



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑪ CH 692 344 A5

⑤① Int. Cl.⁷: C 23 F 011/167
C 09 D 005/12
C 08 K 005/531
C 07 F 009/38

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑳ Gesuchsnummer: 00235/97

㉔ Anmeldungsdatum: 03.02.1997

㉔ Priorität: 12.02.1996 CH 360/96
12.04.1996 CH 930/96

㉔ Patent erteilt: 15.05.2002

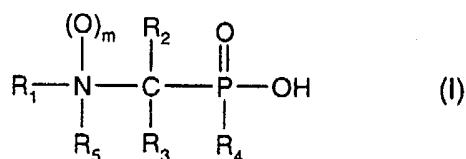
④⑤ Patentschrift veröffentlicht: 15.05.2002

㉔ Inhaber:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.,
Klybeckstrasse 141, 4057 Basel (CH)

㉔ Erfinder:
Markus Frey, route du Centre 19,
1723 Marly (CH)
Kramer, Andreas, Dr., Bundtels 3,
3186 Düringen (CH)
Braig, Dr. Adalbert, Baselstrasse 20,
79589 Binzen (DE)
Wolf, Jean-Pierre, Dr., 257, chemin de la Motta,
1791 Courtaman (CH)

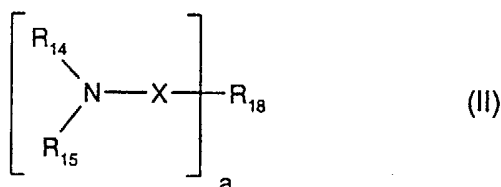
⑤④ Korrosionsinhibierende Überzugszusammensetzung für Metalle.

⑤⑦ Es werden Verbindungen der Formel



worin die allgemeinen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, als Korrosionsinhibitoren in Überzugszusammensetzungen zum Schutz von metallischen Oberflächen beschrieben.

worin die allgemeinen Symbole wie in Anspruch 1 definiert sind, beziehungsweise deren Zirkonium-, Wismut und Calcium-Salze, sowie die Salze mit den Verbindungen der Formel II



Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Überzugszusammensetzungen enthaltend ein organisches Film-bildendes Bindemittel, bevorzugt ein Anstrichmittel, und bestimmte Aminophosphonsäuren oder aminophosphorige Säuren beziehungsweise deren Zirkonium-, Wismut- und Calcium-Salze, sowie deren Salze mit bestimmten Aminen als Korrosionsinhibitoren, die Verwendung derselben in Überzugszusammensetzungen zum Schutz von metallischen Oberflächen und neue Aminophosphonsäuren sowie neue Salze von Aminophosphonsäuren und aminophosphorigen Säuren.

Die Verwendung von Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall- und Amin-Salzen von Carbonsäuren sowie Übergangsmetallkomplexen von Ketocarbonsäuren als Korrosionsinhibitoren in wässrigen Systemen ist bekannt und beispielsweise in der U.S. 4 909 987, EP-A-0 412 933, EP-A-0 496 555, EP-A-0 554 023 oder EP-A-0 619 290 beschrieben.

EP-A-0 437 722 offenbart bestimmte Aminoxide von Phosphonsäuren als Korrosionsinhibitoren. U.S. 4 000 012 beschreibt eine korrosionsschützende Wirkung von Eisen- oder Zinkphosphat-Beschichtungen auf Stahl, deren Wirkung merklich verbessert wird durch eine Behandlung mit einer Lösung einer α -Aminophosphonsäure oder deren wasserlöslichen Salze. U.S. 4 076 501 verweist auf eine korrosionsschützende Wirkung von Metallen mittels Diphosphonsäuren. U.S. 4 917 737 beschreibt ein Verfahren zum Abdichten eines phosphatierten Metallsubstrates unter Verwendung bestimmter Alkylamino-diphosphonsäuren. U.S. 3 925 245 (DE-A-2 231 206) verweist auf eine korrosionshemmende Zusammensetzung für Metalloberflächen enthaltend anorganische Nitrile und Aminoalkylphosphonsäuren. U.S. 3 837 803 (DE-A-2 335 331) betrifft ein Verfahren zur Korrosionshemmung von metallischen Teilen, welche mit wässrigen Systemen in Kontakt stehen durch Verwendung synergistischer Mischungen von wasserlöslichen Organophosphonsäuren und deren Salzen, einem wasserlöslichen Orthophosphat und Calciumionen. U.S. 3 483 133 betrifft die Verwendung von bestimmten Aminomethylphosphonsäuren als Korrosionsinhibitoren für Metalle in Wassersystemen. GB-A-1 201 334 offenbart ebenfalls die Verwendung von bestimmten Phosphonsäuren als Korrosionsinhibitoren für Metalle in Wassersystemen.

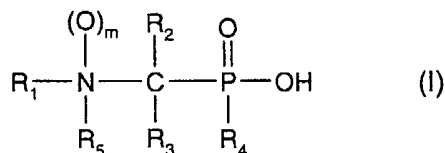
GB-A-2 121 419 offenbart die Verwendung von bestimmten Phosphonsäuren als Korrosionsinhibitoren in Lacken.

Eine der Aufgaben der Erfindung war es nun, speziell für Lacksysteme, vor allem auf wässriger Basis, eine Überzugszusammensetzung bereitzustellen, welche einerseits die Korrosion von Metallen hemmt bzw. ganz ausschaltet und andererseits eine gute Haftvermittlung vom Anstrich zum Metall gewährleistet.

Es wurde gefunden, dass bestimmte Aminophosphonsäuren oder aminophosphorige Säuren beziehungsweise deren Zirkonium-, Wismut und Calcium-Salze sowie deren Salze mit bestimmten Aminen überraschenderweise die Oxidation von Metallen unterdrücken und dass sie gleichzeitig auch die Adhäsion vom Anstrich zum Metall stark verbessern. Diese Säuren und Salze sind mehrheitlich neu und eignen sich insbesondere in den erfindungsgemässen Überzugszusammensetzungen sowohl als Korrosionsinhibitoren wie auch als Haftverbesserer.

Die Erfindung betrifft daher Überzugszusammensetzungen, enthaltend

- a) ein organisches Film-bildendes Bindemittel, und
- b) als Korrosionsinhibitor α) mindestens eine Verbindung der Formel I

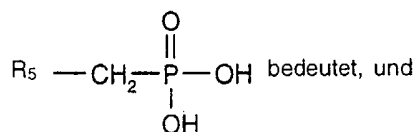


worin

R₁ durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₂-Alkyl darstellt;

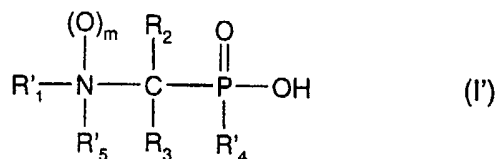
R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeuten,

R₄ Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 oder 1 ist; oder

β) mindestens ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I'



worin

R'₁ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₂-C₂₅-Alkyl; C₂-C₂₄-Alkenyl, C₄-C₁₅-Cycloalkyl, un-

substituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₇-C₉-Phenylalkyl oder $\begin{array}{c} \text{R}_2 \\ | \\ \text{---C---P---OH} \\ | \quad | \\ \text{R}_3 \quad \text{R}'_4 \end{array}$

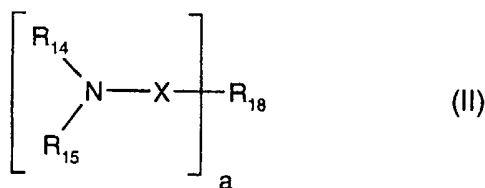
darstellt,
R'₄ Wasserstoff, Hydroxy oder -OR₈ darstellt,

R'₅ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; C₂-C₂₄-Alkenyl, C₄-C₁₅-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₇-C₉-

Phenylalkyl oder $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{---CH}_2\text{---P---OH} \\ | \\ \text{R}'_4 \end{array}$ bedeutet,

R₇ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt,
R₈ C₁-C₆-Alkyl, C₄-C₁₅-Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet; mit der Bedingung, dass wenn R'₁ oder R'₅ Wasserstoff ist, m die Zahl 0 bedeutet; und

ii) einem Amin der Formel II



worin

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylring

mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl oder $\text{---X---Si} \begin{array}{l} \text{(R}_{16}\text{)}_b \\ \text{(R}_{17}\text{)}_{3-b} \end{array}$ darstellen;

oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten

oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten oder durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenen 5-

- 5 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;
 R₁₆ C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₂₅-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy
 oder C₂-C₂₄-Alkenyl bedeutet,
 R₁₇ Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkoxy darstellt;
 und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O-)₃ darstellen,
 10 X eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen, C₂-C₂₀-Alkyliden, C₇-C₂₀-Phenylalkyliden, C₅-C₈-Cycloalkylen,
 unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen oder Naphthylen; oder durch Sauerstoff,

- Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei
 15 Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,
 a die Zahl 1 oder 2 darstellt,
 b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und
 wenn a 1 ist,

- 20 R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel
 unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes

- 25 oder am Phenylring mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl, $\text{N}-\text{R}_{14}$
 R_{15}

- 30 oder $\text{Si} \begin{matrix} \text{(R}_{16}\text{)}_b \\ \text{(R}_{17}\text{)}_{3-b} \end{matrix}$ darstellt, und

- 35 wenn a 2 ist,

- 40 R₁₈ $\text{Si} \begin{matrix} \text{(R}_{16}\text{)}_b \\ \text{(R}_{17}\text{)}_{2-b} \end{matrix}$ bedeutet;

und mit der Bedingung, dass, wenn in der Verbindung der Formel I, R₁ C₁-C₁₂-Alkyl,

- 45 $\text{CH}_2-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}-\text{OH}$ oder 2-Hydroxyethyl bedeutet, R₅ $\text{CH}_2-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}-\text{OH}$ darstellt, R₂ und R₃ Was-

- 50 serstoff darstellen, R₄ Hydroxy ist und m die Zahl 0 darstellt, und in der Verbindung der Formel II,
 a die Zahl 1 ist und X eine direkte Bindung darstellt, mindestens einer der Reste R₁₄, R₁₅ oder R₁₈ von
 Wasserstoff verschieden ist; oder

- 55 iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium; mit der Bedingung, dass das Calciumsalz der Verbindung der
 Formel A

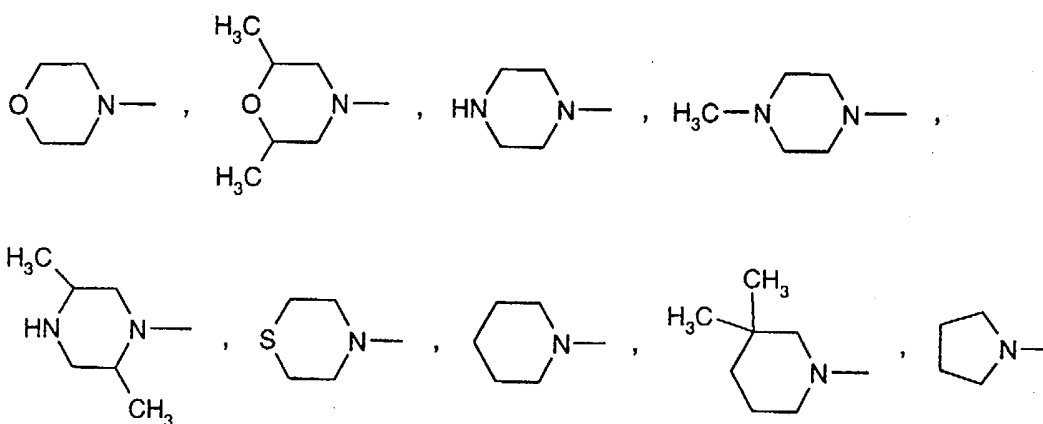
- 60
$$\text{N} \left[\text{CH}_2-\text{P} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}-\text{OH} \right]_3 \quad (\text{A})$$

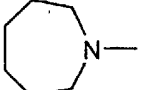
- 65 ausgeschlossen ist.

Durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₂-C₂₅-Alkyl, bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest, der vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Hydroxy, Carboxy oder Amino-Gruppen enthält, wie beispielsweise Hydroxyethyl, Carboxyethyl, Aminoethyl, 3-Hydroxypropyl, 3-Carboxypropyl, 3-Aminopropyl, 2-Hydroxypropyl, 2-Carboxypropyl, 2-Aminopropyl, 4-Hydroxybutyl, 4-Carboxybutyl, 4-Aminobutyl, 3-Hydroxybutyl, 3-Carboxybutyl, 3-Aminobutyl, 2-Hydroxybutyl, 2-Carboxybutyl, 2-Aminobutyl, 5-Hydroxypentyl, 5-Carboxypentyl, 5-Aminopentyl, 4-Hydroxypentyl, 4-Carboxypentyl, 4-Aminopentyl, 3-Hydroxypentyl, 3-Carboxypentyl, 3-Aminopentyl, 2-Hydroxypentyl, 2-Carboxypentyl, 2-Aminopentyl, 6-Hydroxyhexyl, 6-Carboxyhexyl, 6-Aminohexyl, 5-Hydroxyhexyl, 5-Carboxyhexyl, 5-Aminohexyl, 4-Hydroxyhexyl, 4-Carboxyhexyl, 4-Aminohexyl, 3-Hydroxyhexyl, 3-Carboxyhexyl, 3-Aminohexyl, 2-Hydroxyhexyl, 2-Carboxyhexyl, 2-Aminohexyl, 7-Hydroxyheptyl, 7-Carboxyheptyl, 7-Aminoheptyl, 6-Hydroxyheptyl, 6-Carboxyheptyl, 6-Aminoheptyl, 5-Hydroxyheptyl, 5-Carboxyheptyl, 5-Aminoheptyl, 4-Hydroxyheptyl, 4-Carboxyheptyl, 4-Aminoheptyl, 3-Hydroxyheptyl, 3-Carboxyheptyl, 3-Aminoheptyl, 2-Hydroxyheptyl, 2-Carboxyheptyl, 2-Aminoheptyl, 8-Hydroxyoctyl, 8-Carboxyoctyl, 8-Aminooctyl, 7-Hydroxyoctyl, 7-Carboxyoctyl, 7-Aminooctyl, 6-Hydroxyoctyl, 6-Carboxyoctyl, 6-Aminooctyl, 5-Hydroxyoctyl, 5-Carboxyoctyl, 5-Aminooctyl, 4-Hydroxyoctyl, 4-Carboxyoctyl, 4-Aminooctyl, 3-Hydroxyoctyl, 3-Carboxyoctyl, 3-Aminooctyl, 2-Hydroxyoctyl, 2-Carboxyoctyl, 2-Aminooctyl, 9-Hydroxynonyl, 9-Carboxynonyl, 9-Aminononyl, 10-Hydroxydecyl, 10-Carboxydecyl, 10-Aminodecyl, 11-Hydroxyundecyl, 11-Carboxyundecyl, 11-Aminoundecyl, 12-Hydroxydodecyl, 12-Carboxydodecyl, 12-Aminododecyl, 13-Hydroxytridecyl, 13-Carboxytridecyl, 13-Aminotridecyl, 14-Hydroxytetradecyl, 14-Carboxytetradecyl, 14-Aminotetradecyl, 15-Hydroxypentadecyl, 15-Carboxypentadecyl, 15-Aminopentadecyl, 16-Hydroxyhexadecyl, 16-Carboxyhexadecyl, 16-Aminohexadecyl, 17-Hydroxyheptadecyl, 17-Carboxyheptadecyl, 17-Aminoheptadecyl, 18-Hydroxyoctadecyl, 18-Carboxyoctadecyl, 18-Aminooctadecyl, 20-Hydroxyeicosyl, 20-Carboxyeicosyl, 20-Amineicosyl, 22-Hydroxydocosyl, 22-Carboxydocosyl oder 22-Aminodocosyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₁ ist durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₂-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₁ ist durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₀-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₈-Alkyl, z.B. durch Hydroxy substituiertes C₅-C₆-Alkyl. Eine speziell bevorzugte Bedeutung von R₁ ist 5-Hydroxypentyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R'₁ ist durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl, z.B. durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R'₁ ist durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl, z.B. 5-Hydroxypentyl oder 11-Carboxyundecyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R'₁ ist durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₄-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₄-Alkyl, z.B. durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl. Eine der bevorzugten Bedeutungen von R₁₄, R₁₅ und R₁₈ (im Falle von a = 1) ist durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl, z.B. durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₄-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₁₄, R₁₅ und R₁₈ ist durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, insbesondere durch Hydroxy substituiertes C₂-C₈-Alkyl, z.B. durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl wie beispielsweise 2-Hydroxyethyl.

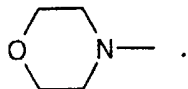
Bilden R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten

oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten oder durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_6$ unterbrochenen 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring, bedeutet dies beispielsweise die folgenden Reste:



oder  . R₁₄ und R₁₅ bilden bevorzugt mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind,

einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring wie beispielsweise

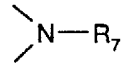


Alkyl mit bis zu 25 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, Isobutyl, tert-Butyl, 2-Ethyl-butyl, n-Pentyl, Isopentyl, 1-Methylpentyl, 1,3-Dimethylbutyl, n-Hexyl, 1-Methylhexyl, n-Heptyl, Isoheptyl, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl, 1-Methylheptyl, 3-Methylheptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, 1,1,3-Trimethylhexyl, 1,1,3,3-Tetramethylpentyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, 1-Methylundecyl, Dodecyl, 1,1,3,3,5,5-Hexamethylhexyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Eicosyl oder Docosyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₂ und R₃ ist C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, z.B. C₁-C₈-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₂ und R₃ ist C₁-C₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₆ ist C₁-C₁₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₁₂-Alkyl, z.B. C₁-C₈-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₆ ist C₁-C₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R'₁ und R'₅ ist C₁-C₂₅-Alkyl, insbesondere C₅-C₂₀-Alkyl, z.B. C₅-C₁₈-Alkyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R'₁ und R'₅ ist C₈-C₁₄-Alkyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₇ ist C₁-C₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₈ ist C₁-C₆-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R₁₄, R₁₅, R₁₆ und R₁₈ ist C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere C₁-C₁₄-Alkyl, z.B. C₁-C₁₂-Alkyl. Eine besonders bevorzugte Bedeutung von R₁₄, R₁₅, R₁₆ und R₁₈ ist C₁-C₈-Alkyl, insbesondere C₁-C₄-Alkyl, z.B. Methyl oder Ethyl.

C₄-C₁₅-Cycloalkyl bedeutet beispielsweise Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl, Cyclododecyl, Cyclotridecyl, Cyclotetradecyl oder Cyclopentadecyl. Eine bevorzugte Bedeutung von R'₁, R₂, R₃, R'₅ und R₈ ist C₅-C₈-Cycloalkyl, insbesondere C₆-C₇-Cycloalkyl, z.B. Cyclohexyl.

Durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, das vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1 oder 2 Alkylgruppen enthält, bedeutet beispielsweise o-, m- oder p-Methylphenyl, 2,3-Dimethylphenyl, 2,4-Dimethylphenyl, 2,5-Dimethylphenyl, 2,6-Dimethylphenyl, 3,4-Dimethylphenyl, 3,5-Dimethylphenyl, 2-Methyl-6-ethylphenyl, 4-tert-Butylphenyl, 2-Ethylphenyl oder 2,6-Diethylphenyl.

Unsubstituiertes oder am Phenylrest mit 1 bis 3 C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet beispielsweise Benzyl, α-Methylbenzyl, α,α-Dimethylbenzyl, 2-Phenylethyl, 2-Methylbenzyl, 3-Methylbenzyl, 4-Methylbenzyl, 2,4-Dimethylbenzyl, 2,6-Dimethylbenzyl oder 4-tert-Butylbenzyl. Benzyl ist bevorzugt.

Durch Sauerstoff, Schwefel oder  unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl bedeutet beispielsweise

CH₃-O-CH₂CH₂-, CH₃-S-CH₂CH₂-, CH₃-NHCH₂CH₂-, CH₃-N(CH₃)CH₂CH₂-,
CH₃-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂- oder
CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂-.

Alkenyl mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Vinyl, Propenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-2,4-Pentadienyl, 3-Methyl-2-butenyl, n-2-Octenyl, n-2-Dodecenyl, iso-Dodecenyl, Oleyl, n-2-Octadecenyl oder n-4-Octadecenyl. Bevorzugt ist Alkenyl mit 3 bis 18, insbesondere 3 bis 12, z.B. 3 bis 6, vor allem 3 bis 4 Kohlenstoffatomen.

Alkoxy mit bis zu 18 Kohlenstoffatomen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, Isobutoxy, Pentoxy, Isopentoxy, Hexoxy, Heptoxy, Octoxy, Decyloxy, Tetradecyloxy, Hexadecyloxy oder Octadecyloxy. Bevorzugt ist Alkoxy mit 1 bis 12, insbesondere 1 bis 8, z.B. 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkoxy bedeutet beispielsweise
CH₃-O-CH₂-, CH₃-S-CH₂-, CH₃-O-CH₂CH₂O-, CH₃-S-CH₂CH₂O-, CH₃-O-(CH₂)₂O-(CH₂)₂O-,
CH₃-(O-CH₂CH₂)₂O-CH₂CH₂O-, CH₃-(O-CH₂CH₂)₃O-CH₂CH₂O- oder
CH₃-(O-CH₂CH₂)₄O-CH₂CH₂O-.

C₁-C₁₈-Alkylen bedeutet einen verzweigten oder unverzweigten Rest wie beispielsweise Methylen, Ethylen, Propylen, Trimethylen, Tetramethylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Decamethylen, Dodecamethylen oder Octadecamethylen. Bevorzugt ist C₁-C₁₂-Alkylen, insbesondere C₁-C₈-Alkylen.

Alkyliden mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Ethyliden, Propyliden, Butyliden, Pentyliden, 4-Methylpentyliden, Heptyliden, Nonyliden, Tridecyliden, Nonadecyliden, 1-Methylethyliden, 1-Ethylpropyliden oder 1-Ethylpentyliden. Bevorzugt ist C₂-C₈-Alkyliden.

Phenylalkylen mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeutet beispielsweise Benzyliden, 2-Phenylethyliden oder 1-Phenyl-2-hexyliden. Bevorzugt ist C₇-C₉-Phenylalkylen.

C₅-C₈-Cycloalkylen bedeutet eine gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit zwei freien Valenzen und mindestens einer Ringeinheit und ist beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl oder Cyclooctyl. Bevorzugt ist Cyclohexyl.

Unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl oder Naphthyl bedeutet beispielsweise 1,2-, 1,3-, 1,4-Phenyl, 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,6-, 1,7-, 2,6- oder 2,7-Naphthyl. 1,4-Phenyl ist bevorzugt.

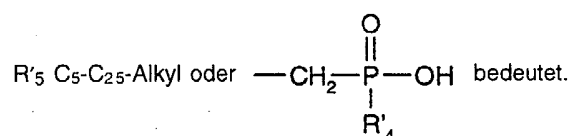
Durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkyl bedeutet beispielsweise

-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-N(CH₃)-CH₂CH₂-,
-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -(CH₂)₂-(O-CH₂CH₂)₂O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-(O-CH₂CH₂)₃O-(CH₂)₂-,
-(CH₂)₂-(O-CH₂CH₂)₄O-(CH₂)₂- oder -CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-.

Besonders zu erwähnen sind Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II, worin R₂ und R₃ Wasserstoff darstellen.

Von Interesse sind Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I, worin R₁ durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl bedeutet.

Bevorzugt sind Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II, worin
R'₁ C₅-C₁₈-Alkyl, durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl bedeutet;
R'₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt, und



Bevorzugt sind auch Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II, worin
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, oder durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₄-Alkyl darstellen; oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,
X eine direkte Bindung bedeutet,

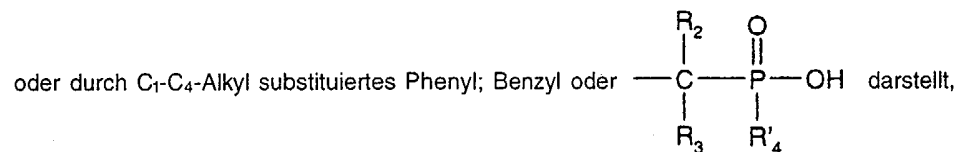
a die Zahl 1 darstellt, und

R₁₈ C₁-C₁₄-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₄-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeutet.

Von Interesse sind auch Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II, worin

R₁ durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl darstellt;

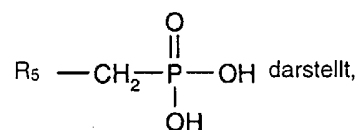
R'₁ C₅-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₅-C₂₀-Alkyl; durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₅-C₂₀-Alkyl; C₅-C₂₀-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes



R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,

R₄ Hydroxy darstellt,

R'₄ Wasserstoff, Hydroxy oder -OR₈ bedeutet,



R₅ Wasserstoff, C₅-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₅-C₂₀-Alkyl;

5 C₅-C₂₀-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; Benzyl

oder $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'_4}{\text{P}}}\text{—OH}$ bedeutet,

10 m die Zahl 0 oder 1 ist,

R₇ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt,

15 R₈ C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₀-Alkyl; C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₀-Alkenyl

20 oder $\text{—X—Si}\begin{matrix} \nearrow (\text{R}_{16})_b \\ \searrow (\text{R}_{17})_{3-b} \end{matrix}$ darstellen; oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das

25 sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenen 6-gliedrigen hete-

rocyclischen Ring bilden;

30 R₁₆ C₁-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₂₀-Alkenyl bedeutet,

R₁₇ Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy dar-

stellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O)₃ darstellen,

35 X eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, C₂-C₁₂-Alkyliden, C₇-C₁₂-Phenylalkyliden, Cyclohexylen, Phenyl-

len, Naphthylen, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkylen bedeutet, mit der

Bedingung, dass nie zwei Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

40 wenn a 1 ist, R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel

unterbrochenes C₃-C₂₀-Alkyl; Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl, $\text{—N}\begin{matrix} \nearrow \text{R}_{14} \\ \searrow \text{R}_{15} \end{matrix}$ oder

45 $\text{—Si}\begin{matrix} \nearrow (\text{R}_{16})_b \\ \searrow (\text{R}_{17})_{3-b} \end{matrix}$ darstellt, und

50 wenn a 2 ist,

55 $\text{R}_{18}\text{—Si}\begin{matrix} \nearrow (\text{R}_{16})_b \\ \searrow (\text{R}_{17})_{2-b} \end{matrix}$ bedeutet.

