

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 50315/2015 (51) Int. Cl.: **C09D 5/08** (2006.01)
(22) Anmeldetag: 21.04.2015
(45) Veröffentlicht am: 15.03.2018

(30) Priorität:
21.04.2014 DE 102014207517.3 beansprucht.
21.10.2014 AT A 50756/2014 beansprucht.
19.11.2014 DE 102014223651.7 beansprucht.

(56) Entgegenhaltungen:
GB 2081275 A
WO 2012089649 A1
US 4612049 A
EP 0168215 A2

(73) Patentinhaber:
Wieland KG
58509 Lüdenscheid (DE)

(74) Vertreter:
Czinglar Michael Dr.
1040 Wien (AT)

(54) **Korrosions-Inhibitoren, verbesserte Farbe und korrosionsschützende Beschichtung**

(57) Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit Korrosionsinhibitor-Zubereitungen und Korrosionsschutzfarben bzw. korrosionsschützenden Grundierungen. Korrosionsschützende Farben, die ein erstes Polymer mit Anionen-austauschenden Gruppen als Anionenaustauscher in Form basischer Anionen sowie ein zweites Polymer mit Anionen-austauschenden Gruppen als Anionenaustauscher in Nitrit-Form oder Nitrat-Form enthalten, gewährleisten einen effektiven Korrosionsschutz von Eisenlegierungen durch Passivierung. Bevorzugt sind erste und zweite Polymere, die in organischen Lösungsmitteln oder anderen Lackkomponenten löslich sind. Stärker bevorzugt sind Polymere mit Imidazolium-Gruppen oder Phosphonium-Gruppen. Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform enthält eine korrosionsschützende Zubereitung bzw. Farbe ferner Erdalkaliphosphat- oder Alkaliphosphat-Partikel, um ein System zur langsamen Freisetzung korrosionsschützender Ionen selbst in ionenarmem Wasser zu schaffen, so dass das zu schützende Metall ständig in einem passiven Zustand und in einem dazu optimalen alkalischen pH-Intervall gehalten wird.

Beschreibung

KORROSIONS-INHIBITOREN, VERBESSERTE FARBE UND KORROSIONSSCHÜTZENDE BESCHICHTUNG

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Diese Patentanmeldung beschäftigt sich mit Korrosionsinhibitoren und korrosionsschützenden Beschichtungen wie beispielsweise Korrosionsschutzfarben. Diese Erfindung beschäftigt sich insbesondere mit Korrosionsinhibitoren und korrosionsschützenden Beschichtungen und Korrosionsschutzfarben für Gegenstände aus Eisen, Stahl und anderen Eisenlegierungen. Diese Erfindung beschäftigt sich ferner mit der Herstellung von Korrosionsschutz-Additiven für Grundierungen.

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

[0002] In unserer Patentanmeldung 10 2014 207 517.3 vom 21.4. 2014 wurde eine Kombination von anionenaustauschenden Polymeren bzw. Copolymeren mit quartären Alkylammoniumgruppen (bzw. quartären Arylalkylammoniumgruppen) in Hydroxid-Form und in Nitrit-Form mit einem schwerlöslichen, nicht-korrosionsfördernden Salz wie beispielsweise einem Erdalkaliphosphat wie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ als preiswerte Korrosionsinhibitoren für Eisenlegierungen vorgestellt. Es handelte sich bei diesen anionenaustauschenden Polymeren mit quartären Ammoniumgruppen neben kommerziellen, stark basischen Anionenaustauschern in Hydroxid-Form bzw. Nitrit-Form insbesondere um wasserunlösliche, in einem Lösungsmittel lösliche Copolymere, welche erhältlich sind durch Copolymerisation von Vinylbenzyltrialkylammoniumchlorid oder Diallyldimethylammoniumchlorid mit Styrol und/oder Butadien nebst nachfolgendem Ionenaustausch in die Hydroxid-Form bzw. Nitrit-Form.

[0003] Es besteht jedoch ein Kompatibilitätsproblem dieser Korrosionsinhibitoren und Grundierungen, die diese Korrosionsinhibitoren enthalten, zu zahlreichen Polymeren üblicher Decklacke sowie zu Leichtmetallen, das zum Abblättern der Lackschichten bzw. einem Anätzen des Grundmetalls führen kann. Denn die betreffenden Grundierungen können derart alkalische Lösungen freisetzen, dass z.B. ein Decklack auf Acrylatbasis einer alkalischen Hydrolyse der Estergruppen unterliegen würde.

KURZBESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0004] Die vorliegende Erfindung behandelt Korrosionsinhibitoren und Korrosionsschutzfarben, die diese Kompatibilitätsprobleme lösen.

[0005] Es wurde festgestellt, dass Korrosionsinhibitoren, die anionenaustauschende Polymere (bzw. Copolymere) mit quartären Alkylammoniumgruppen bzw. quartären Arylalkylammoniumgruppen in Nitrit-Form oder andere quartäre Alkylammoniumnitrite bzw. quartären Arylalkylammoniumnitrite und schwerlösliche Salze wie Erdalkaliphosphate wie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthalten, Eisen, Stahl und andere Eisenlegierungen auch schützen, wenn statt anionenaustauschenden Polymeren in Hydroxidform andere Polymere (bzw. Copolymere) mit Alkylammoniumgruppen (bzw. quartären Arylalkylammoniumgruppen) in Form eines schwächer basischen Anions wie beispielsweise in Form eines Carbonsäure-Anions wie beispielsweise in Acetat-Form oder Benzooat-Form zugesetzt werden.

[0006] Es wurde ferner festgestellt, dass Farben auf Epoxidharz-Basis, deren Epoxidharze, Härter oder sonstige reaktive Zusätze wie beispielsweise Reaktivverdünner entsprechende funktionelle Gruppen wie beispielsweise Imidazolium-, Ammonium- oder Phosphonium-Gruppen tragen, sowie ein Salz wie ein Erdalkaliphosphat (z.B. Calciumphosphat) enthalten, den gewünschten Korrosionsschutz zeigen. Zur Herstellung dieser Farben ist jedoch keine grosstechnische radikalische Copolymerisation von speziellen Monomeren erforderlich.

[0007] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können die erfin-

dungsgemässen Korrosionsschutz-Farben auf Epoxidbasis in einer Grundierung eingesetzt werden.

KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGSFIGUREN

[0008] Diese und die anderen Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden besser verstanden in Bezug auf die folgende Beschreibung, beigelegte Patentansprüche und begleitende Zeichnungen, wobei:

- [0009]** Fig. 1 zeigt die Struktur einer weiteren Klasse von Copolymeren mit quartären Alkylammonium-Gruppen in der Acetat-Form (oder Hydroxid-Form) und Nitrit-Form als Teil einer Zubereitung von Korrosions-Inhibitoren gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- [0010]** Fig. 2 zeigt die Struktur von Copolymeren mit Imidazolium-Gruppen in der Acetat-Form (oder Hydroxid-Form) und Nitrit-Form und t-Butylacrylat (bzw. t-Butylmethacrylat) gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- [0011]** Fig. 3 zeigt die Struktur von Copolymeren mit Pyridinium-Gruppen in der Acetat-Form ($X^- = \text{Acetat}$ oder Hydroxid-Form $X^- = \text{OH}^-$) und Nitrit-Form ($X^- = \text{NO}_2^-$) und t-Butylacrylat (bzw. t-Butylmethacrylat) gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- [0012]** Fig. 4 zeigt die Struktur von Copolymeren mit Triphenylphosphonium-Gruppen (beispielsweise in der Acetat-Form (oder Hydroxid-Form) und Nitrit-Form) und t-Butylacrylat (bzw. t-Butylmethacrylat) gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- [0013]** Fig. 5 zeigt die Struktur von Copolymeren mit Julolidinium-Gruppen (beispielsweise in der Acetat-Form (oder Hydroxid-Form) und Nitrit-Form) und t-Butylacrylat (bzw. t-Butylmethacrylat) gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung;
- [0014]** Fig. 6 zeigt die Änderung des pH-Werts einer erfindungsgemässen Zubereitung aus anionenaustauschenden Polymeren mit quartären Ammoniumgruppen und Strontiumphosphat in reinem Wasser gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung durch langsame Freisetzung von Hydroxidionen;
- [0015]** Fig. 7A und Fig. 7B zeigen ein Epoxid-Harz mit erfindungsgemässer funktioneller Imidazolium-Gruppe in Nitrat- ($X^- = \text{NO}_3^-$) bzw. in Form basischer Anionen X^- wie beispielsweise in Acetat-Form ($X^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$);
- [0016]** Fig. 8 zeigt einen Härter mit einer erfindungsgemässen funktionellen Imidazolium-Gruppe in Nitrat- ($X^- = \text{NO}_3^-$) bzw. in Form basischer Anionen X^- wie beispielsweise in Acetat-Form ($X^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$); und
- [0017]** Fig. 9 zeigt eine reaktive Komponente mit einer erfindungsgemässen funktionellen Imidazolium-Gruppe in Nitrat- ($X^- = \text{NO}_3^-$) bzw. in Form basischer Anionen X^- wie beispielsweise in Acetat-Form ($X^- = \text{CH}_3\text{COO}^-$);

[0018] Diese und die anderen Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden besser verstanden in Bezug auf die folgende Beschreibung und beigelegten Patentansprüche.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSARTEN

[0019] In unserer Patentanmeldung DE10 2014 207 517.3 vom 21.4. 2014 wurde eine Kombi-

nation von anionenaustauschenden Polymeren bzw. Copolymeren mit quartären Alkylammoniumgruppen in Hydroxid-Form und Nitrit-Form mit einem schwerlöslichen, nicht-korrosionsfördernden Salz wie beispielsweise einem Erdalkaliphosphat wie $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ als Korrosionsinhibitoren für Eisenlegierungen vorgestellt.

[0020] Ohne an eine Theorie gebunden zu sein wird angenommen, dass der korrosionsschützende Effekt dieser Polymere darauf beruht, dass

[0021] 1. Korrosionsfördernde Anionen wie Chloridionen von der Polymerschicht abgefangen werden,

[0022] 2. Korrosionsfördernde Anionen durch korrosionsschützende Anionen wie Nitrit-Ionen und alkalische Hydroxid-Anionen ausgetauscht werden, welche Korrosion vorbeugen, indem sie Eisenlegierungen passivieren,

[0023] 3. die quartären Ammoniumverbindungen ebenfalls einen korrosionsschützenden Effekt und Effekt als Biozid zeigen.

[0024] 4. durch Zusatz eines schwer-wasserlöslichen Salzes wie eines Erdalkaliphosphats ein System zur sehr langsamen Freisetzung alkalischer Hydroxid-Anionen (und Nitrit-Ionen) in Gegenwart von ionenarmem Wasser (wie z.B. Regenwasser) entsteht, indem der Anionenaustauscher geringe Phosphationenspuren, welche bei Kontakt von Wasser zu Erdalkaliphosphat-Partikeln in einer erfindungsgemässen Korrosionsschutzfarbe gelöst werden, aus dem Lösungsgleichgewicht entfernt und durch alkalische Hydroxid-Ionen (und Nitrit-Ionen) austauscht. Hierdurch wird das zu schützende Metallteil bei Gegenwart von Wasser permanent in einem zur Passivierung von Eisen günstigen alkalischen pH-Intervall gehalten (siehe Fig. 6) und so passiviert und äußerst effektiv vorbeugend selbst in erheblichem Umkreis um eine erfindungsgemässe Farbschicht herum sogar an blanken, unbeschichteten Stellen vor Rost geschützt. Wenn die betreffende erfindungsgemässe Beschichtung als Grundierung mit hydrophoben Lacken überzogen ist, wird dieses System zum Korrosionsschutz nur dort wirksam, wo Korrosion durch Zutritt von Feuchtigkeit droht.

[0025] Zugleich ist die erfindungsgemässe Zubereitung umweltfreundlich, da die erfindungsgemässen Polymere nicht wasserlöslich sind und nicht ausgewaschen werden können und somit nicht in die Umwelt gelangen.

