



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) DD (11) 240 384 A1

4(51) C 09 D 5/08
C 09 D 3/48

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 D / 279 966 3	(22)	26.08.85	(44)	29.10.86
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Chemische Werke Buna, 4212 Schkopau, P 105/85, DD
(72)	Steffers, Frans, Dipl.-Chem.; Burmeister, Ilona; Ose, Jürgen, Dipl.-Ing.; Seeger, Werner; Goral, Karl-Heinz; Borgwardt, Fred, Dipl.-Ing.; Bochmann, Dieter, Dipl.-Chem.; Hauschild, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Demuth, Wilfried, Dr. Dipl.-Chem.; Rothenhäuser, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.; Kunze, Hartmut, Dipl.-Chem.; Lehmann, Hans-Hartmut, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54)	Verfahren zur Herstellung temporärer Korrosionsschutzlacke
------	--

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von temporären Korrosionsschutzlacken auf Basis von filmbildenden Hochpolymeren mit einer Glas temperatur unter 20°C in einer Lösungsmittelmischung mit 20 bis 40 %, berechnet auf Gesamtlösungsmittelvolumen, von Lösungsmitteln mit einer Verdunstungszahl über 35 und 3 bis 6 %, berechnet auf Gesamtpolymergehalt, einer Mischung aus Zinkalkyldithiophosphat, Oleylsarkosin, Rübölfettsäurediethylamid, Alkyl-naphthalin und Mineralöl. Solche Lacke sind für einen temporären Schutz u. a. von Maschinenteilen, insbesondere bestehend aus Eisen, Stahl, Aluminium und/oder Kupfer bzw. Messing, wie z. B. bei Elektromotoren, geeignet.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung temporärer Korrosionsschutzlacke aus einem filmbildenden Hochpolymer mit einer Glasatemperatur unter 20°C in einer Mischung von Lösungsmitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Lösung 3 bis 6%, berechnet auf Gesamthochpolymergehalt, einer Mischung aus Zinkoktoat, Zinkalkyldithiophosphat, Oleylsarkosin, Rübölfettsäurediethylamid, Alkyl-naphthalin und Mineralöl zugesetzt werden, wobei der Anteil von Lösungsmitteln mit einer Verdunstungszahl über 35 zwischen 20 und 40%, berechnet auf Gesamtlösungsmittelvolumen, beträgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung temporärer Korrosionsschutzlacke, beispielsweise für Transportzwecke, insbesondere beim Transport von Maschinen und Werkstücken aus Eisen und/oder Stahl. Es betrifft Schutzlacke, die trotz sehr geringe Schichtdicke eine hochelastische, feuchtigkeitsresistente und festhaftende Schutzschicht bilden, weshalb ihre Entfernung meist nicht erforderlich ist.

Charakteristik der bekannten Lösungen

Eine Oberflächenbeschichtung von Metallen zu ihrem Schutz gegen Korrosion ist fast immer notwendig. Die Beschaffenheit der Metalloberflächen ist abhängig von ihrer Bearbeitung. Je nach Art der Behandlung findet man mehr oder weniger raue bis glatte, saubere bis verunreinigte Metalloberflächen vor.

Es ist bekannt, daß die Korrosionsgeschwindigkeit im wesentlichen von dem Zustand der Oberfläche und der Affinität des Metalls zu Sauerstoff abhängt.

Prinzipiell kann man je nach Art des einwirkenden Korrosionsmediums eine chemische Korrosion, z. B. durch Gaseinwirkung, eine elektrochemische Korrosion, durch Einwirken einer Elektrolytlösung und eine atmosphärische Korrosion, durch Einwirken von Atmosphärrillen, unterscheiden.