60 Von besonderem Interesse sind Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I und ii) einem Amin der Formel II, worin

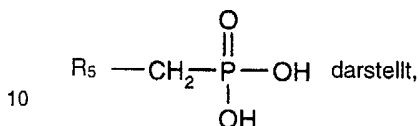
R₁ durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl darstellt;

65 R'₁ C₅-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₅-C₂₀-Alkyl; durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl; C₅-C₁₀-Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl darstellt, oder R'₁

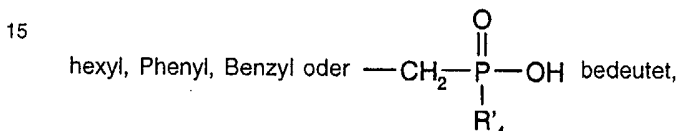
und R₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, R₄ Hydroxy darstellt,

5 R₄ Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,

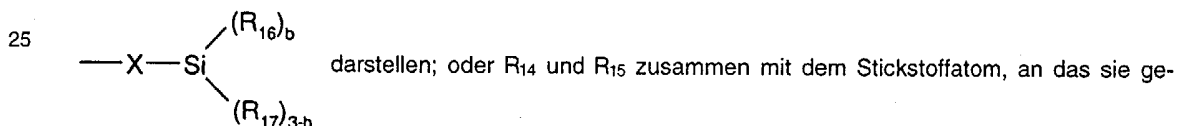


R₅ C₅-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₅-C₂₀-Alkyl; C₅-C₂₀-Alkenyl, Cyclo-



20 m die Zahl 0 ist,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₁₂-Alkyl; Benzyl, C₃-C₁₂-Alkenyl oder



30 bunden sind, einen durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R₁₆ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₁₂-Alkenyl bedeutet,

35 R₁₇ Hydroxy oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O)₃ darstellen,

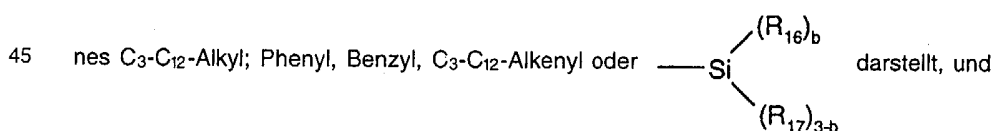
X eine direkte Bindung, C₁-C₈-Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

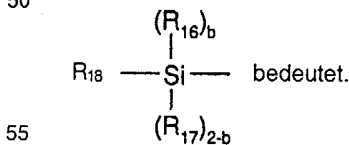
40 b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

wenn a 1 ist,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff unterbroche-



wenn a 2 ist,



Speziell von besonderem Interesse sind Überzugszusammensetzungen enthaltend als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II, worin

60 R₁ durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl darstellt,

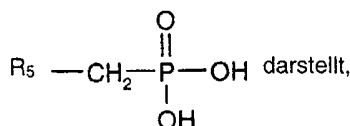
R₁ C₅-C₁₈-Alkyl, oder durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl bedeutet;

R₂ Wasserstoff darstellt,

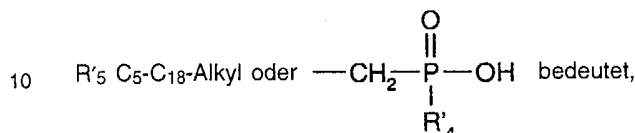
R₃ Wasserstoff bedeutet,

R₄ Hydroxy darstellt,

65 R₄ Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,



5



10

m die Zahl 0 ist,

15

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, oder durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_4 -Alkyl darstellen; oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

X eine direkte Bindung bedeutet,

a die Zahl 1 darstellt, und

20

R_{18} C_1 - C_4 -Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_4 -Alkyl; oder Phenyl bedeutet.

25

Besonders bevorzugte Amine der Formel II sind beispielsweise n-Butylamin, iso-Butylamin, tert-Butylamin, n-/iso-/tert-Amylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, iso-Octylamin, tert-Octylamin, n-Nonylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, iso-Dodecylamin, tert-Dodecylamin, n-Tridecylamin, iso-Tridecylamin, tert-Tridecylamin, n-Tetradecylamin, iso-Tetradecylamin, tert-Tetradecylamin, n-Octadecylamin, iso-Octadecylamin, tert-Octadecylamin, n-Nonadecylamin, iso-Nonadecylamin, tert-Nonadecylamin, n-Eicosamin, iso-Eicosamin, tert-Eicosamin, n-Heneicosamin, iso-Heneicosamin, tert-Heneicosamin, n-Docosamin, iso-Docosamin, tert-Docosamin, n-Tricosamin, iso-Tricosamin, tert-Tricosamin, n-Tetracosamin, iso-Tetracosamin, tert-Tetracosamin, Benzylamin, Di-Benzylamin, N-Benzylanilin, Di-n-Butylamin, Di-Isobutylamin, Di-Isodecylamin, Di-Tridecylamin, Di-Isooctylamin, Di-tert-Octylamin, Di-Isotetradecylamin, Di-n-Octadecylamin, Di-t-Butylamin, Di-n-Octylamin, Di-2-Ethylhexylamin, Di-n-Dodecylamin, Di-n-Eicosylamin, Di-n-Tetraeicosylamin, 3-Butoxypropylamin, Hexoxybutylamin, Nonyloxy-propylamin, Anilin, N-Methylanilin, N-Ethylanilin, N,N-Dimethylanilin, Tri-n-Butylamin, Tri-Isobutylamin, Tri-n-Octylamin und insbesondere Ethanolamin, N,N-Dimethylaminoethanol, Tris(hydroxymethyl)-aminomethan (TRISAMINO), 2-Amino-2-ethyl-1,3-propandiol (AEPD), 2-Amino-2-methyl-1-propanol (AMP 95), 2-Dimethylamino-2-methyl-1-propanol (DMAMP 80), 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol, N-Methylmorpholin, N-Ethylmorpholin, Triethanolamin, Triethylamin, Ammoniak, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan, N-Methyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 3-Aminopropyl-methyl-diethoxysilan, 3-Amino-propyl-dimethyl-ethoxysilan, N-Allyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan, 4-Aminobutyl-triethoxysilan, N,N'-Dimethyl-3-aminopropyl-triethoxysilan, N,N'-Dibutyl-3-aminopropyl-triethoxysilan, N,N'-(Di-2-hydroxyethyl)-3-aminopropyl-triethoxysilan, Bis-[3-(triethoxysilyl)-propyl]-amin, 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-trimethoxysilan, 3-(2-Aminoethylamino)-propyl-methyl-dimethoxysilan, 3-(6-Aminohexylamino)-propyltrimethoxysilan, 3-[2-(2-Aminoethyl-amino)-ethylamino]-propyl-trimethoxysilan, Aminophenyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyl-triethoxysilan. Besonders bevorzugt ist N-Ethylmorpholin, N,N-Dimethylanilin, Triethanolamin, Diethanolamin, Triethylamin, Ammoniak, 3-Aminopropyl-trimethoxysilan und 3-Aminopropyl-triethoxysilan.

45

Die Verbindungen der Formel I und I' sind in der Literatur teilweise bekannt oder können in Analogie zu GB-A-2 121 419; K. Moedritzer et al., J. Org. Chem. 31, 1603-1607 (1966); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XII/1, Seiten 483-489 (1963); oder Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E2, 302-304 (1982), hergestellt werden.

50

Die Verbindungen der Formel II, insbesondere die Aminosilane, sind aus der Literatur bekannt oder können in Analogie zu J. L. Speier et al., J. Org. Chem. 36 (21), 3120-3126 (1971); L. Birkofer et al., Chapter 10, Seiten 655 bis 751 in S. Palai, Z. Pappoport «The Chemistry of Organic Silicon Compounds», John Wiley & Sons Ltd., 1989; oder E. P. Plueddeman, «Silane Coupling Agents», Plenum Press 1982, Seiten 1-233, hergestellt werden.

55

Es ist auch möglich, dass Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen Aminen der Formel II zur Herstellung der Salze verwendet werden.

60

Die Salze, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einen Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, werden zweckmässig in situ bei der Zubereitung der Überzugszusammensetzung hergestellt. Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch Überzugszusammensetzungen enthaltend (a') ein organisches Film-bildendes Bindemittel, (b') mindestens eine Säure der Formel I' und (c') mindestens ein Amin der Formel II oder eine Zirkonium- Wismut- oder Calcium-Verbindung.

65

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Überzugszusammensetzung enthaltend als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Film-bildendes Bindemittel mit der Komponente (b) gemischt wird.

Bevorzugt ist die Überzugszusammensetzung ein Anstrichmittel. Speziell bevorzugt ist ein wässriges Anstrichmittel.

Anstrichmittel sind beispielsweise Lacke, Farben oder Firnisse. Diese enthalten stets ein organisches Film-bildendes Bindemittel neben anderen fakultativen Komponenten.

- 5 Bevorzugte organische Film-bildende Bindemittel sind Epoxidharze, Polyurethanharze, Aminoplastharze, Acrylharze, Acryl-Copolymerharze, Polyvinylharze, Phenolharze, Styrol/Butadien-Copolymerharze, Vinyl/Acryl-Copolymerharze, Polyesterharze oder Alkydharze oder eine Mischung von zweien oder mehreren dieser Harze oder eine wässrige basische oder saure Dispersion dieser Harze oder Mischungen dieser Harze oder eine wässrige Emulsion dieser Harze oder Mischungen dieser Harze.

- 10 Von besonderem Interesse sind organische Film-bildende Bindemittel für wässrige Überzugszusammensetzungen wie z.B. Alkydharze; Acrylharze; 2-Komponenten-Epoxidharze; Polyurethanharze; Polyesterharze, welche üblicherweise gesättigt sind; Wasser-verdünnbare Phenolharze oder abgeleitete Dispersionen; Wasser-verdünnbare Harnstoffharze; Harze auf Basis von Vinyl-/Acrylcopolymeren; Hybrid-systeme auf Basis von z.B. Epoxyacrylaten.

- 15 Spezifischer betrachtet können die Alkydharze Wasser verdünnbare Alkydharzsysteme sein, welche Luft-trocknend oder in Form von Einbrennsystemen wahlweise in Kombination mit Wasser-verdünnbaren Melaminharzen eingesetzt werden können; es kann sich auch um oxidativ trocknende, Luft-trocknende oder Einbrennsysteme handeln, welche wahlweise in Kombination mit wässrigen Dispersionen auf Basis von Acrylharzen oder deren Copolymeren, mit Vinylacetaten etc. angewandt werden.

- 20 Die Acrylharze können reine Acrylharze, Epoxyacrylat-Hybridssysteme, Acrylsäure- oder Acrylsäure-ester-Copolymere, Kombinationen mit Vinylharzen oder Copolymere mit Vinylmonomeren wie Vinylacetat, Styrol oder Butadien sein. Diese Systeme können Luft-trocknende Systeme oder Einbrennsysteme sein.

- 25 Wasserverdünnbare Epoxidharze weisen in Kombination mit geeigneten Polyaminvernetzern ausgezeichnete mechanische und chemische Beständigkeit auf. Bei Verwendung von flüssigen Epoxidharzen kann auf einen Zusatz organischer Lösungsmittel zu wässrigen Systemen verzichtet werden. Die Anwendung von Festharzen oder Festharzdispersionen erfordert üblicherweise einen Zusatz geringfügiger Lösungsmittelmengen, um die Filmbildung zu verbessern.

- 30 Bevorzugte Epoxidharze sind solche auf Basis aromatischer Polyole, insbesondere auf Basis von Bisphenolen. Die Epoxidharze werden in Kombination mit Vernetzern angewandt. Bei Letzteren kann es sich um insbesondere amino- oder hydroxyfunktionelle Verbindungen, eine Säure, ein Säureanhydrid oder eine Lewis-Säure handeln. Beispiele dafür sind Polyamine, Polyaminoamide, Polymere auf Basis von Polysulfiden, Polyphenole, Borfluoride und deren Komplexverbindungen, Polycarbonsäuren, 1,2-Dicarbonsäure-anhydride oder Pyromellitsäuredianhydrid.

- 35 Polyurethanharze leiten sich von Polyethern, Polyestern und Polybutadienen mit endständigen Hydroxylgruppen einerseits und aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten andererseits ab.

Geeignete Polyvinylharze sind beispielsweise Polyvinylbutyral, Polyvinylacetat oder deren Copolymere.

- 40 Geeignete Phenolharze sind Kunstharze, bei deren Aufbau Phenole die Hauptkomponente darstellen, also vor allem Phenol-, Kresol-, Xylenol- und Resorcin-Formaldehyd-Harze, Alkylphenolharze sowie Kondensationsprodukte aus Phenolen mit Acetaldehyd, Furfurol, Acrolein oder anderen Aldehyden. Von Interesse sind auch modifizierte Phenolharze.