[0026] Die erfindungsgemässen Polymere und Zubereitungen sind jedoch nur bedingt kompatibel mit konventionellen Lacken etwa auf Acrylat-Basis, da die stark alkalischen Lösungen, welche aus ihnen durch Wasser freigesetzt werden können, konventionelle Lacke hydrolytisch angreifen können und beispielsweise Polymere aus Methacrylsäureestern bzw. Acrylsäureestern verseifen können.

[0027] Es wurde jedoch festgestellt, dass statt anionenaustauschenden Polymeren in Hydroxid-Form in einer derartigen korrosionsschützenden Zubereitung auch anionenaustauschende Polymere in Form eines schwächer basischen Anions verwendet werden können, um eine zufriedenstellende Wirkung als Korrosionsinhibitor zu erhalten.

[0028] Als solche schwächer basische Gegen-Anionen in Copolymeren mit quartären Alkylammonium-Gruppen (bzw. quartären Arylalkylammonium-Gruppen) werden insbesondere Anionen von organischen Carbonsäuren bevorzugt.

[0029] Bevorzugt sind alle Carbonsäure-Anionen, die leicht lösliche Salze mit dem Kation des schwerlöslichen Salzes (in vielen Beispielen zweifach positiv geladene Calcium- und Strontium-Ionen oder Zink-Ionen) bilden.

[0030] Stärker bevorzugt sind Anionen von schwachen Carbonsäuren mit einem möglichst grossen pK_s (d.h. einer möglichst geringen Säurekonstante K_s), der über einem Wert von 4.0, optimal über einem Wert von 4.7 liegen sollte.

[0031] Ebenfalls bevorzugt sind Anionen von aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuren

wie beispielsweise Azelainsäure und Phthalat-Anionen, obwohl andere Anionen von Dicarbonsäuren ebenfalls geeignet sein können. Die Dicarbonsäuren können verzweigt oder unverzweigt sein, Doppel- oder Dreifachbindungen enthalten oder Substituenten wie Hydroxyl-Gruppen, Nitrogruppen oder Cyano-Gruppen tragen.

[0032] Stärker bevorzugt sind Anionen möglichst schwacher Dicarbonsäuren ($pK_s > 4.0$ für die zweite Stufe), die -je nach Kation des schwerlöslichen Salzes in der korrosionsschützenden Zubereitung- leicht lösliche Lithiumsalze, Erdalkalisalze bzw. Zink-Salze bilden wie beispielsweise Tartrat-Anionen, Anionen von Maleinsäure, Fumarat-Anionen oder Phthalat-Anionen.

[0033] Die Verwendung von Anionen von Tricarbonsäuren, die leicht lösliche Salze mit Erdalkali- bzw. Zink-Ionen bilden, ist ebenfalls bevorzugt, sofern sie aus dem anionenaustauschenden Polymeren mit Anionen des schwer löslichen Salzes eluierbar sind.

[0034] Anionen mit ≥ 4 Carbonsäuregruppen werden in der Regel nur schwer eluiert und sind weniger geeignet, auch wenn einzelne Anionen geeignet sein könnten.

[0035] Bevorzugt sind Anionen von Monocarbonsäuren wegen ihrer leichten Elution, ihrer leicht löslichen Erdalkalisalze und (abgesehen von Ameisensäure) des günstigen pK_s -Werts der Carbonsäuren.

[0036] Stark bevorzugt werden kurzkettige aliphatische Monocarbonsäure-Anionen von C_1 - C_5 -Carbonsäuren (Formiat- bis Valeriat-Anionen) wie beispielsweise Acetat-Ionen oder Propionat-Anionen und Anionen aromatischer Monocarbonsäuren wie beispielsweise Benzoat-Ionen, wenngleich auch längerkettige Carbonsäuren geeignet sein könnten. Die betreffenden Carbonsäuren können verzweigt oder unverzweigt sein und Substituenten wie beispielsweise Hydroxyl-Gruppen oder Halogene tragen. Die betreffenden Carbonsäure-Anionen können ferner Doppelbindungen oder Dreifachbindungen enthalten wie beispielsweise Zimtsäure-Anionen.

[0037] Optimal ist die Verwendung von Copolymeren mit quartären Alkylammonium-Gruppen (bzw. Arylalkylammonium-Gruppen) in Acetat-Form.

[0038] Ebenfalls bevorzugt sind Polymere in Form anderer basischer Anionen wie beispielsweise Hydrogencarbonat-Ionen, Hydrogenphosphat-Ionen, Phosphat-Ionen, Tetraborat-Anionen, Borat-Anionen, Hydrogenborat-Anionen, Carbonat-Ionen, Alkylcarbonat-Anionen oder Silikat-Ionen. Ebenfalls bevorzugt sind als ferner Polymere in Form von Molybdat-Ionen, Wolframat-Ionen oder Vanadat-Ionen, wenngleich andere Anionen wie Chromat-Ionen ebenfalls geeignet sein können.

[0039] Stärker bevorzugt sind Polymere in Form von Hydrogencarbonat-Ionen, Hydrogenphosphat-Ionen Hydrogenborat-Anionen und Silicat-Ionen wie $Si_3O_7^{2-}$.

[0040] Gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können Polymere in Nitrit-Form ganz oder teilweise durch Polymere in Nitrat-Form ersetzt werden, welche stabiler sind. Polymere in Form anderer oxydierender Anionen wie Permanganat- und Manganat-Ionen können ebenfalls geeignet sein.

[0041] Bevorzugte erfindungsgemässe Korrosionsschutz-Zubereitungen enthalten ein Stoffmengen-Verhältnis von Polymeren mit quartären Ammoniumgruppen in Nitrit-Form bzw. Nitrat-Form zu Polymeren mit quartären Ammoniumgruppen in Form derartiger basischer Anionen bzw. Hydroxid-Form bezogen auf die funktionellen Gruppen zwischen 20:1 bis 1:20. Bevorzugt wird ein Stoffmengenverhältnis von 10:1 bis 1:10, stärker bevorzugt wird ein Stoffmengen-Verhältnis von 5:1 bis 1:5, optimal ist ein Stoffmengenverhältnis von 1:1 bis 3:1 mit einem geringen Überschuss an Polymeren in Nitrit-Form. Zubereitungen mit einem Stoffmengen-Verhältnis über 20:1 zeigen ggf. eine zu kurzzeitige Schutzwirkung, während Zubereitungen mit einem Stoffmengen-Verhältnis unter 1:20 keinen befriedigenden Korrosionsschutz gewährleisten, wenngleich auch Verhältnisse über 100:1 oder unter 1:100 noch eine gewisse kurzzeitige Schutzwirkung zeigen können.

[0042] Basische Anionen (z.B. Hydroxid-Ionen, Acetat-Ionen) und Nitrit-Ionen können gemäss einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung an ein einziges Anio-

nenaustauscher-Polymer-Harz statt zweier Harze gebunden sein.

[0043] Bevorzugte erfindungsgemässe Korrosionsschutz-Zubereitungen enthalten ferner mindestens ein schwerlösliches Salz wie beispielsweise Erdalkaliphosphate wie Calciumphosphat in einem Stoffmengenverhältnis zu den funktionellen Gruppen der obigen Polymere zwischen 0.1 und 2.0. Ein Stoffmengenverhältnis zwischen 0.1 und 0.9 wird bevorzugt, ein Stoffmengenverhältnis zwischen 0.1 und 0.5 wird für Erdalkaliphosphate stärker bevorzugt, ein Stoffmengenverhältnis zwischen 0.1 und 0.25 wird am stärksten bevorzugt und ein Stoffmengenverhältnis von $1/(m \cdot z)$ wird für Anionen Y^{z-} eines Salzes $Me_nY_{m,z}$, d.h. 0.167 für Calciumphosphat ist optimal. Stoffmengenverhältnisse unter 0.01 liefern keinen befriedigenden Korrosionsschutz gegenüber Regenwasser während Stoffmengenverhältnisse über 0.5 keinen nennenswerten Vorteil bieten.

[0044] Statt Erdalkaliphosphaten wie beispielsweise Calciumphosphat ($Ca_3(PO_4)_2$), Strontiumphosphat, Bariumphosphat, Magnesiumphosphat können auch Lithiumphosphat sowie andere schwer lösliche Erdalkalisalze wie Carbonate, Chromate, Molybdate oder Oxalate mit einer Ladung ≥ 2 verwendet werden. Bevorzugt sind jedoch Erdalkaliphosphate.

[0045] Als Copolymere mit Anionenaustauscher-Wirkung bevorzugt sind Copolymere (bzw. Terpolymere) von Vinylbenzyltrimethylammoniumchlorid und Methacrylaten, Acrylaten und Styrol ebenso in Frage wie Copolymere von Diallyldimethylammoniumchlorid mit Acrylaten, Methacrylaten oder Styrol, deren Glasübergangstemperatur bevorzugt zwischen 30°C und 100°C, stark bevorzugt zwischen 40°C und 80°C liegt. Ebenfalls bevorzugt sind Copolymere (bzw. Terpolymere) von Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid (sowie analoger Ester, die an quartäre Ammoniumgruppen gebunden sind, siehe Fig. 1), die eine quartäre Ammoniumgruppe gebunden über eine Molekülbrücke (BR in Fig. 1) tragen, mit Acrylaten, Methacrylaten oder Styrol.

[0046] Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden die tert.-Butylester von Acrylsäure (t-Butylacrylat, d.h. $R_5 = t\text{-Butyl}$, $R_3 = H$) bzw. Methacrylsäure (t-Butylmethacrylat, d.h. $R_5 = t\text{-Butyl}$, $R_3 = CH_3$) sowie Styrol als Monomere für alkalibeständige Copolymere stark bevorzugt, denn sie liefern auch als Homopolymerisate gegen relativ starke Alkalien ($pH < 12$) beständige Polymere. Derartige Copolymere bieten eine gute Beständigkeit gegen alkalische Lösungen aber auch gegen alkalische Oxidationsprodukte von Grundmetallen, so dass der Lack nicht durch alkalische Lösungen zersetzt werden kann. Ferner bevorzugt sind als weitere Monomere Methacrylsäuremethylester (MMA).

[0047] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Anionenaustauscher-Polymere (bzw. Copolymere oder Terpolymere) bevorzugt, die statt quartärer Ammoniumgruppen Imidazolium-Gruppen, Pyridinium-Gruppen, Pyrrolium-Gruppen oder quartäre Phosphonium-Gruppen enthalten, obwohl andere positiv geladene quartäre Gruppen etwa von heterocyclischen Verbindungen sowie von Trimethylendiamin (DABCO) oder Chinuclidin oder Sulfonium-Gruppen, Benzimidazolium-Gruppen oder Triazolium-Gruppen ebenfalls geeignet sein können.

[0048] Ein Stoffmengenanteil von Monomeren mit positiv geladenen funktionellen Gruppen wie beispielsweise quartäre Ammoniumgruppen, Imidazolium-Gruppen oder Phosphonium-Gruppen an allen Monomeren (inklusive Monomeren ohne geladene Gruppen) zur Herstellung der erfindungsgemässen anionenaustauschenden Polymere zwischen 0.01 mol-% und 30 mol-% wird bevorzugt. Stärker bevorzugt wird ein Stoffmengenanteil zwischen 1 mol-% und 20 mol-%. Am stärksten bevorzugt wird ein Stoffmengenanteil der funktionalisierten Monomere zwischen 5 mol-% und 10 mol-%. Polymere mit einem Stoffmengenanteil unter 0.01 mol-% bieten keinen zuverlässigen Korrosionsschutz, während Polymere mit einem Stoffmengenanteil über 30 mol-% in Wasser löslich sind und deshalb von Wasser und Regen vom zu schützenden Objekt abgewaschen werden würde.

[0049] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können einer erfindungsgemässen Zubereitung darüber hinaus noch inerte Polymere wie beispielsweise Polystyrol oder

Poly(t-Butylacrylat) zugesetzt werden.