Eine atmosphärische Korrosion tritt durch den Einfluß der Atmosphäre ein. Korrosionsbegünstigende Einflüsse der Atmosphäre sind Sauerstoff, Luftfeuchtigkeit, Niederschläge (Regen, Schnee, Nebel, Tau) und Luftverunreinigungen. Das Rosten von Eisen und Stahl ist das bekannteste Beispiel der atmosphärischen Korrosion. Der, durch Korrosion entstehende Rost bildet auf der Stahloberfläche eine braunrote, poröse Schicht. Die chemische Zusammensetzung hängt von den örtlichen Umweltbedingungen ab. Das Volumen des Rostes ist etwa dreimal höher als das des zerstörten Eisens. Die Rostschicht schützt das darunterliegende Metall nicht vor weiterer Korrosion, sondern fördert diese durch Aufnahme korrosionsfördernder Medien.

Es gibt viele Vorschläge für Korrosionsschutzmaßnahmen. Diese Maßnahmen können in aktive und passive Schutzverfahren eingeteilt werden.

Ein normales passives Schutzverfahren beruht auf einer Trennung zwischen Werkstoff und Korrosionsmedium mittels einer Schutzschicht. Hier ist es notwendig, die Metalloberflächen durch eine Vorbehandlung zu reinigen.

Es sind auch mehrere Verfahren für den Kurzzeitschutz bekannt. Ein Beispiel solcher Kurzzeitmethoden ist das Phosphatieren, wobei eine Phosphatschicht auf der Metalloberfläche erzeugt wird. Auch kann man vorübergehend eine schützende Schicht durch Passivieren der Metalloberfläche erhalten. Die größte Bedeutung hat die Passivierung mit Natriumdichromat, Nitrit oder Hydrazin erlangt. Die so erhaltenen Kurzzeitschichten haben jedoch Nachteile bei Werkstücken und Bauteilen aus unterschiedlichen Materialien wie z. B. bei Motoren, wo meist Stahl, Aluminium und Kupfer verarbeitet sind. Eine universelle Passivierungsmethode für einen vorübergehenden Schutz solcher Teile ist nicht bekannt. So kann man Stahl mit Säure beizen, doch Aluminium soll bevorzugt alkalisch behandelt werden. Auch wird das Aussehen von Aluminium bei Verwendung von Säure durch eine Oxidschicht beeinträchtigt. Buntmetalle wie Kupfer müssen wiederum anders bearbeitet bzw. behandelt werden; hierbei spielen meistens auch noch Haftprobleme eine Rolle.

In TGL 18700/01 wird ein temporärer Korrosionsschutz genannt. Die volkswirtschaftliche Bedeutung des temporären Korrosionsschutzes besteht darin, daß Industrieerzeugnisse, z. B. Maschinen, Fahrzeuge, metallische Anlagen- und Bauteile im Zeitabschnitt von der Auslieferung durch den Hersteller bis zur vorgesehenen Nutzung keinen Schaden durch äußere, korrosive Einflüsse erleiden. Dies ist insbesondere sehr wichtig für Exportgüter in überseeische Länder, da hier infolge längerer Lagerung und Transportzeit und auch durch sehr hohe Luftfeuchtigkeit eine große Korrosionsgefährdung besteht.

Es gibt mehrere Verfahren des temporären Korrosionsschutzes. Das Beschichten durch Streifen, Spritzen, Fluten oder Tauchen dient u. a. zur Aufbringung von Korrosionsschutzölen und anderen Antikorrosionsstoffen, Korrosionsschutzwachsen und Fluiden. Diese Produkte bilden alle mehr oder weniger schmierende Schichten und müssen vor der Inbetriebnahme entfernt werden. Für das Überziehen von Kupfer und Messing werden z. B. Spiritus-Schutzlacke mit Schellack, Acrylharz u. a. filmbildenden Produkten eingesetzt. Spiritus hat eine Verdunstungszahl von 8. Bis jetzt werden temporäre Korrosionsschutzbeschichtungen überwiegend als Abziehlacke aufgebracht, die nach mehrmaligem Auftrag einen geschlossenen Film bilden, der sich bei Bedarf nach dem Anritzen wie eine Schale wieder ablösen läßt (Korrosionsschutz- und Säureschutzarbeiten, 2. Auflage, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin, Nachauflage 1981).

