

Способ предотвращения образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличения срока годности дисперсии

Область техники

5 Настоящее изобретение относится к способу предотвращения образования соединений полиуретановых отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличения срока годности дисперсии в герметично закрытых аэрозольных баллончиках под давлением.

10 Настоящее изобретение также относится к способу приготовления дисперсии, помещаемой в герметично закрытые баллончики под давлением, таким образом, чтобы упомянутая дисперсия имела увеличенный срок годности.

15 Краскообразующая дисперсия под давлением в герметично закрытом аэрозольном баллончике, при этом упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности.

Дополнительно настоящее изобретение относится к краскообразующей дисперсии, помещенной в герметичный аэрозольный баллончик под давлением, при этом имеет место реакция, которая увеличивает срок годности дисперсии.

20 Уровень техники

25 На протяжении многих лет были известны разнообразные аэрозольные составы для аэрозольных красок и адгезивных систем, упакованных в баллончики. В основном применялись однокомпонентные аэрозольные краски и адгезивные составы, но в последние несколько лет все большее значение приобретают двухкомпонентные краски и адгезивные системы, состоящие из двухкомпонентных красящих или адгезивных составов.

30 Однокомпонентные аэрозольные составы подходят для использования при их упаковке в традиционные аэрозольные баллончики, то есть в аэрозольные баллончики, имеющие только одну камеру. Двухкомпонентные аэрозольные составы обычно подходят для использования только при их упаковке в аэрозольные баллончики, имеющие, по меньшей мере, две камеры.

Двухкомпонентные аэрозольные краски и адгезивные системы содержат в аэрозольном баллончике связующее, отверждающий компонент, такой как отвердитель или структурообразующий компонент, пропеллент и, в некоторых случаях, растворитель. Связующее и отвердитель в аэрозольном баллончике обычно упакованы в отдельные камеры. Такие типы аэрозольных баллончиков также называют баллончиками «баллон в баллоне» или «2-камерными» баллончиками. Непосредственно перед использованием баллончика, одна из камер протыкается таким образом, чтобы связующее и отвердитель вступили в контакт между собой внутри баллончика. Как только связующее и отвердитель вступили в контакт внутри баллончика, между ними немедленно начинается реакция, и состав аэрозоля готов к использованию путем распыления.

Одним из примеров двухкомпонентной системы аэрозольной краски является полиуретановая система. Двухкомпонентный полиуретановый аэрозольный состав содержит связующее, гидроксильную группу, содержащую акрилат или полиэфирную смолу, и полиизоцианат в качестве отверждающего компонента в отдельной камере. Баллончики такого типа с аэрозольной краской используются для нанесения праймера, грунтовок, отделочных покрытий и т. д., в основном для транспортных средств, таких как легковые автомобили, грузовики, автобусы, железнодорожный транспорт и контейнеры.

EP 1125997 B1 раскрывает состав аэрозоли для двухкомпонентной системы аэрозольной краски в баллончиках. Окрасочный материал, который состоит из акриловых смол, содержащих гидроксильную группу, и отвердителя, который состоит из алифатических полиизоцианатов, помещается в две отдельные камеры внутри аэрозольного баллончика и объединяется только непосредственно перед применением. Компоненты совместно распыляются из аэрозольного баллончика при помощи газа-пропеллента, состоящего из смеси пропана/бутана.

Другим примером двухкомпонентной аэрозольной красочной и адгезивной системы является эпоксидная система. Эпоксидная система содержит исходное соединение эпоксидной смолы в качестве связующего и, обычно, амин в качестве отвердителя. Двухкомпонентные эпоксидные системы, в дополнение к использованию в сфере автотранспорта, широко применяются в промышленности и потребительской сфере, в строительной отрасли, машиностроении и т.д. Например, EP 1427767 B1 раскрыва-

ет двухкомпонентную аэрозольную красочную и адгезивную систему, упакованную в баллончик с эпоксидной красочной и адгезивной системой, особенно подходящую для целей ремонта. Аэрозольная красочная и адгезивная система в аэрозольном баллончике содержат аэрозольный состав на основе двухкомпонентной эпоксидной технологии, содержащий (i) исходную эпоксидную смолу, (ii) смесь растворителей, (iii) газ-пропеллент и (iv) отверждающий компонент эпоксидной смолы в отдельной камере для использования в качестве отверждающей структурной составляющей для исходной эпоксидной смолы.

- 5
- 10 В известных двухкомпонентных аэрозольных красочных и адгезивных системах связующее и отвердитель помещены в отдельные камеры внутри аэрозольного баллончика таким образом, что реакция между связующим и отвердителем невозможна. Как только связующее и отвердитель вступают в контакт вследствие прокалывания одной из камер, в аэрозольном
- 15 составе сразу же начинается реакция отверждения. Следовательно, такой тип аэрозольных составов следует полностью использовать за один раз, так как внутри баллончика уже началась реакция отверждения. Срок годности таких двухкомпонентных аэрозольных красочных и адгезивных систем ограничен максимум 2-3 днями после первого применения. До-
- 20 полнительно, двухкамерные аэрозольные баллончики сложны и дороги в изготовлении.

Также имеются аэрозольные красочные и адгезивные системы на основе эпоксидной смолы или полиуретановой смолы, для которых используется одно отделение, то есть также имеются однокамерные баллончики. В

25 этих системах отдельные реакционноспособные компоненты, то есть упомянутые эпоксидные или полиуретановые смолы и их отверждающие прекурсоры, до начала использования баллончика находятся в латентной форме. Однако, такие решения имеют два важных недостатка: либо они вообще не могут находиться во влажных условиях, в результате чего срок

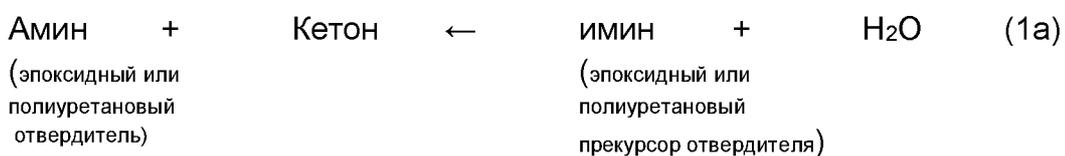
30 годности, вероятно, будет ограничен, либо с их помощью не могут быть приготовлены высококачественные краски.

Последний недостаток связан с тем, что для получения стабильности всей смеси аэрозоля в баллончике эти аэрозоли, известные из уровня техники, содержат так много сухих или жидких поглотителей влаги, что

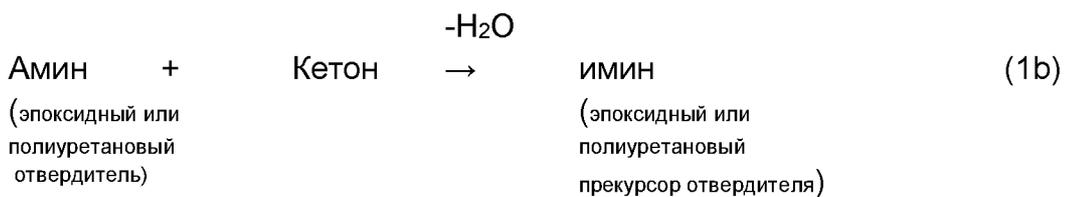
35 они полностью изменяют структуру и качество покрытия, которое должно быть сделано при помощи этих аэрозольных составов. Поглотители влаги

не являются материалом, связанным с краской, но они повлияют, например, на глянец и адгезию поверхности краски, и поэтому они используются, например, в качестве наполнителей в праймере.

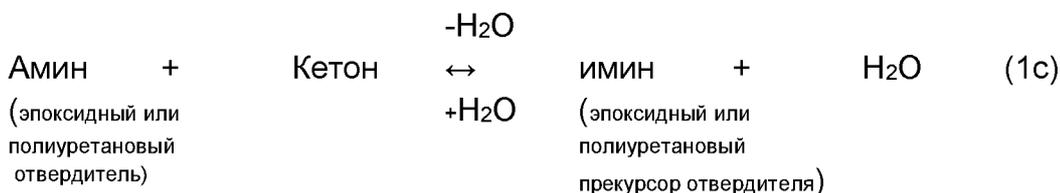
Из уровня техники известно, что эти сухие и жидкие поглотители влаги используются для блокирования влияния влаги окружающей среды в композициях красочных и адгезивных систем на основе эпоксидных смол путем воздействия на кетон-иминный баланс и, следовательно, на образование соединений (эпоксидных) отвердителей (аминов) в реакциях (1a - 1c):



10 или



Что также может быть представлено в виде равновесия обратимой реакции:



- 5 Удаляя воду с правой стороны реакции гидролиза (1a) или удаляя воду со стадии расщепления в реакции конденсации (1b) при помощи поглотителей влаги, можно либо предотвратить образование аминов (соединений эпоксидного или полиуретанового отвердителя) в реакции (1a) или сместить равновесие реакции (1b) в сторону образования иминов (прекурсоров эпоксидного или полиуретанового отвердителя) вместо аминов (эпоксидного или полиуретанового отвердителей).

Из уровня техники известно, что изобретатели добавили большие количества поглотителей влаги для управления образованием эпоксидных или полиуретановых отвердителей в упомянутой выше реакции (1a) между имином и водой. Удаление воды поглотителями также изменяет реакцию (1b) в сторону образования большего количества иминов. Количество поглотителей влаги, используемое для управления реакциями 1a и 1b, так высоко, что это ухудшает качество покрытия, которого следовало бы достичь. При использовании поглотителей влаги будет иметься тенденция к снижению качества красок, поскольку поверхность пленки краски будет оставаться мягкой или хрупкой, а также, если в аэрозольном составе для управления образованием эпоксидных отвердителей используется большое количество поглотителей влаги, то невозможно будет получить высокоглянцевое прозрачное покрытие или высокоглянцевое цветное покрытие. Следовательно, на основе этих известных одно- или двухкомпонентных аэрозольных составов в одном баллончике не могут быть приготовлены высококачественные краски.

Например, в реферате документа JP2004035947 раскрывается состав двухкомпонентного аэрозоля для аэрозольного баллончика. В составе содержится эпоксидная смола, такая как бисфенол типа А, имин в качестве прекурсора отвердителя и пропеллент. Недостатком и проблемой данного типа раствора, как правило, является наличие влаги в аэрозоль-

ном составе, вызывающее преждевременное отверждение уже в баллончике. Следовательно, ключевым требованием являются условия нулевой влажности среды нахождения прекурсоров и упаковочной среды. Дополнительно, в данном патентном документе предложено обеспечить сухие условия за счет добавления поглотителей влаги. Как упомянуто выше, добавление поглотителей влаги предотвратит преждевременное образование соединений отвердителей, поскольку это повлияет на иминкетонный баланс в реакциях (2a) и (2b). Однако, добавление поглотителей влаги отрицательно повлияет на качество краски и, следовательно, основное применение раскрытого двухкомпонентного аэрозоля такого типа – это праймер с глянецом <5.

В патентном документе JP2004035947 также раскрывается двухкомпонентный аэрозольный состав на основе эпоксидной смолы, который может применяться внутри аэрозольного баллончика, при этом эпоксидная смола и отвердитель, перед изготовлением краски или лака, перемешиваются продолжительное время в одном и том же отсеке аэрозольного баллончика. Однако, также в данном патентном документе используются поглотители влаги для удаления из аэрозоля излишков воды. Эти поглотители не дадут возможности получить серийные высокогляцевые краски 2К и, следовательно, этот двухкомпонентный аэрозоль подходит только для изготовления праймеров.

Раскрытие изобретения

Задача настоящего изобретения состояла в том, чтобы устранить недостатки упомянутого выше уровня техники.

Исходя из упомянутого известного уровня техники, возникла общая потребность в двухкомпонентной аэрозольной красочной и адгезивной системе на основе полиуретана, для которой может быть достигнут увеличенный срок хранения без опоры на использование поглотителей влаги, в особенности на сухие поглотители влаги, использование которых оказалось проблематичным.

Первой основной задачей настоящего изобретения было обеспечить аэрозольную дисперсию на основе полиуретановой смолы, такую как кра-

сочная и адгезивная система, которая имела бы высокую стабильность и длительный срок годности в герметичном аэрозольном баллоне.

5 Специальной задачей настоящего изобретения было создание аэрозольной дисперсии, находящейся под давлением в аэрозольном баллончике, которая была бы стабильной в течение длительного периода времени и которая обеспечила бы возможность успешного повторного использования после первоначального первого использования в любое время в течение, по меньшей мере, одного года, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, по меньшей мере, трех лет.

10 Второй основной задачей настоящего изобретения было управление равновесием реакции между прекурсорами полиуретанового отвердителя и полиуретановыми отвердителями (аминами), представленными в реакциях 1a–1c, таким образом, чтобы это также позволило создавать высококачественные краски и праймеры.

15 Вторая основная задача подразумевает, что задача настоящего изобретения была в том, чтобы предотвратить образование соединений полиуретановых отвердителей из полиуретанового прекурсора в двухкомпонентной аэрозольной красочной и адгезивной системе на основе полиуретана так, чтобы это не повлияло отрицательно на качество краски, которая должна быть изготовлена из упомянутого аэрозольного состава.

20 Вторая основная задача также подразумевает, что используемый способ должен позволять изготавливать широкий диапазон высокогляцевых красок, высокопрозрачных лаков или покрытий, адгезивных систем и праймеров с высокой степенью адгезивности, а также красок с хорошей
25 твердостью поверхности и устойчивостью к коррозии. В этой связи следует отметить, что в особенности сухие поглотители влаги снижают устойчивость к коррозии; праймеры не могут использоваться в качестве поверхностных красок, так как они включают в себя наполнители (сухие поглотители влаги) и, таким образом, пленка праймера будет пропускать
30 влагу. В случае, когда эпоксидная краска содержит сухие поглотители влаги, вода может оставаться внутри эпоксидной краски после формирования пленки краски. Это может стать причиной возникновения коррозии.

Настоящее изобретение предлагает способ предотвращения образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличе-

5 ния срока годности дисперсии, находящейся в герметичном баллончике как описано в пп. 1 и 2 формулы изобретения, способ приготовления упомянутой дисперсии в герметичном баллончике как описано в пп. 15 и 16 формулы изобретения, а также образование краски, дисперсии под давлением в виде герметично упакованного аэрозоля как описано в п. 24 формулы изобретения.

10 Эта заявленная двухкомпонентная аэрозольная красочная и адгезивная система имеет длительный срок хранения, проста в изготовлении и использовании, может быть использована повторно, не отвердевает преждевременно из-за влажности окружающей среды и позволяют получать высококачественные краски.

15 Более точно, настоящий способ относится к способу предотвращения образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличения срока годности дисперсии в герметично закрытом аэрозольном баллончике под давлением, содержащем краскообразующую дисперсию, которая непосредственно после герметизации баллончика содержит сжиженный пропеллент, смолы на основе полиуретана в количестве W2, прекурсор отвердителя полиуретановых смол в количестве W3, причем прекурсоры уретановых отвердителей выбирают из группы, содержащей
 20 имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, азол, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазол, например, оксазолидин и альдимин и их смеси, несвязанную воду в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., и помещенную внутрь упомянутого баллончика перед
 25 его герметизацией, наряду с другими упомянутыми веществами, образующими дисперсию. В упомянутом способе

- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ (MDI), ГМДИ (HDI), ИФДИ (IPDI), ТДИ (TDI) и блокированных фенолом ТДИ (TDI) форполимеров,

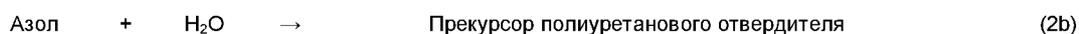
30 - дисперсный раствор содержит также кетоны и слабую кислоту в качестве катализатора, предотвращающего образование аминов полиуретанового отвердителя из прекурсоров полиуретанового отвердителя,

- количество упомянутой слабой кислоты подобрано таким образом, что она катализирует реакцию (2; 2a1), сдвигая равновесие обратимой реак-

ции (2а; 2а1), по альтернативным путям А или В, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя:



5 или



10 при этом упомянутый полиуретановый отвердитель представляет собой соединение, по меньшей мере, с амином и, возможно, также с гидроксильной функциональной группой, причем упомянутая обратимая реакция (2; 2а1) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике, так что количество несвязанной воды (W1) не меняется и остается в интервале 1–10000 м.д. между двумя последовательными применениями баллончика.

15

Настоящее изобретение относится к способу предотвращения образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличения срока годности дисперсии в герметично закрытом аэрозольном баллончике под давлением, содержащем краскообразующую дисперсию, которая содержит после герметизации баллончика: сжиженный пропеллент, полиуретановые смолы в количестве W2, эпоксидные смолы в количестве W4, прекурсор отвердителя в количестве W3 упомянутых полиуретановых смол и прекурсоры отвердителя упомянутых эпоксидных смол в количестве W5,

25

причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя и прекурсоры эпоксидного отвердителя выбирают из группы, содержащей имин,

енамин, основание Манниха, основание Шиффа, азол, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазол, например, оксазолидин и альдимин и их смеси, несвязанную воду в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., и помещенную внутрь упомянутого баллончика перед его герметизацией, наряду с другими упомянутыми веществами, образующими дисперсию. В упомянутом способе

5 - полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ (MDI), ГМДИ (HDI), ИФДИ (IPDI), ТДИ (TDI) и блокированных фенолом ТДИ (TDI) форполимеров,

10 - дисперсия содержит также кетоны и слабую кислоту, в качестве катализатора, чтобы предотвращать образование полиуретановых отвердителей из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя, а также предотвращать образование эпоксидных отвердителей из упомянутых прекурсоров эпоксидного отвердителя, причем упомянутый полиуретановый отвердитель представляет собой соединение, включающее в себя, по меньшей мере, амин и, возможно, также гидроксильную функциональную группу, а эпоксидный отвердитель представляет собой соединение, включающее аминную функциональную группу,

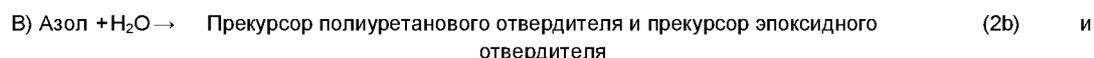
15 количество упомянутой слабой кислоты подобрано таким образом, что она катализирует реакцию (2; 2a2), сдвигая равновесие обратимой реакции (2; 2a2) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и полиуретановым отвердителем и эпоксидным отвердителем

20 обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя:

25



или



причем упомянутая обратимая реакция (2а; 2а2) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике, так что количество несвязанной воды не меняется и остается в интервале 1–
5 10000 м.д. между двумя последовательными применениями баллончика.

Настоящее изобретение относится также к способу приготовления дисперсии с увеличенным сроком годности, в герметичном баллончике, при этом данный способ содержит получение краскообразующей дисперсии
10 из краскообразующих веществ, которые содержат полиуретановые смолы и прекурсоры полиуретановых отвердителей, слабую кислоту, кетон(ы) и, возможно, органический растворитель, следующим образом: смешивают соединения и направляют полученную смесь в аэрозольный баллончик, а также обеспечивают поступление пропеллента в баллончик и герметизируют баллончик или
15 герметизируют баллончик и направляют упомянутые краскообразующие

герметизируют баллончик и направляют упомянутые краскообразующие вещества в баллончик до или после герметизации, по отдельности или в комбинации друг с другом, а также обеспечивают поступление пропеллента в баллончик после герметизации баллончика;

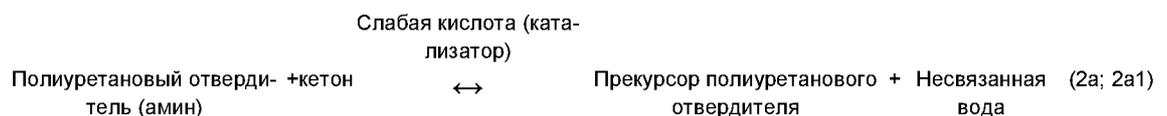
20 причем наряду с упомянутыми веществами, содержащимися в краскообразующей дисперсии, в упомянутый баллончик также вводят несвязанную воду в количестве W1, при этом количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д. Приготовленная дисперсия в баллончике содержит

25 - слабую кислоту в качестве катализатора, предотвращающего образование аминов полиуретанового отвердителя из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя.

Данное изобретение также относится к способу увеличения срока годности дисперсии, приготовленной в герметичном баллончике, причем данный способ дополнительно содержит следующие этапы: добавляют полиуретановую смолу и прекурсор полиуретанового отвердителя в отдельные герметичные отсеки внутри баллончика; добавляют слабую кислоту и, возможно, растворитель внутрь баллончика; а также обеспечивают поступление пропеллента внутрь баллончика; герметизируют баллончик; а
30 также смешивают вместе краскообразующие вещества, слабую кислоту и,
35

возможно, растворитель внутри, в одном и том же отсеке аэрозольного баллончика для изготовления дисперсии, причем, наряду с упомянутыми веществами, содержащимися в краскообразующей дисперсии, в упомянуый баллончик также вводят несвязанную воду в количестве W1, при этом количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д. В упомянутом способе

слабая кислота предотвращает образование аминов полиуретанового отвердителя из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя, за счет сдвига равновесия обратимой реакции (2а; 2а1) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутого исходного прекурсора полиуретанового отвердителя:



причем упомянутая обратимая реакция (2а) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике.

