



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **281 427 A5**

5(51) C 23 F 11/10

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 23 F / 242 890 3

(22) 31.08.82

(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

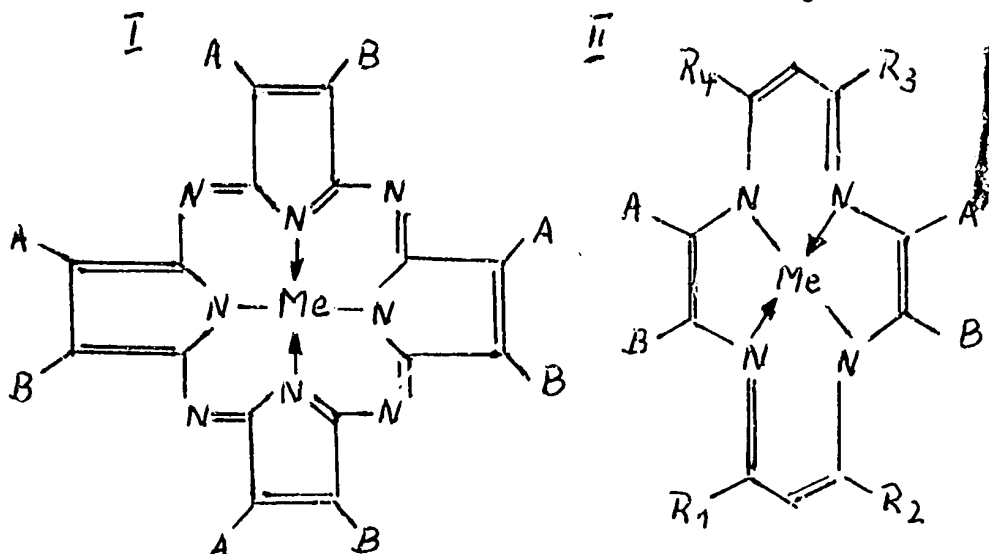
(73) siehe (71)

(54) **Korrosionsvermindernde Stoffe**

(57) Als korrosionsvermindernde Stoffe zum Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere von Eisenoberflächen, gegen Korrosion, die keine nachteiligen Nebenwirkungen gegenüber anderen bekannten Stoffen für diesen Zweck aufweisen, haben sich monomere und/oder polymere chelatbildende Verbindungen erwiesen. Diese Verbindungen sind insbesondere Phthalocyanin, Tetraarylporphyrin und Tetraazaanulen und ähnliche durch allgemeine Formeln charakterisierte Stoffe.

Erfindungsansprüche:

1. Korrosionsvermindernde Stoffe zum Schutz metallischer Oberflächen, insbesondere von Eisenwerkstoffen, gegen Korrosion, **gekennzeichnet durch monomere und/oder polymere metallfreie oder metallhaltige, chelatbildende Verbindungen, die den allgemeinen Formeln I und II**



entsprechen, in denen A/B aromatische oder cycloaliphatische Reste bedeuten, die auch Heteroatome, wie S, Se, O und N, und zusätzliche Substituenten, wie Aryl-, Alkyl-, halogen-, sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige Gruppen, enthalten können, R₁ bis R₄ H-Atome oder Alkylreste und gegebenenfalls Me = Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Bi, Sn oder Zn darstellen.

