

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 038213

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента

2021.07.23

(51) Int. Cl. C09D 5/02 (2006.01)

(21) Номер заявки

201891139

(22) Дата подачи заявки

2016.11.24

---

### (54) СПОСОБ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ВЕЩЕСТВ-ОТВЕРДИТЕЛЕЙ ИЗ ИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ В АЭРОЗОЛЬНОЙ КОМПОЗИЦИИ И ДВУХКОМПОНЕНТНАЯ АЭРОЗОЛЬНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

---

(31) 20155933

(56) JP-A-2004035947

(32) 2015.12.09

(33) FI

(43) 2019.01.31

(86) PCT/FI2016/050829

(87) WO 2017/098080 2017.06.15

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:  
ПЭЙНТ ЭНД ЭРОСОЛ  
КОНСАЛТЭНСИ (NL); МАСТОН ОЙ  
(FI)

(72) Изобретатель:

Ван Дер Нет Хендрик (NL)

(74) Представитель:

Липатова И.И., Хмара М.В.,  
Новоселова С.В., Осипов К.В.,  
Дошечкина В.В., Ильмер Е.Г.,  
Пантелеев А.С. (RU)

038213  
B1

(57) Способ предотвращения образования веществ-отвердителей из их предшественников в аэрозольной композиции, пригодной для использования в аэрозольном баллоне для изготовления лакокрасочного материала, в котором аэрозольную композицию получают посредством добавления в баллон следующих веществ: краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы; слабой кислоты и возможного растворителя; и смешивания этих краскообразующих химических веществ, слабой кислоты и возможного растворителя с получением смеси до или после добавления этих соединений в баллон, отличающийся тем, что слабую кислоту (ХСООН) добавляют в катализитическом количестве, причем слабая кислота выбрана из группы, в которой слабые кислоты имеют значение константы диссоциации рKa, лежащее в диапазоне от 1,2 до 5,2, чтобы в присутствии (свободной) воды и кетона химическое равновесие между предшественником отвердителя эпоксидной смолы и аминами-отвердителями эпоксидной смолы было сдвинуто в сторону образования предшественников отвердителей эпоксидной смолы согласно общему уравнению реакции (2a): ХСООН+амины-отвердители эпоксидной смолы +кетон→предшественник отвердителя эпоксидной смолы+вода (2a), так что предотвращается образование аминов-отвердителей эпоксидной смолы из предшественников отвердителей эпоксидной смолы, причем предшественники отвердителей эпоксидной смолы выбраны из группы, состоящей из имина, енамина, основания Манниха, альдимина и их смесей.

B1

038213

### Область техники

Настоящее изобретение относится к стабильной аэрозольной композиции для изготовления лакокрасочного материала или клея из сырьевого материала, родственного лакокрасочному материалу. Композиция для аэрозольных баллонов содержит эпоксидную смолу и предшественник отвердителя.

Способ регулирования эффекта воды в аэрозольной композиции, пригодной для использования в аэрозольном баллоне для изготовления лакокрасочного материала или клея.

### Предшествующий уровень техники

В течение многих лет известно множество аэрозольных композиций для аэрозольных лакокрасочных и клеевых систем, упакованных в жестяные аэрозольные баллоны. Наиболее важными из них были однокомпонентные аэрозольные лакокрасочные и клеевые композиции, однако в течение нескольких последних лет все большее значение приобретали двухкомпонентные лакокрасочные и клеевые системы, состоящие из двухкомпонентных лакокрасочных или клеевых композиций.

Однокомпонентные аэрозольные композиции пригодны для использования в стандартных аэрозольных баллонах, то есть в аэрозольных баллонах, имеющих только одну камеру. Двухкомпонентные аэрозольные композиции обычно пригодны лишь для аэрозольных баллонов, имеющих по меньшей мере две камеры.

Двухкомпонентные аэрозольные лакокрасочные и клеевые системы содержат связующее, отверждающий компонент, например отвердитель или сшивающий компонент, пропеллент и, необязательно, растворитель в аэрозольном баллоне. Связующее и отвердитель в характерном случае упакованы в аэрозольном баллоне в раздельные камеры. Такие типы аэрозольных баллонов также называют баллонами типа "банка в банке" или "двухкамерными" баллонами. Непосредственно перед использованием баллона одну из камер прокалывают, так что связующее и отвердитель вступают в контакт друг с другом внутри баллона. Реакция между связующим и отвердителем начинается сразу же после их контакта в баллоне, и аэрозольная композиция становится готовой к использованию посредством распыления.

Полиуретановая система является одним из примеров двухкомпонентной аэрозольной лакокрасочной системы. Двухкомпонентная полиуретановая аэрозольная композиция содержит связующий компонент, акрилатную или сложнополиэфирную смолу, содержащую гидроксильные группы, и полиизоцианат в качестве отверждающего компонента в отдельной камере. Баллоны с аэрозольными лакокрасочными материалами такого типа используют для нанесения грунтовочных покрытий, покрытий под окраску, отделочных покрытий и т.д., прежде всего - в случае транспортных средств, таких как легковые автомобили, грузовики, автобусы, железнодорожные вагоны и контейнеры.

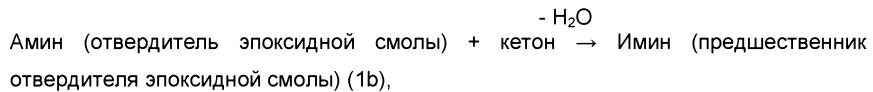
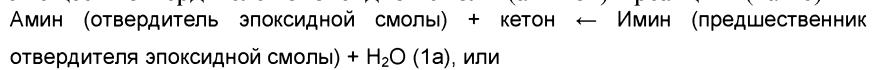
В публикации EP 1125997 B1 раскрыта аэрозольная композиция для двухкомпонентной аэрозольной лакокрасочной системы в баллонах. Лакокрасочный материал, который состоит из акриловых смол, содержащих гидроксильные группы, и отвердитель, который состоит из алифатических полиизоцианатов, помещают в две раздельные камеры внутри аэрозольного баллона и объединяют лишь непосредственно перед использованием. Компоненты совместно распыляют из аэрозольного баллона при помощи газа-пропеллента, состоящего из смеси пропана и бутана.

Эпоксидная система является другим примером двухкомпонентной аэрозольной лакокрасочной и клеевой системы. Эпоксидная система содержит исходную эпоксидную смолу в качестве связующего и обычно амин в качестве отвердителя. Кроме прикладных задач в автомобильной промышленности, двухкомпонентные эпоксидные системы используют для общепромышленных прикладных задач и прикладных задач в области производства бытовой техники, в строительном секторе, машиностроительной промышленности и т.д. Например, в публикации EP 1427767 B1 раскрыта двухкомпонентная аэрозольная лакокрасочная и клеевая система, упакованная в аэрозольный баллон, причем эпоксидная лакокрасочная и клеевая система специально предназначена для ремонтных работ. Аэрозольная лакокрасочная и клеевая система в аэрозольном баллоне содержит аэрозольную композицию, основанную на двухкомпонентной эпоксидной технологии, содержащую (i) исходную эпоксидную смолу, (ii) смесь растворителей, (iii) газ-пропеллент и (iv) отвердитель эпоксидной смолы, находящийся в отдельной камере, для использования в качестве компонента, отверждающего исходную эпоксидную смолу.

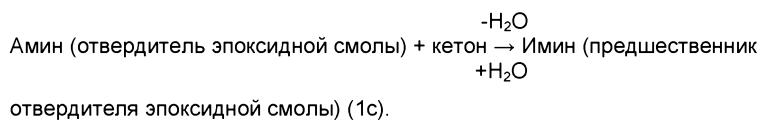
В известных двухкомпонентных аэрозольных лакокрасочных и клеевых системах связующее и отвердитель помещают в раздельные камеры внутри аэрозольного баллона, так что реакция между связующим и отвердителем невозможна. Как только связующее и отвердитель приводят в контакт посредством прокалывания одной из камер, в аэрозольной композиции немедленно начинается реакция отверждения. Поэтому такие аэрозольные композиции следует сразу же использовать полностью, так как реакция отверждения начинается уже внутри баллона. Срок годности таких двухкомпонентных лакокрасочных и клеевых систем ограничен максимум 2-3 днями. Кроме того, двухкамерные аэрозольные баллоны являются сложными и дорогими для производства.

Также доступны лакокрасочные и клеевые системы на основе эпоксидных смол, для которых используют баллоны с одним отсеком, то есть однокамерные баллоны. В этих системах отдельные химически активные компоненты находятся в латентной форме до начала использования баллона. Однако у таких решений есть два основных недостатка: либо они вообще не являются влагостойкими, либо, альтернативно, из них невозможно изготовить лакокрасочные материалы высокого качества.

Второй недостаток обусловлен тем, что для обеспечения стабильности всей аэрозольной смеси в баллоне такие аэрозоли, известные на предшествующем уровне техники, содержат так много сухих поглотителей воды или жидких поглотителей воды, что это полностью изменяет структуру и качество покрытия, изготовленного из этих аэрозольных композиций. Поглотители воды не являются материалом, родственным лакокрасочному материалу. Для блокирования эффекта влажности окружающей среды в лакокрасочных и клеевых композициях на основе эпоксидной смолы использовали несколько жидких и сухих поглотителей воды, которые влияют на равновесие между кетонами и иминами и соответственно на образование веществ-отвердителей эпоксидной смолы (аминов) в реакциях (1a-1c)



которые также можно представить как обратимую (равновесную) реакцию:



В реакциях 1a-1c предшественниками отвердителей эпоксидной смолы вместо иминов также могут быть альдимины, енамины или основания Манниха.

Если в аэрозольном баллоне присутствует вода, то имин реагирует с водой с образованием амина и кетона. Поэтому присутствие воды в аэрозольном баллоне может привести к реакции гидролиза (1a), в которой имин гидролизуется до соответствующего амина, который затем может вызвать реакцию отверждения между амином и эпоксидной смолой.

