



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 150 763

Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	150 763	(44)	16.09.81 3 (51) C 23 F 15/00 C 09 C 1/02
(21)	AP C 23 F / 220 563	(22)	18.04.80
(31)	P 29 16 029.0	(32)	20.04.79
		(33)	DE

(71) siehe (73)

(72) Maurer, Alexander, Dr. Dipl.-Chem.; Adrian, Renate;
Hestermann, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Heymer, Gero, Dr.
Dipl.-Chem., DE

(73) HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, Frankfurt/Main, DE

(74) Internationales Patentbüro Berlin, 1020 Berlin,
Wallstraße 23/24

(54) Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger
Korrosionsschutzpigmente

(57) Beim Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Korrosionsschutzpigmente mit einer Korngröße von höchstens 20 µm durch Umsetzung von Verbindungen des Calciums oder Magnesiums mit Phosphorsäure oder sauren Alkali- oder Ammoniumphosphaten in wässriger Suspension oder Lösung durch inniges Vermischen in einem mit 3000 bis 10 000 Upm rotierenden Dispergierorgan, verrührt man zur Herstellung eines homogenen Gemisches und/oder Mischkristallisats aus 10 bis 95 Mol-% Calciumhydrogenphosphatdihydrat, Rest Magnesiumhydrogenphosphattri-hydrat, mit einem Korngrößenanteil von mindestens 55 Gew.-% im Bereich von 0 bis 5 µm und einer BET-Oberfläche von mindestens 1 m²/g feinpulverisierte Verbindungen des Calciums und Magnesiums gemeinsam mit Wasser und gegebenenfalls einem wasserlöslichen Alkanol zu einer homogenen Aufschlämmung bzw. Lösung, vermischt diese innig im Dispergierorgan bei 0 bis 40 °C in angenähert stöchiometrischem Molverhältnis mit der Phosphorsäure oder einer Lösung der sauren Phosphate, trennt das ausgefallene Pigment ab und trocknet es schonend unter Erhaltung des Kristallwassergehaltes.

220563 -1-

Berlin, den 20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

57 274 11

Verfahren zur Herstellung eines Korrosionsschutzpigments
auf Phosphatbasis

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines
Korrosionsschutzpigments auf Phosphatbasis.

Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente werden ange-
wandt für den Oberflächenschutz von Eisen und Eisenlegie-
rungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die ältere DE-Patentanmeldung P 28 40 820.0 beschreibt ein
Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Korrosions-
schutzpigmente mit einer Korngröße von höchstens 20 μm
durch Umsetzung von Verbindungen der Metalle Mg, Ca,
Sr, Ba, Zn, Al, Fe, Cr, Mn mit Sauerstoffsäuren des Phos-
phors oder deren Alkali- oder Ammoniumsalzen bei Tempera-
turen von 10 °C bis 100 °C, welches dadurch gekennzeichnet
ist, daß man zur Erzielung einer Korngrößenverteilung der
Pigmente von mindestens 90 % zwischen 0,05 und 8 μm die
Reaktionskomponenten in wäßriger Suspension oder Lösung
in einem mit 3000 bis 10 000 Upm rotierenden Dispergier-
organ durch inniges Vermischen zur Reaktion bringt und
das ausgefallene Pigment in bekannter Weise abtrennt und
trocknet. Gemäß den dortigen Beispielen 5 und 6 werden
Magnesiumhydrogenphosphattrihydrat ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) und
Calciumhydrogenphosphatdihydrat ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jeweils in
Pigmentfeinheit einzeln hergestellt.

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 2 -

Weiterhin beschreibt die ältere DE-Patentanmeldung P 28 49 712.3 ein korrosionsinhibierendes Pigment auf Phosphatbasis für den Oberflächenschutz von Eisen und Eisenlegierungen, das aus einer Mischung von 3 bis 97 Gew.-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Rest $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ besteht. Derartige Mischungen können durch Zusammenmischen der Einzelkomponenten hergestellt werden. Aus der Tabelle in der DE-Anmeldung P 28 49 712.3 geht hervor, daß Mischungen von $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, bevorzugt solche mit 70 bis 90 Gew.-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im Gemisch, wesentlich höhere Korrosionsschutz-Kennziffern als die Einzelkomponenten oder $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aufweisen.