Данное изобретение также относится к получению краскообразующей дисперсии под давлением в герметичном аэрозольном баллончике и с увеличенным сроком хранения, причем указанная дисперсия была приготовлена следующим образом

а) получают дисперсию, образующую краску, путем смешения полиуретановой смолы и прекурсора полиуретанового отвердителя, а также возможно примешивают органический растворитель, красящие вещества и добавки; направляют упомянутую смесь внутрь аэрозольного баллончика; добавляют пропеллент в упомянутый баллончик; добавляют, наряду с упомянутыми образующими краску веществами, дополнительно 1–10000 м.д. несвязанной воды в упомянутый баллончик; герметизируют баллончик;

либо

б) получают дисперсию, образующую краску, следующим способом: добавляют полиуретановую смолу и прекурсор полиуретанового отвердителя

ля, а также, возможно, органический растворитель, красящие вещества и добавки в аэрозольный баллончик; и добавляют пропеллент в упомянутый баллончик; добавляют, наряду с упомянутыми образующими краску веществами, дополнительно 1–10000 м.д. несвязанной воды в упомянутый баллончик; герметизируют баллончик; смешивают внутри баллончика упомянутые, краскообразующие вещества друг с другом для формирования краскообразующей дисперсии; при этом упомянутую герметизацию баллончика производят до или после добавления в баллончик веществ, образующих дисперсию. Полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ (MDI), ГМДИ (HDI), ИФДИ (IPDI), ТДИ (TDI) и блокированных фенолом ТДИ (TDI) форполимеров,

d) прекурсоры полиуретанового отвердителя, выбирают из группы, состоящей из имида, енамина, основания Манниха, основания Шиффа, альдимида, оксазолидина и их смесей. В упомянутой дисперсии

15 - для увеличения срока годности дисперсии, в раствор с краскообразующими веществами, перед герметизацией баллончика, также вводят каталитическое количество слабой кислоты, причем данная слабую кислоту выбирают из группы, которая имеет значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9,9, предпочтительно от 1,2 до 5,2, количество слабой кислоты находится в диапазоне 0,01–10% от массы (массовая доля) аэрозольного состава, предпочтительно от 0,1 до 5%, еще более предпочтительно от 0,25 до 2%;

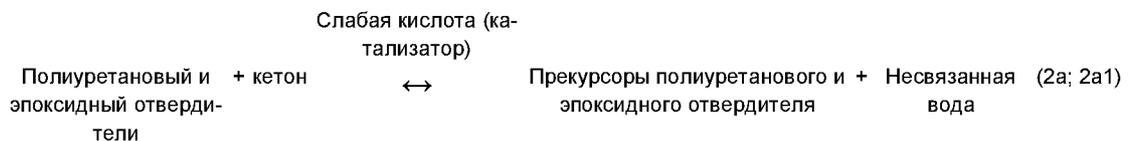
25 - слабая кислота катализирует обратимую реакцию (2а) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и полиуретаном и возможным прекурсором эпоксидного отвердителя, протекая в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике:



и обеспечивает образование гидролизированных продуктов упомянутых эпоксидного или полиуретанового отвердителей краскообразующей, находящейся под давлением дисперсии;

5 - количество упомянутых краскообразующих веществ: прекурсоры полиуретанового отвердителя, полиуретановые смолы, несвязанная вода, пропеллент, возможный органический растворитель и возможные красящие вещества составляют, по меньшей мере, 95% w/w от общего объема краскообразующего раствора, а оставшая часть упомянутого раствора состоит из возможных добавок.

10 В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения краскообразующую дисперсию получают путем смешивания полиуретановой смолы, прекурсора полиуретанового отвердителя, также эпоксидных смол и прекурсоров эпоксидного отвердителя на стадии а) или б), причем упомянутая слабая кислота катализирует обратимую реакцию (2а; 2а2) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсорами полиуретанового и эпоксидного отвердителя, при этом упомянутый эпоксидный отвердитель представляет собой соединение с
15 аминной функциональной группой, упомянутая реакция (2а; 2а2) протекает в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике:



20 и обеспечивает образование гидролизованных продуктов упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя краскообразующей, находящейся под давлением дисперсии.

В способе настоящего изобретения упомянутый способ дополнительно содержит распыление аэрозольной дисперсии из баллончика для образования слоя краски на целевой поверхности. Этот слой краски, после высыхания, обладает следующими свойствами.

25 В другом предпочтительном способе настоящего изобретения упомянутый способ дополнительно содержит повторное использование аэрозольной дисперсии, содержащей смесь краскообразующих веществ, содержащих полиуретановую смолу и прекурсор полиуретанового отвердителя; слабую кислоту и, возможно, растворитель после хранения упомянутой смеси в течение увеличенного срока хранения, составляющего от
30 полугода до 3-х лет. В течение всего времени хранения упомянутой дис-

персии обратимая реакция (2а) предотвращает образование аминов полиуретанового отвердителя из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя. Это сохраняет количество W1 несвязанной воды и количество W2 упомянутых полиуретановых смол, а также количество W3 упомянутого прекурсора отвердителя упомянутых полиуретановых смол на постоянном уровне, то есть оно остается неизменным между двумя последовательными применениями.

Настоящее изобретение также относится к краскообразующей дисперсии внутри закрытого аэрозольного баллончика между двумя применениями упомянутой краскообразующей дисперсии. Количество W1 несвязанной воды, количество W2 полиуретановых смол и количество W3 упомянутого прекурсора отвердителя упомянутых полиуретановых смол являются постоянными величинами, неизменны между этими двумя применениями. Количество W1 – в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д.

Обратимая реакция 2а происходит всегда между двумя последовательными применениями дисперсии краски.

Используемый в данном документе термин «несвязанная вода» означает молекулярную воду, присутствующую в составе, которая может вступить в реакцию с другим компонентом в данном составе. Это включает в себя, без ограничений, воду, растворенную в дисперсии краски или в газообразной части содержимого аэрозольного баллончика. Термин «несвязанная вода» исключает воду, которая не может вступать в реакции, такую как воду, связанную с чем-либо, например, в неорганических солях (таких, как гидраты) или воду, поглощенную чем-либо, например, молекулярными ситами или другие десиккантами или поглотителями влаги.

Используемый в данном документе термин «поглотитель влаги» означает вещество или химическое соединение, которое обладает способностью удалять свободную влагу из композиции. Поглотитель влаги может либо физически поглощать молекулы воды внутри своей структуры, например, как в случае молекулярных сит или силикагеля, либо представлять собой химически реакционноспособные соединения, которые связывают влагу в химической реакции, в результате чего образуется один или несколько новых химических веществ.

В частности, из настоящего изобретения должны быть исключены поглотители влаги, выбранные из группы, включающей в себя цеолит, карбид кальция, активированный уголь, диоксид кремния, активированный оксид алюминия, CaSO_4 , CaO , алкоксиды металлов и глину. Использование
5 этих поглотителей влаги ограничено таким образом, что они содержат менее 1% w/w от краскообразующей дисперсии в герметичном баллончике.

Количество сухих поглотителей влаги, в частности, в эпоксидной краскообразующей дисперсии, должно быть настолько низким, чтобы вся вода,
10 присутствующая в упомянутой дисперсии, была бы несвязанной водой. Несвязанная вода не будет являться проблемой, так как она реагирует с водой, имеющейся в воздухе, а затем реагирует с латентными эпоксидными и полиуретановыми отвердителями. Остальная часть несвязанной воды будет испаряться вместе с растворителями, иногда даже образуя
15 азеотроп.

Определение «аэрозольный баллончик» означает в данном документе то, что внутри аэрозольного баллончика имеется отсек, причем по меньшей мере часть красочной и адгезивной системы на основе эпоксидной или полиуретановой смолы, например, эпоксидная смола или полиуретановая смола и их прекурсоры отвердителя, сосуществуют в виде смеси в течение длительного периода времени хранения.
20

Использование баллончика означает распыление дисперсии из баллончика. «Два последовательных применения» баллончика означает распыление дисперсии из баллончика два раза в случае, когда между этими
25 двумя применениями прошел определенный промежуток времени (например, пара часов или дней или месяцев).

«Краска» в данном документе означает праймер, грунтовку, отделочное покрытие, финишное покрытие, цветное финишное покрытие, лак.

В настоящем изобретении под полиуретановым отвердителем и возможным эпоксидным отвердителем понимают химическое соединение, способное действовать в качестве отвердителя для полиуретановой смолы и, возможно, эпоксидной смолы, например, амин, который образуется, когда прекурсор отвердителя, такой как имин, енамин, альдимин, оксазолидин, основание Шиффа и/или основание Манниха реагирует с водой.
30

Отвердитель, который следует использовать в соответствии с настоящим изобретением, должен быть способен реагировать, по меньшей мере, с полиуретановой смолой и, возможно, также с имеющейся эпоксидной смолой, используемой для получения желаемых слоев покрытия, т.е. краски или адгезивного состава.

В настоящем изобретении под прекурсором отвердителя или, более конкретно, под прекурсором полиуретанового отвердителя понимают химическое соединение, способное образовывать полиуретановый отвердитель, т.е. соединение, содержащее подходящую аминную функциональную группу и/или гидроксильную функциональную группу.

В настоящем изобретении под слабой кислотой понимают кислоту, которая диссоциирует неполностью, с освобождением только некоторых своих атомов водорода в раствор.

В сущности, настоящее изобретение основано на изменении путей общей реакции 2a без использования излишнего количества поглотителей влаги, которые негативно влияют на многие параметры краски. Это достигается путем создания в герметичном аэрозольном баллончике пространства, в котором условия окружающей среды не имеют никакого влияния, а слабая кислота используется для контроля гидролиза прекурсоров отвердителя. Это означает, что содержимое краскообразующей дисперсии не изменится между двумя последовательными использованиями, а именно, сразу после закрытия баллончика и первого использования баллончика путем распыления из него краскообразующей дисперсии.

Слабая кислота не является частью какой-либо реакции, но гарантирует среду, которая запускает предпочтительную реакцию между остатками воды, которые в противном случае могли бы гидролизовать прекурсоры эпоксидного и полиуретанового отвердителя, всегда протекать в присутствии кетона таким образом, что реакции 2a1 и 2a2 приводят назад к исходным имину, кетимину, альдимину, основанию Манниха, основанию Шиффа, оксазолу, например, бисоксазолидину, бензоксазолидину или оксазолидину. Это непрерывный цикл, который поддерживает постоянное количество реагирующих веществ (воды, прекурсоров латентных отвердителей и эпоксидных и/или полиуретановых смол между моментами использования баллончика). Использование катализатора в виде слабой кислоты вместо поглотителей влаги для изменения пути реакции (1a) да-

ет возможность создать совершенно новую и отличающуюся линейку качественных продуктов. Из уровня техники известно, что использование поглотителей влаги при изменении пути или реакции (1а) привело к появлению низкоглянцевых продуктов, таких как праймеры и покрытия для защиты от коррозии.

Слабая кислота в настоящем способе необходима только в качестве катализатора, и ее требуемое для добавления количество оценивается или определяется на основе несвязанной воды, присутствующей в герметичном баллончике.

10 По существу, количество слабой кислоты должно составлять не менее 1 моля слабой кислоты на 1 моль несвязанной воды. Регулируя таким образом количество слабой кислоты, можно добиться того, что слабая кислота сможет эффективно катализировать реакцию 2а, так что будет предотвращено образование аминов всеми гидролизованными прекурсорами отвердителя. Остальное количество карбоновой кислоты будет действовать как катализатор в основании Шиффа, чтобы оставаться на стороне прекурсора в реакции 2а.

Дополнительно, в реакции 2а один моль прекурсора полиуретанового отвердителя будет реагировать с двумя молями несвязанной воды.

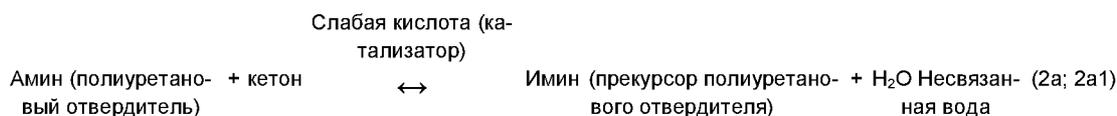
20 Говоря более конкретно, настоящее изобретение основано на предотвращении итоговой реакции (2а) с образованием полиуретанового отвердителя и, возможно, эпоксидного отвердителя путем использования катализатора, который сдвигает равновесие реакции 2а в сторону образования исходных аминов или соответствующих соединений вместо аминов отвердителя. Если катализатором является слабая кислота, она создаст среду слабой кислоты, которая сместит равновесие реакции 1с в сторону образования исходных аминов или соответствующих первоначальных соединений прекурсоров латентного отвердителя. Таким образом, настоящее изобретение основано на неожиданном открытии того факта, что может быть приготовлен стабильный аэрозольный раствор, содержащий полиуретановую смолу и прекурсор полиуретанового отвердителя, который будет добавлен в одно и то же пространство внутри обычного аэрозольного баллончика, если в это же пространство баллончика будет также добавлено каталитическое соединение, в предпочтительном варианте осуществления изобретения – слабая кислота. Добавление упомянутого

катализатора создаст внутри аэрозольного баллончика стабильную химическую среду. Если каталитическим соединением является слабая кислота, то это создаст внутри баллончика стабильную слабокислотную среду. Эта стабильная среда позволит создать внутри баллончика стабильный раствор, в котором количество любого компонента не будет меняться в промежутках между использованием баллончика, при хранении упомянутого баллончика в течение увеличенного срока. Наличие такой стабильной среды внутри баллончика предотвратит отверждение эпоксидной или полиуретановой смолы. Реакция отверждения предотвращается путем создания непрерывной реакции, которая не допускает образование отверждающих соединений амина из имина или, в более общем случае, из оснований Шиффа.

Добавление каталитического количества слабой кислоты, которая имеет значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9,9, предпочтительно от 1,2 до 5,2, позволяет компонентам состава содержать незначительные количества воды, образующиеся при транспортировке, приготовлении или обработке веществ и контейнеров. Слабую кислоту выбирают таким способом, чтобы она эффективно поддерживала равновесие состава на стороне прекурсора отвердителя даже в присутствии небольших количеств воды.

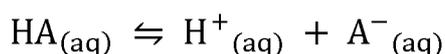
Таким образом, влияние несвязанной воды на процесс образования аминов (соединения полиуретанового отвердителя) из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя управляется полностью за счет использования слабой кислоты в качестве катализатора, заставляющего равновесную реакцию (1с) протекать по пути реакции 2а без удаления влаги, образовавшейся в реакции конденсации между кетоном и амином. В случае, когда прекурсором отвердителя является имин, присутствие слабой кислоты способствует образованию исходных иминов вместо аминов, если присутствуют кетон и вода. Этот же самый базовый принцип допускает наличие в упомянутом аэрозольном составе большего количества воды без образования аминных соединений отвердителя для полиуретана из прекурсоров его отвердителя. Прекурсором отвердителя для полиуретана может быть также альдимин, енамин, оксазол, предпочтительно оксазолидин или бисоксазолидин, основание Шиффа или основания Манниха вместо имина.

- В случае, когда прекурсором полиуретанового отвердителя является имин, результатом обратимой реакции прекурсора отвердителя с водой будут амин и кетон. Однако, в присутствии каталитического количества слабой кислоты, такой как карбоновая кислота, эта реакция сдвигается в сторону образования исходных иминов (+ вода) вместо аминов, таким образом предотвращая образование аминных отвердителей эпоксидной смолы следующим образом:



- Как упомянуто ранее, под слабой кислотой понимают кислоту, которая диссоциирует неполностью, с освобождением только некоторых своих атомов водорода в раствор.

- Таким образом, по сравнению с сильной кислотой, она менее способна отдавать протоны. Слабые кислоты ионизируются в водном растворе только в умеренной степени. Если слабая кислота представлена общей формулой HA, то в водном растворе все еще остается значительное количество недиссоциированной HA. Слабые кислоты диссоциируют в воде следующим образом:



- Сила слабой кислоты может быть представлена константой равновесия или процентом диссоциации. Равновесные концентрации реагирующих веществ и продуктов связаны с константой диссоциации кислоты, K_a :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

- Чем больше значение K_a , тем большему образованию H^+ это способствует и тем ниже значение pH раствора. Значение K_a для слабых кислот обычно варьируется в пределах $1,8 \times 10^{-16}$ и 55,5. Для многих практических целей более удобно обсуждать, используя логарифмическую константу, pK_a

$$pK_a = -\log_{10} K_a$$

Слабая кислота обычно имеет значение pK_a в пределах диапазона приблизительно от -2 до 12 в воде.

5 В настоящем изобретении слабую кислоту выбирают из группы, которая имеет значение константы диссоциации pK_a в диапазоне от $1,2$ до $9,9$, предпочтительно от $1,2$ до $5,2$.

10 Приготовленная аэрозольная дисперсия содержит в предпочтительном варианте осуществления изобретения каталитическое количество слабой кислоты в диапазоне $0,1$ – 10% от массы (w/w) аэрозольной дисперсии, предпочтительно от $0,1$ до 5% , еще более предпочтительно от $0,25$ до 2% .

Предпочтительно все компоненты состава аэрозоля могут быть помещены в одну общую камеру внутри аэрозольного баллончика таким образом, что они не будут существенным образом реагировать друг с другом в процессе хранения.

15 Важно сохранять количество слабой кислоты настолько маленьким, чтобы она не повлияла негативно на качество покрытия. В настоящем способе слабая кислота необходима только в каталитическом количестве. Это каталитическое количество слабой кислоты означает, что в аэрозольной дисперсии имеется от $0,1$ до 10% слабой кислоты по массе (w/w),
20 предпочтительно от $0,1$ до 5% , более предпочтительно от $0,25$ до 2% от массы аэрозольной дисперсии (w/w).

25 В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения слабая кислота добавляется в краскообразующую дисперсию в количестве, которое будет способствовать более высокой адгезии к окрашиваемой поверхности за счет травления.

30 Использование каталитического количества слабой кислоты в настоящем способе и аэрозольная дисперсия, используемая в этом способе, позволяют изготавливать высококачественные краски независимо от того, будут ли они использованы сразу или будут использованы повторно после длительного периода времени.

Пленка высохшей краски (грунтовки, отделочного покрытия или лака), приготовленная из упомянутой смеси, должна иметь глянец в диапазоне 10 – 100 , предпочтительно более 90 , под углом 60° .

Пленка высохшей краски, приготовленной из упомянутой смеси, должна иметь твердость по Кёнигу более 40 через 10 часов и более 100 через 120 часов времени высыхания, при определении твердости по маятниковому прибору.

- 5 Пленка высохшей краски, приготовленная из упомянутой смеси, должна иметь адгезию > 450 psi, по адгезиметру PosiTest.

Аэрозольный состав может быть приготовлен даже в комнатных условиях окружающей среды, без какой-либо особой необходимости предварительной сушки компонентов аэрозольного состава перед их упаковкой в аэрозольный баллончик или работы в атмосфере инертного газа, такого как азот, при приготовлении состава из его компонентов или наполнении баллончика. Могут быть использованы даже компоненты технического или промышленного качества, содержащие прекурсоры отвердителя, хотя они приносят влагу в состав, находящийся внутри баллончика.

- 15 Стабильная смесь полиуретановой смолы и прекурсора полиуретана, а также слабой кислоты вместе с, по меньшей мере, одним пропеллентом упаковывается в виде аэрозольной дисперсии в обычный однокамерный аэрозольный баллончик. Когда содержащий полиуретановые смолы и прекурсор отвердителя аэрозольный состав распыляется из баллончика, то образуется облако мелких частиц, взвешенных в газе или воздухе и поглощающих влагу из воздуха. Поглощение влаги будет влиять на прекурсор отвердителя, такой как оксазол, предпочтительно оксазолидин или бисоксазолидин, имин, енамин, альдимин и/или соединение основания Манниха или основания Шиффа. При относительной перегруженности водой атмосферного воздуха, прекурсор отвердителя будет подвергаться гидролизу и образовывать соединение, содержащее аминную и/или гидроксильную функциональную группу(ы), которая будет реагировать с полиуретановой смолой и, возможно, эпоксидной смолой и создавать сшивающую пленку. Вместе с другим, связанным с краской/адгезивом ингредиентом, это образует конечный продукт (краску), который может быть адгезивным покрытием, цветным финишным покрытием, лаком, грунтовкой или прозрачным покрытием.

- Поскольку реакция между соединением амина и/или гидроксильным соединением и полиуретановой смолой и, возможно, эпоксидной группой происходит вне аэрозольного баллончика, то состав внутри баллона

5 остается стабильным. Никакая дополнительная влага, содержащаяся в воздухе, не проникает внутрь баллончика, так как давление внутри него выше, чем давление снаружи баллончика. По сравнению с известным уровнем техники, в котором после удаления воды достигается своего рода стабильная среда, этот способ управления содержанием влаги имеет явное преимущество, заключающееся в способности противостоять изменениям влажности.

10 Существует также еще одно существенное преимущество, поскольку реакция отверждения начинается только тогда, когда дисперсия распыляется из герметичного баллончика, качество поверхности краски будет лучше по сравнению с 2К-продуктами с 2-мя отсеками известными из уровня техники, в которых отверждение начинается уже в баллончике после прокалывания упомянутых отсеков, так что их содержимое смешивается (по меньшей мере, отвердитель и прекурсор отвердителя).

