



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑪ CH 650 029 A5

⑤① Int. Cl. 4: C 23 F 11/00
C 09 D 5/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑳ Gesuchsnummer: 2800/81

㉔ Anmeldungsdatum: 29.04.1981

㉓ Priorität(en): 02.05.1980 US 146143

㉒ Patent erteilt: 28.06.1985

㉑ Patentschrift
veröffentlicht: 28.06.1985

㉒ Inhaber:
Applied Coatings Technology, Inc., Los
Altos/CA (US)

㉒ Erfinder:
Carr, Brian John, Fairfax/CA (US)
Treadway, Gerald David, Mill Valley/CA (US)

㉒ Vertreter:
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,
Patentanwälte, Basel

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines lagerbeständigen Korrosionsschutzgrundiermittels für Metalle.**

⑤⑦ Ein lagerbeständiges Korrosionsschutzgrundiermittel für Metalle wird hergestellt, indem man ein chelatbildendes Mittel in Wasser löst und die resultierende wässrige Lösung mit einem ionisch stabilisierten filmbildenden Latex mischt. Das chelatbildende Mittel ist aus Polyhydroxyphenolen oder Polyhydroxyphenylcarbonsäuren und Tanninen gewählt. Der Latex ist (1) in Wasser oder Wasser, das einen geringen Anteil an Alkohol enthält im wesentlichen unlöslich und hat (2) Säuregruppen, die kovalent an das Latexpolymermolekül gebunden sind. Modifizierungsmittel, wie z.B. Koaleszierungshilfsmittel, Weichmacher, Verdickungsmittel und thixotrope Mittel, Gefrier-Auftau-Stabilisatoren, Netzmittel, Entschäumer, Füllstoffe, Konservierungsmittel und Fremdsäuren, können in die Formulierungen eingebracht werden, um ihre sekundären Eigenschaften zu verändern.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines lagerbeständigen Korrosionsschutzgrundiermittels für Metalle, dadurch gekennzeichnet, dass man ein chelatbildendes Mittel, das aus Polyhydroxyphenolen oder Polyhydroxyphenylcarbonsäuren und Tanninen gewählt ist, in Wasser löst und die resultierende wässrige Lösung mit einem ionisch stabilisierten filmbildenden Latex mischt, der (1) in Wasser oder Wasser, das einen geringen Anteil an Alkohol enthält, im wesentlichen unlöslich ist und (2) Säuregruppen hat, die kovalent an das Latexpolymermolekül gebunden sind.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der filmbildende Latex eine von nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln und Schutzkolloiden freie Öl-in-Wasser-Emulsion aufweist und dass man den Latex durch Zugabe eines anionaktiven oder kationaktiven oberflächenaktiven Mittels stabilisiert.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man einen oder mehrere der folgenden Bestandteile zusetzt: ein Koaleszierungshilfsmittel, einen Weichmacher, ein Netzmittel, einen anorganischen Füllstoff, einen Gefrier-Auftau-Stabilisator, ein Verdickungsmittel, ein thixotropes Mittel, ein Pigment.

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch eines oder mehrere der folgenden Merkmale:

- a) die wässrige Emulsion hat einen pH-Wert von weniger als 4,5;
- b) das chelatbildende Mittel ist aus Tanninen, Gallussäure und Mischungen davon gewählt;
- c) die Säuregruppen sind aus Carbon- und Sulfonsäuregruppen gewählt;
- d) der Latex weist einen carboxylierten Latex auf, der einen pH-Wert von 4 oder weniger hat;
- e) das anionaktive oberflächenaktive Mittel ist ein Alkylarylsulfonat.

5. Lagerbeständiges Korrosionsschutzgrundiermittel für Metalle, hergestellt gemäss dem Verfahren nach Anspruch 1 und gekennzeichnet durch ein chelatbildendes Mittel, das aus Polyhydroxyphenolen und Polyhydroxyphenylcarbonsäuren und Tanninen gewählt ist, einen ionisch stabilisierten filmbildenden Latex, der (1) in Wasser oder in Wasser, das eine geringe Menge Alkohol enthält, im wesentlichen unlöslich ist und (2) Säuregruppen aufweist, die kovalent an das Latexpolymermolekül gebunden sind, sowie Wasser als Medium für das Mittel.

6. Mittel nach Anspruch 5, hergestellt gemäss dem Verfahren nach Anspruch 2.

7. Mittel nach Anspruch 5 oder 6, hergestellt gemäss dem Verfahren nach Anspruch 4.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Latex aus Vinylchloriden, Acrylaten, Vinylidenchloriden, Methacrylaten, Vinylchlorid-Acrylat-Copolymeren, Vinylidenchlorid-Acrylat-Copolymeren, Vinylacetat-Acrylat-Copolymeren, Vinylacetat-Vinylchlorid-Acrylsäure-Copolymeren, Vinylacetat-Äthyliden-Acrylsäure-Copolymeren, Styrol-Butadien-Acrylnitril-Acrylsäure-Copolymeren, Styrol-Butadien-Acrylsäure-Copolymeren, Styrol-Acrylat-Acrylsäure-Copolymeren, Styrol-Methacrylat-Acrylsäure-Copolymeren und Mischungen daraus gewählt ist.

9. Mittel nach einem der Ansprüche 5 bis 8, gekennzeichnet durch eine oder mehrere der folgenden zusätzlichen Komponenten: ein Koaleszierungshilfsmittel, ein Weichmacher, ein Netzmittel, ein anorganischer Füllstoff, ein Gefrier-Auftau-Stabilisator, ein Verdickungsmittel, ein thixotropes Mittel, ein Pigment.

10. Mittel nach Anspruch 5 in Form einer rostumwandelnden und einen metallschützenden Film bildenden lagerbeständigen wässrigen Emulsion, die eine Polyhydroxyphenylcarbonsäure als chelatbildendes Mittel und einen filmbildenden Latex aufweist, dadurch gekennzeichnet, dass der filmbildende Latex aus denjenigen ionisch stabilisierten Latices gewählt ist, die (1) Carboxyl- oder Sulfogruppen an die Latexmoleküle durch kovalente Bindung gebunden enthalten, die nach dem Emulgieren in Wasser saure pH-Werte produzieren, und (2) in Gegenwart der Rostumwandlungsmittel lagerbeständig sind.

11. Verwendung eines Korrosionsschutzgrundiermittels für Metalle nach Anspruch 5 zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem metallischen Substrat, das wenigstens teilweise mit einem Film des Korrosionsschutzgrundiermittels bedeckt ist.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines lagerbeständigen Korrosionsschutzgrundiermittels für Metalle, das Metalle komplex zu binden und Rost umzuwandeln und die darunterliegenden Metallflächen vor einem fortschreitenden Rosten oder vor Korrosion zu schützen vermag, auf ein nach diesem Verfahren hergestelltes lagerbeständiges Korrosionsschutzgrundiermittel für Metalle und auf dessen Verwendung zur Herstellung eines Erzeugnisses mit einem metallischen Substrat, das wenigstens teilweise mit einem Film des Korrosionsschutzgrundiermittels bedeckt ist.

Eisen und Legierungen auf Eisenbasis haben seit Jahrhunderten die Hauptklasse der metallischen Materialien gebildet, die für die Konstruktion der grössten Menge der Gegenstände in den Zivilisationen der Welt benützt wurden. Der Gebrauch von Eisen und Eisenlegierungen ist universell. Gegenstände, die aus eisenhaltigen Materialien gebildet sind, unterliegen jedoch einem ernststen Mangel, der ihre Nützlichkeit und ihre Dauerhaftigkeit beeinflusst, dass heisst, dem Phänomen des Rostens. Wenn Eisenmaterialien der Atmosphäre und Feuchtigkeit ausgesetzt sind, werden sie dem Rosten unterworfen, das zu einer ernststen Korrosion der Oberfläche und letztlich zur Zerstörung des Gegenstandes führen kann. Aus diesem Grunde wurden zahlreiche Versuche unternommen, das Rosten zu bekämpfen, wobei u.a. nichtrostende Materialien eingesetzt wurden, besondere rostbeständige Eisenlegierungen verwendet wurden und Schutzüberzüge auf der Eisenoberfläche vorgesehen wurden, um das zum Rosten neigende Metall von den oxydierenden Einflüssen der Atmosphäre zu isolieren. Es ist jedoch nicht immer durchführbar noch wirtschaftlich, nichtrostende Ersatzmaterialien für das Eisenmaterial vorzusehen, und Schutzüberzüge sind nicht immer ausreichend wirksam, um ein mögliches Rosten der Eisenflächen zu verhindern.