За счет удаления воды из правой части реакции гидролиза (1a) или за счет удаления воды из стадии элиминации в реакции конденсирования (1b) с помощью поглотителей воды можно либо предотвратить образование аминов (веществ-отвердителей эпоксидной смолы) в реакции (1a), либо сдвинуть реакцию (1b) в сторону образования иминов (предшественников отвердителей эпоксидной смолы) вместо аминов (отвердителей эпоксидной смолы).

На предшествующем уровне техники изобретатели добавляли большие количества поглотителей воды для регулирования образования отвердителей эпоксидной смолы в указанной реакции (1a) между имином и водой. Удаление воды с помощью поглотителей также сдвигает реакцию (1b) в сторону образования большего количества иминов. Количество поглотителей воды, использованных для регулирования реакций (1a) и (1b), было настолько большим, что они снижали качество покрытия, которое нужно было получить. Использование поглотителей воды обычно приводит к невозможности получения высококачественных лакокрасочных материалов, поскольку поверхность пленки лакокрасочного материала остается мягкой или хрупкой, и невозможно также получить прозрачное покрытие с высоким уровнем блеска или цветное покрытие с высоким уровнем блеска, если в аэрозольной композиции использовано большое количество поглотителей воды для регулирования образования отвердителей эпоксидной смолы. Поэтому на основе таких известных двухкомпонентных аэрозольных композиций, содержащихся в одном баллоне, невозможно получить высококачественные лакокрасочные материалы.

Например, в реферате публикации JP 2004035947 раскрыта двухкомпонентная аэрозольная композиция для аэрозольного баллона. Композиция содержит эпоксидную смолу, например, на основе бисфенола A, имин в качестве предшественника отвердителя и пропеллент. Недостатком и проблемой в этом типе решения обычно является присутствие в аэрозольной композиции влаги, вызывающей преждевременное отверждение еще в баллоне. Поэтому ключевым требованием является нулевая влажность среды, окружающей предшественники и упаковку. Кроме того, в этой патентной публикации было предложено обеспечивать сухие условия посредством добавления поглотителей воды. Как указано выше, добавление поглотителей воды будет препятствовать преждевременному образованию веществ-отвердителей, поскольку оно повлияет на равновесие между имином и кетоном в реакциях (2a) и (2b). Тем не менее, добавление поглотителей воды отрицательно влияет на качество лакокрасочного материала, и поэтому основным применением раскрытоого двухкомпонентного аэрозоля такого типа является его применение в качестве грунтовочного покрытия с уровнем блеска менее 5.

В патентной публикации JP 2004035947 также раскрыта двухкомпонентная аэрозольная композиция на основе эпоксидной смолы, которую можно использовать в аэрозольном баллоне, причем эпоксидную смолу и отвердитель смешивают в течение длительного времени в одной и той же камере аэрозольного баллона перед изготовлением краски или лака. Однако и в этой патентной публикации для удаления избытка воды из аэрозоля используют поглотители воды. Эти поглотители сделают невозможным получение коммерческих двухкомпонентных красок или лаков с высоким уровнем блеска. Поглотители ока-

зывают негативное влияние на качество лакокрасочного материала, делая пленку мягкой и хрупкой. Даже при использовании в качестве грунтовочных покрытий качество пленки лакокрасочного материала гораздо ниже из-за высокого содержания в пленке материала, не родственного лакокрасочному материалу.

В реферате публикации JP 2002249544 раскрыты находящиеся в одной упаковке отверждаемая влагой эпоксидная смола и имин в качестве предшественника отвердителя в композиции, обладающей пре-восходной стабильностью при хранении. Приготовление композиции и обращение с иминным предшественником требуют безводных условий, обеспечиваемых за счет использования атмосферы азота и специфически предварительно высушенных предшественников. Сходным образом, композиция немедленно отверждается при контакте с атмосферной влагой.

### Сущность изобретения

Цель настоящего изобретения состояла в том, чтобы устранить недостаток предшествующего уровня техники, указанный выше.

На основании описанного выше предшествующего уровня техники существовала потребность в двухкомпонентной аэрозольной лакокрасочной и клеевой системе на основе эпоксидной смолы, которая имела бы длительный срок годности при хранении, которую было бы просто производить и использовать, которую можно было бы использовать повторно, которая не отвержалась бы преждевременно из-за атмосферной влаги и которая позволяла бы изготовление высококачественных лакокрасочных материалов. Более конкретно задачи настоящего изобретения были следующими.

Первой основной задачей настоящего изобретения является обеспечение аэрозольной композиции на основе эпоксидной смолы, например лакокрасочной и клеевой системы, обладающей хорошей стабильностью и длительным сроком годности при хранении.

Второй основной задачей настоящего изобретения является регулирование химического равновесия между предшественниками отвердителей эпоксидной смолы и отвердителями эпоксидной смолы (аминами) таким образом, чтобы можно было получать высококачественные лакокрасочные материалы. Эта вторая задача означает, что задачей настоящего изобретения является предотвращение образования веществ-отвердителей эпоксидной смолы из предшественников отвердителей эпоксидной смолы в двухкомпонентной лакокрасочной и клеевой системе на основе эпоксидной смолы без отрицательного влияния на качество лакокрасочного материала, который должен быть изготовлен из аэрозольной композиции.

Эта вторая основная задача означает, что используемый способ должен позволять получение широкого спектра красок с высоким уровнем блеска, лаков с высоким содержанием растворителя или полимеризующихся лаков с высокой прозрачностью, клеев и грунтовочных покрытий с хорошей адгезией и красок с высокой твердостью поверхности, причем во всех случаях без использования поглотителей воды.

Еще одной задачей настоящего изобретения является обеспечение аэрозольной композиции, содержащей эпоксидную смолу и клеевую систему, для использования в однокамерном аэрозольном баллоне, которая является стабильной в течение длительного периода времени, что позволяет успешное повторное использование ее после первоначального использования в любой момент времени в пределах по меньшей мере одного года.

В дальнейшем вещества-отвердители обозначают также как вещества-отвердители эпоксидной смолы, которые вызывают отверждение эпоксидных смол в присутствии атмосферной влаги.

Настоящее изобретение обеспечивает способ предотвращения образования веществ-отвердителей из их предшественников, описанный в п.1 формулы изобретения, и аэрозольную композицию, описанную в п.18 формулы изобретения.

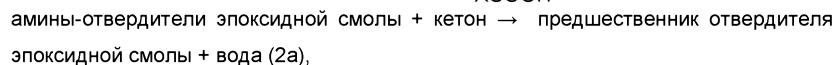
Более конкретно способ по настоящему изобретению относится к способу предотвращения образования веществ-отвердителей из их предшественников в аэрозольной композиции, пригодной для использования в аэрозольном баллоне для изготовления лакокрасочного материала или клея, причем аэрозольную композицию получают посредством добавления в баллон следующих веществ:

краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы;

слабой кислоты и, необязательно, растворителя; и

смешивания этих краскообразующих химических веществ, слабой кислоты и, необязательно, растворителя с получением смеси до или после добавления этих веществ в баллон с получением смеси.

В данном способе слабую кислоту ( $\text{HCOOH}$ ) добавляют в каталитическом количестве, причем слабую кислоту выбирают из группы, в которой слабые кислоты имеют значение константы диссоциации  $\text{pKa}$ , лежащее в диапазоне от 1,2 до 5,2, чтобы в присутствии (свободной) воды и кетона химическое равновесие между предшественником отвердителя эпоксидной смолы и аминами-отвердителями эпоксидной смолы было сдвинуто в сторону образования предшественников-отвердителей эпоксидной смолы согласно уравнению реакции (2a)

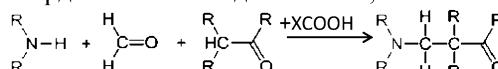


так что предотвращается образование веществ-отвердителей эпоксидной смолы из предшественников отвердителей эпоксидной смолы, причем предшественники отвердителей эпоксидной смолы выбраны из группы, состоящей из имина, еамина, основания Манниха, альдимина и их смесей.

В случае если предшественником отвердителя эпоксидной смолы является имин, обратимая реакция предшественника отвердителя с водой приводит к образованию амина и кетона. В присутствии слабой кислоты, такой как карбоновая кислота или карбонильная кислота, эта реакция сдвигается в сторону образования иминов вместо аминов, за счет чего предотвращается образование аминных отвердителей эпоксидной смолы следующим образом:



Если предшественником отвердителя эпоксидной смолы является основание Манниха, то обратимая реакция предшественника отвердителя, то есть основания Манниха, с водой приводит к образованию амина и кетона. Присутствие слабой кислоты, такой как карбоновая кислота или карбонильная кислота, сдвигает равновесие этой реакции в сторону предшественника отвердителя, за счет чего предотвращается образование этих аминных отвердителей эпоксидной смолы, как показано в реакции (22a)



В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения аэрозольную композицию получают посредством смешивания краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя, слабой кислоты и, необязательно, растворителя с получением смеси; направления полученной смеси в однокамерный аэрозольный баллон, загрузки пропеллента в баллон и герметичного укупоривания баллона.

Способ по настоящему изобретению также можно осуществить посредством загрузки по меньшей мере одного из краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, в отдельный герметично закрывающийся отсек (или отсеки), расположенный внутри баллона; добавления в баллон слабой кислоты и, необязательно, растворителя; загрузки пропеллента в баллон; герметичного укупоривания баллона и смешивания краскообразующих химических веществ, слабой кислоты и, необязательно, растворителя во внутреннем пространстве баллона перед использованием.

Настоящее изобретение также относится к аэрозольной композиции, пригодной для использования в баллоне для получения лакокрасочного материала или клея, причем аэрозольную композицию получают, либо

а) посредством получения смеси краскообразующих веществ путем смешивания эпоксидной смолы и предшественника отвердителя эпоксидной смолы и примешивания к этой смеси слабой кислоты и, необязательно, растворителя; направления смеси в аэрозольный баллон; герметичного укупоривания баллона и загрузки пропеллента в баллон, либо

б) посредством загрузки краскообразующих веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, а также слабой кислоты и, необязательно, растворителя в аэрозольный баллон; герметичного укупоривания баллона и загрузки пропеллента в баллон; смешивания эпоксидной смолы и предшественника отвердителя эпоксидной смолы и примешивания к ним слабой кислоты и, необязательно, растворителя внутри баллона.

