

ВОДОРАЗБАВЛЯЕМЫЕ ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПО МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ПОВЕРХНОСТЯМ. ПАТЕНТНЫЙ ОБЗОР

Д. М. Никалин, А. С. Сердцелюбова, Ю. И. Меркулова, А. А. Козлова

ДЕНИС МИХАЙЛОВИЧ НИКАЛИН – к.х.н., ведущий инженер лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ».

АЛЕВТИНА СЕРГЕЕВНА СЕРДЦЕЛЮБОВА – к.т.н., ведущий инженер лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ».

ЮЛИЯ ИСЛАМОВНА МЕРКУЛОВА – к.т.н., начальник сектора лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ».

АЛЕСЯ АЛЕКСАНДРОВНА КОЗЛОВА – начальник лаборатории лакокрасочных материалов и покрытий ФГУП «ВИАМ».

105005, Москва, ул. Радио, 17, ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ, E-mail: lab15@viam.ru.

При написании этого обзора был проведён поиск патентных публикаций, связанных с тематикой водоразбавляемых ЛКМ, применяемых для окраски металлических поверхностей за последние 15 лет. На основании данных физико-механических испытаний покрытий, приведённых в патентах, был проведён сравнительный анализ этих показателей (таблица 1), выявлены современные тенденции развития водоразбавляемых ЛКМ (таблица 2), а также был сделан вывод о наиболее перспективных направлениях этого развития. Отбирались ссылки, касающиеся покрытий по металлам (чёрным и цветным) с хорошими показателями по устойчивости к коррозии и агрессивным внешним факторам.

Ключевые слова: водоразбавляемые ЛКМ, полиуретаны (ПУ), водные дисперсии, фторорганические полимеры, антикоррозионные пигменты.

WATER-BORNE POLYURETHANE PAINTS AND VARNISHES ON METAL SURFACES. PATENT REVIEW

D. M. Nikalin, A. S. Serdtselyubova, Yu. I. Merkulova, A. A. Kozlova

105005, 17, Radio Street, Moscow, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials (RSRIAM).

When writing this review, a search was made for patent publications related to the topics of waterborne coatings used for painting metal surfaces over the past 15 years. Based on the physical and mechanical tests of coatings given in the patents, a comparative analysis of these indicators was carried out, current trends in the development of waterborne coatings were identified, and a conclusion was drawn on the most promising directions for this development. Links were selected regarding coatings for metals, with good corrosion resistance and aggressive external factors.

Keywords: water-borne coatings, polyurethanes (PU), aqueous dispersions, organofluorine polymers, anticorrosion pigments.

В связи с постоянно возрастающими требованиями к авиационным материалам, в том числе ЛКМ, одной из стратегических задач является увеличение срока службы лакокрасочных покрытий [1–3].

К водоразбавляемым ЛКМ относят композиции, где основным (а иногда и единственным) компонентом растворителя является вода. У воды, как жидкой основы для ЛКМ, есть свои особенности, благодаря которым водорастворимые покрытия являются по-своему уникальными. Пожалуй, главная особенность воды состоит в том, что большинство полимеров либо совсем нерастворимы, либо очень плохо растворимы в ней. Полностью водорастворимые органические полимеры, образующие прозрачные водные растворы, являются предметом другого исследования и в этом обзоре они не рассматриваются. Для получения хороших стойких покрытий на водной основе необходимо получить устойчивые водные дисперсии полимерных связующих и неорганических наполнителей. Этого в целом добиться сложнее, чем при использовании органоразбавляемых композиций.

В связи с возрастающими экологическими требованиями к лакокрасочным продуктам, а именно, требований по снижению вредных летучих выбросов при производстве самих ЛКМ и покрытий из них, водоразбавляемые окрашивающие композиции приобретают всё большее значение и применение. Неоспоримым плюсом таких систем является их пожаробезопасность, безвредность, и они идеально занимают нишу продуктов, удовлетворяющих требованиям «зелёной химии». По сути, сейчас происходит плавное вытеснение привычных органоразбавляемых систем окраски разного назначения на более безопасные и экологичные ЛКМ на водной основе.