Wenn eine Eisenfläche einmal angerostet ist, ist es sehr schwierig, die nicht angerostete darunterliegende Metallschicht ohne mechanische Entfernung und Reinigung der verrosteten Abschnitte zu schützen. Wegen der Kosten und der Arbeit, die mit dem vollständigen Entfernen des Rostes von der metallischen Oberfläche und dem Wiederaufbringen von schützenden Materialien auf das so freigelegte Metall verbunden sind, sind verschiedene Techniken für die Reduzierung und/oder die Verhinderung einer weiteren Zersetzung der angerosteten Oberflächen, wie z.B. Phosphatieren, vorgeschlagen worden. Eine Technik, die mit einigem Erfolg angewendet ist, ist die Umwandlung von Rost (der ein hydratisiertes Eisen- [III]-oxyd ist) in ein inaktiveres Eisenchelat, das von der Wirkung von Verbindungen, wie z.B. Polyphe-

nolen, Tanninen oder tanninähnlichen Derivaten, herrührt.

Die Herstellung von Anti-Korrosionsüberzügen aus Magnetit auf Stahl durch Hochtemperaturbehandlungen ist seit vielen Jahren bekannt. Versuche, Eisen und Stahl, insbesondere rostenden Stahl, in Magnetit bei Raumtemperaturen umzuwandeln, waren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Zwei allgemeine Lösungen wurden gefunden. Zum einen die Umwandlung aufgrund des Einmischens von besonderen Pigmentsystemen in auf Öl basierenden Überzügen, z.B. Kombinationen von Zinktetraoxychromat, Bariumchromat und Zinkphosphat in Gegenwart von basischen, organischen Inhibitoren, wie z.B. Guanidiniumsalze [G. Meyer «D.T. Farben-Zeitschrift, 18 (1964), S. 352] und Kombinationen aus Eisenpulver, einem Aluminiumlegierungspigment und kleineren Mengen von Zink- und Magnesiumoxyd (GB-PS 821 133). Dieses Vorgehen ergibt eine langsame Umwandlung (neun Monate bis ein Jahr) und ist nicht bei auf Wasser basierenden Systemen geeignet. Aus diesem Grunde ist es notwendig, organische Lösungsmittel zu verwenden, die oft unerwünscht sind.

Obwohl sie bereits früher für die Korrosionshemmung und die Kesselsteinentfernung in zirkulierenden Wassersystemen bekannt waren, entdeckte Shreir 1955, dass Tannine, wenn diese mit Phosphorsäure kombiniert werden, eine rasche Umwandlung von Eisen oder Stahl in einen schwarzen Überzug verursachen, und schlug derartige Systeme als «Washprimer» unter konventionellen Überzügen mit einer besseren Beständigkeit als jede der einzelnen Substanzen vor (US-PS 2 854 368). 1958 veröffentlichten Knowles and White detailliertere Ergebnisse mit der Shreir-Erfindung, wobei sie zeigten, dass korrodierter Stahl nur eine bis drei Wochen der Witterung standhielt und sehr bald einen erneuten Schutzüberzug benötigte, um ein Wiederauftreten des Rostes zu vermeiden [J. Oil Color. Chem. Assn, 41 (1958), S. 10].

1959 wurde Coales ein Patent (DE-PS 10 49 518) gewährt und zwar auf eine Wasser-in-Öl-Emulsion einer Tanninlösung, die mit Lanolin emulgiert war und die in Mineralöl mit Füllmitteln als ein Metallschutzüberzug dispergiert war.

In dem indischen Patent Nr. 60 684 beschreiben Ramamujam u.a. Zubereitungen, die der von Shreir ähnlich sind. Ihr Patent Nr. 60 612 beschreibt billige Öl-in-Wasser-Emulsionen aus polymerisierten Cashewnusschalen, Phenolen und Formaldehydkondensaten von diesen, die in Wasser mit Tanninen und Bentonit emulgiert waren. Schutzüberzüge aus diesen Emulsionen auf Stahl widerstanden neun Wochen Eintauchung in Wasser, verglichen mit unmodifiziertem angesäuertem Tannin, das einen erneuten Überzug nach einer Woche benötigte. 1961 berichtete Seligman in «Electrotech u. Maschinenbau, 78 (1961), S. 296, dass die Plus-Gas Co. London, UK, Tanninkompositionen für den Rostschutz auf den Markt brachte, von denen zwei «Washprimer» und die dritte eine Tanninüberzugslösung waren, die filmbildende Harze enthielt (Plus-Gas Lösung B).

Ein umfangreiches Entwicklungsprogramm wurde von Stephan in Farben Lack, 68 (1962), S. 701–777 berichtet. Stephan nahm zwei verschiedene Lösungen in einem Versuch, um längeranhaltende Überzüge herzustellen, die eine tanninähnliche Rostumwandlung benutzte; eine enthielt harzähnliche Kondensate aus chelatbildenden Monomeren, wie z.B. Methylendisalicylsäure und Salicylsäure, die mit Formaldehyd kondensiert waren (GB-PS 913 157). Die Polymere waren in Alkohol gelöst und mit verdünntem Ammoniak auf einen pH-Wert von 6,5 neutralisiert. Die zweite Lösung enthielt einen Zusatz von neutralisierten Alkohol/Wasserlösungen von Tannin zu Polyvinylacetatemulsionen. Stephan berichtete, dass die Emulgatoren in den ausgewerteten PVA-Latices dazu neigten, das Tannin zu destabilisieren. Zellsederivate wurden bevorzugt. Aus Stabilitätsgründen war es

notwendig, den pH-Wert der mit Tannin modifizierten Latices annähernd auf 7 einzustellen. Diese Kompositionen brachten jedoch nicht den erwarteten Effekt, indem sie nach vier Wochen Witterungseinflüssen bezüglich ihrer Korrosionsbeständigkeit nicht besser waren als einfache Tannin-«Washprimer» ohne Polymer.

Ishra und Sokolov wurde ein russisches Erfinderzertifikat Nr. 172 587 gewährt, das besser verstanden wird, wenn es in Verbindung mit ihrem Artikel in «Sudostroenie» (Leningrad) 12 (1965), S. 65–69, gelesen wird, der von dem US-Dept. der Navy übersetzt wurde und als NTIS-Report AD 638 897 veröffentlicht wurde. Ishra u.a. beobachteten, dass Tannin/Phosphat oder Phosphorsäure-Washprimer, sowohl mit als auch ohne Polyvinylbutyral in Lösungsmittel eine Dichtung (Anstrich) innerhalb kurzer Zeit (wenige Tage) nach Anwendung benötigen. In einem Versuch, dieses Problem zu bewältigen, wurden Tannin- und Phosphorsäurelösungen zu einer GP-Qualität (Mehrzweck, unmodifizierter, alkalischer pH-Wert) von Styrol (65%)-Butadien (35%)-Latex zugegeben. Angesäuertes Tannin war instabil und musste deshalb mit Alkali vor der Zugabe neutralisiert werden. Aufgrund der Schwäche der resultierenden Filme und des Fehlens der Umwandlung war jedoch bei einer einfachen Mischung aus wässrigem Tannin und der o.a. Emulsion ein sehr hoher Grad (20%) des Polymergewichts für die Benetzung und Umwandlung des Stahles erforderlich.

Die GB-PS 1 045 118 von Faulkner prüfte die Verwendung von Tannin-Derivaten und tanninähnlichen Chemikalien als Rostumwandler, wenn diese in konventionelle auf Öl basierende lösungsmittelhaltige Schutzüberzüge eingemischt waren.

Verschiedene Veröffentlichungen, wie z.B. Franiau in «Chimie des Peintures» (Brüssel) 33 (11), S. 383–390 und Langenaek in «Peintures, Pigments Vernis» (Paris) 46 (6), S. 625–632 (1970) und Kelate News S.A. PRB Brüssel (Industrie-Lackier-Betrieb) 40, 207 (Mai 1972) und Franiau's U.S. Patent 3 753 924, beschreiben Produkte, die auf Tannin basieren. Dabei gibt es Hinweise auf die Verwendung von saurem natürlichem Kolophonium, löslich in Alkohol, aber unlöslich in Wasser, in Verbindung mit Alkohol/Wasseremulsionen.

