(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer: **0 306 801 B1**

(12) # EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **29.04.92**

(51) Int. Cl.[5]: **B24C 1/00**, C09K 15/00, C04B 26/16, C09D 175/04

(21) Anmeldenummer: **88114106.3**

(22) Anmeldetag: **30.08.88**

(54) **Verwendung wässriger Dispersionen für das Druckluftstrahlen.**

(30) Priorität: **10.09.87 DE 3730320**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.89 Patentblatt 89/11

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
29.04.92 Patentblatt 92/18

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 069 874
EP-A- 0 178 164
AU-A- 512 391
DE-A- 2 724 318
DE-A- 3 415 174
US-A- 3 460 296

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 8, Nr. 28 (M-274)[1465], 7. Februar 1984;& JP-A-58 186 365 (MITSUBISHI JUKOGYO K.K.) 31-10-1983

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, Band 6, Nr. 253 (M-178)[1131], 11. Dezember 1982; & JP-A-57 149 161 (SEINOSUKE MATSUSHITA) 14-09-1982

(73) Patentinhaber: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Schwindt, Jürgen, Dr.**
von-Böttinger-Strasse 14
W-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Kuron, Dieter, Dipl.-Ing.**
Walter-Flex-Strasse 28
W-5090 Leverkusen(DE)
Erfinder: **Schoenborn, Manfred**
Am Scherfenbrand 71
W-5090 Leverkusen(DE)

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Rank Xerox (UK) Business Services
(-/2.18/2.0)

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Dispersionen auf Basis von Carboxylgruppenhaltigem Bindemittel, dessen Carboxylgruppen mindestens teilweise neutralisiert sind, für das Druckluftstrahlen.

Beim Bautenschutz ist es regelmäßig notwendig, vor Aufbringen eines Überzugs das Substrat - meist Stahl - von Rost oder den Resten eines alten Überzugs zu befreien. Eine bewährte Methode hierfür ist das als "Sandstrahlen" bekannte Druckluftstrahlen. Wegen der dabei auftretenden Staubentwicklung, die insbesondere aufgrund der Zusammensetzung der alten Überzüge (man denke beispielsweise an Mennige oder Zinkchromat) physiologisch nicht immer unbedenklich ist, hat man schon frühzeitig daran gedacht, in den das Strahlmittel enthaltenden Tragluftstrom eine Flüssigkeit einzubringen, die zusammen mit diesem gegen die zu behandelnde Oberfläche geblasen wird und so die Stäube mindestens temporär bindet (US-PS 2 405 854, 2 440 643).

Dieses als "Naßstrahlen" bezeichnete Verfahren hat man dadurch verbessert, daß die Flüssigkeit in Form eines Nebels in den Tragluftstrom eingebracht wird, so daß die notwendige Flüssigkeitsmenge reduziert werden konnte ("Feuchtstrahlen", DE-OS 2 724 318).

Eine Weiterentwickung dieses Verfahrens besteht darin, daß man die Flüssigkeit als Schaum in den Tragluftstrom einbringt und damit die wirksame Oberfläche der einzubringenden Flüssigkeit stark vergrößert (DE-OS 3 415 174).

Bei den geschilderten Verfahren hat man zum Teil auch bereits daran gedacht, Korrosionsschutzmittel, wie z.B. Zink oder Blei in Form von Metallstaub oder von chemischen Verbindungen, in den Tragluftstrom einzubringen. Es hat jedoch bislang eine Methode gefehlt, die sämtlichen Wünschen Rechnung tragen konnte.

Aufgabe der Erfindung war deshalb das Auffinden von Zusätzen zum Druckluftstrahlen, die eine gute Bindung der anfallenden Stäube bei guter Entsorgungsmöglichkeit mit einem gleichzeitig hochwirksamen vorläufigen Korrosionsschutz verbinden sollten.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Carboxylgruppenhaltige organische Bindemittel, deren Carboxylgruppen mindestens teilweise mit bestimmten Aminen neutralisiert worden sind, das geschilderte Problem lösen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung einer wäßrigen Dispersion auf Basis von organischem Bindemittel, dessen Carboxylgruppen (vor der Neutralisation) einer Säurezahl von 40 bis 70 entsprechen und zu mindestens 60, vorzugsweise zu mindestens 70 %, insbesondere zu mindestens 80 % durch ein tertiäres Amin der Formel

$NR^1R^2R^3$,

worin
R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_6-C_{12}-Aryl, Hydroxy-C_2-C_3-alkyl
bedeuten,
neutralisiert sind,
für das Druckluftstrahlen.