Особенно сильно это замещение стало заметно в строительных ЛКМ, где для некоторых видов эмалей теперь допустимо только водоосновное исполнение. Следует также отметить, что экологические требования по снижению вредных выбросов при производстве дошли и до такого массового сектора, как автомобилестроение. В связи с чем, сейчас активно исследуются и уже внедряются на крупных производствах системы многослойной окраски деталей и узлов автомобилей либо полностью с водоосновными красками (технологии «мокрым по мокрому», 3С1В для термоотверждающихся и т.п.), либо с минимальным выбросом летучих соединений (с низким содержанием ЛОС относят системы с содержанием летучих менее 100 г/л готовой краски или эмали).

Полиуретановые покрытия являются распространенным типом покрытий и могут быть разде-

лены на двух- (2К) и одно-компонентные (1К) полиуретановые покрытия. Для формирования плёнки двухкомпонентного покрытия необходимо химическое взаимодействие между полиолом (или амином) и изоцианатным отвердителем. 2К полиуретановые покрытия имеют отличную температуру пленкообразования, высокую адгезию, хорошую износостойкость, высокую твёрдость и хорошую химическую и атмосферостойкость. Двухкомпонентные полиуретановые покрытия на водной основе сочетают в себе высокую эффективность 2К ПУ покрытий на основе растворителей и низкое содержание ЛОС. Ещё одна проблема, которую нужно было решить химикам для получения уретановых полимеров в воде – это стабилизация в водной фазе очень лабильных изоцианатных групп. Это было решено путём превращения активных форм три- и ди-изоцианатов в их частично заподимеризованные биуретные и аллофанатные формы в органическом растворителе.

В отличие от 2К, однокомпонентные (1К) водоразбавляемые окрашивающие полиуретановые композиции наносятся сразу на субстрат (допускается разбавление водой до рабочей вязкости), и плёнка формируется либо благодаря физическому высыханию (улетают вода и летучие органические растворители), либо благодаря химической реакции отверждения, которая может инициироваться поднятием температуры (например, для блокированных изоцианатов или для ускорения медленной реакции алкоксисилановых групп $-\text{Si}(\text{OAlk})_3$ с гидроксильными группами), либо с помощью облучения (УФ-облучения и облучение электронным «пучком»). При физическом высыхании плёнки, как правило, не требуется нагрев, плёнка формируется из заранее заподимеризованных смол, диспергированных в воде. В этом случае, качество покрытия будет сильно зависеть от дисперсности полимерных частиц и неорганических наполнителей, а также от устойчивости частиц этих компонентов в водной среде [4].

При рассмотрении патентов по предмету поиска в целом можно сделать несколько общих выводов: наибольшую изобретательскую активность в исследуемой области в течение последних 20 лет проявляют разработчики из (перечислены далее по убывающей активности) Китая, Японии, США, Республики Корея и других стран. При анализе патентов отбирались те работы, где областью применения разрабатываемых покрытий являются покрытия по металлам (чёрным и цветным). Обращает на себя внимание тот факт, что среди найденных патентных сообщений по предмету поиска, основная доля работ тесно связана с проблемой окраски кузовов и деталей автомобилей. Чтобы

не перегружать настоящий патентный обзор слишком однобоким освещением предлагаемых разработок, многие из похожих сообщений не вошли в обзор, при этом они представлены довольно широко, к чисто автомобильной тематике патентов можно отнести работы [5–10]. Что касается разработок автомобильных покрытий, в том числе водоразбавляемых полиуретановых, а также многослойных систем нанесения покрытий «мокрым по мокрому» с единовременным термоотверждением многослойных покрытий, лидирующие роли на рынке играют мировые гиганты индустрии ЛКМ промышленного назначения, такие, например, как DU PONT, BASF, SICA, PPG, KCC, ASAHI GLASS и другие.