Hengelhaupt erörtert in der US-PS 4 086 182 Rostumwandlungskompositionen, die Latex und chemisch modifizierte Gallussäuren enthalten.

Die bisher bekannten Formulierungen, von denen einige vorstehend erläutert wurden, weisen, obwohl sie fähig sind, Rost in entsprechende Komplexe umzuwandeln, einen oder mehrere Nachteile auf, die ihre volle Einführung auf den Markt beeinträchtigen.

Zu den Nachteilen, die die bekannten Formulierungen aufweisen, gehören die temporäre Natur der dünnen «Washprimer»-Umwandler ohne zusätzliche Überzüge aus konventionellen Lacken und/oder eine begrenzte Umwandlung des Rostes, wo Latex eingeschlossen ist, eine schlechte Bindung des Filmes auf den darunterliegenden Metallflächen und/oder eine geringe Lebensdauer der Schicht wegen einer Koagulation der tanninmodifizierten Latices und/oder ein geringer Widerstand des aufgetragenen Grundierstoffes gegenüber Eindringen von Feuchtigkeit auf die darunterliegenden metallischen Flächen aufgrund der Natur des Polymeres, ein Überschuss an oberflächenaktiven Mitteln oder die Gegenwart von äusseren Säuren.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die genannten Nachteile zu vermeiden, d.h. den ungenügenden Schutz der bekannten Mittel, wie vorstehend aufgezeigt, zu vermeiden.

Das erfindungsgemässe Verfahren löst diese Aufgabe dadurch, dass man ein chelatbildendes Mittel, das aus Poly-

hydroxyphenolen oder Polyhydroxyphenylcarbonsäuren und Tanninen gewählt ist, in Wasser löst und die resultierende wässrige Lösung mit einem ionisch stabilisierten filmbildenden Latex mischt, der (1) in Wasser oder Wasser, das einen geringen Anteil an Alkohol enthält, im wesentlichen unlöslich ist und (2) Säuregruppen hat, die kovalent an das Latexpolymermolekül gebunden sind.

Derartige Korrosionsschutzgrundiermittel sind vorzugsweise Öl-in-Wasser-Emulsionen, wobei die chelatbildenden Rostumwandler in der wässrigen Phase enthalten sind und die Umwandlung durch Säuregruppen katalysiert wird, die kovalent an die Latex-Polymer-Ölphase gebunden sind. Die Stabilität kann durch eine sorgfältige Auswahl der Emulgatoren erreicht werden, die bei der Latexherstellung verwendet werden. Die Dauerhaftigkeit kann durch Auswahl der Emulgatoren erreicht werden, die in wässrigen Medien mit niedrigem pH stabil sind und die im wesentlichen in Wasser oder in Mischungen von wasserlöslichen Alkoholen, wie z.B. Äthanol, und Wasser, wobei das letztere der Hauptbestandteil ist, unlöslich sind.

Zusätzliche Bestandteile können in die Mittel eingebracht werden, zu denen Materialien, die zum Koaleszieren der Latexpartikel in den Film beitragen, Weichmacher, um die physikalischen Eigenschaften des Filmes zu verbessern, Verdickungsmittel oder thixotrope Mittel, Gefrier-Auftau-Stabilisatoren, Netzmittel, Entschäumer, Füllstoffe oder ausgewählte Pigmente, andere in Wasser dispergierbare Harze, Dispergierhilfsmittel, Schutzkolloide, Fließeinsteuermittel usw., gehören.

Die Hauptfraktion des Polymeren in dem Latex, das den Feststoffgehalt des Latex bildet, kann ein organisches, natürliches oder synthetisches Material sein, das genügend fest oder halbfest ist, dass es allein oder durch Vermischung mit anderen Bestandteilen in der Formulierung modifiziert einen relativ nichtklebrigen Film im Bereich der Umgebungstemperaturen bildet. Darüber hinaus haben die Polymere zweckmässig einen messbaren Säurewert aufgrund des Einschlusses von Säuregruppen, insbesondere von Carboxylgruppen, die kovalent an die Polymermoleküle in einer Menge im Bereich von 0,5 bis 50 Gew. % (vorzugsweise 1 bis 20 Gew. %) gebunden sind; und zeigen auch vorzugsweise Stabilität bei der Lagerung in der Form von wässrigen Emulsionen; und schliesslich müssen sie im wesentlichen in Wasser oder Mischungen aus Wasser und geringen Anteilen an vorzugsweise mit Wasser mischbaren Alkoholen unlöslich sein, d.h. in Mischungen, in denen Wasser der hauptsächliche Bestandteil, d.h. mindestens 50 Gew. % oder mehr, ist. Das Polymer sollte vorzugsweise im wesentlichen in Abwesenheit von nichtionogenen Emulgatoren und Schutzkolloiden emulgiert sein.

Die oberflächenaktiven Mittel können anionaktiv oder kationaktiv und bei einem niedrigen pH-Wert stabil sein. Diese Mittel können aus einer grossen Gruppe von allgemeinen Typen gewählt werden, wobei Beispiele hierfür sind: Anionaktive Natrium-, Kalium-, Kalzium- oder Magnesiumsalze oder -partialsalze von Alkylsulfaten, Alkylsulfosuccinaten, Acylalkyllauraten, Alkylarylsulfonaten, wie z.B. Alkyl-naphthalinsulfonaten und linearen Alkylbenzolsulfonaten; Alkylphosphate, Sulfosuccinate, Alkyloxydibenzolsulfonate, Arylsulfonate, Perfluorcarbonsäuresalze und Perfluoralkylsulfonate und geschützte Produkte, wie z.B. Sipexes von der Alcolay Inc. Einige besondere Beispiele sind: Natriumoleylsulfat, Natriumdihexylsulfosuccinat, Natrium-N-cyclohexyl-N-palmityllaurat, das Natriumsalz von linearem oder sekundärem Dodecylbenzolsulfonat, Natriumisopropyl-naphthalinsulfonate, Natriumdodecyloxydibenzoldisulfonat, Natriumxylolsulfonat und Zonyl FSB von der Firma Dupont Chemical.

Die oberflächenaktiven Mittel können entweder alleine oder in Mischungen verwendet werden, ebenso auch in Kombination mit anionischen Schutzkolloiden, wie z.B. Carboxymethylcellulose, Alginsäure, karboxylierte Polyvinyle, Methylvinyläther/Maleinsäurekopolymere, raffiniertes Agar, Cellulosesäure, Carboxymethylguar, Carboxymethylcarobin (Johannisbrot) und Polyacrylsäure und ihre Salze oder Partialsalze.

Kationaktive Salze der folgenden allgemeinen Typen können ebenfalls benutzt werden: N-Alkyltrimethylendiaminsalze, N-Alkylimidazolate, quaternäre Ammoniumsalze, Alkylguanidinaminkomplexe, Kolamidderivate, Sulfoniumderivate und Alkylpyridiniumsalze. Besondere Beispiele davon sind: N-Octyltrimethylendiammoniumchlorid, Heptadecyl-N-benzyl-benzimidazol, N,N-Dibenzyl-dimethylammoniumchlorid, äthanolierter Alkylguanidinaminkomplex, Natriumsalze von sulfatiertem Laurylalkohol und Myristylalkohol, Kolamid, Dodecyläthylmethylsulfoniumchlorid und Laurylpyridiniumchlorid. Bevorzugtere Arten von oberflächenaktiven Mitteln sind die anionaktiven Typen, insbesondere Alkylarylsulfonate.

Es ist festzustellen, dass kationaktive und anionaktive Mittel aufgrund einer Instabilität der Mischungen nicht zusammen benutzt werden können.

Saure Salze, wie z.B. Natriumhydrogenphosphate, werden nicht als Emulgatoren betrachtet für den Zweck dieser Erfindung, da derartige Salze die Oberflächenspannung an den Latexteilchen nicht signifikant genug erniedrigen bei Abwesenheit eines echten anionaktiven oberflächenaktiven Mittels. Derartige Materialien können ein untergeordneter Bestandteil des Emulgatorsystems in der Rolle eines Puffers oder eines Dispergiermittels sein.

