóxi fosfatada e (b) agente de cura é de 50 a 90, tal como 60 a 75 por cento em peso da resina epóxi fosfatada, e de 10 a 50, tal como 25 a 40 por cento em peso, o agente de cura com base no peso dos sólidos de (a) e (b). Em algumas concretizações da presente invenção, a resina epóxi fosfatada está presente em uma quantidade de pelo menos 40 por cento em peso, pelo menos 50 por cento em peso, tal como pelo menos 60 por cento em peso, com base no peso total de sólidos da resina da composição líquida a partir da qual o revestimento é formado.

[0151] Na preparação da composição de revestimento final, os ingredientes acima podem ser misturados em água de qualquer maneira conveniente. Os aditivos de revestimento típicos tais como pigmentos, cargas, inibidores de corrosão, antioxidantes, agentes de controle de fluxo, surfactantes e do gênero pode também ser empregado.

[0152] Os inibidores de corrosão apropriados são azóis, tais como benzotriazol, 5-metil benzotriazol, 2-amino tiazol, e os azóis enxofre funcional descrito anteriormente com relação à preparação da resina epóxi fosfatada (quando empregada como um inibidor de corrosão, é desejado que pelo menos alguns dos azóis sejam "livres", ou seja, não polimerizados). Outros inibidores de corrosão apropriados incluem, mas não estão limitados a, fosfato de zinco, tais como ortofosfato de zinco, metaborato de zinco, monohidrato de metaborato de bário, sílica trocada com íon de cálcio, sílica coloidal, sílica amorfa sintética, e molibdatos, tais como molibdato de cálcio, molibdato de zinco, molibdato de bário, molibdato de estrôncio, e misturas dos mesmos. A sílica de troca de íon de cálcio apropriada está comercialmente

disponível na W.R. Grace & Co., como SHIELDEX® AC3 e/ou SHIELDE® C303. A sílica amorfa apropriada está disponível na W.R. Grace & Co, sob a marca registrada SYLOID®. O fosfato de zinco apropriado está comercialmente disponível na "Heubach" como HEUCOPHOS ZP-10.

[0153] Os inibidores de corrosão contendo cromo também são apropriados. Exemplos de tais inibidores de corrosão são: cromato de cálcio, cromato de magnésio, cromato de estrôncio e/ou cromato de bário.

[0154] Em determinadas concretizações, os inibidores de corrosão, se presentes, estão na dispersão aquosa em quantidades tão baixas quanto 0,001 por cento tal como 0,001 a 10% em peso com base no peso total da dispersão aquosa. A composição frequentemente tem um conteúdo de sólido de 5 a 25 por cento, tal como 5 a 15 por cento.

[0155] Em determinadas concretizações, o revestimento é depositado sobre o substrato via um processo de eletrodeposição aniônica. Em tal processo, um substrato eletricamente condutivo (tal como qualquer uma daquelas anteriormente descrita), servindo como um anodo em um circuito elétrico compreendendo o anodo e um catodo é imerso em uma dispersão resinosa aquosa compreendendo uma composição resinosa de base neutralizada do tipo descrito acima. Uma corrente elétrica é passada entre o anodo e o catodo para induzir a composição resinosa a depositar sobre o anodo.

[0156] O banho de eletrodeposição frequentemente tem um banho de operação de condutividade de 200 a 3000 microhoms por centímetro, tais como 500 a 1500 microhoms por centímetro. O tempo de permanência sendo revestido no banho é frequentemente de 30 a 120 segundos.

[0157] Após o eletro-revestimento, o substrato é removido e, então assado em um forno em uma temperatura e durante um período de tempo suficiente para efetuar a cura. Frequentemente, o substrato revestido é cozido em uma temperatura de 225°F ou menor, tal como 200°F ou menor por 20 a 60 minutos. Em alguns casos, o substrato é curado a 180°F durante 20 minutos para produzir uma película dura, não-pegajosa e resistente ao solvente. Se desejado, o substrato eletro-depositado pode ser cozido em temperaturas maiores de, digamos 350°F.

[0158] Como previamente indicado, o sistema de revestimento/vedante da presente invenção compreende um vedante depositado sobre pelo menos uma porção do revestimento. Nestas concretizações da presente invenção, o vedante é depositado a partir de uma composição compreendendo um polímero contendo enxofre. Como utilizado aqui, o termo "polímero contendo enxofre" refere-se a qualquer polímero tendo pelo menos um átomo de enxofre.

[0159] Em determinadas concretizações, o polímero contendo enxofre compreende um polissulfeto. Ao invés, foi descoberto, surpreendentemente que o vedante formado a partir das composições compreendendo um polissulfeto pode aderir particularmente bem a determinados revestimentos formados a partir de uma dispersão resinosa aquosa compreendendo uma composição resinosa de base neutralizada, onde a composição resinosa compreende uma resina epóxi fosfatada não coagulada compreendendo o produto de reação de reagentes compreendendo: (a) um poliepóxido; (b) um azol enxofre funcional; e (c) um ácido fosforoso, como descrito acima.

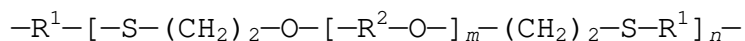
[0160] Como utilizado aqui, o termo "polissulfeto" refere-

se a um polímero que contém um ou mais ligações dissulfeto, ou ligações seja,  $\square[S\square S]\square$ , na cadeia principal polimérica e/ou nas posições terminais ou pendentes sobre a cadeia polimérica. Frequentemente, o polímero polissulfeto terá dois ou mais ligações de enxofre-enxofre. Os polissulfetos apropriados estão comercialmente disponíveis na "Akzo Nobel" sob a marca registrada THIOPLAST. Os produtos THIOPLAST estão disponíveis em uma ampla faixa de pesos moleculares variando, por exemplo, de menos que 1100 a acima de 8000, com peso molecular sendo o peso molecular médio em gramas por mol. Em alguns casos, o polissulfeto tem um número médio de peso molecular de 1.000 a 4.000. A densidade de reticulação destes produtos também varia, dependendo da quantidade de agente reticulante utilizado. O conteúdo " $\square SH$ ", ou seja, o conteúdo de mercaptano, destes produtos também pode variar. O conteúdo mercaptano e o peso molecular do polissulfeto pode afetar a cura da velocidade do polímero, com a velocidade de cura aumenta com o peso molecular.