#### В композиции

предшественники отвердителей эпоксидной смолы выбраны из группы, состоящей из имина, еамина, основания Манниха, альдимина и их смесей;

слабая кислота выбрана из группы, в которой слабые кислоты имеют значение константы диссоциации рKa, лежащее в диапазоне от 1,2 до 5;

приготовленная аэрозольная композиция содержит каталитическое количество слабой кислоты, которое лежит в диапазоне от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на массу аэрозольной композиции, предпочтительно от 0,1 до 3 мас.%, еще более предпочтительно от 0,5 до 2 мас.%.

Настоящее изобретение основано на неожиданно обнаруженном факте, состоящем в том, что стабильную аэрозольную композицию, содержащую эпоксидную смолу и клеевую композицию, можно изготовить и упаковать в стандартный аэрозольный баллон, имеющий общую камеру для смеси эпоксидной смолы и клеевой композиции или ее части, если в баллон добавить каталитическое количество слабой кислоты, которая создаст слабокислую среду внутри аэрозольного баллона.

Слабокислая среда обеспечит получение стабильной смеси компонентов без протекания химической реакции между компонентами предшественника отвердителя и клеевой композицией или слабой кислотой. Добавление каталитического количества слабой кислоты, которая имеет значение константы диссоциации рKa, лежащее в диапазоне от 1,2 до 5,2, обеспечивает возможность присутствия в компонентах композиции малых количеств воды, поступивших во время транспортировки, приготовления или обращения с химикатами и контейнерами. Слабую кислоту выбирают так, чтобы она эффективно поддерживала в композиции равновесие на стороне предшественника отвердителя даже в присутствии малых количеств воды (менее 2000 ч./млн, предпочтительно менее 600 ч./млн).

Соответственно в настоящем изобретении обратимую (равновесную) реакцию (1с) регулируют за счет создания слабокислой среды, которая смещает реакцию в сторону образования предшественников отвердителей согласно уравнению реакции (2а) без поглощения или удаления молекул воды.

Таким образом, эффект воды на образование аминов (веществ-отвердителей эпоксидной смолы) из указанных предшественников отвердителей эпоксидной смолы полностью контролируют за счет использования слабой кислоты в качестве катализатора для сдвига равновесия реакции (1с) в сторону протекания по пути реакции (2а) без удаления воды, образующейся в реакции конденсации (1с) между кетоном и амином. В случае когда предшественником отвердителя является имин, присутствие слабой кислоты благоприятствует образованию иминов вместо аминов в присутствии кетона и воды. Тот же основной принцип позволяет присутствовать в аэрозольной композиции большему количеству воды без образования аминных веществ-отвердителей (эпоксидной смолы) из предшественников отвердителей (эпоксидной смолы), причем предшественником отвердителя (эпоксидной смолы) вместо имина также могут быть альдимин, енамин или основания Манниха.

Важно поддерживать количество слабой кислоты таким малым, чтобы оно не оказывало негативного влияния на качество покрытия. Слабая кислота в настоящем способе необходима только в катализитическом количестве. Это катализитическое количество слабой кислоты означает, что в аэрозольной композиции содержится от 0,1 до 10 мас.% слабой кислоты, предпочтительно от 0,2 до 5 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2 мас.% слабой кислоты в пересчете на массу аэрозольной композиции.

Предпочтительно все компоненты аэрозольной композиции можно поместить в единственную общую камеру аэрозольного баллона без компонентов, фактически реагирующих друг с другом во время хранения.

Способ по настоящему изобретению далее включает распыление аэрозольной композиции из баллона для формирования слоя лакокрасочного материала на целевой поверхности.

Другой способ по настоящему изобретению также включает повторное использование аэрозольной композиции, содержащей смесь краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, слабой кислоты и, необязательно, растворителя, после хранения смеси в течение длительного периода времени, лежащего в диапазоне от 0,5 года до 3 лет.

Использование катализитического количества слабой кислоты в способе по настоящему изобретению и аэрозольная композиция, используемая в данном способе, позволяют получать высококачественные лакокрасочные материалы, независимо от того, используется ли вся композиция сразу или повторно используется по истечении длительного периода времени.

Сухая пленка лакокрасочного материала (грунтовочного покрытия, отделочного покрытия или лака), полученная из этой смеси, должна иметь уровень блеска, лежащий в диапазоне от 10 до 100, предпочтительно более 90, под углом, равным 60°.

Сухая пленка лакокрасочного материала, полученная из этой смеси, должна иметь твердость по Кенигу более 40 по истечении 10-часового времени просушивания и более 100 по истечении 120-часового времени просушивания, по результатам измерения маятниковым твердомером Pendulum.

Сухая пленка лакокрасочного материала, полученная из этой смеси, должна иметь уровень адгезии более 450 фунтов/кв. дюйм по результатам измерения адгезиметром PosiTTest.

В контексте настоящего измерения термин "аэрозоль" может означать, что внутри аэрозольного баллона имеется пространство, в котором по меньшей мере часть лакокрасочной и клеевой системы на основе эпоксидной смолы, например эпоксидная смола и предшественник отвердителя, существуют в форме смеси в течение длительного срока хранения.

В контексте настоящего изобретения термин "лакокрасочный материал" означает грунтовочное покрытие, покрытие под окраску, отделочное покрытие, кроющее покрытие, цветное кроющее покрытие, лак с высоким содержанием растворителя или полимеризующийся лак.

В контексте настоящего изобретения термин "отвердитель" или "отвердитель эпоксидной смолы" означает химическое соединение, способное действовать как отвердитель эпоксидной смолы, например амин, который образуется в реакции предшественника отвердителя, например имина, енамина, альдимина и/или основания Манниха, с водой. Отвердитель по настоящему изобретению способен реагировать с эпоксидной смолой, используемой для получения желаемых слоев покрытий, то есть лакокрасочных или клеевых.

В контексте настоящего изобретения термин "предшественник отвердителя" или "предшественник отвердителя эпоксидной смолы" означает химическое соединение, которое может быть преобразовано в отвердитель (эпоксидной смолы), то есть включающее подходящий амин, образующийся в химической реакции.

В контексте настоящего изобретения термин "слабая кислота" означает кислоту, которая диссоциирует не полностью, выделяя только часть своих атомов водорода в раствор.

Аэрозольную композицию можно приготовить даже в условиях окружающей среды без особой необходимости предварительного просушивания компонентов аэрозольной композиции перед упаковкой их в аэрозольный баллон или работы в атмосфере инертного газа, например азота, во время приготовле-

ния композиции из ее компонентов или заполнения баллона. Можно использовать даже компоненты технического сорта или промышленного качества, содержащие предшественники отвердителей, хотя они добавляют воду в композицию, содержащуюся в баллоне.

Стабильную смесь эпоксидной смолы, предшественника отвердителя эпоксидной смолы и слабой кислоты совместно по меньшей мере с одним пропеллентом упаковывают в форме аэрозольной композиции в стандартный однокамерный аэрозольный баллон. Когда аэрозольную композицию, содержащую эпоксидную смолу и предшественник отвердителя, распыляют из баллона, образуется облако, состоящее из мелких частиц, сuspendedированных в газе или воздухе и захватывающих воду (влагу) из воздуха. Поглощение воды оказывает эффект на предшественник отвердителя, такой как имин, енамин, альдимин и/или основание Маннixa. При относительной перегрузке водой, присущей в атмосферном воздухе, предшественник отвердителя гидролизуется и образует амин, который реагирует с эпоксидным связующим и создает поперечно сшитую пленку. Совместно с другими родственными лакокрасочными материалами/клеем ингредиентами при этом образуется фактический конечный продукт (лакокрасочный материал), который может быть клеем, цветным кроющим покрытием, лаком с высоким содержанием растворителя, полимеризующимся лаком, грунтовочным покрытием или прозрачным покрытием.

Поскольку реакция между аминным соединением и эпоксидной смолой протекает вне аэрозольного баллона, то композиция внутри баллона остается стабильной. Внутрь баллона не попадает дополнительная влага из воздуха, поскольку давление внутри баллона выше, чем давление снаружи баллона.

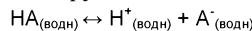
Поскольку композиция остается стабильной внутри баллона, за один раз можно использовать лишь желаемую часть двухкомпонентной аэрозольной композиции. То есть нет необходимости сразу использовать всю композицию, поскольку композиция внутри баллона остается стабильной. Срок годности при хранении баллона, содержащего композицию, равен по меньшей мере одному году, возможно до 3 лет или даже дольше. Кроме того, аэрозольный баллон, содержащий композицию, проще и быстрее использовать, поскольку нет необходимости вначале отдельно смешивать отвердитель и связующее, как в случае известных решений.

Изготовление композиции и баллона, содержащего композицию, существенно упрощается, поскольку не нужны защитный газ или стадии предварительной сушки. Производство можно осуществлять в атмосферных условиях с использованием стандартных способов перемешивания и заполнения баллонов.

Под атмосферными условиями понимают характерные условия окружающей среды, температуру, давление и влажность, преобладающие в месте приготовления композиции в стандартной промышленной среде.

Как указано выше, слабая кислота - это кислота, которая диссоциирует не полностью, выделяя лишь часть своих атомов водорода в растворе.

Соответственно она в меньшей степени, чем сильная кислота, способна быть донором протонов. Слабые кислоты ионизируются в водном растворе лишь в умеренной степени. Если слабая кислота представлена общей формулой  $HA$ , то в водном растворе сохраняется значительное количество недиссоциированной кислоты  $HA$ . Слабые кислоты диссоциируют в воде следующим образом:



Силу слабой кислоты можно представить как константу равновесия или процент диссоциации. Равновесные концентрации реагентов и продуктов связаны через константу диссоциации кислоты,  $K_a$

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

Чем больше значение  $K_a$ , тем больше образование  $H^+$  и тем ниже pH раствора.  $K_a$  слабых кислот обычно варьируется от  $1,810^{-16}$  до 55,5. Для многих практических целей удобнее использовать логарифмическую константу,  $pK_a$

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

Слабая кислота в характерном случае имеет в воде значение  $pK_a$ , лежащее в диапазоне от примерно -2 до примерно 12.

