



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 281 426 A5

5(51) C 23 F 11/00
B 22 F 1/02

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 23 F / 248 176 4

(22) 23.02.83

(44) 08.08.90

(71) siehe (72)

(72) Glausch, Ralf, Dipl.-Chem., Baudissinstraße 6, Dresden, 8030; Forker, Wolfgang, Prof. Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem.; Lüdenbach, Johannes, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Fink, Horst, Dr. rer. nat. habil. Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (71)

(54) Korrosionsvermindernde Stoffe

(57) Die Erfindung betrifft korrosionsvermindernde Stoffe zum Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere Eisenoberflächen, gegen Korrosion, die monomere und/oder polymere chelatbildende Verbindungen vom Typ des Phthalocyanins, Tetraarylporphyrins und Tetraazaanulens enthalten. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit und damit einer Beschleunigung der für die Metallpassivierung notwendigen Elektronenübergangsprozesse werden diese organischen Verbindungen in geeigneter Weise auf elektrisch leitende Pulvermaterialien aufgebracht.

Erfindungsanspruch:

Korrosionsvermindernde Stoffe auf der Basis organischer Chelatsysteme, dadurch gekennzeichnet, daß auf elektrisch leitende Pulver oder Pulvergemische aus z. B. Graphit, Ruß oder Metall chelatbildende Verbindungen vom Typ des Phthalocyanins, Tetraarylporphyrins oder Tetraazaanulens aufgebracht sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft korrosionsvermindernde Stoffe zum Schutz metallischer Gegenstände, insbesondere solcher aus Eisenwerkstoffen, vor Korrosion auf der Basis organischer Chelatsysteme.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es ist bekannt, organische Verbindungen als Korrosionsschutzpigmente allein oder in Kombination mit anorganischen Pigmenten und/oder Füllstoffen in organischen Schutzschichten einzusetzen. Solche organischen Verbindungen sind z. B. Benzidinphosphat, Benzidinmolybdat, Benzidinhexacyanoferrat, organische Phosphon- und Arsonsäuren und aromatische sowie aliphatische Karbonsäuren und deren Salze, wie Benzoate und Laureate.

Dort, wo ein fester Überzug in der geschilderten Art nicht möglich oder erwünscht ist, werden dem das Metall umgebenden Medium, wie wäßrige Lösungen von chemischen Substanzen, nichtwäßrige Lösungen oder reine chemische Medien, z. B. Schmiermittel, oder auch dem umgebenden Gasraum spezielle organische oder anorganische Stoffe zugesetzt, die als Inhibitoren oder Passivatoren wirken. Über diese Inhibitoren und Passivatoren liegen zahlreiche Veröffentlichungen und Patente vor, die den Einsatz dieser Substanzen beschreiben.

Auch chelatbildende organische Verbindungen sind für den Korrosionsschutz beschrieben worden, z. B. Tannine, α -Nitroso- β -Naphthol usw.

Der Nachteil vieler der gebräuchlichen anorganischen und organischen Zusatzstoffe liegt in ihrer Giftigkeit, z. B. Zinkchromat, und/oder in ihrer ungünstigen Beeinflussung der Umwelt begründet, wie z. B. Amine. Weiterhin beeinträchtigen besonders die anorganischen Zusatzstoffe die Einsatzfähigkeit von damit formulierten überschweißbaren Grundanstrichen bzw. schließen deren Einsatz als überschweißbare Grundanstriche überhaupt aus.