Die erfindungsgemäß zu verwenden wäßrigen Dispersionen gestatten neben der in erster Linie erwünschten Bindung des Staubes durch die andauernde Staubbindung eine unproblematische Entsorgung, bieten einen überraschend guten temporären Korrosionsschutz und sind mit nachfolgenden Korrosionsschutzbeschichtungen verträglich.

Als organisches Bindemittel für die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen eignen sich vorzugsweise (1) ölfreie Polyester, (2) Alkydharze, (3) Acrylatharze und (4) Polyurethane.

Unter ölfreien Polyestern (1) und unter Alkydharzen (2) versteht man durch Polykondensation nach bekannten Verfahren aus Alkoholen und Carbonsäuren hergestellte Polykondensate der Art, wie sie z.B. in Römpp's Chemielexikon, Bd. 1, S. 202, Frankh'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1966 definiert oder bei D.H. Solomon, The Chemistry of Organic Filmformers, S. 75 - 101, John Wiley & Sons Inc., New York, 1967, beschrieben sind.

Unter "Alkydharzen" werden in dieser Anmeldung fettsäure- bzw. ölmodifizierte Polyester verstanden.

Für die Synthese der Polyester (1) bzw. Alkydharze (2) bevorzugte Säurekomponenten sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte oder ungesättigte und/oder aromatische mehrbasische Carbonsäuren, vorzugsweise Di-, Tri- und Tetracarbonsäuren, mit 2 bis 14, vorzugsweise 4 bis 12 C-Atomen pro Molekül oder deren veresterungsfähige Derivate (z.B. Anhydride oder Ester), z.B. Phthalsäureanhydrid, Isophthals-

äure, Terephthalsäure, Tetrahydro- und Hexahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylentetrahydrophthalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure, Trimellithsäure und Trimellithsäureanhydrid und Pyromellithsäureanhydrid. Phthalsäureanhydrid ist die gebräuchlichste Säurekomponente.

Für die Synthese der Polyester (1) bzw. Alkydharze (2) bevorzugte Alkohole sind aliphatische, cycloaliphatische und/oder araliphatische Alkohole mit 1-15, vorzugsweise 2-6 C-Atomen, und 1-6, vorzugsweise 1-4, an nichtaromatische C-Atome gebundenen OH-Gruppen pro Molekül, z.B. Glykole wie Ethylenglykol, Propandiol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,2, -1,3, und -1,4, 2-Ethylpropandiol-1,3, 2-Ethylhexandiol-1,3, Neopentylglykol, 2,2-Trimethylpentandiol-1,3, Hexandiol-1,6, Cyclohexandiol-1,2 und -1,4, 1,2- und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)-cyclohexan, Adipinsäure-bis-(ethylenglykolester); Etheralkohole wie Di-und Triethylenglykol, Dipropylenglykol; Dimethylolpropionsäure, oxalkylierte Bisphenole mit 2 C_2-C_3-Oxalkylgruppen pro Molekül, perhydrierte Bisphenole; Butantriol-1,2,4, Hexantriol-1,2,6, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolhexan, Glycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Mannit und Sorbit. Die gebräuchlichsten Alkohole sind Glycerin, Trimethylolpropan, Neopentylglykol und Pentaerythrit.

Für die Herstellung der Polyester (1) bzw. Alkydharze (2) bevorzugte Monocarbonsäuren sind aliphatische, cycloaliphatische gesättigte und ungesättigte und/oder aromatische Monocarbonsäuren mit 3-24 C-Atomen pro Molekül wie Benzoesäure, p-tert.-Butylbenzoesäure, Tolylsäure, Hexahydrobenzoesäure, Abietinsäure und Milchsäure.