Говоря о тенденциях в развитии водоразбавляемых защитных покрытий, следует сначала отметить тот факт, что многие свойства водоразбавляемых полиуретанов в чистом их виде не соответствуют фактическим потребностям, таким как твёрдость поверхности, водостойкость, химостойкость, прочность на растяжение и удар, что ограничивает область их применения. Поэтому модификация водорастворимых полиуретанов стала неизбежной тенденцией. Химическая модификация полиуретановых покрытий для придания им большей стойкости, заключается в том, чтобы повысить водоустойчивость полимерной молекулы с помощью введения в структуру гидрофильных функциональных групп (карбоксильных, аммонийных, неонных гидрофильных групп вроде глицидной, гидразинной и т.п.), а также путём модификации уретановых фрагментов другими типами связующих (акриловыми, алкидными, эпоксидными, кремнийорганическими, фосфатноэфирными и другими). Подобная модификация (сшивание) приводит к образованию дополнительных связей между полимерами, что придаёт им в результате большую прочность и стабильность.

Хорошо известно, что введение в структуру полимеров фторированных фрагментов может придать покрытиям большую гидрофобность, водостойкость, коррозионную стойкость и т.д. [11]. Но, при использовании фторированных продуктов в водосновном исполнении окрашивающих композиций необходимо решить проблему диспергируемости этих часто сильно гидрофобных молекул в воде. Качество конечного покрытия сильно зависит от размерности диспергируемых частиц (фторполимеров и неорганических наполнителей, пигментов) и их стабилизации в водной фазе. Если говорить о способах модификации полиуретанов фторорганическими соединениями, то они хорошо известны, но здесь есть свои особенности. Мелкозернистые дисперсии полимеров в воде на основе перфторированных полиолефинов (ПТФЭ, ПТФХЭ,

ПГФП и подобные) получают после полимеризации, их блендируют с уретановыми или акриловыми латексами в воде, часто в бисерной мельнице. Кроме того, уже производят перфторполиолефины с модификациями для водосновных материалов, со вставками в перфторированную углеродную цепочку полимера фрагментов кислотных групп (карбоксильных и сульфокислот), эти материалы гораздо легче диспергируются в воде. Другим способом модификации фторполимерами, является получение FEVE-полимеров (фторэтилен-виниловых эфиров) с гидрофильными группами в молекуле (карбоксильными или спиртовыми); получение полимеров при полимеризации акриловых и виниловых эфиров сильно фторированных спиртов.

Итак, основными способами модификации водосновных полиуретановых связующих является их блендирование (смешивание) или химическое связывание со фторполимерами, также широко применяются современные кремнийорганические [12–15] (эпокси / силановые, акрил / силановые эфиры, а также некоторые аminosилановые сшивающие реагенты) и фосфатноэфирные реагенты [16–18].

В настоящее время проводятся обширные исследования по внедрению неорганических наноразмерных наполнителей для улучшения общих характеристик водных полиуретановых покрытий. Графен обладает превосходной механической прочностью, химической стабильностью, электрической и теплопроводностью, высокой удельной поверхностью и другими полезными характеристиками. Комбинация графена и водного полиуретана улучшает водостойкость, стойкость к растворителям и термостойкость водных полиуретанов. В то же время поверхность нано-кремнезема содержит большое количество гидроксильных групп, которые можно соединять с изоцианатными группами, повышая степень сшивки и улучшая комплексные характеристики водоосновного полиуретанового покрытия. Проблема с введением этих нано-наполнителей заключается в том, чтобы равномерно диспергировать их по всему объёму в водных полиуретановых системах. Примеры работ, где применялись химически модифицированный графен и наноразмерный силикагель в водоразбавляемых композициях для улучшения антикоррозионных свойств [19, 20]. В более ранних китайских патентах [21, 22] для модификации графена используют силановые связующие агенты.