In der Praxis hat sich jedoch herausgestellt, daß ein temporärer Schutz nur erreicht wird, wenn eine Entrostung und Entzunderung vorher stattgefunden hat. Vielfach wird auch als erste Schicht ein s. g. Washprimer eingesetzt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist der temporäre Korrosionsschutz von Maschinenteilen oder Werkstücken, die aus unterschiedlichen Metallen bestehen, z. B. bei ihrem Transport.

Insbesondere sollen Kombinationen von Eisen, Stahl, Aluminium und Kupfer bzw. Messing gegen Korrosion geschützt werden.

Die Schutzschicht soll leicht zu verarbeiten sein, wenig gesundheitsschädlich und insbesondere gegen höhere Luftfeuchtigkeit über 65% beständig sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung temporärer Korrosionsschutzlacke zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß eine Lösung aus einem filmbildenden Hochpolymer mit einer Glasktemperatur unter 20°C in einer Mischung von Lösungsmitteln bereitet wird und dieser Lösung 3–6%, berechnet auf Gesamtpolymergehalt, einer Mischung aus Zinkoktoat, Zinkalkyldithiophosphat, Oleylsarkosin, Rübölfettsäurediäthylamid, Alkyl-naphthalin und Mineralöl, zugesetzt werden, wobei der Anteil von Lösungsmitteln mit einer Verdunstungszahl über 35 zwischen 20 und 40%, berechnet auf Gesamtlösungsmittelvolumen, beträgt.

Als filmbildendes Hochpolymer sind insbesondere Akrylharze, doch auch andere Hochpolymere, wie beispielsweise Alkylphenolharze, Ketonharze, Epoxylharzester, Nitrozelluloselacke allein oder in Mischungen zur Erniedrigung der Filmbildungstemperatur geeignet.

Als Lösungsmittel können die bekannten Lösungsmittel für Anstrichstoffe eingesetzt werden. An diese Lösungsmittel werden jeweils spezielle Anforderungen hinsichtlich ihrer Verträglichkeit in der Mischung und ihrem Lösevermögen bezüglich des Hochpolymeren, das als filmbildende Komponente eingesetzt wird, gestellt. Neben dem Lösevermögen sind die Siedegrenzen und die Verdunstungszahl wohl die wichtigsten Kriterien. Zwischen Siedeverhalten und Verdunstungsgeschwindigkeit besteht zwar eine gewisse Abhängigkeit, jedoch keine Proportionalität, weil die Verdunstung auch durch andere Faktoren bzw. andere spezifische physikalische Kennzahlen, wie Dampfdruck und Verdampfungswärme, beeinflusst wird. Nach ihrer oberen Siedegrenze werden die Lösungsmittel in folgende Gruppen eingeteilt:

1. Niedere Sieder — obere Siedegrenze unter 100°C
2. Mittelsieder — obere Siedegrenze 100–150°C
3. Hohe Sieder — obere Siedegrenze über 150°C

Die Verdunstungszahl charakterisiert die Verdunstungsgeschwindigkeit. Sie gibt an, um wieviel Mal die Verdunstung des jeweiligen Lösungsmittels gegenüber Diethylether (= 1) unter gleichen Bedingungen verlangsamt ist. Nach den Verdunstungszahlen, die auch ein Maß für die Flüchtigkeit sind, können die Lösungsmittel wie folgt eingeteilt werden:

- A. schnellflüchtige Lösungsmittel — Verdunstungszahl unter 10
- B. mittelflüchtige Lösungsmittel — Verdunstungszahl 10–35
- C. langsamflüchtige Lösungsmittel — Verdunstungszahl über 35

Geeignete schnellflüchtige Lösungsmittel für die erfindungsgemäßen Beschichtungen sind u. a. Ethylacetat, 1,2-Dichlorpropan, Isopropanol, Methylacetat, Tetrahydrofuran und Trichlorethylen. Als mittelflüchtige Lösungsmittel oder Mittelsieder seien genannt: Ethylbenzol, Ethylenchlorhydrin, n-Butanol, Butylacetat, Hexanol, Perchlorethylen und Toluol. Als langsamflüchtige Lösungsmittel können schließlich noch u. a. folgende Produkte berücksichtigt werden: Ethylglykolacetat, 2-Ethylhexanol, Butylglykol, Diethylbenzol, Hexylacetat, Oktylacetat und Tetrachlorethan.