[0161] Em algumas concretizações da presente invenção, em adição a ou em lugar de, um polissulfeto como previamente descrito, o vedante é depositado a partir de uma composição compreendendo uma mistura polimérica compreendendo: (a) de 90 mol por cento a 25 mol por cento de polímero dissulfeto terminado em mercaptano da fórmula  $HS(RSS)_mR'SH$ ; e (b) de 10 mol por cento a 75 mol por cento de polímero polissulfeto terminado em mercaptano dietil formal da fórmula  $HS(RSS)_nRSH$ , onde R é  $\square C_2H_4\square O\square CH_2\square O\square C_2H_4\square$ ; R' é um membro divalente selecionado a partir de alquila 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 e um átomo de oxigênio, alquil éter de

4 a 20 átomos de carbono e de 2 a 4 átomos de oxigênio, cada um dos quais é separado um do outro por pelo menos 2 átomos de carbono, alicíclico de 6 a 12 átomos de carbono, e alquila aromática inferior; e o valor de m e n é tal que o polímero polissulfeto terminado em mercaptano dietil formal e o polímero dissulfeto terminado em mercaptano tem um peso molecular médio de 1.000 a 4.000, tal como 1.000 a 2.500. As referidas misturas poliméricas são descritas na patente norte-americana No. US 4,623,711, na coluna 4, linha 18 a coluna 8, linha 35, a porção citada da qual sendo incorporada aqui por referência. Em alguns casos, R' na fórmula acima é -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-; -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-; -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-S-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-; -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-; ou -CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-.

[0162] Em adição a ou em lugar de um polissulfeto, o polímero contendo enxofre pode compreender um politioéter. Como utilizado aqui, o termo "politioéter" refere-se a um polímero compreendendo pelo menos uma ligação tioéter, ou seja,  $\square[\square C \square S \square C \square] \square$ , na cadeia principal do polímero e/ou nas posições terminais ou pendentas sobre a cadeia polimérica. Frequentemente, os politioéteres têm de 8 a 200 destas ligações. Os politioéteres apropriados para uso na presente invenção incluem, por exemplo, aqueles que incluem uma estrutura tendo a fórmula (IV):



(IV)

onde: (1) R<sup>1</sup> denota um n-alquileno C<sub>2-6</sub>, alquileno ramificado C<sub>3-6</sub>, cicloalquileno C<sub>6-8</sub> ou grupo alquilcicloalquileno C<sub>6-10</sub>,  
 $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(-CH_2-)_r-$ , ou  $-[(-CH_2-)_p-X-]_q-(-CH_2-)_r-$  na qual pelo menos uma unidade -CH<sub>2</sub>- é substituída com um grupo metila; (2) R<sup>2</sup> denota um n-alquileno C<sub>2-6</sub>, alquileno

ramificado  $C_{2-6}$ , cicloalquileno  $C_{6-8}$ , ou grupo alquilcicloalquileno  $C_{6-10}$ , ou  $-[(-CH_2-)_p-X]_q-(-CH_2-)_r-$ , X denota um selecionado a partir do grupo consistindo de O, S e  $-NR^6-$ ,  $R^6$  denota H ou metila; (3) m é um número racional de 0 a 10; (4) n é um número inteiro de 1 a 60; (5) p é um número inteiro de 2 a 6; (6) q é um número inteiro 1 a 5, e (7) r é um número inteiro de 2 a 10. Os referidos politioéteres são descritos na patente norte-americana No. 6,172,179, na coluna 2, linha 29 a coluna 4, linha 34, a porção citada da qual sendo incorporada aqui por referência. Exemplos de politioéteres apropriados estão disponíveis na "PRC-Desoto International, Inc.", sob a marca registrada PERMAPOL, tal como PERMAPOL P-3.1e ou PERMAPOL P-3.

[0163] Em determinadas concretizações da presente invenção, o vedante é depositado a partir da composição compreendendo uma mistura de polímero compreendendo: (a) um polissulfeto como descrito acima; (b) um politioéter que inclui uma estrutura tendo a fórmula (III); (c) uma mistura polimérica do tipo descrito acima, tal como é obtida a partir da reação de um polissulfeto, um dimercaptano orgânico, tal como sulfeto de dimercapto dietila, e uma amina. Em algumas concretizações, a proporção em peso de (a) e (b) na referida mistura polimérica é de 10:90 a 90:10, tal como 50:50. A referida mistura polimérica são descritas na patente norte-americana No. 7,524,564 na coluna 1, linhas 51 a coluna 2, linha 67, a porção citada desta sendo incorporada aqui por referência.

[0164] Em determinadas concretizações, o polímero contendo enxofre, ou mistura dos mesmos, está presente na composição a partir da qual o vedante é formado em uma quantidade de pelo

menos 30 por cento em peso, tal como pelo menos 40 por cento em peso, ou em alguns casos, pelo menos 45 por cento em peso, com base no peso total de componentes não-voláteis na composição. Em determinadas concretizações, o polímero contendo enxofre ou mistura dos mesmos, está presente na composição a partir da qual o vedante é formado em uma quantidade de não mais que 90 por cento em peso, tal como não mais que 80 por cento em peso, ou em alguns casos, não mais que 75 por cento em peso, com base no peso total de todos os componentes não voláteis da composição.