Проводящее антикоррозионное покрытие – тип функционального покрытия. Такие покрытия не только проводят ток и устраняют накопленный статический заряд на поверхности подложки, но также должны обладать удовлетворитель-

ными антикоррозийными характеристиками. Они в основном используются в нефтяной, химической, строительной, авиационной и военной областях. Полианилин – это новый тип полимерного проводящего материала. Он обладает хорошей электропроводностью и стабильностью, также к его преимуществам можно отнести его простой и недорогой синтез. Кроме того, его достоинством является то, что помимо электропроводности, он проявляет отличные антикоррозионные свойства. Поэтому получению полианилиновых проводящих антикоррозионных покрытий уделяется большое внимание. В настоящем обзоре можно привести работы [20, 23], посвящённые получению подобных грунтовочных покрытий с применением полианилинов в качестве функциональных пигментов. В первом патенте предлагается 2К водоосновное покрытие на основе нанодисперсной смеси полианилина и эпокси / акриловой смолы дополнительно сшитое уретановыми группами с помощью изоцианатов. Второй патент предлагает 1К антикоррозионное покрытие, содержащее графен и полианилины в качестве функциональных пигментов, в котором полиуретановая смола блендирована с наноразмерной дисперсией на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ).

В продолжение темы водоосновных антикоррозионных проводящих покрытий, но уже с неорганическими металлическими пигментами представлены работы [24, 18]. В первом патенте получают «серебристую» краску, которую можно применять как в качестве грунтовки, так и самостоятельным слоем покрытия. Водоосновный полиакрилат диспергируют с водной пастой алюминиевого порошка, поверхность которого модифицирована нано-кремнезёмным поверхностным осаждением, так что поверхность алюминиевого порошка покрыта плотной защитной плёнкой толщиной 50–100 нм. Во втором патенте для усиления антикоррозионных свойств к водоосновной полиакриловой или полиуретановой смоле добавляют металлические порошки цинка и алюминия. Отверждается композиция нагревом (150–200 °С / 10–20 минут). Полученные составы можно применять как безхроматную грунтовку для стальных и алюминиевых поверхностей. Для снижения активности цинка и подавления образования газообразного водорода в водной среде, поверхность цинкового порошка пассивируют обработкой тетраэтоксисиланом $\text{Si}(\text{OEt})_4$. Для усиления адгезии плёнки к металлической поверхности в композицию вводится фосфатноэфирная модифицирующая добавка. Отмечается, что покрытия, полученные по обоим патентам, проявляют значительные антикоррозионные защитные свойства.

В настоящем обзоре можно отметить работы [25–28, 15, 17], посвящённые УФ-отверждаемым водоосновным покрытиям, которые являются однокомпонентными, облучаются светом с длиной волны 250–450 нм [29]. Применение УФ-отверждаемых покрытий в некоторых развитых странах мира составляет около 10 % всей области отделки, в то время как в Японии это процент достигает 50 % всей области ЛКМ (водо- и органо-разбавляемых). УФ-отверждаемые водорастворимые системы имеют и развивают многие преимущества покрытий на водной основе: низкая себестоимость производства, невысокая рабочая вязкость растворов, простое оборудование, нетоксичные и негорючие материалы. Благодаря своим преимуществам технологии получения УФ-отверждаемых смол на водной основе быстро развиваются в последние годы, а сфера их применения всё больше расширяется.

Говоря о сложностях этого метода (а они есть), надо понимать, что в основе лежит реакция полимеризации, идущая по радикальному механизму. По такому механизму протекает полимеризация непредельных соединений, имеющих двойную $\text{C}=\text{C}$ связь. То есть, исходные мономеры и олигомеры должны иметь в своём строении двойную связь (например (мет)акрилаты, виниловые эфиры, стиролы и т.п.). Кроме того, для таких реакций необходим водорастворимый фотоинициатор, способный запустить полимеризацию в широком диапазоне длин волн. Ещё одной сложностью является то, что водная система УФ-отверждаемых покрытий может содержать значительное количество воды, для удаления которой требуется большое количество энергии. Как быстро высушить и отвердить покрытие при комнатной температуре (или близких к ней температур) является актуальной проблемой, которую необходимо решить в процессе разработки УФ-отверждаемого покрытия. Изучая работы по этой теме (они были перечислены выше), можно обратить внимание, что в них во всех есть непродолжительная стадия неполной сушки мокрого свеженанесённого покрытия от воды перед стадией УФ-полимеризации. Это достигается либо сушкой на воздухе при комнатной температуре, либо в процесс производства включается стадия незначительного нагрева (до 40–50 °С) с обдуванием воздухом материала с покрытием (иногда это выполняемо с помощью промышленного фена), с целью удаления избыточного количества воды перед полимеризацией. Таким образом, разработка подобных покрытий имеет не только важное научное значение, но также высокую практическую ценность.