Es zeigte sich allerdings, daß beim Zusammenmischen, ja sogar bei der gemeinsamen Vermahlung handelsüblicher Calcium- und Magnesiumhydrogenphosphate wieder teilweise Entmischungen auftreten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Herstellung eines korrosionsschutzpigmentes auf Phosphatbasis.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Verfahrensbedingungen ausfindig zu machen, bei denen ein Entmischen der Bestandteile nicht auftritt.

Das Verfahren der Erfindung vermeidet diesen Nachteil. Es betrifft die Herstellung phosphorhaltiger Korrosionsschutz-

- 3 -

20. 8. 1980

AP C 23 F/220 563

220563

- 3 -

pigmente mit einer Korngröße von höchstens 20 μm durch Umsetzung von Verbindungen des Calciums oder Magnesiums mit Phosphorsäure oder sauren Alkali- oder Ammoniumphosphaten in wäßriger Suspension oder Lösung durch inniges Vermischen in einem mit 3000 bis 10 000 Upm rotierenden Dispergierorgan, Abtrennen und Trocknen des ausgefallenen Pigments, und ist dadurch gekennzeichnet, daß man zur Herstellung eines homogenen Gemisches und/oder Mischkristallisats aus 10 bis 95 Mol-% Calciumhydrogenphosphatdihydrat, Rest Magnesiumhydrogenphosphattri-hydrat, mit einem Korngrößenanteil von mindestens 55 Gew.-% im Bereich von 0 bis 5 μm und einer BET-Oberfläche von mindestens 1 m^2/g , vorzugsweise 2 bis 5 m^2/g , feinpulverisierte Verbindungen des Calciums und Magnesiums gemeinsam mit Wasser und ggf. einem wasserlöslichen Alkanol zu einer homogenen Aufschlämmung bzw. Lösung verrührt, diese im Dispergierorgan bei 0 bis 40 °C in angenähert stöchiometrischem Molverhältnis mit der Phosphorsäure oder einer Lösung der sauren Phosphate innig vermischt, das ausgefallene Pigment abtrennt und unter Erhaltung des Kristallwassergehalts schonend trocknet.

Das Verfahren der Erfindung kann weiterhin wahlweise und bevorzugt dadurch gekennzeichnet sein, daß man

- a) als Verbindungen des Calciums und Magnesiums Oxide, Hydroxide, Carbonate, basische Carbonate oder Carboxylate, vorzugsweise Acetate, einsetzt;
- b) die Verbindungen des Calciums und Magnesiums gemeinsam mit Wasser und ggf. einem wasserlöslichen Alkanol unter Zuhilfenahme eines mit 60 bis 800 Upm rotierenden Rührers verrührt;

- 4 -

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 4 -

- c) bei einer kontinuierlichen Arbeitsweise die homogene Aufschlammung bzw. Lösung der Calcium/Magnesium-Verbindungen einerseits und die Phosphorsäure oder die Lösung der sauren Phosphate andererseits gleichzeitig in das Dispergierorgan eindösigt;
- d) bei einer diskontinuierlichen Arbeitsweise die homogene Aufschlammung bzw. Lösung der Calcium/Magnesium-Verbindungen im Kreislauf durch das Dispergierorgan leitet, dem man die Phosphorsäure oder die Lösung der sauren Phosphate zudosiert;
- e) eine 5- bis 50gewichtsprozentige homogene Aufschlammung der Calcium/Magnesium-Verbindungen mit 10- bis 85gewichtsprozentiger, vorzugsweise 50- bis 85 gewichtsprozentiger Phosphorsäure im Dispergierorgan umsetzt;
- f) die Phosphorsäure, oder die Lösung der sauren Phosphate in das Dispergierorgan eindüst;
- g) die Phosphorsäure in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung einsetzt; und
- h) als Dispergierorgan eine Gewindepumpe oder einen Dispergator nach dem Rotor-Stator-Prinzip verwendet.

Soweit im erfindungsgemäß hergestellten Pigment auch Mischkristallisate enthalten sind, können diese durch die Summenformel $(Ca, Mg)HPO_4 \cdot 2-3H_2O$ bezeichnet werden. Die erfindungsgemäß hergestellten Pigmente lassen sich infolge ihrer besonderen Kornfeinheit und ausgezeichneten Dispergierbarkeit vorzüglich in Dispersen einarbeiten.