В одном из аспектов настоящего изобретение обеспечивает двухкомпонентную аэрозольную композицию, пригодную для использования в аэрозольном баллоне, например в однокамерном аэрозольном баллоне. Естественно, можно использовать и многокамерные баллоны, в этом случае компоненты, то есть краскообразующие химические вещества, включающие эпоксидную смолу и предшественник отвердителя, слабую кислоту и, необязательно, растворитель, используемые для получения смеси, приводят в контакт друг с другом только перед использованием баллона.

Более конкретно настоящее изобретение обеспечивает двухкомпонентную аэрозольную композицию, содержащую краскообразующие химические вещества, включающие по меньшей мере одну эпоксидную смолу и по меньшей мере один предшественник отвердителя, и по меньшей мере один пропеллент. Композиция также содержит, по меньшей мере, некоторое количество слабой кислоты, имеющей значение константы диссоциации  $pK_a$ , лежащее в диапазоне от 1,2 до 5,2.

В варианте осуществления настоящего изобретения слабая кислота выбрана из кислот, имеющих значение константы диссоциации  $pK_a$ , лежащее в диапазоне от 3 до 5, для эффективного поддержания

равновесия в композиции на стороне предшественника отвердителя.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения слабая кислота выбрана из кислот, имеющих значение константы диссоциации рKa, лежащее в диапазоне от 4,2 до 4,9, для оптимизации стабильности при хранении и эксплуатационных характеристик при использовании.

Естественно, что тип слабой кислоты оказывает дополнительное влияние на свойства композиции, так же, как и использованное количество слабой кислоты.

В композиции по настоящему изобретению эпоксидная смола, по существу, не реагирует с предшественником отвердителя или слабой кислотой аэрозольной композиции, когда она находится в составе смеси внутри баллона.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола выбрана из группы, состоящей из эпоксидной смолы на основе бисфенола А, эпоксидной смолы на основе бисфенола F, эпоксидной смолы на основе новолака, алифатической эпоксидной смолы, глицидиламинной эпоксидной смолы и их смесей.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является эпоксидной смолой на основе бисфенола А. Эпоксидные смолы на основе бисфенола А образуются в реакции эпихлоргидрина с бисфенолом А. Например, простейшая эпоксидная смола на основе бисфенола А образуется в реакции двух молей эпихлоргидрина с одним молем бисфенола А с получением простого диглицидилового эфира бисфенола А (DGEBA; от англ.: bisphenol A diglycidyl ether). Увеличение отношения количества бисфенола А к количеству эпихлоргидрина во время производства обеспечивает простые полиэфиры с более высокой молекулярной массой, содержащие эпоксидные группы (также называемые глицидиловыми группами). Это связующее особенно хорошо подходит для стандартных условий. Оно обладает хорошей водостойкостью и химической стойкостью и обеспечивает гибкие покрытия.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является эпоксидной смолой на основе бисфенола F. Эпоксидные смолы на основе бисфенола F образуются в реакции эпихлоргидрина с бисфенолом F, аналогично реакции с бисфенолом А. Это связующее обладает более высокой химической стойкостью по сравнению с эпоксидными смолами на основе бисфенола А, в частности, в диапазонах низких и высоких значений рН.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является эпоксидной смолой на основе новолака. Эпоксидные смолы на основе новолака образуются в реакции фенолов с формальдегидом с последующим глицидилированием эпихлоргидрином. Примерами особенно подходящих эпоксидных смол на основе новолака являются эпоксифенольные новолаки (EPN; от англ.: epoxypheol novolac) и эпоксикрезольные новолаки (ECN; от англ.: epoxycresol novolac). Они обладают высокой химической стойкостью и высокой термостойкостью. Образующиеся пленки становятся менее гибкими, если увеличивается содержание эпоксигрупп.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является алифатической эпоксидной смолой. Алифатические эпоксидные смолы содержат глицидиловые эпоксидные смолы и циклоалифатические эпоксидные смолы. Эти материалы также могут служить разбавителями. Их предпочтительно используют в качестве дополнительных смол совместно с первичными смолами, указанными выше.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является глицидиловой эпоксидной смолой. Глицидиловые эпоксидные смолы образуются в реакции эпихлоргидрина с алифатическими спиртами или полиолами с получением простых глицидиловых эфиров или с алифатическими карбоновыми кислотами с получением сложных глицидиловых эфиров. Примерами предпочтительных глицидиловых эпоксидных смол являются простой глицидиловый эфир додеканола, сложный диглицидиловый эфир гексагидрофталевой кислоты и простой триглицидиловый эфир trimetanolпропана. Назначением этих химических веществ является обеспечение химически активного разбавителя в связи с их низкой вязкостью. Предпочтительно их используют в комбинации с первичными смолами в качестве вспомогательных связующих для обеспечения равновесия реакции. В характерном случае скорость их реакции заметно ниже, чем у первичных смол.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является циклоалифатической эпоксидной смолой. Циклоалифатические эпоксидные смолы содержат в молекуле по меньшей мере одно циклоалифатическое кольцо, с которым конденсировано оксирановое кольцо. Циклоалифатические эпоксидные смолы образуются в реакции циклоолефинов с перкислотой, например с перуксусной кислотой. Примером предпочтительной циклоалифатической эпоксидной смолы является 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексана карбоксилат. Назначением этих химических веществ является обеспечение химически активного разбавителя в связи с их низкой вязкостью. Скорость реакции ниже, чем у первичных смол.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является глицидиламинной эпоксидной смолой. Глицидиламинные эпоксидные смолы образуются в реакции ароматических аминов с эпихлоргидрином. Примерами предпочтительных глицидиламинных эпоксидных смол являются триглицидил-п-аминофенол и N,N,N,N-тетраглицидил-4,4-метилен-бис-бензиламин. Они обеспечивают очень устойчивое к высоким температурам покрытие и обладают очень высокой реакционной способностью.

стью, поскольку в цепи много эпоксигрупп.

В варианте осуществления настоящего изобретения используют комбинацию выбранных различных типов первичных и вспомогательных смол и, необязательно, растворителей для обеспечения линейного и стабильного испарения растворителей и для улучшения формирования покрытия и проявления желаемых свойств.

Широкий спектр различных эпоксидных смол, например, указанных выше, производят промышленно, и они являются коммерчески доступными.

Содержание эпоксидных групп является характеристическим признаком эпоксидных смол. Содержание эпоксидных групп обычно выражают как эпоксидное число, которое является числом эпоксидных эквивалентов в 1 кг смолы (экв./кг), или как эквивалентную массу, которая является массой в граммах смолы, содержащей 1 молярный эквивалент эпоксидных групп (г/моль). Одну единицу измерения можно перевести в другую с использованием формулы

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

Эпоксидная смола по настоящему изобретению предпочтительно выбрана из группы, состоящей из эпоксидной смолы на основе бисфенола А, эпоксидной смолы на основе бисфенола F, эпоксифенольных новолаков (EPN), эпоксикрезольных новолаков (ECN), простого глицидилового эфира додеканола, сложного диглицидового эфира гексагидрофталевой кислоты, простого триглицидилового эфира trimetanol-пропана, 3,4-эпоксициклогексилметил-3,4-эпоксициклогексана карбоксилата, триглицидил-п-аминофенола, N,N,N,N-тетраглицидил-4,4-метилен-бис-бензиламина или их смесей. Более предпочтительно эпоксидная смола по настоящему изобретению выбрана из эпоксидной смолы на основе бисфенола А или эпоксидной смолы на основе бисфенола F. Характеристики этих двух типов связующих являются наиболее подходящими для целевых продуктов. Кроме того, они позволяют использовать химически активные разбавители, устойчивые к высоким температурам.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола имеет эквивалентную массу, лежащую в диапазоне 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 настоящего изобретения эпоксидная смола является эпоксидной смолой с содержанием эпоксигрупп, лежащим в диапазоне от 2000 до 2220 ммоль/кг, и эпоксидной молярной массой, лежащей в диапазоне от 450 до 500 г/экв.

В варианте осуществления настоящего изобретения содержание эпоксидных групп лежит в диапазоне от 18 до 30 мас.% в пересчете на массу композиции. Предпочтительно содержание эпоксидных групп лежит в диапазоне от 15 до 30 мас.% в пересчете на массу композиции. Наиболее предпочтительно содержание эпоксидных групп лежит в диапазоне от 15 до 23 мас.% в пересчете на массу композиции.

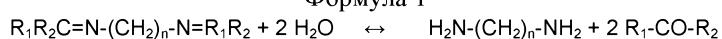
Аэрозольная композиция по настоящему изобретению содержит по меньшей мере один предшественник отвердителя, который предпочтительно выбран из группы, состоящей из имина, енамина, основания Манниха, альдимина и их смесей.

Имин, который также может быть основанием Шиффа, енамином, альдимином или основанием Манниха, по существу, не реагирует с эпоксидной смолой как таковой, если отсутствует вода, например, в сухой атмосфере внутри аэрозольного баллона. Как только имин, енамин, альдимин и/или основание Манниха вступают в контакт с водой, вода реагирует с предшественником отвердителя, и в результате этой реакции образуется аминный реагент. Затем образовавшееся аминное соединение функционирует в качестве отвердителя и реагирует с эпоксидной смолой, обеспечивая покрытие.

Когда аэрозольную композицию по настоящему изобретению распыляют из аэрозольного баллона, образуется облако частиц, сuspendedированных в газе или воздухе, эффективно захватывающих влагу из воздуха из-за большой площади поверхности. Влага или вода реагирует с предшественником отвердителя композиции с образованием аминного соединения (отвердителя). Образующееся аминное соединение далее реагирует с эпоксидной смолой. Эту реакцию также называют реакцией отверждения. И наконец, образуется слой покрытия или клеевой слой на основе, на которую распыляют композицию.