2. Korrosionsvermindernde Stoffe nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß diese ein monomeres und/oder polymeres metallfreies oder metallhaltiges Phthalocyanin, Tetraarylporphyrin oder Tetraazaacenulen sind.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffe, die metallische Gegenstände, insbesondere solche aus Eisenwerkstoffen, über lange Zeit vor Korrosion schützen und organische Chelatsysteme darstellen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Metallische Gegenstände können vor Korrosion geschützt werden, indem sie mit einer organischen, anorganischen oder metallischen Schutzschicht überzogen werden. Besonders die organischen Schutzschichten werden zur Erhöhung ihrer Korrosionsschutzvermögens meist mit speziellen Pigmenten und/oder Füllstoffen versehen. Herkömmliche Pigmente und Füllstoffe zu diesem Zweck sind meist anorganischer Natur, wie Bleimennige, Zinkchromat, Zinkphosphat, Talkum, Graphit, Glimmer usw. In den letzten Jahren sind auch organische Verbindungen als Korrosionsschutzpigmente allein oder in Kombination mit anorganischen Pigmenten und/oder Füllstoffen zum Einsatz gekommen. 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. Vorzugsweise handelt es sich dabei um folgende Verbindungsklassen:

- Amine, z. B. Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Diäthylamin, Anilin, Pyridin, Imidazolin, Piperidin, Octadecylamin, Äthanolamin, Morpholin, Chinolin, Harnstoff.
- Carbonsäuren, z. B. Adipinsäure, Lanolinsäure, Stearinsäure, Phthalsäure, Benzoessäure.
- Aromatische Nitro-, Nitroso-, Cyanoverbindungen, z. B. Nitrophthalsäureanhydrid, Nitrobenzol, m-Dinitrobenzol, α-Nitronaphthalin, Nitrosobenzol, p-Nitroso-N,N-Dimethylanilin, Cyanobenzol, Tolunitril.
- Phosphoniumverbindungen, z. B. Tetraphenylphosphoniumsalze, Methyl-Triphenylphosphoniumsalze, Benzylphosphoniumsalze.
- Schwefelverbindungen, z. B. Thioharnstoff, Trithiokohlensäureäthylester, Mercaptobenzthiazol, Alkyldithiophosphorsäureester.
- Metallorganische Verbindungen, z. B. Zink-bis(2-äthylhexyl)-dithiophosphat.

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. schließt deren Einsatz als überschweißbare Grundanstriche überhaupt aus.

Bisher ist es üblich, diese Nachteile der genannten Zusätze in organischen Beschichtungen oder korrodierenden Medien dadurch zu beseitigen, indem man diese Zusätze gänzlich vermeidet oder durch andere Materialien ersetzt, die diese negativen Eigenschaften nicht aufweisen. In jedem dieser Fälle bedeutet eine Formulierung von umweltfreundlichen organischen Beschichtungstoffen oder die Einwirkung von korrodierenden Medien ohne solche aufgeführten speziellen passivierenden oder inhibierenden Zusätze eine mehr oder weniger drastische Verminderung des erstrebten Korrosionsschutzes.

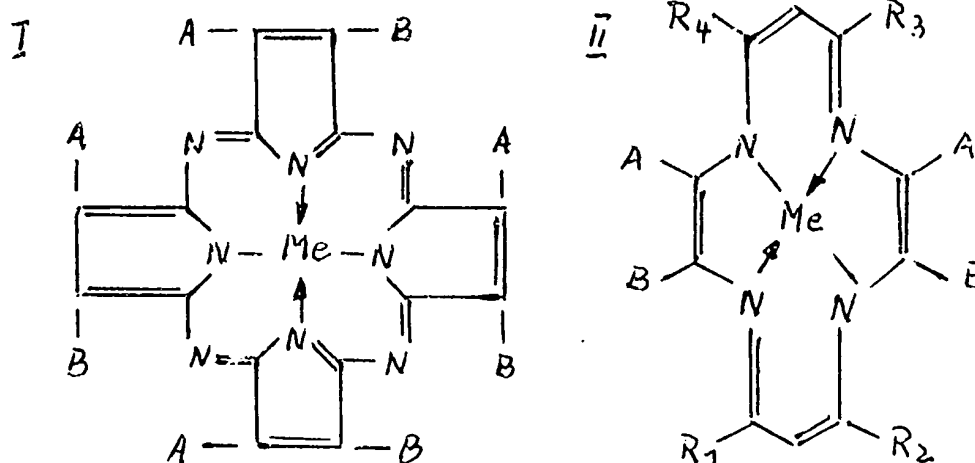
Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die nachteiligen Nebenwirkungen ganz oder weitgehend zu vermeiden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, Stoffe anzugeben, die bei gleicher oder verbesserter korrosionsschützender Wirkung keine negativen Nebenwirkungen bei ihrer Anwendung hervorrufen.