Die Alkydharze (2) bzw. Polyester (1) können auch einwertige Alkohole mit 1 bis 8 C-Atomen wie Methanol, Propanol, Cyclohexanol, 2-Ethylhexanol, Benzylalkohol in Mengen bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf Alkydharz (2) bzw. Polyester (1), einkondensiert enthalten. Ebenso ist es möglich, bis zu 25 % der Esterbindungen durch Urethanbindungen zu ersetzen.

Zur Einführung dieser Urethanbindungen geeignet sind Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate. Für diesen Zweck bevorzugte Diisocyanate sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Diisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie 562, Seiten 75-136, beschrieben werden, beispielsweise Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylendiisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-AS 1 202 785), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-diisocyanat, Perhydro-1,3′- und/oder -4,4′-diphenylmethan-diisocyanat, 1,3-und 1,4-Phenylendiisocyanat, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemischer dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4′- und/oder -4,4′-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat.

In den Alkydharzen (2) beträgt die Öllänge, berechnet als Triglycerid und bezogen auf das Alkydharz (2), in der Regel 5 bis 50, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Die trocknenden oder nichttrocknenden Fettsäuren, die im allgemeinen 6 bis 24 C-Atome enthalten, können entweder als solche oder in Form ihrer Glycerinester (Triglyceride) eingesetzt werden.

Als bevorzugt sind pflanzliche und tierische Öle, Fette oder Fettsäuren zu nennen, wie z.B. Kokos-, Erdnuß-, Ricinus-, Holz-, Oliven-, Sojabohnen-, Lein-, Baumwollsaatöl, Saffloröl oder -ölfettsäuren, dehydratisiertes Ricinusöl bzw. -fettsäure, einfach ungesättigte Fettsäuren, Schmalz, Talg und Trane, Tallölfettsäure sowie synthetische Fettsäuren, die durch Konjugierung oder Isomerisierung aus natürlichen ungesättigten Ölen oder Fettsäuren hergestellt sein können. Bevorzugte gesättigte Fettsäuren sind z.B. Kokosölfettsäuren, 2-Ethylhexansäure, Isononansäure (3,4,4-Trimethylhexansäure) sowie Palmitin- und Stearinsäure.

Das als Zahlenmittel bestimmte Molekulargewicht der Polyester (1) bzw. Alkydharze (2) beträgt 2000 - 10,000 (bis zu Molekulargewichten von 5000 dampfdruckosmometrisch bestimmt in Dioxan und Aceton, wobei bei differierenden Werten der niedrigere Wert als korrekt angesehen wird; bei Molekulargewichten über 5000 membranosmometrisch in Aceton bestimmt).

Bevorzugte Acrylatharze (3) sind Copolymerisate mit als Zahlenmittel bestimmten Molekulargewichten $\overline{M}_n$ von 600 bis 5000, wobei mindestens 2 der folgenden Monomeren als Ausgangsprodukte gewählt werden können:

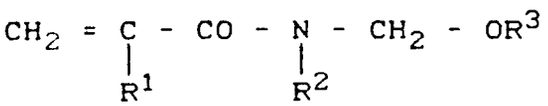
Acrylsäure und Methacrylsäure;

Acrylsäure- und Methacrylsäurealkylester mit 1-18, vorzugsweise 1-8 C-Atomen in der Alkoholkomponente, wie z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Stearylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester;

Acrylsäure- und Methacrylsäurecyclohexylester; Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit zweiwertigen, gesättigten, aliphatischen Alkoholen mit 2-4 C-Atomen, wie z.B. 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und die entsprechenden Methacrylsäureester;

vernetzend wirkende Acryl- und Methacrylverbindungen, wie z.B. Acryl- und/oder Methacrylsäureallylester, Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, Triacryloyl-perhydro-s-triazin,Bisacrylate bzw. Bismetha-

crylate von Glykolen bzw. Polyglykolen mit 2-20 C-Atomen, wie Ethylenglykol-(meth-)acrylat, Propylenglykoldi-(meth-)acrylat, Butylenglykol-1,4-di-(meth-) acrylat, Tetraethylenglykol-di-(meth-)-acrylat, Tris-(meth-)acrylate des Triethanolamins und des Trimethylolethans, -propans, -hexans und des Glycerins;
Acryl- und Methacrylsäurevinylester;
Acrylnitril und Methacrylnitril;
Acrylamid und Methacrylamid;
N-Methylolether des Acylsäure- und Methacrylsäureamids der Formel



worin

R^1 für Wasserstoff oder Methyl,
R^2 für Wasserstoff, Alkyl,
R^3 für Alkyl oder Cycloalkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, Cyclohexyl stehen;

N,N-dialkylsubstiutierte Acryl- und Methacrylsäureamide;
primäre, sekundäre und tertiäre Aminoalkylester der Acrylsäure und Methacrylsäure.