- Die Überzugszusammensetzungen können zusätzlich eine oder mehrere der Komponenten z.B. aus der Gruppe der Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Fließkontrollmittel, Dispergiermittel, Thixotropiemittel, Haftungsverbesserer, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren oder Härtungskatalysatoren enthalten. Sie können auch noch andere bekannte Korrosionsschutzmittel enthalten, beispielsweise Korrosionsschutz-Pigmente, wie phosphat- oder borathaltige Pigmente oder Metalloxid-Pigmente oder andere organische oder anorganische Korrosionsinhibitoren, z.B. Salze der Nitrosophthalsäure, Phosphorester, technische Amine oder substituierte Benzotriazole.

- 50 Die Pigmente sind beispielsweise Titandioxid, Eisenoxid, Aluminiumbronze oder Phthalocyaninblau.

Beispiele für Füllstoffe sind Talk, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Baryt, Glimmer oder Siliciumdioxid. Die Korrosionsinhibitoren können auch auf einen Trägerstoff aufgebracht werden. Hierfür eignen sich insbesondere pulverförmige Füllstoffe oder Pigmente.

Fließkontrollmittel und Thixotropiemittel basieren beispielsweise auf modifizierten Bentoniten.

- 55 Haftungsverbesserer basieren z.B. auf modifizierten Silanen.

Von Vorteil ist ferner der Zusatz von basischen Füllstoffen oder Pigmenten, die in bestimmten Bindemittelsystemen einen synergistischen Effekt auf die Korrosionsinhibierung bewirken. Beispiele für solche basischen Füllstoffe und Pigmente sind Calcium- oder Magnesiumcarbonat, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkphosphat, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat oder Gemische davon. Beispiele für basische organische Pigmente sind solche auf Basis von Aminoanthrachinon.

- 60 Die Korrosionsinhibitoren können dem Anstrichmittel während dessen Herstellung zugesetzt werden, beispielsweise während der Pigmentverteilung durch Mahlen, oder der Inhibitor wird in einem Lösungsmittel gelöst und anschließend in die Überzugszusammensetzung eingerührt. Die Lösungen, insbesondere wässrige Lösungen, der Korrosionsinhibitoren können ebenso zur Vorbehandlung der Metalloberfläche verwendet werden, welche dann anschliessend mit einem Decklack überzogen werden kann.

Bei der Herstellung des organischen Film-bildenden Bindemittels durch Polymerisation oder Polykondensation von Monomeren können die Korrosionsinhibitoren entweder in fester Form oder gelöst den Monomeren vor der Polymerisation bereits zugemischt werden.

Die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I oder Salze, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium werden zweckmässig in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtfestkörpers der Überzugszusammensetzung, verwendet.

Die Anstrichmittel können nach den üblichen Verfahren auf das Substrat aufgebracht werden, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen, Streichen oder durch Elektroabscheidung. Oft werden mehrere Schichten aufgetragen. Die Korrosionsinhibitoren werden in erster Linie der Grundschicht (Primer) zugegeben, da sie vor allem an der Grenze Metall-Anstrich wirken. Sie können aber auch zusätzlich zur Zwischen- oder Deckschicht zugegeben werden. Je nachdem, ob das Bindemittel ein physikalisch, chemisch oder oxidativ trocknendes Harz oder ein hitze- oder strahlenhärtendes Harz ist, erfolgt die Härtung des Anstrichs bei Raumtemperatur oder durch Erwärmen (Einbrennen) oder durch Bestrahlung.

Vorzugsweise ist das Anstrichmittel ein Grundanstrich (Primer) für metallische Substrate, wie beispielsweise Eisen, Stahl, Kupfer, Zink oder Aluminium, sowie deren Legierungen.

Zusätzlich zur antikorrosiven Wirkung haben die Verbindungen der Formel I oder die Salze, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium den Vorteil, dass sie die Adhäsion Anstrich-Metall günstig beeinflussen, keine negativen Auswirkungen auf die Lagerstabilität der erfindungsgemässen Überzugszusammensetzungen zeigen und dass sie eine gute Verträglichkeit mit dem Bindemittel aufweisen.

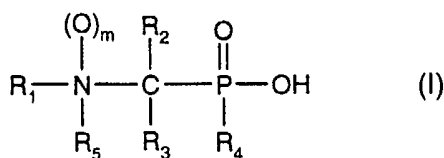
Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung der Verbindungen der Formel I oder Salze, abgeleitet von i) Verbindungen der Formel I' und Aminen der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, als Korrosionsinhibitoren in Überzugszusammensetzungen für metallische Oberflächen.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zum Schutz eines korrodierbaren Metallsubstrats, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man auf dieses eine Überzugszusammensetzung aufbringt, die als Komponente (a) ein organisches Film-bildendes Bindemittel und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder mindestens ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, enthält, und die Überzugszusammensetzung anschliessend trocknet und/oder härtet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung einer korrosionsbeständigen Oberflächenbeschichtung auf einer korrodierbaren Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass man diese mit einer Überzugszusammensetzung behandelt, die als Komponente (a) ein organisches Film-bildendes Bindemittel und als Komponente (b) mindestens eine Verbindung der Formel I oder mindestens ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, enthält und sie anschliessend trocknet und/oder härtet.

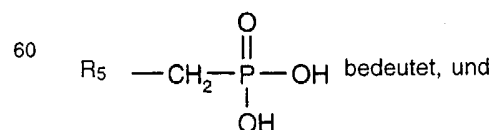
Die vorliegende Erfindung betrifft zudem die Verwendung der oben definierten Überzugszusammensetzungen für metallische Oberflächen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind neue Mittel für die oben definierten Überzugszusammensetzungen bestehend aus Verbindungen der Formel I

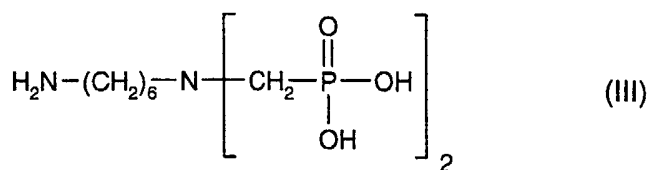


worin

R₁ durch Hydroxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₂-Alkyl darstellt;
 R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeuten,
 R₄ Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 oder 1 ist; und mit der Bedingung, dass die Verbindung der Formel III



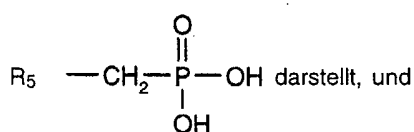
ausgeschlossen ist.

Bevorzugte Gruppen von neuen Verbindungen der Formel I entsprechen den oben für die Überzugszusammensetzungen ausgedrückten Bevorzugungen.

Bevorzugt sind ausserdem Mittel für die oben definierten Überzugszusammensetzungen bestehend aus Verbindungen der Formel I, worin

R₁ durch Hydroxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl darstellt;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, R₄ Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 ist.

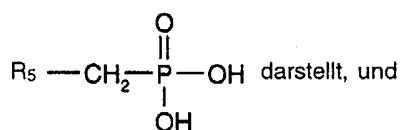
Von Interesse sind auch Mittel für die oben definierten Überzugszusammensetzungen bestehend aus Verbindungen der Formel I, worin

R₁ durch Hydroxy substituiertes C₅-C₈-Alkyl darstellt,

R₂ Wasserstoff bedeutet,

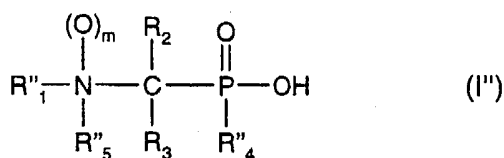
R₃ Wasserstoff darstellt,

R₄ Hydroxy bedeutet,



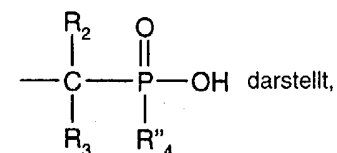
m die Zahl 0 ist.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind neue Mittel für die oben definierten Überzugszusammensetzungen bestehend aus Salzen, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I'



worin

R''₁ C₈-C₁₄-Alkyl, durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₄-Alkyl; C₈-C₁₄-Alkenyl oder



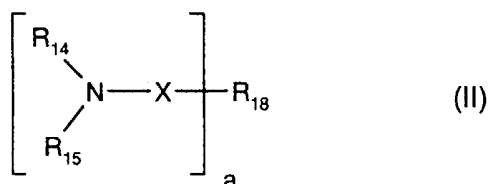
R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeuten,

R''₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt,

R''₅ Wasserstoff, C₈-C₁₄-Alkyl, C₂-C₂₄-Alkenyl oder $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}''_4}{\text{P}}}\text{—OH}$ bedeutet, und

m die Zahl 0 oder 1 ist; mit der Bedingung, dass wenn R''₁ oder R''₅ Wasserstoff ist, m die Zahl 0 bedeutet; und

ii) einem Amin der Formel II



worin

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylring

mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl oder $\text{—X—Si}\begin{array}{l} \text{(R}_{16}\text{)}_b \\ \text{(R}_{17}\text{)}_{3-b} \end{array}$ darstellen;

oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten

oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten oder durch Sauerstoff, Schwefel oder N—R_7 unterbrochenen 5-,

6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R₇ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt,

R₁₆ C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₂₅-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy oder C₂-C₂₄-Alkenyl bedeutet,

R₁₇ Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O)₃ darstellen,

X eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkyliden, C₂-C₂₀-Alkyliden, C₇-C₂₀-Phenylalkyliden, C₅-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen oder Naphthylen; oder durch Sauerstoff,

Schwefel oder N—R_7 unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkyliden bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei

Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

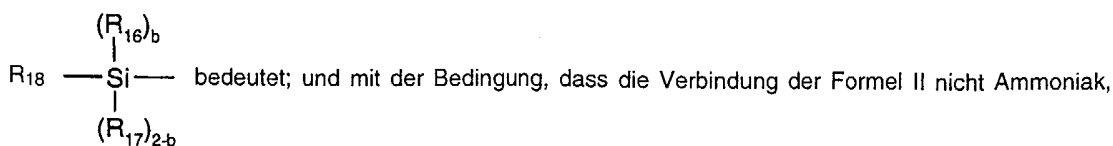
wenn a 1 ist,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes

oder am Phenylring mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl, C₃-C₂₄-Alkenyl, $\text{—N}\begin{array}{l} \text{R}_{14} \\ \text{R}_{15} \end{array}$

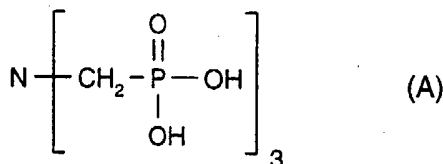
oder $\text{—Si}\begin{array}{l} \text{(R}_{16}\text{)}_b \\ \text{(R}_{17}\text{)}_{3-b} \end{array}$ darstellt, und

wenn a 2 ist,



bedeutet; und mit der Bedingung, dass die Verbindung der Formel II nicht Ammoniak, Triethanolamin und Ethylamin darstellt; oder

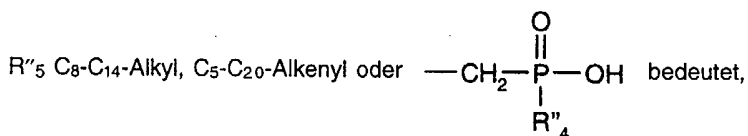
iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium; mit der Bedingung, dass das Calciumsalz der Verbindung der Formel A



ausgeschlossen ist.

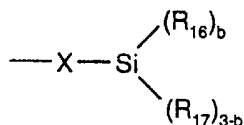
Bevorzugte Gruppen von neuen Salzen entsprechen den oben für die Überzugszusammensetzungen ausgedrückten Bevorzugungen.

Bevorzugt sind ausserdem Salze, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, worin R''_1 C₈-C₁₄-Alkyl, durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₄-Alkyl; oder C₈-C₁₂-Alkenyl darstellt, R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, R''_4 Wasserstoff oder Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 ist,

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₁₂-Alkyl; Benzyl, C₃-C₁₂-Alkenyl oder



darstellen; oder R_{14} und R_{15} zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie ge-

bunden sind, einen durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R_{16} C₁-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₁₂-Alkenyl bedeutet,

R_{17} Hydroxy oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R_{17} zusammen $N(CH_2CH_2O)_3$ darstellen,

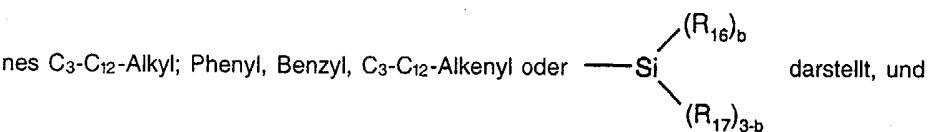
X eine direkte Bindung, C₁-C₈-Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

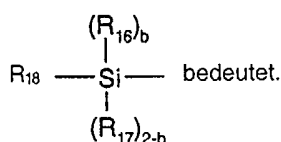
b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

wenn a 1 ist,

R_{18} Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff unterbroche-



wenn a 2 ist,



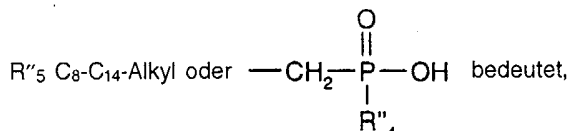
Von Interesse sind auch Salze, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I' und ii) einem Amin der Formel II oder iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium, worin

R''₁ C₈-C₁₄-Alkyl, oder durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl bedeutet;

R₂ Wasserstoff darstellt,

R₃ Wasserstoff bedeutet,

R''₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 ist,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl darstellen; oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

X eine direkte Bindung bedeutet,

a die Zahl 1 darstellt, und

R₁₈ C₁-C₄-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl; oder Phenyl bedeutet.