15 Поскольку состав внутри баллончика остается стабильным, становится возможным каждый раз использовать только желаемую часть двухкомпонентного аэрозольного состава. Другими словами, нет необходимости использовать весь состав полностью за один раз, так как состав остается стабильным внутри баллончика за счет реакции 2а, в которой гидролизо-
20 ванные продукты прекурсоров отвердителя не переходят в стадию образования аминов отвердителя, а возвращаются назад, к образованию исходных прекурсоров отвердителя.

25 Срок годности баллончика, содержащего данный состав, по меньшей мере, год, возможно, до 3 лет или даже более. Также аэрозольный баллончик, содержащий состав, проще и быстрее можно использовать, поскольку нет необходимости сначала отдельно смешивать отвердитель и связующее, как в случае с известными растворами.

30 Приготовление состава и баллончика, содержащего состав, значительно упрощено, поскольку не требуются этапы, связанные с защитным газом и предварительным осушением. Изготовление может происходить в комнатных условиях окружающей среды, с применением обычных методик смешивания и заполнения.

Под комнатными условиями понимаются стандартные условия окружающей среды, температура, давление и влажность, преобладающие в месте приготовления состава в обычной промышленной среде.

5 Одним из аспектов настоящего изобретения является то, что оно предлагает двухкомпонентный аэрозольный состав, подходящий для использования при помощи аэрозольного баллончика, например, однокамерного аэрозольного баллончика. Естественно, можно также использовать многокамерные баллончики, в случае, когда применяются краскообразующие вещества, содержащие эпоксидную смолу и прекурсор отвердителя,

10 - слабая кислота и возможный растворитель для получения смеси;

компоненты вступают в контакт друг с другом, как только начинается использование баллончика.

15 Более конкретно, настоящее изобретение предлагает двухкомпонентную аэрозольную дисперсию, содержащую краскообразующие вещества, содержащие, по меньшей мере, одну полиуретановую смолу и, по меньшей мере, один прекурсор отвердителя и, по меньшей мере, один пропеллент. Дополнительно состав содержит, по меньшей мере, часть слабой кислоты, имеющей значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 5,2.

20 В одном из вариантов осуществления изобретения слабую кислоту выбирают из слабых кислот, имеющих значение pK_a в диапазоне от 3 до 5, для эффективного поддержания равновесия состава на стороне прекурсора отвердителя.

25 В другом варианте осуществления слабую кислоту выбирают из слабых кислот, имеющих значение pK_a в диапазоне от 4,2 до 4,9 для оптимальной стабильности при хранении и характеристик при использовании.

Естественно, тип слабой кислоты дополнительно влияет на свойства состава, а также на количество используемой слабой кислоты.

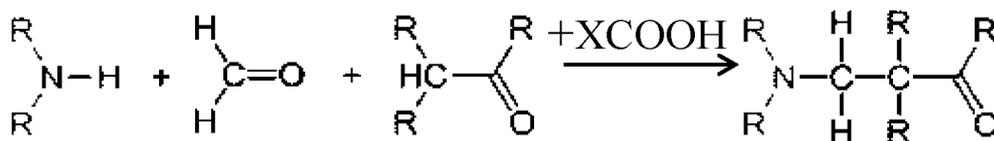
30 В дисперсии соответственно настоящему изобретению полиуретановая смола практически не реагирует с прекурсором отвердителя или со слабой кислотой аэрозольной дисперсии.

Аэрозольная дисперсия в соответствии с настоящим изобретением содержит, по меньшей мере, один прекурсор латентного отвердителя, кото-

рый выбирается из группы, состоящей из имина, енамина, оксазолидина, основания Манниха, основания Шиффа, альдимины и их смесей;

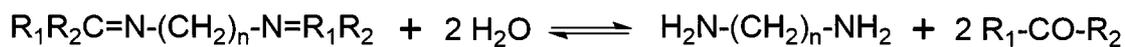
В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения, путем выбора надлежащего прекурсора латентного отвердителя, становится возможным подобрать время для высыхания поверхности краски в интервале 5-90 минут.

Имин, который также может быть основанием Шиффа, енамином, альдимином, оксазолидином или основанием Манниха, по существу, не вступает в реакцию с полиуретановой смолой и, возможно, эпоксидной смолой, как таковыми, в отсутствие воды, например, внутри сухой атмосферы аэрозольного баллончика. Как только имин, енамин, альдимин, оксазолидин и/или основание Манниха, Шиффа, вступают в контакт с водой, вода вступает в реакцию с прекурсором отвердителя, и в результате этой реакции образуется амин, как реагирующее вещество. После этого образовавшееся соединение амина действует как отвердитель и реагирует с эпоксидной смолой, обеспечивая покрытие.

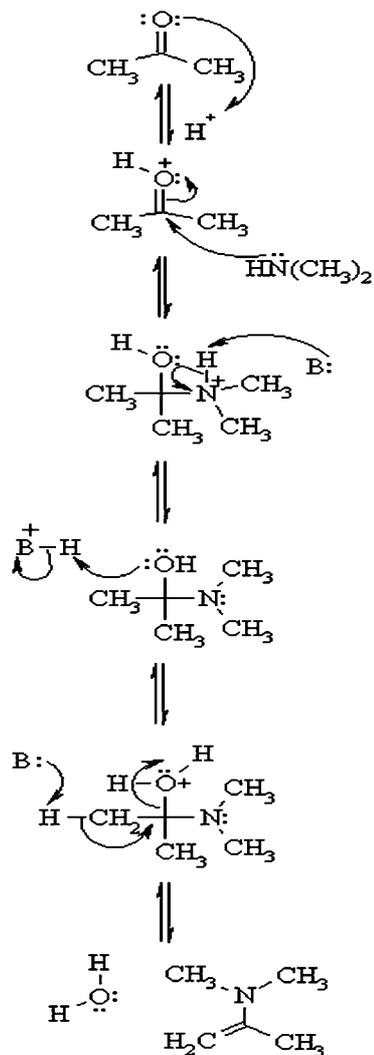


Когда двухкомпонентный аэрозольный состав, соответствующий настоящему изобретению, распыляется из аэрозольного баллончика, образуется облако частиц, взвешенных в газе или воздухе, эффективно поглощающих влагу из воздуха за счет большой площади поверхности. Влага или вода будут реагировать с прекурсором отвердителя состава, образуя соединение амина (отвердитель). Образованное соединение амина далее дополнительно реагирует с эпоксидной смолой. Такую реакцию также называют реакцией отверждения. И, в конечном итоге, образуется покрытие или адгезивный слой на субстрате, на который состав распыляется.

На Схеме 1 представлена, в качестве примера, обратимая реакция имина с водой, в результате которой образуются амин и кетон:



На Схеме 2 представлена, в качестве примера, обратимая реакция енамина с водой, в результате которой образуются амин и кетон:



5 Схема 2.

Реакция Манниха представляет собой органическую реакцию, которая состоит из аминоалкилирования протона кислоты, помещенного рядом с карбонильной функциональной группой, формальдегидом и первичным или вторичным амином или аммиаком. Конечным продуктом является β -аминокарбонильное соединение, также известное как основание Манниха. Реакции между альдимидами и α -метилкарбонилами также считаются реакциями Манниха, потому что эти имины образуются между аминами и альдегидами.

Реакция Манниха является примером нуклеофильного присоединения амина к карбонильной группе с последующей дегидратацией к основанию Шиффа.

5 На Схеме 3 представлена, в качестве примера, обратимая реакция основания Манниха с водой, в результате которой образуются амин и кетон:

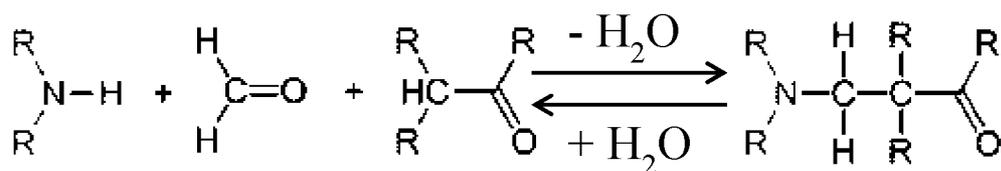
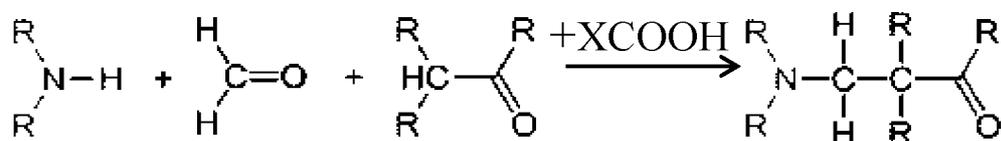


Схема 3.

10 Обратимая реакция прекурсора отвердителя основания Манниха с водой приводит к получению амина и кетона. Присутствие слабой кислоты, такой как карбоновая кислота, сдвигает это равновесие реакции в сторону прекурсора отвердителя, таким образом предотвращая образование этих аминных отвердителей эпоксидной смолы, как это представлено в реакции (22а):

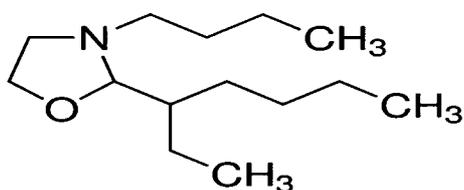


15

20 В настоящем изобретении имин, енамин, альдимин и основание Манниха, основание Шиффа оксазолидина выбирают таким образом, чтобы они могли реагировать с водой с образованием амина. Дополнительно, имин, енамин, альдимин и основание Манниха, основание Шиффа оксазолидина выбирают таким образом, чтобы они, по существу, не вступали в реакцию с эпоксидной смолой или другими компонентами внутри аэрозольного баллончика.

В случае, когда изготавливают краски или полиуретан-эпоксидные краски на основе полиуретановой смолы, предпочтительным прекурсором латентного отвердителя является оксазол, имеющий пятичленные азотные гетероциклические кольцевые соединения, содержащие, по меньшей мере, ещё один, безуглеродный атом кислорода. Подходящими оксазолами являются, например, оксазолидин, бензоксазолидин и бис-оксазолидин.

В следующем примере выбрали N-бутил-2-(1-этилпентил)1,3-оксазолидин:



Реакции данного материала внутри баллончика в присутствии воды и каталитического количества карбоновой кислоты могут протекать следующим образом:

Этап 1 – Протонирование азота



Этап 2 – Протонирование кислорода



Этап 3 – Раскрытие кольца O-протонированного оксазолидина до катионного имина



Этап 4 – Гидратация катионного имина до протонированного карбиноламина



Этап 5 – Разложение протонированного карбиноламина



Этап 6 – Ре-протонирование азота



5

Как показано на этапе 1, если вместе с карбоновой кислотой имеется вода, то это может привести к завершению этапа 3.

Карбоновая кислота в этой реакции выполняет двойную функцию:

1) Карбоновая кислота делает возможной трансформацию в сторону имина.

10

2) Карбоновая кислота является катализатором для предотвращения образования амина путем катализации предпочтительной реакции между кетоном и амином.

5 После этапа 3 присутствие кетоновых групп вместе с каталитическим количеством карбоновой кислоты приводит, в случае гидролиза имина, к предпочтительной реакции между образованным амином с кетонной группой, снова образуя имин. Это предотвращает вступление амина в реакцию с изоцианатными группами связующих МДИ (MDI) и ГМДИ (HDI).

10 После распыления красочной смеси из баллончика перегруженность водой (влажность воздуха) вместе с испарением очень летучих кетонов приведет к образованию сшитого покрытия.

Исходя из вышеизложенного, прекурсоры отвердителя для реакции отверждения полиуретана должны быть разделены на 2 группы.

15 А) Прекурсоры-отвердители, которые после гидролиза образуют амин. Это: имин, кетимин, альдимин, основание Шиффа, основание Манниха и т.д.

20 В) Прекурсоры отвердителей будут образовывать амин, который будет реагировать с преполимером, образуя мочевины. Это азолы, предпочтительные оксазолы и еще более предпочтительно – оксазолидины, которые образуют отвердитель после гидролиза. Эти отвердители содержат аминогруппу и спиртовые группы. Эти отвердители образуют смесь полиуретана и мочевины из полиуретановых смол.

25 В случае использования преполимеров МДИ (MDI) и ГМДИ (HDI), выбор оксазолидина также сделан вследствие его способности избегать образования CO_2 путем предотвращения реакции H_2O с изоцианатом посредством предпочтительной реакции между изоцианатом и образованным амином. Вместе с прозрачностью оксазолидина это также позволяет получить высококачественное прозрачное покрытие с высоким глянцем.

30 Использование оксазоловых соединений в качестве латентного отвердителя также является предпочтительным в случае, если будут изготавливаться полиуретан-эпоксидные гибридные краски.

Прочие латентные отвердители, которые также могут применяться: имины, кетимины, альдимины, основания Шиффа, основания Манниха. Другими словами, азотсодержащие вещества со способностью гидролизываться и образовывать амин, но которые могут быть стабилизированы в стабильной неизменяемой среде с добавлением каталитического количества карбоновой кислоты, что вызовет предпочтительную реакцию, дающую «блокированный азот», не являющийся амином.

При изготовлении красок на основе полиуретана следующие вещества могут быть использованы для образования внутри герметичного баллончика дисперсии:

Кетоны (метил-этил кетон, ацетон МИБК (MIBK), циклогексанон и др.). Они необходимы для стабилизации среды внутри аэрозольного баллончика.

Ксилол и другие ароматические растворители, алифатические углеводороды, метоксиэфиры, ацетаты, сложные эфиры, простые эфиры и т.д. Эти растворители не вступают ни в какую реакцию.

Добавки: обычные лакокрасочные добавки поддерживают текучесть, выравнивание, предотвращают растрескивание, дают блеск, увлажнение, адгезию, эластичность и т.д. Эти добавки химически неактивные.

Пропелленты: Диметиловый эфир, пропан, бутан, 1,1,1,2-тетрафторэтан N₂O,

Массовое соотношение между связующим полиуретановой или эпоксидной смолы к прекурсор отвердителя основано на молярной массе эпокси связующего компонента и эквивалентной массе прекурсора отвердителя, содержащего амина в прекурсор отвердителя. Количество отвердителя может варьироваться в пределах +/- 10%.

В одном из вариантов осуществления изобретения массовое соотношение эпоксидной смолы к прекурсор отвердителя составляет от 8:1 до 15:1, предпочтительно от 9:1 до 12:1, более предпочтительно от 10:1 до 11:1 при использовании предпочтительных смол и прекурсоров отвердителей.

В одном из вариантов осуществления изобретения эпоксидная смола представляет собой эпоксидное связующее с эпоксидной молярной массой 450–500, а прекурсор отвердителя – это продукт реакции этилендиамина и метилизобутилкетона.

- 5 Двухкомпонентный аэрозольный состав соответственно настоящему изобретению может дополнительно содержать, по меньшей мере, один растворитель, иногда также называемый разбавителем. Функция растворителя заключается в снижении вязкости эпоксидной смолы и прекурсора отвердителя. Тип растворителя и количество растворителя выбирают та-
10 ким образом, чтобы вязкость полиуретан-эпоксидной смолы и смеси прекурсора отвердителя была достаточно вязкой, чтобы ее можно было соответствующим образом распылять с помощью пропеллента из обычного аэрозольного баллончика.

- Растворитель в предпочтительном варианте осуществления изобретения
15 выбирают из группы, состоящей из кетонов, ацетатов, гликолевых эфиров, ароматических растворителей, алифатических растворителей или их смесей. В более предпочтительном варианте осуществления изобретения растворителем является диметилкетон, метилизобутилкетон, метил-этилкетон, ксилол, 1-метокси-2-пропанол, дипропиленгликольметилловый
20 эфир циклогексанона или их смеси.

Вязкость жидкой фазы состава предпочтительно составляет от 50 до 300 сСт, более предпочтительно от 50 до 150 сСт, измеренная при 20 °С и в атмосферных условиях. Под жидкой фазой понимают смесь эпоксидной смолы и прекурсора отвердителя и, в некоторых случаях, растворителя.

- 25 Аэрозоль может формировать полностью закрытую среду, на которую внешняя среда не будет влиять, за одним исключением - температура.

- Это означает отличную среду для стабилизации смеси, которая будет стабильной пока будет находиться в этой герметичной среде. Единственное, что может произойти с дисперсией внутри аэрозольного баллончика
30 – это то, что часть или вся указанная дисперсия будет распылена из баллончика. Внутри баллончика находится гомогенная смесь, что означает, что материал, который остается в упомянутой стабильной среде, не изменится, другими словами, останется таким, каким он был.

Влияние изменения температуры окружающей среды за пределами баллончика ограничивается колебаниями давления внутри него. Испытания на хранение при температуре 50 °С и -20 °С не показывают разницы в сроке годности и характеристиках при использовании, когда баллончики
5 возвращают в среду с температурой приблизительно 20 °С, которая является средней температурой использования аэрозольной баллончика.

Несвязанная вода: Все вышеупомянутые растворы и пропеллент уже содержат несвязанную воду. В среднем, количество несвязанной воды в составе, в связи с данным фактом, уже в диапазоне 0–2000 м.д. воды.

10 При изготовлении и смешивании краски в нормальных условиях окружающей среды краска будет забирать от 2000 до 8000 м.д. воды (0,2–0,8%) из воздуха (проанализировано методом титрования Карла Фишера).

Это означает, что конечный продукт, герметично запечатанный внутри аэрозольного баллончика, может содержать 0–10.000 м.д. (= 0,9–1%) воды. Это означает, что в 400 мл аэрозоля (содержимое плотностью приблизительно 0,75 г/мл) содержится от 0 до 3 г воды.
15

Продукт был протестирован на предмет характеристик при использовании и срока годности при таком количестве воды, при этом после экспресс-испытаний не было обнаружено дефектов, касающихся стабильности и характеристик при использовании, что соответствует сроку годности около 3 лет.
20

В одном из вариантов осуществления изобретения образованный амин представляет собой первичный, вторичный или третичный амин.

В другом варианте осуществления образованный амин представляет собой моно-, ди- или полифункциональный амин.
25

В одном из вариантов осуществления изобретения образованный амин представляет собой алифатический, циклоалифатический или ароматический амин.

Предпочтительными аминами являются ди- и полифункциональные первичные амины. Ди- и полифункциональные первичные амины подвергаются реакции с эпоксидной группой эпоксидной смолы с образованием гидроксильной функциональной группы и вторичного амина. Вторичный
30

амин далее может дополнительно реагировать с эпоксидной группой с образованием третичного амина и дополнительной гидроксильной функциональной группы.

5 В одном из вариантов осуществления изобретения имины являются про-
дуктами реакции этилендиамина и метилизобутилкетона; диимина на ос-
нове диэтилкетона, предпочтительно *N,N'*-ди(1-этилпропилиден)-*m*-
ксилилендиамина или их смесей. Этилендиамин и *m*-ксилилендиамин яв-
ляются очень хорошими отвердителями для эпоксидных покрытий без
10 побочных эффектов, таких как формирование ячеек Бенара и образова-
ние матовых пятен (блеклость). Растворитель, образующийся после гид-
ролиза имина, совместим с продуктом реакции. Значения эквивалентной
массы водорода амина (АНЕВ) находятся в диапазоне доз приблизи-
тельно 1:10 для связующего.

15 В другом варианте осуществления, енамин является продуктом реакции
3,3,5-триметилциклогексанона со вторичными диаминами; продуктом ре-
акции изоферондиамина и метилизобутилкетона; *N,N*, бис(1,3-
диметилбутилидин) этилендиамин. Диамины дают более высокую реак-
ционную способность, чем моноамины, и, следовательно, обеспечивают
более быстрое отверждение, что может привести к образованию более
20 твердой, но менее гибкой пленки.

В одном из вариантов осуществления изобретения альдимин представ-
ляет собой любое основание Шиффа с общей формулой $RCH-NH$ или
 $RCH-NR'$, образованное конденсацией альдегида с аммиаком или пер-
вичным амином. Предпочтительные альдимины – *N*-бутил-2-(1-
25 этилпентил)-1,3-оксазолидин или 3-оксазолидинэтанол,2-(1-метилэтил)-
,3,3-карбонат.

В одном из вариантов осуществления изобретения в баллончике под
давлением находятся как эпоксидная смола, так и полиуретановые смо-
лы. Эпоксидная смола выбирается из группы, состоящей из эпоксидной
30 смолы на основе бисфенола А, эпоксидной смолы на основе бисфенола
F, эпоксидной смолы на основе новолака, алифатической эпоксидной
смолы, эпоксидной смолы на основе глицидиламина и их смеси.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпок-
сидной смолой является эпоксидная смола на основе бисфенола А.