- 5 -

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 5 -

Die feinpulverisierten Verbindungen des Calciums und Magnesiums können gemeinsam statt mit Wasser auch mit einer Alkanol/Wasser-Mischung homogen aufgeschlämmt bzw. gelöst werden, wobei als Alkanol Methanol, Ethanol, n-Propanol und Isopropanol brauchbar sind. Auch die Phosphorsäure kann ggf. unter Zusatz eines solchen Alkanols und von Wasser als verdünnte Lösung verwendet werden. Will man als Calcium- und Magnesiumverbindungen Carbonate einsetzen, so kommen hierfür auch feingemahlener Calcit, Magnesit und Dolomit in Frage. Verwendet man statt Phosphorsäure saure Phosphate, so empfehlen sich hierfür wäßrige oder wäßrig-alkanolische Lösungen der Hydrogenphosphate oder Dihydrogenphosphate des Natriums, Kaliums oder des Ammoniums.

In der Reaktionszone müssen stark dispergierende Bedingungen herrschen, weshalb man die Umsetzung in einem Dispergierorgan selbst vornimmt. Die Calcium/Magnesium-Verbindungen einerseits und Phosphorsäure bzw. Phosphate andererseits werden bevorzugt in stöchiometrischem Molverhältnis eingesetzt. Leichte Abweichungen davon erlauben die Herstellung leicht basischer bzw. leicht saurer Reaktionsprodukte, die in besonderen Fällen von Nutzen sein können. Bei Verwendung wasserlöslicher Alkanole als Suspendierungs- oder Lösungsmittel muß trotzdem genügend Wasser im Reaktionsgemisch vorliegen, um nicht zu wasserfreien Pigmenten zu gelangen. Aus diesem Grund sollte die Reaktionstemperatur 40 °C nicht übersteigen, da sonst wasserfreie Produkte entstehen, die nachträglich nicht mehr in der Lage sind, genügend Kristall-Wasser aufzunehmen. Im allgemeinen wird daher bei Raumtemperatur gearbeitet. Die Phosphorsäure oder die Lösung der sauren Phosphate kann der Reaktionszone, d. h. dem Dispergierorgan, über ein Rohr zugeführt werden. Besonders vorteilhaft ist aber die Zudosierung über eine Düse, wodurch besonders feine Pigmente mit

- 6 -

20. 8..1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 6 -

ausgezeichneter Dispergierbarkeit erhalten werden.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß man die Reaktionspartner in vergleichsweise hoher Konzentration miteinander zur Reaktion bringen kann, wobei man trotzdem ein gleichbleibend feinteiliges Produkt mit ausgezeichneter Dispergierbarkeit erhält. Hierdurch werden die Aufarbeitungszeit kurz und die Apparatedimensionen klein wie möglich gehalten. Ein großer Vorteil der Erfindung ist auch darin zu sehen, daß die Pigmente bereits bei der Reaktion in einer Feinheit unter $20\text{ }\mu\text{m}$, überwiegend sogar unter $5\text{ }\mu\text{m}$, anfallen. Hierdurch spart man eine aufwendige und energieintensive Mahlung und bewahrt die durch das Fällungsverfahren erhaltene ausgezeichnete Homogenität der Pigmente, was für die verschiedenen Anwendungen sehr günstig ist.

Nach der Umsetzung im Dispergierorgan wird die Pigmentaufschlämmung auf herkömmliche Art und Weise abfiltriert oder zentrifugiert. Der Filterkuchen wird ggf. gewaschen. Anschließend wird das Pigment in handelsüblichen Trockenaggregaten vorsichtig getrocknet, wobei durch die Wahl von Temperatur und Verweilzeit der Gefahr einer Bildung wasserfreier Korrosionsschutzpigmente begegnet wird.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1