Die erfindungsgemässen Aminsalze besitzen eine gute Wasserlöslichkeit (> 1 g/Liter bei 25°C) und die erfindungsgemässen Zirkonium-, Wismut- und Calcium-Salze sind schlecht wasserlöslich (<1 g/Liter bei 25°C).

Die Herstellung der Salze erfolgt zweckmässig durch Umsetzung einer Verbindung der Formel I' oder I'' mit einem Amin der Formel II bzw. einer Zirkonium-, Wismut- oder Calcium-Verbindung.

Bevorzugt werden equimolare Mengen der Verbindungen der Formel I' oder I'' und Amine der Formel II miteinander in einem Temperaturbereich von 10 bis 80°C, insbesondere Raumtemperatur bis 60°C, teilweise oder in einem dipolar aprotischen Lösungsmittel, z.B. Dichlormethan, oder in einem protischen Lösungsmittel, z.B. Ethanol, vermischt und zur Reaktion gebracht. Besitzt die Verbindung der Formel I' oder I'' mehrere Säuregruppen im Molekül, so wird für jede einzelne Säuregruppe ein Äquivalent des Amins der Formel II eingesetzt.

Die Verbindungen der Formel I, I' oder I'' sind in der Literatur teilweise bekannt oder können in Analogie zu GB-A-2 121 419; K. Moedritzer et al., J. Org. Chem. 31, 1603-1607 (1966); Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band XII/I, Seiten 483-489 (1963); oder Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Band E2, 302-304 (1982), hergestellt werden.

Die Amin-Oxide der Verbindungen der Formel I, I' oder I'', worin m 1 ist, sind teilweise bekannt und können nach bekannter Art und Weise hergestellt werden, z.B. durch Oxidation der entsprechenden tertiären Amine mit einem geeigneten Oxidationsmittel wie einer Peroxidverbindung, z.B. Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Percarbonate, Perborate, Persulfate und Persäuren. Üblicherweise wird das Oxidationsverfahren im wässrigen Medium durchgeführt [s. z.B. Hoh et al. «Hydrogen Peroxide Oxidation of Tertiary Amines», The Journal of the American Oil Chemists' Society, Vol. LV, No. 7, p. 268-271 (July 1963)].

Die Zirkonium-, Wismut- und Calcium-Salze von Verbindungen der Formel I' oder I'' können auf an sich bekannte Weise hergestellt werden. Bevorzugt wird eine Verbindung der Formel I' oder I'' mit einer Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindung umgesetzt. Von besonderem Interesse ist auch die Umsetzung eines Alkalimetallsalzes, insbesondere Natriumsalzes, der Verbindung der Formel I' oder I'' mit einer Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindung.

Als Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindung wird zweckmässig eine organische Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindung oder eine anorganische Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindung eingesetzt.

Beispiele für organische Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindungen sind vor allem Alkoholate, z.B. Zirkonium-n-propoxid, Zirkonium-iso-propoxid, Zirkonium-n-butoxid, Wismut-n-propoxid, Wismut-iso-propoxid; oder Carboxylate wie beispielsweise Acetate, insbesondere Zirkoniumacetat.

Beispiele für anorganische Zirkonium-, Wismut oder Calcium-Verbindungen sind Halogenide, insbesondere Chloride; Nitrate, Carbonate, Hydroxide und Sulfate. Von besonderem Interesse sind Zirkoniumcarbonat, Zirkoniumsulfat, Zirkoniumoxidchlorid, Zirkoniumhydroxid, Wismutcarbonat, Wismutsulfat, Wismuthydroxid oder Calciumcarbonat.

Die Zirkonium- und Wismut-Salze von Verbindungen der Formel I' oder I'' können auch als Zirkonium- und Wismut-Komplexe bezeichnet werden.

Bei der Herstellung von Zirkonium-, Wismut- oder Calcium-Salzen, ausgehend von Verbindungen der Formel I' oder I'' und anorganischen Zirkonium-, Wismut- oder Calcium-Verbindungen, wie beispielsweise Zirkoniumcarbonat, wird die Reaktion bevorzugt in Wasser bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 50 bis 100°C, durchgeführt.

Die Reaktion gelingt auch in einem Gemisch eines organischen Lösungsmittels mit Wasser. Besonders bevorzugt sind Gemische von Wasser mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Toluol oder Xylol; oder Alkohole wie beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol oder 2-Butanol. Besonders bevorzugt ist Toluol, Ethanol und 2-Butanol. Das Verhältnis Wasser/organisches Lösungsmittel kann beliebig variieren.

Bevorzugt wird ein Lösungsmittelverhältnis von beispielsweise Wasser/Toluol oder Wasser/Alkohol (Volumen/Volumen) von 1:10 bis 10:1, insbesondere 1:5 bis 5:1, z.B. 1:2 bis 2:1.

Bei der Verwendung von organischen Zirkonium- oder Wismut-Verbindungen wie beispielsweise Zirkonium-n-propoxid, wird bevorzugt in einem wasserfreien organischen Lösungsmittel gearbeitet. Als organische Lösungsmittel eignen sich alle, die chemisch gegen Basen unter den Reaktionsbedingungen inert sind. Bevorzugt sind aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol oder Xylol; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Pentan, Hexan, Heptan oder Octan und deren Isomeren-gemische; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Di- oder Trichlormethan oder 1,2-Dichlor-ethan; Ether wie beispielsweise Diethylether, Dibutylether, 1,4-Dioxan oder Tetrahydrofuran; ferner Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder N-Methylpyrrolidon.

Bei der Herstellung von Zirkonium- oder Wismut-Salzen, ausgehend von Verbindungen der Formel I' oder I'' und organischen Zirkonium- oder Wismut-Verbindungen, wird die Reaktion bevorzugt in Toluol bei erhöhter Temperatur, insbesondere Temperaturen von 30 bis 80°C, durchgeführt.

Die Hydrolyse der Zirkonium- und Wismut-Komplexe von Verbindungen der Formel I' oder I'', hergestellt aus den organischen Zirkonium- und Wismut-Verbindungen und den Verbindungen der Formel I' oder I'', wird zweckmässig als Suspension in Wasser durchgeführt. Die Isolierung der Produkte erfolgt bevorzugt durch Filtration des Reaktionsgemisches und anschliessender Trocknung des Rückstandes am Hochvakuum bei Raumtemperatur.

Die Umsetzung von Alkalimetallsalzen von Verbindungen der Formel I' oder I'', insbesondere Natrium-salze, mit anorganischen Zirkonium-, Wismut- oder Calcium-Verbindungen, wie beispielsweise Zirkoni-umsulfat, zu den Zirkonium-, Wismut- oder Calcium-Salzen von Verbindungen der Formel I' oder I'', er-folgt bevorzugt in einem Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser oder einem Gemisch von Wasser und einem organischen Lösungsmittel bei Raumtemperatur. Die Isolierung der Produkte erfolgt bevor-zugt durch Filtration des Reaktionsgemisches und anschliessender Trocknung des Rückstandes am Hochvakuum bei Raumtemperatur.

Die Alkalimetallsalze von Verbindungen der Formel I' oder I'' können auch in situ aus der entspre-chenden Verbindung der Formel I' oder I'' mit einem Äquivalent verdünnter Alkalihydroxid-Lösung herge-stellt werden.

Die Verbindungen der Formel I' oder I'' können bezüglich eingesetzter Zirkonium- oder Wismut-Ver-bindung im Überschuss, equimolar, oder im Unterschuss verwendet werden. Das molare Verhältnis der Verbindung der Formel I' oder I'' zur Zirkonium- oder Wismut-Verbindung kann 20:1 bis 1:10 betragen. Bevorzugt wird ein Verhältnis von 10:1 bis 1:3.

Die erfindungsgemässen Salze von Verbindungen der Formel I' oder I'' können auch noch mit freier Säure (Formel I' oder I''), Wasser oder mit anderen Anionen, wie Hydroxiden, die im Reaktionsmedium vorhanden sind, komplexiert sein. Im Falle von Zirkonium-Acetaten oder Zirkonium-Alkoxiden können die Acetat- oder die Alkoxid-Anionen in den Zirkonium-Komplexen von Verbindungen der Formel I' oder I'' enthalten sein.

Auf Grund der obigen Ausführungen kann der prozentuale Gewichtsmetallgehalt in den Zirkonium- oder Wismut-Komplexen der Verbindungen der Formel I' oder I'' unterschiedlich sein. Bevorzugte Kom-plexe weisen einen Metallgehalt von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 45 Gew.-%, z.B. 5 bis 40 Gew.-%, auf.

Die Strukturen der Zirkonium- und Wismut-Salze von Verbindungen der Formel I' oder I'' können je nach Herstellungsmethode und den molaren Verhältnissen der eingesetzten Verbindungen der Formel I' oder I'' und Zirkonium- oder Wismut-Verbindungen variieren.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozents beziehen sich auf das Gewicht.

Beispiel 1: n-Octadecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

5,49 g (0,012 Mol) n-Octadecylaminobismethylenphosphonsäure werden mit 2,85 g (0,024 Mol) N-Ethylmorpholin bei Raumtemperatur vermischt. Es resultieren 8,17 g (98%) zweibasisches N-Ethylmor-pholinsalz der n-Octadecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver. Analyse gefunden: C 56,1%; H 10,4%; N 5,9%. Analyse berechnet: C 55,9%; H 10,4%; N 6,1%.

Beispiel 2: Dihexylaminomethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 3,35 g (0,012 Mol) Dihexylaminomethylenphosphonsäure und 2,85 g (0,024 Mol) N-Ethylmorpholin 5,92 g (96%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der Dihexylaminomethylenphosphonsäure als braunes Pulver erhalten.

Beispiel 3: Dioctylaminomethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 5,03 g (0,015 Mol) Dioctylaminomethylenphosphonsäure und 3,56 g (0,03 Mol) N-Ethylmorpholin 8,43 g (98%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der Dioctylaminomethylenphosphonsäure als braunes Pulver erhalten.

Analyse gefunden: C 58,7%; H 10,9%; N 6,6%. Analyse berechnet: C 58,6%; H 11,4%; N 7,4%.

Beispiel 4: 2-Ethylhexylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 5,08 g (0,016 Mol) 2-Ethylhexylaminobismethylenphosphonsäure und 3,8 g (0,032 Mol) N-Ethylmorpholin 8,77 g (99%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der 2-Ethylhexylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Analyse gefunden: C 46,2%; H 9,1%; N 7,2%. Analyse berechnet: C 46,3%; H 9,4%; N 7,7%.

Beispiel 5: n-Hexadecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 5,15 g (0,012 Mol) n-Hexadecylaminobismethylenphosphonsäure und 2,85 g (0,024 Mol) N-Ethylmorpholin 7,93 g (99%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Hexadecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Analyse gefunden: C 54,5%; H 10,3%; N 6,0%. Analyse berechnet: C 54,6%; H 10,2%; N 6,4%.

Beispiel 6: n-Tetradecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 6,02 g (0,015 Mol) n-Tetradecylaminobismethylenphosphonsäure und 3,56 g (0,03 Mol) N-Ethylmorpholin 9,4 g (98%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Tetradecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Analyse gefunden: C 53,2%; H 10,2%; N 6,3%. Analyse berechnet: C 53,2; H 10,1%; N 6,7%.

Beispiel 7: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 10 g (0,027 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 6,36 g (0,054 Mol) N-Ethylmorpholin 16,2 g (99%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Analyse gefunden: C 52,2%; H 10,1%; N 6,7%. Analyse berechnet: C 51,7%; H 9,8%; N 7,0%.

Beispiel 8: n-Decylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 5,18 g (0,015 Mol) n-Decylaminobismethylenphosphonsäure und 3,56 g (0,03 Mol) N-Ethylmorpholin 8,67 g (99%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Decylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Analyse gefunden: C 47,6%; H 9,3%; N 6,8%. Analyse berechnet: C 50,1%; H 9,6%; N 7,3%.

Beispiel 9: n-Octylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 3,81 g (0,012 Mol) n-Octylaminobismethylenphosphonsäure und 2,85 g (0,024 Mol) N-Ethylmorpholin 6,51 g (98%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Octylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Beispiel 10: n-Hexylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

In Analogie zu Beispiel 1 werden aus 2,89 g (0,01 Mol) n-Hexylaminobismethylenphosphonsäure und 2,38 g (0,02 Mol) N-Ethylmorpholin 5,24 g (99%) zweibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Hexylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten.

Beispiel 11: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit einem Äquivalent N,N-Dimethylanilin

Eine Suspension von 4,85 g (0,013 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure in 35 ml Dichlormethan wird mit 1,58 g (0,013 Mol) N,N-Dimethylanilin versetzt, eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend das Dichlormethan am Rotationsverdampfer abdestilliert. Es resultieren 6,46 g

einbasisches N,N-Dimethylanilinsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver. Analyse gefunden: C 51,8%; H 8,9%; N 5,3%. Analyse berechnet: C 53,4%; H 9,0%; N 5,7%.