В настоящем обзоре можно выделить две работы, посвящённые антикоррозийной защите деталей

судов и морского оборудования [30, 31]. В первой работе предложено 1К водное антикоррозионное покрытие, выдерживающее тестирование солевым туманом до 2500 часов на фосфатированной поверхности стали. Получают его термоотверждением. Во второй работе предложено 2К водоосновное эпокси/уретановое антикоррозионное покрытие, также имеющие хорошие показатели по стойкости к разным агрессивным факторам.

Отдельно можно отметить две работы [32, 33], связанные с водоосновными покрытиями для лопастей и других узлов ветрогенераторных мельниц. Они немного различаются в деталях, но общим у этих работ является то, что получают их путём последовательного нанесения водной эпоксидно-цинковой грунтовки на армированное стекловолокно, основной слой тоже водоосновный эпоксидный, финишный слой может быть прозрачным и в его основе полифторакрило / уретановый лактекс. Помимо всех необходимых испытаний полученных систем покрытий на устойчивость к разным агрессивным факторам (химостойкость, солевым туманам, УФ-старению и прочим), впечатляет заявляемый производителями срок службы системы покрытий не менее 20 лет в обеих работах.

Заслуживает также внимания работа [34], в которой представлена 2К полиуретановая водоосновная композиция для мелкого ремонта (сколов, царапин, «воронок» от ударов и т.п.), так называемого «кондиционера». Предлагаемая композиция проста в применении, не требует нагрева для отверждения, одинаково подходит для любого типа подложек (цветные и чёрные металлы, по старому зачищенному покрытию, в том числе запылённых участков).

В заключение настоящего обзора, по результатам анализа изученных патентных работ, можно сделать несколько выводов о развитии отрасли водоосновных ЛКМ вообще, и об её наиболее перспективных и востребованных направлениях в частности. То, что в наиболее массовых секторах ЛКМ, а именно строительного назначения, автомобилестроении доля водоосновных ЛКМ по отношению к органоразбавляемым будет только расти это, пожалуй, факт. Текущая динамика говорит об этом. Но, также очевидно, что на сегодняшний день водоосновные ЛКМ не могут пока полностью заменить органоразбавляемые. Во многих технических областях, по многим параметрам они ещё пока в целом им уступают. Отмечается, что наиболее слабым местом водоразбавляемых покрытий являются не самые лучшие водостойкость, твёрдость поверхности, устойчивость к истиранию и коррозионная стойкость. Все предлагаемые

в настоящем обзоре патентные работы решают эти проблемы, но разными методами.

Ещё одной неоспоримой тенденцией развития всей области ЛКМ, помимо снижения вредных выбросов при производстве, можно назвать снижение затрат на энергоресурсы. Не секрет, что термоотверждаемые композиции (особенно при температурах выше 100 °С) в производстве очень затратны. В связи с чем, более пристальное внимание уделяется способам получения покрытий вообще без нагрева (при комнатной температуре) или с незначительным нагревом до 40–80 °С. Это могут быть как 2К, так и 1К составы (в том числе УФ-отверждаемые). Термоотверждаемые, в том числе водоосновные композиции, вероятно, сохранят свою роль и в дальнейшем, особенно для окрашивания небольших по геометрии деталей, но их применение точно не будет массовым.