Obwohl die erfindungsgemäßen temporären Korrosionsschutzbeschichtungen bei normalen Temperaturen bzw. Zimmertemperaturen aufgebracht werden und so trocknen müssen, ist es überraschend, daß das erfindungsgemäße Lösungsmittelgemisch mit einem für Anstrichstoffe überdurchschnittlich hohen Anteil von langsamflüchtigen Lösungsmitteln optimal geeignet ist, um nicht nur auf Eisen und Stahl gut zu haften, sondern auch auf Aluminium und Kupfer bzw. Messing einen guten Korrosionsschutz ergibt.

Überraschend ist ferner, daß Zinkoktoat, Zinkalkyldithiophosphat, Oleylsarkosin, Rübölfettsäurediäthylamid und Alkyl-naphthalin als Promotoren für den temporären Korrosionsschutz wirken, da nur folgende Anwendungsgebiete dieser Substanzen bekannt sind:

Zinkoktoat, hier Caprylate, d. h. Ester und Salze der Caprylsäure, z. B. Metallsalze der 2-Ethylhexansäure ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COOH}$) werden überwiegend als Trocknungsmittel, in Ölen und organischen Lösungsmitteln gelöst, zur oxydativen Trocknung ölhaltiger Bindemittel durch katalytische Wirkung eingesetzt.

Zinkalkyldithiophosphat ist bekannt als Antioxydans für Öle. Als Zusatz zu Grund- oder Syntheseölen dient es als Oxydationsinhibitor.

Oleylsarkosin; Sarkosinate sind Salze des Sarkosins der allgemeinen Formel $\text{RCO-N}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-COOH}$, wobei R-CO einen Fettsäurerest, wie hier Oleyl, bedeutet. Sie werden insbesondere als wasserlösliche Netz- und Dispergiermittel eingesetzt. Rübölfettsäurediäthylamid wird u. a. in Schmierölen als eine den Reibwert mindernde Substanz eingesetzt. Andere Anwendungen liegen auf dem Gebiet der kosmetischen Industrie.

Alkyl-naphthalin, wie Diisopropylnaphthalin oder Isopropylnaphthalin wird überwiegend durch Sulfonierung zu Alkylarylsulfonaten verarbeitet, welche als grenzflächenaktive Stoffe stark schäumen und vernetzend wirken. Ihr Einsatz als Promotor für eine korrosionsinhibierende Wirkung ist nicht bekannt.

Es wurde gefunden, daß die Einarbeitung der Komponenten am einfachsten durch die Herstellung einer Mischung in einem Mineralöl erfolgt, worin alle Komponenten in kleinerer Menge gut löslich sind. Positiv hierbei ist es, daß auch das Mineralöl einen temporären Schutz bewirkt und nicht leicht flüchtig ist.

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll durch folgende Ausführungsbeispiele näher erläutert werden, wobei die angegebenen Teile (T) Volumenteile sind, wenn nicht ausdrücklich anders vermerkt.

Beispiel 1

Es wurde folgende Lösungsmittelmischung hergestellt:

- 28 T Toluol (Verdunstungszahl 5)
- 27 T Ethylbenzol (Verdunstungszahl 10)
- 43 T n-Butanol (Verdunstungszahl 35)
- 2 T Butylglykol (Verdunstungszahl 160)

Aus dieser Mischung wurde von einem Polyacrylatharz auf Basis n-Butylakrylat und Styren eine 12%ige Lösung hergestellt. Das Harz hat eine Filmbildungstemperatur von 18°C. Berechnet auf den Polyakrylatharzanteil wurden 4,5 Gew.-Teile der folgenden Mischung zugegeben:

90 Gew.-Teile eines Mineralöls entsprechend den technischen Forderungen TGL 17542/03 einer Viskosität von mindestens 6,1 mm²/s bei 100°C, einem Flammpunkt von 200°C und einem Stockpunkt von -20°C, 1,2 Gew.-Teile Zinkalkyldithiophosphat, 0,8 Gew.-Teile Oleylsarkosin, 2,2 Gew.-Teile Rübfettsäurediethylamid, 2,5 Gew.-Teile Alkylnaphthalin und auf 100 Gew.-Teile aufgefüllt Zinkoktadecanoat.