In einem 30-l Gefäß mit Rührer werden unter gutem Rühren

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 7 -

(500 Upm) 1 801,4 g CaCO_3 und 80,6 g MgO in 20 l Wasser zu einer gleichmäßig konzentrierten Aufschlämmung vermischt. Über eine Pumpe wird die Aufschlämmung in eine trichterförmige Reaktionszone mit einem axial angeordneten, nach dem Rotor-Stator-Prinzip arbeitenden Dispergator dosiert. Als Dispergator wird das Hochleistungs-Dispergiergerät Ultra-Turrax^(R) (R = eingetragenes Warenzeichen) verwendet. Der Dispergator hat eine Umdrehungszahl von 10 000 Upm. Im Verlauf von 1 h werden in die Reaktionszone 2 305,2 85gew.-%ige Phosphorsäure gleichmäßig zugegeben. Die Mischung wird noch 30 min umgepumpt und dann über eine Nutsche abfiltriert. Das gewonnene Calcium-Magnesium-Hydrogenphosphatpigment wird mit Wasser und Aceton gewaschen und im Trockenschrank 3 Stunden bei 60 °C getrocknet. Das Pigment hat eine maximale Korngröße von 12 µm, wobei 60 Gew.-% unter 5 µm liegen; seine spezifische Oberfläche nach BET beträgt 2,7 m²/g. Die Analyse lautet: Ca = 21,0 Gew.-%; Mg = 1,3 Gew.-%, P = 18,0 Gew.-% bzw. 90,7 Mol-% Calciumhydrogenphosphatdihydrat und 9,3 Mol-% Magnesiumhydrogenphosphattrihydrat.

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wird die Phosphorsäure über eine Düse in die Reaktionszone dosiert. Man erhält so ein Pigment mit einer maximalen Korngröße von 10 µm und 75 Gew.-% unter 5 µm. Die BET-Oberfläche beträgt 2,8 m²/g. Die analytischen Werte sind: Ca = 21,0 Gew.-% Mg = 1,4 Gew.-%; P = 17,9 Gew.-% bzw. 90,1 Mol-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 9,9 Mol-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Beispiel 3

Man arbeitet gemäß Beispiel 2, setzt aber 1 000,8 g CaCO_3

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 8 -

und 403,2 g MgO ein. Auf diese Weise entsteht ein Pigment mit einer maximalen Korngröße von 15 μm und 65 Gew.-% unterhalb 5 μm . Seine BET-Oberfläche beträgt 2,5 m^2/g . Die Analyse lautet: Ca = 11,8 Gew.-%; Mg = 7,0 Gew.-%; P = 17,8 Gew.-% bzw. 50,6 Mol-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und 49,4 Mol-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Beispiel 4

Man arbeitet gemäß Beispiel 2, setzt aber 400,3 g CaCO_3 und 645,0 g MgO ein. So erhält man ein Pigment mit einer maximalen Korngröße von 15 μm und 60 Gew.-% kleiner als 5 μm . Die BET-Oberfläche beträgt 2,1 m^2/g . Analyse des Pigments: Ca = 5,0 Gew.-%; Mg = 11,2 Gew.-%; P = 17,9 Gew.-% bzw. 21,3 Mol-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 78,7 Mol-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Beispiel 5

In einem 1- m^3 -Gefäß mit Rührer werden unter gutem Rühren (100 Upm) 100 kg CaCO_3 und 10 kg MgO in 500 l Wasser zu einer homogenen Aufschlämmung vermischt, die frei in eine Gewindepumpe fließt, die einerseits das Reaktionsgemisch umpumpt und andererseits als Reaktionszone dient. Diese Gewindepumpe dreht sich mit 3000 Upm. Unmittelbar vor Eintritt in die Gewindepumpe werden der Aufschlämmung im Verlauf von 3 Stunden 145 kg 85gew-%ige Phosphorsäure über eine Düse zudosiert. Nach Zugabe der gesamten Phosphorsäure wird das Reaktionsgemisch noch 30 min im Kreis gepumpt und dann über eine Zentrifuge filtriert. Das gewonnene Calcium-Magnesium-Hydrogenphosphatpigment wird in der Zentrifuge mit Wasser gewaschen und in einem Wirbelschicht-trockner 10 bis 15 s bei 70 °C getrocknet. Das Pigment hat eine maximale Korngröße von 8 μm und eine Verteilung von

- 9 -

20. 8. 1980

AP C 23 F/220 563

220563

- 9 -

80 Gew.-% unterhalb $5\text{ }\mu\text{m}$. Seine BET-Oberfläche beträgt $2,8\text{ m}^2/\text{g}$. Seine Analyse lautet: Ca = 18,8 Gew.-%, Mg = 2,7 Gew.-%; P = 18,0 Gew.-% bzw. 80,9 Mol-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 19,1 Mol-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Beispiel 6

