



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 300 448 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 23 F 11/00
C 10 M 169/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 23 F / 342 170 3
(31) 8914952.0

(22) 27.06.90
(32) 29.08.89

(44) 11.06.92
(33) GB

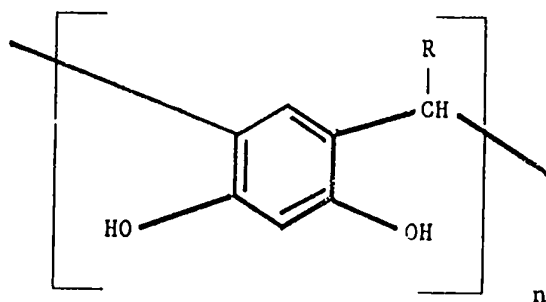
(71) siehe (73)
(72) Holmes, Jeremy M.; Leeming, Stephan W., GB
(73) Imperial Chemical Industries PLC, Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, GB

(54) Zusammensetzung

(57) Das erfindungsgemäße Mittel enthält ein flüssiges Lösungsmittel oder ein Dispergiermittel oder ein Oberflächenbeschichtungsmittel und ein Kondensat eines Dihydroxybenzols mit einem Aldehyd. Das Dihydroxybenzol ist vorzugsweise 1,3-Dihydroxybenzol. Das Kondensat ist eine makrocyclische Verbindung und im typischen Falle ein cyclisches Tetramer. Das Aldehyd ist vorzugsweise ein langkettiges Aldehyd oder eine Mischung von Aldehyden, z. B. Hexanal, Dodecanal oder Tetradecanal. Das Oberflächenbeschichtungsmittel kann ein filmbildendes Bindemittelsystem sein, z. B. ein Anstrichstoff auf Alkyrbasis. Mit dem Mittel kann Metall beschichtet werden, um einen erhöhten Korrosionsschutz zu erzielen. Alternativ kann das Mittel auch ein Schmiermittel sein, welches verschleißmindernde Eigenschaften aufweist.

Patentansprüche:

1. Mittel, **dadurch gekennzeichnet**, daß es
 - a) ein flüssiges Lösungsmittel oder Dispergiermittel oder ein Oberflächenbeschichtungsmittel; und
 - b) ein Kondensat eines Dihydroxybenzols mit mindestens einem Aldehyd umfaßt.
2. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß (a) ein aliphatischer, cycloaliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff, ein halogener Kohlenwasserstoff, ein Alkohol, ein Ester, ein Keton oder Wasser oder ein Oberflächenbeschichtungsmittel ist, welches aus einem filmbildenden Bindemittelsystem besteht bzw. ein solches enthält.
3. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß (a) ein Oberflächenbeschichtungsmittel ist, welches ein Alkydharz, ein Epoxidharz, ein Ölharz, einen Latexkautschuk, einen Chlorkautschuk, ein Vinylharz, ein Polyurethan, ein Polyester, ein organisches oder anorganisches Silikat, ein Polyamid oder ein Acrylpolymer enthält.
4. Mittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß (a) ein natürliches Öl, ein natürliches Fett, ein verarbeitetes Erdölprodukt oder ein Poly(oxyalkylen)glykol ist.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß (b) ein Kondensat von 1,3-Dihydroxybenzol mit einem Aldehyd ist.
6. Mittel nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß (b) der Struktur



entspricht, wobei

R Wasserstoff oder eine Hydrocarbyl- oder eine substituierte Hydrocarbylgruppe mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen ist; und

n eine ganze Zahl ist.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß es ebenfalls ein Metalloxid und/oder ein Metallphosphat enthält.
8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß es bezogen auf das Gesamtvolumen des Mittels 0,1 bis 30 Ma.-% Kondensat enthält.
9. Verfahren, das die Beschichtung von mindestens einer Metalloberfläche mit einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 beinhaltet.
10. Metallgegenstand, bei dem eine Oberfläche zumindest teilweise mit einer Beschichtung versehen ist, die aus einem Kondensat aus Dihydroxybenzol und einem Aldehyd oder aus einem Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8 besteht.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Mittel, mit dem insbesondere metallische Oberflächen überzogen werden können, um deren Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen, oder welches als Schmiermittel zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und/oder als Verschleißschutz verwendet werden kann.

Metallische Oberflächen, die Witterungseinwirkungen ausgesetzt sind, sind besonders korrosionsgefährdet und erfordern deshalb einen besonderen Schutz. Die Korrosion von Metallen kann verringert werden, indem das Metall mit einem korrosionsschützenden Beschichtungsmittel überzogen wird, so z. B. im Fall von Eisen und Stahl zur Verringerung von Rostbildung.

Beschichtungsmittel, welche zur Verringerung der Korrosion verwendet werden können, werden häufig – jedoch nicht immer – auf der Basis von filmbildenden organischen Polymermaterialien hergestellt. Im allgemeinen enthalten Beschichtungsmittel auch eine Mischung aus Pigmenten und festen Streckmitteln, von denen mindestens eines korrosionshemmend auf das Substratmetall wirkt.