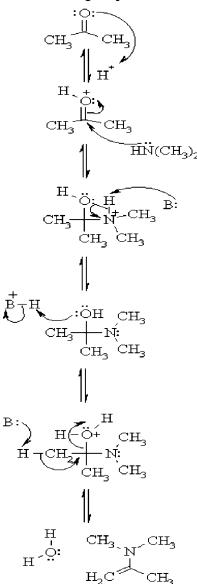
Формула 1 представляет в качестве примера обратимую реакцию имина с водой, приводящую к образованию амина и кетона

Формула 1



Формула 2 представляет в качестве примера обратимую реакцию енамина с водой, приводящую к образованию амина и кетона:

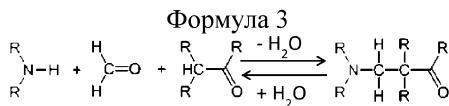
## Формула 2



Реакция Манниха - это органическая реакция, которая состоит в аминоалкилировании кислотного протона, расположенного после карбонильной функциональной группы, формальдегидом и первичным или вторичным амином или аммиаком. Конечным продуктом является  $\beta$ -аминокарбонильное соединение, также известное как основание Манниха. Реакции между альдиминами и  $\alpha$ -метиленкарбонилами также считают реакциями Манниха, поскольку эти имины образуются в реакции между аминами и альдегидами.

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

Формула 3 представляет в качестве примера обратимую реакцию основания Манниха с водой, приводящую к образованию амина и кетона



В настоящем изобретении имин, енамин, альдимин и основание Манниха выбраны потому, что они реагируют с водой с образованием амина. Кроме того, имин, енамин, альдимин и основание Манниха выбраны потому, что они, по существу, не реагируют с эпоксидной смолой или другими компонентами внутри аэрозольного баллона.

В варианте осуществления настоящего изобретения образующийся амин является первичным, вторичным или третичным амином.

В варианте осуществления настоящего изобретения образующийся амин является моно-, ди- или полифункциональным амином.

В варианте осуществления настоящего изобретения образующийся амин является алифатическим, циклоалифатическим или ароматическим амином.

Предпочтительными аминами являются ди- или полифункциональные первичные амины. Ди- и полифункциональные первичные амины вступают в реакцию с эпоксигруппой эпоксидной смолы с образованием гидроксильной группы и вторичного амина. Вторичный амин может далее реагировать с эпоксигруппой с образованием третичного амина и дополнительной гидроксильной группы.

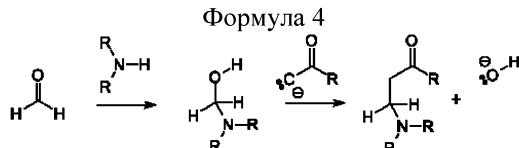
В варианте осуществления настоящего изобретения имины являются продуктами реакции этилендиамина и метилизобутилкетона, диимиами на основе диэтилкетона, предпочтительно  $N,N'$ -ди(1-этилпропилен)- $m$ -ксилилендиамином, или их смесями. Этилендиамин и  $m$ -ксилилендиамин являются очень хорошими отвердителями эпоксидных покрытий, не оказывающими побочных эффектов, таких как ячейки Бернарда и помутнение. Растворитель, образующийся после гидролиза имина, совместим с продуктом реакции. Значения отношения средней молекулярной массы амина к эквиваленту водорода (AHEW; от англ.: amine hydrogen equivalent weight) лежат в диапазоне дозирования связующего, равном примерно 1:10.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения енамин является продуктом реакции 3,3,5-триметилциклогексанона с вторичными диамиами; продуктом реакции изофорондиамина и метилизобутилкетона;  $N,N$ -бис-(1,3-диметилбутилиден)этилендиамином. Диамины обладают более высокой реакционной способностью, чем моноамины, и поэтому обеспечивают более быстрое отверждение, которое может привести к образованию более твердой, но менее гибкой пленки.

В варианте осуществления настоящего изобретения альдимином является любое основание Шиффа

общей формулы  $\text{RCH}-\text{OH}$  или  $\text{RCH}-\text{NR}'$ , образующееся посредством конденсации альдегида с аммиаком или первичным амином. Коммерчески доступен широкий спектр иминов и оснований Манниха. Также коммерчески доступны енамины и альдимины. Также подходящие имины, енамины, альдимины и основания Манниха можно синтезировать с использованием известных способов.

В варианте осуществления настоящего изобретения основание Манниха является продуктом реакции между альдегидом, например формальдегидом, и вторичным амином, например диэтаноламином, в слабокислой среде раствора в органическом растворителе, например в метилэтилкетоне, что изображает формула 4



В следующем варианте осуществления настоящего изобретения основание Манниха является An-camine 1110 (производства компании Airproducts), то есть активным ингредиентом является диметиламинометилфенол, как показано на формуле 5



В следующем варианте осуществления настоящего изобретения основание Манниха выбрано из 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, которые коммерчески доступны от компании DOW.

Массовое соотношение между связующим в форме эпоксидной смолы и предшественником отвердителя зависит от эпоксидной молярной массы связующего и эквивалентной массы предшественника отвердителя, а также от содержания аминов в предшественнике отвердителя. Количество отвердителя может варьироваться в диапазоне +/-10%.

В варианте осуществления настоящего изобретения массовое отношение эпоксидной смолы к предшественнику отвердителя лежит в диапазоне 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 предшественников отвердителей.

В варианте осуществления настоящего изобретения эпоксидная смола является эпоксидным связующим с эпоксидной молярной массой, лежащей в диапазоне от 450 до 500, а предшественник отвердителя является продуктом реакции этилендиамина и метилизобутилкетона.

Двухкомпонентная аэрозольная композиция по настоящему изобретению может дополнительно содержать по меньшей мере один растворитель, иногда также называемый разбавителем. Функцией растворителя является снижение вязкости эпоксидной смолы и предшественника отвердителя. Тип растворителя и количество растворителя выбирают таким образом, чтобы вязкость эпоксидной смолы и предшественника отвердителя была такой, чтобы смесь была достаточно вязкой для соответствующего распыления с помощью пропеллента из стандартного аэрозольного баллона.

Растворитель предпочтительно выбран из группы, состоящей из кетонов, ацетатов, простых гликолевых эфиров, ароматических растворителей, алифатических растворителей или их смесей. Более предпочтительно растворителем является диметилкетон, метилизобутилкетон, метилэтилкетон, ксиол, 1-метокси-2-пропанол, дипропиленгликоля простой метиловый эфир, циклогексанон или их смеси.

Вязкость жидкой фазы композиции предпочтительно лежит в диапазоне от 50 до 300 сСт, более предпочтительно от 50 до 150 сСт по результатам измерения при 20°C и в атмосферных условиях. Под жидкой фазой понимают смесь эпоксидной смолы и предшественника отвердителя и, необязательно, растворителя.

Пропеллентом может быть любой подходящий пропеллент, известный в данной области техники. Предпочтительно пропеллент выбран из группы, состоящей из простого диметилового эфира, пропана, бутана, изобутина, азота, динитрооксида, 1,1,2,2-тетрафторэтана или их смесей. Наиболее предпочтительным пропеллентом является простой диметиловый эфир.

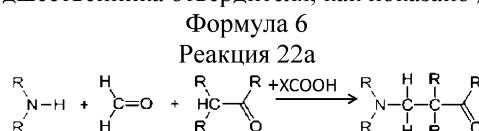
Двухкомпонентная аэрозольная композиция может дополнительно содержать любые подходящие дополнительные добавки, такие как красители, красящие пигменты и ускорители отверждения. Предпочтительными красителями и красящими пигментами являются оксид железа(II), оксид железа(III), фтало-зеленый, оксид титана(II) и углеродная сажа.

Эпоксидная смола, имин, енамин, альдимин и основание Манниха, растворитель, пропеллент и любые дополнительные добавки в характерном случае должны быть абсолютно безводными. В настоящем изобретении вследствие добавления в композицию слабой кислоты это требование не является столь жестким. Предшественники могут быть безводными, но композиция по настоящему изобретению выдерживает присутствие умеренного количества воды.

В варианте осуществления настоящего изобретения композиция дополнительно содержит воду. Ко-

личество воды предпочтительно составляет менее 2500 ч./млн, более предпочтительно менее 2000 ч./млн, обычно менее 600 ч./млн. Во влажной окружающей среде содержание воды, включенной в композицию из окружающей атмосферы, может достигнуть 250 ч./млн в зависимости от температуры и относительной влажности. При этом различные сорта используемых предшественников могут переносить значительно больше воды в композицию без использования предварительной обработки, например до 2000 ч./млн.

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что обратимую реакцию предшественника отвердителя в форме основания Манниха с водой, указанную выше, которая приводит к образованию амина и кетона, можно модифицировать с использованием добавления слабой кислоты в реакционную смесь. В присутствии слабой кислоты, например карбоновой кислоты или карбонильной кислоты, равновесие реакции сдвигается в сторону предшественника отвердителя, как показано для реакции 22а на формуле 6



Теперь равновесие реакции сдвинуто в сторону предшественника отвердителя вместо образования амина. Посредством регулирования количества и типа добавляемой слабой кислоты можно отрегулировать равновесие реакции образования амина так, чтобы оно способствовало наличию предшественника отвердителя. Количество слабой кислоты зависит от значения рKa кислоты.

Если содержание воды значительно возрастает, то есть выброшенные капельки распыленной аэрозольной композиции, имеющие очень малый размер частиц, лежащий в диапазоне от 75 до 100 мкм, подвергаются воздействию условий окружающей среды и вступают в контакт с влагой окружающего воздуха, то равновесие в конечном итоге сдвигается в сторону образования амина. Более того, испарение слабой кислоты еще больше сдвигает реакцию в сторону образования амина, что ускоряет реакцию с эпоксидными группами связующего.

Предпочтительно слабая кислота выбрана из группы, состоящей из карбоновых кислот и карбонильных кислот.