Wie nachfolgend im einzelnen näher erläutert wird, können eine grosse Anzahl zusätzlicher Bestandteile der Rostumwandlungsemulsion für eine grosse Anzahl von Zwecken beigefügt werden. Ihre Einbringung in die Formulierung ist jedoch nicht unbedingt für die Grundfunktion zur Herstellung von stabilen Emulsionen erforderlich, die Rost umwandeln und einen dauerhaften Überzug auf den Eisenflächen erzeugen. Unter diesen Additiven sind solche Materialien wie Koaleszierungshilfsmittel, Weichmacher, Verdickungsmittel und Gefrier-Auftau-Stabilisatoren; Netzmittel, Entschäumer, Füllstoffe, Konservierungsmittel, Dispergierungshilfsmittel, Flieseigenschaften regelnde Hilfsmittel, Pigmente und andere säurestabile, emulgierbare dispergierbare Harze. Die Hinzufügung von derartigen Additiven ist jedoch prinzipiell nur für den Zweck einer Modifizierung und einer Anpassung der Sekundärcharakteristiken der Formulierung gedacht.

Es ist wichtig, festzustellen, dass die Vorteile der erfindungsgemässen Formulierungen durch den Einschluss von ionisch stabilisierten filmbildenden Latices hervorgerufen werden, die Säuregruppen besitzen, welche kovalent an die Latex-Polymermoleküle gebunden sind, wodurch die Notwendigkeit für Fremdsäuren (external acid) bzw. äussere Säuren vermieden wird.

Fremdsäuren oder ihre Säuresalze können als anorganische oder organische Säuren definiert werden, die echte Lösungen in Wasser bilden, im Gegensatz zu organischen kolloidalen Lösungen, die z.B. durch Polyacrylsäure und andere Schutzkolloide und Verdickungsmittel gebildet werden, und Emulsionen, z.B. Säurelatices, wie oben beschrieben. Fremdsäuren sind weiterhin von sauren Emulgatoren, Dispergiermitteln oder Netzmitteln verschieden, und zwar weil sie keine Grenzflächen- und Oberflächenaktivitäten haben, wenn ein echtes oberflächenaktives Mittel fehlt.

Die Verwendung des Ausdruckes «Latices, die Säure-

gruppen besitzen» soll sich auf Latices beziehen, die Säuregruppen, z.B. Carboxyl- oder Sulfonatgruppen, in der Struktur ihrer Moleküle kovalent gebunden enthalten und die beständig in einer wässrigen Lösung sind. Der Einbau der Säuregruppen in die Moleküle verleiht der wässrigen Phase Acidität, wodurch die Umwandlung durch das chelatbildende Mittel initiiert wird. Filme, die eine ausgezeichnete Adhäsion besitzen, können aufgrund der Tendenz zur Bildung von sekundären Bindungen auf dem Metall hergestellt werden. Wenn derartige Polymere in der wässrigen Lösung dispergiert werden, zeigen sich die Säureeigenschaften durch niedrige pH-Werte der Latices. Die pH-Werte liegen definitiv im sauren Bereich und reichen von ungefähr 4 bis hinunter zu 2 und sogar noch niedriger, wobei der bevorzugte Bereich zwischen 2,0 und 3,5 liegt, da das Eisenion dazu neigt auszufallen, wenn der pH-Wert steigt. Derartige säurefunktionelle Latices sind leicht von einer grossen Anzahl von Herstellern erhältliche Handelsprodukte und werden als Klebstoffe, zum Laminieren und dergleichen und weniger als Überzüge verwendet.

Typische Latices können jedoch, wie nachfolgend beschrieben, im Labormassstab in kleinen Mengen in einer Druckflasche hergestellt werden:

Herstellung 1	Gew. %
Wasser	47,6
Natriumdodecyl-oxydibenzoldisulfonat	2,1
Styrol	29,2
Acrylsäure	1,5
Kaliumpersulfat	0,2
Butadien	19,4

Das Wasser, oberflächenaktive Mittel, Styrol und Acrylsäure werden in die Druckflasche eingebracht. Die Flasche wird gut geschüttelt, und nach kurzem Aufbewahren in der Kälte werden Kaliumpersulfat und Butadien hinzugefügt. Die Flasche wurde verschlossen und in ein Flaschenreaktionsgefäss gebracht, wo man sie bei 10 bis 20°C eine halbe Stunde lang auftauen liess. Nach Beendigung des Auftauens wurde das Wasserbad auf eine Reaktionstemperatur von 50°C gebracht, sechs Stunden bei dieser Temperatur gehalten und anschliessend weiter bis auf 70° erhitzt und bei dieser Temperatur weitere zwei Stunden lang gehalten.

Der dabei erhaltene Latex hatte die folgenden charakteristischen Merkmale:

Nichtflüchtige Bestandteile	49%
Koagulum pH-Wert 3,5	1%

Herstellung 2 Startcharge	Gew.- Teile
1. Wasser	35,2
2. Sipex JKB	5,7
3. Äthylacrylat	5,0
4. Methacrylsäure	1,7
Voremulsion	
5. Wasser	17,6
6. Sipex JKB	1,4
7. Äthylacrylat	28,9
8. Methacrylsäure	4,3
9. Kaliumpersulfat	0,13
	99,93

a) Die Bestandteile 1 bis 4 wurden in die Reaktionsflasche in der Reihenfolge wie oben angegeben eingebracht, wobei jedoch dem Sipex JKB erlaubt wurde, sich vor der Hinzufügung der Monomere aufzulösen.

5 b) Ausreichende Bewegung, um eine Emulsion zu bilden.

c) Hinzufügung von Bestandteil 9 in die Flasche und unter Erhitzen auf 70°C umrühren.

d) Herstellung der Voremulsion aus den Bestandteilen 5 bis 8 und Beginn der Hinzufügung dieser Mixtur in die Reaktionsflasche, sobald ein exothermer Vorgang bemerkt wurde. Beibehaltung der Temperatur von 70 bis 75°C während der Zugabezeit, die 1 ¼ bis 2 Stunden war.

e) Als die Hinzufügung beendet war, wurden die Bestandteile bis auf 85°C erhitzt und diese Temperatur eine halbe 15 Stunde aufrechterhalten.

f) Abkühlung auf Raumtemperatur und Entleerung.

Der dabei erhaltene Latex hatte die folgenden charakteristischen Merkmale:

20 Nichtflüchtige Bestandteile	42%
Viskosität bei ca. 30°C	125 mPa·s (Brookfield RVF # 2 Spindel, 20 Umdrehungen pro Minute)

25 pH-Wert 2,3

Die obigen Latices in nicht neutralisierter Form werden normalerweise nicht als Oberflächenbeschichtungen formuliert, und zwar aufgrund ihrer Tendenz, Metallbehälter zu 30 korrodieren, eine Pigmentinstabilität zu bilden und «Blitz»-Rosten von Stahl zu verursachen. Stattdessen werden sie als Klebstoffe, zum Laminieren und als Flockenbindemittel verwendet. Wenn sie jedoch in den Mitteln nach der Erfindung verwendet werden, leiten diese säurefunktionellen Latexe 35 nicht nur den Umwandlungsprozess ein, sondern produzieren auch zähe, dauerhafte und anhaftende Überzüge auf Eisenflächen, wobei die Überzüge eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Feuchtigkeit und Salznebel gezeigt haben, weil zusätzliche, fremde, wasserlösliche Säuren nicht 40 erforderlich sind.

Die Latices, die für die Verwendung in dem Rostumwandlermittel geeignet sind, können aus einem breiten Bereich von polymerbildenden Molekülen gewählt werden, von denen die folgenden Beispiele sind:

45 Vinylchlorid / Acrylatcopolymere
Vinylidenchlorid / Acrylatcopolymere
Vinylacetat / Acrylatcopolymere
Vinylacetat / Vinylchlorid / Acrylsäurecopolymere
50 Vinylidenchloride-Butadien-Acrylsäurecopolymere
Cyclische Kohlenwasserstoffpolymere (sulfoniert)
Acrylatcopolymere
Methacrylatcopolymere
Vinylacetat / Äthylen / Acrylsäurecopolymere
55 Styrol / Butadien / Acrylonitril / Acrylsäurecopolymere
Styrol / Butadien / Acrylsäurecopolymere

Im allgemeinen werden ungesättigte Säuren für die Copolymerisierung bei Polymeren verwendet, die durch radikalische Reaktionen hergestellt wurden, wofür Itakon-, 60 Fumar-, Acryl- und Methacrylsäure typisch sind. Eine Sulfonierung von z.B. Kohlenwasserstoffen kann mit Schwefelsäure durchgeführt werden.