Pigmente, die Blei und insbesondere Bleimennige oder sechswertiges Chrom wie z. B. Zink-Kalium-Chromat enthalten, sind wirksame Korrosionsinhibitoren und werden in großem Maßstab erfolgreich eingesetzt. Es besteht jedoch eine wachsende Besorgnis wegen der Toxizität von Blei und sechswertigem Chrom, so daß diese bereits in bestimmtem Maße durch alternative

Materialien ersetzt werden. Diese Tendenz wird sich zweifellos in dem Maße verstärken, wie alternative Materialien entwickelt werden, die in ihrer Schutzwirkung Blei und sechswertigem Chrom nicht nachstehen. Zinkphosphat wird als ungiftig betrachtet und in großem Maße als korrosionshemmendes Pigment eingesetzt. Es wird jedoch häufig über Mängel in der Schutzwirkung von Zinkphosphat berichtet, insbesondere über seine mangelnde Fähigkeit, bei Beschädigung des Überzuges eine Unterrostung zu verhindern. Obgleich schwerlösliche Metallsalze von organischen Säuren häufig als korrosionshemmende Zusätze in Wasserbehältersystemen verwendet werden, kommen sie erstaunlicherweise als korrosionshemmende Pigmente in Oberflächenbeschichtungsmitteln nur wenig zum Einsatz. Zu den Pigmenten, welche in jüngster Zeit als Korrosionsinhibitoren in Oberflächenbeschichtungsmitteln insbesondere für Eisenmetalle vorgeschlagen wurden, gehören Magnesiumacelat (GB 1555468), Zink- und Blei-5-nitroisophthalate (GB 1531093), Zinkcyanurat (US 4329381) sowie Zink- und Blei-N-phenylglycinat (DE 3308064). Bariumsalze von Hydroxycarbonsäuren wie z. B. der Salicylsäure sind ebenfalls vorgeschlagen worden (US 4304707). Bariumsalicylat ist jedoch bei Anteilen von über 10% M/M wasserlöslich, so daß bei seiner Verwendung in Schutzüberzügen die Gefahr der Auslaugung besteht. Korrosionshemmende Eigenschaften sind ebenfalls bei den Salzen eines zweiwertigen Metalls und einer Hydroxycarbonsäure mit einem verknüpften Ringsystem festgestellt worden (EP 289155). Viele der genannten Metallsalze gelten als sehr wirksam und in geringer Beimengung als nützlich für die Erhöhung der Schutzwirkung von Zinkphosphat.

Neben verschiedenen Metallsalzen sind auch organische Verbindungen zur Verwendung als Korrosionsinhibitoren vorgeschlagen worden. Zu den als Korrosionsinhibitoren vorgeschlagenen organischen Verbindungen zählen Oxime wie das Benzaldoxim (GB 1365291), das Salicyldoxim, 2-Hydroxy-5-alkylbenzaldoxime, bei denen die Alkylgruppe 7 bis 13 Kohlenstoffatome enthält (EP 125025), Bisoxime (EP 178850) sowie Hydroxyoximetallkomplexe (EP 206716), Di- und Trihydroxybenzolderivate (GB 676632, GB 1045118, US 2429905 und EP 239288), Alkenyl- oder Alkylbernsteinsäure bzw. -anhydrid sowie deren Derivate (GB 1055337, US 4326987) und Polyester sowie davon abgeleitete Verbindungen mit endständigen funktionellen Gruppen (US 3415766, US 3574566, EP 277711).

Obgleich eine umfassende Palette von Korrosionsinhibitoren zur Verfügung steht, ist es noch immer wünschenswert, weitere Systeme mit erhöhten Korrosionsschutzeigenschaften zu entwickeln.

Wir haben eine weitere Klasse von organischen Verbindungen gefunden, welche geeignet ist, Korrosionsschutz zu gewährleisten.

Die vorliegende Erfindung umfaßt ein Mittel, welches enthält

a) ein flüssiges Lösungs- oder Dispersionsmittel oder ein Oberflächenbeschichtungsmittel und

b) ein Kondensat eines Dihydroxybenzols mit mindestens einem Aldehyd.

Komponente a) des Beschichtungsmittels kann eine Flüssigkeit sein, in der Komponente b) gelöst bzw. dispergiert ist. Geeignete Flüssigkeiten umfassen aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ester und Ketone, wobei in solchen Flüssigkeiten viele der Kondensate, die die Komponente b) bilden, löslich sind. Alternativ kann die Flüssigkeit auch Wasser sein, worin die Kondensate, welche Komponente b) bilden, im allgemeinen nicht löslich sind, so daß, wenn Komponente a) Wasser ist, das Mittel im allgemeinen eine Emulsion oder eine Dispersion oder Suspension von Komponente b) in Wasser ist. Wird ein flüssiges Dispersionsmittel benutzt, so kann dieses eine geeignete oberflächenaktive Substanz zur besseren Dispersion von Komponente b) in der Flüssigkeit enthalten oder ein zusätzliches Lösungsmittel in Form einer weiteren flüssigen Komponente, worin Komponente b) löslich ist. Komponente a) kann auch ein Schmiermittel wie Öl oder Fett sein, so z. B. flüssiges Paraffin oder ein synthetisches Poly-(oxyalkylen)glykol-Schmiermittel. Im Alternativfalle ist Komponente a) ein Oberflächenbeschichtungsmittel, z. B. ein filmbildendes Bindemittelsystem. Das filmbildende Bindemittelsystem, das als Komponente a) des Beschichtungsmittels benutzt werden kann, kann ein Grundanstrichstoff, ein Lack, ein Harz oder ein anderer Schutzanstrichstoff sein. So kann Komponente a) ein Oberflächenbeschichtungsmittel auf Lösungsmittelbasis sein, z. B. ein Grundanstrichstoff auf Cellulose-Lösungsmittelbasis, wie er für Fahrzeugreparaturallacke benutzt wird. Das Kondensat, welches die Komponente b) des Beschichtungsmittels bildet, ist im allgemeinen zumindest in gewissem Maße in den für solche Grundanstrichstoffe verwendeten Lösungsmitteln löslich und wird normalerweise in fester Form einem solchen Grundanstrichstoffsystem zugesetzt. Anderenfalls kann Komponente a) ein Oberflächenbeschichtungssystem auf der Grundlage einer wäßrigen Emulsion sein, wie z. B. ein Grund- oder Schutzanstrichstoff auf der Basis von Polymer-Latexen wie z. B. Acryl- und Styrol-Acryllatexen und Vinyl-Acryl-Copolymerlatexen einschließlich acrylatmodifizierter Vinylchlorid-Vinylidenchlorid-Copolymer-Latexen, und das Kondensat, welches die Komponente b) bildet, kann als Dispersion oder Suspension in solchen wäßrigen Systemen eingesetzt werden. Das Oberflächenbeschichtungsmittel kann ein mit Lauge entfernbares Schutzanstrichsystem vom Additionspolymertyp sein, bei dem das Polymer Carboxylgruppen enthält.