При анализе «химической» части патентов, где обсуждаются химические стадии получения мономеров и стадии полимеризации, обращает на себя внимание тот факт, что в большинстве случаев предлагаемый производственный цикл, сама работа по получению покрытий согласно изобретению, часто начинается с синтеза исходных мономеров, модифицирующих добавок и тому подобное [35, 36]. То есть, для получения покрытия по заявленным патентам, исходные материалы не «берут с полки», а синтезируют из доступных реагентов. Это особенно заметно для УФ-отверждаемых водоразбавляемых покрытий, где каждое удачное по характеристикам покрытие, по-своему уникально, сделано с применением специально синтезированных для этой задачи мономеров.

На основании данных физико-механических испытаний покрытий, представленных в патентах, был проведён сравнительный анализ этих показателей (таблица 1), выявлены современные тенденции развития водоразбавляемых ЛКМ (таблица 2).

Резюмируя выше сказанное, можно выделить (таблица 2) следующие тенденции развития водоосновных ЛКМ:

– Наиболее перспективными направлениями в области водоразбавляемых ЛКМ уже являются или будут являться наименее энергозатратные, такие как 1К УФ-отверждаемые и физическая сушка; или 2К без нагревания («смешал-нанёс-оставил»). Водоосновные композиции, требующие «горячей сушки», сохраняют своё значение для окраски небольших деталей, не самого массового сектора.

– Усиление водостойкости. Достигается модификацией полиуретанов с помощью фторорганических и кремнийорганических соединений.

– Усиление твёрдости поверхности. Решается в целом дополнительными кросс-сшивками между

Таблица 1

Некоторые физико-механические показатели покрытий, предложенных в патентных работах настоящего обзора

Наименование показателей					
Условия отверждения	Водостойкость	Твёрдость поверхности	Испытание солевым туманом	Адгезия, баллы	Источник
1К, УФ-отврд.	После 7 дней в воде твёрдость не изменилась.	8Н	После 240 часов (с надрезами) коррозия менее 5 %		[25]
1К, УФ-отврд.		4Н; 5Н		0; 1	[27]
1К, УФ-отврд.			После 72 часов (с надрезами) коррозия менее 5 %	0	[17]
1К, УФ-отврд.	Водопоглощение (за 72 часа) 2,7–3,45 %	6Н			[15]
2К, RT		3Н	1200 часов		[23]
2К, RT	После 7 дней в воде внешне без изменений	НВ; 2Н		0; 1	[37]
1К, RT	Водопоглощение (за 48 часов) 1,1–1,9 %	4Н; 5Н	4500–5000 часов	1	[20]
1К, RT		Н	После 240 часов (с надрезами) коррозия менее 5 %		[41]

Условные обозначения: а) RT (room temperature) – комнатная температура; твёрдость – «карандашная».

Таблица 2

Тенденции развития водоразбавляемых ЛКМ

Выявленные тенденции развития	Технические решения, реализующие тенденции	Источники информации
Снижение энергозатрат, связанных с термоотверждением	– 1К УФ-отверждаемые и физической сушки. – 2К отверждаемые без нагрева (слабый нагрев 40–80 °С).	[15], [19], [20], [23], [25], [27] [28], [37], [38]
Увеличение водостойкости	– Модификация фторорганическими соединениями. – Модификация кремнийорганическими соединениями.	[5], [12], [39], [40] [12], [40]
Усиление твёрдости поверхности	– Модификация кремнийорганическими соединениями. – Применение химически модифицированного нано-размерного силикагеля.	[13], [15] [19], [20], [39]
Усиление антикоррозионных свойств	– Специальные органические и неорганические пигменты. – Модификация фторорганическими соединениями.	[18], [20], [23], [24] [12], [20], [40]

полимерами и наполнителями, с помощью некоторых кремнийорганических соединений, применение химически модифицированного силикагеля.

– Для усиления антикоррозионных свойств применяются специальные пигменты (органические и неорганические), фторорганические полимеры.

Работа выполнена в рамках реализации стратегического направления 17: «Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»).