Beispiel 12: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit einem Äquivalent N-Ethylmorpholin

5 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 4,85 g (0,013 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 1,54 g (0,013 Mol) N-Ethylmorpholin 6,41 g einbasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten. Analyse gefunden: C 47,8%; H 9,7%; N 5,5%. Analyse berechnet: C 49,2%; H 9,5%; N 5,7%.

10 Beispiel 13: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit drei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

15 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 7,46 g (0,02 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 6,91 g (0,06 Mol) N-Ethylmorpholin 15,27 g dreibasisches N-Ethylmorpholinsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als beiges Harz erhalten.

Beispiel 14: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit einem Äquivalent Triethanolamin

20 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 4,85 g (0,013 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 1,94 g (0,013 Mol) Triethanolamin 6,87 g einbasisches Triethanolaminsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten. Analyse gefunden: C 45,7%; H 9,5%; N 5,5%. Analyse berechnet: C 46,0%; H 9,3%; N 5,4%.

Beispiel 15: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit einem Äquivalent Triethylamin

25 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 4,85 g (0,013 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 1,32 g (0,013 Mol) Triethylamin 6,26 g einbasisches Triethylaminsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten. Analyse gefunden: C 49,5%; H 10,5%; N 5,6%. Analyse berechnet: C 50,6%; H 10,2%; N 5,9%.

30 Beispiel 16: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten Triethanolamin

35 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 4,85 g (0,013 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 3,88 g (0,026 Mol) Triethanolamin 8,89 g zweibasisches Triethanolaminsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten. Analyse gefunden: C 45,0%; H 10,1%; N 6,0%. Analyse berechnet: C 46,5%; H 9,5%; N 6,3%.

Beispiel 17: n-Decylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten Triethanolamin

40 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 2,41 g (0,007 Mol) n-Decylaminobismethylenphosphonsäure und 2,08 g (0,014 Mol) Triethanolamin 3,5 g (78%) zweibasisches Triethanolaminsalz der n-Decylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten. Analyse gefunden: C 43,7%; H 9,1%; N 6,1%. Analyse berechnet: C 44,8%; H 9,2%; N 6,5%.

Beispiel 18: n-Octylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten Triethanolamin.

45 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 2,22 g (0,007 Mol) n-Octylaminobismethylenphosphonsäure und 2,08 g (0,014 Mol) Triethanolamin 3,3 g (77%) zweibasisches Triethanolaminsalz der n-Octylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver erhalten. Analyse gefunden: C 42,4%; H 8,9%; N 6,4%. Analyse berechnet: C 42,9%; H 9,0%; N 6,8%.

50 Beispiel 19: n-Hexylaminobismethylenphosphonsäure, Salz mit zwei Äquivalenten Triethanolamin

55 In Analogie zu Beispiel 11 werden aus 2,89 g (0,01 Mol) n-Hexylaminobismethylenphosphonsäure und 2,98 g (0,02 Mol) Triethanolamin 3,5 g (60%) zweibasisches Triethanolaminsalz der n-Hexylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Harz erhalten. Analyse gefunden: C 40,5%; H 8,8%; N 7,1%. Analyse berechnet: C 40,9%; H 8,8%; N 7,2%.

Beispiel 20: n-Dodecylaminobismethylenphosphonigsäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

60 a) 16,2 g (0,2 Mol) wässrige Formaldehydlösung (37%) werden portionenweise zuerst mit 18,54 g (0,1 Mol) n-Dodecylamin und dann mit 26,4 g (0,2 Mol) unterphosphoriger Säure (wässrige Lösung 50%) versetzt. Anschliessend wird eine Stunde bei 25°C gerührt. Nach Filtration und Trocknen des Filtrückstandes im Vakuumtrockenschrank bei 50°C werden 19,34 g (54%) n-Dodecylaminobismethylenphosphonigsäure als beiger Feststoff erhalten. Analyse berechnet: C 49,3%; H 9,7%; N 4,1%. Analyse gefunden: C 47,4%; H 9,9%; N 4,0%.

b) 3,41 g (0,01 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonigsäure gemäss Beispiel 20a werden bei Raumtemperatur mit 2,3 g (0,02 Mol) N-Ethylmorpholin versetzt. Es resultiert das zweibasische N-Ethylmorpholinsalz der n-Dodecylaminobismethylenphosphonigsäure.
Analyse berechnet: C 54,6%; H 10,4%; N 7,4%. Analyse gefunden: C 52,9%; H 10,9%; N 7,1%.

Beispiel 21: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Zirkoniumkomplex

Eine Suspension von 18,67 g (0,05 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 14,14 g (0,05 Mol) basisches Zirkoniumcarbonat (Zirkoniumgehalt 32,25%) in einem Gemisch von 200 ml Wasser und 20 ml Ethanol wird unter Rühren auf 90°C erwärmt und eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 25°C wird filtriert und der Filtrückstand im Vakuumtrockenschrank bei 50°C getrocknet. Man erhält 25,9 g des Zirkoniumkomplexes der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver. Analyse gefunden: C 31,4%; H 6,8%; N 2,3%; Zr 31,3%.

Beispiel 22: n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure, Calciumsalz

Eine Suspension von 3,73 g (0,01 Mol) n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure und 1,0 g (0,01 Mol) Calciumcarbonat in 15 ml Wasser wird auf 90°C erwärmt und 2,4 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen auf 25°C wird filtriert und der Filtrückstand an der Vakuumpumpe getrocknet. Man erhält 4,09 g (99%) des Calciumsalzes der n-Dodecylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver.
Analyse berechnet: C 40,9%; H 7,6%; N 3,4%. Analyse gefunden: C 41,0%; H 7,6%; N 3,3%.

Beispiel 23: 5-Hydroxypentylaminobismethylenphosphonsäure

Eine Lösung von 36,1 g (0,35 Mol) 5-Aminopentanol in 25 ml Wasser wird unter Eiskühlung und Rührung nacheinander mit 82,8 g (0,84 Mol) Salzsäure (37% in Wasser) und einer Lösung von 57,4 g (0,7 Mol) phosphoriger Säure in 45 ml Wasser versetzt. Nach Zugabe von 120,1 g (1,4 Mol) Formaldehyd (35% in Wasser) wird auf 85°C erwärmt und drei Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Zur Isolierung wird das nach Einengen am Rotationsverdampfer erhaltene Öl heiss aus einem Ethanol-Wasser-Gemisch kristallisiert. Zur Reinigung wird das erhaltene weisse Pulver dreimal heiss aus einem Methanol-Wasser-Gemisch umkristallisiert. Man erhält 35,3 g (34,6%) 5-Hydroxypentylaminobismethylenphosphonsäure als weisses Pulver.
Analyse berechnet für $C_7H_{19}NP_2O_7$: C 28,9%; H 6,6%, N 4,8%.
Analyse gefunden: C 28,9%; H 6,7%; N 4,6%.

Beispiel 24:

12-[Bis(phosphonomethyl)amino]dodecansäure, Salz mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin

4,43 g (0,011 Mol) 12-[Bis(phosphonomethyl)amino]dodecansäure werden mit 2,53 g (0,022 Mol) N-Ethylmorpholin vermischt. Es resultiert das Salz der 12-[Bis(phosphonomethyl)amino]dodecansäure mit zwei Äquivalenten N-Ethylmorpholin als beiges Pulver. Analyse berechnet für $C_{26}H_{57}N_3O_{10}P_2$: C 49,3%; H 9,1%; N 6,6%. Analyse gefunden: C 47,5%; H 8,9%; N 6,1%.

Beispiel 25: Prüfung der Salze in einer Lackformulierung

Zur Herstellung der Lackformulierung (Acryldispersion auf Basis Maincote HG-54) werden die Komponenten 1 bis 8 (Formulierung ohne Aminsatz) bzw. die Komponenten 1 bis 9 (Formulierung enthaltend ein Aminsatz) in der angegebenen Reihenfolge eingesetzt (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Acryldispersion auf Basis Maincote HG-54

	Zusammensetzung	Gew.-%
5	1) Deion. Wasser	3,10
	2) Methylcarbitol ^{a)}	5,00
	3) Orotan 165 ^{b)}	0,82
	4) Triton CF 10 ^{c)}	0,29
10	5) Drew Plus TS 4380 ^{d)}	0,28
	6) Acrysol RM 8 ^{e)}	0,60
	7) Bayferrox 130 M ^{f)}	5,72
15	8) Millicarb ^{g)}	17,40
	9) Erfindungsgemässer Korrosionsinhibitor gemäss der Beispiele 1 bis 24	
	10) Butyldiglykol	3,67
	11) Maincote HG-54 ^{h)} (41,5% Lieferform)	58,70
20	12) Texanol ⁱ⁾	1,50
	13) Dibutylphthalat ^{k)}	1,50
	14) Natriumnitrit ^{l)} (13,8% in dem. Wasser)	0,80
25	15) Drew T 4310 ^{m)}	0,32
	16) Ammoniaklösung (25%)	0,30
	Total	100,00
30	a) Methylcarbitol [®] : Diethylenglykolmonomethylether (Union Carbide); b) Orotan [®] 165: Dispergierhilfsmittel (Rohm and Haas Company); c) Triton [®] CF 10: nichtionisches Netzmittel (Rohm and Haas Comp.); d) Drew Plus [®] TS 4380: Entschäumer (Drew Chem. Corp.) e) Acrysol [®] RM 8: nichtionischer Verdicker (Rohm and Haas Comp.); f) Bayferrox [®] 130 M: Eisenoxidrot (Bayer AG); g) Millicarb [®] : Calciumcarbonat (Omya); h) Maincote [®] HG-54: Acryldispersion (Rohm and Haas Comp.); i) Texanol [®] Coalescent (Eastman Chem. Prod., Inc.); k) Dibutylphthalat: Weichmacher (Eastman Chem. Prod., Inc.); l) Natriumnitrit: Flugrostinhibitor (Fluka); m) Drew [®] T 4310: nichtionischer Entschäumer (Drew Chem. Corp.)	
35		

Die Komponenten 1 bis 8 bzw. 1 bis 9 werden unter Verwendung eines Schnellrührers bei 3000 Umdrehungen/Minute auf eine Mahlfineinheit bzw. Mahlkörnigkeit von < 15 µm dispergiert. Das Dispergierergebnis der so erhaltenen Pigmentpaste wird durch Ermittlung des Grindometerwertes (ISO 1524) beurteilt. Die Einsatzmenge der erfindungsgemässen Salze wird auf den Gesamtfestkörper der Formulierung ohne Salz (Gesamtfestkörper 47%) bezogen. Demzufolge bedeutet z.B. ein Zusatz von z.B. 1,0% Aminsatz zu 100 g Dispersion eine Menge von 0,47 g. Zur Fertigstellung der Lackformulierung werden die Komponenten 10 bis 16 gemäss Tabelle 1 bei reduzierter Rührgeschwindigkeit (1000 Umdrehungen/Minute) in der angegebenen Reihenfolge zugegeben. Anschliessend wird der pH-Wert der Formulierung kontrolliert und vor der Applikation gegebenenfalls mit Ammoniaklösung (25%ig) auf einen Wert von pH 8 bis pH 8,5 nachgestellt.

Die Applikation der Lackformulierung kann unverdünnt durch Airless-Spritzen, Streichen, Rollen oder nach Verdünnung durch konventionelles Spritzen erfolgen. Die Verdünnung auf die gewünschte Spritzviskosität erfolgt durch Zugabe von Butylglykol/Wasser (1:1 g/g).

Die Applikation der Lackformulierungen erfolgt auf Stahlbleche (19 × 10,5 cm) des Typs Bonder (kalt gewalzter, entfetteter Stahl; Hersteller: Firma Chemetall, Frankfurt am Main/Deutschland) in einer Schichtdicke, welcher nach dem Trocknen 50–55 µm beträgt. Trocknungsbedingungen: 10 Tage bei Raumtemperatur.

Vor Bewitterungsbeginn wird an den «Lackfilmen» unter Verwendung eines Bonder-Kreuzschnittgeräts (Mod. 205; Hersteller/Vertrieb: Firma Lau, 5870 Hemer/Deutschland) eine definierte Verletzung in Form eines Parallelschnitts (d.h. parallel zur längsten Blechkante) angebracht. Die Blechkanten werden durch Anbringen eines Kantenschutzes (Icosit[®] 255; Hersteller: Inertol AG, Winterthur/Schweiz) geschützt.

Die Proben werden im Anschluss einer Schnellbewitterung im Salzsprühtest gemäss DIN 50 021 SS während 168 Stunden (Tabelle 2) bzw. einem Schwitzwassertest gemäss ASTM D 4585-87 während 330 Stunden (Tabelle 3) unterzogen. Die Bewertung der Resultate erfolgt basierend auf den relevanten DIN-Normen nach einem Bewertungsschlüssel durch Angabe eines Korrosionsschutzwertes CPF (Corrosion Protection Factor). Der CPF setzt sich additiv aus einer Beurteilung des Anstrichs (Film) und einer Beurteilung von sichtbarer Unterrostung und Aspekt der Metalloberfläche zusammen und beträgt im Ma-

ximum 12 Punkte. Die Einzel-Maximalwerte betragen je 6 Punkte. Je grösser der CPF ist, desto besser ist der Korrosionsschutz.