Эпоксидные смолы на основе бисфенола А образуются при взаимодействии эпихлоргидрина с бисфенолом А. Например, самая простая эпоксидная смола на основе бисфенола А образуется при взаимодействии двух молей эпихлоргидрина с одним молем бисфенола А с образованием диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA). Увеличение пропорции бисфенола А к эпихлоргидрину в процессе изготовления приводит к получению полиэфиров с более высокой молекулярной массой с эпоксидными группами (также называемыми глицидильными группами). Этот связующее особенно подходит для обычных условий. Он обладает хорошей водостойкостью и химической стойкостью, а также обеспечивает эластичность покрытия.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпоксидной смолой является эпоксидная смола на основе бисфенола F. Эпоксидные смолы на основе бисфенола F образуются в результате взаимодействия эпихлоргидрина с бисфенолом F аналогично бисфенолу А. Этот связующее обладает лучшей химической стойкостью по сравнению с эпоксидными смолами на основе бисфенола А, особенно при низких и высоких значениях pH.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпоксидной смолой является эпоксидная смола на основе новолака. Эпоксидные смолы на основе новолака образуются в результате взаимодействия фенолов с формальдегидом и последующего глицидирования с эпихлоргидрином. Примерами особенно подходящих эпоксидных смол на основе новолака являются эпоксидно-фенольные новолаки (EPN/ЭФН) и эпоксидно-крезоловые новолаки (ECN/ЭКН). Они обеспечивают высокую химическую стойкость одновременно с высокой термостойкостью. Образующиеся пленки менее эластичны, когда содержание эпоксидной группы увеличено.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпоксидной смолой является алифатическая эпоксидная смола. Алифатические эпоксидные смолы содержат глицидилэпоксидные смолы и циклоалифатические эпоксидные составы. Эти материалы также могут действовать как разбавители. В предпочтительном варианте осуществления изобретения они применяются как вспомогательные смолы к вышеупомянутым первичным смолам.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпоксидной смолой является глицидилэпоксидная смола. Глицидилэпоксидные смолы образуются путем реакции эпихлоргидрина с алифатическими спиртами или полиолами с образованием глицидиловых эфиров или алифатических карбоновых кислот с образованием глицидиловых сложных эфиров. Примерами предпочтительных глицидилэпоксидных смол, которые можно использовать при приготовлении эпоксидно-модифицированных полиуретановых красок или эпокси-полиуретановых гибридных красок, являются додеканолглицидиловый эфир, диглицидиловый сложный эфир гексагидрофталевой кислоты и триметилпропан-триглицидиловый эфир. Эти вещества предназначены для того, чтобы обеспечить реакционно-способный разбавитель для низкой вязкости. В предпочтительном варианте осуществления изобретения они используются в комбинации с первичными смолами в качестве вспомогательных связующих компонентов, чтобы сбалансировать происходящую реакцию. Как правило, их скорость реакции заметно ниже, чем у первичных смол.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпоксидной смолой является циклоалифатический эпоксидный состав, который может быть использован при приготовлении эпоксидно-модифицированных полиуретановых красок или эпоксидно-полиуретановых гибридных красок. Молекула циклоалифатических эпоксидов содержит, по меньшей мере, одно циклоалифатическое кольцо, к которому присоединяется оксирановое кольцо. Циклоалифатические эпоксиды образуются в результате реакции циклоолефинов с перекислотой, такой как перуксусная кислота. Примером предпочтительного циклоалифатического эпоксида является 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат. Эти вещества предназначены для того, чтобы обеспечить реакционно-способный разбавитель для низкой вязкости. Скорость реакции ниже для первичных смол.

В одном из вариантов осуществления изобретения сопутствующей эпоксидной смолой является глицидиламиновая эпоксидная смола, которая может быть использована при получении эпоксидно-модифицированных полиуретановых красок или эпоксидно-полиуретановых гибридных красок. Эпоксидные смолы на основе глицидиламина образуются, когда ароматические амины реагируют с эпихлоргидрином. Примерами предпочтительных глицидиламиновых эпоксидных смол являются триглицидил-

п-аминофенол и N,N,N,N-тетраглицидил-4,4-метиленбисбензиламин. Они обеспечивают очень стойкое к высоким температурам покрытие и очень высокую реакционную способность, так как в цепи имеется много эпоксидных групп.

- 5 В одном из вариантов осуществления изобретения комбинация различных выбранных типов первичных и вспомогательных смол и, в некоторых случаях, растворителей используется для получения линейного и устойчивого испарения растворителей, а также для улучшения формирования покрытия и проявления желаемых свойств.
- 10 Широкий диапазон различных эпоксидных смол, таких как упомянутые выше, производятся промышленным способом и имеются в наличии на рынке. Все они могут быть использованы вместе с настоящим изобретением для производства полиуретан-эпоксидных красок.

- 15 Содержание эпоксиды является характерной особенностью эпоксидных смол, которые могут использоваться наряду с полиуретановой смолой. Содержание эпоксиды обычно выражают в виде эпоксидного числа, которое представляет собой количество эквивалентов эпоксиды в 1 кг смолы (экв./кг) или в виде эквивалентной массы, которая представляет собой массу в граммах смолы, содержащей 1 мольный эквивалент эпоксиды
- 20 (г/моль). Одна единица измерения может быть преобразована в другую по формуле;

$$\text{Эквивалентная масса (г/моль)} = 1000 / \text{эпоксидное число (экв./кг)}$$

- 25 В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола выбирается из группы, состоящей из эпоксидной смолы на основе бисфенола А, эпоксидной смолы на основе бисфенола F, эпоксифеноловых новولاков (EPN/ЭФН), эпоксикрезоловых новولاков (ECN/ЭКН), додеканолглицидилового эфира, диглицидилового эфира гексагидрофталево́й кислоты триметилпропан-триглицидиловый эфир, 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексанкарбоксилат, триглицидил-п-аминофенол, N,N,N,N-тетраглицидил-4,4-метиленбисбензиламин
- 30 или их смесей. В более предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола выбирается из эпоксидных смол на основе бисфенола А или эпоксидных смол на основе бисфенола F. Характеристики двух этих типов связующих компонентов наиболее

подходят с точки зрения целевых продуктов. Дополнительно они позволяют использовать реакционноспособные разбавители, устойчивые к высоким температурам.

5 В одном из вариантов осуществления изобретения эпоксидная смола имеет эквивалентную массу от 100 до 1500 г/экв., предпочтительно от 120 до 700 г/экв., и более предпочтительно от 450 до 500 г/экв.

В другом варианте осуществления эпоксидная смола представляет собой эпоксидный состав с содержанием эпоксидной группы 2000–2220 ммоль/кг и молярной массой эпоксидного состава 450–500 г/экв.

10 В одном из вариантов осуществления изобретения количество эпоксидной смолы составляет от 18 до 30% от массы состава. В предпочтительном варианте осуществления изобретения количество эпоксидной смолы составляет от 15 до 30% от массы состава. В наиболее предпочтительном варианте осуществления изобретения количество эпоксидной смолы
15 составляет от 15 до 23% от массы состава.

Широкий диапазон иминов и оснований Манниха имеется в наличии на рынке. Также енамины и альдимины имеются в наличии на рынке. Подходящие имины, енамины, альдимины и основания Манниха также могут быть синтезированы известными способами.

- В одном из вариантов осуществления изобретения основание Манниха представляет собой продукт реакции между альдегидом, таким как формальдегид, и вторичным амином, таким как диэтаноламин, в среде слабой кислоты, растворенной в органическом растворителе, таком как метилэтилкетон, как показано на Схеме 4:

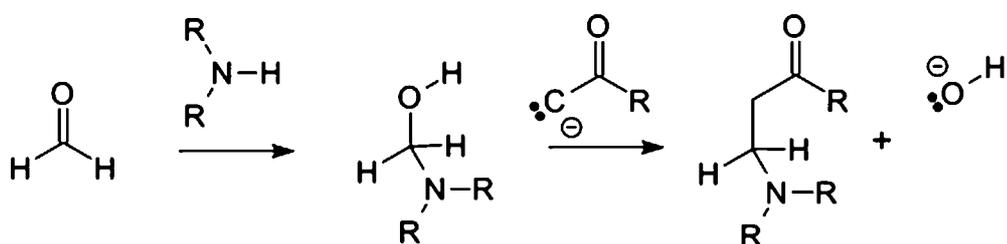
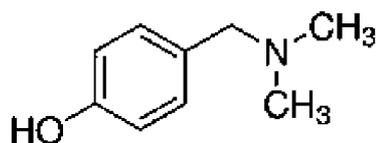


Схема 4.

- 10 В еще одном варианте осуществления изобретения основание Манниха представляет собой продукт Ancamine 1110 (компания Airproducts), то есть диметиламинометилфенол в качестве активного ингредиента, как показано на Схеме 5:



15 Схема 5.

В еще одном варианте осуществления изобретения основание Манниха выбирается из следующего: D.E.H™ 613, D.E.H™ 614, D.E.H™ 615, D.E.H™ 618, D.E.H™ 619 и D.E.H™ 620 или их смесей, представлены на рынке компанией ДОВ (DOW).

- 20 Пропеллент может быть любым подходящим пропеллентом, доступным на известном уровне техники. В предпочтительном варианте осуществления изобретения пропеллент выбирается из группы, состоящей из диметилового эфира, пропана, бутана, изобутана, азота, оксида азота, 1,1,1,2-тетрафторэтана или смесей перечисленного. В наиболее предпочтитель-

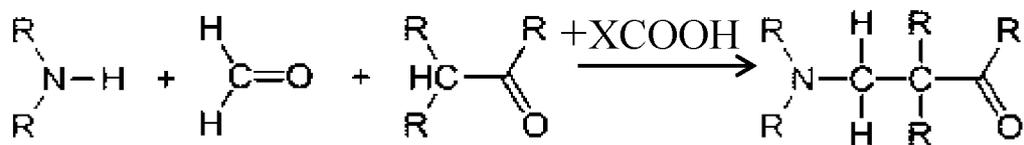
ном варианте осуществления изобретения пропеллентом является диметиловый эфир.

5 Двухкомпонентный аэрозольный состав может дополнительно содержать любые дополнительные подходящие добавки, такие как красители, цветные пигменты и ускорители отверждения. Предпочтительными красителями и цветными пигментами являются оксид железа (II), оксид железа (III), фталоцианиновый зелёный краситель, оксид титана (II) и углеродная сажа.

10 Эпоксидная смола, полиуретановая смола, имин, енамин, альдимин и основание Манниха, растворитель, пропеллент и любые дополнительные добавки стандартно должны быть абсолютно безводными. В настоящем изобретении, из-за добавления слабой кислоты в состав, это требование не является таким строгим. Подходящие прекурсоры могут быть безводными, но состав настоящего изобретения допускает присутствие умеренного количества воды.

15 В одном из вариантов осуществления изобретения состав дополнительно содержит (несвязанную) воду. Количество воды в предпочтительном варианте осуществления изобретения менее 2500 м.д., в более предпочтительном варианте осуществления изобретения менее 2000 м.д., обычно 20 менее 600 м.д. Во влажной среде содержание воды, которую включает в себя состав из окружающей атмосферы, может составлять до 250 м.д. в зависимости от температуры и относительной влажности. Между тем, различные классы используемых прекурсоров могут принести значительно больше воды в состав без предварительной обработки, например, до 25 2000 м.д.

30 Изобретатели обнаружили, что упомянутая выше обратимая реакция прекурсора отвердителя основания Манниха с водой, приводящая к получению амина и кетона, может быть модифицирована путем добавления слабой кислоты в реакционную смесь. Если присутствует слабая кислота, например, карбоновая кислота, то равновесие реакции сдвигается в сторону прекурсора отвердителя, как это показано на Схеме 6 для реакции 22а:



Реакция 22а.

Теперь равновесие способствует присутствию прекурсора отвердителя вместо образования амина. Регулируя количество и тип добавляемой слабой кислоты, можно регулировать равновесие реакции образования амина так, чтобы способствовать присутствию прекурсора отвердителя. Количество слабой кислоты зависит от значения pK_a кислоты.

Когда количество воды значительно увеличивается, т.е. выбрасываемые капли аэрозольного состава, имеющие очень малый размер частиц, 75-100 микрометров, подвергаются воздействию условий окружающей среды и контактируют с влажностью окружающей среды, равновесие в конечном итоге смещается, способствуя образованию амина. Также испарение слабой кислоты будет дополнительно способствовать реакции в направлении образования амина, что усилит реакцию с эпоксидными группами связующего.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения слабую кислоту выбирают из группы, состоящей из карбоновых кислот.

В одном из вариантов осуществления изобретения слабая кислота, которая должна быть применена, содержит муравьиную кислоту (метановую кислоту) $HCOOH$ ($pK_a = 3,8$), уксусную кислоту (этановую кислоту) CH_3COOH ($pK_a = 4,7$), пропионовую кислоту (пропановую кислоту) CH_3CH_2COOH ($pK_a = 4,9$), масляную кислоту (бутановую кислоту) $CH_3CH_2CH_2COOH$ ($pK_a = 4,8$), валериановую кислоту (пентановую кислоту) $CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ ($pK_a = 4,8$), капроновую кислоту (гексановую кислоту) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$ ($pK_a = 4,9$), щавелевую кислоту (этан-дикислоту) $(COOH)(COOH)$ ($pK_a = 1,2$), молочную кислоту (2-гидроксипропановую кислоту) $CH_3CH(OH)COOH$ ($pK_a = 3,9$), оксиянтарную кислоту (2-гидроксибутандиовую кислоту) $(COOH)CH_2CH(OH)(COOH)$ ($pK_a = 3,4$), лимонную кислоту (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновую кислоту)

$\text{CH}_2(\text{COOH})\text{CON}(\text{COOH})\text{CH}_2(\text{COOH})$ ($pK_a = 3,1$), бензойную кислоту (бензолкарбоновую кислоту или фенилметановую кислоту) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ($pK_a = 4,2$) или уголекислоту (гидроксиметановую кислоту) ONCOOH или H_2CO_3 ($pK_a = 3,6$). В предпочтительном варианте осуществления изобретения слабой кислотой является уксусная кислота, бензойная кислота, пропионовая кислота или их смеси, поскольку они являются наиболее эффективными слабыми кислотами для предпочтительных прекурсоров отвердителя соответствующих настоящему изобретению.

В одном из вариантов осуществления изобретения слабой кислотой является пропионовая кислота.

В другом варианте осуществления слабой кислотой является этановая кислота. Этановая кислота имеет то преимущество, что она представляет собой летучую жидкость, которая легко испаряется при распылении.

В еще одном варианте осуществления изобретения слабой кислотой является бензойная кислота. Эта кислота является твердым веществом, что облегчает обработку при приготовлении.

Количество кислоты зависит от значения pK_a данной кислоты, чем выше значение pK_a , тем меньше требуется кислоты.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения количество слабой кислоты, которое должно быть добавлено в состав соответственно настоящему изобретению, в диапазоне от 0,1 до 10% от массы (массовая доля) аэрозольного состава, в предпочтительном варианте осуществления изобретения от 0,2 до 5,0%, в еще более предпочтительном варианте осуществления изобретения от 0,25 до 2,0%. Количество используемой слабой кислоты зависит от типа кислоты, значения pK_a и от выбранного прекурсора отвердителя.

В одном из вариантов осуществления изобретения состав в соответствии с настоящим изобретением содержит 8–45%, в предпочтительном варианте осуществления изобретения около 20% по массе эпоксидного связующего с эквивалентной массой 120–800, в предпочтительном варианте осуществления изобретения 475, причем это, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, бисфенольное эпоксидное связующее; 1,5–35% по массе, в предпочтительном варианте осуществления изобретения около 3,2% по массе отвердителя, который, в предпочтительном

варианте осуществления изобретения, продукт реакции изофорондиаминна и метилизобутилкетона; 10–30% по массе, в предпочтительном варианте осуществления изобретения около 18,3% по массе растворителя, который, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, 1-метокси-2-пропанол; 10–30% по массе, в предпочтительном варианте осуществления изобретения около 16,8% по массе дополнительного растворителя, который, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, бутанон-2; 0,5–3% по массе, в предпочтительном варианте осуществления изобретения около 1,7% слабой кислоты, которая, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, этановая кислота; 25–45% по массе, в предпочтительном варианте осуществления изобретения около 40% по массе пропеллента, который, в предпочтительном варианте осуществления изобретения, диметилэфир. Такой состав особенно хорошо подходит в качестве прозрачного покрытия, устойчивого по отношению к воздействию топлива, воды и химических веществ.

Дополнительным аспектом является то, что настоящее изобретение предлагает способ для изготовления двухкомпонентного аэрозольного состава, как описано выше, при этом состав готовится в комнатных условиях окружающей среды. Дополнительно способ предлагает увеличение стабильности при хранении и срока годности для двухкомпонентного аэрозольного состава при его хранении в однокамерном аэрозольном баллончике.

Под комнатными условиями окружающей среды понимают обычные условия окружающей среды, стандартно содержащей водяной пар, количество которого зависит от температуры и влажности, и влагу, происходящую из химических веществ-прекурсоров.

Как правило, стабильность без кислоты и при приготовлении в безводных условиях, с использованием безводных прекурсоров составляет около нескольких недель или месяцев. В особенности резко сокращается стабильность состава, если внутри баллончика остаются остатки воды. Состав соответственно настоящему изобретению стабилен, по меньшей мере, в течение года, при этом в случае использования предпочтительных вариантов прекурсоров, по меньшей мере, до 3-х лет. Баллончик может быть использован несколько раз, без какого-бы то ни было снижения стабильности.

5 Более того, согласно способу настоящего изобретения, приготовление состава может выполняться при комнатных условиях окружающей среды, существенно упрощая изготовление, так как нет необходимости применять защитные газы или осушающие агенты. Не требуется азотная атмосфера, чтобы избежать попадания излишнего количества воды. В способе приготовления в соответствии с настоящим изобретением просто создается слабокислотный состав путем добавления подходящего, небольшого количества слабой кислоты, предотвращая, таким образом, немедленные реакции прекурсоров отвердителя с влагой.

10 В одном из вариантов осуществления настоящего изобретения состав готовится сначала путем смешивания образующих покрытие химических веществ, содержащих полиуретановую смолу и, возможно, эпоксидную смолу, а также прекурсор отвердителя и слабую кислоту, имеющую значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 5,2. Полученная смесь помещается в од-
15 нокамерный баллончик. После этого в баллончик вводится пропеллент, баллончик герметично закрывается и готов к использованию.

В одном из вариантов осуществления изобретения, когда образующие покрытие вещества содержат вспомогательные смолы или растворитель, слабая кислота сначала растворяется в растворителе, вспомогательной
20 смоле или их смеси, после чего в эту смесь вводится, по меньшей мере, один компонент из ряда смол, то есть в эту смесь вводится первичная смола. Далее, в упомянутую смесь вводится, по меньшей мере, один прекурсор отвердителя.

В одном из вариантов осуществления изобретения растворители, если
25 имеется более одного, сначала смешиваются друг с другом. Далее вводится слабая кислота и смешивается с растворителями. Компонент(ы) первичной и, в некоторых случаях, вспомогательной смолы вводятся в смесь, после чего вводится прекурсор(ы) отвердителя.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения, после введения
30 всех соединений красящих веществ в состав, он перемешивается в течение короткого периода времени, например, 15 минут на каждые 1000 л состава, перед тем, как поместить смесь в баллончики и герметично их закрыть. По возможности следует избегать чрезмерного воздействия окружающей среды.

В качестве еще одного дополнительного аспекта настоящее изобретение предлагает аэрозольный баллончик, содержащий двухкомпонентный аэрозольный состав, упомянутый выше.

5 Емкость с механизмом, аэрозольный баллончик, также называемый аэрозольной упаковкой или пульверизатором, может быть любым аэрозольным баллончиком известным из уровня техники. В предпочтительном варианте осуществления изобретения аэрозольный баллончик является известным аэрозольным баллончиком, имеющим одну камеру.

10 Аэрозольный баллончик может быть 2-камерным аэрозольным баллончиком, обычно используемым для двухкомпонентных аэрозольных составов. В 2-хкамерном аэрозольном баллончике прекурсоры отвердителя находятся в одной камере, а полиуретановая смола и, возможно, эпоксидная смола находятся в отдельной камере. В этом случае прекурсоры отвердителя и эпоксидная смола объединяются в отсеке внутри баллончика, в котором имеется слабокислая среда. После объединения прекурсоры отвердителя и полиуретановая смола и, возможно, эпоксидная смола могут оставаться в упомянутом отсеке в течение длительного срока без образования соединений полиуретановых (или эпоксидных) отвердителей.

20 В аэрозольном баллончике, имеющем единственную камеру, все компоненты состава находятся в одной и той же камере. Примерами однокамерных аэрозольных баллончиков являются баллончики с прямыми стенками и с зауженной горловиной.

25 Материал аэрозольного баллончика - металлический, например, аэрозольный баллончик из алюминия или жестиной.

На рынке имеются аэрозольные баллончики с различным диаметром, высотой, объемом наполнения, уровнем наполнения и давлением. Что касается формы – имеется широкий ряд вариантов.

30 Существуют специальные положения, в особенности, в отношении металлических аэрозольных баллончиков. Эти положения хорошо известны специалисту в данной области техники. Специальные положения определяют, например, общую вместимость аэрозольных баллончиков, давление в аэрозольных баллончиках, объем жидкой фазы и т. д.

Примером такого положения является, в Европе, «Директива по оборудованию под давлением» (97/23/ЕС) совместно с: директивами, касающимися простых сосудов под давлением (2009/105/ЕС), переносного оборудования под давлением (99/36/ЕС) и аэрозольных дозаторов (75/324/ЕЕС); соответствующая законодательная база на европейском уровне для оборудования, связанного с опасностью вследствие давления.