Es wurde gefunden, daß monomere und/oder polymere, metallhaltige oder metallfreie, chelatbildende Verbindungen, die die Sauerstoffreduktion an der Metalloberfläche zu katalysieren in der Lage sind, die Korrosion von Metallen, vorzugsweise Eisen und Eisenlegierungen, durch Passivierung der Metalloberfläche stark verringern. Derartige chelatbildende Substanzen sind solche, die den allgemeinen Formeln



entsprechen. Dabei bedeuten A/B aromatische oder cycloaliphatische Reste, die auch Heteroatome, wie S, Se, O, N, und zusätzliche Substituenten, wie Aryl-, Alkyl-, halogen-, sauerstoff-, schwefel- oder stickstoffhaltige Gruppen, enthalten können, R_1 bis R_4 H-Atome oder Alkylreste. In der metallhaltigen Form können vorzugsweise Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom, Kupfer, Wismut, Zinn oder Zink vorkommen. Besonders geeignete Verbindungen der genannten chelatbildenden, die Sauerstoffreduktion katalysierenden Substanzen, sind Phthalocyanine, Porphyrine und Tetraazaanulene.

Die chelatbildenden Substanzen können allein in geeigneter Weise auf die 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 20 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
Triäthylphosphat	3,0
Lösungsmittelgemisch (Toluol, Xylol, Butylazetat)	23,0
Leinölfirnis	4,0
Eisenphthalocyanin	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 des Eisenphthalocyanins andere übliche anorganische Korrosionsschutzpigmente enthalten, wurden gleichwertige oder 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	20,0
	100,0

Die Prüfungen des Anstriches erfolgten in gleicher Weise wie unter Beispiel 1 beschrieben. Das Ergebnis war besser als bei entsprechenden Vergleichsanstrichen mit üblichen anorganischen Korrosionsschutzpigmenten.

Beispiel 3

PC-Konzentrat (15%ig)	41,0
Alkydharzlösung (60%ig in Xylol)	9,0
Triärsylphosphat	3,0
Lösungsmittelgemisch (Toluol, Xylol, Butylazetat)	23,0
Leinölfirnis	4,0
Calcit	10,0
Eisenphthalocyanin	10,0
	100,0

Die Prüfung des Anstriches analog Beispiel 1 ergab bessere Ergebnisse als bei Vergleichsanstrichen mit einem Gemisch aus üblichen Füllstoffen und anorganischen Korrosionsschutzpigmenten in gleichem Mischungsverhältnis.

Beispiel 4

PC-Konzentrat (15%ig)	41,0
Alkydharzlösung (60%ig in Xylol)	9,0
Triärsylphosphat	3,0
Lösungsmittelgemisch (Toluol, Xylol, Butylazetat)	23,0
Leinölfirnis	4,0
Kobaltteträrsylporphyrin	20,0
	100,0

Die Prüfung des Anstriches analog Beispiel 1 ergab bessere Ergebnisse als bei Vergleichsanstrichen.

Beispiel 5

Dimethylformamid	75,0
Wasser	10,9
Boratpuffer, pH 6,7	14,0
Eisenphthalocyanin	0,1
	100,0

Das Strom-Potentialverhalten von Eisenelektroden in der Lösung nach Beispiel 5 wurde ermittelt und ein Absinken des Eisenauflösungs rates festgestellt, das einer um 97% verminderten Korrosion entspricht (Diagramm 1).