Das filmbildende Bindemittelsystem, welches als Komponente a) des Mittels verwendet wird, enthält vorzugsweise ein organisches Polymer, und zwar kann ganz allgemein jedes in der Farbindustrie übliche Polymer hierbei zum Einsatz kommen. Zu den geeigneten filmbildenden Bindemitteln gehören zum Beispiel Alkydharz, Epoxidharz, Ölharz, Latexkautschuk, Chlorkautschuk, Vinylharz wie z. B. Polyvinylacetat oder Polyvinylbutyral, Polyurethan, Polyester, organisches oder anorganisches Silikat, Polyamid oder Acrylpolymer. Hervorzuheben ist, daß das Mittel zwei oder mehr kompatible filmbildende Polymere enthalten kann. Das Mittel kann ebenfalls ein Streckmittel oder ein elastifizierendes Harz, wie z. B. Kohlenwasserstoffharz, oder ein Steinkohlenteerderivat enthalten.

Das filmbildende Bindemittelsystem, das als Komponente a) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels verwendet werden kann, kann Homo- und Copolymere folgender Verbindungen enthalten:

- Vinylchlorid
- Vinylidenchlorid
- Vinylester von Alkansäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, insbesondere Vinylacetat, Alkylacrylate und -methacrylate mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe
- Acrylamide und substituierte Acrylamide
- Acrylnitril und Methacrylnitril
- monoethylenisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, z. B. Ethylen, Isobuten, Styrol und Alpha-Methylstyrol.

Beispiele für Polymere, die benutzt werden können, wenn Komponente a) ein filmbildendes Bindemittelsystem ist, sind „Acrylpolymer“, unter denen solche Polymere zu verstehen sind, welche vornehmlich Einheiten von Alkylacrylaten und/oder -methacrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe umfassen und zuweilen funktionell eine Säure aufweisen, indem sie polymerisierte Einheiten einer oder mehrerer aliphatisch ungesättigter alpha-beta-ungesättigter Carbonsäuren enthalten. Polymere dieses Typs sind in der Europapatentanmeldung Nr. 0 115 694 beschrieben.

Weitere Beispiele für Polymere, welche verwendet werden können, wenn Komponente a) ein filmbildendes Bindemittelsystem ist, sind Copolymere aus 1.) Vinylchlorid, 2.) Vinylidenchlorid und 3.) ein oder mehreren Alkylacrylaten oder Alkylmethacrylaten mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe; solche Polymere können wahlweise auch polymerisierte Einheiten einer oder mehrerer aliphatischer alpha-beta-ungesättigter Carbonsäuren enthalten. Copolymere dieses Typs sind allgemein und spezifisch in der Spezifikation des UK-Patentes Nr. 1 558 411 beschrieben.

Alkydhaltige Harze werden vielfach als filmbildendes Bindemittel in Anstrichsystemen benutzt, und wir haben günstige Wirkungen erzielt beim Einsatz von Beschichtungsmitteln, bei denen Komponente a) ein filmbildendes Bindemittelsystem ist, welches ein alkydhaltiges Harz, insbesondere ein ölmodifiziertes Alkyd, ist bzw. ein solches enthält.

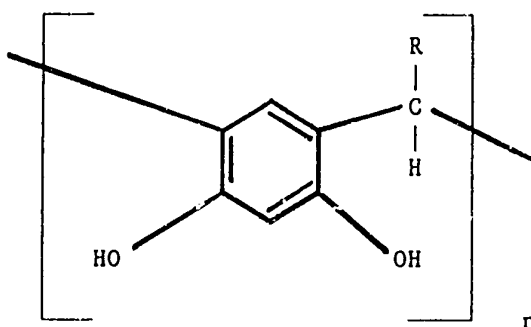
Ein bevorzugter Aspekt der vorliegenden Erfindung besteht darin, daß Komponente a) ein filmbildendes Bindemittelsystem ist, welches aus einem alkydhaltigen Harz besteht bzw. ein solches enthält.

Das oder die Polymere, welche eingesetzt werden, wenn Komponente a) ein filmbildendes Bindemittelsystem ist, sind gewöhnlich in einem Verhältnis von 5 bis 60% (bezogen auf das Gewicht in Gramm der Polymere pro 100 cm³ des Mittels) und insbesondere in einem Verhältnis von 10 bis 40% enthalten. Das Polymer kann in einem geeigneten flüssigen Trägermedium gelöst oder kolloidal dispergiert werden (d. h. in Form einer Emulsion, deren durchschnittliche Partikelgröße für gewöhnlich unter zwei Mikrometer liegt).