[0050] Obwohl die Bildung von Nitrosaminen aus quartären Ammoniumionen und Nitrit in genügend alkalischer Lösung selbst in ppt-Spuren praktisch ausgeschlossen ist, haben N-Alkyl-Imidazolium-Gruppen, Pyridinium-Gruppen, Pyrrolium-Gruppen oder quartäre Phosphonium-Gruppen den Vorteil, selbst nach oxidativer Abspaltung einer oder mehrerer N-Alkylgruppen (bzw. P-Alkylgruppen) in saurer Lösung keine Nitrosamine zu bilden. Besonders bevorzugt sind alkalibeständige 1-Alkyl-2-alkyl-3-alkyl-Imidazolium-Gruppen wie beispielsweise 1-Alkyl-2-isopropyl-3-alkylimidazolium-Gruppen oder 1-Alkyl-2-methyl-3-alkyl-Imidazolium-Gruppen, Tris(2,4,6-Trialkoxyphenyl)benzylphosphonium-Gruppen wie beispielsweise Tris(2,4,6-Trime-thoxyphenyl)benzylphosphonium-Gruppen (siehe Fig. 4, $R = CH_3O-$) oder Tetrabenzylphospho-nium-Gruppen, bei denen von vornherein keine Nitrosamine entstehen können, obwohl andere alkalibeständige quartäre Phosphoniumgruppen mit oxidationsbeständigen Substituenten eben-falls geeignet sein können.

[0051] Besonders bevorzugt sind ebenfalls Imidazolium-Derivate, die an beiden Stickstoffato-men Alkylgruppen bzw. Benzylgruppen tragen (siehe Abb. Fig. 2) obwohl andere Substituenten ebenfalls geeignet sein können. Diese bilden auch nach oxidativer Abspaltung der N-Alkylgruppen bei geeigneten Substituenten keine Nitrosamine und die Edukte stehen preisgünstig grosstechnisch zur Verfügung.

[0052] Am stärksten bevorzugt sind die stärker gegen Basen beständige Imidazolium-Gruppen, welche aus 2-Alkylimidazol herstellbar sind, also beispielsweise 2-Isopropyl-1-Methyl-3-Benzy-limidazolium-Gruppen wobei als Alkylsubstituenten Isopropylgruppen und Methylgruppen be-vorzugt sind, obwohl auch andere Alkylgruppen wie t-Butylgruppen oder Trifluormethylgruppen in Frage kommen. Weniger bevorzugt sind Phenyl-, Benzyl- und Cyclohexyl-Substituenten in dieser 2-Position von Imidazol, da die betreffenden, so substituierten Imidazole in saurer Lö-sung mit Nitrit Nitrosamine bilden können. Die betreffenden Imidazole können durch Reaktion mit Copolymeren von Vinylbenzylchlorid (beispielsweise gewonnen per Emulsionspolymerisati-on) an die Polymerkette gebunden und in Imidazolium-Salze umgewandelt werden. Alternativ können vergleichbare Copolymere auch durch direkte Copolymerisation von Vinylimidazolen, Allylimidazolen oder Imidazolyl-Derivaten (z.B. 2-(1H-Imidazol-1-yl)ethylester) von Acrylsäure oder Methacrylsäure wie beispielsweise 2-(1H-Imidazol-1-yl)ethylmethacrylat mit anderen Mo-nomeren hergestellt werden.

[0053] Die betreffenden Gruppen können gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorlie-genden Erfindung durch oxidationsbeständige Brücken an die Polymer-Hauptkette gebunden werden. Derartige Difluormethyl-Brücken können mittels Chlordifluormethylierung von Aromaten mittels Chlordifluoressigsäureanhydrid erzeugt werden. Dies hat den Vorteil, dass evtl. gebildete Nitrosamine am Polymer bis zu deren Zerfall (etwa durch UV-Einstrahlung) gebunden bleiben.

[0054] Zur Verhinderung einer oxidativen Abspaltung von N-Alkylgruppen, die zur Bildung von unerwünschten tertiären oder gar sekundären Aminen führen kann, können gemäss einer wei-teren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung oxidationsbeständigere Substituenten am Stickstoff eingeführt werden. Als oxidationsbeständige Substituenten an Stickstoffatomen kommen insbesondere oxidationsbeständige Perfluoralkylgruppen wie beispielsweise N-Trifluormethyl-Gruppen in Frage, die per elektrophiler Trifluormethylierung eingeführt werden können. Oxidationsbeständige Perfluoralkylgruppen kommen auch als Substituenten in 2-Stellung am Imidazolring in Frage, um die Alkali-Beständigkeit des Imidazolium-Rings zu ver-bessern. Derartige Copolymere können alternativ auch durch Copolymerisation von Vinylimida-zolen mit anderen Monomeren hergestellt werden.

[0055] Bevorzugt sind ferner Polymere mit Pyridinium-Gruppen (siehe Fig. 3). Da auch Pyridin laut Literatur keine Nitrosamine bildet, sollten auch derartige Polymere keine Nitrosamin-Bildung bei oxidativer Abspaltung des Pyridin-Ringes zeigen. Auch derartige Polymere können alterna-tiv durch Copolymerisation von Vinylpyridinen mit anderen Monomeren hergestellt werden.

[0056] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt sind

ebenfalls Polymere mit positiv geladenen quartären Ammoniumgruppen, in denen die Stickstoffatome in bicyclischen Systemen enthalten sind wie beispielsweise N-alkyliertes 1,2,4,5-Tetrahydropyrrolo[3,2,1-hi]Indol oder stärker bevorzugt N-alkyliertes Julolidin (2,3,6,7-Tetrahydro-1H,5H-Pyrido[3,2,1-ij]Chinolin), welche über eine geeignete Brücke über eines der Kohlenstoffatome an die Polymerhauptkette gebunden sind (siehe Fig. 5). Im Falle einer oxidativen Abspaltung von zwei Alkylgruppen am Stickstoffatom können hier dank der drei Brücken zur Polymer-Hauptkette allenfalls Amine entstehen, die auch bei eventueller anschliessender Bildung von Nitrosaminen fest an das Polymer gebunden bleiben, so dass keine Nitrosamine freigesetzt werden können. Alternativ kann alkyliertes Chinuclidin in analoger Weise an eine Polymerkette gebunden werden, um diesen Vorteil zu erreichen. Ähnlich vorteilhaft wäre eine Bindung des quartären Stickstoffatoms über zwei Brücken.

[0057] Am stärksten bevorzugt sind Copolymere, die durch Copolymerisation von t-Butylacrylat oder t-Butylmethacrylat oder Alkylmethacrylaten wie Methylmethacrylat oder Styrol mit den Synthonen Vinylbenzyltrimethylammoniumhydroxid oder einem Vinylbenzyltrimethylammoniumcarboxylat, insbesondere Vinylbenzyltrimethylammoniumacetat und Vinylbenzyltrimethylammoniumnitrat erhältlich sind, sowie Copolymere, die durch Copolymerisation von t-Butylacrylat oder t-Butylmethacrylat oder Alkylmethacrylaten wie Methylmethacrylat oder Styrol mit 1-Vinylbenzyl-2-alkyl-3-alkylimidazolium hydroxid (d.h. 3-(4-ethenylbenzyl)-1-alkyl-2-alkyl-1H-imidazol-3-ium hydroxid) oder 1-Vinylbenzyl-2-alkyl-3-alkylimidazoliumcarboxylat, insbesondere 1-Vinylbenzyl-2-alkyl-3-alkylimidazoliumacetat, sowie mindestens einem Monomeren aus der Gruppe 1-Vinylbenzyl-2-alkyl-3-alkylimidazoliumnitrat oder 1-Vinylbenzyl-2-alkyl-3-alkylimidazoliumnitrit erhältlich wären.

[0058] Statt Polymeren mit derartigen funktionellen Gruppen können erfindungsgemässen Korrosionsschutzlacken auch ionische Flüssigkeiten zugesetzt werden, die in dem Lack löslich sind. Als ionische Flüssigkeiten bevorzugt sind solche auf Basis von Imidazolium-Ionen wie beispielsweise 1-Butyl-3-methylimidazoliumacetat (bmim-Acetate) und 1-Butyl-3-methylimidazoliumnitrit (bmim nitrit), stärker bevorzugt ionische Flüssigkeiten mit organischen Kationen mit längererkettigen Alkylgruppen wie beispielsweise 1-Hexyl-3-methylimidazoliumacetat (bzw. Nitrit) oder 1-Methyl-3-octylimidazoliumacetat (bzw. Nitrit). Die betreffenden Alkylgruppen in 2-Position bzw. 3-Position des Imidazol-Ringes können C₁-C₂₂-Alkylgruppen sein.

[0059] Bevorzugt sind ebenfalls ionische Flüssigkeiten auf Basis von Pyridinium-Salzen. Ebenfalls bevorzugt sind ionische Flüssigkeiten, die im Kation Trimethoxysilyl-Gruppen enthalten in Abhängigkeit vom Trägermaterial. Ionische Flüssigkeiten können auch mit den erfindungsgemässen funktionalen Polymeren kombiniert verwendet werden.

[0060] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden ionische Flüssigkeiten gebunden an Träger wie Siliciumdioxid, Glas- oder Silikat-Partikel oder Cyclodextrine als korrosionsinhibitoren eingesetzt. Bevorzugt werden hierfür ionische Flüssigkeiten mit Kationen mit Trimethoxysilyl-Gruppen oder mit Anionen wie Bis(trifluoromethan)sulfonimid.

[0061] Bevorzugt werden ionische Flüssigkeiten mit basischen Anionen wie beispielsweise Hydroxid, Acetat, Benzoat und anderen Carbonsäure-Anionen sowie Nitrit-Anionen oder beispielsweise Molybdat-Anionen, Wolframat-Anionen oder Vanadat-Anionen, wenngleich auch andere Anionen wie Chromat-Anionen geeignet sein können.

[0062] Stärker bevorzugt sind Polymere mit Anionenaustauscher-Eigenschaften, die in der Form eines basischen Anions (z.B. in Hydroxid-Form oder Acetat-Form) geliefert werden und partiell in die Nitrit-Form überführt werden.

[0063] Als schwer lösliche Salze in den erfindungsgemässen korrosionsschützenden Zubereitungen funktionellen Polymeren mit basischen Anionen und Nitrit-Anionen (oder entsprechenden ionischen Flüssigkeiten) mit schwer löslichen Salzen werden insbesondere schwer lösliche Erdalkali-Phosphate, Lithiumphosphat sowie Phosphate von Übergangsmetallen wie Zinkphosphat bevorzugt, wenngleich auch andere Salze, die keine korrosionsfördernden Anionen enthalten, geeignet sein können. Calciumphosphat und Strontiumphosphat werden stärker bevorzugt.

Am stärksten bevorzugt wird ein Gemisch von Phosphaten mit unterschiedlichem Löslichkeitsprodukt.

[0064] Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden in einem organischen Lösungsmittel lösliche langkettige Copolymere (bzw. Terpolymere) mit positiv geladenen anionenaustauschenden Gruppen in der betreffenden Anionen-Form (z.B. in Acetat-Form und Nitrit-Form) in einem Lösungsmittel als konventionelle physikalisch trocknende Filmbildner mit korrosionsschützender Wirkung in Gegenwart von schwerlöslichen Salzen mit korrosionsschützenden Anionen wie beispielsweise Erdalkaliphosphaten bevorzugt.

[0065] Gemäss einer weiteren Ausführungsform für umweltfreundliche Lacke mit hohem Festkörperanteil und geringem Lösungsmittelgehalt werden kurzkettige Copolymere in höherer Konzentration in Lösungsmitteln gelöst.

[0066] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind erfindungsgemässe korrosionsschützende Zubereitungen zur Verwendung in wasserbasierten Lacke geeignet. Durch Zugabe geringer Mengen eines hydrophoben Lösungsmittels wie Ethern kann erreicht werden, dass die Reaktion zur Freisetzung korrosionsschützender Anionen trotz Gegenwart von Wasser nicht bzw. verzögert einsetzt.