[0165] Em certas concretizações, a composição a partir da qual o vedante é formado também compreende um agente de cura. O agente de cura útil em certas composições da invenção (particularmente no caso no qual um polímero contendo enxofre tiol funcional é utilizado) inclui resinas epóxi, por exemplo, diepóxido hidantoína, éter de diglicidila de bisfenol A, éter de diglicidila de bisfenol F, epóxidos do tipo Novolac, e qualquer resina fenólica e insaturada epoxidada, bem como compostos insaturados, tais como ésteres acrílicos e metacrílicos de polióis comercialmente disponíveis, compostos de resina insaturados sintéticos ou de ocorrência natural, trialicianurato, e derivados terminados em olefínicos dos politioéteres da presente invenção.

[0166] Em adição, no caso onde um polímero contendo enxofre tiol funcional é utilizada, a cura útil pode ser obtida através de acoplamento oxidativo dos grupos tiol usando peróxidos orgânicos e inorgânicos (por exemplo,  $MnO_2$ ) conhecido pelos técnicos no assunto.

[0167] Os materiais de carga úteis em determinadas concretizações das composições a partir das quais o vedante é

depositado incluem aqueles comumente utilizados no assunto, incluindo cargas inorgânicas convencionais, tais como negro de fumo e carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), bem como cargas de peso leve. As cargas de peso leve apropriadas incluem, por exemplo, aquelas descritas na patente norte-americana No. 6,525,168 na coluna 4, linhas 23-55, a porção citada desta sendo incorporada aqui por referência. Em determinadas concretizações, as composições incluem 5 a 60 por cento em peso da carga ou combinações das cargas, tais como 10 a 50 por cento em peso, com base no peso total da composição.

[0168] Em adição os ingredientes acima mencionados, a composição vedante pode opcionalmente, incluir um ou mais dos a seguir: corante, tixotropos, aceleradores, retardantes, promotores de adesão, solventes e agentes de mascaramento, entre outros componentes.

[0169] Os tixotropos, por exemplo, sílica, são frequentemente utilizados em uma quantidade de 0,1 a 5 por cento em peso, com base no peso total da composição.

[0170] Os catalisadores de cura conhecidos da técnica, tais como aminas, frequentemente estão presentes em uma quantidade de 0,1 a 5 por cento em peso, com base no peso total da composição. Os exemplos específicos de catalisadores úteis são, sem limitação, 1,4-diaza-biciclo[2.2.2]octano (DABCO®, comercialmente disponível na Air Products, Chemical Additivos Division, Allentow, PA) e DMP-30® (uma composição aceleradora incluindo 2,4,6-tris(dimetilaminometil)fenol, comercialmente disponível na Rohm and Haas, Philadelphia, PA).

[0171] Os retardantes, tais como ácidos esteáricos, são igualmente e frequentemente utilizados em uma quantidade de 0,1 a 5 por cento em peso, com base no peso total da

composição. Os promotores de adesão, se empregados, estão frequentemente presentes em uma quantidade de 0,1 a 5 por cento em peso com base no peso total da composição. Os promotores de adesão apropriados incluem fenólicos, tais como resina fenólica METHYLON, disponível na "Occidental Chemicals", e organosilanos, tais como epóxi, mercapto ou silanos amino funcionais, tais como Silquest A-187 e Silquest A-1100 disponível na "Momentive Performance Materiais". Os agentes de mascaramento, tais como fragrância de pinheiro ou outras essenciais, os quais são úteis na cobertura de qualquer nível baixo de odor da composição, estão frequentemente presentes em uma quantidade de 0,1 a 1 por cento, com base no peso total da composição.

[0172] Em determinadas concretizações, a composição vedante compreende um plastificante que, em pelo menos alguns casos, podem permitir a composição para incluir polímero contendo enxofre que tem um  $T_g$  maior que seria ordinariamente ser útil em um vedante aeroespacial. Ou seja, uso de um plastificante pode efetivamente reduzir o  $T_g$  da composição, e assim aumentar a flexibilidade da baixa temperatura da composição polimerizável curada além daquela que seria esperada com base na  $T_g$  do polímero contendo enxofre sozinho. Os plastificantes que são úteis em determinadas concretizações das composições da presente invenção incluem, por exemplo, ésteres de ftalato, parafinas cloradas, e terfenilas hidrogenadas. Os plastificantes ou combinações de plastificantes frequentemente constituem de 1 a 40 por cento em peso, tais como 1 a 10 por cento em peso da composição. Em determinadas concretizações, dependendo da natureza e quantidade dos plastificantes utilizados nas composições, os tioéteres da

invenção que tem os valores  $T_g$  até  $-50^{\circ}\text{C}$ , tal como até  $-55^{\circ}\text{C}$ , podem ser utilizados.

[0173] Em determinadas concretizações, a composição vedante pode compreender adicionalmente um ou mais solventes orgânicos, tal como álcool isopropílico, em uma quantidade variando de, por exemplo, 0 a 15 por cento em peso com base no peso total da composição, tal como menos que 15 por cento em peso, em alguns casos, menos que 10 por cento em peso.

[0174] O sistema de revestimento/vedante da presente invenção pode, em pelo menos alguns casos, apresentar excelente adesão inter-camadas bem como adesão ao substrato. Em algumas concretizações da presente invenção, o sistema de revestimento/vedante da presente invenção apresenta uma resistência a descamação média de pelo menos 150N/25 mm, tal como menos que 200N/25 mm, e uma % de coesão de pelo menos 50% tal como pelo menos 90% ou , em alguns casos, 100%, quando medido de acordo com AS 5127/1B como descrito nos Exemplos aqui.

[0175] Estes e outros aspectos da invenção reivindicada são ilustrados adicionalmente pelos exemplos não limitativos a seguir.