Bevorzugte Polyurethane (4) sind Reaktionsproudkte aus
I) Polyisocyanaten mit durchschnittlich mindestens 1,8, vorzugsweise mindestens zwei Isocyanatgruppen pro Molekül und
II) zur Reaktion mit Isocyanatgruppen befähigte H-Atome enthaltenden Polymeren.

Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Komponente I sind:

(i) beliebige organische Polyisocyanate, vorzugsweise Diisocyanate der Formel

$$Q(NCO)_2$$

wobei Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen bedeutet.

Beispiele derartiger bevorzugter Diisocyanate sind Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Dodecamethylendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 3-Isocyanatomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylisocyanat ("Isophorondiisocyanat"), 4,4′-Diisocyanato-dicyclohexylmethan, 4,4′-Diisocyanato-dicyclohexylpropan-(2,2), 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol oder Gemische dieser Isomeren, 4,4′- oder 2,4′-Diisocyanatodiphenylmethan, 4,4′-Diisocyanato-diphenylpropan-(2,2), p-Xylylendiisocyanat und $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$-Tetramethyl-m- oder -p-xylylendiisocyanat sowie diese Verbindungen enthaltende Gemische.

Es ist selbstverständlich auch möglich, die in der Polyurethanchemie an sich bekannten höherfunktionellen Polyisocyanate oder auch an sich bekannte modifizierte, beispielsweise Carbodiimidgruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Urethangruppen und/oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate (mit)zuverwenden. Beispiele derartiger höherfunktioneller Polyisocyanate sind Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen höheren Homologen, Tris-(6-isocyanatohexyl-) isocyanurat, gegebenenfalls im Gemisch mit seinen höheren Homologen, wie es beispielsweise gemäß DE-OS 28 39 133 durch Trimerisieren von Hexamethylendiisocyanat zugänglich ist, sowie weitere durch Trimerisieren von aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanaten, wie z. B. "Isophorondiisocyanat", Diisocyanatotoluol und Hexamethylendiisocyanat erhältliche, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate, wie sie zum bekannten Stand der Technik gehören. Sehr gut einsetzbare Polyisocyanate sind auch die an sich bekannten Urethangruppen aufweisenden Polyisocyanate, wie sie beispielsweise durch Umsetzung von überschüssigen Mengen an 2,4-Diisocyanatotoluol oder an "Isophorondiisocyanat" mit einfachen mehrwertigen Alkoholen im Molekulargewichtsbereich 62 bis 300, insbesondere mit Trimethylolpropan, und anschließende destillative Entfernung des nicht umgesetzten Diisocyanatüberschusses erhalten werden können.

Bei der Mitverwendung von monofunktionellen Polyisocyanaten ist ihre Menge vorzugsweise so zu bemessen, daß die unten angegebene minimale Funktionalität der resultierenden blockierten Polyurethan-Prepolymeren nicht unterschritten wird.

(ii) Polyether- und/oder Polyesterpolyole der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Art, vorzugsweise Polyether- und Polyesterdiole mit Molekulargewichten von 300 bis 2.000. Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether werden z. B. durch Polyaddition von cyclischen Ethern wie vorzugsweise Propylenoxid oder auch Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid und/oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z. B. in Gegenwart von Bortrifluorid, oder durch Anlagerung dieser Verbindungen, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Alkohole und Amine, z. B. Wasser, Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Bisphenol-A oder Anilin, hergestellt.

Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polyester sind z. B. Umsetzungsprodukte von vorzugsweise mehrwertigen, besonders bevorzugt zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit vorzugsweise mehrbasischen, besonders bevorzugt zweibasischen Carbonsäuren. Anstelle der freien Carbonsäuren können auch die entsprechenden Carbonsäureanhydride oder entsprechende Carbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Die als Polyesteraufbaukomponente zu verwendenden Alkohole sind z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3), Butandiol-(1,4), Hexandiol-(1,6), Neopentylglykol, Octandiol-(1,8), 2-Ethylhexandiol-(1,3), 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, Diethylenglykol, Dipropylenglykol, Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit.