[0067] Korrosionsschützende Anionenaustausch-Polymer-Salz-Zubereitungen gemäss der vorliegenden Erfindung sind kompatibel zu Polymeren mit Epoxy-Gruppen und die erfindungsgemässen anionenaustauschenden Copolymeren können selbst Epoxy-Gruppen tragen und durch Epoxy-Vernetzungsreaktionen gehärtet werden.

[0068] Als Reaktionspartner für diese Epoxidharze werden aromatische Carbonsäureanhydride wie beispielsweise Pyromellitsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid bevorzugt. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden tertiäre Amine wie beispielsweise Triethylen-diamin (DABCO) und Imidazole als Katalysator für die Aushärtung der Epoxidharze bevorzugt.

[0069] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden erfindungsgemässe korrosionsschützende Zubereitungen in Pulverlacken für eine Pulverbeschichtung von Metallgegenständen verwendet. Hierzu sind obige Harze mit zusätzlichen Epoxidgruppen geeignet.

[0070] In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden erfindungsgemässe Korrosionsschutz-Systeme als Bestandteil von Elektro-Tauchlacken (KTL-Lacke) verwendet. Hierzu sind zusätzliche funktionelle Gruppen wie beispielsweise tert.-Amine in protonierter Form (vorzugsweise mit dem Carbonsäureanion der Anionenaustauscher-Gruppen) notwendig, um diese Polymere wasserlöslich zu machen, zusätzlich reaktive Gruppen wie Epoxy-Gruppen zur späteren Vernetzung der kathodisch abgeschiedenen Tauchlacke.

[0071] Die Herstellung der erfindungsgemässen Polymere erfolgt bevorzugt durch Polymerisation von ungesättigten Verbindungen mit aromatischen oder aliphatischen Resten, die eine nachfolgende Alkylierungsreaktion mit Aminen oder Stickstoff-haltigen Heterocyclen wie Imidazol eingehen können, wie beispielsweise Vinylbenzylchlorid mit Acrylaten, Methacrylaten oder Styrol und nachfolgende Reaktion mit einem tertiären Amin wie Trimethylamin, Triethylamin oder anderen Trialkylaminen oder Stickstoff-haltigen Heterocyclen wie Imidazol, stärker bevorzugt 2,3- Dimethylimidazol, 2-Isopropyl-3-Methylimidazol, 2-Methyl-3-Butylimidazol, 2-Isopropyl-3- Butylimidazol, obwohl auch andere substituierte Imidazole oder Benzimidazole geeignet sein können.

[0072] In einem bevorzugten Verfahren wird 1-Vinylimidazol, stärker bevorzugt 1-Vinyl-2- Methylimidazol, 1-Vinyl-2-isopropylimidazol mit Acrylaten wie t-Butylmethacrylat, Methacrylaten wie t-Butylmethacrylat oder Methylmethacrylat polymerisiert und das Produkt anschliessend mit Alkylierungsmitteln wie beispielsweise Methyljodid oder 1-Brombutan in Polymere mit Imidazolum-Gruppen überführt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird als Alkylierungsmittel ein Alkylcarbonat eingesetzt.

[0073] Statt der späteren Funktionalisierung können auch direkt Vinylbenzyltrimethylammoni-

um Halogenide oder 1-Vinylimidazoliumsalze in einem geeigneten Lösungsmittel direkt mit den Methacrylaten oder Acrylaten bzw. Styrol polymerisiert werden.

[0074] Die entstehenden Polymere in der Halogenid-Form können durch Ionenaustausch wie beispielsweise durch mehrstündiges Einwirken von Alkalihydroxid-Lösung in die Hydroxid-Form, mittels Natriumacetatlösung in die Acetat-Form und diese mittels Natriumnitritlösung komplett oder bevorzugt teilweise in die Nitrit-Form überführt werden.

[0075] Eine partielle Umwandlung der Polymere mit anionenaustauschenden Gruppen in Hydroxid-Form oder Acetat-Form in die Nitrit-Form ist stärker bevorzugt, um das Polymer stets in einem basischen Medium zu halten.

[0076] Die im Fall einer Alkylierung mit Alkylcarbonaten entstehenden Produkte in Carbonat-Form können durch Reaktion mit Brønsted-Säuren wie beispielsweise Essigsäure direkt in die Acetat-Form überführt werden, wobei die gebildeten Produkte vorteilhafterweise frei von störenden korrosionsfördernden Halogenidionen wie Chloridionen sind.

[0077] Obwohl eine radikalische Polymerisationsreaktion das am stärksten bevorzugte Herstellungsverfahren für die Herstellung der erfindungsgemässen funktionalen Polymere darstellt, können auch anionische-, oder kationische Polymerisationsreaktionen zur Herstellung geeignet sein.

[0078] Statt Polymeren, die durch Polymerisation erhalten werden, können für die erfindungsgemässen korrosionsschützenden Zubereitungen auch Polymere verwendet werden, die durch Polykondensation oder Polyaddition gewonnen werden, falls diese kompatibel zu alkalischen Medien und Nitrit- bzw. Nitrationen sind. Funktionale Polymere, welche durch Pfropf-Copolymerisation ("graft-polymerisation") hergestellt werden, sind ebenfalls geeignet.

[0079] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung eignen sich die erfindungsgemässen Polymere mit Anionen-austauschenden Gruppen in Nitrit-Form ebenfalls zum Schutz von anderen Metallen wie beispielsweise Leichtmetallen wie beispielsweise Aluminiumlegierungen. Die betreffenden Zubereitungen enthalten zweckmässig ebenfalls ein schwer wasserlösliches Salz wie ein Erdalkaliphosphat. Die Zubereitungen können ferner weitere Korrosionsinhibitoren wie beispielsweise Benzothiazole oder Benzotriazol enthalten.

[0080] Es wurde ferner festgestellt, dass Epoxidharze, Härter oder andere reaktive Komponenten wie Reaktivverdünner mit derartigen funktionellen Gruppen relativ einfach hergestellt werden können. Solche Epoxidharze enthalten Reaktivverdünner mit einer oder zwei Epoxid-Gruppe oder als Binder mehrere Epoxid-Gruppen, typischerweise zwei bis vier Epoxid-Gruppen.

[0081] Unter schwach basischen Anionen im Sinne dieser Patentanmeldung sollen Anionen von konjugierten Säuren mit einer negativ logarithmischen Säurekonstante pK_s zwischen ungefähr 3.75 (Ameisensäure) und ungefähr 10.33 (HCO_3^-/CO_3^{2-}), somit eine Basenkonstante $pK_b=14-pK_s$ zwischen 3.67 und 10.25 verstanden werden.

[0082] Als erfindungsgemässe Epoxidharze werden Bisphenol-A-basierte Epoxide wie Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE, Fig. 1A), höhermolekulare Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harze (siehe Fig. 1B) mit $n=0.1$ bis $n=26$, Bisphenol-F-Epichlorhydrin-Harz verwendet werden, welche mindestens eine erfindungsgemässe funktionelle Gruppe wie Imidazolium-Gruppen, Ammonium-Gruppen oder Phosphonium-Gruppen in Nitrat-Form, Nitrit-Form bzw. Form schwach basischer Anionen wie Carboxylat-Form wie beispielsweise Acetat-Form, Maleat-Form, Borat-Form, Hydrogenphosphat-Form, Dicyanamid-Form, Silikat-Form, Hydrogencarbonat-Form, Phosphat-Form oder Carbonat-Form tragen, wenngleich auch andere Säureanionen wie beispielsweise Lactat- Anionen geeignet sein können. Es kann außerdem auch ein Gemisch von derartigen Verbindungen mit schwach basischen Anionen verwendet werden.

[0083] Neben diesen schwach basischen Anionen können auch derartige Verbindungen in Hydroxid-Form verwendet werden, soweit die stärker basischen Hydroxid-Ionen zu anderen eingesetzten Materialien wie Decklacken kompatibel sind. Bevorzugt sind jedoch schwach

basische Anionen zur Vermeidung von solchen Kompatibilitätsproblemen.

[0084] Bevorzugt werden Epoxidharze wie Bisphenol-A-Diglycidylether (BADGE) mit entsprechender funktioneller Gruppe oder bei Temperaturen $<80^{\circ}\text{C}$ flüssige niedermolekulare Bisphenol-A-Epichlorhydrin-Harze mit $n=0.1$ bis $n=1.1$ mit entsprechender funktioneller Gruppe.

[0085] Bevorzugt werden werden als Epoxidharze ebenfalls funktionalisierte t-Butylacrylat-Copolymere mit Glycidylmethacrylat.

[0086] Derartige erfindungsgemässe Epoxidharze mit solchen funktionellen Gruppen können mit Aminen oder Carbonsäureanhydriden als Härter vernetzt werden. Epoxidharze in Nitrit-Form dürfen jedoch nicht mit Aminen vernetzt werden, um eine Bildung von Nitrosaminen auszuschliessen.

[0087] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Thiole, insbesondere Thiole mit zwei bis vier Thiolgruppen pro Molekül wie beispielsweise Pentaerythrit tetra(3-mercaptopropionat) (THIOCURE® PETMP, eingetragenes Warenzeichen der Firma Bruno Bock Chemische Fabrik GmbH & Co. KG Eichholzer Str. 23, 21436 Marschacht) als Reaktionspartner für Epoxidharze statt Aminen bevorzugt. Auch derartige Thiole können erfindungsgemässe quartäre Ammonium-, Phosphonium- oder Imidazoliumgruppen mit korrosionsschützenden Anionen als Gegenionen tragen.

[0088] Als Härter können ferner sämtliche der Fachwelt bekannte Härter für Epoxidharze verwendet werden, sofern diese kompatibel zu den verwendeten korrosionsschützenden Anionen sind und alkalibeständige Produkte liefern, also insbesondere Polysulfide, Polyamide, Imidazoline, Addukte von Aminen mit Epoxiden, Mannich-Basen, Ketimine, Acrylnitril-Addukte mit Ethylenaminen, Dialkylaminopropylamine, Hexamethyldiamin und andere längerkettige Diamine, Polyetheramine, polymere Amine, aromatisch-aliphatische Amine wie beispielsweise meta-Xyldiamin (MXDA), cyclische aliphatische Amine, Dicyandiamid, Melamin, Guanamine, aromatische Amine, Phenol-Novolackharze, Resolharze, Amino-Formaldehydharze (wie Harnstoff-Formaldehyd- oder Melamin-Formaldehyd-Harze) wenngleich auch andere Härter wie beispielsweise Carbonsäurehydrazide und Hydrazine geeignet sein können. Auch diese Härter können erfindungsgemässe korrosionsschützende funktionelle Gruppen tragen.

[0089] Bevorzugt sind Epoxidharze mit erfindungsgemässen funktionellen Gruppen in Nitrat-Form bzw. Form schwach basischer Anionen und Amin-Härter wie beispielsweise Ethylendiamin, Dipropylentriamin, 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyldicyclohexylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, Ketimin, Polyamidamin aus Dicarbonsäuren und Ethylendiamin, und unmodifiziertes oder substituiertes Dicyandiamid.

[0090] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können auch Härter eingesetzt werden, die erfindungsgemässe funktionelle Gruppen tragen wie dies in Fig. 2 dargestellt ist. Derartige funktionalisierte Härter eignen sich auch zur Härtung konventioneller Epoxidharze zum Erhalten einer erfindungsgemässen korrosionsschützenden Epoxidharzbeschichtung geeignet sind.

[0091] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Reaktivverdünner gemäss Fig. 3 dem Epoxidharz zugemischt, welche eine Epoxid-Gruppen tragende ionische Flüssigkeiten in Nitrat-Form, Nitrit-Form bzw. in Form schwach basischer Anionen enthalten.