Als zusätzliche Beurteilungskriterien werden nach Beendigung des Salzsprühtests gemäss DIN 53 167 entlang der angebrachten Verletzung die «Unterwanderung im feuchten Zustand» (kathodische Delaminierung) ermittelt. Je geringer die Delaminierung ausfällt, desto wirkungsvoller ist der getestete Korrosionsinhibitor. Nach Beendigung des Schwitzwassertests wird gemäss DIN 53 151 die Nasshaftung der Lackformulierung durch Anbringen eines Gitterschnittes mit Bandabreissstest ermittelt. Gemäss DIN 53 151 (Skala von Gt 0 bis Gt 5) entspricht ein Gitterschnittwert von Gt 0 einer völlig intakten Haftung des Lackfilms, während Gt 5 ungenügender Haftung entspricht.

Tabelle 2: Salzsprühtest, 168 Stunden, Schichtdicke 50 bis 55 µm

	Korrosionsinhibitor	CPF Film	CPF Metall	CPF	Kathodische Delaminierung (mm total)
15	–	3,2	3,0	6,2	90
	1% Beispiel 1	6,0	5,0	11,0	28
	2% Beispiel 1	6,0	5,2	11,2	30
	1% Beispiel 2	4,2	5,2	9,4	14
20	1% Beispiel 3	4,0	4,0	8,0	16
	1% Beispiel 4	5,0	5,0	10,0	22
	1% Beispiel 5	5,2	5,0	10,2	26
25	1% Beispiel 6	5,4	5,0	10,2	18
	1% Beispiel 7	5,4	5,6	11,0	16
	1% Beispiel 8	5,2	5,4	10,6	12
	2% Beispiel 8	5,2	5,2	10,4	10
30	1% Beispiel 9	5,6	5,4	11,0	12
	1% Beispiel 10	4,6	5,4	10,0	24
	1% Beispiel 16	4,8	4,4	9,2	16
35	1% Beispiel 17	5,4	5,5	10,9	1

Tabelle 3: Schwitzwassertest, 330 Stunden, Schichtdicke 45 bis 50 µm

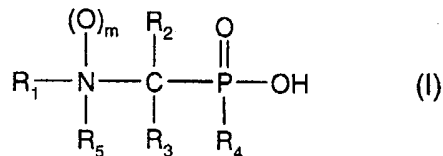
	Korrosionsinhibitor	CPF Film	CPF Metall	CPF	Nasshaftung (Gt-Wert)
40	–	2,8	2,0	4,8	5
	1% Beispiel 1	4,0	4,0	8,0	0
	2% Beispiel 1	5,0	4,0	9,0	0
45	1% Beispiel 2	4,0	4,0	8,0	0
	1% Beispiel 4	4,0	2,6	6,6	0
	2% Beispiel 4	5,0	4,8	9,8	0
50	1% Beispiel 5	4,2	5,0	9,2	0
	1% Beispiel 6	4,6	5,0	9,6	0
	2% Beispiel 6	5,2	4,5	9,7	0
	1% Beispiel 7	5,2	3,0	8,2	0
55	2% Beispiel 7	6,0	4,5	10,5	0
	1% Beispiel 8	5,2	4,7	9,9	0–1
	1% Beispiel 9	4,4	4,0	8,4	0
60	2% Beispiel 9	4,8	5,4	10,2	0
	1% Beispiel 10	4,0	3,8	7,8	0
	2% Beispiel 10	4,4	6,0	10,4	0
65	2% Beispiel 16	4,8	3,6	8,4	0

Patentansprüche

1. Überzugszusammensetzung enthaltend

a) ein organisches Film-bildendes Bindemittel, und

b) als Korrosionsinhibitor α) mindestens eine Verbindung der Formel I

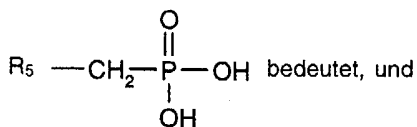


worin

R₁ durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₂-Alkyl darstellt;

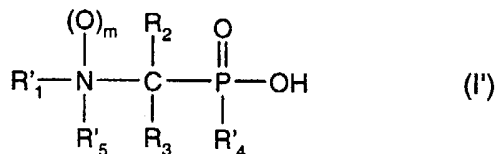
R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeuten,

R₄ Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 oder 1 ist; oder

β) mindestens ein Salz, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I'

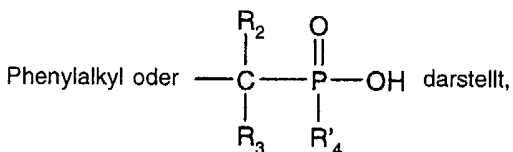


worin

R'₁ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl;

durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₂-C₂₅-Alkyl;

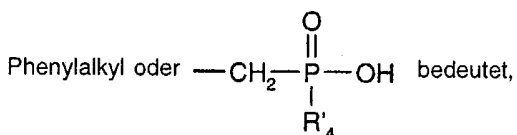
C₂-C₂₄-Alkenyl, C₄-C₁₅-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₇-C₉-



R'₄ Wasserstoff, Hydroxy oder -OR₈ darstellt,

R'₅ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-\text{R}_7$ unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl-,

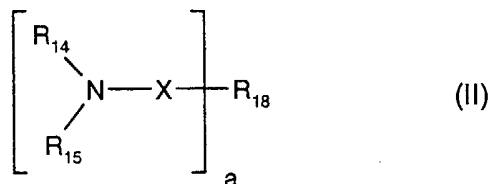
C₂-C₂₄-Alkenyl, C₄-C₁₅-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; C₇-C₉-



R₇ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt,

R₈ C₁-C₆-Alkyl, C₄-C₁₅-Cycloalkyl oder unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeutet; mit der Bedingung, dass wenn R₁ oder R₅ Wasserstoff ist, m die Zahl 0 bedeutet; und

ii) einem Amin der Formel II



worin

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylring

mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl oder $\text{---}X\text{---}\text{Si} \begin{array}{l} \diagup (R_{16})_b \\ \diagdown (R_{17})_{3-b} \end{array}$ darstel-

len, oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubsti-

tuierten oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten oder durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{---}\text{N}\text{---}R_7$ unterbroche-

nen 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R₁₆ C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₂₅-Alkyl-, Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy oder C₂-C₂₄-Alkenyl bedeutet,

R₁₇ Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O)₃ darstellen,

X eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen, C₂-C₂₀-Alkyliden, C₇-C₂₀-Phenylalkyliden, C₅-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen oder Naphthylen; oder durch Sauerstoff,

Schwefel oder $\text{---}\text{N}\text{---}R_7$ unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei

Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

wenn a 1 ist,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes

oder am Phenylring mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl, $\text{---}\text{N} \begin{array}{l} \diagup R_{14} \\ \diagdown R_{15} \end{array}$ oder

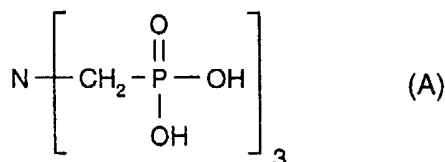
$\text{---}\text{Si} \begin{array}{l} \diagup (R_{16})_b \\ \diagdown (R_{17})_{3-b} \end{array}$ darstellt, und

wenn a 2 ist,

R₁₈ $\text{---}\text{Si} \begin{array}{l} \diagup (R_{16})_b \\ \diagdown (R_{17})_{2-b} \end{array}$ bedeutet; und mit der Bedingung, dass, wenn in der Verbindung der Formel I,

R₁ C₁-C₁₂-Alkyl, $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}\text{—OH}$ oder 2-Hydroxyethyl bedeutet, R₅ $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}\text{—OH}$ darstellt,

R₂ und R₃ Wasserstoff darstellen, R₄ Hydroxy ist und m die Zahl 0 darstellt, und in der Verbindung der Formel II, a die Zahl 1 ist und X eine direkte Bindung darstellt, mindestens einer der Reste R₁₄, R₁₅ oder R₁₈ von Wasserstoff verschieden ist; oder
iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium; mit der Bedingung, dass das Calciumsalz der Verbindung der Formel A



ausgeschlossen ist.

2. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin R₂ und R₃ Wasserstoff darstellen.

3. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin R₁ durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl bedeutet.

4. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin
R₁ C₅-C₁₈-Alkyl, durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl bedeutet;
R₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt, und

R₅ C₅-C₂₅-Alkyl oder $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'_4}{\text{P}}}\text{—OH}$ bedeutet.

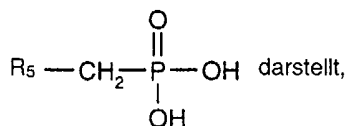
5. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin
R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, oder durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₄-Alkyl darstellen; oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,
X eine direkte Bindung bedeutet,
a die Zahl 1 darstellt, und
R₁₈ C₁-C₁₄-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₄-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeutet.

6. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin
R₁ durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₅-C₁₂-Alkyl darstellt;

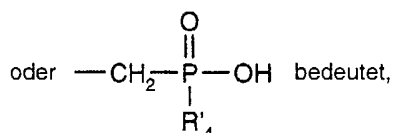
R₁ C₅-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder N—R_7 unterbrochenes C₁₅-C₂₀-Alkyl; durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₅-C₂₀-Alkyl; C₅-C₂₀-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes

oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; Benzyl oder $\text{—}\overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_3}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{R}'_4}{\text{P}}}\text{—OH}$ darstellt,

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₇-Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,
R₄ Hydroxy darstellt,
R₄ Wasserstoff, Hydroxy oder -OR₈ bedeutet,



R_5 Wasserstoff, C₅-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-R_7$ unterbrochenes C₅-C₂₀-Alkyl; C₅-C₂₀-Alkenyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; Benzyl

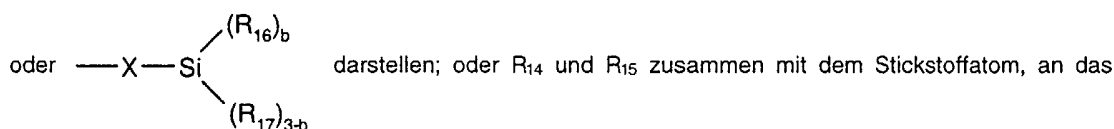


m die Zahl 0 oder 1 ist,

R_7 Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt,

R_8 C₁-C₆-Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeutet,

R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₀-Alkyl; C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₀-Alkenyl



sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{N}-R_7$ unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R_{16} C₁-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₂₀-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₂₀-Alkenyl bedeutet,

R_{17} Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R_{17} zusammen $N(CH_2CH_2O)_3$ darstellen,

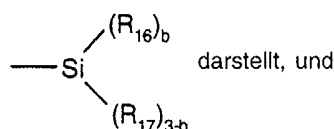
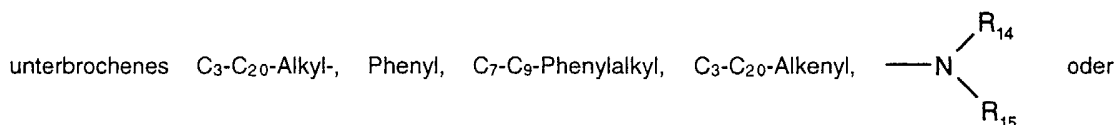
X eine direkte Bindung, C₁-C₁₂-Alkylen, C₂-C₁₂-Alkyliden, C₇-C₁₂-Phenylalkyliden, C₅-C₈-Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

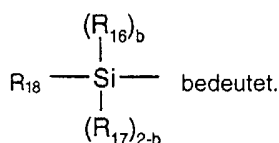
b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

wenn a 1 ist,

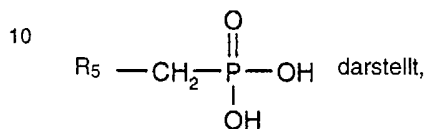
R_{18} Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₀-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel



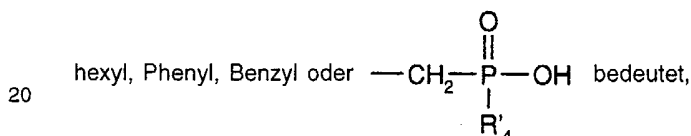
wenn a 2 ist,



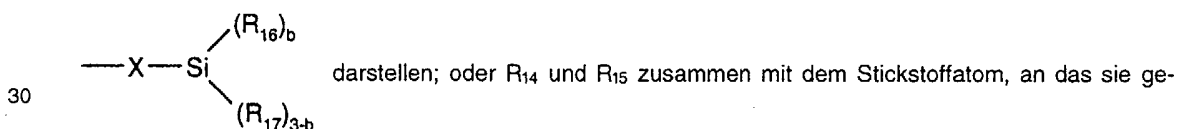
7. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin
 R_1 durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C_5 - C_{11} -Alkyl darstellt;
 R'_1 C_5 - C_{20} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_5 - C_{20} -Alkyl; durch Hydroxy oder
 Carboxy substituiertes C_5 - C_{11} -Alkyl; C_5 - C_{10} -Alkenyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl darstellt,
 R_2 und R_3 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,
 R_4 Hydroxy darstellt,
 R'_4 Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,