В варианте осуществления настоящего изобретения используемая слабая кислота включает муравьиную кислоту (метановую кислоту)  $\text{HCOOH}$  ( $\text{pKa}=3,8$ ), уксусную кислоту (этановую кислоту)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4,7$ ), пропионовую кислоту (пропановую кислоту)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4,9$ ), масляную кислоту (бутановую кислоту)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4,8$ ), валериановую кислоту (пентановую кислоту)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4,9$ ), щавелевую кислоту (этандиовую кислоту)  $(\text{COOH})(\text{COOH})$  ( $\text{pKa}=1,2$ ), молочную кислоту (2-гидроксипропановую кислоту)  $\text{CH}_3\text{CH(OH)COOH}$  ( $\text{pKa}=3,9$ ), яблочную кислоту (2-гидроксибутандиовую кислоту)  $(\text{COOH})\text{CH}_2\text{CH(OH)COOH}$  ( $\text{pKa}=3,4$ ), лимонную кислоту (2-гидроксипропан-1,2,3-трикарбоновую кислоту)  $\text{CH}_2(\text{COOH})\text{COH}(\text{COOH})\text{CH}_2(\text{COOH})$  ( $\text{pKa}=3,1$ ), бензойную кислоту (бензолькарбоновую кислоту или фенилметановую кислоту)  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  ( $\text{pKa}=4,2$ ) или угольную кислоту (гидроксиметановую кислоту)  $\text{OHCOOH}$  или  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pKa}=3,6$ ). Предпочтительно слабая кислота является уксусной кислотой, бензойной кислотой, пропионовой кислотой или их смесями, поскольку эти кислоты являются наиболее эффективными слабыми кислотами для предпочтительных предшественников отвердителей по настоящему изобретению.

В варианте осуществления настоящего изобретения слабая кислота является пропионовой кислотой, имеющей высокое значение рKa.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения слабая кислота является уксусной кислотой. Уксусная кислота обладает преимуществом, состоящим в том, что она является летучей жидкостью, которая легко испаряется при распылении.

В еще одном варианте осуществления настоящего изобретения слабая кислота является бензойной кислотой. Эта кислота является твердым веществом, что облегчает обращение с ним во время приготовления.

Количество кислоты зависит от значения рKa кислоты; чем выше рKa, тем меньше требуется кислоты.

Предпочтительно количество слабой кислоты, добавляемое в композицию по настоящему изобретению, лежит в диапазоне от 0,1 до 10 мас.% в пересчете на массу двухкомпонентной аэрозольной композиции, предпочтительно от 0,2 до 5,0 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2,0 мас.%. Используемое количество слабой кислоты зависит от типа кислоты, значения рKa и выбранного предшественника отвердителя.

В варианте осуществления настоящего изобретения композиция по настоящему изобретению содержит от 8 до 45 мас.%, предпочтительно примерно 20 мас.% эпоксидного связующего с эквивалентной массой, лежащей в диапазоне от 120 до 800, предпочтительно равной 475, которое предпочтительно является эпоксидным связующим на основе бисфенола; и от 1,5 до 35 мас.%, предпочтительно примерно 3,2 мас.% отвердителя, который предпочтительно является продуктом реакции изофорондиамина с мети-

лизобутилкетоном; и от 10 до 30 мас.%, предпочтительно примерно 18,3 мас.% растворителя, который предпочтительно является 1-метокси-2-пропанолом; предпочтительно примерно 16,8 мас.% дополнительного растворителя, который предпочтительно является бутаноном-2; и от 0,5 до 3 мас.%, предпочтительно примерно 1,7 мас.% слабой кислоты, которая предпочтительно является уксусной кислотой; и от 25 до 45 мас.%, предпочтительно примерно 40 мас.% пропеллента, который предпочтительно является простым диметиловым эфиром. Эта композиция особенно хорошо подходит для получения устойчивого к топливу, воде и химикатам прозрачного покрытия.

В другом аспекте настоящее изобретение обеспечивает способ изготовления двухкомпонентной аэрозольной композиции, описанной выше, причем композицию изготавливают в условиях окружающей среды. Способ также обеспечивает повышение стабильности при хранении и срока годности двухкомпонентной аэрозольной композиции при хранении ее в однокамерном аэрозольном баллоне.

Под условиями окружающей среды понимают стандартные условия окружающей среды, в характерном случае включающие водяной пар, количество которого зависит от температуры и влажности, и воду, происходящую из химических веществ-предшественников.

В характерном случае период стабильности композиции, не содержащей кислоты и приготовленной в безводных условиях с использованием безводных предшественников, составляет примерно несколько недель или месяцев. В частности, если в аэрозольном баллоне сохраняются следовые количества воды, стабильность композиции быстро снижается. Композиция по настоящему изобретению остается стабильной в течение по меньшей мере года, а при выборе предпочтительных предшественников - в течение по меньшей мере 3 лет. Баллон можно использовать несколько раз без снижения стабильности при хранении.

Более того, в способе по настоящему изобретению изготовление композиции можно осуществить в условиях окружающей среды, что значительно упрощает производство, поскольку не нужно использовать защитные газы или сушильные средства. Нет необходимости в атмосфере азота для предотвращения избыточного загрязнения водой. В способе изготовления по настоящему изобретению всего лишь создают слабокислую композицию посредством добавления соответствующего малого количества слабой кислоты, за счет чего предотвращают прямые реакции предшественников отвердителей с влагой.

В варианте осуществления настоящего изобретения композицию по настоящему изобретению изготавливают посредством первоначального смещивания образующих покрытие химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя, и слабой кислоты, имеющей значение константы диссоциации  $pK_a$  в диапазоне от 1,2 до 5,2. Полученную смесь направляют в однокамерный баллон. Затем в баллон вводят пропеллент и герметично закупоривают баллон, после чего он готов к использованию.

В варианте осуществления настоящего изобретения, в котором образующие покрытие химические вещества содержат вспомогательную смолу или растворитель, слабую кислоту вначале растворяют в растворителе, вспомогательной смоле или их смеси, после чего в смесь вводят по меньшей мере один смоляной компонент, то есть первичную смолу. Затем вводят по меньшей мере один предшественник отвердителя.

В варианте осуществления настоящего изобретения растворители, если их больше чем один, вначале смешивают друг с другом. Затем добавляют кислоту и смешивают с растворителями. Добавляют в смесь первичное и, необязательно, вспомогательное смоляное связующее (или связующие), после чего добавляют предшественник (или предшественники) отвердителя.

Предпочтительно после введения в композицию всех образующих покрытие химических веществ ее перемешивают в течение короткого периода времени, например в течение 15 мин на 1000 л композиции, перед направлением смеси в баллоны и герметичным укупориванием баллонов. По возможности следует избегать избыточного воздействия окружающей среды.

В следующем аспекте настоящее изобретение обеспечивает аэрозольный баллон, содержащий двухкомпонентную аэрозольную композицию, описанную выше.

Механический резервуар - аэрозольный баллон, также называемый распылительным баллоном или аэрозольным распылительным баллоном, может быть любым стандартным аэрозольным баллоном, известным в данной области техники.

Предпочтительно аэрозольный баллон является стандартным аэрозольным баллоном, имеющим единственную камеру.

Аэрозольный баллон может быть 2-камерным аэрозольным баллоном, обычно используемым для двухкомпонентных аэрозольных композиций. В 2-камерном аэрозольном баллоне предшественник отвердителей находится в одной камере, а эпоксидная смола - в отдельной камере. В данном случае предшественники отвердителей и эпоксидная смола объединены в пространстве, расположенном внутри баллона, в котором присутствует слабокислая среда. При этом объединенные предшественники отвердителей и эпоксидная смола могут находиться в этом пространстве в течение продолжительного времени без образования веществ-отвердителей эпоксидной смолы.

В аэрозольном баллоне, имеющем единственную камеру, все компоненты композиции находятся в одной камере. Примерами однокамерных аэрозольных баллонов являются цилиндрические баллоны и

баллоны с зауженной горловиной.

Основой материала аэрозольного баллона является металл, например аэрозольный баллон изготавливают из алюминия или олова.

Аэрозольные баллоны коммерчески доступны с различными диаметрами, высотами, заполняемыми объемами, полными объемами и давлениями. Также доступен широкий спектр вариаций формы.

К аэрозольным баллонам предъявляют специальные требования, в частности к металлическим аэрозольным баллонам. Эти требования хорошо известны специалистам в данной области техники. Специальные требования определяют, например, общие емкости аэрозольных баллонов, давление в аэрозольных баллонах, объем жидкой фазы и т.п.

Примером такого требования в Европе является "Директива об оборудовании, работающем под давлением" (97/23/EC) совместно с директивами, относящимися к простым сосудам под давлением (2009/105/EC), переносному оборудованию, работающему под давлением (99/36/EC), и дозаторам аэрозолей (75/324/EEC), для обеспечения адекватной законодательной базы на европейском уровне для оборудования, создающего опасность выброса под давлением.

Аэрозольные баллоны коммерчески доступны, например, от компании G. Staehle GmbH u. Co. KG, Германия.

В варианте осуществления настоящего изобретения аэрозоль может дополнительно содержать один или несколько шариков для перемешивания, предпочтительно два шарика для перемешивания, которые способствуют перемешиванию двухкомпонентной аэрозольной композиции, если баллон встряхивают перед распылением. Шарики для перемешивания, также называемые шариками или горошинами для встряхивания, хорошо известны, и их широко используют в данной области техники.

Двухкомпонентную аэрозольную композицию по настоящему изобретению можно упаковать в аэрозольный баллон с использованием известных способов.

В варианте осуществления настоящего изобретения вначале смешивают эпоксидную смолу, слабую кислоту и растворитель. Необязательно к смеси добавляют цветную пасту или другие добавки и продолжают смешивание. К смеси добавляют предшественник отвердителя и продолжают смешивание. Полученную смесь загружают в 1-камерный аэрозольный баллон с использованием машины для розлива жидкостей. Могут добавить шарики для перемешивания, на баллон надевают клапан и закрепляют его на баллоне посредством клинч-соединения. В заключение баллон заполняют подходящим количеством сжиженного пропеллента через клапан. На клапан надевают актуатор, и баллон становится готовым к использованию. Все эти процедуры можно осуществлять в условиях окружающей среды.

Клапан может быть любым клапаном для аэрозольных баллонов, используемым в данной области техники. Подходящие клапаны для аэрозольных баллонов коммерчески доступны, например, из компании Aptar GmbH, Германия.