[0092] Bevorzugte erfindungsgemässe Korrosionsschutz-Farben enthalten ein Stoffmengen-Verhältnis von quartären Stickstoff- bzw. Phosphorverbindungen in Nitrit-Form bzw. Nitrat-Form zu solchen in Form derartiger basischer Anionen bzw. Hydroxid-Form bezogen auf die funktionellen Gruppen zwischen 20:1 bis 1:20. Bevorzugt wird ein Stoffmengenverhältnis von 10:1 bis 1:10, stärker bevorzugt wird ein Stoffmengen-Verhältnis von 5:1 bis 1:5, optimal ist ein Stoffmengenverhältnis von 1:1 bis 3:1 mit einem geringen Überschuss an Verbindungen in Nitrit- bzw. Nitrat-Form. Zubereitungen mit einem Stoffmengen-Verhältnis über 20:1 zeigen ggf. eine zu kurzzeitige Schutzwirkung, während Zubereitungen mit einem Stoffmengen-Verhältnis unter

1:20 keinen befriedigenden Korrosionsschutz gewährleisten, wenngleich auch Verhältnisse über 100:1 oder unter 1:100 noch eine gewisse kurzzeitige Schutzwirkung zeigen können.

[0093] Bevorzugt wird als erfindungsgemässer korrosionsschützender Reaktivverdünner 1-Glycidyl-3-alkylimidazoliumnitrat mit unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{12} -Alkylgruppen wie beispielsweise 1-Glycidyl-3-butylimidazoliumnitrat bzw. 1-Glycidyl-3-alkylimidazoliumacetat mit C_1 - C_{12} -Alkylgruppen wie beispielsweise 1-Glycidyl-3-butylimidazoliumacetat. Ebenfalls bevorzugt werden 1,3-Diglycidylimidazolium nitrat bzw. 1,3-Diglycidylimidazolium acetat oder ähnliche Verbindungen mit mindestens zwei Glycidyl-Gruppen und einem Imidazolium-Ring. Bevorzugt sind ebenfalls Glycidyltrimethylammonium nitrat und Glycidyltrimethylammonium acetat.

[0094] Stark bevorzugt werden 1-Glycidyl-2-alkyl-3-butylimidazolium nitrat bzw. 1-Glycidyl-2-alkyl-3-butylimidazolium acetat sowie 1,3-Diglycidylimidazolium nitrat bzw. acetat mit Alkylgruppen wie beispielsweise Methylgruppen (siehe Fig. 3), Ethylgruppen, Isopropylgruppen und n-Butyl- sowie t-Butylgruppen.

[0095] Ebenfalls bevorzugt werden 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-alkylimidazolium nitrat bzw. acetat mit C_1 - C_{12} -Alkylgruppen wie beispielsweise 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-methylimidazolium nitrat bzw. acetat, 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-ethylimidazolium nitrat bzw. acetat, 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-n-propylimidazolium nitrat bzw. acetat, 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-isopropylimidazolium nitrat bzw. acetat, 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-butylimidazolium nitrat bzw. acetat, 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-pentylimidazolium nitrat bzw. acetat, 1-(1,2-Epoxyethyl)-3-hexylimidazolium nitrat bzw. acetat. Stärker bevorzugt werden 1-(1,2-Epoxyethyl)-2-(alkyl)_n-3-(alkyl)_m-imidazolium nitrat bzw. acetat mit C_1 - C_{12} -Alkylgruppen in 3-Stellung und Methyl-, Ethyl-, Isopropyl-, n-Butyl- und t-Butylgruppen in 2-Stellung.

[0096] Ebenfalls bevorzugt als erfindungsgemässe korrosionsschützende Reaktivverdünner-Zubereitungen sind N-Glycidylpyridiniumacetat im Gemisch mit N-Glycidylpyridiniumnitrat.

[0097] Auch Glycidyltrialkylammoniumacetate im Gemisch mit Glycidyltrialkylammoniumnitrate mit unverzweigten oder verzweigten C_1 - C_{12} -Alkylgruppen wie beispielsweise Glycidyltributylammoniumacetat im Gemisch mit Glycidyltributylammoniumnitrat oder Glycidyltrimethylammoniumacetat im Gemisch mit Glycidyltrimethylammoniumnitrat sind als erfindungsgemässe korrosionsschützende Reaktivverdünner-Zubereitungen bevorzugt. Analoge Glycidyltrialkylphosphonium-Kationen werden ebenfalls bevorzugt.

[0098] In sämtlichen Ausführungsformen wird ein äquimolarer Stoffmengenanteil von ionischen Körpern (d.h. Epoxidharzen, Härtern oder Reaktivverdünner mit erfindungsgemässen Ammonium-, Imidazolium- oder Phosphonium-Gruppen) in Nitrat-Form (bzw. Nitrit-Form) zu ionischen Körpern in Form basischer Anionen (beispielsweise in Acetat-Form) von 1 Teil Nitrat-Form zu 1 Teil Acetat-Form am stärksten bevorzugt, obwohl auch geringere Mengen der Nitrat-Form oder Acetat-Form einen gewissen Schutz vor Korrosion bieten.

[0099] In sämtlichen Ausführungsformen wird ferner ein Stoffmengenverhältnis von schwer wasserlöslichen Salzen in Form von Erdalkaliphosphaten zu obigen ionischen Körpern (in Form einfach negativ geladener Anionen wie Acetat- oder Nitrat-Ionen) zwischen 0.1:1 und 1:1 bezogen auf die Stoffmenge der Anionen des Salzes bevorzugt. Besonders bevorzugt wird ein Stoffmengenverhältnis zwischen 0.1:1 und 0.5:1. Am stärksten bevorzugt wird ein Stoffmengenverhältnis zwischen 0.1:1 und 0.25:1. Ein Stoffmengenverhältnis von 0.167:1 ist optimal. Für andere schwerlösliche Salze Me_nY_m mit Anionen Y^{z-} ist ein Stoffmengenverhältnis von $1/(m \cdot z)$ von schwer wasserlöslichem Salz zu erfindungsgemässen Epoxiden mit quartärer Stickstoff-Gruppen (mit einfach negativ geladenen Anionen wie Acetat- und Nitrat-Ionen) optimal. Stoffmengenverhältnisse unter 0.01 liefern keinen befriedigenden Korrosionsschutz gegenüber Regenwasser während Stoffmengenverhältnisse über 1.0 keinen nennenswerten Vorteil bieten.

[00100] Bevorzugt wird ein Ionenaustauschvermögen der erfindungsgemässen ionischen Körper im Lack von 0.01 meq/g bis 7 meq/g. Stark bevorzugt wird ein Ionenaustauschvermögen für erfindungsgemässe ionische Körper im Lack von 0.1 meq/g bis 2 meq/g. Am stärksten bevorzugt wird ein Ionenaustauschvermögen von 0.25 meq/g bis 1.2 meq/g. Ionenaustauschvermögen unter 0.1 meq/g liefern nur einen kurzzeitigen Korrosionsschutz. Ionenaustauschvermögen

über 7 meq/g sind aufgrund der Molmasse der eingesetzten Substanzen kaum zu übertreffen.

[00101] Gemäss einer weiteren Ausführungsform werden die erfindungsgemässen Korrosionsinhibitor-Harze bzw. Reaktivverdünner in einer Grundierung auf Epoxidharzbasis eingesetzt.

[00102] Derartige Grundierungen können für Inhibitoren in Form basischer Anionen und in Nitrat-Form auch Epoxid-Harze mit Amin-haltigen Härtern enthalten. Auch können die Epoxidharze oder Amin-basierten Härter selbst zusätzliche quartäre Ammonium-, Imidazolium-, oder Pyridinium- Gruppen in Nitrat-Form oder in Form basischer Anionen tragen.

[00103] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden statt Epoxidharzen mit erfindungsgemässen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen (quartäre Ammonium-, Imidazolium-, oder Pyridinium- oder Phosphonium-Gruppen mit den genannten korrosionsschützenden Anionen) Isocyanate als Vernetzer bevorzugt. Als Reaktionskomponenten bevorzugt werden in dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung Alkohole.

[00104] Auch diese Alkohole können in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfindungsgemässe korrosionsschützenden funktionellen Gruppen, insbesondere quartäre Ammonium-, Imidazolium-, oder Pyridinium- oder Phosphonium-Gruppen in Nitrat-Form und Acetat-Form tragen.

[00105] Gemäss einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden verkappte Isocyanate („blockierte Isocyanate“) zur Verknüpfung von Molekülen mit Hydroxylgruppen bevorzugt. Als Verkappungsmittel können übliche Verkappungsmittel wie beispielsweise Diethylmalonat, 3,5- Dimethyl-1,2-pyrazol oder Ethylacetoacetat verwendet werden, wenngleich Methylethylketoxim, 1,2,4-Triazol, epsilon-Caprolactam oder Phenole ebenfalls verwendet werden können.

[00106] Bevorzugt sind derartige blockierte Isocyanate, die erfindungsgemässen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen tragen.

[00107] Als derartige Reaktionspartner mit Hydroxylgruppen werden in einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit beispielsweise Aminoalkanolen modifizierte Epoxidharze bevorzugt. Stärker bevorzugt sind als Reaktionspartner derartige modifizierte Epoxidharze in Form wasserlöslicher KTL-Tauchlacke für die elektrophoretische Abscheidung von Tauchlacken. Die erfindungsgemässen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen können statt am verkappten Isocyanat auch am modifizierten Epoxidharz gebunden sein oder an beiden Komponenten gebunden sein.

[00108] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden statt Epoxidharzen mit erfindungsgemässen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen (quartäre Ammonium-, Imidazolium-, oder Pyridinium- oder Phosphonium-Gruppen mit den genannten korrosionsschützenden Anionen) Alkydharze mit einer erfindungsgemässen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen, insbesondere Alkydharze, welche eine quartäre Ammonium-, Imidazolium-, oder Pyridinium- oder Phosphonium-Gruppen in Nitrat-Form und Acetat-Form tragen.

[00109] Bevorzugt sind als derartige Alkydharze beispielsweise Polyester von Phthalsäure mit Pentaerythrit sowie ungesättigten Carbonsäuren, wobei eine Carbonsäure eine der obigen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen mit quartärem Stickstoffatom (bzw. Phosphoratom) trägt. Als Carbonsäure besonders bevorzugt ist eine substituierte Benzoessäure von Benzoessäuremodifizierten Alkydharzen, bei welchen ein Teil der 9,12-Linolsäure im besagten Ester mit Pentaerythrit durch Benzoessäure ersetzt wurde. Alternativ kann auch eine substituierte Phthalsäure in derartigen Alkydharzen eingesetzt werden, welche erfindungsgemässe korrosionsschützende funktionelle Gruppen trägt.

[00110] Zur Vernetzung bevorzugt werden in dieser Ausführungsform als Alkydharz Sikkative auf Basis von Cobalt- oder Manganverbindungen.

[00111] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann als Reaktionspartner (Härter) für Alkydharze in Einbrennlacken auch ein Aminoharz, beispielsweise ein Melaminharz wie Hexamethoxymethyl-Melaminharz, Verwendung finden. Auch das als Härter

eingesetzte Aminoharz kann erfindungsgemässe korrosionsschützende funktionelle Gruppen tragen.

[00112] Gemäss einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können statt Alkydharzen mit erfindungsgemässen korrosionsschützenden funktionellen Gruppen in Einbrennlacken Acrylatharze oder gesättigte Polyester als Reaktionspartner für Aminoharze verwendet werden, welche erfindungsgemässe korrosionsschützende funktionelle Gruppen tragen.

BESTE ART, DIE ERFINDUNG AUSZUFÜHREN

[00113] Die folgenden Beispiele illustrieren die beste Art, die Ausführungsformen der Erfindung auszuführen. Beispiele 1-5 demonstrieren die Herstellung erfindungsgemässer Copolymere für die Verwendung als Korrosionsinhibitoren mit Imidazolium-Gruppen, Beispiel 6 die Herstellung eines Copolymeren mit Ammonium-Gruppen.