Komponente a) kann aus jedem Material bestehen, das als Überzug oder zum Zwecke der Schmierung auf eine Oberfläche aufgebracht werden kann. So kann Komponente a) ein natürliches Öl oder ein natürliches Fett tierischer oder pflanzlicher Herkunft sein, also z. B. Lanolin oder Rapssamenöl. Alternativ kann Komponente a) auch ein veredeltes Erdölprodukt wie Schmieröl, Turbinenöl, Heizöl, Gasöl oder Schmierfett sein, die zur Anwendung kommen, um Metalloberflächen für kürzere oder längere Zeit zu überziehen. Komponente a) kann auch ein synthetisches Material sein, z. B. ein Poly(oxalkylen)glycol des Typs, der als Schmiermittel eingesetzt wird.

Komponente b) des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels ist ein Kondensat eines Dihydroxybenzols und eines Aldehyds. Das Dihydroxybenzol ist vorzugsweise 1,3-Dihydroxybenzol.

Die als Komponente b) einsetzbaren Kondensate sind vorzugsweise Stoffe von folgender allgemeiner Struktur



wobei

R ein Wasserstoffatom oder eine Hydrocarbyl- oder eine substituierte Hydrocarbylgruppe ist, welche 1 bis 24 Kohlenstoffatome enthält, und

n eine ganze Zahl ist.

Die Gruppe R kann auch eine Arylgruppe sein oder eine solche enthalten. Es wird jedoch allgemein bevorzugt, daß R eine Alkylgruppe ist oder eine solche enthält. Die Gruppe R kann ungesättigt sein, wie dies z. B. der Fall bei einer Alken- oder Alkyngruppe ist, und kann mehr als eine abgesättigte Bindung enthalten. Ist die Gruppe R substituiert, dann sind die Substituenten im Normalfall Hydrocarboxy-, Acyl-, Acyloxy- (d. h. eine Estergruppe), Halogen- (so z. B. in einer Trifluormethylgruppe) oder Nitrilgruppen. Vorzugsweise besteht R jedoch aus einer nichtsubstituierten Alkylgruppe. Die Gruppe R enthält vorzugsweise mindestens 4 und insbesondere mindestens 6 Alkylkohlenstoffatome. Normalerweise enthält die Gruppe R nicht mehr als 20 Kohlenstoffatome, so z. B. 12 oder 14 Kohlenstoffatome. Das Kondensat kann unterschiedliche R-Gruppen enthalten, indem es z. B. auf den Einsatz einer Mischung von Aldehyden zurückgeht. Die Gruppe R kann eine Mischung sein, welche z. B. 12 bis 14 Kohlenstoffatome enthält.

In der Allgemeinformel beträgt der Wert von n normalerweise zumindest drei, vor allem aber vier.

Das Kondensat ist im Normalfall eine makrocyclische Verbindung, insbesondere ein cyclisches Tetramer. Verbindungen dieser Art und ihre Herstellung sind im J. Am. Chem. Soc. (1988), Band 110, Seiten 634-635, sowie in der dort angegebenen Literatur beschrieben. Das Kondensat ist vorzugsweise derart, daß die -OH-Gruppen an den Benzolringen alle in die gleiche Richtung ausgerichtet sind und auf der gleichen Seite des Moleküls liegen. Dementsprechend ist auch jede der R-Gruppen in der gleichen Richtung, nur entgegengesetzt zu den -OH-Gruppen, angeordnet.

Die Löslichkeit der Kondensate in verschiedenen Lösungsmitteln hängt hauptsächlich von der Art der R-Gruppe ab. In nichtpolaren Lösungsmitteln steigt die Löslichkeit mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome in der R-Gruppe; in polaren Lösungsmitteln dagegen verringert sich die Löslichkeit mit steigender Anzahl der Kohlenstoffatome in der R-Gruppe. In Abhängigkeit von der R-Gruppe zählen Methanol, Ethanol, Aceton, Chloroform, Toluol und Hexan zu den geeigneten Lösungsmitteln. Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Hexan sind besonders geeignet für Komponenten mit einer großen R-Gruppe, d. h. Komponenten, bei denen R mindestens 6 Kohlenstoffatome aufweist.

Die Kondensate werden hergestellt, indem Dihydroxybenzol in Gegenwart einer Säure mit dem Aldehyd zur Reaktion gebracht wird.

Der Prozeß wird vorzugsweise in Gegenwart eines flüssigen Mediums durchgeführt, das zumindest für einen, am besten aber für beide Reaktionspartner als Lösungsmittel wirkt. Zu bevorzugen ist dabei ein flüssiges Medium, in dem das Reaktionsprodukt bei niedrigen Temperaturen von z. B. 10°C, vorzugsweise jedoch von etwa 0°C, nur gering löslich ist. Ein Alkanol wie z. B. Ethanol ist ein geeignetes flüssiges Medium.

Die Reaktion wird vorzugsweise bei höherer Temperatur, z. B. mindestens 30°C, jedoch am besten nicht höher als 120°C, ausgeführt. Die Reaktion wird günstigerweise bei der Rückflußtemperatur des flüssigen Mediums, in welchem die Reaktion stattfindet, durchgeführt.

Bei Verwendung von Ethanol unter Rückflußbedingungen beträgt die Temperatur in Abhängigkeit von der Konzentration der Reaktionspartner und der Säure im Normalfall bis zu 78°C.