Актуатор может быть любым стандартным актуатором, используемым в данной области техники. Подходящие актуаторы коммерчески доступны. Примером такого актуатора является Aptar W2AX производства компании Aptar GmbH, Германия.

Кроме использования слабой кислоты, необходимо поддерживать как можно более коротким промежуток времени между смешиванием и розливом композиции в аэрозольный баллон для предотвращения необязательного загрязнения водой.

В варианте осуществления настоящего изобретения химические вещества-предшественники обрабатывают с целью удаления избытка воды перед введением в композицию.

Когда двухкомпонентную аэрозольную композицию распыляют из аэрозольного баллона, в окружающей среде должно присутствовать достаточное количество воды, то есть влаги, чтобы предшественник отвердителя эффективно реагировал с водой с образованием амина.

Температура окружающей среды во время распыления предпочтительно должна быть такой, чтобы двухкомпонентная аэрозольная композиция была достаточно вязкой для ее распыления. Более предпочтительно температура лежит в диапазоне от 10 до 50°C, наиболее предпочтительно от 15 до 35°C и даже от 17 до 27°C.

В варианте осуществления настоящего изобретения двухкомпонентную аэрозольную композицию используют в подводных прикладных задачах. Давление внутри баллона регулируют так, чтобы оно превышало давление окружающей среды. Предпочтительно используют вытесняющие воду добавки, чтобы обеспечить достаточный контакт распыляемого лакокрасочного материала с поверхностью, на которую нужно нанести покрытие.

Эпоксидная смола и/или образующиеся комбинации аминов отверждаются при температуре окружающей среды. В варианте осуществления настоящего изобретения отверждение ускоряют посредством нагревания с использованием температур, достигающих 75°C.

Когда аэрозольную композицию распыляют из аэрозольного баллона, распыл представляет собой мелкодисперсный туман, состоящий из капелек аэрозоля, формирующих пленку на поверхности, на которую производится распыление. Форма распыла может быть плоской, например веерообразной, или круглой в зависимости от актуатора.

В варианте осуществления настоящего изобретения распыление после нанесения одного попереч-

ного слоя обеспечивает сухую пленку с толщиной, лежащей в диапазоне от примерно 15 до примерно 20 мкм, и твердостью по Персозу, равной по меньшей мере 180 с. Слой покрытия высыхает "от пыли" через 15 мин, высыхает до исчезновения липкости наощупь через 30 мин и становится достаточно твердым через 24 ч.

Более конкретно обеспечено использование аэрозольного баллона, описанного выше, для нанесения покрытий и клеев.

В варианте осуществления настоящего изобретения двухкомпонентную аэрозольную композицию по настоящему изобретению и способ ее изготовления применяют для получения прозрачного покрытия.

В варианте осуществления настоящего изобретения аэрозольный баллон используют для распыления покрытий под окраску, отделочных покрытий, наружных покрытий, грунтовочных покрытий, цветных покрытий, лаков с высоким содержанием растворителя, полимеризующихся лаков или клеев.

Аэрозольный баллон можно использовать для распыления высококачественных клеев, грунтовочных покрытий, покрытий под окраску, наружных покрытий, отделочных покрытий, цветных покрытий, лаков с высоким содержанием растворителя или полимеризующихся лаков в любом подходящем применении, например в промышленных применениях, в автомобильной промышленности, судостроении, строительной промышленности и/или при настилке полов.

Приведенные ниже не ограничивающие примеры дополнительно иллюстрируют настоящее изобретение.

#### Описание примеров осуществления изобретения

##### Пример 1.

Двухкомпонентную аэрозольную композицию приготовили для изготовления примерно 625 аэрозольных баллонов с заполнением по 400 мл.

##### Композиция.

Компонент 1: Epikote 1001-X-75 (эпоксидная смола в ксиоле); 113,7 кг; из компании Momentive Specialty Chemicals, Нидерланды.

Компонент 2: Epicure 3502 (предшественник отвердителя: продукт реакции этилендиамина и метилизобутилкетона); 9,3 кг; из компании Momentive Specialty Chemicals, Нидерланды.

Компонент 3: метилэтилкетон; 7,8 кг; из компании Brenntag Nordic oy, Финляндия.

Компонент 4: ксиол; 23,6 кг; из компании Brenntag Nordic oy, Финляндия.

Компонент 5: простой диметиловый эфир; в каждый баллон добавлено по 96,6 г; из компании DuPont de Nemours, Нидерланды.

Компонент 6: уксусная кислота; 6,86 г; примерно 2 мас.%; из компании Tamincos.

##### Смешивание и розлив.

В бочку объемом 200 л добавили компоненты 1, 6, 3 и 4, именно в таком порядке, в условиях окружающей среды. Смесь перемешивали нормальным (невысокосдвиговым) миксером в течение промежутка времени менее 15 мин. К смеси добавили компонент и перемешивали в течение следующих 15 мин, пока смесь не стала однородной и перестала разделяться.

Использовали трехэлементные аэрозольные баллоны из луженой жести (1-камерные аэрозольные баллоны) без внутреннего покрытия. Размеры баллона были следующими: диаметр 65 мм; высота 157 мм; заполняемый объем 400 мл (общий объем 520 мл). Поставщиком баллонов была компания G. Staehle GmbH u. Co. KG, Германия.

В каждый баллон добавили по два шарика для перемешивания и загрузили в баллон 247,1 г приготовленной смеси, содержащей компоненты 1, 6, 3, 4 и 2, с использованием машины для розлива жидкостей.

Аэрозольный клапан (комерчески доступный из компании Aptar GmbH, Германия) надели на баллон. Спецификации клапана были следующими: Aptar - колпачок из луженой жести, шток 0,50 мм; корпус 2,4 мм, VPH 0,45 мм, внутренняя прокладка: хлорбутил, внешняя прокладка: Буна 80Sh.

Клапан соединили с баллоном посредством клинч-соединения и проверили клинч-соединение с использованием оборудования для измерения клинча производства компании Kroeplin, ширина 27,2 мм, глубина 5,10 мм.

Закрытый баллон заполнили 96,6 г сжиженного пропеллента - простого диметилового эфира (компонент 5). Актуатор (Aptar W2AX производства компании Aptar) надели на клапан, после чего баллон, заполненный композицией, был готов к использованию.

##### Визуальное тестирование.

Один поперечный слой композиции нанесли распылением на карту для тестирования красок из белого металла, имевшую черную полосу.

##### Наблюдения.

Слой был сухим "от пыли" через 18 мин.

Слой высох до потери липкости при касании через 35 мин.

Прозрачность лака по Гарднеру (ASTM 1544) <1.

Не было стекания каплями после распыления одного поперечного слоя мокрого состава на мокрый материал.

Толщина сухой пленки.

Толщину пленки поперечного слоя измерили после высыхания в течение 1 ч. Толщину пленки измерили толщиномером BYKO-Test MPOR производства компании BYK. Толщина пленки лежала в диапазоне от 45 до 50 мкм.

Твердость.

Твердость измерили через 10, 36, 61 и 120 ч. Твердость измеряли маятниковым твердомером Pendulum производства компании BYK. Единицами измерения твердости были единицы Кенига и Персоза.

Измеряли твердость сухой пленки толщиной 75 мкм, нанесенной на стеклянную пластину, способом, который соответствует стандартам ASTM D 4366 и DIN EN ISO 1522. В табл. 1 представлены результаты измерений твердости.

Таблица 1

Измерения твердости

Измерение проведено через	Твердость	Единица измерения
10 часов	49	Кениг
10 часов	110	Персоз
36 часов	60	Кениг
36 часов	160	Персоз
61 час	85	Кениг
61 час	217	Персоз
120 часов	135	Кениг
120 часов	325	Персоз

Испытание на адгезию.

Адгезию измерили через 36 и 72 ч. Адгезию измеряли адгезиметром PosiTTest AT-A (производства компании BYK) с тестовым элементом ("долли") диаметром 20 мм. Адгезию измеряли у сухой пленки толщиной 75 мкм. Адгезиметр PosiTTest соответствует международным стандартам, включающим ASTM D4541/D7234, ISO 4624/16276-1, AS/NZS 1580.408.5.

Измеренная адгезия превышала 450 фунтов/кв. дюйм.

Блеск.

Для измерений блеска использовали стандартный блескомер, применимый к лакокрасочным материалам, в котором измерения проводят под углом 60°. Использованным оборудованием был блескомер Picogloss 560 MC производства компании Erichsen. Это измерение блеска соответствует стандартам ISO 7668, ASTM D 523, DIN 67530, EN ISO 2813.

Измеренный блеск был равен 96.

Если для менее прозрачных красок желателен более низкий блеск, это можно осуществить посредством использования малых количеств (например, 1,5 мас.% в пересчете на массу аэрозольной композиции) обычных матирующих средств, но не поглотителей воды.

Повторное использование.

Баллон использовали повторно через 2 года. Композиция была полностью пригодной к использованию, и результат распыления был таким же, как в случае свежеизготовленного баллона. Характеристики высыхания и сухой пленки также соответствовали значениям, полученным в испытаниях, выполненных с использованием свежеизготовленного баллона.

Сравнительный пример.

Изготовили композицию прозрачного покрытия без слабой кислоты со следующим составом в мас.%:

Содержание твердых веществ: 0,861 г/мл; 400 мл=344,4 г.

	Масс. %	H <sub>2</sub> O, %	Содержание H <sub>2</sub> O в г	H <sub>2</sub> O/баллон объемом 400 мл, частей/млн
Эпоксидное связующее	20	-	-	-
Блокированный отвердитель (кетамин)	2	-	-	-
Метилэтилкетон	20	0,5%	0,3444	1000
Пропиленгликоля простой метиловый эфир	10	0,1%	0,0344	100
Ацетон	13	0,5%	0,2239	650
Простой диметиловый эфир	35	0,05%	0,0603	350
	Всего 100		0,663 г	1925 частей/млн

Полученный продукт имел срок годности при хранении менее двух недель.

Пример 2.

Изготовили композицию прозрачного покрытия со слабой кислотой, сходную с композицией из эталонного примера, со следующим составом в мас.%: Содержание твердых веществ: 0,861 г/мл; 400 мл=344,4 г.