Als Polyesteraufbaukomponenten zu verwendende Carbonsäuren sind z. B. Adipinsäure, Bernsteinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren wie z. B. Stearinsäure, Ölsäure, Ricinolsäure, Linolsäure, Ricinensäure, Linolensäure, Eläostearinsäure sowie aus natürlichen Ölen, wie z. B. Leinöl, Sojaöl, Erdnußöl, Saffloröl, Rizinusöl oder Holzöl, gewonnene Fettsäuregemische.

(iii) Gegebenenfalls niedermolekulare Polyole mit Molekulargewichten von 62 bis 300. Beispiele für solche erfindungsgemäß geeigneten Polyole sind Ethandiol, Propandiol-(1,2) und -(1,3), Butandiol-(1,4) und -(1,3), Pentandiole, Hexandiole, Octandiole wie z. B. 2-Ethylhexandiol-(1,3), Trimethylolpropan, Glycerin und Pentaerythrit.

Vertreter der genannten zur Herstellung der Bindemittel (4) zu verwendenden Polyisocyanat- und Hydroxyl-Verbindungen sind z. B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethane Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, S. 32-42 und S. 44-54 und Band II, 1964, S. 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg-Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München, 1966, z. B. auf S. 54-71 beschrieben.

(iv) Gegenüber Isocyanaten monofunktionelle Verbindungen, die sich zur reversiblen Blockierung von Isocyanatgruppen eignen und wie sie z. B. bei Z. W. Wicks, Progress in Organic Coatings 9, 3-28 (1981) beschrieben sind. Beispiele solcher zur Herstellung der Komponente (I) der Polyurethane (4) geeigneten Blockierungsmittel sind Lactame wie z. B. Caprolactam, Oxime wie Acetonoxim, Methylethylketonoxim und Cyclohexanonoxim, C-H-acide Verbindungen wie Malonsäureester, Acetessigsäureester und Acetylaceton, Alkohole wie die einfachen Monoalkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, 2-Ethylhexanol, Ethylenglykolmonoethylether und Diethylenglykolmonomethylether, Phenole wie Phenol, Kresol und Xylenol sowie heterocyclische Verbindungen wie Triazole, Imidazoline, Imidazole und Tetrahydropyridine.

Die Blockierungsmittel können allein oder als Gemische eingesetzt werden. Bevorzugte Blockierungsmittel sind ϵ-Caprolactam, Butanonoxim und Malonsäurediethylester.

Die als Polyisocyanate I geeigneten Polyurethan-Prepolymeren (Komponente I) können nach üblichen Verfahren entsprechend dem Stand der Technik hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten (i) mit höhermolekularen Polyolen (ii) und niedermolekularen Polyolen (iii), wobei das molare Verhältnis der Isocyanatgruppen des Polyisocyanats (i) zu den Hydroxylgruppen der Polyole (ii) und (iii) von 1,5 bis 3,0 betragen kann. Die resultierenden Polyurethan-Prepolymeren mit freien Isocyanatgruppen werden anschließend zur Blockierung der Isocyanatgruppen mit den dazu geeigneten monofunktionellen Verbindungen (iv) reversibel blockiert Der Aufbau von Polyurethan-Prepolymeren (I) ist beispielsweise in der DE-PS 1 644 813 beschrieben.

Die Komponente I umfaßt sowohl Umsetzungsprodukte aus den Polyisocyanaten (I) und Blockierungsmitteln (iv) als auch blockierte Polyisocyanat-Prepolymere auf Basis der oben genannten Verbindungen (i) und (ii) und/oder (iii).

Bei den mit Isocyanatgruppen reaktionsfähige H-Atome enthaltenden Polymeren (Komponente II) handelt es sich um Polyester- oder Polyether-Polyole, um mehrwertige niedermolekulare Alkohole, Polyamine, Polyepoxypolyole, Polyhydroxylacrylate oder um beliebige Mischungen der genannten Produkte.