Аэрозольные баллончики имеются в наличии на рынке, например, могут быть закуплены в компании Г. Стаеле ГмбХ ю. Со КГ (G. Staehle GmbH u. Co. KG), Германия.

В одном из вариантов осуществления изобретения аэрозоль может дополнительно содержать один или несколько смешивающих шариков, в предпочтительном варианте осуществления изобретения – два смешивающих шарика, которые улучшают смешивание двухкомпонентного аэрозольного состава при встряхивании баллончика перед распылением. Смешивающие шарики хорошо известны и широко применяются на известном уровне техники.

Состав двухкомпонентного аэрозоля соответственно настоящему изобретению может быть упакован в аэрозольный баллончик при помощи известных процедур.

В одном из вариантов осуществления сначала перемешиваются вместе полиуретановая смола, возможно, эпоксидная смола, слабая кислота и растворитель. В некоторых случаях к смеси добавляется пигментная паста или другие добавки и смешивание продолжается. Прекурсор отвердителя (для полиуретановой смолы и, возможно, эпоксидной смолы) добавляется в смесь и смешивание продолжается. Однокамерный аэрозольный баллончик заполняется полученной смесью при помощи машины для розлива жидких смесей. Могут быть добавлены смешивающие шарики, на баллончик надевается клапан, клапан закрепляется на баллончике. На последнем этапе баллончик заполняется соответствующим количеством сжиженного пропеллента через клапан. На клапан устанавливается распылитель и баллончик готов к использованию. Все эти процедуры могут быть выполнены при комнатных условиях окружающей среды.

Клапаном может быть любой обычный клапан аэрозольного баллончика, используемый на известном уровне техники. Подходящие клапаны аэрозольного баллончика имеются в наличии на рынке, например, могут быть закуплены в компании Аптар ГмбХ (Aptar GmbH), Германия.

- 5 Распылителем может быть любой распылитель, используемый на известном уровне техники. Подходящие распылители имеются на рынке. Примером такого распылителя является Aptar W2AX, предлагаемый компанией Аптар ГмбХ (Aptar GmbH), Германия.

- 10 В дополнение к применению слабой кислоты, следует максимально возможно сократить интервал времени между смешиванием состава и заполнением им аэрозольного баллончика с тем, чтобы избежать попадания ненужного количества воды.

В одном из вариантов осуществления вещества-прекурсоры обрабатываются на предмет удаления воды перед их применением в составе.

- 15 При распылении двухкомпонентного аэрозольного состава из аэрозольного баллончика окружающая среда должна содержать достаточное количество воды, то есть влажности, так чтобы прекурсор отвердителя мог эффективно реагировать с водой с образованием амина.

- 20 В предпочтительном варианте осуществления изобретения температура окружающей среды должна быть такой, чтобы двухкомпонентный аэрозольный состав был достаточно вязким, обеспечивая возможность его распыления. Более предпочтителен вариант осуществления изобретения, при котором температура в интервале от 10 до 50°C, наиболее предпочтителен вариант осуществления изобретения, при котором температура в интервале от 15 до 35°C и даже такой, при котором температура в интервале от 17 до 27°C.

- 30 В одном из вариантов осуществления изобретения двухкомпонентный аэрозольный состав выполнен для применения под водой. Давление внутри баллончика отрегулировано так, чтобы преодолевать давление окружающей среды. В предпочтительном варианте осуществления изобретения для получения достаточного контакта распыляемой краски с поверхностью используются добавки, вытесняющие влагу.

Полиуретановая смола, эпоксидная смола и/или образованные комбинации аминов отверждаются при температуре окружающей среды. В одном из вариантов осуществления изобретения отверждение ускоряется нагреванием, при температуре до 75°C.

- 5 Рисунок распыления, когда аэрозольный состав распыляется из аэрозольного баллончика, представляет собой мелкодисперсный туман из капель аэрозоля, образующих пленку на распыляемой поверхности. Рисунок распыления может быть плоским, например, веерообразное распыление или круговым, в зависимости от типа распылителя.
- 10 В одном из вариантов осуществления изобретения распыление даст сухую пленку приблизительно 15–20 мкм после 1 поперечного слоя, с твердостью по Персозу не менее 180 секунд. Слой покрытия становится высушенным в порошок через 15 минут, сухим на ощупь через 30 минут и достаточно твердым через 24 часа.
- 15 Более конкретно, предусмотрено применение аэрозольного баллончика, как упомянуто и определено выше, для нанесения покрытий и адгезивных составов.

- В одном из вариантов осуществления изобретения двухкомпонентный аэрозольный состав согласно настоящему изобретению и способ его приготовления используются для получения прозрачного покрытия.
- 20

В одном варианте осуществления изобретения аэрозольный баллончик используется для распыления грунтовок, отделочных покрытий, финишных покрытий, праймеров, цветных покрытий, лаков или адгезивных составов.

- 25 Аэрозольный баллончик может быть использован для распыления высококачественных адгезивных составов, праймеров, грунтовок, финишных покрытий, отделочных покрытий, лаков в любых подходящих вариантах применения, например, промышленность, автомобильный сектор, морской сектор, строительство и/или перекрытия/устройство полов.
- 30 Следующие неограничивающие примеры дополнительно проиллюстрируют настоящее изобретение.

Примеры

Составы 1-8 основаны на форполимерах МДИ (MDI), ТДИ (TDI), ГМДИ (HDI), ИФДИ (IPDI) со свободной NCO-группой в интервале 6 и 25% и блокированных фенолом изоцианатных форполимерах.

5 Пример-ссылка 1

Двухкомпонентный аэрозольный состав приготовлен для производства приблизительно 625 аэрозольных баллончиков с объемом наполнения 400 мл.

Состав

10 Компонент 1: Epikote 1001-x-75 (эпоксидная смола в ксилоле); 113,7 кг; от компании Моментиве Специалти Кемикалс (Momentive Specialty Chemicals), Нидерланды.

15 Компонент 2: Episure 3502 (прекурсор отвердителя: продукт реакции этилендиамина и метилизобутилкетона); 9,3 кг; от компании Моментиве Специалти Кемикалс (Momentive Specialty Chemicals), Нидерланды.

Компонент 3: Метилэтилкетон; 7,8 кг; от компании Бреннтаг Нордик Ои (Brenntag Nordic Oy), Финляндия.

Компонент 4: Ксилол; 23,6 кг; от компании Бреннтаг Нордик Ои (Brenntag Nordic Oy), Финляндия.

20 Компонент 5: Диметиловый эфир; добавлено 96,6 г на баллончик; от компании Дюпон де Немоурс (Dupont de Nemours), Нидерланды.

Компонент 6: этановая кислота, 6,86 г; около 2% по массе; от компании Таминко (Taminco)

Смешивание и заполнение

25 В бочку объемом 200 л были добавлены компоненты 1, 6, 3 и 4, в указанном порядке и в условиях окружающей среды. Смесь перемешивали с помощью обычного миксера (не в режиме с большим сдвиговым усилием) в течение менее 15 минут. В смесь был добавлен компонент 2, и перемешивание дополнительно производилось еще 15 минут, пока смесь не стала однородной и не перестала разделяться.

30

5 Был использован жестяной аэрозольный баллончик из трех частей (однокамерный аэрозольный баллончик) без внутреннего покрытия. Размеры баллончиков составляли: диаметр 65 мм; высота 157 мм; объем наполнения 400 мл (520 мл объем при заполнении полностью). Поставщиком баллончиков была компания Г. Стаеле ГибХ ю. Со. КГ, Германия.

В баллончик были добавлены два смешивающих шарика, и баллончик был заполнен 247,1 г приготовленной смеси, содержащей компоненты 1, 6, 3, 4 и 2 при помощи машины для розлива жидких смесей.

10 На баллончик был установлен аэрозольный клапан (имеются в наличии от компании Аптар ГмбХ, Германия). Технические характеристики клапана: Аптар: стакан жестяной, шток 0,50 мм, корпус 2,4 мм, клапан VPH 0,45 мм, внутренняя прокладка: хлорбутил, внешняя: прокладка «n-butyl» нитрильный каучук, листовая, 85.

15 На баллончике был закреплен клапан, посадка была проверена с помощью измерительного инструмента компании Кроеплин (Kroepelin), ширина 27,2 мм, глубина 5,10 мм.

20 Закрытый баллон был наполнен сжиженным пропеллентом - диметиловым эфиром (компонент 5), 96,6 г. На клапан был установлен распылитель (Aptar W2AX от компании Аптар), после чего баллончик, заполненный составом, был готов к использованию.

Пример-ссылка 2

25 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик следующим образом: основные компоненты: полиуретановая смола, отвердитель-прекурсор полиуретановой смолы, слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон и метилэтилкетон, пропиленгликольмонометиловый эфир, ксилол) были добавлены в баллончик. В аэрозольный состав примешивается пропеллент (ДМЭ - диметиловый эфир), затем баллончик герметизируется.

30

Пример 1

Высокоглянцевое прозрачное покрытие

Пример 1

5 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в примере-ссылке 1 или 2. В баллончик были добавлены ГМДИ (HDI), прекурсор-отвердитель полиуретановой смолы, слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон, метилэтилкетон, пропиленгликольмонометилловый эфир, ксилол). В аэрозольный состав был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/wДИ (DI) форполимер
Форполимер на основе ГМДИ	12 своб. NCO 11% экв. м. 380
Прекурсор-отвердитель	1,73 экв. м. 55
Ацетон	26,07
Метилэтилкетон	8
Монометилловый эфир полипропиленгликоля	2
Бензойная кислота	10
Ксилол	8
Добавки	0,2
Диметилловый эфир	32
Всего	100

10

После интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды содержание воды в аэрозольном составе внутри баллончика составляло 6285 м.д. (Карл Фишер). Дополнительно, в аэрозольную дисперсию с (диметилловым эфиром) ДМЭ была добавлена вода. Содержание воды в диметилловом эфире было рассчитано в соответствии с сертификатом о проведении анализа, предоставленным поставщиком.

15

Поверхностные свойства распыленной краски

Адгезия к Ферро-поверхности 865 psi

Твердость по Кёнигу 185 (по маятниковому прибору)

20

Глянец 100%

Полностью высохшая и химически стойкая 10 минут

Пример 2

Высокоглянцевое прозрачное покрытие

5 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в примере 1 или примере-ссылке 1. Основные компоненты: в аэрозольный баллончик были добавлены МДИ (MDI), прекурсор-отвердитель полиуретановой смолы, слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон, метилэтилкетон, пропиленгликоль монометилвый эфир). В аэрозольный состав был примешан пропеллент 10 (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/w
Форполимер на основе МДИ	15.0 Своб. NCO 15,9% экв. м. 265
Прекурсор-отвердитель	4,87 экв. м.86
Ацетон	20,93
Бензойная кислота	8
Метилэтилкетон	10
Монометилвый эфир пропиленгликоля	3
Добавки	0,2
Диметилвый эфир	38
Всего	100

15 После интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды содержание воды в аэрозольном составе внутри баллончика составляло 6252 м.д. (Карл Фишер). Дополнительно, в аэрозольную дисперсию с (диметилвый эфиром) ДМЭ была добавлена вода. Содержание воды в диметилвом эфире было рассчитано в соответствии с сертификатом о проведении анализа, предоставленным поставщиком.

Поверхностные свойства распыленной краски

20 Адгезия к Ферро-поверхности 848 psi
Твердость по Кёнигу 202 (по маятниковому прибору)
Глянец 100%

Полностью высохшая и химически стойкая 5 минут

Пример 3

Цветные финишные покрытия:

- 5 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в примерах 1–2 (основные компоненты: В аэрозольный баллончик были добавлены МДИ, прекурсор-отвердитель полиуретановой смолы, пигмент (оксид железа), слабая кислота (уксусная кислота), растворители (ацетон, метилэтилкетон). В аэрозольный состав
10 был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/w
Форполимер на основе МДИ	15 Своб. NCO-группа 15,9% экв. м. 270
Прекурсор-отвердитель	6,78% экв. м. 122
Оксид железа	6,5
Ацетон	15,42
Этановая кислота	9,5
Метилэтилкетон	8
Ксилол (О,М,Р, смесь)	6
Добавки	0,8
Диметиловый эфир	32
Всего	100

- 15 После интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды содержание воды в аэрозольном составе внутри баллончика составляло 8963 м.д. (Карл Фишер). Дополнительно, в аэрозольную дисперсию с (диметиловым эфиром) ДМЭ была добавлена вода. Содержание воды в диметиловом эфире было рассчитано в соответствии с сертификатом о проведении анализа, предоставленным поставщиком.

Поверхностные свойства распыленной краски

- Адгезия к Ферро-поверхности 852 psi
20 Твердость по Кёнигу 199 (по маятниковому прибору)
Глянец 100%

Полностью высохшая и химически стойкая 8 минут

Пример 4

Праимер серый

- 5 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в примерах 1-3 (основные компоненты: блокированный ТДИ (TDI), отвердитель-прекурсор полиуретановой смолы, слабая кислота (пропионовая кислота), пигменты (TiO₂, углеродная сажа), наполнители (кальцинированный диоксид кремния), растворители (ацетон и метилэтилкетон, пропиленгликольмонометилловый эфир)).
- 10 В аэрозольный состав был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/w
Блокированный фенолом ароматический форполимер	15 Своб. NCO-группа 2,7% экв. масса 933 (блокированный)
Прекурсор-отвердитель	1,38 экв. м. 86
Кальцинированный диоксид кремния	3,5
Бентонит	0,4%
Пропионовая кислота	9,3
TiO ₂	5
Черный краситель	0,3
Ацетон	19,32
Метилэтилкетон	10
Монометилловый эфир полипропиленгликоля	3
Добавки	0,8
Диметилловый эфир	32
Всего	100

- 15 После интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды содержание воды в аэрозольном составе внутри баллончика составляло 9025 м.д. (Карл Фишер). Дополнительно, в аэрозольную дисперсию с (диметилловым эфиром) ДМЭ была добавлена вода. Содержание воды в ди-

метилом эфире было рассчитано в соответствии с сертификатом о проведении анализа, предоставленным поставщиком.

Поверхностные свойства распыленной краски

Адгезия к Ферро-поверхности 952 psi

5 Твердость по Кёнигу 222 (по маятниковому прибору)

Матовая

Полное отверждение 8 минут, после 10 минут можно шлифовать

Пример 5

10 **Продукты: прозрачное покрытие**

Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в примерах 1–4 (основные компоненты: МДИ (MDI) или ГМДИ (HDI), прекурсор-отвердитель полиуретановой смолы (оксазолидин), слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон, метилпропиловый эфир). В аэрозольный состав был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

15

Исходный материал	% w/w
МДИ 100% и/или ГМДИ	15
МЭК (метилэтилкетон)	10
Ацетон	29,6
Метоксипропиловый эфир	2
Смесь добавок	1
Оксазолидин	3,4
Бензойная кислота	6
Диметиловый эфир	33
Всего	100

20

После интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды содержание воды в аэрозольном составе внутри баллончика составляло 6458 м.д. (Карл Фишер). Дополнительно, в аэрозольную дисперсию с (диметиловым эфиром) ДМЭ была добавлена вода. Теоретическое содер-

жание воды в диметиловом эфире было рассчитано в соответствии с сертификатом о проведении анализа, предоставленным поставщиком.

Поверхностные свойства распыленной краски

- 5 Цветная сухая пленка в единицах Хазена < 10 (очень прозрачная и без цвета)
 Глянец: 100% (угол измерения 60°)
 Адгезия >950 psi
 Стойкость к царапанию: тест по карандашу Н6: пройден
 Твердость по Кёнигу: >200 (по маятниковому прибору)
- 10 Устойчивость к действию растворителей: Очень хорошая
 Устойчивость к действию щелочей: очень хорошая
 Устойчивость к действию кислот: хорошая
 Устойчивость к действию УФ-излучения: очень хорошая
- 15 Данный состав может быть отрегулирован путем использования большего или меньшего количества МДИ (MDI) и/или ГМДИ (HDI), конечно, в балансе с рассчитанным количеством оксазолидина, в этом случае: экв. масса оксазолидина X 100/экв. масса связующего = $86 \times 100 / 380 = 22,6$ частей оксазолидина на 100 частей связующего.

20

Пример 6

состав цветной краски

- 25 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в примерах 1–5 (основные компоненты: МДИ (MDI) или ГМДИ (HDI), прекурсор-отвердитель полиуретановой смолы (оксазолидин), слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон, метилпропиловый эфир). В аэрозольный состав был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/w
МДИ (MDI) 100% и/или ГМДИ (HDI)	15

МЭК (метилэтилкетон)	10
Предварительно измельченная паста белого цвета	10 (представляющая собой 7,1% чистого TiO ₂)
Ацетон	18,2
Метоксипропиловый эфир	2
Смесь добавок	1
Оксазолидин	4.8
Бензойная кислота	6
Диметиловый эфир	33
Всего	100

- 5 Содержание воды было 6005 м.д. (в расчете на общее содержание, измеренное без пропеллента (способ Карла Фишера) с добавлением теоретического содержания воды в пропелленте, приведенного в технической документации поставщика).

Поверхностные свойства распыленной краски

- Глянец: 96% (угол измерения 60°)
 Адгезия >950 psi
 Стойкость к царапанию: тест по карандашу H6: пройден
 10 Твердость по Кёнигу: >200 (по маятниковому прибору)
 Устойчивость к действию растворителей: Очень хорошая
 Устойчивость к действию щелочей: очень хорошая
 Устойчивость к действию кислот: хорошая
 Устойчивость к действию УФ-излучения: очень хорошая

15

- Данный состав может быть отрегулирован путем использования большего или меньшего количества МДИ и/или ГМДИ, конечно, в балансе с рассчитанным количеством оксазолидина, в этом случае: экв. масса оксазолидина $X \cdot 100 / \text{экв. масса связующего} = 122 \cdot 100 / 380 = 32,1$ частей оксазолидина на 100 частей связующего.
 20

За счет использования множества различных пигментных паст может быть получен любой цвет.

Пример 7**Белый глянец на основе эпоксидной смолы /замещенного фенола-ТДИ (TDI)**

- 5 Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в предыдущих примерах. Основные компоненты: модифицированная эпоксидной смолой ТДИ и эпоксидная смола, прекурсор отвердителя полиуретановой/эпоксидной смолы (кетимин), слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон, метилпропиловый эфир). В аэрозольный состав был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/w
Замещенный фенол-ТДИ	8
Эпоксидное связующее	10
МЭК (метилэтилкетон)	10
Предварительно измельченная паста белого цвета	10 (представляющая собой 7,1% чистого TiO ₂)
Ацетон	16,7
Метоксипропиловый эфир	2
Смесь добавок	1
Кетимин (экв. масса 78)	3,3
Бензойная кислота	6
Диметиловый эфир	33
Всего	100

Пример 8

- 15 **Высокогляцевое прозрачное покрытие на основе эпоксидной смолы /замещенного фенола-ТДИ (TDI)**

Все соединения аэрозольного состава были добавлены в аэрозольный баллончик, как это показано в предыдущих примерах. Основные компо-

- ненты: модифицированный эпоксидной смолой ТДИ, прекурсор отвердителя полиуретановой/эпоксидной смолы (кетимин), слабая кислота (бензойная кислота), растворители (ацетон, метилпропиловый эфир). В аэрозольный состав был примешан пропеллент (ДМЭ), затем баллончик был герметизирован.

Исходный материал	% w/w
Замещенный фенол-ТДИ	8
Эпоксидное связующее	10
МЭК (метилэтилкетон)	10
Ацетон	26,7
Метоксипропиловый эфир	2
Смесь добавок	1
Кетимин (экв. масса 78)	3,3
Бензойная кислота	6
Диметиловый эфир	33
Всего	100

Пример 9

- При изготовлении и смешивании краски в нормальных условиях окружающей среды краска будет забирать от 2000 до 8000 м.д. воды (0,2–0,8%) из воздуха (проанализировано методом Карла Фишера)

Это означает, что конечный продукт, герметично запечатанный внутри аэрозольного баллончика, может содержать 0-10,000 м.д. (= 0–1%) воды. Это означает, что в 400 мл аэрозоля (содержимое плотностью приблизительно 0,75 г/мл) содержится от 0 до 3 г воды.

- 15 Продукт был протестирован на предмет характеристик при использовании и срока годности при таком количестве воды, при этом после экспресс-испытаний не было обнаружено дефектов, касающихся стабильности и характеристик при использовании, что соответствует сроку годности около 3 лет.
- 20 Прекурсоры-отвердители в дополнительных 10 примерах должны быть разделены на 2 группы.

Прекурсоры-отвердители, которые после гидролиза образуют амин: имин, кетимин, альдимин, основание Шиффа, основание Манниха и т.д. Это будут вещества в реакции отверждения полиуретанов из полиуретановых смол.

- 5 Прекурсоры-отвердители, которые сначала будут гидролизованы из иминов. Эти имины будут затем гидролизоваться с образованием амина, который будет реагировать с форполимером, образуя мочевины. В эту группу входят азолы, предпочтительные оксазолы, такие как оксазолидины, для образования отвердителя с аминными и спиртовыми группами после гидролиза. Они будут образовывать в реакции отверждения смесь полиуретана и мочевины из полиуретановых смол.