Das Dihydroxybenzol und das Aldehyd werden normalerweise in im wesentlichen stöchiometrischen Verhältnissen zueinander zur Reaktion gebracht, insbesondere 0,9 bis 1,1 Mol Dihydroxybenzol auf ein Mol Aldehyd.

Als Säure wird vorzugsweise eine starke anorganische Säure benutzt. Die Säure ist vorzugsweise nichtoxidierend, wie z. B. Salzsäure, welche günstigerweise in einer Konzentration von mindestens 30% Masseanteil verwendet wird.

Mit den erfindungsgemäßen Mitteln kann, insbesondere wenn Komponente a) ein Oberflächenbeschichtungsmittel ist, eine metallische Oberfläche beschichtet werden, und wir haben festgestellt, daß die überzogene Oberfläche eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit aufweist. Die erfindungsgemäßen Mittel sind geeignet, die Korrosion von Eisen, Zink, Kupfer, Zinn und Aluminium, und insbesondere von Weichstahl und von Zinkoberflächen auf verzinktem Stahl zu hemmen. Ein besonders wirksamer Korrosionsschutz kann erzielt werden, wenn die Komponente a) ein filmbildendes Bindemittelsystem ist, welches aus einem alkydhaltigen Harz besteht oder ein solches enthält.

Die Anwendung des erfindungsgemäßen Mittels zur Erzeugung eines korrosionshemmenden Überzuges kann mit einer herkömmlichen Korrosionsschutzbehandlung, wie z. B. der Phosphatierung von Eisen, kombiniert werden. Des weiteren kann das Mittel zusätzlich zu dem Kondensat noch andere Substanzen enthalten, insbesondere solche, die als Korrosionsinhibitoren vorgeschlagen wurden. So kann das Mittel ein Metalloxid enthalten oder als Alternative dazu bzw. zusätzlich ein Metallphosphat, insbesondere ein Phosphat des Metalles, welches in dem Metalloxid enthalten ist.

Ein weiterer Aspekt der Erfindung besteht also darin, daß das Mittel auch mindestens ein Metalloxid und/oder ein Metallphosphat enthalten kann.

Das erfindungsgemäße Mittel kann ein Schmiermittel sein, bei dem Komponente a) ein Schmieröl oder ein Fett ist. Wir haben festgestellt, daß solche Mittel einen verbesserten Verschleißschutz gewährleisten, wenn sie auf sich bewegendenden metallischen Oberflächen benutzt werden.

Das erfindungsgemäße Mittel enthält im Normalfall 0,1 bis 30% Masseanteil an Kondensat, bezogen auf das Gesamtvolumen des Mittels, vorzugsweise liegt der Kondensatanteil jedoch zwischen 0,1 bis 5% M/M. Ist die Komponente a) des Mittels eine Emulsion eines filmbildenden Bindemittelsystems in einem flüssigen Medium, trägt das Kondensat, welches Komponente b) bildet, zu einer günstigen Wirkung bei, wenn es mit einem Anteil von 0,1 bis 15% M/M in der Emulsion dispergiert ist. Ist das Mittel ein Schmiermittel, so ist das Kondensat im Normalfall mit einem Anteil von 0,1 bis 10% M/M vorzugsweise von 0,5–6% M/M, enthalten.

Zusätzlich zu dem Kondensat und dem flüssigen Lösungsmittel oder dem Dispergiermittel oder dem Oberflächenbeschichtungsmittel kann das erfindungsgemäße Mittel noch verschiedene andere Bestandteile enthalten, wie sie üblicherweise in filmbildenden Beschichtungsmitteln Verwendung finden, z. B. Antischaummittel, Verlaufmittel, Verdickungsmittel, Dispergier- und Stabilisierungshilfsmittel (normalerweise oberflächenaktive Substanzen), Benetzungsmittel, Streckmittel, Fungizide, Pigmente oder Farbstoffe verschiedener Art, Filmbildungshilfsmittel, Plastifikatoren und Gefrierschutzmittel.

Weiterhin kann das erfindungsgemäße Mittel, wie bereits vorstehend angegeben, einen oder mehrere bekannte Korrosionsinhibitoren enthalten.

Das erfindungsgemäße Mittel kann hergestellt werden nach einem der üblichen Verfahren zur Einarbeitung von Feststoffen in ein flüssiges oder plastisches Medium, in dem der Feststoff im wesentlichen nicht löslich ist. So können, wenn Komponente a) ein filmbildendes Beschichtungsmittel ist, Verfahren der Anstrichstoffherstellung verwendet werden, z. B. indem die Komponenten entweder in einer Anreibevorrichtung vermischt werden oder indem die Komponenten vorgemischt und dann angerieben werden. Das Kondensat und eventuelle wahlweise Zusätze wie Metalloxid, Metallphosphat oder andere Korrosionsinhibitoren können dem Oberflächenbeschichtungsmittel in jedem geeigneten Stadium des Herstellungsprozesses zugesetzt werden, so z. B. beim Anreiben der Bestandteile der Anstrichstoffrezeptur.

Wie vorstehend dargelegt, kann mit dem erfindungsgemäßen Mittel ein Metall beschichtet werden, um einen korrosionshemmenden Überzug auf dem Metall zu erzielen.

So ist ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ein Verfahren, welches darin besteht, daß eine metallische Oberfläche zumindest teilweise mit einem wie vorstehend definiertem Mittel beschichtet wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Erzielung einer beschichteten Oberfläche, welche typischerweise einen erhöhten Korrosionsschutz aufweist, und ist besonders geeignet für die Korrosionshemmung bei Eisen, Zink, Kupfer, Zinn und Aluminium und insbesondere bei Weichstahl sowie bei Zinkoberflächen von verzinktem Stahl.