Diagramm 1
zu Beispiel 5

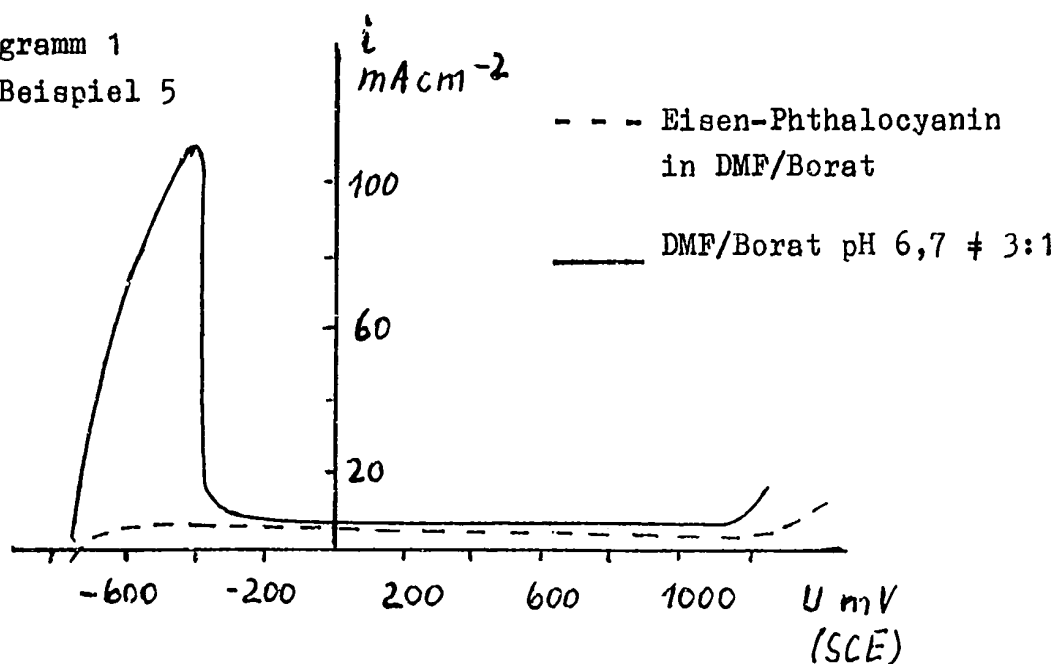


Tabelle 1

Prüfergebnisse bei den erfindungsgemäßen Anstrichen und analogen Vergleichsanstrichen

a: Erfindungsgemäße Anstriche nach den Beispielen 1 bis 4

b: Analoge Anstriche mit herkömmlichen Korrosionsschutzpigmenten

Test	1 μm	2 Rost- grad/ Monat	3 Rost- grad	4 mV (SCE)	5 μg	6 μm
Pigment						
a) Eisenphthalocyanin	35	0/22	0	-100	74	25
a) Nickelphthalocyanin	31	0/22	0	-140	72	26
a) Eisenphthalocyanin + Calcit	39	0/22	0	-230	82	28
a) Kobalttetraphenylporphyrin	42	0/21	0	-190	79	23
b) Bleimennige	36	0/22	0	-220	66	30
b) Zinkchromat	80	0/20	0	-360	173	31
b) Zinkphosphat	66	0/18	0	-310	145	29

Test 1: Modifizierter Kesternich-Test

Der Korrosionsabtrag in μm bei SO_2 -Belastung wurde durch Widerstandsmessungen an beschichteten Eisenfolien ermittelt. Der nach 25 Wochen Prüfdauer erhaltene Wert ist angegeben. Die SO_2 -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.

Test 4: Ruhepotential

Es wurde das Ruhepotential beschichteter Eisenelektroden in 0,5 n K_2SO_4 -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 cm^2 Fläche in wässriger 0,5 n K_2SO_4 -Lösung nach 100 Tagen mit Hilfe des Phenanthrolin-Eisen-Komplexes ermittelt und spektroskopisch vermessen.

Test 6: Stärke der Beschichtung auf den verwendeten Prüfblechen.