В примерах 10-14 даны составы, основанные на форполимерах МДИ, ТДИ, ГМДИ, ИФДИ со свободной NCO в интервале 6 и 25% и блокированных фенолом изоцианатных форполимерах. Они были приготовлены как показано в примерах-ссылках 1 и 2, а также в примерах 1–9.

Пример 10

Высокоглянцевое прозрачное покрытие

Исходный материал	% w/wТДИ (tDI)	
Форполимер на основе ГМДИ	12	
Своб. NCO 11%	экв. масса 380 форполимер	
Прекурсор отвердителя, аминокобразующий	1,73	экв. м. 55
Ацетон	25,72	
Метилэтилкетон	8	
Монометилловый эфир полипропиленгликоля	2	
Бензойная кислота	10	
Ксилол	8	
Добавки	0,2	
Диметилловый эфир	32	
	Всего	100

Испытания

Содержание воды 6285 м.д. после интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды (по Карлу Фишеру) + содержание воды в диметиловом эфире из сертификата анализа, предоставленного поставщиком.

5 Высушенный в порошок приблизительно 20 мин.

Адгезия к Ферро-поверхности 834 psi (через 8 дней)

Твердость по Кёнигу 173 (по маятниковому прибору) (через 8 дней)

Глянец 100%

Полностью высохшая и химически стойкая 120 минут

10

Пример 11

Высокоглянцевое прозрачное покрытие

Исходный материал	% w/w ТДИ (tDI)
Форполимер на основе ГМДИ	12
Своб. NCO 11%	экв. м. 380
Прекурсор-отвердитель (оксазолидин)	2,42 экв. м. 77
Ацетон	26,41
Метилэтилкетон	8
Монометилловый эфир полипропиленгликоля	2
Бензойная кислота	10
Ксилол	8
Добавки	0,2
Диметиловый эфир	32
Всего	100

Испытания

15 Содержание воды 6285 м.д. после интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды (по Карлу Фишеру) + + содержание воды в диметиловом эфире из сертификата анализа, предоставленного поставщиком.

Высушенный в порошок приблизительно 20 мин.

Адгезия к Ферро-поверхности 865 psi

Твердость по Кёнигу 185 (по маятниковому прибору)

Глянец 100%

- 5 Полностью высохшая и химически стойкая 120 минут

Пример 12

Высокоглянцевое прозрачное покрытие

Исходный материал	% w/w
Форполимер на основе МДИ	15
Своб. NCO 15,9%	экв. м. 265 форполимер
Оксазолидин	4,87 экв. м.86
(прекурсор отвердителя, образующий амино- и гидроксильную функциональную группу после гидролиза)	
Ацетон	20,93
Бензойная кислота	8
Метилэтилкетон	10
Монометилловый эфир полипропиленгликоля	3
Добавки	0,2
Диметилловый эфир	38
Всего	100

- 10 Содержание воды 4250 м.д. после интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды (по Карлу Фишеру) + содержание воды в диметилловом эфире из сертификата анализа, предоставленного поставщиком.

Испытания

- 15 Высушенный в порошок приблизительно 20 мин.
Адгезия к Ферро-поверхности 848 psi

Твердость по Кёнигу 202 (по маятниковому прибору)

Глянец 100%

Полностью высохшая и химически стойкая 120 минут

5 Пример 13

Цветные финишные покрытия:

Исходный материал	% w/w	
Форполимер на основе МДИ	15	
Своб. NCO 15,9%		экв. м. 270 форполимер
Оксазолидин	6,78	экв. м. 122
(прекурсор отвердителя, образующий амины и спиртовые группы после гидролиза)		
Оксид железа	6,5	
Цветной пигмент		
Ацетон	15,42	
Этановая кислота	9,5	Слабая кислота
Метилэтилкетон	8	
Ксилол (О,М,Р, смесь)	6	
Добавки	0,8	
Диметиловый эфир	32	
Всего	100	

- 10 Содержание воды 8963 м.д. после интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды (по Карлу Фишеру) + содержание воды в диметиловом эфире из сертификата анализа, предоставленного поставщиком.

Испытания

Высушенный в порошок приблизительно 23 мин.

Адгезия к Ферро-поверхности 852 psi

Твердость по Кёнигу 199 (по маятниковому прибору)

- 15 Глянец 100%

Полностью высохшая и химически стойкая 120 минут

Пример 14**Праймер серый**

Исходный материал	% w/w	
Блокированный фенолом ароматический полиуретановый форполимер	15	
(Своб. NCO 2,7%	экв. м. 933 блокиров.)	
Оксазолидин (прекурсор отвердителя)	1,38	экв. м. 86
Кальцинированный диоксид кремния	3,5	
(заполняющий компаунд для праймера/наполнители)		
Бентонит	0,4	
(Тиксотропный модификатор на основе глины)		
Пропионовая кислота	9,3	
TiO ₂	5	
Черный краситель	0,3	
Ацетон	20,12	
Метилэтилкетон	10	
Монометилловый эфир полипропиленгликоля	3	
Добавки	0,8	
Диметилловый эфир	32	
Всего	100	

- 5 Содержание воды 2458 м.д. после интенсивного перемешивания в условиях окружающей среды (по Карлу Фишеру) + содержание воды в диметилловом эфире из сертификата анализа, предоставленного поставщиком.

Испытания

Высушенный в порошок приблизительно 20 мин.

- 10 Адгезия к Ферро-поверхности 952 psi
Твердость по Кёнигу 222 (по маятниковому прибору)
Матовая

Полное отверждение 120 минут, после 180 минут можно шлифовать

Пример 15

Жидкий промежуточный продукт для аэрозольного состава

- 5 Подготовка партии промежуточного продукта для использования 600 аэрозольных баллончиков по 400 мл

Бочка для смешивания 200 л

Следующие количества были добавлены в бочку для смешивания:

	бензиловый спирт	1,6902 кг
10	Противопенная добавка	0,7512 кг
	Ацетон	51,8891 кг
	Метоксипропиловый эфир	9,3900 кг
	Прекурсор отвердителя	8,1581 кг
	добавка для текучести	0,1878 кг
15	добавка, улучшающая скольжение	0,1878 кг
	Solvesso 100 (100% ароматический растворитель)	3,7560 кг
	Ксилол	22,5360 кг

Эти ингредиенты должны быть смешаны при помощи миксера (скорость вращения около 800 об/мин).

20

	Карбоновая кислота	1,1750 кг
--	--------------------	-----------

После добавления карболовой кислоты смесь должна перемешиваться в течение приблизительно 5 минут (800 об/мин)

	Эпоксидное связующее	9,6259 кг
25	Полиуретановый форполимер (ГМДИ)	13,6159 кг

После добавления связующих компонентов смесь должна перемешиваться в течение приблизительно 5 минут (800 об/мин)

5 После этого перемешанный продукт готов к добавлению внутрь аэрозольного баллончика, закрытию с установкой клапана и наполнению до 400 мл сжиженным пропеллентом. Упомянутый выше пример был основан на следующих принципах:

10 - в бочку заливают растворители, добавляются красящие добавки, количество присутствующей воды определяют путем отбора пробы воды с помощью способа Карла Фишера, исходя из точного количества воды, рассчитывают необходимое количество прекурсора-отвердителя для реакции с водой, чтобы убрать ее, и подают оставшееся количество прекурсора отвердителя, достаточное для полного отверждения связующего. Прекурсор-отвердитель добавляют к смеси растворитель/добавки и осторожно перемешивают в течение примерно 2 мин. Через 20 минут анализируют образец, чтобы убедиться, что вся вода прореагировала и больше не присутствует в смеси в виде воды. На основании измеренного в начале количества воды рассчитывают превышающую дозу прекурсора-отвердителя, а также выдается количество остального продукта (содержащего амин).

20 Количество карболовой кислоты, необходимое для вывода амина в результате реакции в аммоний-карбоксилат. После добавления карболовой кислоты смесь осторожно перемешивают в течение примерно 10 минут. В безводную смесь растворитель/добавки/прекурсор-отвердитель/аминокарбоксилат могут быть добавлены связующие компоненты. Свободный спирт, образующийся при гидролизе прекурсора-отвердителя, будет использоваться в качестве ограничителя высокореакционноспособного мономера ГМДИ связующего полиуретанового компонента. После осторожного перемешивания этой смеси в течение приблизительно 5 мин. продукт готов к добавлению внутрь аэрозольного баллончика, закрытию с установкой клапана и наполнению пропеллентом.

30 В случае цветных финишных покрытий, красящие вещества будут добавляться в смесь вместе со связующими компонентами.

Формула изобретения

1. Способ предотвращения образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличения срока годности дисперсии в герметично закрытом аэрозольном баллончике под давлением, содержащем краскообразующую дисперсию, которая содержит после герметизации баллончика: сжиженный пропеллент, полиуретановые смолы в количестве W_2 , прекурсор отвердителя упомянутых полиуретановых смол в количестве W_3 ,

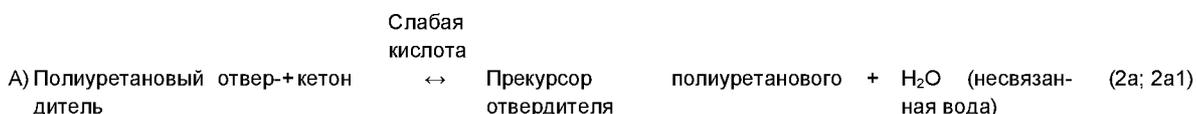
причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, азол, предпочтительно оксазол, например, оксазолидин и их смеси,

несвязанную воду в количестве W_1 , причем количество W_1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д., помещаемую в упомянутый баллончик перед его герметизацией наряду с другими упомянутыми веществами, образующими дисперсию, **отличающийся** тем, что

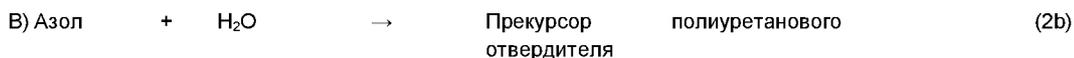
- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров,

- дисперсия содержит также кетоны и слабую кислоту, в качестве катализатора, для предотвращения образования полиуретановых отвердителей из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя,

- количество упомянутой слабой кислоты подобрано таким образом, что она ускоряет реакцию (2; 2a1), сдвигая равновесие обратимой реакции (2a; 2a1), по альтернативным путям А или В, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя:



или



при этом упомянутый полиуретановый отвердитель представляет собой соединение, по меньшей мере, с амином и, возможно, также с гидроксильной функциональной группой, причем упомянутая обратимая реакция (2; 2a1) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике, так что количество несвязанной воды (W1) не меняется и остается в интервале 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., между двумя последовательными применениями баллончика.

2. Способ предотвращения образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей и увеличения срока годности дисперсии в герметично закрытом аэрозольном баллончике под давлением, содержащем краскообразующую дисперсию, которая содержит после герметизации баллончика: сжиженный пропеллент, полиуретановые смолы в количестве W2, эпоксидные смолы в количестве W4, прекурсор отвердителя в количестве W3 упомянутых полиуретановых смол и прекурсоры отвердителя упомянутых эпоксидных смол в количестве W5,

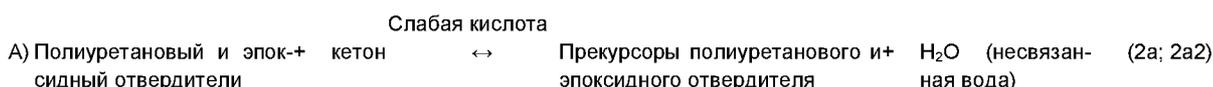
причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя и прекурсоры эпоксидного отвердителя выбирают из группы, включающей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, оксазол, предпочтительно оксазолидин, альдимин и их смеси, несвязанную воду в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., и помещают внутрь упомянутого баллончика перед его герметизацией, наряду с другими упомянутыми веществами, образующими дисперсию, **отличающийся** тем, что

- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров,

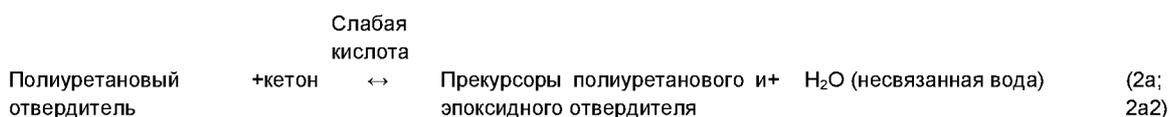
- дисперсия содержит также кетоны и слабую кислоту, в качестве катализатора, чтобы предотвращать образование полиуретановых отвердителей из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя, а также

предотвращать образование полиэпоксидных отвердителей из упомянутых прекурсоров полиэпоксидного отвердителя, причем упомянутый полиуретановый отвердитель представляет собой соединение, включающее, по меньшей мере, амин и, возможно, также гидроксильную функциональную группу, а эпоксидный отвердитель представляет собой соединение, включающее аминную функциональную группу,

количество упомянутой слабой кислоты подобрано таким образом, что она ускоряет реакцию (2; 2a2), сдвигая равновесие обратимой реакции (2; 2a2) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и полиуретановым отвердителем и эпоксидным отвердителем обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя, по альтернативным путям А или В:



или



причем упомянутая обратимая реакция (2a; 2a2) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике, так что количество несвязанной воды не меняется и остается в интервале 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., между двумя последовательными применениями баллончика.

3. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся** тем, что прекурсор полиуретанового отвердителя и возможный прекурсор эпоксидного отвердителя являются соединением азола, предпочтительно соединением оксазола, более предпочтительно оксазолидин, бис-оксазолидин или бензоксазолидин, и реакция протекает по пути В, в котором азольное соединение сначала гидролизует с образованием имина в реакции (2b), а затем этот имин принимает участие в обратимой реакции между прекурсором (прекурсорами) отвердителя (имином) и водой (2a).

4. Способ по пп. 1–3, **отличающийся** тем, что в течение всего времени хранения упомянутой краскообразующей дисперсии обратимая реакция (2а) предотвращает образование из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя аминов полиуретанового отвердителя и, возможно, гидроксидов полиуретанового отвердителя и поддерживает постоянным количество W1 несвязанной воды, количество W2 упомянутых полиуретановых смол и количество W3 упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя упомянутых полиуретановых смол между двумя последовательными применениями.
5. Способ по пп. 2 - 4, **отличающийся** тем, что в течение всего времени хранения упомянутой краскообразующей дисперсии обратимая реакция (2а) предотвращает также образование эпоксидных отвердителей из упомянутых прекурсоров эпоксидного отвердителя, причем эпоксидный отвердитель является соединением, имеющим аминную функциональную группу, и поддерживает постоянным количество W1 несвязанной воды и количество W4 упомянутых эпоксидных смол и количество W5 упомянутого прекурсора отвердителя упомянутых эпоксидных смол между двумя последовательными применениями.
6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся** тем, что краскообразующая дисперсия включает в себя сухие поглотители влаги, выбранные из группы, включающей цеолит, карбид кальция, активированный уголь, диоксид кремния, активированный оксид алюминия, CaSO₄, CaO, алкоксиды металлов и глину в количестве менее чем 1% w/w.
7. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся** тем, что упомянутая обратимая реакция (2а; 2а1 или 2; 2а2) происходит всегда между двумя последовательными применениями краскообразующей дисперсии.
8. Способ по п. 7, **отличающийся** тем, что упомянутая обратимая реакция (2а) обеспечивает время хранения до 5 лет, предпочтительно до 3 лет.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, **отличающийся** тем, что после хранения упомянутой краскообразующей дисперсии в течение увеличенного периода времени 0,5-3 года относительное количество W1 несвязанной воды к количеству W2 полиуретановых смол W2 и к

количеству W3 прекурсоров отвердителя упомянутых полиуретановых смол остается таким же как и в исходной дисперсии в недавно загерметизированном баллончике.

10. Способ по пп. 1 или 2, **отличающийся** тем, что каталитическим соединением является слабая кислота (XCOOH), выбранная из группы, которая имеет значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9, предпочтительно 1,2–5,2.

11. Способ по п. 10, **отличающийся** тем, что количество слабой кислоты находится в интервале от 0,01 до 10% от массы (w/w) дисперсии, предпочтительно от 0,1 до 5%, более предпочтительно от 0,25 до 2%.

12. Способ по пп. 10 или 11, **отличающийся** тем, что слабой кислотой является карбоновая кислота, выбранная из группы, состоящей из муравьиной кислоты, этановой кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты, валериановой кислоты, капроновой кислоты, щавелевой кислоты, молочной кислоты, оксиянтарной кислоты, лимонной кислоты, бензойной кислоты и их смесей.

13. Способ по любому из пп. 8–10, **отличающийся** тем, что слабая кислота содержит пропионовую кислоту, этановую кислоту, бензойную кислоту или их смеси.

14. Способ получения дисперсии в герметичном баллончике, причем упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности, что достигается путем предотвращения формирования соединений отвердителя из прекурсоров отвердителя в баллончике соответственно способу по пп. 1 или 2, при этом дисперсия приготовлена путем образования краскообразующей дисперсии из краскообразующих веществ, при этом данные вещества содержат полиуретановую смолу и прекурсор полиуретанового отвердителя, а также, возможно, эпоксидную смолу и прекурсор эпоксидного отвердителя, слабую кислоту, которая является катализатором, кетоны и, возможно, органический растворитель, путем

смешивания упомянутых краскообразующих веществ и направления полученной смеси в аэрозольный баллончик, а также получения поступления пропеллента в баллончик и герметизацию баллончика или;

герметизации баллончика и направления упомянутых краскообразующих вещества (веществ) в баллончик до или после герметизации по отдельности или в комбинации друг с другом, а также получения поступления пропеллента в баллончик после герметизации баллончика для получения краскоформирующей дисперсии внутри баллончика;

причем, наряду с упомянутыми краскообразующими веществами, содержащимися в краскообразующей дисперсии, в упомянутый баллончик также вводят несвязанную воду в количестве $W1$, при этом количество $W1$ находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д.

15. Способ получения дисперсии в герметичном баллончике, причем упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности, что достигается путем предотвращения формирования соединений отвердителя из прекурсоров отвердителя в баллончике соответственно способу по пп. 1 или 2, при этом дисперсия готовится путем добавления полиуретановой смолы и прекурсора полиуретанового отвердителя, а также, возможно, эпоксидной смолы и прекурсора эпоксидного отвердителя, в отдельные герметичные отсеки внутри баллончика; добавления слабой кислоты, кетона и, возможно, растворителя внутрь баллончика; а также обеспечения поступления пропеллента внутрь баллончика; герметизация баллончика; а также смешивание вместе краскообразующих веществ, включая кетоны, слабую кислоту и, возможно, растворитель внутри, в одном и том же отсеке аэрозольного баллончика для изготовления дисперсии, причем, наряду с упомянутыми веществами, содержащимися в краскообразующей дисперсии, в упомянутый баллончик также вводят несвязанную воду в количестве $W1$, при этом количество $W1$ находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д.

16. Способ по любому из пп. 14-15, **отличающийся** тем, что полиуретановую смолу смешивают со слабой кислотой и с органическим растворителем, который содержит предпочтительно кетон и далее в смесь вводят прекурсор полиуретанового отвердителя;

17. Способ получения дисперсии в герметично закрытом баллончике, при этом упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности, что достигается путем предотвращения образования соединений отвердителей из

прекурсоров отвердителей в баллончике при помощи способа по п. 1 следующим образом

- сначала готовят смесь путем перемешивания веществ друг с другом: лакокрасочные добавки, диспергирующие добавки, растворитель, кетоны, при этом, наряду с упомянутыми жидкими веществами, содержащимися в смеси, также в смесь вводят несвязанную воду в количестве $W1$, причем количество $W1$ находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., затем

- осуществляют реакцию прекурсоров полиуретанового отвердителя с несвязанной водой в смеси, причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, азол, предпочтительно оксазол, например, оксазолидин и их смеси,

после того как практически вся свободная вода прореагировала с прекурсорами полиуретанового отвердителя, готовят жидкую смесь путем добавления слабой кислоты (XCOOH), такой как карбоновая кислота, к упомянутой смеси, чтобы сдвинуть обратимую реакцию (2а) в сторону путей реакции А или В, стимулируя образование прекурсоров полиуретанового отвердителя, которые выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альдимин,



- направляют полученную жидкую смесь в аэрозольный баллончик и обеспечивают поступление пропеллента и полиуретановых смол внутрь аэрозольного баллончика, а также герметизацию баллончика, чтобы получить внутри него краскообразующую дисперсию,

- при этом в упомянутом способе количество слабой кислоты (XCOOH) подбирают таким образом, что это может

катализировать сначала обратимую реакцию (2; 2а1) в жидкой смеси, сдвигая равновесие обратимой реакции, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой жидкой смеси, и прекурсором полиуретаново-

го отвердителя обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя, а также это может

катализировать, во вторую очередь, обратимую реакцию (2; 2a1) в краскообразующей дисперсии, сдвигая равновесие обратимой реакции, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой краскообразующей дисперсии, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутого исходного полиуретанового отвердителя,

- и где дополнительное количество прекурсора полиуретанового отвердителя может быть добавлено для приготовления упомянутой жидкой смеси для замещения прекурсора полиуретанового отвердителя, который был поглощен при реагировании с водой.