Die Polyester-Polyole und Polyether-Polyole sind Verbindungen der in der Polyurethanchemie an sich bekannten Art mit als Zahlenmittel bestimmter Molekulargewichten $\overline{M}_n$ von 300 bis 10.000, bevorzugt 300 bis 5.000. Sie werden vorzugsweise aus den oben beschriebenen Aufbaukomponenten (ii) der Polyurethan-Prepolymeren (I) gebildet. Die niedermolekularen Alkohole sind Polyalkohole der bekannten Art mit mindestens 2 Hydroxylgruppen pro Molekül und Molekulargewichten zwischen 62 und 300.

Die in Frage kommenden Polyamine sind vorzugsweise di-oder mehrfunktionelle aliphatische oder cycloaliphatische Amine wie 1,2-Diaminoethan, Tetramethylendiamin, Hexamethylendiamin, Dodecamethylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, 1,4-Bis-aminomethyl-cyclohexan, "Isophoron"-diamin, 4,4′-Diamino-dicyclohexylmethan, 2,2-Bis-(4-amino-cyclohexyl)-propan oder m- oder p-Xylylendiamin. Besonders bevorzugt ist 4,4′-Diamino-3,3′-dimethyl-dicyclohexylmethan.

Die Komponenten (I) und (II) werden vorzugsweise in solchen Mengen eingesetzt, daß das molare Verhältnis von blockierten Isocyanatgruppen zu Hydroxyl- und/oder Aminogruppen 0,5 bis 2, bevorzugt 0,8 bis 1,5 beträgt.

Um die gewünschten Carboxylgruppen zu erhalten, wird bei der Herstellung der Polyurethane (4) vorzugsweise Dimethylolpropionsäure mitverwendet.

Die für die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen geeigneten organischen Bindemittel werden vorzugsweise so ausgesucht, daß sie mindestens vorübergehend klebrig sind. Mit anderen Worten: Sie sollen die Eigenschaft besitzen, unter Praxisbedingungen beim Zusammenstoß mit dem als "Sand" verwendeten Strahlmittel und dem vom Substrat abgesprengten Teilchen diese an ihre Oberfläche zu binden.

Im Idealfall wäre dann ein Bindemitteltröpfchen vollkommen von Staubpartikeln umgeben.

Im Prinzip ist dann unerheblich, ob das Bindemittel klebrig bleibt oder trocknet und dabei die Staubpatikel weiter festhält. Es ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Dispersionströpfchen im Strahl während der Fluges zum Substrat wenigstens teilweise, unter Umständen aber auch völlig das Wasser verlieren und die erwünschte Klebrigkeit nicht etwa nur beim Einführen in den Strahl, sondern vielmehr beim Auftreffen auf das Substrat noch vorhanden sein soll. Üblicherweise werden gute Ergebnisse dann erhalten, wenn eine aus der wäßrigen Dispersion auf eine Glasplatte aufgebrachte Schicht einer Naßfilmdikke von 100 µm bei Lagerung bei 25 °C nach höchstens 2 Stunden bis unbegrenzt, vorzugsweise nach 2 Stunden bis 1 Woche, sandtrocken im Sinne von DIN 53 150, T1 (= Teil 1) ist.

Zur Neutralisation der Carboxylgruppen der organischen Bindemittel bevorzugte tertiäre Aine umfassen beispielsweise Triethyl-, Tripropyl- und Tributylamin, Methyldiethanolamin, Dimethylethanolamin, Triethanolamin, Methyldipropanolamin, Dimethylpropanolamin, Tripropanolamin, N,N-Dimethylanilin. Besonders bevorzugte Amine sind Tripropylamin und Dimethylethanolamin.

Der Wassergehalt der erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Dispersionen beträgt 60 bis 95, vorzugsweise 85 bis 93, Gew.-%, bezogen auf wäßrige Dispersion.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Dispersionen werden vorzugsweise im Gegenstrom zum Strahlgut eingebracht, so daß eine optimale Verteilung gewährleistet ist und sie mit dem Strahlgut in feinster Verteilung die zu strahlende Fläche erreichen.