#### Exemplos

Exemplo 1 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0176] Um frasco de 4-gargalos com fundo redondo de 12 litros foi equipado com uma agitação com sustentação, um condensador resfriado com água, uma sonda termoacoplada com adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 2949,8 gramas (7,845 mol) éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 948,8 gramas (4,162 mol) de bisfenol A,

418,9 gramas de 2-n-butoxietanol, e 335,3 gramas de 2-etilhexanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 2,9 gramas de iodeto de trifenilfos-fônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Este foi aquecido até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 383,3 gramas de Ektasolve EEH (disponível na Eastman Chemical Company) e 83,6 gramas de 2-etilhexanol quando ele foi resfriado a 90°C. Em 90°C, uma mistura de 67,9 gramas (0,430 mol) de ácido fenilfosfônico, 115,6 gramas (1.003 mol) de 85% de ácido o-fosfórico, e 24,7 gramas de Ektasolve EEH foi adicionado. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos, e então ela foi resfriada a 100°C. a 100°C, 257,6 gramas de água deionizada foi adicionada em cerca de uma hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C depois por 2 horas. Naquele ponto, foi resfriada a 90°C e 324,2 gramas (2,437 mol) de diisopropanolamina e 1487,2 gramas de Cymel 1130 (disponível na Cytec Industries, Inc.) foram adicionadas. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Deste material, 7000 gramas foram agitadas dentro de 5511,4 gramas de água deionizada, seguido pela adição de 1317,0 gramas mais água deionizada. Para esta foram adicionadas 366,4 gramas de 2-hexoxietanol, 225,5 gramas de optifilm 400 (disponível de Eastman Chemical Company), e 5,5 gramas de Tektronic 150R1 (disponível na BASF Corporation). Subsequentemente 1045.5 gramas de água deionizada foram adicionadas para resultar em uma dispersão evidenciando 39,4% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 2 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0177] Um frasco de 4 gargalos de fundo redondo de 3 litros foi equipado com um agitador com sustentação, um condensador resfriado com água, uma sonda termoacoplada com adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 705 gramas (3,75 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 222,6 gramas (1,952 mol) de bisfenol A, 39 gramas (0,237 mol) de mercaptometilbenzoimidazol (disponível na Sigma-Aldrich), e 180,3 gramas de 2-n-butoxietanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 0,7 gramas de iodeto de trifenilfosfônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Este foi aquecido até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 112 gramas de 2-n-butoxietanol como ele foi resfriado a 90°C, 27,6 gramas de 85% do ácido o-fosfórico foi adicionada. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos, e então foi resfriado a 100°C. A 100°C, 61,6 gramas de água deionizada foram adicionadas por cerca de 1 hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C por mais 2 horas. Naquele ponto, foi resfriado a 90°C e 63,8 gramas de diisopropanolamina, 330,5 grama de Cymel 11320 (disponível na Cytec Industries, Inc.) e 40,1 gramas de mercaptometilbenzoimidazol foram adicionados. A mistura foi mantida a 90°C por 30 minutos. Neste material, 1650 gramas foram agitadas dentro de 1350 gramas de água deionizada, seguido pela adição de 315,8 gramas de água deionizada, então finalmente 390,1 grama de água deionizada. A dispersão final evidenciou 30,3% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 3 - Preparação de dispersão resinosa aquosa:

[0178] Um frasco de 4 gargalos de fundo redondo com três litros foi equipado com um agitador com manutenção, um condensador resfriado a água, uma sonda termoacoplada com adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 450 gramas (2,39 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 142,1 gramas (1,25 mol) de bisfenol A, 15,9 gramas (0,135 mol) de fenil-1H-tetrazol-5-tiol (disponível na Sigma-Aldrich), e 115,1 gramas de 2-n-butoxietanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 0,5 gramas de iodeto de trifetilfosfônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Este foi aquecido até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 71,2 gramas de 2-n-butoxietanol quando ele foi resfriado a 90°C. A 90°C, 17,6 gramas de 85% de ácido o-fosfórico foi adicionado. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos, e então foi resfriado a 100°C. A 100°C, 39,3 gramas de água deionizada foram adicionadas por cerca de 1 hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C por mais 2 horas. Neste ponto, foi resfriada a 90°C e 40,7 gramas de diisopropanolamina, 211,0 gramas de Cymel 11320 (disponível na Cytec Industries, Inc.) e 26,1 gramas de fenil-1H-tetrazol-5-tiol foram adicionados. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Neste material, 1000 gramas foram agitadas em 814 gramas de água deionizada, e a dispersão agitada por 1 hora, seguida pela adição de 190,9 gramas de água deionizada, então finalmente 235,9 gramas de água deionizada. A dispersão final evidenciou 36,1% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 4 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0179] Um frasco de 4 gargalos de fundo redondo com 3 litros foi equipado com um agitador com manutenção, um condensador resfriado a água, uma sonda termoacoplada com adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 727,9 partes (3,87 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 229,8 gramas (2,02 mol) de bisfenol A, e 186,1 gramas de 2-n-butoxietanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta mistura foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 0,7 gramas de iodeto de trifenilfosfônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Este foi aquecido até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 115,2 gramas de 2-n-butoxietanol quando ele foi resfriado a 90°C. A 90°C, 42,2 gramas de 2-mercaptobenzotiazol foi adicionando e a reação mantida por 30 minutos. À mistura de reação foram adicionados 28,5 gramas de 85% de ácido o-fosfórico. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 60 minutos, e então foi resfriado a 100°C. A 100°C, 63,6 gramas de água deionizada foram adicionadas por cerca de 1 hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C por mais 2 horas. Neste ponto, foi resfriada a 90°C e 65,8 gramas de diisopropanolamina, e 341,3 gramas de Cymel 11320 (disponível na Cytec Industries, Inc.) foram adicionados. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Neste material, 1600 gramas foram agitadas em 1267m4 gramas de água deionizada, e a dispersão foi agitada por 1 hora, seguida pela adição de 301,8 gramas de água deionizada, então finalmente 372,8 gramas de água deionizada. A dispersão

final evidenciou 34,0% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplos 5 - 8 - Preparação das composições de revestimento:

[0180] As composições de revestimento foram preparadas usando os ingredientes e quantidades (partes em peso) listados na tabela 1. O pH e a condutividade da composição final também está representada na tabela 1.