	Масс. %	H <sub>2</sub> O, %	Содержание H <sub>2</sub> O в г	H <sub>2</sub> O/баллон объемом 400 мл, частей/млн
Эпоксидное связующее	20	-	-	-
Блокированный отвердитель (кетамин)	2	-	-	-
Метилэтилкетон	20	0,5%	0,3444	1000
Пропиленгликоль простой метиловый эфир	10	0,1%	0,0344	100
Уксусная кислота	1,7	-	-	-
Ацетон	13	0,5%	0,2239	650
Простой диметиловый эфир	33,3	0,05%	0,0573	350
	Всего 100		0,6148 г	1916 частей/млн

Добавление 1,7 мас.% уксусной кислоты не повлияло на производство и изготовление композиции. Баллон состаривали в течение 3 месяцев в термостате при 45°C. Из предшествующего опыта известно, что имитацию старения можно использовать для ускорения потери стабильности. Три месяца при 45°C соответствуют сроку хранения, равному 3 годам или более при 25°C.

Примеры с 3 по 8.

Другие композиции были изготовлены сходным образом с примером 1, за исключением использованных компонентов. В табл. 2 перечислены испытанные химические вещества и химические композиции.

Изготовление жидкой фазы и заполнение аэрозольного баллона были выполнены аналогично описанию, приведенному в примере 1.

Результаты испытаний дали такие же результаты, что и приведенные в примере 1, с разницей, примерно равной 5%. Это соответствует исключительно высокому качеству полученного аэрозольного баллона, который можно повторно использовать в любой желаемый момент и который имеет срок годности при хранении, равный примерно 3 годам.

Таблица 2

	Пример 2	Пример 3	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Пример 8
Компонент 1:	Эпоксидная смола на основе бисфенола А	Эпоксидная смола на основе бисфенола А	Эпоксидная смола на основе новолака	Эпоксидная смола на основе бисфенола F	Эпоксидная смола на основе бисфенола А	Эпоксидная смола на основе бисфенола А	Эпоксидная смола на основе бисфенола F
Компонент 2:	Этилендиамины и метилизобутилкетон	3,3,5-триметилциклогексанон с вторичным диамином	N,N'-бис(диметилбутилениден) этилендиамин (Curamine 33-672)	Изофорондиямин, продукт реакции с MIBK (Curamine 33-891)	N,N'-бис(диметилбутилениден) этилендиамин (Curamine 33-672)	Изофорондиямин, продукт реакции с MIBK (Curamine 33-891)	3,3,5-триметилциклогексанон с вторичным диамином
Компонент 3:	Метилэтилкетон	Метилэтилкетон	Метилэтилкетон	Метилэтилкетон	Метилэтилкетон	Метилэтилкетон	Метилэтилкетон
Компонент 4:	Ксилол	Ксилол	Метилизобутилкетон	Метилизобутилкетон	1-метокси-2-пропанол	1-метокси-2-пропанол	Метилизобутилкетон
Компонент 5:	Простой диметиловый эфир	Простой диметиловый эфир	Простой диметиловый эфир	Простой диметиловый эфир	Простой диметиловый эфир	Простой диметиловый эфир	Простой диметиловый эфир
Компонент 6:	Уксусная кислота	Пропионовая кислота	Бензойная кислота	Уксусная кислота	Бензойная кислота	Уксусная кислота	Бензойная кислота

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ предотвращения образования веществ-отвердителей из их предшественников в аэрозольной композиции, пригодной для использования в аэрозольном баллоне для изготовления лакокрасочного материала или клея, в котором аэрозольную композицию получают посредством добавления в аэрозольный баллон следующих веществ:

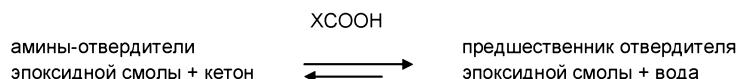
краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы;

слабой кислоты; и

смешивания этих краскообразующих химических веществ и слабой кислоты с получением смеси до или после добавления этих соединений в баллон,

отличающийся тем, что

слабую кислоту ( $\text{HCOOH}$ ) добавляют лишь в каталитическом количестве, лежащем в диапазоне от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на массу аэрозольной композиции, причем слабая кислота выбрана из группы, в которой слабые кислоты имеют значение константы диссоциации  $\text{pK}_a$ , лежащее в диапазоне от 1,2 до 5,2, чтобы в присутствии свободной воды и кетона химическое равновесие между предшественником отвердителя эпоксидной смолы и аминами-отвердителями эпоксидной смолы было сдвинуто в сторону образования предшественников отвердителей эпоксидной смолы согласно общему уравнению реакции (2а)



(2а)

так что предотвращается образование аминов-отвердителей эпоксидной смолы из предшественников отвердителей эпоксидной смолы, причем предшественники отвердителей эпоксидной смолы выбраны из группы, состоящей из имина, енамина, основания Манниха, альдимина и их смесей.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере одно из краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, добавляют в отдельный герметично закрывающийся отсек внутри баллона; добавляют в баллон слабую кислоту; загружают в баллон пропеллент; герметично закрывают баллон и смешивают краскообразующие химические вещества и слабую кислоту во внутреннем пространстве баллона с получением смеси перед ее использованием.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что аэрозольную композицию изготавливают посредством смешивания краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, и слабой кислоты с получением смеси; направления полученной смеси в аэрозольный баллон, загрузки пропеллента в баллон и герметичного укупоривания баллона.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где в указанную смесь краскообразующих химических веществ и слабой кислоты добавляют растворитель.

5. Способ по п.4, где растворитель представляет собой кетон.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что каталитическое количество слабой кислоты лежит в диапазоне от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на массу аэрозольной композиции, предпочтительно от 0,1 до 3 мас.%, более предпочтительно от 0,5 до 2 мас.%.

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что добавление каталитического количества слабой кислоты создает слабокислую среду в том случае, когда внутри баллона присутствуют вода, кетон и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, которая сдвигает химическое равновесие между предшественником отвердителя эпоксидной смолы и отвердителем эпоксидной смолы в сторону образования предшественников отвердителей в случае, если аэрозольная композиция не содержит поглотителей воды.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что каталитическое количество слабой кислоты позволяет достичь в композиции значения  $\text{pH}$ , лежащего в диапазоне от 3 до 6.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что слабая кислота выбрана из карбоновых кислот и/или карбонильных кислот.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что слабая кислота выбрана из группы, состоящей из муравьиной кислоты, уксусной кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты, валериановой кислоты, капроновой кислоты, щавелевой кислоты, молочной кислоты, яблочной кислоты, лимонной кислоты, бензойной кислоты, угольной кислоты и их смесей.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что слабая кислота включает пропионовую кислоту, уксусную кислоту, бензойную кислоту или их смеси.

12. Способ по п.2, отличающийся тем, что эпоксидную смолу смешивают со слабой кислотой и, возможно, с растворителем, после чего в смесь вводят предшественник отвердителя эпоксидной кислоты.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что время перемешивания краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя, и слабой кислоты после добавления предшественника отвердителя составляет менее 15 мин на 1000 л смеси.

14. Аэрозольная композиция, пригодная для использования в аэрозольном баллоне для изготовления лакокрасочного материала или клея, причем аэрозольная композиция содержит краскообразующие химические вещества, включающие эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, слабую кислоту и пропеллент, причем аэрозольная композиция получена либо

а) посредством получения смеси краскообразующих химических веществ путем смешивания эпоксидной смолы и предшественника отвердителя эпоксидной смолы и примешивания к этой смеси слабой кислоты; направления смеси в аэрозольный баллон; герметичного укупоривания баллона и загрузки пропеллента в баллон, либо

б) посредством загрузки краскообразующих химических веществ, включающих эпоксидную смолу и предшественник отвердителя эпоксидной смолы, а также слабой кислоты в аэрозольный баллон; герметичного укупоривания баллона и загрузки пропеллента в баллон; смешивания эпоксидной смолы и предшественника отвердителя эпоксидной смолы и примешивания слабой кислоты внутри баллона, отличающаяся тем, что

предшественники отвердителей эпоксидной смолы выбраны из группы, состоящей из имина, енамина, основания Манниха, альдимина и их смесей;

слабая кислоты выбрана из группы, в которой слабые кислоты имеют значение константы диссоциации  $pK_a$ , лежащее в диапазоне от 1,2 до 5;

полученная аэрозольная композиция содержит каталитическое количество слабой кислоты, лежащее в диапазоне от 0,1 до 5 мас.% в пересчете на массу аэрозольной композиции; и

указанная аэрозольная композиция содержит свободную воду в количестве менее 2500 ч./млн.

15. Аэрозольная композиция по п.14, отличающаяся тем, что получение указанной аэрозольной композиции не включает применение поглотителей воды.

16. Аэрозольная композиция по любому из пп.14 и 15, отличающаяся тем, что имин является продуктом реакции этилендиамина и метилизобутилкетона, димином на основе диэтилкетона, предпочтительно- $N,N'$ -ди(1-этилпропилен)- $m$ -ксилендиамином или их смесями.

17. Аэрозольная композиция по п.14, отличающаяся тем, что енамин выбран из (i) продукта реакции 3,3,5- trimетилциклогексанона с вторичными диаминами; (ii) продукта реакции изофорондиамина и метилизобутилкетона и (iii)  $N,N$ -бис-(1,3-диметилбутилиден)этилендиамина.

18. Аэрозольная композиция по п.14, отличающаяся тем, что основание Манниха является диметиламинометилфенолом.

19. Аэрозольная композиция по любому из пп.14-17, отличающаяся тем, что композиция дополнительно содержит по меньшей мере один растворитель.

20. Аэрозольная композиция по п.19, отличающаяся тем, что растворитель является кетоном.

21. Аэрозольная композиция по любому из пп.18-20, отличающаяся тем, что эпоксидная смола выбрана из группы, состоящей из эпоксидной смолы на основе бисфенола А, эпоксидной смолы на основе бисфенола F, эпоксидной смолы на основе новолака, алифатической эпоксидной смолы, глицидиламинной эпоксидной смолы и их смесей.