Man arbeitet gemäß Beispiel 2. Zum Einsatz kommen jedoch 1 000 g eines feingemahlenen Dolomits mit einem CaO-Gehalt von 54,3 % und einem MgO-Gehalt von 36,9 %, aufgeschlämmt in 10 l Wasser. Diese Aufschlammung wird mit 2 170,3 g 85gew.-%iger Phosphorsäure umgesetzt. Es resultiert ein Pigment, dessen Analyse lautet: Ca = 12,0 Gew.-%; Mg = 6,7 Gew.-%; P = 17,9 Gew.-% bzw. 52,1 Mol-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 47,9 Mol-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Seine maximale Korngröße liegt bei $12\text{ }\mu\text{m}$, wobei 65 Gew.-% unterhalb $5\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Seine BET-Oberfläche beträgt $2,4\text{ m}^2/\text{g}$.

Beispiel 7

Man arbeitet gemäß Beispiel 2. Es werden jedoch zur Aufschlammung von 1 601 g CaCO_3 und 161 g MgO in 20 l Wasser 3 918 g einer Lösung aus 2 304 g 85gew.-%iger Phosphorsäure, Rest Ethanol (= 50gew.-%ige wäßrig-ethanolische H_3PO_4 -Lösung) zugegeben. Man erhält auf diese Weise ein Pigment mit einem Ca-Gehalt von 18,8 Gew.-%, einem Mg-Gehalt von 2,7 Gew.-% und einem P-Gehalt von 17,8 Gew.-% bzw. 80,9 Mol-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 19,1 Mol-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Seine Korngröße liegt unter $12\text{ }\mu\text{m}$, wobei 70 Gew.-% unter $5\text{ }\mu\text{m}$ liegen. Die BET-Oberfläche beträgt $2,4\text{ m}^2/\text{g}$.

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 10 -

Beispiel 8

Man arbeitet gemäß Beispiel 2. Es wird jedoch eine Aufschlammung aus 1 601 g CaCO_3 und 161 g MgO in 20 l 50gew.-%igem Ethanol bereitet, der 3 918 g einer Lösung aus 2 304 g 85gew.-%iger Phosphorsäure, 634,5 g Wasser und 979,5 g Ethanol (= 50gew.-%ige wäßrig-ethanolische H_3PO_4 -Lösung) zugegeben werden. Man erhält ein Pigment mit folgender Analyse: Ca = 18,9 Gew.-%; Mg = 2,7 Gew.-%; P = 17,9 Gew.-% bzw. 80,9 Mol.-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 19,1 Mol.-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Seine Korngröße liegt unter 10 μm , wobei 70 Gew.-% unterhalb 5 μm liegen. Die BET-Oberfläche des Pigments beträgt 2,5 m^2/g .

Beispiel 9

Man arbeitet gemäß Beispiel 1. Es werden jedoch zu einer homogenen Aufschlammung von 1,585,7 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und 214,5 g $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in 3 l Wasser im Verlauf von 1 Stunde 2 680,7 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 8 l Wasser zugegeben. Das ausgefallene Pigment und abfiltrierte Pigment wird mehrmals mit Wasser und zum Schluß mit Aceton gewaschen; anschließend wird es 2 Stunden im Trockenschrank bei 70 ° C getrocknet. Die Analyse dieses Pigments lautet: Ca = 20,9 Gew.-%; Mg = 1,3 Gew.-%; P = 17,9 Gew.-% bzw. 90,7 Mol.-% $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 9,3 Mol.-% $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Korngröße liegt bei höchstens 12 μm ; 65 % liegen unterhalb von 5 μm . Die spezifische Oberfläche dieses Pigments nach BET beträgt 2,7 m^2/g .