Beispiel 2

Es wurde eine Lösungsmittelmischung aus folgenden Komponenten hergestellt:

- 12 T Ethylacetat
- 34 T Äthylbenzol
- 34 T Isopropanol (Verdunstungszahl 10)
- 20 T Oktylacetat (Verdunstungszahl 300)

Wie in Beispiel 1 wurde hieraus mit den gleichen Substanzen ein temporärer Korrosionsschutzlack hergestellt.

Beispiel 3

Lösungsmittelgemisch:

- 45 T Toluol (Verdunstungszahl 5)
- 53 T Isopropanol
- 2 T Butylpolyglykol (Verdunstungszahl ca. 1000)

Beispiel 4

Lösungsmittelgemisch:

- 20 T Isopropanol
- 45 T Diethylbenzol (Verdunstungszahl 80)
- 2 T 2-Ethylhexanol (Verdunstungszahl 700)
- 33 T Ethylacetat

Auch mit den Lösungsmittelmischungen der Beispiele 3 und 4 wurden wie in Beispiel 1 Korrosionsschutzlacke hergestellt. Aus Tabelle 1 ist der %-Anteil der Lösungsmittel der unterschiedlichen Gefahrenklassen und Gefährdungsgruppen zu entnehmen.

Tabelle 1

	Gefahrenklassen					Gefährdungsgruppen		
	AI	AII	AIII	BI	BII	1	2	3
Beispiel 1	20	80	—	—	—	—	28	72
Beispiel 2	12	34	20	34	—	—	20	80
Beispiel 3	47	—	—	53	—	—	45	55
Beispiel 4	33	—	47	20	—	—	—	100

Aus den Lösungsmittelmischungen der Beispiele 2 und 4 ist ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen einer niedrigen Gefährdungsgruppe zuzuordnen sind. Multipliziert man ferner den prozentualen Anteil jedes Mittels (Lösungs-) mit seiner Verdunstungszahl, so ist es ersichtlich, daß die erfindungsgemäßen Mischungen nicht nur einen Anteil von 20 bis 40 % der Gesamtlösungsmittelmenge an Lösungsmitteln mit einer Verdunstungszahl über 35 aufweist, sondern daß dieser Anteil nicht kompensiert wird durch einen Anteil von Lösungsmitteln mit einer sehr niedrigen Verdunstungszahl.

Die Lösungsmittelmischungen der Beispiele 1 bis 4 ergeben so folgende „Gesamt-Verdunstungszahlen“:

- Beispiel 1: 2235 = Durchschnitt 22,35
- Beispiel 2: 6716 = Durchschnitt 67,16
- Beispiel 3: 2755 = Durchschnitt 27,55
- Beispiel 4: 5299 = Durchschnitt 52,99

Elektromotorteile, die Teile aus Stahl, Aluminium und Kupfer enthielten, wurden in die nach den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Beschichtungsmischungen nach vorheriger Entfettung und Reinigung in Perchloräthylen 1mal getaucht, bei einer Temperatur von ca. 20°C getrocknet und nach 8 Stunden in einem Klimaschrank bei einer Luftfeuchtigkeit von 72% und einer Temperatur von ca. 40°C während 48 bzw. 168 Stunden gelagert. Jeweils nach 48 bzw. 168 Stunden wurden die Motorteile visuell auf Rostbildung kontrolliert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 enthalten. Bewertung 1 — kein Rost oder Oxydation wahrnehmbar, 2 — etwas Rost, doch keine Oxydation, 3 — kein Rost, doch etwas Oxydation, 4 — Rost und Oxydation, 5 — würde zu Reklamationen führen.

Tabelle 2

	nach 48 Std.	nach 168 Std.
Beispiel 1	5	—
Beispiel 2	1	3
Beispiel 3	2	4
Beispiel 4	1	1