18. Способ получения дисперсии в герметично закрытом баллончике, при этом упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности, что достигается путем предотвращения образования соединений отвердителя из прекурсоров отвердителя при помощи способа по п. 2 следующим образом

- сначала готовят смесь путем перемешивания следующих веществ друг с другом: лакокрасочные добавки, диспергирующие добавки, растворитель, кетоны, при этом, наряду с упомянутыми жидкими веществами, содержащимися в смеси, также в смесь вводят несвязанную воду в количестве W_1 , причем количество W_1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., затем

- осуществляют реакцию прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя с несвязанной водой, присутствующей в смеси, причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя и прекурсоры эпоксидного отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, азол, предпочтительно оксазол, например, оксазолидин и их смеси,

после того как практически вся свободная вода прореагировала с прекурсорами полиуретанового и эпоксидного отвердителя, готовят жидкую смесь путем добавления слабой кислоты, такой как карбоновая кислота, чтобы сдвинуть реакцию (2a) в сторону путей реакции А или В, стимулируя образование прекурсоров полиуретанового и эпоксидного отвердителя

ля из полиуретановых отвердителей и эпоксидных отвердителей, при этом прекурсоры полиуретанового отвердителя и прекурсоры эпоксидного отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альдимин,



- направляют полученную жидкую смесь в аэрозольный баллончик и обеспечивают поступление пропеллента и полиуретановых и эпоксидных смол внутрь баллончика, а также герметизацию баллончика, чтобы получить внутри него краскообразующую дисперсию,

- при этом в упомянутом способе количество слабой кислоты подбирают таким образом, что это может ускорить в реакции (2; 2a2) образование прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя из полиуретановых отвердителей и эпоксидных отвердителей в присутствии несвязанной воды (H₂O) в жидкой смеси

а также ускорить реакцию (2; 2a2), сдвигая равновесие обратимой реакции (2a; 2a2), по альтернативным путям А или В, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой краскообразующей дисперсии, и прекурсорами полиуретанового отвердителя и прекурсорами эпоксидного отвердителя обратно к образованию упомянутых исходных полиуретанового отвердителя и эпоксидного отвердителя, и при этом

- дополнительное количество прекурсора полиуретанового отвердителя и прекурсора эпоксидного отвердителя может быть добавлено для приготовления упомянутой жидкой смеси для замещения прекурсора полиуретанового отвердителя и прекурсора эпоксидного отвердителя, которые были поглощены при реагировании с водой.

19. Способ по любому из предшествующих пп. 15 - 18, **отличающийся** тем, что этот способ дополнительно содержит этап применения аэрозольного баллончика путем распыления из баллончика краскообразующей дисперсии, чтобы сформировать пленку высохшей краски, имеющую глянец поверхности 5–100, предпочтительно 10–100.

20. Способ по п. 19, **отличающийся** тем, что применение баллончика содержит распыление из баллончика краскообразующей дисперсии, позволяющее влаге, содержащейся, например, в окружающей среде, реагировать с прекурсорами полиуретанового отвердителя и с возможными прекурсорами эпоксидного отвердителя для образования соединений отвердителя с амином и, возможно, также с гидроксильной функциональной группой, а затем для образования пленки высохшей краски на целевой поверхности.
21. Способ по п. 19 или 20, **отличающийся** тем, что слабую кислоту (XCOOH) добавляют в краскообразующую дисперсию в количестве, которое позволяет, после применения баллончика путем распыления краскообразующей дисперсии из баллончика, сформировать пленку высохшей краски с глянецом в диапазоне 10–100 из упомянутой краскообразующей дисперсии, а также способствовать более высокой адгезии к окрашиваемой поверхности за счет метода травления.
22. Способ по любому из пп. 19 - 21, **отличающийся** тем, что пленка высохшей краски прозрачная и имеет глянец в диапазоне 10–100, предпочтительно более 90, при измерении под углом 60°.
23. Способ по любому из пп. 19 - 22, **отличающийся** тем, что твердость по Кёнигу пленки высохшей краски более 40 после 10 ч и более 100 после 120 ч времени высыхания, при измерении по маятниковому прибору.
24. Способ по любому из пп. 19 - 23, **отличающийся** тем, что адгезия пленки высохшей краски > 450 psi, по адгезиметру PosiTest.
25. Способ по любому из пп. 19 - 22, **отличающийся** тем, что твердость по Кёнигу пленки высохшей краски более 40 после 10 ч времени высыхания пленки распыленной краски.
26. Краскообразующая дисперсия под давлением в герметично закрытом аэрозольном баллончике, при этом упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности, причем упомянутая дисперсия была приготовлена с использованием способа по любому из пп. 15 - 18 для получения краскообразующей дисперсии, содержащей полиуретановую смолу и, возможно, эпоксидную смолу, прекурсор полиуретанового отвердителя, кетоны, возможные органические растворители, красящие вещества, ла-

кокрасочные добавки, диспергирующие добавки, пропеллент и обеспечение, наряду с упомянутыми образующими краску веществами, дополнительно 1–10000 м.д. несвязанной воды в упомянутом герметизированном баллончике;

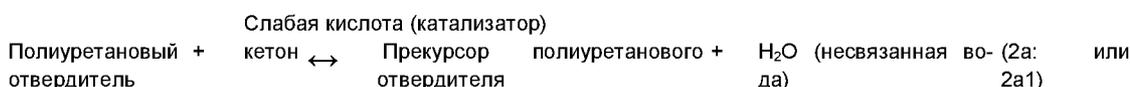
отличающаяся тем, что

- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и заблокированных фенолом ТДИ форполимеров,

- прекурсоры полиуретанового отвердителя, выбирают из группы, состоящей из имида, енамина, основания Манниха, основания Шиффа, альдимида, азола, предпочтительно оксазола, например, оксазолидина и их смесей;

- для увеличения срока годности дисперсии, количество слабой кислоты подбирают на основе количества H_2O (несвязанной воды), присутствующей в баллончике, количество слабой кислоты находится в диапазоне 0,01–10% от массы (массовая доля) аэрозольного состава, предпочтительно от 0,1 до 5%, более предпочтительно от 0,25 до 2%; при этом слабую кислоту выбирают из группы, имеющей значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9,9, предпочтительно от 1,2 до 5,2;

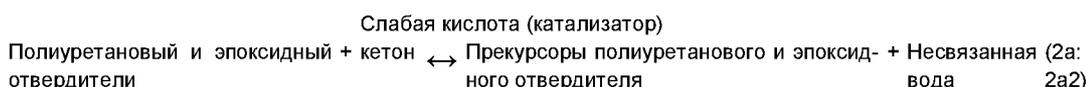
- дополнительно в упомянутой дисперсии присутствуют также временные продукты гидролиза упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя и возможных эпоксидных прекурсоров, причем эти гидролизованные продукты образуются в результате обратимой реакции (2а; 2а1) или (2а; 2а2), катализируемой упомянутой слабой кислотой



- количество прекурсоров полиуретанового отвердителя и возможного прекурсора эпоксидного отвердителя, полиуретановой смолы, возможной эпоксидной смолы, несвязанной воды, кетонов, пропеллента и возможного органического растворителя, возможных красящих веществ составля-

ет, по меньшей мере, 95% w/w от общего объема краскообразующего раствора, а остальная часть упомянутого раствора состоит из красящих добавок и диспергирующих добавок.

27. Краскообразующая дисперсия под давлением по п. 26, **отличающаяся** тем, что краскообразующую дисперсию получают путем смешивания полиуретановой смолы, прекурсора полиуретанового отвердителя, также эпоксидных смол и прекурсоров эпоксидного отвердителя, причем упомянутая слабая кислота катализирует обратимую реакцию (2а; 2а2) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсорами полиуретанового и эпоксидного отвердителя, при этом упомянутый эпоксидный отвердитель представляет собой соединение с аминной функциональной группой, упомянутая реакция (2а; 2а2) протекает в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике:



и обеспечивает образование краски, находящиеся под давлением дисперсионные гидролизованные продукты упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя.

28. Краскообразующая дисперсия под давлением, определенная в пунктах 26 и 27 формулы изобретения, **отличающаяся** тем, что количество сухих поглотителей влаги, которые могут быть заполняющими материалами и/или формирующими матовость агентами менее 1% (w/w) в упомянутом краскообразующем растворе; причем упомянутые поглотители влаги выбраны из группы, содержащей цеолит, карбид кальция, активированный уголь, диоксид кремния, активированный оксид алюминия, CaSO₄, CaO, алкоксиды металлов, глину.

29. Краскообразующая дисперсия под давлением по любому из пп. 26 - 28, в герметичном аэрозольном баллончике, причем эта дисперсия содержит

(а) полиуретановую смолу, выбранную из группы полиуретановых форполимеров, которые состоят из МДИ, ГМДИ, ТДИ, ИФДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров;

(b) прекурсор отвердителя полиуретановой смолы 1–5% w/w

(с) органический растворитель 10–50% w/w, содержащий кетоны

(d) пропеллент, конкретно ДМЭ 20–50% w/w

(e) красящие пигменты или пигменты праймеров – до 15%

(f) добавки до 5% w/w

(g) карбоксилаты аммония и/или карбиноламины, образованные гидролизом упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя

(h) несвязанная вода 0,01–1% w/w

(i) слабая кислота 0,1–10% w/w

при этом количество соединений (a)–(e), (i) добавляет до 95% от общего объема краскообразующего раствора, а остальная часть раствора состоит из добавок (f) и несвязанной воды (h).

30. Дисперсия по п. 29, **отличающаяся** тем, что в упомянутой дисперсии содержится также

(j) эпоксидная смола 1–5 w/w;

(k) прекурсоры отвердителя эпоксидной смолы 1–5% w/w

31. Дисперсия по п. 30, **отличающаяся** тем, что прекурсором полиуретанового и эпоксидного отвердителя является оксазол, предпочтительно оксазолидин.

32. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **отличающаяся** тем, что имин является продуктом реакции этилендиамина и метилизобутилкетона, диимина на основе диэтилкетона, предпочтительно *N,N'*-ди(1-этилпропилиден)-*m*-ксилилендиамина или их смесей.

33. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **отличающаяся** тем, что енамин является продуктом реакции 3,3,5-триметилциклогексанона со вторичными диаминами; продуктом реакции изофорондиамина и метилизобутилкетона; *N, N*, бис(1,3-диметилбутилидин)этилендиамин.

34. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **отличающаяся** тем, что основанием Манниха является диметиламинометилфенол.

35. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **отличающаяся** тем, что альди-мином является 3-оксазолидин-этанол,2-(1-метилэтил)-,3,3-карбонат или N-бутил-2-(1-этилпентил)-1,3-оксазолидин.

36. Дисперсия по любому из пп. 29 - 31, **отличающаяся** тем, что рас-твор дополнительно содержит, по меньшей мере, один органический рас-творитель, которым является кетон.

37. Комбинация, содержащая краскообразующую, находящуюся под давлением дисперсию в герметизированном аэрозольном баллончике, по пп. 26 или 27 и пленку распыленной высохшей краски, сформированную путем распыления из баллончика краскообразующего раствора с целью образовать пленку высохшей краски на целевой поверхности, отличающаяся тем, что количество матирующих агентов (твердых поглотителей влаги) в полиуретановой краскообразующей дисперсии таково, что

в случае, когда необходимо сделать окрашенную поверхность с высоким глянецом (глянец 70–100), добавляется 0% w/w матирующего агента,

в случае, когда необходимо сделать окрашенную поверхность со средним глянецом (глянец 30–69), добавляется 0,1–0,5% w/w матирующего агента,

в случае, когда необходимо сделать окрашенную поверхность с низким глянецом (глянец 5–29), добавляется 0,5–1% w/w матирующего агента,

38. Комбинация по п. 37, **отличающаяся** тем, что твердость по Кёнигу пленки высохшей краски составляет более 40 после 10 ч и более 100 после 120 ч времени высыхания, при измерении по маятниковому прибору.

39. Жидкая смесь химических соединений, содержащая растворители, кетоны, слабую кислоту, прекурсор отвердителя для полиуретановых смол, имеющий, по меньшей мере, аминную функциональную группу и несвязанную воду, причем

- упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, оксазол, предпочтительно, оксазолидин и смеси пер-численного,

- полиуретановая смола выбирается из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров

- количество несвязанной воды находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д., более предпочтительно 1–2500 м.д., и она помещается в упомянутый баллончик перед его герметизацией наряду с упомянутыми прочими образующими дисперсию веществами,

- упомянутая слабая кислота используется для предотвращения образования соединений отвердителя из прекурсоров соединений отвердителя.

40. Жидкая смесь химических соединений, содержащая растворители, кетоны, прекурсор отвердителя для полиуретановых смол, имеющий, по меньшей мере, аминную функциональную группу, причем

- упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, оксазол, предпочтительно оксазолидин и их смеси, при этом данные прекурсоры полиуретанового отвердителя используются для сокращения количества несвязанной воды от образующих дисперсию веществ перед герметизацией аэрозольного баллончика,

- полиуретановая смола выбирается из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров.

41. Жидкая смесь химических соединений по пп. 39 или 40, причем упомянутая смесь соединений дополнительно содержит соразтворитель, образующие пленку краски добавки, диспергирующие добавки и цветные пигменты.

42. Жидкая смесь химических соединений по пп. 39 или 40, причем количество слабой кислоты подобрано таким образом, чтобы из прекурсоров отвердителя для полиуретановых смол образовывались аминные группы.

Формула изобретения

1. Способ получения краскообразующей дисперсии с увеличенным сроком годности в герметично закрытом баллончике под давлением, в котором указанная дисперсия предотвращает образование соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей, путем

добавления в упомянутый баллончик краскообразующей дисперсии, которая после герметизации баллончика содержит: сжиженный пропеллент, полиуретановые смолы в количестве W2, прекурсор отвердителя упомянутых полиуретановых смол в количестве W3 и кетоны;

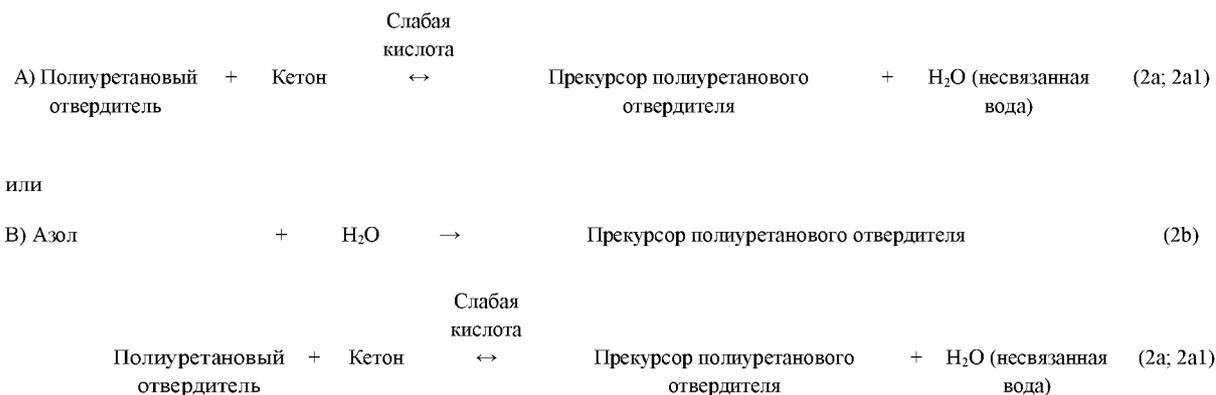
при этом несвязанная вода в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д., введена в упомянутый баллончик перед его герметизацией наряду с упомянутыми прочими образующими дисперсию веществами; и

причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, включающей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, азол, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазол, например, оксазолидин и их смеси, **характеризующийся** тем, что

- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров, при этом

- краскообразующая дисперсия дополнительно содержит слабую кислоту в качестве катализатора, предотвращающего образование полиуретановых отвердителей из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя, при этом

- слабая кислота (XCOOH), выбирается из группы, имеющей значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9, предпочтительно 1,2–5,2, при этом количество упомянутой слабой кислоты находится в диапазоне 0,01–10% и подобрано таким образом, что она катализирует реакцию (2; 2a1), сдвигая равновесие обратимой реакции (2a; 2a1), по альтернативным путям А или В, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутого исходного прекурсора полиуретанового отвердителя:



при этом упомянутый полиуретановый отвердитель представляет собой соединение, по меньшей мере, с амином и, возможно, также с гидроксильной функциональной группой, причем упомянутая обратимая реакция (2; 2a1) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике, так что количество несвязанной воды (W1) не меняется и остается в интервале 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., между двумя последовательными применениями баллончика.

2. Способ получения краскообразующей дисперсии с увеличенным сроком годности, в герметично закрытом баллончике под давлением, в котором указанная дисперсия предотвращает образования соединений отвердителей из прекурсоров отвердителей, путем

добавления в упомянутый баллончик краскообразующей дисперсии, которая после герметизации баллончика содержит: сжиженный пропеллент, полиуретановые смолы в количестве W2, эпоксидные смолы в количестве W4, прекурсор отвердителя упомянутых полиуретановых смол в количестве W3 и прекурсоры отвердителя упомянутых эпоксидных смол в количестве W5 и кетоны; и

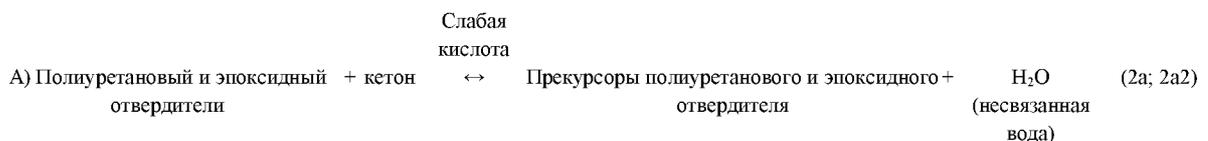
при этом несвязанная вода в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д., вводится в упомянутый баллончик перед его герметизацией наряду с упомянутыми прочими образующими дисперсию веществами; и

причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя и эпоксидного отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, оксазол, предпочтительно, оксазолидин, альмидин и смеси перечисленного, **характеризующийся** тем, что

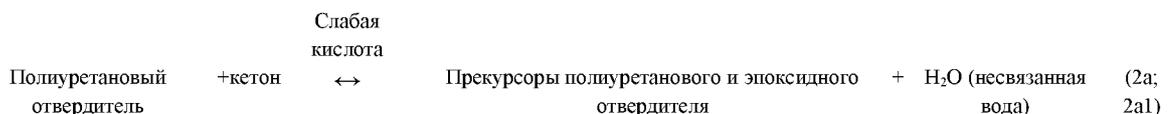
- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров, при этом

- краскообразующая дисперсия содержит дополнительно слабую кислоту, в качестве катализатора, чтобы предотвращать образование полиуретановых отвердителей из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя, а также предотвращать образование полиэпоксидных отвердителей из упомянутых прекурсоров полиэпоксидного отвердителя, причем упомянутый полиуретановый отвердитель представляет собой соединение, включающее, по меньшей мере, амин и, возможно, также гидроксильную функциональную группу, а эпоксидный отвердитель представляет собой соединение, включающее аминную функциональную группу,

- слабая кислота (XCOOH), выбирается из группы, имеющей значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9, предпочтительно 1,2–5,2, при этом количество упомянутой слабой кислоты находится в диапазоне 0,01 - 10% (w/w) дисперсии и подобрано таким образом, что она катализирует реакцию (2; 2a2), сдвигая равновесие обратимой реакции (2; 2a2) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и полиуретановым отвердителем и эпоксидным отвердителем обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя и эпоксидного отвердителя, по альтернативным путям А или В:



или



причем упомянутая обратимая реакция (2a; 2a2) происходит в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике, так что количество несвязанной воды не меняется и остается в интервале 1–10000 м.д., предпочтительно 1–6000 м.д., между двумя последовательными применениями баллончика.

3. Способ по пп. 1 или 2, **характеризующийся** тем, что прекурсор полиуретанового отвердителя и возможный прекурсор эпоксидного отвердителя являются соединением азола, предпочтительно соединением оксазола, более предпочтительно оксазолидином, бис-оксазолидином или бензоксазолидином, и реакция протекает по пути В, в котором азольное соединение сначала гидролизуется с образованием имина в реакции (2b), а затем этот имин принимает участие в обратимой реакции между прекурсором (прекурсорами) отвердителя (имином) и водой (2a).

4. Способ по любому из пп. 1–3, **характеризующийся** тем, что в течение всего времени хранения упомянутой краскообразующей дисперсии обратимая реакция (2a) предотвращает образование из упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя аминов полиуретанового отвердителя и, возможно, гидроксидов полиуретанового отвердителя и поддерживает постоянное количество W1 несвязанной воды, количество W2 упомянутых полиуретановых смол и количество W3 упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя упомянутых полиуретановых смол между двумя последовательными применениями.