Литература

1. Каблов Е.Н. Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н. Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 7–17.
3. Гращенков Д.В. Авиационные материалы и технологии. 2017. №5. С. 264–271. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-264-271.
4. Ad Overbeek. J. Coat. Technol. Res. 2010. 7 (1). P. 1–21. DOI 10.1007/s11998-009-9201-5.
5. Aqueous coating material composition and two-pack curable aqueous coating material kit: JP 2013001756; 2013.
6. Method of forming a multilayer coating film: WO 2017162475; 2017.
7. Water soluble paint composition for vehicle: WO 2016195390; 2016.
8. Aqueous coating composition: US 2011183075; 2011.
9. 2-Component Primer Composition And Method For Producing Coatings Using The Primer Composition: US 2015344726; 2015.
10. Water-based composition having improved mechanical properties: WO 2018178165; 2018.
11. Кондрашов Э.К., Малова Н.Е. Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 39–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-39-44.
12. Paint containing siloxane organic fluorine modified (methyl) acrylate polymer emulsion: CN 103396687; 2013.
13. Chrome free coating composition having excellent blackening resistance and corrosion resistance, and surface-treated steel sheet: WO 2016105078; 2016.
14. Blends of acrylic latices and polyurethane dispersions for coatings: US 8637609; 2014.
15. A kind of method for preparing photopolymerizable silicone polyurethane acrylate aqueous oligomer and composition thereof: CN 109251301; 2019.
16. Phosphate/polyurethane modified waterborne alkyd anticorrosive coating: CN 108276864; 2018.
17. Water-based coating composition curable with actinic energy ray, coated metallic material, and process for producing the same: US 2004249012; 2004.
18. A chrome-free water-based corrosion inhibitor coating composition: KR 20180061933; 2018.
19. Preparation method of modified water-based polyurethane coating: CN 107828328; 2018.
20. Single-component high-corrosion resistance aqueous polyurethane coating and preparation method thereof: CN 107325702; 2017.
21. Preparation method of modified graphene/aqueous polyurethane composite nano coating: CN 105949986; 2016.
22. Composite modified aqueous polyurethane, preparation method and applications thereof: CN 106243314; 2016.
23. Waterborne two-component nanometer polyaniline-epoxy acrylic resin/polyurethane conductive anticorrosive coating: CN 108610923; 2018.
24. Environment-friendly water-based single-component aluminum paint and preparation method thereof: CN 108047848; 2018.
25. Ultra-violet cure coating: US 9505936; 2016.
26. Infrared reflective color pigment: US 6454848; 2001.
27. Waterborne UV polyurethane coating and preparation method thereof: CN 108587271; 2018.
28. Preparing method of fluoro-modified flexible UV-cured hyperbranched waterborne polyurethane coating material: CN 108084866; 2018.
29. Нефёдов Н.И., Семёнова Л.В. Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 69–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-1-69-71
30. Waterborne Anticorrosion Coating Composition and Process for Providing a Corrosion-Resistant Coating on a Metal Surface: US 2015267061; 2015.
31. Marine anticorrosive coatings: CN 104277664; 2015.
32. Water-based polyurethane paint for protecting windmill generator blade: CN 102120913; 2011.
33. Application of waterborne anticorrosive paint in wind generating sets: CN 107841174; 2018.
34. Aqueous base conditioner composition, manufacturing method of steel material using composition and coated steel material: JP 2017066357; 2017.
35. Каблов Е.Н. Российский химический журнал. 2010. Т. LIV. №1. С. 3–4.
36. Kablov E.N. Russian Journal of General Chemistry, 2011. T. 81. №5. С. 967–969.
37. Aqueous polyurethane coating and preparation method thereof: CN 107974190; 2018.
38. Abrasion resistant two-component waterborne polyurethane coatings: WO 2008070139; 2008.
39. Method for preparing waterborne polyurethane fluorocarbon paint: CN106497373; 2017.
40. Aqueous fluorocarbon coating for painting metal base materials: CN 102408808; 2012.
41. Water-based aluminum alloy hub coating composition as well as preparation method and application thereof: CN 107459900; 2017.