Das erfindungsgemäße Mittel kann auf herkömmlicher Weise auf die Metalloberfläche aufgetragen werden, so durch Tauchen, Versprühen oder Streichen. Die Auftragstemperatur kann bei beliebigen geeigneten Werten liegen, so z. B. zwischen 0 und 50°C.

Die Metalloberfläche, auf welche das erfindungsgemäße Mittel aufgebracht wird, kann blankpoliert und/oder frisch gesäubert worden sein, doch kann auch eine leicht angerostete Oberfläche mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet werden. So kann das Mittel auf eine noch im „Lieferzustand“ befindliche Oberfläche aufgebracht werden, ohne daß die Oberfläche notwendigerweise unmittelbar zuvor blankpoliert oder gesäubert wurde.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht die Erzielung eines korrosionshemmenden Überzuges auf einer Metalloberfläche und kann mit herkömmlichen Korrosionshemmverfahren wie der Phosphatierung von Eisen kombiniert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Erzielung von Korrosionsschutz als Vorbehandlung vor der Anwendung eines bekannten Beschichtungsmittels eingesetzt werden. So kann die Beschichtungsschicht z. B. dazu dienen, einen zeitweiligen Schutz zu gewährleisten, während das Metall von einer Stelle zur anderen transportiert wird. Dementsprechend kann das erfindungsgemäße Verfahren für den zeitweiligen Schutz einer Metalloberfläche eingesetzt werden und der Schutzüberzug dann vor oder während der Weiterverarbeitung wieder entfernt werden. Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden, um eine erste Schutzschicht auf eine Metalloberfläche aufzubringen, auf die dann später ein oder mehrere weitere Überzüge aufgebracht werden.

Eine metallische Oberfläche, die gemäß dem Verfahren, welches einen weiteren Aspekt der Erfindung darstellt, beschichtet wurde, weist eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit auf.

Dementsprechend ergibt sich als ein weiteres Merkmal der Erfindung ein Metallgegenstand, dessen Oberfläche zumindest teilweise mit einem Überzug versehen ist, welcher aus einem Kondensat eines Dihydroxybenzols und eines Aldehyds oder aus einem wie vorstehend beschriebenen Mittel besteht, welches ein Kondensat eines Dihydroxybenzols und eines Aldehyds enthält.

Die Metalloberfläche wird vorzugsweise mit einem Mittel beschichtet, welches das Kondensat und einen bekannten Korrosionsinhibitor enthält.

Gemäß einem weiteren Aspekt der vorliegenden Erfindung ist das Beschichtungsmittel ein Schmiermittel, welches sich auf Metalloberflächen befindet, die sich relativ zueinander bewegen. Das Schmiermittel, welches ein Öl oder Fett sein kann, gewährleistet in einem solchen System eine verbesserte Verschleißfestigkeit.

Nachstehend werden verschiedene Aspekte der vorliegenden Erfindung im einzelnen anhand der folgenden illustrierenden Beispiele beschrieben, in denen sich alle Anteile und Prozentsätze auf das Gewicht beziehen, wenn nicht anderes angegeben ist.

Herstellung von Kondensat aus Dodecylaldehyd und Resorcinol

Das Verfahren wurde im wesentlichen im J. Am. Chem. Soc. (1988), Band 110, Seiten 634, beschrieben.

5,5g (0,05 Mol) Resorcinol und 9,2g (0,05 Mol) Dodecylaldehyd ($C_{11}H_{23}CHO$) wurden in Ethanol (40 cm^3) suspendiert. Die Mischung wurde bei 60°C bis zur vollständigen Lösung gerührt. Danach wurden 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure (37% Masseanteil Chlorwasserstoff in Wasser) zugesetzt und die Mischung zwei Stunden lang unter Rückfluß erhitzt. Während der ganzen Zeit blieb die Lösung klar, doch die Färbung wechselte von hellbraun zu dunkelorange. Bei Abkühlung auf Umgebungstemperatur (15 bis 20°C) bildete sich ein hellgelber, harziger, fester Niederschlag. Dieser Feststoff wurde durch Filtern abgetrennt und mit heißem Ethanol (50 cm^3) umkristallisiert, so daß sich hellgelbe Kristalle bildeten (8,8g, 64%). Die Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie-Daten des Reaktionsproduktes stimmten mit den in der Fachliteratur für cyclisches Tetramer der Formel $[C_6H_2(OH)_2CH(C_{11}H_{23})]_4$ angegebenen Daten überein.

Herstellung von Aldehyd-Resorcinol-Kondensaten

Das beschriebene Verfahren für die Herstellung eines Kondensates aus Dodecylaldehyd und Resorcinol wurde wiederholt, wobei jedoch das Dodecylaldehyd durch einen gleichen Molanteil Butanal (Butylaldehyd – C_3H_7CHO), Heptanal (Heptylaldehyd – $C_6H_{13}CHO$), Nonanal (Nonylaldehyd – $C_8H_{17}CHO$) und Tetradecylaldehyd – $C_{13}H_{27}CHO$) ersetzt wurde.

Beispiel 1

Das nach der vorstehenden Beschreibung hergestellte Kondensat aus Dodecylaldehyd und Resorcinol wurde dem nachstehend angegebenen modifizierten Salensky-Test unterzogen. Der Salensky-Test ist auf den Seiten 263–266 des Werkes „Corrosion Control by Organic Coatings“, Herausgeber Henry Leidheiser Jr., erschienen 1981 bei NACE, beschrieben.