Polymere aus irgendwelchen der oben angegebenen individuellen Monomeren, die mit Säurematerialien copolymerisiert sind, sind ebenso nützlich wie auch andere verwandte Säurepolymere und Kombinationen aus Polymeren. Die spezifische Auswahl hängt im allgemeinen von der Fähigkeit des

Polymeren ab, einen wasserresistenten Film in der erwarteten Umgebung zu bilden, in der die zu verwendende chelatbildende Formulierung beständig ist, z.B. hydrolyseresistent in einem wässrigen Medium mit niedrigem Ph, und/oder von der Verfügbarkeit und den Kosten.

Wie oben angegeben, können alle Latices mit verschiedenen Mengen von Säure hergestellt werden, es werden jedoch Latices besonders bevorzugt, die einen pH-Wert von ungefähr 2 bis 3,5 aufweisen und 1 bis 20 Gewichtsprozent saure Monomere enthalten.

Die Latices können im Handel beschafft oder in der Form einer wässrigen Öl-in-Wasser-Emulsion hergestellt werden, in der der Polymerfeststoffgehalt in einem Bereich von ungefähr 35 bis 65 Gewichtsprozent, mehr oder weniger, des Latex liegen kann. Hierzu wird z.B. auf die Latexherstellung wie in den Herstellungen 1 und 2 genannt verwiesen.

Die kommerziellen Emulsionen sind mit oberflächenaktiven Mitteln stabilisiert, die normalerweise in den hergestellten Produkten eingebracht sind. Die oberflächenaktiven Mittel können entweder anionaktiv oder kationaktiv sein, wobei alle derartigen oberflächenaktiven Mittel in erfindungsgemässen Mitteln verträglich sind. Für die Zwecke der Erfindung sind jedoch Emulsionen, die mit nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln und/oder nichtionischen Schutzkolloiden stabilisiert sind, nicht geeignet. Derartige nichtionogen stabilisierte Emulsionen koagulieren während der Herstellung oder während der Lagerung in Gegenwart der rostumwandeln chelatbildenden Mittel. Die am bevorzugtesten Emulgatoren sind die anionaktiven, insbesondere Alkylarylsulfonate. Andere oberflächenaktive Mittel, die säurebeständig sind und die keine Koagulation verursachen und in Gegenwart von chelatbildenden Mitteln nicht während der Lagerung ausfallen, sind ebenfalls geeignet.

Geeignete Materialien zum Herstellen von chelatgebundenem Eisen im Hexaquo-(Fe³⁺)-Zustand sind die Polyhydroxyphenole und Polyhydroxyphenylcarbonsäuren sowie Tannine. Die bekanntesten Vertreter dieser Verbindungskategorie sind Tannine, die in der Natur weit verbreitet sind. Tannine werden lose eingeteilt in zwei Typen: (1) hydrolysierbare Typen oder (Pyrogallol)-Tannine, (2) kondensierte (oder Brenzkatechin)-Tannine, entsprechend den Produkten, die sie bei der Hydrolyse mit Mineralsäure bilden, das heisst wasserlösliche Produkte aus hydrolysierbaren und ein Niederschlag (Phlobaphene) aus kondensierten Typen. Es gibt auch «gemischte» Typen.

Hydrolysierbare Tannine enthalten Metapolygallussäure (oder Gallussäureglucoside), Ellagsäureglucoside und Chinasäureester der Gallus- und Metapolygallussäure. Tannine können Molekulargewichte von über 2000 haben und eine Phenolhydroxylfunktionalität von 23 oder mehr. Das spezifische Tannin wird im allgemeinen durch eine pflanzliche Quelle definiert, aus der es extrahiert wurde. Derartige hydrolysierbare Tannine können aus Galle (oder Galläpfeln), Myrabolane, Kastanienholz, Divi-Divi-Hülsen, Valonea, Sumach oder Cinchona, kondensierte Tannine können aus Quebracho, Mimosa (Acacia oder australische Acacia), Mangrovenrinde (Katechu), Eiche, Gambir und Kastanien abgeleitet werden. Bestimmte Naturharze und Gummis enthalten ebenfalls Tannine oder ähnliche Polyhydroxyphenol-Chelatbildungsmittel, wie z.B. Acajugummi, Akaroidharz (Yucca) und polymerisiertes Urushiol.

Für die Zwecke der Erfindung sind beide Klassen von Tanninen befriedigend, sofern ihre besondere Sorte wasserlöslich ist. Die hydrolysierbaren Typen werden bevorzugt, und zwar aufgrund ihrer höheren Hydroxylfunktionalität.

Synthetische Tannine und Tannine aus anderen Quellen zeigen ebenfalls eine chelatbildende Fähigkeit. Dies ist offenbar auf die Gegenwart von zwei oder mehr phenoli-

schen Oxysubstituenten, z.B. in Benzol oder Benzoessäure, zurückzuführen, wobei wenigstens zwei Hydroxyle ortho zueinander sind. Beispiele für derartige Derivate sind: 2,3-Dihydroxybenzoessäure (o-Pyrocatechusäure); 3,4-Dihydroxybenzoessäure (Protocatechusäure) und Pyrocatechol.

Ebenso sind 2, 3, 4-Trihydroxybenzoessäure; 2, 4, 5-Trihydroxybenzoessäure; 3, 4, 5-Trihydroxybenzoessäure (Gallussäure) und Pyrogallol verwendbar; ebenso wie andere Tannine wie z.B. Ellagsäure, brauchbar sind.

Besonders bevorzugt werden von den oben angegebenen Gruppen aufgrund der Nähe der Hydroxylsubstituenten Pyrocatechusäure; 2, 3, 4-Trihydroxybenzoessäure; und Gallussäure. Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit wird Gallussäure bevorzugt. Kombinationen aus Tannin und Gallussäure sind vorteilhaft, da Tannin das Lösungsvermögen von Wasser für Gallussäure erhöht. Derartige Mixturen zeigen auch Lösungsstabilität, ebenso wie eine grössere Beständigkeit gegen Feuchtigkeit des Latexfilmes.

Der dritte wichtige Bestandteil der Rostumwandlungsformulierung ist Wasser, das definitionsgemäss den flüssigen Teil des Latex bildet und das weiterhin als das Lösungsmittel für die Rostumwandler dient. Somit enthalten die Rostumwandlungsformulierungen z.B. einen ionisch stabilisierten säurefunktionellen Latex von niederem pH-Wert, Tannine als chelatbildende Mittel und Wasser. Wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich wird, ergibt eine Formulierung mit nur den oben angegebenen Komponenten ein sehr nützliches und brauchbares Korrosionsschutzgrundiermittel.

Allgemein gesprochen, sind die Prozentgehalte der wichtigsten Komponenten in dieser Formulierung, das heisst: Latex, das chelatbildende Mittel und Wasser, nicht kritisch. Wasser macht jedoch in der Regel den grössten Anteil aus und liegt bei den bevorzugtesten Gemischen in einem Bereich von 30 bis 80 Gewichtsprozenten. Latex ist der zweitwichtigste Bestandteil, der normalerweise in der Nähe von ungefähr 20 bis 65 Gewichtsprozent liegt. Der chelatbildende Bestandteil kann in wesentlich geringerem Prozentsatz als die beiden anderen zwei Komponenten vorhanden sein, z.B. in der Gegend von vielleicht 1 bis 15 Gewichtsprozent, wobei ein bevorzugter Bereich bei 2 bis 8 ist. Das Verhältnis der Gewichtsprozente kann von den oben angegebenen Werten abweichen, ohne dass die Rostumwandlungs- und Filmbildungseigenschaften der Formulierung ernsthaft davon beeinflusst werden.