Beispiel 10

Prüfung der Dispergierbarkeit und des Korrosionsschutzes

220563

- 11 -

1. Prüfrezeptur

Alkydharz (Alftalat ^(R) AF 342;	38,0 Gew.-Teile
(R) = eingetragenes Warenzeichen der Firma Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt/M)	
Ethylglykol	4,0 " "
Testbenzin	4,0 " "
n-Butanol	0,5 " "
Hautverhinderungsmittel (Additol ^(R) XL 297, (R) = eingetragenes Warenzeichen der Firma Hoechst Aktiengesellschaft Frankfurt/M)	0,5 " "
Dimethyl-di-octadecyl-ammoniummontmo- rillonit	1,0 " "
(Bentone ^(R) 34, 10gew.-%ig; (R) = ein- getragenes Warenzeichen der Firma NL Industries Inc., New York, USA)	
Talkum	10,0 " "
Bariumsulfat	11,0 " "
Titandioxid	13,0 " "
Korrosionsschutzpigment	18,0 " "
	100,0 " "

Auf der Basis dieser Rezeptur wurde durch Variation des Korrosionsschutzpigments ein Korrosionsschutzmittel mit einer PVK = 32 eingestellt. Unter Pigmentvolumenkonzentration (PVK) wird dabei das Verhältnis des Pigment- und Füllstoffvolumens zum Gesamtvolumen aller nichtflüchtigen Lackbestandteile verstanden.

2. Beschreibung der Dispergierbarkeitsprüfung:

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 12 -

Die verschiedenen Komponenten der Prüfrezeptur werden in ein 1-l-Gefäß gegeben, bei niedriger Drehzahl (unterhalb 1 000 Upm) des Dissolvers gemischt und anschließend 15 min dispergiert. Dabei wird eine Rührgeschwindigkeit von 8 400 Upm eingestellt. Der Durchmesser des Gefäßes beträgt 100 mm, jener der Rührscheibe 50 mm. Nach dem Dispergieren wird der Lack über eine schrägstehende Glasplatte oder Kunststoffolie gegossen und nach dem Abtropfen bei 60 °C getrocknet.

Die Benotung erfolgt in Anlehnung an DIN 53 209, wobei die Stippenbildung bewertet wird. Die Anzahl der Stippen wird zunehmend von m 0 bis m 5, die Größe von g 0 bis g 5 charakterisiert. m 1/g 1 bedeutet demnach ein sehr gutes Ergebnis, während m 5/g 5 völlig ungenügend wäre.

3. Beschreibung der Korrosionsschutzprüfung

Die erfindungsgemäßen Pigmente und die Vergleichspigmente wurden in Kurzzeittests geprüft nach dem Salzsprühstest (ASTM B 117-64), dem Schwitzwassertest (DIN 500 17) und dem Kesternichtest (DIN 500 18). Zur Testauswertung werden die Prüfbleche nach ihrem Rostgrad (Europäische Skala des Verrostungsgrades von Korrosionsschutzanstrichen zu beziehen von "Fédération Nationale des Industries des Peintures, Vernis, Encres d'Imprimerie et Couleurs Fines, 42, AV. Marceau - 75008 Paris"-), ihrem Blasengrad (DIN 532 09) und der Unterrostung am Querschnitt bewertet. Den genormten Rostgrad- und Blasengradgrößen sowie der nach eigener Übereinkunft in Millimetern ausgemessenen Unterrostung werden jeweils Bewertungsziffern (BZ) von 0 bis 100 derart zugeordnet, daß mit steigendem Rostgrad

- 13 -

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 13 -

bzw. Blasengrad bzw. Unterrostungsgrad die Bewertungsziffern von 100 auf 0 abfallen. In jedem der 3 Tests kann eine maximale Bewertungsziffer von 300 dann erreicht werden, wenn ein 100%iger Korrosionsschutz vorliegt.

Um eine quantitative Aussage über das Korrosionsschutzpigment zu erhalten, werden die drei Bewertungsziffern zu einer einzigen Kennziffer (KZ) zusammengefaßt. Der Salzsprüh-test gibt die Schutzwirkung bei atmosphärischen Langzeiteinflüssen am besten wieder. Deshalb wird der Salzsprüh-test bei der Errechnung der Kennziffern mit dem doppelten Gewicht gewertet. Die Kennziffer wird errechnet nach der Formel:

$$KZ = \frac{2 \cdot BZ(\text{Salzsp.}) + BZ(\text{Schwitzw.}) + BZ(\text{Kesternich.})}{1\ 200} \cdot 100$$

Bei 100%igem Korrosionsschutz wird eine maximal mögliche Kennziffer von 100 errechnet.