1,32g des Kondensats wurden 58,68g Diphenylether zugefügt. Dann wurden 30g 3-mm-Glasperlen hinzugegeben und die Mischung unter Verwendung eines Farbkonditionierers der Firma Red Devil Manufacturing Company (Modell 5410) 30min lang gerüttelt. 10 cm^3 dieses Ansatzes wurden in eine 1-Unzen-Flasche (28,35g) gefüllt, die eine genau abgewogene, unmittelbar zuvor gesäuberte Stahlprobe von $2,5\text{ cm}^2$ Größe enthielt. Die Probe war so befestigt, daß sie zur Hälfte in den Ansatz eintauchte, und es wurden 2 cm^3 einer Lösung von 3% M/V Natriumchlorid in Wasser zugesetzt. Die Mischung wurde dann bei $40 \pm 2^\circ\text{C}$ über einen Zeitraum von 24 Std. gerüttelt. Danach wurde die Stahlprobe wieder entnommen, gesäubert und erneut gewogen, um den Masseverlust durch Korrosion festzustellen. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt, um zu einem Durchschnittswert für den Masseverlust zu kommen. Zum Vergleich wurden weitere Prüfungen durchgeführt, in denen das Kondensat weggelassen bzw. durch die gleiche Masse Zinkphosphat ersetzt wurde.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1

Beispiel bzw. Vergleichsbeispiel	Zusatz (a)	SW (%) (b)
1	DRK	94
A	ZP	77

Anmerkungen zu Tabelle 1

(a) DRK ist Dodecylaldehydresorcinol-Kondensat

ZP ist Zinkphosphat PZ 40 der Société Nouvelle des Couleurs Zinciques

(b) Schutzwirkung, gegeben durch das Verhältnis

$$SW = 100 \left(1 - \frac{\text{Masseverlust mit Zusatz}}{\text{Masseverlust ohne Zusatz}} \right)$$

Beispiel 2

Es wurden Farben mit in Tabelle 2 angegebenen Farben mit der Zusammensetzung in % M/M hergestellt, indem die Pigmente und Streckmittel (einschließlich verschiedener korrosionshemmender Pigmente), Testbenzin und etwa 23% der Bindemittellösung mittels einer Menge 3-mm-Glasperlon, die das 2,5fache der Masse der übrigen Komponenten betrug, miteinander vermischt wurden. Der Mischvorgang wurde 30 min lang mit einem Farbkonditionierer der Firma Red Devil Manufacturing Company (Modell 5410) durchgeführt. Der erhaltene Ansatz wurde mit der restlichen unveränderten Bindemittellösung versetzt. Dann wurde eine Lösung von Sikkativen und Hautbildungsinhibitoren zugesetzt. Die Lösung wies eine Pigment-Volumenkonzentration von 34–36% auf (wobei die Dichte der organischen Metallsalze mit 2,5 g/cm³ angenommen wurde).

Tabelle 2

Komponente (a) (c)	Vergl. A (M)	Beispiel 2 (M)	Vergl. B (M)
LA	40,1	40,1	40,1
Talk	7,6	7,6	7,6
TiO ₂	7,6	7,6	7,6
By	31,7	12,4	16,5
DRK	–	10,7	–
ZP	–	–	10,1
DAS	2,1	2,1	2,1
WS	10,9	10,9	10,9

Anmerkungen zu Tabelle 2

(a) wie in den Anmerkungen zu Tabelle 1 definiert

(c) LA: ein im Handel erhältliches linolmodifiziertes Alkyd, Ölgehalt 55 %, auf der Basis von Pentaerythritol, geliefert in Form einer 50%igen Lösung in White Spirit

Talk: von der Firma Norwegian Talc gelieferter Mikro-Talk

TiO₂: Tioxid RCR2 der Firma Tioxide Group Ltd.

By: feinstgemahlene Baryte der Firma Hopton Mining Co. Ltd.

DAS: Mischung von Lösungen (Markenartikel), welche eine Gesamtlösung mit 0,8% Kobalt, 10% Blei und 1,6% Calcium (als Napthenate) und 5,2% Methylethylketoxim ergeben

WS: White Spirit als Mischung von hauptsächlich aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunktbereich von 150–200°C.

Es wurden eine Reihe von Farben hergestellt, indem die Farben von Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel B mit den Farben von Vergleichsbeispiel A verrührt wurden. Die erhaltenen Farbstoffe wurden dann mittels einer Ausziehvorrückung auf geschliffene, kaltgewalzte Stahlprobetafeln aufgetragen und bei Umgebungstemperatur zwei Tage lang getrocknet, so daß im trockenen Zustand eine Schichtdicke von 28 ± 2 Mikrometer entstand. Die Probetafeln wurden dann gemäß ASTM 1654 mit einer vertikalen Ritzlinie versehen und nach dem Ritzen für einen Zeitraum von 336 Std. einem Salzsprühtest gemäß ASTM B 117 unterzogen. Nach der vorstehend beschriebenen Behandlung wurde der Überzug von der unteren Hälfte jeder Probetafel entfernt. Die Tafeln wurden dann eingehend auf Unterrostung, ausgehend von der Ritzlinie, und auf Korrosion unter den Anstrich untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3

Beispiel bzw. Vergl.	Unterrostung, von Ritzlinie ausg. (d) (e)			Korrosion unter Anstrich (d) (f)		
	3:1	1:1	1	3:1	1:1	1
2	1,31	0,89	0,20	A	A	A
A	–	–	7,80	–	–	D
B	7,30	6,10	2,08	D	C	B

Anmerkungen zu Tabelle 3

(d) 3:1 bedeutet eine Mischung von drei Masseanteilen des Anstrichstoffes von Vergleichsbeispiel A mit einem Masseanteil des Anstrichstoffes des Beispiels oder des Vergleichsbeispiels.