Es wurde bereits vorgeschlagen, monomere und/oder polymere chelatbildende organische Substanzen in metallfreier und metallhaltiger Form vom Typ des Phthalocyanins, Tetraarylporphyrins oder Tetraazulens mit verschiedenen Substituenten und Heteroatomen, die über die Eigenschaft verfügen, die Sauerstoffreduktion an der Metalloberfläche zu katalysieren, einzusetzen. Ein Nachteil solcher Stoffe besteht jedoch in ihrer sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit, so daß die für die Metallpassivierung notwendigen Elektronenübertragungsprozesse nur langsam und lokal ablaufen können.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung hat das Ziel, die Korrosionsschutzwirkung der chelatbildenden organischen Substanzen zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die für die Metallpassivierung notwendigen Elektronenübertragungsprozesse zu erleichtern und zu beschleunigen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst, indem auf pulverförmige, elektrisch leitende Stoffe aus z. B. Graphit, Ruß, Aluminium, Magnesium, Zink, Eisen und anderen Metallen oder Gemischen davon aufgebrachte monomere und/oder polymere, metallhaltige oder metallfreie, chelatbildende Verbindungen vom Typ des Phthalocyanins, Tetraarylporphyrins oder Tetraazaanulens eingesetzt werden.

Die organischen Chelatsysteme wurden nach verschiedenen Methoden, wie z. B. durch Auffällen aus Lösungsmitteln, Aufdampfen oder Aufsynthetisieren, d. h. Bildung der Stoffe unmittelbar auf den Pulvermaterialien, bis zur teilweisen oder vollständigen Bedeckung der Oberfläche der pulverförmigen Trägermaterialien aufgebracht.

Die so erhaltenen Materialien können allein in geeigneter Weise auf die metallischen Oberflächen aufgebracht werden oder als Zusätze zu organischen, anorganischen oder metallischen Schutzschichten zur Anwendung kommen, wie z. B. Klarlacke und pigmentierte Anstrichstoffe auch in wäßriger Form. Es ist ebenfalls ein Zusatz zu anderen, vorzugsweise flüssigen, korrodierend wirkenden Medien oder das Metall umgebenden Medien, wie z. B. Schmiermitteln, hydraulischen Flüssigkeiten, Mineralölen oder polymeren Korrosionsschutzmitteln, möglich. Die Verwendung in gasförmigen Medien ist ebenfalls möglich. Gleichfalls kann in gegebenen Fällen eine Kombination der erfindungsgemäßen Stoffe mit bekannten Inhibitoren, Passivatoren, elektrochemisch aktiven und chemisch inaktiven Pigmenten und/oder Füllstoffen, wie z. B. Talkum, Calcit, Kaolin usw., erfolgen. Als wirksame Zusatzmenge sind bis zu 25 Ma.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Ma.-%, erkannt worden.

Ausführungsbeispiele (die Angaben erfolgen in Ma.-%)**Beispiel 1**

PC-Konzentrat (15%ig)	41,0
Alkydharzlösung (60%ig in Xylol)	9,0
Trikresylphosphat	3,0
Lösungsmittelgemisch (Toluol, Xylol, Butylazetat)	23,0
Leinölfirnis	4,0
Eisenphthalocyanin, aufgebracht auf Graphit (Masseverhältnis 1:9)	20,0
	100,0

Dieser Anstrichstoff wurde mit einer Trockenschichtdicke von 25 µm auf die metallisch reine Oberfläche von Baustahlblechen aufgetragen. Nach völliger Trocknung wurden die beschichteten Bleche verschiedenen Prüfungen unterworfen: Messung des elektrischen Potentials und der Konzentration des aufgelösten Eisens bei Dauerimmersion in wäßriger 0,5n K₂SO₄-Lösung, Messung der Widerstandserhöhung von Stahlfolien unter SO₂-Einwirkung (modifizierter Kesternich-Test), Auswertung des Schwitzwassertestes und der Freibewitterung.

Im Vergleich mit Anstrichen der gleichen Art, die aber anstelle der mit Chelatsystemen präparierten Pulvermaterialien entweder übliche anorganische Korrosionsschutzpigmente enthalten oder das Chelatsystem ohne Trägersubstanz, werden bessere Ergebnisse erhalten.