BEISPIELE

[00114] Beispiel 1

[00115] Copolymerisation von t-Butylacrylat mit Vinylbenzylchlorid

[00116] 23.44 g t-Butylacrylat (98%, Sigma-Aldrich, Taufkirchen) und 3.45 g Vinylbenzylchlorid (97%, Gemisch von 3- und 4-Isomeren, Sigma-Aldrich, Taufkirchen) werden jeweils durch Ausschütteln mit 0.5% Natronlauge in einem Scheidetrichter von den Stabilisatoren befreit. 23.10 g des t-Butylacrylats und 2.86 g des Vinylbenzylchlorids werden in einem Rundkolben mit 25.26 g destilliertem Wasser sowie 153.7 mg Natriumlaurylsulfat (Sigma-Aldrich, Taufkirchen) in 1.2613 g dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 145.5 mg Natriumhydrogencarbonat in 3.4148 g destilliertem Wasser sowie 0.45 g Ammoniumperoxodisulfat (p.a., Fluka AG, Buchs, Schweiz) sowie 0.37g Natriumperoxodisulfat (Bayer AG, Leverkusen) wird der Kolben 20 Minuten lang mit Argon durchgespült. Anschliessend wird durch Erhitzen unter Rückflusskühlung und starkem Rühren mit einem Magnetrührer auf 70°C für 3 Stunden die Polymerisation der Suspension durchgeführt. Nach Erkalten liefert der Ansatz 13.6 g eines Agglomeratkuchens festen Polymers sowie 49.7 g einer Lösung eines Polymer-Latex.

[00117] Beispiel 2

[00118] Reaktion des Copolymeren mit 1,2-Dimethylimidazol

[00119] 0.4 g des Polymer-Agglomerats aus Beispiel 1 werden mit 7.0 g 1,2-Dimethylimidazol (Sigma-Aldrich, Taufkirchen) 28 Stunden lang bei Raumtemperatur mit einem Magnetrührer gerührt. Es bildet sich eine leicht schäumende Dispersion des gewünschten Polymeren mit Imidazolium-Gruppen in Chlorid-Form.

[00120] Beispiel 3

[00121] Trocknung des Imidazolium-Copolymeren

[00122] 1 ml der Dispersion des Copolymeren mit Imidazolium-Gruppen aus Beispiel 2 werden auf einer Glasplatte aufgetragen und bei 80°C für mindestens 3 Stunden auf der Heizplatte eines Magnetrührers getrocknet. Aus dem Rest der Dispersion wird durch Vakuumdestillation bei 80°C der Überschuss an Dimethylimidazol entfernt.

[00123] Beispiel 4

[00124] Umwandlung des Polymeren in die Hydroxid-Form bzw. Acetat-Form

[00125] Die Glasplatte mit dem getrockneten Film an Copolymeren in der Chlorid-Form aus Beispiel 3 wird für 24 Stunden in 80 ml 1 M Kaliumhydroxid-Lösung (angesetzt aus KOH purissimum p.a., Fluka, Taufkirchen) getaucht. Es entsteht ein Film des Copolymeren mit Imidazolium in Hydroxid-Form welches durch Ionenaustausch mit 1M Essigsäure, Natriumacetatlösung (bzw. Natriumnitritlösung oder Kaliumnitratlösung bzw. Salpetersäure) für eine Dauer von 24 Stunden in die Acetat-Form (bzw. Nitrit-Form und Nitrat-Form) umgewandelt wird.

[00126] Beispiel 5

[00127] Herstellung einer Dispersion des Copolymeren in Acetat-Form in einem Lösungsmittel

[00128] Das nach dem Verfahren aus Beispiel 4 hergestellte Copolymere in Acetat-Form wird in 20 ml Tetrahydrofuran (über Molekularsieb getrocknet, Fluka, Taufkirchen) unter Erhitzen bis auf 63°C unter Rückflusskühlung gelöst.

[00129] Beispiel 6

[00130] Herstellung eines Copolymeren mit quartären Ammonium-Gruppen

[00131] 13.8 g des Latex aus Beispiel 1 werden mit 5.8 g Triethylamin (Fluka AG, Buchs) in einen Rundkolben mit Rührfisch gefüllt und bei 40°C 5 Tage lang unter Rühren erhitzt. Die entstehende Dispersion eines Polymers mit quartären Ammonium-Gruppen wird wie in den Beispielen 3-5 aufgearbeitet.

[00132] Die vorliegende Erfindung ist gewerblich anwendbar für den Korrosionsschutz von Eisenlegierungen.

[00133] Obwohl die vorliegende Erfindung in erheblichem Detail mit Bezug auf gewisse bevorzugte Ausführungsformen geschildert wurde, sind andere Ausführungsformen möglich. Beispielsweise ist es möglich, ein Copolymer in Form von Dicyanamid-Form zu verwenden. Daher sollte der Anwendungsbereich der angefügten Patentansprüche nicht auf die Beschreibung, der bevorzugten Ausführungsformen hierin beschränkt werden.

[00134] Die Aufmerksamkeit des Lesers sei auf alle Artikel und Dokumente gerichtet, welche gleichzeitig oder vor dieser Beschreibung im Zusammenhang mit dieser Anwendung eingereicht wurden, und mit dieser Beschreibung für eine öffentliche Einsichtnahme zugänglich sind, und die Inhalte aller derartigen Artikel und Dokumente sind hierin durch Bezugnahme beinhaltet.

[00135] Alle in dieser Beschreibung offenbarten Merkmale (einschliesslich aller beigefügten Ansprüche, der Zusammenfassung und der Zeichnungen), und/oder alle Schritte irgend eines Verfahrens oder eines so veröffentlichten Prozesses können durch alternative Merkmale, die dem gleichen, äquivalenten oder ähnlichen Zweck dienen, sofern nichts anderes ausdrücklich angegeben wurde. Somit ist, sofern nicht anderweitig ausdrücklich festgestellt, jedes offenbarte Merkmal nur ein Beispiel nur einer generischen Reihenfolge äquivalenter oder ähnlicher Merkmale.

Patentansprüche

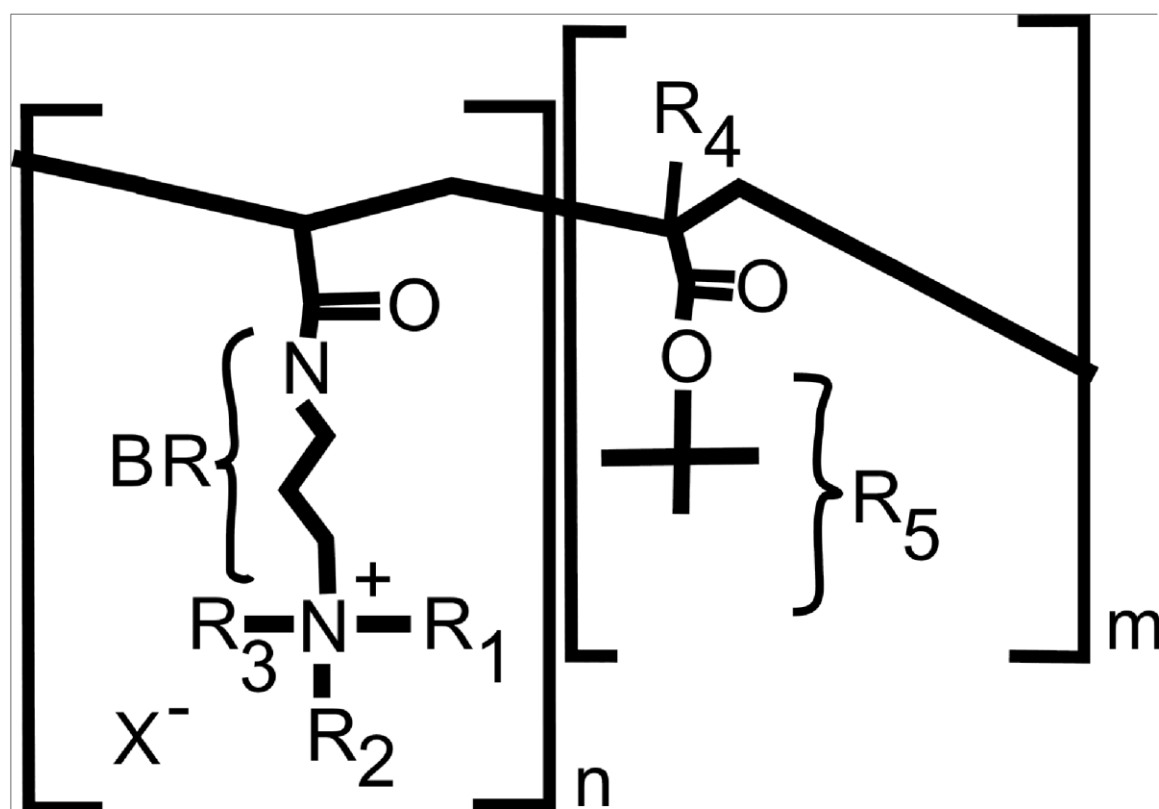
1. Korrosionsschützende Zubereitung, die
 - a) mindestens ein erstes Polymer mit Anionen-austauschenden Gruppen oder ein erstes Monomer oder Prepolymer für ein Polymer mit Anionen-austauschenden Gruppen als ersten Anionenaustauscher; und
 - b) mindestens ein zweites Polymer mit Anionen-austauschenden Gruppen oder ein zweites Monomer oder Prepolymer für ein Polymer mit Anionen-austauschenden Gruppen als zweiten Anionenaustauscher enthält,
 wobei besagter erster Anionenaustauscher in Form von basischen Anionen mit einem $pK_b \leq 10.25$ vorliegt und besagter zweiter Anionenaustauscher in Nitrat-Form oder Nitrit-Form vorliegt und besagtes erstes Polymer, Monomer oder Prepolymer und besagtes zweites Polymer, Monomer oder Prepolymer in organischen Lösungsmitteln oder anderen Lackkomponenten löslich ist.
2. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1, wobei als basische Anionen Anionen aus der Gruppe von Hydroxid-Anionen, Carboxylat-Anionen, Hydrogencarbonat-Anionen, Borat- Anionen, Hydrogenphosphat-Anionen, Silicat-Anionen, Carbonat-Anionen, Alkylcarbonat- Anionen und Dicyanamid-Anionen eingesetzt werden.
3. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1 bis 2, worin anionenaustauschende erste Polymere enthalten sind, die ganz oder teilweise in Form von Anionen von Monocarbonsäuren oder Dicarbonsäuren vorliegen.
4. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1 bis 3, worin anionenaustauschende erste Polymere enthalten sind, die ganz oder teilweise in Acetat-Form, Benzoat-Form, in Propionat-Form, in Phthalat-Form, in Maleat-Form oder in Fumarat-Form vorliegen.
5. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1 bis 4, welche ferner ein schwer wasserlösliches Metallsalz enthält.
6. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 5, welche als schwer wasserlösliches Metallsalz Calciumphosphat, Strontiumphosphat, Bariumphosphat, Lithiumphosphat oder ein Gemisch derselben Metallphosphate enthält.
7. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1 bis 6, worin als Polymer mit Anionen-austauscher-Gruppen Polymere mit Imidazolium-Gruppen, Pyridinium-Gruppen oder Phosphonium-Gruppen enthalten sind.
8. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1 bis 7, worin die enthaltenen Polymere mit Anionenaustauscher-Gruppen Copolymere oder Terpolymere von Monomeren mit -zur Herstellung von Anionenaustauscher-Gruppen geeigneten- funktionellen Gruppen mit t-Butylacrylat oder t-Butylmethacrylat sind.
9. Polymere für eine der korrosionsschützenden Zubereitungen nach Anspruch 1 bis 8, welche erhältlich sind durch radikalische Copolymerisation von:
 - a) 0.1 mol-% bis 30 mol-% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe von Vmylbenzyltrimethylammoniumacetat, Vinylbenzyltrimethylammoniumnitrat, 3-(4-ethenylbenzyl)-1 -alkyl-2-alkyl-1 H-imidazoliumacetat, 3-(4-ethenylbenzyl)-1 -alkyl-2-alkyl-1 H-imidazoliumnitrat, 3-(4-ethenylbenzyl)-1 -alkyl-2-alkyl-1 H-imidazoliumnitrit, 1 -Vinyl-2-alkyl-3-alkyl-imidazoliumacetat, 1-Vinyl-2-alkyl-3-alkyl-imidazoliumnitrat und 1-Vinyl-2-alkyl-3-alkyl-imidazoliumnitrit, Vinylbenzyltrimethylphosphoniumacetat, Vinylbenzyltrimethylphosphoniumnitrat, Vinylbenzyltrimethylphosphoniumacetat, 2-(1 H- Imidazol-1-yl)ethylmethacrylat und 2-(1H-Imidazol-1-yl)ethylacrylat, wobei besagte Alkylreste an besagten Imidazolium-Monomeren $C_{1-C_{22}}$ Alkylgruppen sind;
 - b) 70 mol-% bis 99.9 mol% mindestens eines Monomeren aus der Gruppe von t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, Methylmethacrylat und anderen Methacrylsäureestern sowie Acrylsäure oder Methacrylsäure und andere Monomere.