Tabela 1

Ingredientes	Exemplo 5	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8
Dispersão do Exemplo 1	1632,7	--	--	--
Dispersão do Exemplo 2	--	1294,1	--	--
Dispersão do Exemplo 3	--	--	1565,8	--
Dispersão do Exemplo 4	--	--	--	1120,1
Pasta de pigmento <sup>1</sup>	331,1	217,8	306,8	217,8
Água deionizada	1836,2	988,1	1727,5	1162,1
pH <sup>2</sup>	8,61	8,81	8,45	8,65
Condutividade ( $\Omega^{-1}$ ) <sup>3</sup>	867	710	927	964

<sup>1</sup>pasta de pigmento cinza, ACP-1120, disponível na PPG Industries, Inc., 51,4% de sólidos;

<sup>2</sup>medido com um medidor ACCUMET de pH, comercialmente disponível na Fisher Scientific;

<sup>3</sup>medido com um medidor de condutividade, comercialmente disponível na YSI, Inc.

[0181] Em cada caso, a dispersão foi adicionada a um recipiente do tipo galão. Sob agitação, a pasta de pigmento foi adicionada para a dispersão junto com a água deionizada. O banho final de sólidos foi de cerca de 20% com um pigmento para a proporção de resina de 0,2:1,0. 50 por cento do banho total foi removido através da ultrafiltração e substituição com água deionizada.

Substratos de Teste:

[0182] Painéis expostos de alumínio 2024-T3 foram limpos através da imersão em uma solução de RIDOLINE 298, um

limpador alcalino, disponível na Henkel Corporation, por dois minutos em 130°F. Após a limpeza alcalina, os painéis foram imersos em água de torneira para lavagem por um minuto em condições ambiente. Os painéis foram então imersos em uma solução de DEOXIDIZER 6/16, um desoxidante 6/16, um desoxidante ácido disponível na Henkel Corporation, para dois minutos e trinta segundos em condições ambiente. Após o desoxidante ácido, os painéis foram imersos em água de torneira para um minuto em condições ambiente seguido por uma lavagem de pulverização final de água deionizada. Os painéis foram secos ao ar antes do uso.

[0183] As composições de revestimento dos Exemplos 5, 6, 7 e 8 foram depositados em painéis limpos e desoxidados que tem 2 ¾" por 6". Isto foi feito através do aquecimento das composições de revestimento dos Exemplos 5 e 6 a 75°F (24°C) e Exemplos 7 e 8 a 90°F (32°C). Os painéis foram imersos em um banho da composição de revestimento sob agitação e então impressos com 85 a 275 volts por 90 segundos e termicamente curados durante 30 minutos a 200°F (93°C) para conseguir uma espessura de película de cerca de 0,8 milésimos.

[0184] A adesão vedante foi avaliada usando o vedante PR-1776 M B-2, comercialmente disponível na PRC-DeSoto International, Inc.. Os painéis foram preparados por ASS5127/1B com as modificações a seguir: faixas metálicas de alumínio foram utilizadas no lugar de telas de fios ou reforços em tecidos. As faixas metálicas foram 0,005" de espessura medindo 1" de largura por 12" de comprimento. A preparação da folha incluiu abrasão de arraste com pás SCOTCH BRITE™ cinzas, limpeza com solvente por AS5127/1B, e aplicação do promotor de adesão PR-148, comercialmente

disponível na PRC-DeSoto International, Inc., de acordo com as instruções do fabricante. Os painéis foram curados por 14 dias a 77°F e 50% de umidade relativa e, então testado quanto a resistência de descamação para AS5127/1B. Os resultados estão representados na Tabela 2.

Tabela 2

Ex.	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 1 N/25 mm	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 2 N/25 mm	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 3 N/25 mm	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 4 N/25 mm	Resistência a descamação média N/25 mm	% coesiva <sup>2</sup>
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

<sup>1</sup>resistência à descamação é uma medida da força requerida para puxar a faixa metálica fora do substrato;

<sup>2</sup>% coesiva refere-se à porção da área superficial do substrato para a qual o vedante permanece aderida após a faixa metálica ser puxada para fora do substrato (resultado é relatado como a média de quatro leituras).

Exemplo 9 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0185] Um frasco de 4 gargalos com fundo redondo de 12 litros foi equipado com um agitador com sustentação, um condensador resfriado à água, uma sonda termoacoplada com adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 2337,4 gramas (6,216 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 751,9 gramas (3,298 mol) de bisfenol A, 332,0 gramas de 2-n-butoxietanol, e 265,7 gramas de 2-etilhexanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta mistura foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 2,3 gramas de iodeto de trifenilfosfônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Este foi aquecido até um exoterma iniciar, e a

mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 303,8 gramas de Ektasolve EEH (disponível na Eastman Chemical Company) e 66,2 gramas de 2-etilhexanol quando ele foi resfriado a 90°C. Em 90°C, uma mistura de 53,8 gramas (0,340 mol) de ácido fenilfosfônico, 91,6 gramas (0.794 mol) de 85% de ácido o-fosfórico, e 19,6 gramas de Ektasolve EEH foi adicionado. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos, e então ela foi resfriada a 100°C. A 100°C, 204,1 gramas de água deionizada foram adicionadas em cerca de uma hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C depois por 2 horas. Naquele ponto, foi resfriada a 90°C e 256,9 gramas (1,932 mol) de diisopropanolamina e 1178,5 gramas de Cymel 1130 (disponível na Cytec Industries, Inc.) e 136,1 gramas (1,144 mol) de 2-mercaptobenzotiazol foram adicionadas. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Deste material, 5600 gramas foram agitadas dentro de 4484,5 gramas de água deionizada, seguido pela adição de 1061,5 gramas mais água deionizada. Para esta foram adicionadas 295,4 gramas de 2-hexoxietanol, 181,8 gramas de Optifilm 400 (disponível de Eastman Chemical Company), e 4,4 gramas de Tektronic 150R1 (disponível na BASF Corporation). Subsequentemente, 842.7 gramas de água deionizada foram adicionadas para resultar em uma dispersão evidenciando 38,6% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 10 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0186] Um frasco de 4 gargalos de fundo redondo de 12 litros foi equipado com um agitador com sustentação, um condensador resfriado com água, uma sonda termoacoplada com um adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida

eletricamente. O frasco foi carregado com 2102,9 gramas (5,593 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 663,9 gramas (2,912 mol) de bisfenol A, 118,3 gramas (0,707 mol) de 2-mercaptobenzotiazol, e 537,7 gramas de 2-n-butoxietanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 2,1 gramas de iodeto de trifenilfos-fônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Esta foi aquecida até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 332,9 gramas de 2-n-butoxietanol quando ele foi resfriado a 90°C. Em 90°C, 82,4 gramas (0,715 mol) de 85% de ácido o-fosfórico foram adicionados. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos, e então ela foi resfriada a 100°C. A 100°C, 183,7 gramas de água deionizada foram adicionadas em cerca de uma hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C depois por 2 horas. Naquele ponto, foi resfriada a 90°C e 190,2 gramas (1,430 mol) de diisopropanolamina e 985,9 gramas de Cymel 1130 (disponível na Cytec Industries, Inc.) foram adicionadas. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Deste material, 4800 gramas foram agitadas dentro de 3926,5 gramas de água deionizada, seguido pela adição de 918,6 gramas de água deionizada, então finalmente 1134,7 gramas de água deionizada. A dispersão final evidenciando 37,1% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 11 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0187] Um frasco de 4 gargalos de fundo redondo com 3000 ml foi equipado com um agitador com sustentação, um condensador resfriado com água, uma sonda termoacoplada com um adaptador

de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 400,8 gramas (1,0660 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente de 188), 128,9 gramas (0,565 mol) de bisfenol A, e 102,5 gramas de 2-n-butoxietanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 0,4 gramas de iodeto de trifenilfos-fônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Esta foi aquecida até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 66,8 gramas de 2-n-butoxietanol quando ele foi resfriado a 90°C. Em 90°C, 19,1 gramas (0,166 mol) de 85% de ácido o-fosfórico foram adicionados. Após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos, e então ela foi resfriada a 100°C. A 100°C, 35,0 gramas de água deionizada foram adicionadas em cerca de 45 minutos, e a mistura de reação foi mantida a 100°C depois por 2 horas. Naquele ponto, foi resfriada a 90°C e 53,5 gramas (0,402 mol) de diisopropanolamina, 202,1 gramas de Cymel 1130 (disponível na Cytec Industries, Inc.), e 90,9 gramas do aduto do Exemplo 12 foram adicionadas. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Deste material, 900 gramas foram agitadas dentro de 708,6 gramas de água deionizada, seguido pela adição de 169,3 gramas de água deionizada, então finalmente 209,2 gramas de água deionizada. A dispersão final evidenciando 38,7% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 12 - Preparação do Aduto:

[0188] Um frasco de 4 gargalos de fundo redondo de 1 litro foi equipado com um agitador com sustentação, um condensador resfriado com água, uma sonda termoacoplada com um adaptador

de entrada de nitrogênio e uma manta eletricamente aquecida. O frasco foi carregado, de modo a, com 40,2 gramas de mercaptobenzotiazol, 92,5 gramas EPON 828 e 192,0 gramas de metil amil cetona. A reação foi aquecida a 50°C e mantida durante 1 hora. A temperatura foi aumentada até o refluxo ocorrer (116°C). A reação foi mantida por 6 horas e o condensador foi substituído com um cabeço de destilação e condensador. A manta de aquecimento foi ajustada para 118°C e os componentes voláteis foram removidos (173 g) até um ajuste de temperatura ser alcançada. O material final foi de 86% de sólidos e o produto desejado foi confirmado através da ressonância magnética nuclear.

Exemplos 13-15 - Preparação das Composições de Revestimentos:  
[0189] As composições de revestimento usando os ingredientes e quantidades (partes em peso) listadas na Tabela 3. O pH e a condutividade da composição final também é ajustada na Tabela 3.

Tabela 3

Ingredientes	Exemplo 13	Exemplo 14	Exemplo 15
Dispersão do exemplo 9	1546,8	--	--
Dispersão do exemplo 10	--	2212,4	--
Dispersão do exemplo 11	--	--	1543,6
Pasta de pigmento <sup>1</sup>	331,1	455,0	331,1
Água deionizada	1922,2	2555,1	1925,4
pH <sup>2</sup>	8,34	8,69	8,25
Condutividade ( $\Omega^{-1}$ ) <sup>3</sup>	974	807	985

[0190] Em cada caso, a dispersão foi adicionada em um recipiente do tipo galão. Sob agitação, a pasta de pigmento foi adicionada à dispersão junto com a água deionizada. Os sólidos do banho final foram cerca de 20% com um pigmento para a proporção de resina de 0,2:1,0. Cinquenta por cento do banho total foi removido por ultrafiltração e substituído com água deionizada.

Substratos de Teste:

[0191] Painéis expostos de alumínio 2024-T3 foram limpos através da imersão em uma solução de RIDOLINE 298, um limpador alcalino, disponível na Henkel Corporation, por dois minutos em 130°F. Após a limpeza alcalina, os painéis foram imersos em água de torneira para lavagem por um minuto em condições ambiente. Os painéis foram então imersos em uma solução de DEOXIDIZER 6/16, um desoxidante ácido disponível na Henkel Corporation, para dois minutos e trinta segundos em condições ambiente. Após o desoxidante ácido, os painéis foram imersos em água de torneira para um minuto em condições ambiente seguido por uma lavagem de pulverização final de água deionizada. Os painéis foram secos ao ar antes do uso.