5. Способ по пп. 2–4, **характеризующийся** тем, что в течение всего времени хранения упомянутой краскообразующей дисперсии обратимая реакция (2a) предотвращает также образование эпоксидных отвердителей из упомянутых прекурсоров эпоксидного отвердителя, причем эпоксидный отвердитель является соединением, имеющим аминную функциональную группу, и поддерживает постоянное количество W1 несвязанной воды и количество W4 упомянутых эпоксидных смол и количество W5 упомянутого прекурсора отвердителя упомянутых эпоксидных смол между двумя последовательными применениями.

6. Способ по любому из предшествующих пунктов, **характеризующийся** тем, что краскообразующая дисперсия включает в себя сухие поглотители влаги, выбранные из группы, включающей цеолит, карбид кальция, активированный уголь, диоксид кремния, активированный оксид алюминия, CaSO₄, CaO, алкоксиды металлов и глину в количестве менее чем 1% w/w.

7. Способ по пп. 1 или 2, **характеризующийся** тем, что упомянутая обратимая реакция (2a; 2a1 или 2; 2a2) происходит всегда между двумя последовательными применениями краскообразующей дисперсии.

8. Способ по п. 7, **характеризующийся** тем, что упомянутая обратимая реакция (2а) обеспечивает время хранения до 5 лет, предпочтительно до 3 лет.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, **характеризующийся** тем, что после хранения упомянутой краскообразующей дисперсии в течение увеличенного периода времени 0,5-3 года относительное количество $W1$ несвязанной воды к количеству $W2$ полиуретановых смол $W2$ и к количеству $W3$ прекурсоров отвердителя упомянутых полиуретановых смол остается таким же, как и в исходной дисперсии в недавно загерметизированном баллончике.

10. Способ по пп. 1 или 2, **характеризующийся** тем, что каталитическим соединением является слабая кислота (XCOOH), выбранная из группы, которая имеет значение pK_a в диапазоне от 1,2 до 9, предпочтительно 1,2–5,2.

11. Способ по п. 10, **характеризующийся** тем, что количество слабой кислоты находится в интервале от 0,01 до 10% от массы (w/w) дисперсии, в предпочтительном варианте осуществления изобретения от 0,1 до 5%, в более предпочтительном варианте осуществления изобретения – от 0,25 до 2%.

12. Способ по пп. 10 или 11, **характеризующийся** тем, что слабой кислотой является карбоновая кислота, выбранная из группы, состоящей из муравьиной кислоты, этановой кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты, валериановой кислоты, капроновой кислоты, щавелевой кислоты, молочной кислоты, оксиантарной кислоты, лимонной кислоты, бензойной кислоты и их смеси.

13. Способ по любому из пп. 8–10, **характеризующийся** тем, что слабая кислота включает пропионовую кислоту, этановую кислоту, бензойную кислоту или их смеси.

14. Способ по пп. 1 или 2 получения дисперсии в герметичном аэрозольном баллончике под давлением, при этом дисперсия получена путем образования краскообразующей дисперсии из краскообразующих веществ, при этом данные вещества содержат полиуретановую смолу и прекурсор полиуретанового отвердителя, а также, возможно, эпоксидную смолу и прекурсор эпоксидного отвердителя, слабую кислоту, которая является катализатором, кетоны и, возможно,

органический растворитель, посредством

смешивания упомянутых краскообразующих веществ и добавления полученной смеси в аэрозольный баллончик, добавления пропеллента в баллончик и герметизирования баллончика или;

герметизирования баллончика и добавления упомянутых краскообразующих веществ в баллончик до или после герметизации, по отдельности или в комбинации друг с другом, добавления пропеллента в баллончик после герметизации баллончика для получения краскоформирующей дисперсии внутри баллончика;

причем, наряду с упомянутыми краскообразующими веществами, содержащимися в краскообразующей дисперсии, в упомянутый баллончик также вводят несвязанную воду в количестве W1, при этом количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д.

15. Способ по пп. 1 или 2 получения дисперсии в герметичном аэрозольном баллончике под давлением посредством добавления полиуретановой смолы и прекурсора полиуретанового отвердителя и, возможно, эпоксидной смолы и, возможно, прекурсора эпоксидного отвердителя в отдельный отсек внутри баллончика; добавления слабой кислоты, кетона и, возможно растворителя внутрь баллончика; добавления пропеллента внутрь баллончика; герметизирования баллончика;

и введения и смешения вместе краскообразующих веществ, включающих в себя также кетоны, слабую кислоту и, возможно, растворитель внутрь одного и того же отсека баллончика, для приготовления внутри него краскообразующей дисперсии,

причем, наряду с упомянутыми краскообразующими веществами, содержащимися в краскообразующей дисперсии, в упомянутый баллончик также вводят несвязанную воду в количестве W1, при этом количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д.

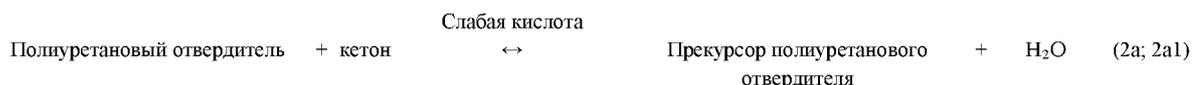
16. Способ по пп. 14 или 15, **характеризующийся** тем, что полиуретановую смолу смешивают со слабой кислотой и с органическим растворителем, который содержит предпочтительно кетон, и далее в смесь вводят прекурсор полиуретанового отвердителя.

17. Способ по п. 1 получения краскообразующей дисперсии в герметичном аэрозольном баллончике под давлением, в котором

- сначала готовят смесь путем перемешивания следующих веществ друг с другом: лакокрасочные добавки, диспергирующие добавки, растворитель, кетоны, при этом, наряду с упомянутыми жидкими веществами, содержащимися в смеси, также в смесь вводят несвязанную воду в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д., затем

- осуществляют реакцию прекурсоров полиуретанового отвердителя с несвязанной водой в смеси, причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альдимин, азол, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазол, например, оксазолидин и их смеси,

после того, как практически вся свободная вода прореагировала с прекурсорами полиуретанового отвердителя, готовят жидкую смесь путем добавления слабой кислоты (XCOOH), такой как карбоновая кислота, к упомянутой смеси, чтобы сдвинуть обратимую реакцию (2а) в сторону пути реакции А или В, стимулируя образование прекурсоров полиуретанового отвердителя, которые выбирают из группы, включающей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альдимин,



- направляют полученную жидкую смесь в аэрозольный баллончик и обеспечивают поступление пропеллента и полиуретановых смол внутрь аэрозольного баллончика, а также герметизируют баллончик, чтобы получить внутри него краскообразующую дисперсию,

- причем в упомянутом способе слабую кислоту (XCOOH) выбирают из группы, имеющей значение рK_a в диапазоне от 1,2 до 9,

предпочтительно 1,2–5,2, при этом количество упомянутой слабой кислоты (XCOOH) находится в диапазоне 0,01 -10% (w/w) от массы дисперсии и подобрано таким образом, что это может катализировать сначала обратимую реакцию (2; 2a1) в жидкой смеси, сдвигая равновесие обратимой реакции, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой жидкой смеси, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутых исходных прекурсоров полиуретанового отвердителя, а также это может катализировать, во вторую очередь, обратимую реакцию (2; 2a1) в краскообразующей дисперсии, сдвигая равновесие обратимой реакции, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой краскообразующей дисперсии, и прекурсором полиуретанового отвердителя обратно к образованию упомянутого исходного полиуретанового отвердителя,

- и в котором дополнительное количество прекурсора полиуретанового отвердителя может быть добавлено для приготовления упомянутой жидкой смеси для замещения прекурсора полиуретанового отвердителя, который был поглощен при реагировании с водой.

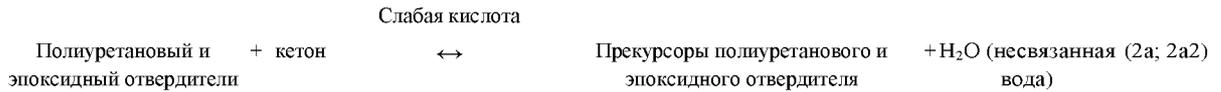
18. Способ по п. 2 получения краскообразующей дисперсии в герметичном аэрозольном баллончике под давлением, посредством

- сначала приготовления смеси путем смешивания следующих веществ друг с другом: лакокрасочные добавки, диспергирующие добавки, растворитель, кетоны, при этом, наряду с упомянутыми жидкими веществами, содержащимися в смеси, также в смесь вводят несвязанную воду в количестве W1, причем количество W1 находится в диапазоне 1–10000 м.д., предпочтительно в диапазоне 1–6000 м.д., затем

- осуществления реакции прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя с несвязанной водой, присутствующей в смеси, причем упомянутые прекурсоры полиуретанового отвердителя и прекурсоры эпоксидного отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альмидин, азол, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазол, например, оксазолидин и их смеси,

после того как практически вся свободная вода прореагировала с прекурсорами полиуретанового и эпоксидного отвердителя, готовят жидкую смесь путем добавления слабой кислоты, такой как карбоновая

кислота, чтобы сдвинуть реакцию (2а) в сторону пути реакции А или В, стимулируя образование прекурсоров полиуретанового и эпоксидного отвердителя из полиуретановых отвердителей и эпоксидных отвердителей, при этом прекурсоры полиуретанового отвердителя и прекурсоры эпоксидного отвердителя выбирают из группы, содержащей имин, енамин, основание Манниха, основание Шиффа, альдимин,



- направления полученной жидкой смеси в аэрозольный баллончик и обеспечения поступления пропеллента и полиуретановых и эпоксидных смол внутрь баллончика, а также герметизирования баллончика, чтобы получить внутри него краскообразующую дисперсию,

- причем в упомянутом способе слабую кислоту (XCOOH) выбирают из группы, имеющей значение рK_a в диапазоне от 1.2 до 9, предпочтительно 1.2–5.2, при этом в упомянутом способе количество слабой кислоты находится в диапазоне 0.01 -10% (w/w) от массы дисперсии и подобрано таким образом, что это может ускорить в реакции (2; 2а2) образование прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя из полиуретановых отвердителей и эпоксидных отвердителей в присутствии несвязанной воды (H₂O) в жидкой смеси,

а также катализировать реакцию (2; 2а2), сдвигая равновесие обратимой реакции (2а; 2а2), по альтернативным путям А или В, между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой краскообразующей дисперсии, и прекурсорами полиуретанового отвердителя и прекурсорами эпоксидного отвердителя обратно к образованию упомянутых исходных полиуретанового отвердителя и эпоксидного отвердителя, и при этом

- дополнительное количество прекурсора полиуретанового отвердителя и прекурсора эпоксидного отвердителя может быть добавлено для приготовления упомянутой жидкой смеси для замещения прекурсора полиуретанового отвердителя и прекурсора эпоксидного отвердителя, которые были поглощены при реагировании с водой.

19. Способ по любому из предшествующих пп. 15 - 18, **характеризующийся** тем, что этот способ дополнительно содержит этап применения аэрозольного баллончика путем распыления из

баллончика краскообразующей дисперсии, чтобы сформировать пленку высохшей краски, имеющую глянец поверхности 5–100, предпочтительно 10–100.

20. Способ по п. 19, **характеризующийся** тем, что применение баллончика включает распыление из баллончика краскообразующей дисперсии, позволяющее влаге, содержащейся, например, в окружающей среде, реагировать с прекурсорами полиуретанового отвердителя и с возможными прекурсорами эпоксидного отвердителя для образования соединений отвердителя с амином и, возможно, также с гидроксильной функциональной группой, а затем для образования пленки высохшей краски на целевой поверхности.

21. Способ по п. 19 или 20, **характеризующийся** тем, что слабую кислоту (XCOOH) добавляют в краскообразующую дисперсию в количестве, которое позволяет, после применения баллончика путем распыления краскообразующей дисперсии из баллончика, сформировать пленку высохшей краски с глянцем в диапазоне 10–100 из упомянутой краскообразующей дисперсии, а также способствовать более высокой адгезии к окрашиваемой поверхности за счет метода травления.

22. Способ по любому из пп. 19 - 21, **характеризующийся** тем, что пленка высохшей краски прозрачная и имеет глянец в диапазоне 10–100, предпочтительно более 90, при измерении под углом 60°.

23. Способ по любому из пп. 19 - 22, **характеризующийся** тем, что твердость по Кёнигу пленки высохшей краски более 40 после 10 ч и более 100 после 120 ч времени высыхания, при измерении по маятниковому прибору.

24. Способ по любому из пп. 19 - 23, **характеризующийся** тем, что адгезия пленки высохшей краски > 450 psi, по адгезиметру PosiTest.

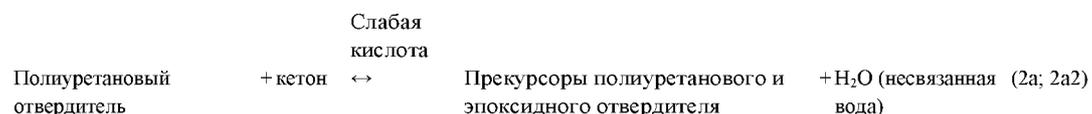
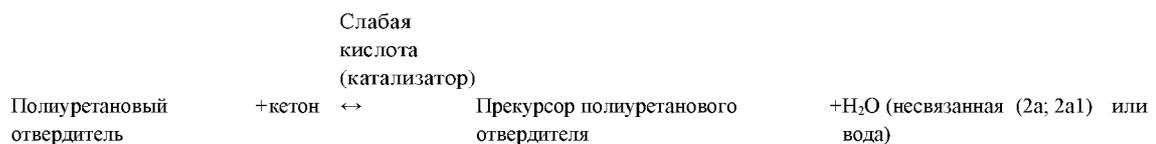
25. Способ по любому из пп. 19 - 22, **характеризующийся** тем, что твердость по Кёнигу пленки высохшей краски более 40 после 10 ч времени высыхания пленки распыленной краски.

26. Краскообразующая дисперсия под давлением в герметично закрытом аэрозольном баллончике, при этом упомянутая дисперсия имеет увеличенный срок годности, причем упомянутая дисперсия получена способом по любому из пп. 15 - 18 для получения

краскообразующей дисперсии, содержащей полиуретановую смолу и, возможно, эпоксидную смолу, прекурсор полиуретанового отвердителя, кетоны, возможные органические растворители, красящие вещества, лакокрасочные добавки, диспергирующие добавки, пропеллент и обеспечение, наряду с упомянутыми образующими краску веществами, дополнительно 1–10000 м.д. несвязанной воды в упомянутом герметизированном баллончике;

характеризующаяся тем, что

- полиуретановые смолы выбирают из группы, состоящей из МДИ, ГМДИ, ИФДИ, ТДИ и блокированных фенолом ТДИ форполимеров,
- прекурсоры полиуретанового отвердителя выбирают из группы, состоящей из имида, енамина, основания Манниха, основания Шиффа, альдимида, азола, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазола, например, оксазолидина и их смеси;
- для увеличения срока годности дисперсии, количество слабой кислоты подбирают на основе количества H_2O (несвязанной воды), присутствующей в баллончике, количество слабой кислоты находится в диапазоне 0,01–10% от массы (w/w) аэрозольного состава, предпочтительно от 0,1 до 5%, более предпочтительно от 0.25 до 2%; при этом слабую кислоту выбирают из группы, имеющей значение pK_a в диапазоне от 1.2 до 9.9, предпочтительно от 1.2 до 5.2;
- дополнительно в упомянутой дисперсии присутствуют также временные продукты гидролиза упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя и возможных эпоксидных прекурсоров, причем эти гидролизованные продукты образуются в результате обратимой реакции (2а; 2а1) или (2а; 2а2), катализируемой упомянутой слабой кислотой

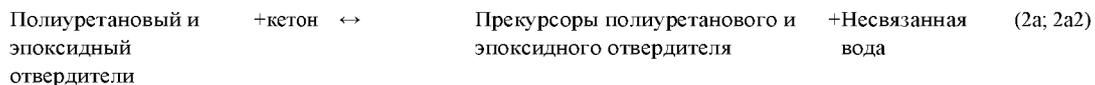


- количество прекурсоров полиуретанового отвердителя и

возможного прекурсора эпоксидного отвердителя, полиуретановой смолы, возможной эпоксидной смолы, несвязанной воды, кетонов пропеллента и возможного органического растворителя, возможных красящих веществ составляет, по меньшей мере, 95% w/w от общего объема краскообразующего раствора, а остальная часть упомянутого раствора состоит из красящих добавок и диспергирующих добавок.

27. Краскообразующая дисперсия под давлением по п. 26, **характеризующаяся** тем, что краскообразующую дисперсию получают путем примешивания, к смеси полиуретановой смолы и прекурсора полиуретанового отвердителя, эпоксидных смол и прекурсоров эпоксидного отвердителя, причем упомянутая слабая кислота катализирует обратимую реакцию (2а; 2а2) между несвязанной водой, присутствующей в упомянутой дисперсии, и прекурсорами полиуретанового и эпоксидного отвердителя, при этом упомянутый эпоксидный отвердитель представляет собой соединение с аминной функциональной группой, упомянутая реакция (2а; 2а2) протекает в течение всего времени хранения дисперсии в герметичном баллончике:

Слабая кислота (катализатор)



и обеспечивает образование краскообразующей дисперсии под давлением с гидролизованными продуктами упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя и прекурсоров эпоксидного отвердителя.

28. Краскообразующая дисперсия под давлением по п. 26 или п. 27, **характеризующаяся** тем, что количество сухих поглотителей влаги, которые могут быть заполняющими материалами и/или формирующими матовость агентами, менее 1% (w/w) в упомянутом краскообразующем растворе; причем упомянутые поглотители влаги выбраны из группы, включающей цеолит, карбид кальция, активированный уголь, диоксид кремния, активированный оксид алюминия, CaSO₄, CaO, алкоксиды металлов, глину.

29. Краскообразующая дисперсия под давлением по любому из пп. 26 - 28 в герметичном аэрозольном баллончике, причем эта дисперсия содержит:

(а) полиуретановую смолу, которую выбирают из группы полиуретановых форполимеров, состоящей из МДИ, ГМДИ, ТДИ, ИФДИ и блокированных

фенолом ТДИ форполимеров;

- (b) прекурсор отвердителя полиуретановой смолы 1–5% w/w;
- (c) органический растворитель 10–50% w/w, содержащий кетоны;
- (d) пропеллент, конкретно ДМЭ 20–50% w/w;
- (e) красящие пигменты или пигменты праймеров – до 15%;
- (f) добавки до 5% w/w;
- (g) карбоксилаты аммония и/или карбиноламины, образованные гидролизом упомянутых прекурсоров полиуретанового отвердителя;
- (h) несвязанная вода 0,01–1% w/w;
- (i) слабая кислота 0,1–10%;

при этом количество соединений (a)–(e), (i) добавляет до 95% от общего объема краскообразующего раствора, а остальная часть раствора состоит из добавок (f) и несвязанной воды (h).

30. Дисперсия по п. 29, **характеризующаяся** тем, что в упомянутой дисперсии содержится также:

- (j) эпоксидная смола 1–5%; w/w
- (k) прекурсоры отвердителя из эпоксидной смолы 1–5% w/w;

31. Дисперсия по п. 30, **характеризующаяся** тем, что прекурсором полиуретанового и эпоксидного отвердителя является оксазол, в предпочтительном варианте осуществления изобретения оксазолидин.

32. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **характеризующаяся** тем, что имин является продуктом реакции этилендиамина и метилизобутилкетона, диимина на основе диэтилкетона, предпочтительно N,N'-ди(1-этилпропилиден)-м-ксилилендиамина или их смесей.

33. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **характеризующаяся** тем, что енамин является продуктом реакции 3,3,5-триметилциклогексанона со вторичными диаминами; продуктом реакции изофорондиамина и метилизобутилкетона; N,N, бис(1,3-диметилбутилидин)этилендиамином.

34. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **характеризующаяся** тем, что

основанием Манниха является диметиламинометилфенол.

35. Дисперсия по любому из пп. 26 - 31, **характеризующаяся** тем, что альдимином является 3-оксазолидинэтанол,2-(1-метилэтил)-,3,3-карбонат или N-бутил-2-(1-этил-пентил)-1,3-оксазолидин.

36. Дисперсия по любому из пп. 29 - 31, **характеризующаяся** тем, что раствор дополнительно содержит, по меньшей мере, один органический растворитель, которым является кетон.

37. Комбинация, включающая краскообразующую, находящуюся под давлением дисперсию в герметизированном аэрозольном баллончике по пп. 26 или 27 и пленку распыленной высохшей краски, сформированная путем распыления из баллончика краскообразующего раствора с целью образовать пленку высохшей краски на целевой поверхности, отличающаяся тем, что количество матирующих агентов (твердых поглотителей влаги) в полиуретановой краскообразующей дисперсии таково, что

в случае, когда необходимо сделать окрашенную поверхность с высоким глянецом (глянец 70–100), добавляется 0% w/w матирующего агента,

в случае, когда необходимо сделать окрашенную поверхность со средним глянецом (глянец 30–69), добавляется 0.1–0.5% w/w матирующего агента,

в случае, когда необходимо сделать окрашенную поверхность с низким глянецом (глянец 5–29), добавляется 0.5–1% массовой доли матирующего агента.

38. Комбинация по п. 37, **характеризующаяся** тем, что твердость по Кёнигу пленки высохшей краски составляет более 40 после 10 ч и более 100 после 120 ч времени высыхания, при измерении по маятниковому прибору.