Obwohl diese drei Bestandteile sehr zufriedenstellende und brauchbare Kompositionen darstellen, können die Sekundärcharakteristiken der Formulierung durch die Hinzufügung von anderen Komponenten angepasst werden. Es kann z.B. wünschenswert sein, eine verdickte und/oder thixotrope Komposition zu bilden; Weichmacher können hinzugefügt werden, um die Flexibilität des gebildeten Latexfilmes zu erhöhen; Koaleszierungshilfsmittel können wünschenswert sein, um eine geeignete Filmbildung sicherzustellen; Gefrier-Auftau-Stabilisatoren können ebenso hinzugefügt werden wie Netzmittel, Entschäumer, Füllstoffe, Pigmente, Konservierungsmittel, Dispergierhilfsmittel, das Fließverhalten steuernde Hilfsmittel und andere säurebeständige wasserlösliche Harze oder emulgierte Harze.

Um bei den koaleszierenden Eigenschaften der Latex zu helfen, können solche Materialien wie die Äthyläther von Diäthylenglycolacetat, der Butyläther von Diäthylenglycolacetat, der Propyläther von 1,2-Propylenglycol oder Hexylenglycol hinzugefügt werden. Der Äthyläther von Diäthylenglycolacetat ist das bevorzugte Koaleszierungshilfsmittel für die Verwendung bei den erfindungsgemässen Formulierungen. Wenn sie hinzugefügt werden, werden solche Koaleszierungshilfsmittel jedoch sehr häufig bei vielleicht 1 bis 5 Gewichtsprozent liegen.

Weichmacher, wie z.B. Phthalsäureester, Adipinsäureester, Sebazinsäureester oder Azelainsäureester, können ebenfalls für die Formulierung verwendet werden, um die Flexibilität des daraus resultierenden Latexfilmes zu erhöhen. Wenn es gewünscht wird, können anionische thixotrope Mittel und Verdickungsmittel, wie z.B. karboxylierte Polyvinyle, Polymethylvinyläther / Maleinsäurecopolymere, Alginsäure, Karboxymethylcellulose, raffiniertes Agar, Cellulosesäure, Karboxymethylguar, Karboxymethylkarobin und Polyacrylsäure, hinzugefügt werden. Diese Materialien können als Partialsalze, wenn es gewünscht wird, verwendet werden. Die bevorzugtesten Verdickungsmittel sind die Alginsäure und ihre Partialsalze.

Gefrier-Auftau-Stabilisatoren, wie z.B. Glycole oder andere Materialien, können verwendet werden. Glycole, wie z.B. Äthylen-, Propylen- und Hexylenglycol, sind Beispiele ebenso wie andere Materialien, wie z.B. Salze von N-COCO- β -Aminobuttersäure oder das geschützte Produkt Dalpad A der Firma Dow Chemical Co. oder Nopco 2225-C der Firma Nopco Chemical Co.; Äthylen- oder Propylenglycol werden bevorzugt.

Netzmittel sind z.B. die oberflächenaktiven Mittel, welche oben unter den Emulgatoren angegeben sind, insbesondere die acetylenischen Derivate und fluorchemische oberflächenaktive Mittel.

Entschäumer, wie z.B. 2,4,7,9-Tetramethyl-5-decin-4,7-diol oder geschützte Typen, wie z.B. Hodag PU 218 der Firma Hodag Chemical Co., Colloid 581-B der Firma Colloid Inc., Nopco JMY und Nopco NXZ der Nopco Chemical Co., Nilfoam C der Naftone Inc., können ebenfalls verwendet werden, und zwar im allgemeinen in einem Prozentsatz von weniger als 1%. Füllstoffe, wie z.B. Baryte, Tone, Talke, Glimmer und Kieselerden, können hinzugefügt werden, um die Kosten zu erniedrigen und die Härte und Wasserbeständigkeit der resultierenden Filme zu erhöhen. Ausgewählte Pigmente können ebenfalls beigemischt werden, um die Korrosionsbeständigkeit der getrockneten Filme zu verbessern. Aufgrund der Natur des Systemes sind sie beschränkt, aber Magnetit und/oder Titanoxid (Rutil) können verwendet werden.

Dispergierhilfsmittel können ebenfalls eingesetzt werden, um bei Pigment- und/oder Füllstoffdispersionen zu helfen. Lecithinderivate, wie z.B. Kelesin 1081 der Firma Spencer Kellogg Co., Daxas 21 der Firma Dewey & Almy Co. und Tamol 731 der Firma Rohm & Haas Co., können verwendet werden, wobei die beiden letzteren Salze von kondensierten Naphthalinsulfonsäuren sind und bevorzugt werden. Hilfsmittel zur Steuerung des Fliessverhaltens können ebenfalls verwendet werden, um einen glatten gleichmässigen Fluss des Belages bei der Anwendung sicherzustellen, eine einheitliche Filmdicke auf dem Substrat zu ergeben und Oberflächenfehler, wie z.B. Feinlunker, Materialfehler und Bürstenstrichmarkierungen, auszulöschen. Viele der Netzmittel und stabilisierenden oberflächenaktiven Mittel, die oben angegeben sind, können auch diese Aufgabe übernehmen. Andere säurebeständige in Wasser dispergierte oder emulgierte Harze können mit den primären Latices vermischt werden, um die Filmeigenschaften zu verändern oder die Kosten zu erniedrigen. Emulsionen, wie z.B. Picopale A 101 der Firma Hercules Inc. (ein sulfonierter hochmolekularer zyklischer Petroleumkohlenwasserstoff) und Witcobond W 106 (Urethan-latex) der Firma Witco Chemical Co., sind nützlich.

Die Geschwindigkeit der Rostumwandlung in den Eisenkomplex in Gegenwart der Tannine oder der anderen chelatbildenden Mittel ist in hohem Masse von dem pH-Wert der Rostumwandlerformulierung abhängig. Je niedriger der pH-Wert ist, desto schneller findet die Umwandlung statt. Da die Rostumwandlerformulierungen nach der Erfindung in

der Regel saure pH-Werte von 3,5 oder weniger haben, findet die Umwandlung mit einer vernünftigen Geschwindigkeit statt. Höhere pH-Werte resultieren in einer reduzierten Löslichkeit der Ferriionen und erniedrigen die Reaktionsgeschwindigkeiten.

Um mit diesen Rostumwandlungslacken einen maximalen Langzeitschutz vor einem weiteren Rosten zu erreichen, können bestimmte Vorkehrungen getroffen werden. Angerostete Oberflächen können abgeschliffen werden, damit Rost und/oder andere Überzüge, die nicht fest mit dem Substrat verbunden sind, entfernt werden. Walzzunder kann entfernt werden. Die Oberfläche kann von wasserlöslichen Chloriden oder Sulfaten gereinigt und entfettet werden. Es sollten genügend Materialsichten aufgebracht werden, damit eine getrocknete Filmdicke von ungefähr 0,05 bis 0,1 mm erreicht wird, und jede Schicht sollte sich vor Aufbringung der nächsten Schicht trocken anfühlen. Der Lack sollte 16 bis 24 Stunden trocknen können, bevor eine Deckbeschichtung aufgebracht wird, und der so beschichtete Gegenstand sollte 7 bis 10 Tage trocknen können, bevor er korrosiven Umgebungen ausgesetzt wird.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen verschiedene Rostumwandlerformulierungen, die unter die Erfindung fallen, und auch das Verfahren zur Herstellung der Rostumwandlerformulierungen.

Beispiel 1

Eine einfache Drei-Komponenten-Rostumwandlungsformulierung gemäss der Erfindung wurde hergestellt unter Benutzung von Tannin, einem karboxylierten Vinylchlorid/Akrylcopolymer und Wasser. Das karboxylierte Vinylchlorid/Akrylcopolymer war ein Latex, der mit einem anionischen oberflächenaktiven Mittel stabilisiert war. Die Latexemulsion hatte einen pH-Wert von 2,2, eine Glasumwandlungstemperatur von +7°C und enthielt 50 Gewichtsprozent nichtflüchtige Bestandteile.

Die Rostumwandlerformulierung wurde durch Auflösung des Tannins in erhitztem Wasser (50–60 Grad C) hergestellt. Die Lösung von Tannin in Wasser wurde anschliessend gekühlt bis auf ca. 25–35°C und dann mit der Latexemulsion unter Verwendung eines Rührwerks vermischt.

Das daraus resultierende Gemisch enthielt, in Gewichtsprozent, 60% Latex, 6% Tannin und 34% zugegebenes Wasser. Der pH-Wert der Rostumwandlerformulierung war 2,0–2,5, und sie enthielt 36 Gewichtsprozent nichtflüchtige Bestandteile.