1:1 bedeutet eine Mischung von gleichen Masseanteilen des Anstrichstoffes von Vergleichsbeispiel A und des Anstrichstoffes des Beispiels oder des Vergleichsbeispiels.

1 bedeutet, daß allein der Anstrichstoff des Beispiels bzw. des Vergleichsbeispiels benutzt wurde.

(e) Maximale Ausdehnung der Unterrostung (in mm), ausgehend von der Ritzlinie, gemäß DIN 53 167.

(f) A bedeutet keine Korrosion, d. h. weniger als 1% Rostbedeckung.

B bedeutet leichte Korrosion, d. h. 1–10% Rostbedeckung.

C bedeutet mittlere Korrosion, d. h. 10–20% Rostbedeckung.

D bedeutet starke Korrosion, d. h. 20–50% Rostbedeckung.

Beispiele 3 bis 11

Die wie vorstehend beschrieben hergestellten Kondensate aus Aldehyden und Resorcinol wurden als verschleißmindernde Zusätze in flüssigem Paraffin getestet.

Die Prüfungen wurden mit einer Kreuzzylinderanordnung nach einer allgemeinen Verfahrensweise, wie sie in Lubrication Engineering, Band 43 (1987), S. 717–722, beschrieben ist, durchgeführt. Die Prüfdauer betrug 5 Minuten.

Ein Zylinder aus EN-26-Stahl von 62,1 mm Durchmesser rotierte gegen einen Aluminiumzylinder von 16,25 mm Durchmesser mit einer Gleitgeschwindigkeit von $0,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Dabei wurde eine Last von 49,1 N aufgebracht.

Weiterhin wurden zusätzliche Prüfungen mit flüssigem Paraffin ohne verschleißmindernden Zusatz durchgeführt. Die Art des Zusatzes, dessen Konzentrationen sowie das Ausmaß des Verschleißes sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4

Beispiel bzw. Vergl.	Zusatz (a) Typ	(h) %	Verschleißnarbe, (i) Volumen (mm^3)
3	NRK	1	0,196
4	NRK	2	0,179
5	NRK	5	0,135
6	DRK	1	0,127
7	DRK	2	0,116
8	DRK	5	0,256
9	TRK	1	0,157
10	TRK	2	0,166
11	TRK	5	0,097
C	—	—	0,532

Anmerkungen zu Tabelle 4

(a) wie in den Anmerkungen zu Tabelle 1 definiert

(h) NRK: Nonanal-Resorcinol-Kondensat

TRK: Tetradecanal-Resorcinol-Kondensat

(i) Das Verschleißvolumen wurde bestimmt ausgehend von der Fläche der Verschleißnarbe (bestimmt durch Messung der großen und der kleinen Achse der elliptischen Verschleißnarbe und Berechnung des Flächeninhaltes), des Radius des Aluminiumzylinders und der Achse der Verschleißnarbe, wobei ein Standardverfahren zur Volumenberechnung verwendet wurde.

Beispiele 12 bis 14

Es wurde das Prüfverfahren gemäß ASTM D665B durchgeführt unter Verwendung einer wässrigen Natriumchloridlösung von 3% M/M und einer Lösung eines in Tabelle 5 aufgeführten Zusatzstoffes von 1% M/M in einem wasserunlöslichen Poly(oxyalkylen)glykol mit einer Viskosität von 221 cSt bei 40°C, welches bei der Firma Imperial Chemical Industries PLC unter der Bezeichnung 'EMKAROX' VG 222 als Schmiermittelgrundstoff erhältlich ist.

Die Metallprüfkörper wurden vor und nach der Prüfung gewogen, um den Masseverlust festzustellen. In Übereinstimmung mit dem angewandten Prüfverfahren wurde ebenfalls eingeschätzt, ob die Ergebnisse den Testanforderungen genügen oder nicht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargelegt.

Tabelle 5

Beispiel bzw. Vergl.	Zusatz Typ (a) (j)	Anteil (%)	Masseverlust (mg)	genügt/ genügt nicht
12	DRK	1	16,2	genügt nicht
13	HRK	1	9,4	genügt nicht
14	BRK	1	8,9	genügt nicht
D	—	—	25,0	genügt nicht

Anmerkungen zu Tabelle 5

(a) wie in den Anmerkungen zu Tabelle 1 definiert

(j) HRK: Heptanal-Resorcinol-Kondensat

BRK: Butanal-Resorcinol-Kondensat

Beispiel 15

Das bei den Beispielen 12 bis 14 verwendete Verfahren wurde wiederholt, dabei jedoch anstelle der 1% M/M-Lösung eines Zusatzstoffes in einem Poly(oxyalkylen)glykol eine 0,1% M/M-Lösung von DRK in Mineralöl (Basismineralöl HVI 55, geliefert von Shell) verwendet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6

Beispiel bzw. Vergl.	Zusatz Art (a)	Menge (%)	Masseverlust (mg)	genügt/ genügt nicht
15	DRK	0,1	0,5	genügt nicht
E	-	0	8,2	genügt nicht

Anmerkungen zu Tabelle 6

(a) wie in den Anmerkungen zu Tabelle 1 definiert