Anwendungsbeispiel

1. Vorbereitung der Prüfplatten

Im Stahlbau verwendete Stahlplatten, mit den Maßen 1000x1000x4 mm wurden unter Praxisbedingungen in senkrechter Stellung nach verschiedenen Verfahren metallisch blank - Reinheitsgrad Sa 2 1/2 nach DIN 55 928 - gereinigt.

1. Sandstrahlen = Strahlen mit trockener Hochofenschlacke
2. Feuchtstrahlen = Strahlen mit wasserbefeuchteter Hochofenschlacke
3. Dispersionsstrahlen = Strahlen mit Hochofenschlacke, die mit einer 7 gew.-%-igen wäßrigen Dispersion befeuchtet ist.

Anschließend wurden die Stahlplatten auf das für die jeweiligen Korrosionsschutzprüfungen erforderliche Maß zugeschnitten.

Salzsprühnebeltest }
Kondenswassertest } 190 x 106 mm
Salzlösestation 330 x 165 mm.

2. Wäßrige Dispersion für das Dispersionsstrahlen

256 g Vorkondensat aus 0,077 Mol Sojaölfettsäure, 0,43 Mol Trimethylolpropan, 0,87 Mol Hexandiol-1,6, 0,5 Mol Adipinsäure und 0,5 Mol Isophthalsäure werden mit 21,7 g Dimethylolpropionsäure, 72 g Isophorondiisocyanat, 52,5 g N-Methylpyrrolidon, 10,3 g Dimethylethanolamin und Wasser zu einer wäßrigen Dispersion mit einem Festkörpergehalt von 7 Gew.-% verarbeitet.

Beim Strahlvorgang wurden der anfallende Staub, bestehend aus Rost und Altbeschichtung zusammen mit der Strahlschlacke irreversibel gebunden. Das Material konnte ohne Staubaufwirbelung mit dem Besen zusammengekehrt und beseitigt werden.

3. Beschichtung der Prüfplatten mit Lack

Die Beschichtung der Prüfplatten erfolgte nach folgenden Kriterien:

Verfahren	Lagerung	Beschichtung
Druckluftstrahlen Feuchtstrahlen	ca. 80 % Raumfeuchte 23° C	nach 5 Tagen
Dispersionsstrahlen	"	nach 4 Stunden
Dispersionsstrahlen	"	nach 5 Tagen mit Wasser abgewaschen, trocknen lassen und dann beschichtet.

Die Folgebeschichtungen sind jeweils im Abstand von 24 Stunden aufgebracht worden. Dabei wurden die Lacke so aufgetragen, daß das Verhalten der Anstriche bei einer, zwei und drei Schichten beurteilt werden kann. Die Verarbeitung der Lacke erfolgte durch Spritzapplikation.

4. Anstrichsystem

Angewendet wurde ein praxisbewährter 3-schichtiger Aufbau auf Polyurethanharz-Basis

Anstrichaufbau	Lacksystem	Schichtdicke (µm)
Primer	1K-PUR/Zink (RR 2742/1)	ca. 80
1. Deckbeschichtung	1K-PUR/Eisenglimmer (RR 2760/28)	ca.100
2. Deckbeschichtung	2K-PUR/unipigmentiert (RR 2383/A)	ca. 70

5. Korrosionsschutzprüfung

Als Prüfkriterien wurden

- Salzsprühnebeltest, DIN 53 167
- Kondenswassertest, DIN 50 017/KK
- Lagerung an der Salzlösestation

festgelegt. Die Salzlösestation ist Betriebsteil der Produktionsanlage zur Chlor-Alkali-Elektrolyse mit, auf die Korrosion von Stahl bezogener, sehr aggressiver Atmosphäre. Die Exposition der Platten in salzhaltiger, feuchter Luft ermöglicht, das Verhalten von Anstrichen unter verschärften Bedingungen in der Praxis zu prüfen.