[0192] As composições de revestimento dos Exemplos 5, 13, 14 e 15 foram depositados em painéis limpos e desoxidados que tem 2 ¾" por 6". Isto foi feito através do aquecimento das composições de revestimento dos Exemplos 14 e 15 a 90°F (32°C). Os painéis foram imersos em um banho da composição de revestimento sob agitação e então impressos com 85 a 275 volts por 90 segundos e termicamente curados durante 30 minutos a 200°F (93°C), com a exceção do Exemplo 15 que foi curado por 60 minutos, para conseguir uma espessura de película de cerca de 0,8 milésimos.

[0193] A adesão vedante foi avaliada usando o vedante PR-1776 M B-2, comercialmente disponível na PRC-DeSoto International, Inc.. Os painéis foram preparados por ASS5127/1B com as modificações a seguir: faixas metálicas de alumínio foram utilizadas no lugar de telas de fios ou reforços em tecidos. As faixas metálicas têm 0,005" de espessura medindo 1" de largura por 12" de comprimento. A

preparação da folha metálica incluiu abrasão de arraste com pás SCOTCH BRITE™ cinzas, limpeza com solvente por AS5127/1B, e aplicação do promotor de adesão PR-148, comercialmente disponível na PRC-DeSoto International, Inc., de acordo com as instruções do fabricante. Os painéis foram curados por 14 dias a temperatura ambiente e condições de umidade relativa e, então testados quanto a resistência de descamação para AS5127/1B. Os resultados estão representados na Tabela 4.

Tabela 4

Ex.	Painel #	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 1 N/25 mm	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 2 N/25 mm	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 3 N/25 mm	Resistência a descamação <sup>1</sup> leitura 4 N/25 mm	Resistência a descamação média N/25 mm	% coesiva <sup>2</sup>
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

<sup>1</sup>resistência à descamação é uma medida da força requerida para puxar a faixa metálica fora do substrato;

<sup>2</sup>% coesiva refere-se à porção da área superficial do substrato para a qual o vedante permanece aderida após a faixa metálica ser puxada para fora do substrato (resultado é relatado como a média de quatro leituras).

Exemplo 16 - Preparação da dispersão resinosa aquosa:

[0194] Um frasco de 4 gargalos com fundo redondo de 3 litros foi equipado com um agitador com sustentação, um condensador resfriado à água, uma sonda termoacoplada com adaptador de entrada de nitrogênio e uma manta aquecida eletricamente. O frasco foi carregado com 727,9 gramas (3,87 mol) de éter de diglicidila de bisfenol A (peso equivalente

de 188), 229,8 gramas (2,02 mol) de bisfenol A, e 186,1 gramas de 2-n-butoxietanol. Sob uma manta de nitrogênio, esta mistura foi agitada e aquecida a 115°C. Em 115°C, 0,7 gramas de iodeto de trifenilfosfônio de etila (disponível na Sigma-Aldrich) foi adicionado. Este foi aquecido até um exoterma iniciar, e a mistura de reação foi mantida em ou acima de 165°C durante 60 minutos. À mistura de reação foram adicionadas 115,2 gramas de 2-n-butoxietanol quando ele foi resfriado a 90°C. Em 90°C, 28,5 gramas de 85% de ácido o-fosfórico foram adicionados e após o exoterma, a mistura de reação foi mantida a 120°C durante 30 minutos. A mistura de reação 41,0 gramas de 2-mercaptobenzotiazol foi adicionada e a mistura de reação foi mantida a 120°C por 30 minutos, e então foi resfriada a 100°C. A 100°C, 63,6 gramas de água deionizada foram adicionadas em cerca de uma hora, e a mistura de reação foi mantida a 100°C depois por 2 horas. Naquele ponto, foi resfriada a 90°C e 65,8 gramas de diisopropanolamina, e 341,3 gramas de Cymel 1130 (disponível na Cytec Industries, Inc.) foram adicionadas. A mistura foi mantida a 90°C durante 30 minutos. Deste material, 1608 gramas foram agitadas dentro de 1295,3 gramas de água deionizada e a dispersão foi agitada por 1 hora, seguido pela adição de 305,6 gramas mais água deionizada, então finalmente, 377,5 gramas de água deionizada. A dispersão final evidenciou 34,0% de sólidos após 1 hora a 110°C.

Exemplo 17 - Preparação de Composições de revestimento:

[0195] Uma composição de revestimento foi preparado usando os ingredientes e quantidades (partes em peso) listados na Tabela 5. O pH e a condutividade da composição final também é representado na Tabela 5.

Tabela 5

Ingredientes	Exemplo 13
Dispersão do exemplo 16	1577,9
Pasta de pigmento <sup>1</sup>	331,1
Água deionizada	1891,1
pH <sup>2</sup>	8,56
Condutividade ( $\Omega^{-1}$ ) <sup>3</sup>	973

<sup>1</sup>pasta de pigmento cinza, ACCP-1120, disponível na PPG Industries, Inc., 51,4% de sólidos;

<sup>2</sup>medido com um medidor ACCUMET de pH, comercialmente disponível na Fisher Scientific;

<sup>3</sup>medido com um medidor de condutividade, comercialmente disponível na YSI, Inc.

[0196] Em cada caso, a dispersão foi adicionada a um recipiente do tipo galão. Sob agitação, a pasta de pigmento foi adicionada para a dispersão junto com a água deionizada. O banho final de sólidos foi de cerca de 20% com um pigmento para a proporção de resina de 0,2:1,0. 50 por cento do banho total foi removido através da ultrafiltração e substituição com água deionizada.

#### Substratos de Teste:

[0197] Painéis expostos de alumínio 2024-T3 foram limpos através da imersão em uma solução de RIDOLINE 298, um limpador alcalino, disponível na Henkel Corporation, por dois minutos em 130°F. Após a limpeza alcalina, os painéis foram imersos em água de torneira para lavagem por um minuto em condições ambiente. Os painéis foram então imersos em uma solução de DEOXIDIZER 6/16, um desoxidante ácido disponível na Henkel Corporation, para dois minutos e trinta segundos em condições ambiente. Após o desoxidante ácido, os painéis foram imersos em água de torneira para um minuto em condições ambiente seguido por uma lavagem de pulverização final de

água deionizada. Os painéis foram secos ao ar antes do uso.