Die Ergebnisse der Prüfung der Dispergierbarkeit sowie des Korrosionsschutzes sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

- 14 -

20. 8. 1980

AP C 23 F/ 220 563

220563

- 14 -

T A B E L L E

Pigment	Dispergierbarkeit (Prüfnote)	Kennziffer für Korrosionsschutz
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	m 1 / g 2	62
$\text{MgHPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	m 2 / g 1	57
Pigment Beispiel 1	m 1 / g 2	82
Pigment Beispiel 2	m 1 / g 1	83
Pigment Beispiel 3	m 1 / g 1	78
Pigment Beispiel 4	m 1 / g 2	75
Pigment Beispiel 5	m 1 / g 1	86
Pigment Beispiel 6	m 2 / g 1	75
Pigment Beispiel 7	m 1 / g 2	82
Pigment Beispiel 8	m 1 / g 2	84
Pigment Beispiel 9	m 2 / g 1	81

- 15 -

220563

- 15 -

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung phosphorhaltiger Korrosionsschutzpigmente mit einer Korngröße von höchstens $20\text{ }\mu\text{m}$ durch Umsetzung von Verbindungen des Calciums oder Magnesiums mit Phosphorsäure oder sauren Alkali- oder Ammoniumphosphaten in wäßriger Suspension oder Lösung durch inniges Vermischen in einem mit 3000 bis 10 000 Upm rotierenden Dispergierorgan, Abtrennen und Trocknen des ausgefallenen Pigments, gekennzeichnet dadurch, daß man zur Herstellung eines homogenen Gemisches und/oder Mischkristallisats aus 10 bis 95 Mol-% Calciumhydrogenphosphatdihydrat, Rest Magnesiumhydrogenphosphattri-hydrat, mit einem Korngrößenanteil von mindestens 55 Gew.-% im Bereich von 0 bis $5\text{ }\mu\text{m}$ und einer BET-Oberfläche von mindestens $1\text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise 2 bis $5\text{ m}^2/\text{g}$, feinpulverisierte Verbindungen des Calciums und Magnesiums gemeinsam mit Wasser und gegebenenfalls einem wasserlöslichen Alkanol zu einer homogenen Aufschlämmung bzw. Lösung verrührt, diese im Dispergierorgan bei 0 bis $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in angenähert stöchiometrischem Molverhältnis mit der Phosphorsäure oder einer Lösung der sauren Phosphate innig vermischt, das ausgefallene Pigment abtrennt und unter Erhaltung des Kristallwassergehaltes schonend trocknet.
2. Verfahren nach punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß man als Verbindungen des Calciums und Magnesiums Oxide, Hydroxide, Carbonate, basische Carbonate oder Carboxylate, vorzugsweise Acetate, einsetzt.

20. 8. 1980

AP C 23 F/220 563

220563

- 16 -

3. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß man die Verbindungen des Calciums und Magnesiums gemeinsam mit Wasser und gegebenenfalls einem wasserlöslichen Alkanol unter Zuhilfenahme eines mit 60 bis 800 Upm rotierenden Rührers verrührt.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man bei einer kontinuierlichen Arbeitsweise die homogene Aufschlammung bzw. Lösung der Calcium/Magnesium-Verbindungen einerseits und die Phosphorsäure oder die Lösung der sauren Phosphate andererseits gleichzeitig in das Dispergierorgan eindosiert.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß man bei einer diskontinuierlichen Arbeitsweise die homogene Aufschlammung bzw. Lösung der Calcium/Magnesium-Verbindungen im Kreislauf durch das Dispergierorgan leitet, dem man die Phosphorsäure oder die Lösung der sauren Phosphate zudosiert.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man eine 5- bis 50gewichtsprozentige homogene Aufschlammung der Calcium/Magnesium-Verbindungen mit 10- bis 85gewichtsprozentiger, vorzugsweise 50- bis 85gewichtsprozentiger Phosphorsäure im Dispergierorgan umsetzt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, ge-

- 17 -

20. 8. 1980

AP C 23 F / 220 563

220563

- 17 -

kennzeichnet dadurch, daß man die Phosphorsäure oder die Lösung der sauren Phosphate in das Dispergierorgan eindüst.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man die Phosphorsäure in Form einer wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Lösung einsetzt.
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Punkte, gekennzeichnet dadurch, daß man als Dispergierorgan eine Gewindepumpe oder einen Dispergator nach dem Rotor-Stator-Prinzip verwendet.