Beispiel 2

Alkydharz (50%ig in Xylol)	45,0
Hartharz (50%ig in Testbenzin)	16,5
Lösungsmittelgemisch (Testbenzin, Lösungsbenzol)	17,0
Hautverhütungsmittel	0,7
Bleisikkativ	0,6
Kobaltsikkativ	0,2
Nickelphthalocyanin, aufgebracht auf Graphit (Masseverhältnis 1:19)	20,0
	100,0

Die Prüfungen des Anstrichs erfolgten in gleicher Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben. Es wurden dabei ebenfalls bessere Ergebnisse als mit den Vergleichsanstrichen erhalten.

Beispiel 3

PC-Konzentrat (15%ig)	41,0
Alkydharzlösung (60%ig in Xylol)	9,0
Trikresylphosphat	3,0
Lösungsmittelgemisch (Toluol, Xylol, Butylazetat)	23,0
Leinölfirnis	4,0
Celcit	5,0
Kobalttetraphenylporphyrin, aufgebracht auf Aluminium (Masseverhältnis 1:1)	15,0
	100,0

Beispiel 4

Dimethylformamid	75,0
Wasser	8,5
Boratpuffer, pH 6,7	11,5
Eisenphthalocyanin auf Graphit (Masseverhältnis 1:9)	5,0
	100,0

Das Strom-Potentialverhalten von Eisenelektroden in einer Dispersion nach Beispiel 4 wurde ermittelt und ein Absinken des EisenaufLösungsstromes beim Durchleiten von Luft festgestellt, das einer um etwa 90 % verminderten Korrosion entspricht. Das Ruhepotential der Eisenelektrode erhöhte sich auf -250mV (SCE).

Die Prüfung des Anstrichs ergab bessere Korrosionsschutzwirkungen als die Vergleichsanstriche.

Beispiele 5 und 6 sind dem Beispiel 2 analog, enthalten aber statt der erfindungsgemäßen Pigmente herkömmliche Korrosionsschutzpigmente, Zinkchromat bzw. Zinkphosphat.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der Korrosionsschutzprüfungen wiedergegeben.

Tabelle

Test Pigment gemäß Beispiel	1 µm	2 Rostgrad/ Monat	3 Rostgrad	4 mV (SCE)	5 µg	6 µm
1. Eisenphthalocyanin auf Graphit	10	0/22	0	-100	66	25
2. Nickelphthalocyanin auf Aluminium	12	0/22	0	-120	62	24
3. Kobalttetra- phenylporphyrin auf Aluminium	32	0/22	0	-240	78	28
4. Nickelphthalocyanin	31	0/22	0	-140	72	26
5. Zinkchromat	80	0/20	0	-360	173	31
6. Zinkphosphat	66	0/18	0	-310	145	29

Test 1: Modifizierter Kesternich-Test

Der Korrosionsabtrag in µm bei SO₂-Belastung wurde durch Widerstandsmessungen an beschichteten Eisenfolien ermittelt. Der nach 25 Wochen Prüfdauer erhaltene Wert ist angegeben. Die SO₂-Konzentration betrug 0,67 Vol.-%.

Test 2: Schwitzwassertest

Der Schwitzwassertest wurde als Dauerbelastung mit Wasserdampf bei 40°C durchgeführt.

Test 3: Auslagerung

Die Auslagerung erfolgte auf einem Bewitterungsstand in Großstadtatmosphäre. Die Auslagerungszeit betrug 30 Monate.

Test 4: Ruhepotential

Es wurde das Ruhepotential beschichteter Eisenelektroden in 0,5 n K₂SO₄-Lösung vermessen und der eingestellte Wert am 100. Tag der Immersion angegeben.

Test 5: Die aufgelöste Eisenmenge wurde nach einer Immersion beschichteter Stahlbleche von 7 cm² Fläche in wässriger 0,5 n K₂SO₄-Lösung nach 100 Tagen mit Hilfe des Phenanthrolin-Eisen-Komplexes ermittelt und spektroskopisch vermessen.

Test 6: Stärke der Beschichtung auf den verwendeten Prüfböden.