[0198] As composições de revestimento do Exemplo 17 foram depositados em painéis limpos e desoxidados que tem 2 ¾" por 6". Isto foi feito através do aquecimento das composições de revestimento do Exemplo 17 a 90°F (32°C). Os painéis foram imersos em um banho da composição de revestimento sob agitação e então impressos com 85 a 275 volts por 90 segundos e termicamente curados durante 30 minutos a 200°F (93°C) para conseguir uma espessura de película de cerca de 0,8 milésimos.

[0199] A adesão vedante foi avaliada usando o vedante PR-1776 M B-2, comercialmente disponível na PRC-DeSoto International, Inc.. Os painéis foram preparados por ASS5127/1B com as modificações a seguir: faixas metálicas de alumínio foram utilizadas no lugar de telas de fios ou reforços em tecidos. As faixas metálicas foram 0,005" de espessura medindo 1" de largura por 12" de comprimento. A preparação da folha incluiu abrasão de arraste com pás SCOTCH BRITE™ cinzas, limpeza com solvente por AS5127/1B, e aplicação do promotor de adesão PR-148, comercialmente disponível na PRC-DeSoto International, Inc., de acordo com as instruções do fabricante. Os painéis foram curados por 14 dias a 77°F e 50% de umidade relativa e, então testado quanto a resistência de descamação para AS5127/1B. Os resultados estão representados na Tabela 6.

Tabela 6

Ex.	Resis- tência a descamação <sup>1</sup> leitura 1 N/25 mm	Resis- tência a descamação <sup>1</sup> leitura 2 N/25 mm	Resis- tência a descamação <sup>1</sup> leitura 3 N/25 mm	Resis- tência a descamação <sup>1</sup> leitura 4 N/25 mm	Resis- tência a descamação média N/25 mm	% coesiva <sup>2</sup>
17	171	184	190	203	187	85

<sup>1</sup>resistência à descamação é uma medida da força requerida

para puxar a faixa metálica fora do substrato;

<sup>2</sup>% coesiva refere-se à porção da área superficial do substrato para a qual o vedante permanece aderida após a faixa metálica ser puxada para fora do substrato (resultado é relatado como a média de quatro leituras).

[0200] Embora concretizações particulares desta invenção tenham sido descritas acima, com o propósito de ilustração, será evidente aos técnicos no assunto que numerosas variações dos detalhes da presente invenção podem ser feitas sem fugir da invenção, como definida nas reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma dispersão resinosa aquosa de base neutralizada, caracterizado pelo fato de compreender:

(a) adicionar um azol enxofre funcional para uma composição compreendendo uma resina epóxi fosfatada derivada de pelo menos (i) um poliepóxido, e (ii) um ácido fosforoso;

(b) adicionar uma base à composição após pelo menos uma porção do azol enxofre funcional ter sido adicionado; e

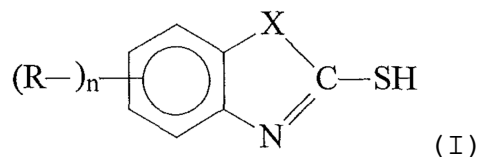
(c) adicionar água à composição após pelo menos uma porção da base ter sido adicionada à composição,

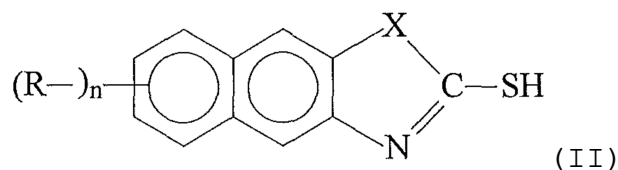
Sendo que a composição resinosa compreende uma resina epóxi fosfatada não coagulada compreendendo o produto de reação de reagentes compreendendo um poliepóxido, um azol enxofre funcional, e um ácido fosforoso.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a base ser adicionada após pelo menos 50% em peso da quantidade total de azol enxofre funcional desejada ter sido adicionada à dispersão.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o azol enxofre funcional compreender um mercaptoarilimidazol, um mercaptoariloxazol, e/ou um mercaptoariltiazol.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de o mercaptoarilimidazol, mercaptoariloxazol, ou mercaptoariltiazol ser representado pela estrutura (I) ou (II):

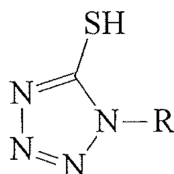




onde: (i) X representa N, O ou S; (ii) R representa hidroxila, hidrogênio, arila, alquila, aralquila, ou um átomo de halogênio; e (iii) n ser um inteiro de 0 a 4.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de oazol enxofre funcional compreender um tetrazol.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de o tetrazol ser representado pela estrutura:



onde R representa um radical orgânico tendo um total de 1 a 3 átomos de carbono.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de R ser um grupo fenila.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de oazol enxofre funcional estar presente em uma quantidade de 0,01 a 0,25 mol de tiol para um equivalente de epóxi.

9. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o ácido fosforoso compreender uma mistura compreendendo: (1) um ácido fosfórico; e (2) um ácido organofosfônico e/ou um ácido organofosfinico.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de a mistura compreender de 0,1 a 0,8 mol de ácido fosfórico para um equivalente de epóxi e de 0,01 a 0,4 mol de ácido fosfônico e/ou um ácido organofosfinico por equivalente

de epóxi.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente a adição de um agente de cura para a dispersão resinosa aquosa.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o agente de cura compreender um aminoplasto.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a resina epóxi fosfatado estar presente em uma quantidade de pelo menos 50 por cento em peso, com base no peso total de sólidos de resina da dispersão.