Die daraus resultierende Formulierung war milchig weiss in der Farbe, und nachdem sie Raumtemperatur erreicht hatte, wurde sie auf eine leicht rostige Platte gestrichen, die mit einer Drahtbürste behandelt worden war, um losen Rost zu entfernen. Innerhalb von 5 Minuten war die Plattenfläche mit einer blauschwarzen Schicht bedeckt, die nach einer Trocknung von 48 Stunden eine ausgezeichnete Adhäsion hatte, zäh war und eine gute Beständigkeit gegenüber Wasser und Salznebel besass.

Beispiel 2

Eine Formulierung, die die Komponenten in den gleichen Mengen wie in dem Beispiel 1 enthielt, mit dem Unterschied, dass sie eine karboxylierte Vinylidenchlorid/Akrylester-Copolymeremulsion enthielt, wurde hergestellt. Die Copolymeremulsion hatte einen pH-Wert von 2,0 und eine Glasumwandlungstemperatur von +7°C und enthielt 51% nichtflüchtige Bestandteile. Nachdem sie in der gleichen Weise wie in dem Beispiel 1 beschrieben hergestellt worden war, wurde das daraus resultierende Erzeugnis auf eine leicht angerostete Platte gestrichen, nachdem loser Rost entfernt worden war. Wie in dem Falle des Beispiels 1 wurde ein blauschwarzer

Überzug auf der Plattenfläche innerhalb 5 Minuten gebildet. Der auf der Plattenfläche zurückbleibende Film war jedoch gegenüber dem durch das Beispiel 1 gebildeten Film in seiner Beständigkeit gegen Feuchtigkeit verbessert. Dieses Ergebnis wurde erwartet, da das Polymer wegen seiner ausgezeichneten Beständigkeit gegen Feuchtigkeitsdurchgang ausgewählt war.

Beispiel 3

Eine Rostumwandlerformulierung wurde mit einem Weichmacher, einem Koaleszierungshilfsmittel und einem Verdickungsmittel als Additive hergestellt. Ein karboxyliertes Akrylcopolymer, das Akrylnitril enthielt und dessen wässrige Emulsion mit einem anionaktiven oberflächenaktiven Mittel stabilisiert war, wurde in der Formulierung verwendet. Die Latexemulsion hatte einen pH-Wert von 2,5 und eine Glasumwandlungstemperatur von +33°C und enthielt 50% nichtflüchtige Bestandteile.

Die Rostumwandlerformulierung hatte 60,6 Gewichtsprozent Latexemulsion, 3,0 Gewichtsprozent Tannin, 3,1 Gewichtsprozent Dioctylphthalat (Weichmacher), 2,5 Gewichtsprozent Äthyläther von Diäthylenglycolacetat (Koaleszierungshilfsmittel), 0,4 Gewichtsprozent saures Salz der Alginsäure (Verdickungsmittel) und 30,8 Gewichtsprozent zugefügtes Wasser.

Die Formulierung wurde dadurch hergestellt, dass zuerst Tannin in Wasser bei ca. 50–60°C aufgelöst wurde. Das Verdickungsmittel wurde mit dem Koaleszierungshilfsmittel vorgemischt und anschliessend der Tanninlösung unter Rühren beigemischt. Als das Verdickungsmittel vollständig aufgelöst war, wurde der Latex mit weiterem Rühren hinzugefügt. Nachdem der Latex vollständig in das Tannin und Wasser eingemischt war, wurde der Weichmacher langsam bei sehr schneller Rührbewegung zugegeben.

Die daraus resultierende Formulierung hatte einen pH-Wert von 2,7 und enthielt 35,0% nichtflüchtiger Bestandteile.

Eine Probe der obigen Formulierung wurde auf eine leicht angerostete Platte gestrichen, die vorher mit einer Drahtbürste zum Entfernen von losem Rost bearbeitet worden war. Der Überzug konnte über Nacht trocknen. Ein zweiter Überzug wurde aufgebracht, und nach einer Trocknung über Nacht wurde dieser mit einem Überzug aus auf Öl basierendem Lack überstrichen. Nach Trocknung während einer Woche wurde die Platte 200 Stunden einem 5%igen Salznebel ausgesetzt. Nach dem Ende der Salznebelbehandlung waren nur sehr wenig neue Rostbildung und überhaupt keine Blasenbildung sichtbar. Die zurückgebliebene Schutzschicht hatte noch eine ausgezeichnete Adhäsion, als sie durch Aufbringung eines Bandes, und zwar kreuzweise, auf die Platte und anschliessendes Abziehen geprüft wurde.

Beispiel 4

Eine andere Probe einer Rostumwandlerformulierung wurde unter Verwendung einer Kombination aus Tannin und Gallussäure sowie karboxyliertem Styrol/Butadienlatex hergestellt. Die wässrige Styrol/Butadienlatexemulsion war mit einem anionaktiven oberflächenaktiven Mittel stabilisiert. Die Latexemulsion hatte einen pH-Wert von 4,3 und eine Glasumwandlungstemperatur von 27°C und enthielt 46% nichtflüchtige Bestandteile.

Die Probe wurde durch Auflösen von Tannin und Gallussäure in Wasser bei ca. 55–65°C hergestellt. Ein saures Salz der Alginsäure als Verdickungsmittel und ein Äthyläther von Diäthylenglycolacetat als Koaleszierungshilfsmittel wurden vorgemischt und der Säurelösung unter Rühren zugegeben. Als das Verdickungsmittel aufgelöst war, wurde die Latexemulsion unter Rühren zugegeben, wonach ein Phthalat-

weichmacher mit sehr schnellem Rühren zugesetzt wurde.

Die daraus resultierende Probe hatte die folgende Zusammensetzung: Latexemulsion 62,1 Gew.%, Tannin 0,5 Gew.%, Gallussäure 1,5 Gew.%, Alginsalz 0,3 Gew.%, Koaleszierungsmittel 2,5 Gew.%, Phthalatweichmacher 3,1 Gew.% und zugesetztes Wasser 30,3 Gew.%. Die Probe hatte einen pH-Wert von 3,5 und enthielt 34,0% nichtflüchtige Bestandteile.

Eine leicht angerostete vorher mit einer Drahtbürste behandelte Platte wurde mit dieser Probe angestrichen, und nach einer Trocknung wurde ein zweiter Überzug aufgebracht. Nach Trocknung während 24 Stunden war die Platte mit einem zähen schwarzen Überzug bedeckt, der dann einen Deckanstrich mit einer Schicht aus einem auf Öl basierenden Dauerlack erhielt. Nach Trocknung während einer Woche wurde die Platte mit einem X beschriftet dann 200 Stunden einem Salznebel ausgesetzt. Entlang der Ränder der Schrift war dann eine Unterhohlung von weniger als 1,5 mm mit sehr wenigen Blasen oder Rostpunkten an anderen Stellen der Platte vorhanden. Die Schicht hatte eine ausgezeichnete Adhäsion, als ein Band kreuzweise aufgebracht wurde und anschliessend abgezogen wurde. Der schwarze Lacküberzug konnte nicht entfernt werden, und zwar auch nicht nach mehreren Anwendungen des Farbabstreifers.

Beispiel 5

Eine Probe, die exakt dem Beispiel 4 glich, wurde hergestellt mit der Ausnahme, dass die Gallussäure weggelassen war und Tannin bis zu 2% zugegeben war. Der Test wie in dem Beispiel 4 wurde wiederholt, und ähnliche Ergebnisse wurden erhalten mit der Ausnahme, dass mehr Blasen auf der Testplatte festgestellt wurden. Es wird postuliert, dass die Blasenbildung auf die Tatsache zurückzuführen war, dass Tannin in kaltem Wasser löslich ist und auslaugbarer ist, wohingegen Gallussäure nur in heissem Wasser löslich ist. Danach sieht es so aus, dass ein Film, der nur Tannin allein enthält, wasserempfindlicher ist als ein Film, der Gallussäure oder eine Kombination aus Gallussäure und Tannin enthält.

Beispiele 6–9

Ergebnisse, die den mit der Formulierung nach dem Beispiel 4 erhaltenen ähnlich waren, wurden erhalten, wenn andere Proben hergestellt wurden, deren einzige Änderung in den Komponenten verschiedene karboxylierte Latexemulsionen waren. Die Prozentsätze waren die gleichen wie in dem Beispiel 4.