10. Korrosionsschützende Zubereitung nach Anspruch 1 bis 8, die als Prepolymer oder Monomer
- a) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Thiolgruppe und mindestens einer quartären Ammonium-, quartären Phosphonium-, Sulfonium-, Imidazolium- oder Pyridinium-Gruppe mit einem basischen Anion enthält; und
 - b) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Epoxidgruppe oder Thiolgruppe und mindestens einer quartären Ammonium-, quartären Phosphonium-, Sulfonium-, Imidazolium- oder Pyridinium-Gruppe mit einem Nitration oder Nitrition enthält.

Hierzu 10 Blatt Zeichnungen

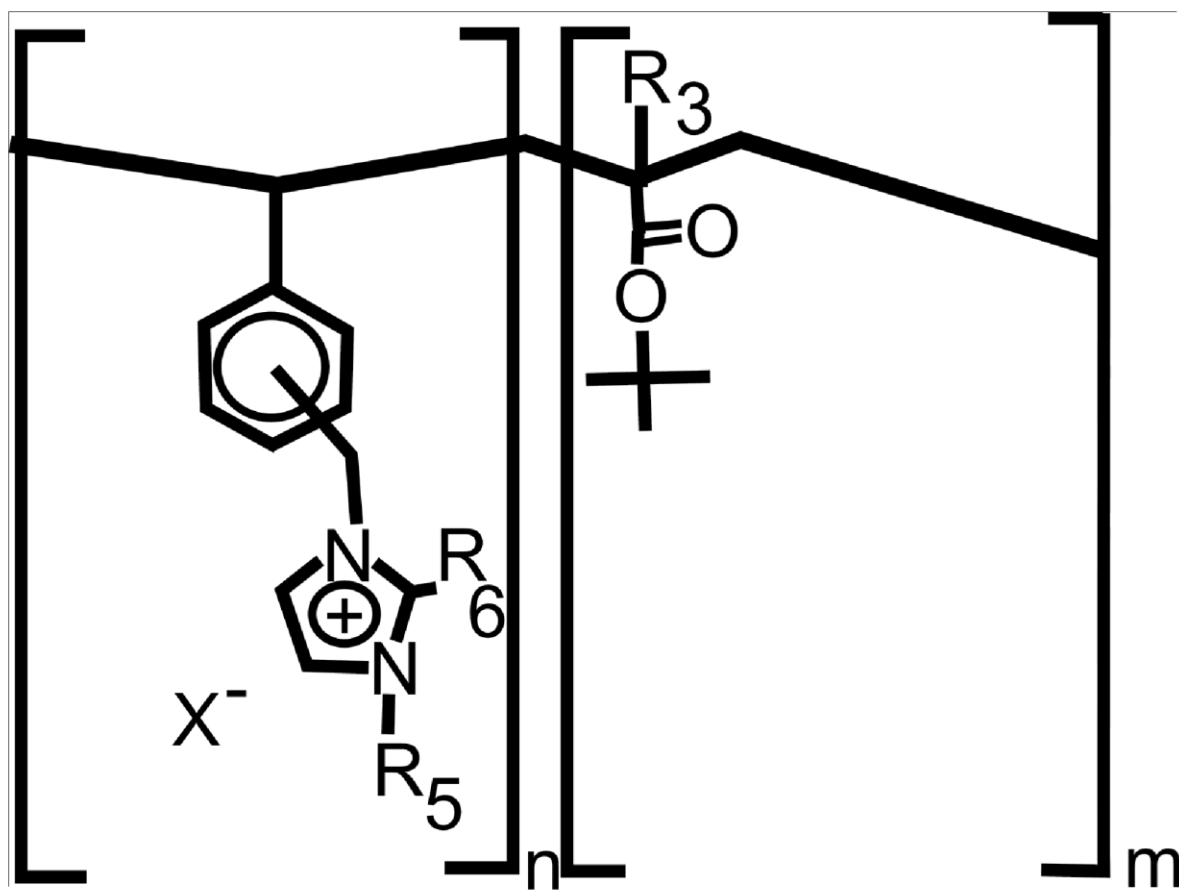
1/10

Fig. 1



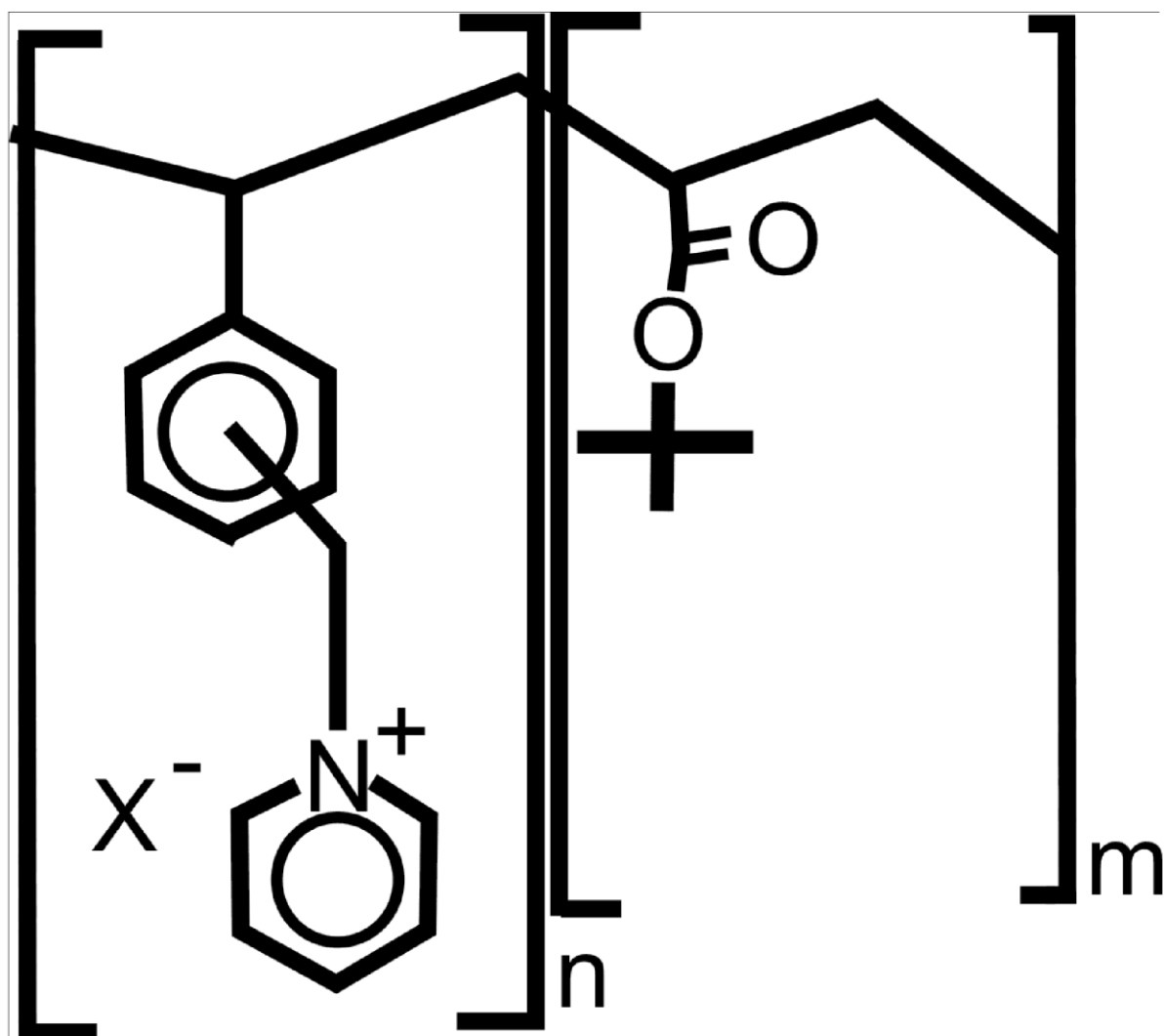
2/10

Fig. 2



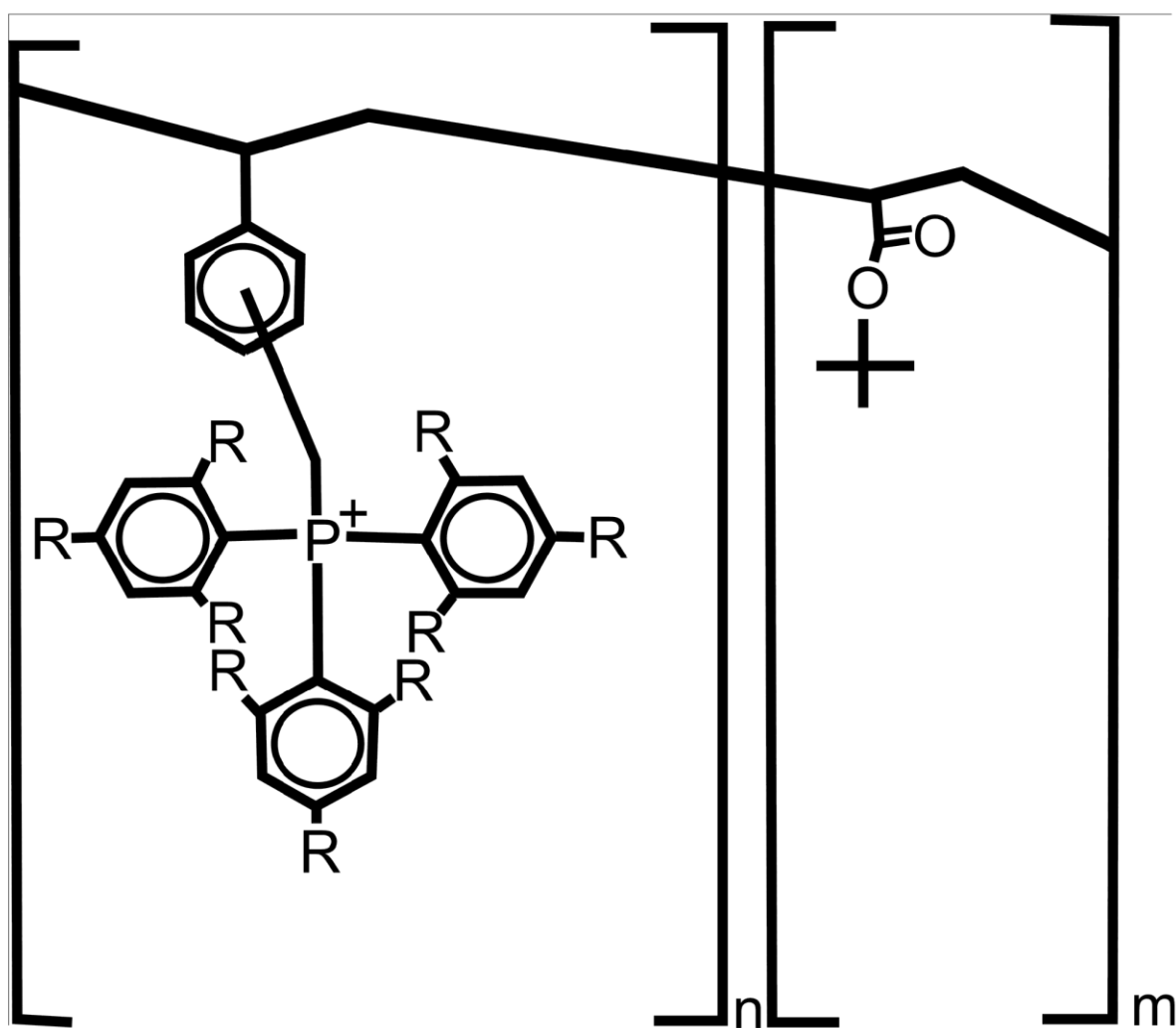
3/10

Fig. 3



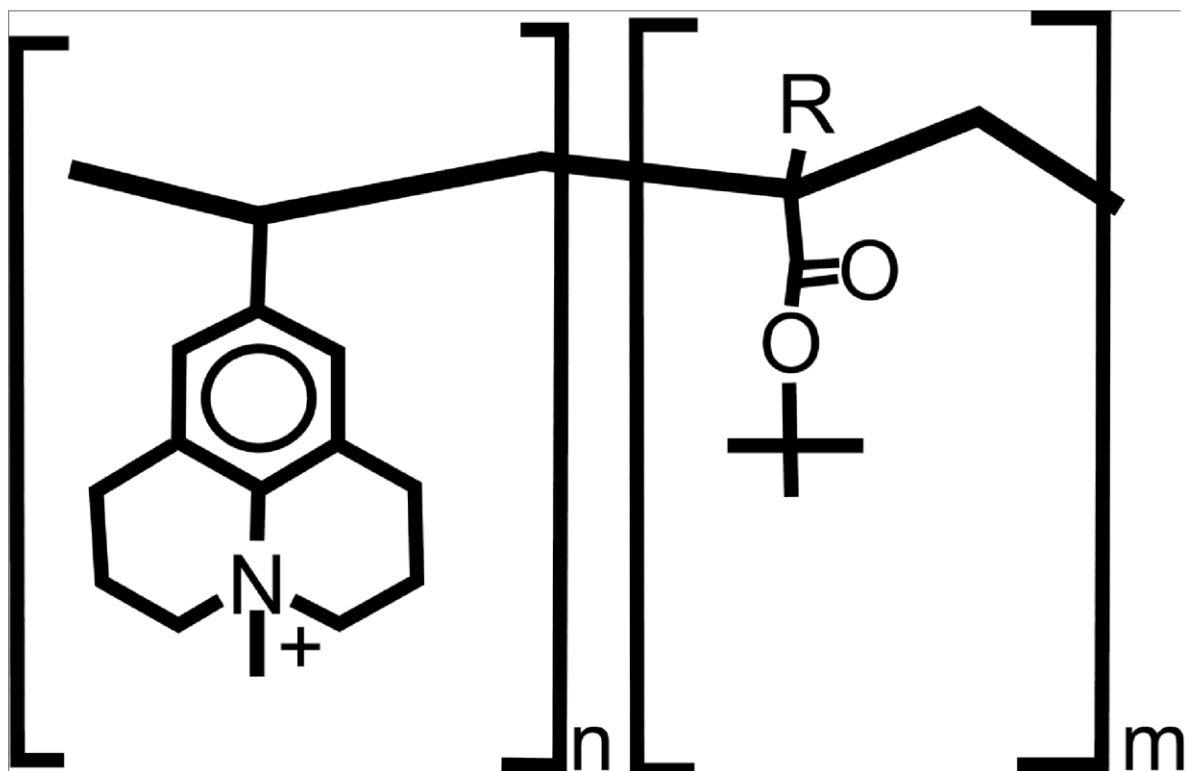
4/10

Fig. 4



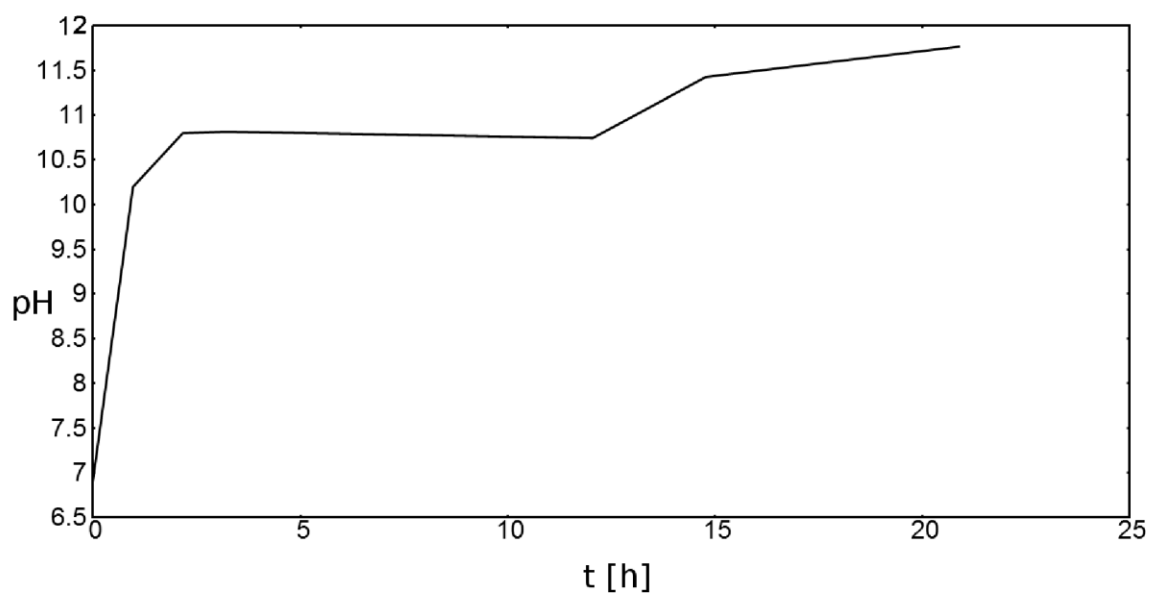
5/10

Fig. 5



6/10

Fig. 6



7/10

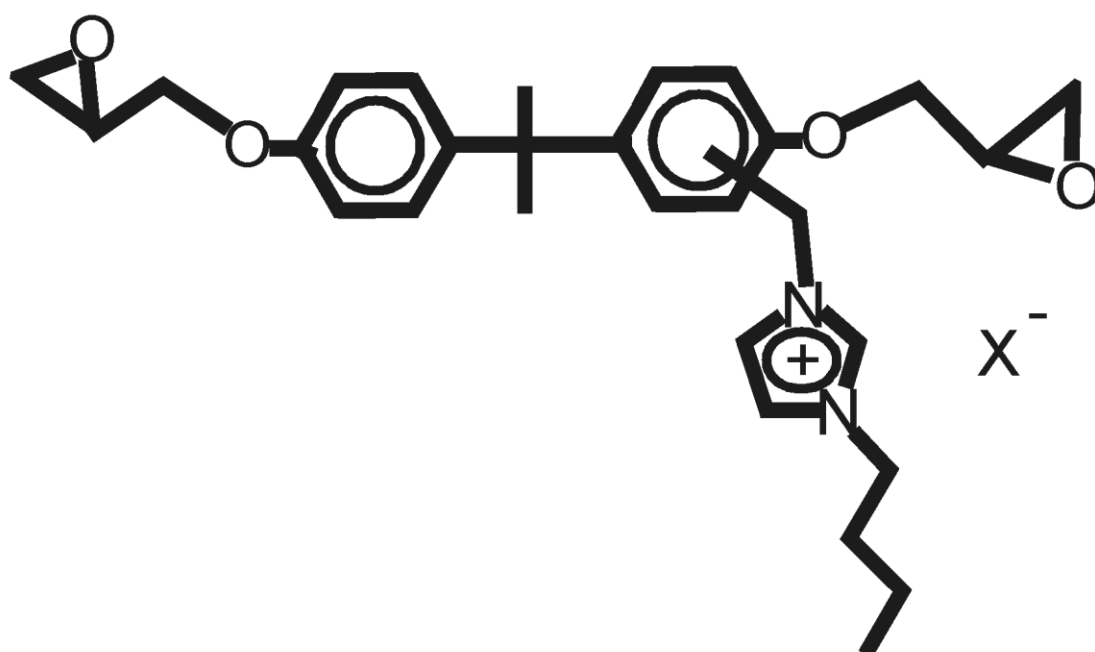
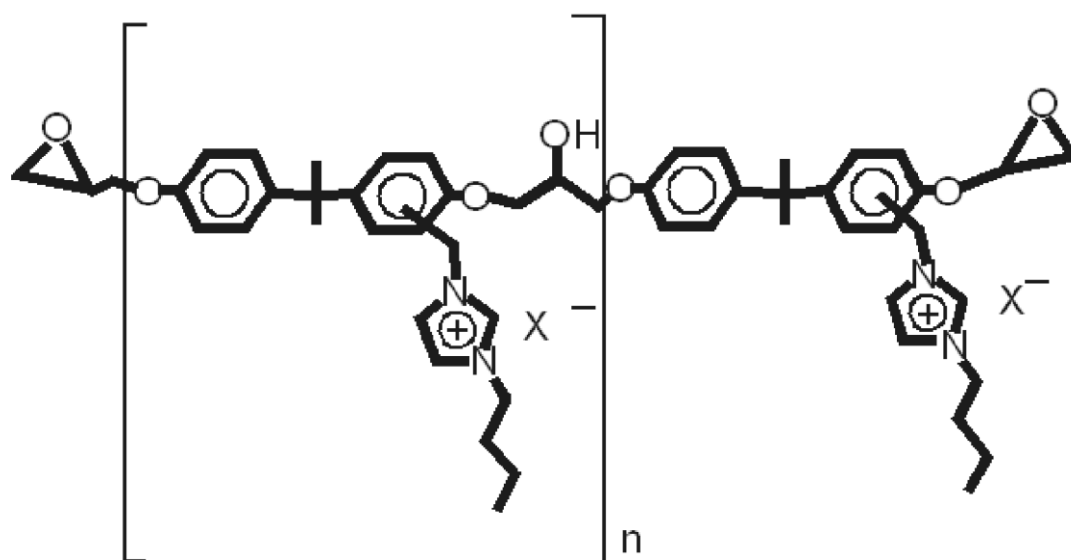


Fig. 7A

8/10

Fig. 7B



9/10

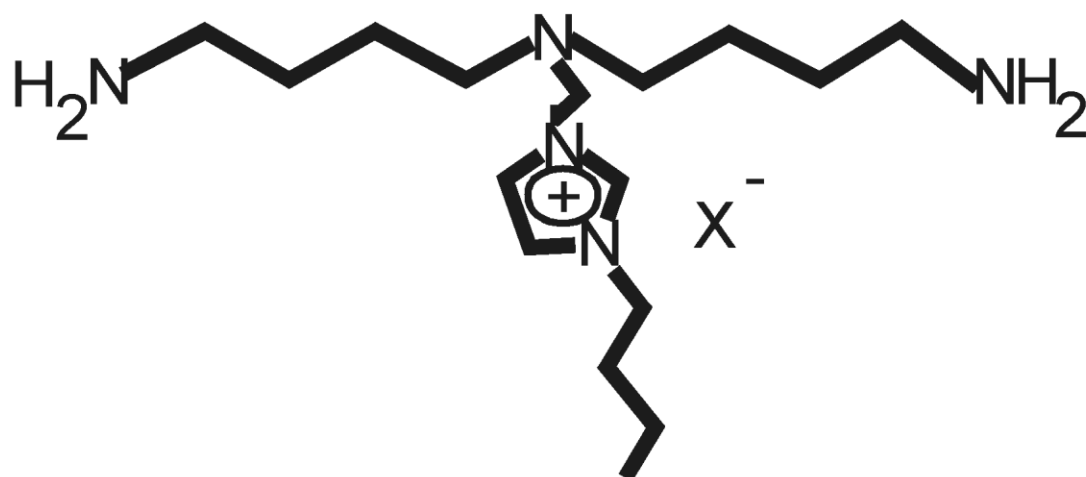


Fig. 8

10/10

Fig. 9