	Sandstrahlen	Feuchtstrahlen	Dispersionsstrahlen	
			Dispersionsstrahlen	+ abwaschen
Salzsprühnebeltest nach 42 Tagen				
Primer	B5/1-2	B5/1-2	B5/1-2	B5/1-2
Primer/1. Deckbesch.	B3/1-2	B1/1-2	B1/1-2	B3/1-2
Primer/1. Deckbesch./2. Deckbesch.	Wd 3	Wd 4, B1/1-2	Wd 0	Wd 7
Flächenrost in Grundierung	5	4	1	5
Kondenswassertest nach 42 Tagen	o.B.	Rostdurchbrüche in Grundierung	o.B.	Rostdurchbrüche in Grundierung
Primer	o.B.	o.B.	o.B.	B1/1
Primer/1. Deckbesch.	o.B.	o.B.	o.B.	Ri 0,5
Primer/1. Deckbesch./2. Deckbesch.	o.B.	o.B.	o.B.	B2/1
Salzlösestation nach 6 Monaten (mit Schnitt nach DIN 53 167)				
Primer	Wd 4	Wd 3	Wd 1	Wd 4
Primer/1. Deckbesch.	Wd 3	o.B.	o.B.	Wd 2
Primer/1. Deckbesch./2. Deckbesch.	Wd 5	Wd 3	Wd 2	Wd 5
o.B. = ohne Befund				

Die Bezeichnung für die Blasenbildung ist zusammengesetzt aus "B" für "Blasen, einer Ziffer als Maß für den Flächenanteil der Blasen (5 = 100 %, 3 = 60 %) und dem durchschnittlichen Blasendurchmesser in Millimetern.

"Wd" gibt die Unterwanderung durch Rost in Millimetern an.

Die obige Tabelle zeigt, daß die Erfindung zu mindestens gleicher Beschichtungsqualität wie der Stand der Technik führt (wobei der Vorteil in der problemlosen Beseitigung von Rost, Altbeschichtung und Strahlmittel liegt). Ein Vergleich der beiden letzten Spalten der Tabelle zeigt den überraschenderweise durch das verwendete Bindemittel erhaltenen Korrosionsschutz.

Patentansprüche

1. Verwendung einer wäßrigen Dispersion auf Basis von organischem Bindemittel, dessen Carboxylgruppen (vor der Neutralisation) einer Säurezahl von 40 bis 70 entsprechen und zu mindestens 60 % durch ein tertiäres Amin der Formel

   $NR^1R^2R^3$,

   worin
   R^1, R^2, R^3 unabhängig voneinander C_1-C_6-Alkyl, C_6-C_{12}-Aryl, Hydroxy-C_2-C_3-alkyl
   bedeuten,
   neutralisiert sind,
   für das Druckluftstrahlen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen zu mindestens 70 % neutralisiert sind.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carboxylgruppen zu mindestens 80 % neutralisiert sind.

4. Verwendung nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß das tertiäre Amin aus der Gruppe Tripropylamin und Dimethylethanolamin ausgewählt ist.

Claims

1. The use of an aqueous dispersion based on organic binder of which at least 60% of the carboxyl groups are neutralized by a tertiary amine corresponding to the formula

   $NR^1R^2R^3$,

   wherein
   R^1, R^2 and R^3 independently of one another represent c_{1-6} alkyl, C_{6-12}aryl, hydroxy-C_{2-3}-alkyl,
   the carboxyl groups having an acid value (before neutralization) of 40 to 70,
   for air jet blasting.

2. The use claimed in claim 1, characterized in that at least 70% of the carboxyl groups are neutralized.

3. The use claimed in claim 1, characterized in that at least 80% of the carboxyl groups are neutralized.

4. The use claimed in claims 1 to 3, characterized in that the tertiary amine is selected from the group consisting of tripropylamine and dimethyl ethanolamine.

Revendications

1. Utilisation d'une dispersion aqueuse à base d'un liant organique dont les groupes carboxyle (avant la neutralisation) correspondent à un indice d'acide de 40 à 70 et sont neutralisés au moins à 60 % par une amine tertiaire de formule

$NR^1R^2R^3$,

dans laquelle

R^1, R^2, R^3 représentent, indépendamment les uns des autres, un groupe alkyle en C_1 à C_6, aryle en C_6 à C_{12}, hydroxyalkyle en C_2 ou C_3,

pour le décapage à l'air comprimé.

2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les groupes carboxyle sont neutralises à 70 % au moins.

3. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que les groupes carboxyle sont neutralisés à 80 % au moins.

4. Utilisation suivant les revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'amine tertiaire est choisie dans le groupe comprenant la tripropylamine et la diméthyléthanolamine.