6. Vinylchlorid/Acrylsäurecopolymer – Endformulierung: pH-Wert 3,3, nichtflüchtige Bestandteile 35%
7. Styrol/Acrylester/Acrylsäurecopolymer – Endformulierung: pH-Wert, 2,5, nichtflüchtige Bestandteile 37%
8. Styrol/Butadien/Acrylnitril/Acrylsäurecopolymer – die Endformulierung hatte einen pH-Wert von 3,1 und 36% nichtflüchtige Bestandteile
9. Vinylacetat/Acrylsäurecopolymer – die Endformulierung hatte einen pH-Wert von 3,5 und 35% nichtflüchtige Bestandteile.

Beispiel 10

(Vergleich)
Um die Wirkung von nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln auf die Rostumwandlerformulierungen zu bestimmen, wurden Proben ähnlich den Beispielen 4 und 9 hergestellt, wobei Latices, die mit Mischungen aus anionaktiven und nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln stabilisiert waren, benützt wurden. In Gegenwart von nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln konnten die Materialien nicht zu Ende verarbeitet werden, weil sich auf Zusatz der

Latexemulsion zu der Tanninlösung Klumpen von Koagulat bildeten.

Als ein weiterer Test für die Brauchbarkeit von einem nicht-iogenen oberflächenaktiven Mittel wurden Tanninlösungen mit nichtionogenen oberflächenaktiven Mitteln behandelt, die im allgemeinen während der Herstellung von Latices verwendet wurden. Die Tanninlösung koagulierte sofort, womit angezeigt wurde, dass nichtionogene oberflächenaktive Mittel nicht in den erfindungsgemässen Formulierungen verwendet werden können.

Beispiel 11

(Vergleich)

Um abschätzen zu können, ob der pH-Wert wichtig ist für die Wirkung der Rostumwandlungsmittel, wurde eine Probe hergestellt ähnlich der in dem Beispiel 5 aufgezeigten, mit der Ausnahme, dass das Alginatverdickungsmittel weggelassen wurde und die Latexemulsion mit Ammoniumhydroxid auf einen pH-Wert von 7,5 bis 8,0 neutralisiert wurde. Das Ammoniumhydroxid wurde langsam unter gutem Rühren zugegeben. Dabei trat eine beträchtliche Verdickung auf, da die Carbonsäurefunktionalität des Latex neutralisiert wurde. Das daraus hergestellte basische Material wurde auf angerosteten Stahl gestrichen, aber eine Schwärzung trat nicht ein, und zwar nicht einmal nach mehreren Stunden.

Beispiel 12

(Vergleich)

Eine Probe, die exakt gleich der in dem Beispiel 5 genannten Probe war, wurde hergestellt mit der Ausnahme, dass eine säurestabile, nicht karboxylierte Styrol/Butadienlatexemulsion benutzt wurde. Um jedoch der Formulierung nach dem Beispiel 5 so nahe wie möglich zu kommen, wurde Ameisensäure hinzugegeben, um einen pH-Wert von 2,7 bis 3,0 zu ergeben. Proben der Formulierungen der Beispiele 5 und 12 wurden dann auf rostigen Stahl gestrichen und getrocknet. Die daraus resultierenden Filme wurden dann mit einem kreuzweise über die Platten gelegten adhäsiven Band geprüft. Der karboxylierte Latexansatz, das heisst Beispiel 5, gab eine grössere Adhäsion.

In einem anderen Test wurde das Material des Beispiels 5 auf eine Glasplatte und auch auf eine mit einer Drahtbürste gereinigte rostige Platte gestrichen. Nach einer Trocknung von 48 Stunden wurden beide Platten kochendem Wasser ausgesetzt. Die Probe auf der Glasplatte erweichte beträchtlich, wohingegen die Probe auf der rostigen Platte unbeeinflusst blieb. In der Tat nahm die Zähigkeit der Schutzschicht auf der rostigen Platte nach dieser Behandlung zu.

Der Versuch zeigt, dass eine Ferrichelatbildung tatsächlich die daraus resultierende Latexfilmschicht vernetzen kann.

Beispiel 13

(Vergleich)

Um verschiedene andere Charakteristiken der erfindungsgemässen Formulierungen zu prüfen, wurden verschiedene zusätzliche Tests durchgeführt. Eine Probe des Beispiels 5 wurde auf eine mit einer Drahtbürste behandelte ungerostete Stahlplatte gestrichen. Ein schwarzer Überzug wurde schnell gebildet, aber die Adhäsion des resultierenden Filmes war viel schlechter, als wenn das gleiche Material auf eine mit

einer Drahtbürste behandelte angerostete Platte gestrichen worden wäre.

Eine Probe des Beispiels 5 wurde auf eine sehr stark angerostete Platte gestrichen, wobei etwas von dem losen Rost entfernt worden war. Obwohl ein zäher schwarzer Überzug sehr schnell gebildet wurde, fand man bei einer weiteren Untersuchung, dass etwas nicht umgewandelter Rost noch unter dem Polymerfilm verblieben war. Die Adhäsion dieser Schicht an der sehr stark angerosteten Platte war somit schlechter als die Adhäsion auf einer Platte, die frei von losem Rost war. Das Ergebnis dieses Versuches zeigt, dass es ratsam ist mit einer Drahtbürste losen Rost vor der Anwendung der Rostumwandlerformulierung abzubürsten.

Proben der Beispiele 1 bis 5 wurden eine Woche bei Temperaturen von ca. 60° zusammen mit einem im Handel befindlichen Rostumwandlerlatexlack aufbewahrt. Die Proben der Beispiele 1 bis 5 zeigten keine Anzeichen von Verdickung oder Koagulation, wohingegen die im Handel befindlichen Rostumwandlerlatexansätze koagulierten und instabil wurden.

Eine Probe des Beispiels 5 wurde auf ein angelaufenes Kupferrohr gestrichen, das entfettet war und von dem Flächen mit grünen Salzen abgeschliffen wurden. Das Material wurde bei dieser Anwendung aufgehellt und verblieb so auch nach der Trocknung. Der Film haftete sehr stark daran und blieb nach einer Bewitterung im Freien 6 Monate ohne Deckschicht einwandfrei.

Eine Aluminiumplatte (Legierungstyp 2024-T3) wurde entfettet und mit dem Material des Beispiels 5 beschichtet. Auf der Oberfläche trat keine sichtbare Änderung in Erscheinung, aber die Formulierung ergab eine sehr gut bindende Schicht (wahrscheinlich aufgrund der leichten Ätzung der Oberfläche durch das saure Polymer), die keine Zeichen einer Veränderung nach 6 Monaten im Freien ohne Deckschicht zeigte. Eine galvanisierte Platte mit schweren Vorsprüngen wurde mit einer Probe des Beispiels 5 beschichtet. Dabei wurde ein schaumiger wolkiger Film mit nur schwacher Adhäsion gebildet. Als die Platte mit Schleifpapier abgeschliffen wurde und beschichtet wurde, wurde eine klare Beschichtung gebildet, die eine ausgezeichnete Adhäsion hatte und keine Zeichen einer Veränderung nach 6 Monaten im Freien ohne Deckschicht zeigte.

Anwendbarkeit der Erfindung

Im Rückblick nach den oben angegebenen Ausführungen ist festzustellen, dass die Rostumwandlerformulierungen der vorliegenden Erfindung die Fähigkeit besitzen, angerostete Oberflächen in Eisenkomplexe umzuwandeln. Zusätzlich bieten die entstandenen Filme einen guten Schutz gegen weiteres Rosten der darunterliegenden Metallflächen, wenn diese deckbeschichtet sind. Die Formulierungen nach der Erfindung waren auch als Ätzlacke auf Kupfer-, Aluminium- und Zinkflächen nützlich, wobei sie als Bindeschicht für ein nachfolgendes Anstreichen wirkten.

Die erfindungsgemässe Formulierung könnte überall Anwendung finden, wo es gewünscht wird, Rost zu stoppen, zu reduzieren oder ein weiteres Rosten oder eine weitere Korrosion der darunterliegenden Schichten auszuschalten oder Schutzüberzüge zu ermöglichen, die an schwer zu streichenden Metallen, wie z.B. Aluminium, Kupfer, Zink oder deren Legierungen, haften.