15 R'_5 C_5 - C_{20} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_5 - C_{20} -Alkyl-, C_5 - C_{20} -Alkenyl, Cyclo-



m die Zahl 0 ist,
 R_{14} und R_{15} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_{12} -Al-
 25 kyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_3 - C_{12} -Alkyl; Benzyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl oder



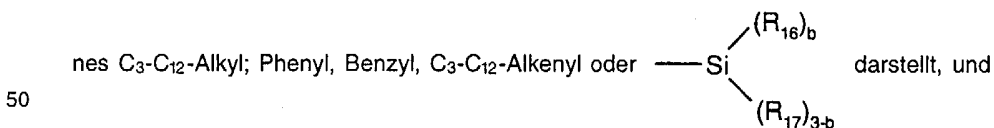
bunden sind, einen durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

35 R_{16} C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C_2 - C_{12} -Alkyl; Hydroxy, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_2 - C_{12} -Alkenyl bedeutet,
 R_{17} Hydroxy oder C_1 - C_{12} -Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R_{17} zusammen $N(CH_2CH_2O)_3$ darstellen,

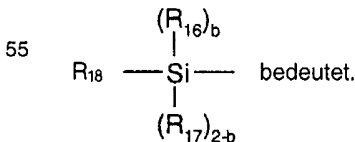
40 X eine direkte Bindung, C_1 - C_8 -Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C_4 - C_{12} -Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,
 b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und
 wenn a 1 ist,

45 R_{18} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C_2 - C_{12} -Alkyl, durch Sauerstoff unterbroche-

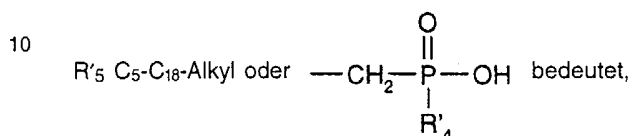
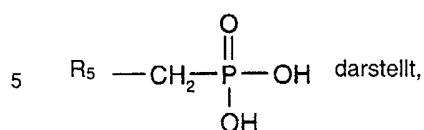


wenn a 2 ist,



60 8. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin
 R_1 durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C_5 - C_{11} -Alkyl darstellt,
 R'_1 C_5 - C_{18} -Alkyl, oder durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C_5 - C_{11} -Alkyl bedeutet;
 R_2 Wasserstoff darstellt,
 R_3 Wasserstoff bedeutet,
 65 R_4 Hydroxy darstellt,

R₄ Wasserstoff oder Hydroxy bedeutet,



15 m die Zahl 0 ist,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl darstellen; oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

X eine direkte Bindung bedeutet,

20 a die Zahl 1 darstellt, und

R₁₈ C₁-C₄-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl; oder Phenyl bedeutet.

9. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Überzugszusammensetzung ein Anstrichmittel ist.

25 10. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Überzugszusammensetzung ein wässriges Anstrichmittel ist.

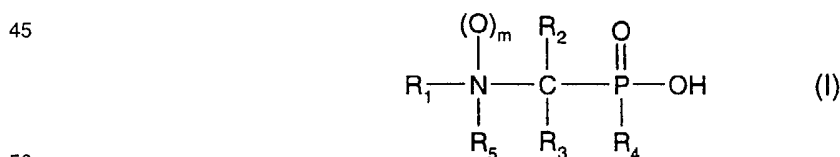
11. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (a) ein Epoxidharz, ein Polyurethanharz, ein Aminoplastharz, ein Acrylharz, ein Acryl-Copolymerharz, ein Polyvinylharz, ein Phenolharz, ein Styrol/Butadien-Copolymerharz, ein Vinyl/Acryl-Copolymerharz, ein Polyesterharz oder ein Alkydharz oder eine Mischung von zweien oder mehreren dieser Harze oder eine wässrige basische oder saure Dispersion dieser Harze oder Mischungen dieser Harze oder eine wässrige Emulsion dieser Harze oder Mischungen dieser Harze ist.

12. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, enthaltend zusätzlich eine oder mehrere Komponenten aus der Klasse der Pigmente, Farbstoffe, Füllstoffe, Fliesskontrollmittel, Dispergiermittel, Thixotropiemittel, Haftungsverbesserer, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren oder Härtungskatalysatoren.

35 13. Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, worin die Komponente (b) in einer Menge von 0,01 bis 20% bezogen auf das Gewicht des Gesamtfestkörpers der Überzugszusammensetzung vorliegt.

40 14. Verfahren zur Herstellung einer Überzugszusammensetzung enthaltend einen Korrosionsinhibitor gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein organisches Film-bildendes Bindemittel mit einer Komponente (b) gemäss Anspruch 1 gemischt wird.

15. Mittel für die Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1 bestehend aus Verbindungen der Formel I

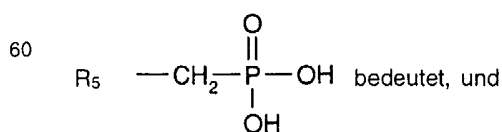


worin

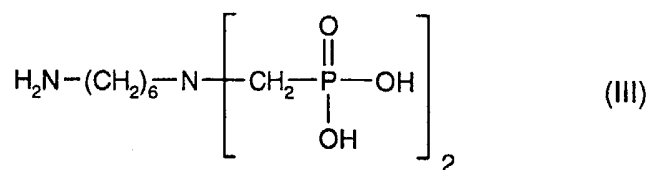
R₁ durch Hydroxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₂-Alkyl darstellt;

55 R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeuten,

R₄ Hydroxy darstellt,



65 m die Zahl 0 oder 1 ist; und mit der Bedingung, dass die Verbindung der Formel III



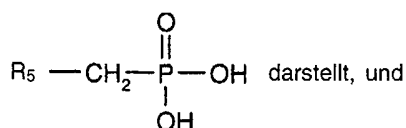
ausgeschlossen ist.

16. Mittel gemäss Anspruch 15, worin in der Verbindung der Formel I

R₁ durch Hydroxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl darstellt;

R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten,

R₄ Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 ist.

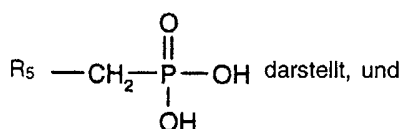
17. Mittel gemäss Anspruch 15, worin in der Verbindung der Formel I

R₁ durch Hydroxy substituiertes C₅-C₈-Alkyl darstellt,

R₂ Wasserstoff bedeutet,

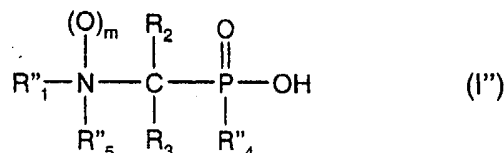
R₃ Wasserstoff darstellt,

R₄ Hydroxy bedeutet,



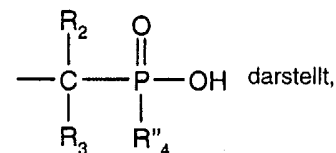
m die Zahl 0 ist.

18. Mittel für die Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1, bestehend aus Salzen, abgeleitet von i) einer Verbindung der Formel I'

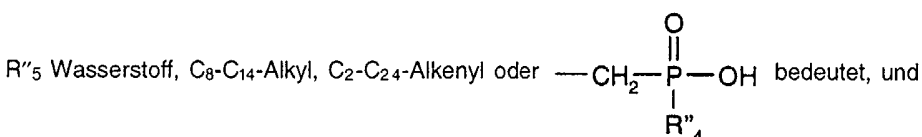


worin

R''₁ C₈-C₁₄-Alkyl, durch Hydroxy, Carboxy oder Amino substituiertes C₄-C₁₄-Alkyl-, C₈-C₁₄-Alkenyl oder



R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; oder Benzyl bedeuten,
R''₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt,

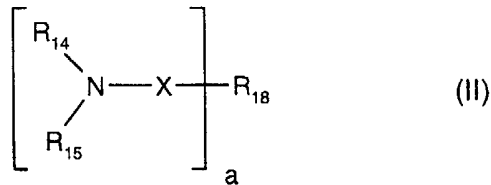


m die Zahl 0 oder 1 ist; mit der Bedingung, dass wenn R'₁ oder R'₅ Wasserstoff ist, m die Zahl 0 bedeutet; und

ii) einem Amin der Formel II

5

10



worin

15

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder am Phenylring

20

mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl oder $\text{---}X\text{---}\text{Si} \begin{array}{l} (R_{16})_b \\ (R_{17})_{3-b} \end{array}$ darstellen;

oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen unsubstituierten

25

oder mit C₁-C₄-Alkyl substituierten oder durch Sauerstoff, Schwefel oder $\text{---}N\text{---}R_7$ unterbrochenen 5-, 6- oder 7-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

30

R₇ Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl darstellt, R₁₆ C₁-C₂₅-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₂₅-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy oder C₂-C₂₄-Alkenyl bedeutet,

35

R₁₇ Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, oder durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₈-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O)₃ darstellen, X eine direkte Bindung, C₁-C₁₈-Alkylen, C₂-C₂₀-Alkyliden, C₇-C₂₀-Phenylalkyliden, C₅-C₈-Cycloalkylen, unsubstituiertes oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenylen oder Naphthylen; oder durch Sauerstoff,

Schwefel oder $\text{---}N\text{---}R_7$ unterbrochenes C₄-C₁₈-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei

40

Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

wenn a 1 ist,

45

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₂₄-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₂₅-Alkyl; unsubstituiertes oder mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl; unsubstituiertes

50

oder am Phenylring mit C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₇-C₉-Phenylalkyl; C₃-C₂₄-Alkenyl, $\text{---}N \begin{array}{l} R_{14} \\ R_{15} \end{array}$

55

oder $\text{---}\text{Si} \begin{array}{l} (R_{16})_b \\ (R_{17})_{3-b} \end{array}$ darstellt, und

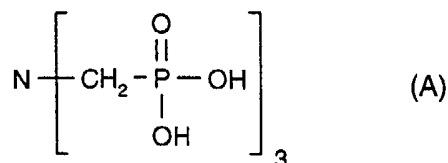
wenn a 2 ist,

60

$R_{18} \text{---}\text{Si} \begin{array}{l} (R_{16})_b \\ (R_{17})_{2-b} \end{array}$ bedeutet; und mit der Bedingung, dass die Verbindung der Formel II nicht Ammoniak, Triethanolamin und Ethylamin darstellt; oder

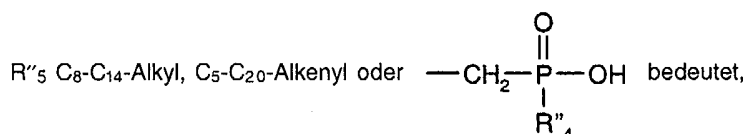
65

iii) Zirkonium, Wismut oder Calcium; mit der Bedingung, dass das Calciumsalz der Verbindung der Formel A



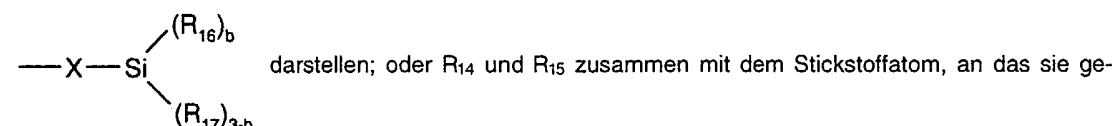
ausgeschlossen ist.

19. Mittel gemäss Anspruch 18, worin in der Verbindung der Formel I' und dem Amin der Formel II R''₁ C₈-C₁₄-Alkyl, durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₄-Alkyl; oder C₈-C₁₂-Alkenyl darstellt, R₂ und R₃ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Cyclohexyl, Phenyl oder Benzyl bedeuten, R''₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 ist,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₃-C₁₂-Alkyl; Benzyl, C₃-C₁₂-Alkenyl oder



bunden sind, einen durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden;

R₁₆ C₁-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff oder Schwefel unterbrochenes C₂-C₁₂-Alkyl; Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₁₂-Alkenyl bedeutet,

R₁₇ Hydroxy oder C₁-C₁₂-Alkoxy darstellt; und, wenn b die Zahl 0 bedeutet, drei Reste R₁₇ zusammen N(CH₂CH₂O)₃ darstellen,

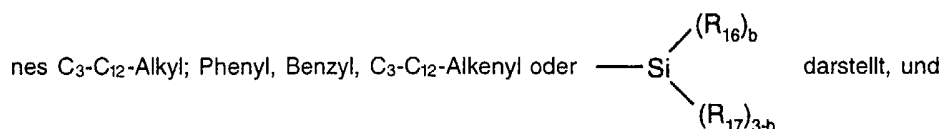
X eine direkte Bindung, C₁-C₈-Alkylen, Cyclohexylen, Phenylen, Naphthylen, oder durch Sauerstoff unterbrochenes C₄-C₁₂-Alkylen bedeutet, mit der Bedingung, dass nie zwei Stickstoffatome am gleichen Kohlenstoffatom gebunden sind,

a die Zahl 1 oder 2 darstellt,

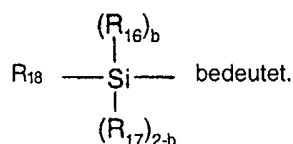
b die Zahl 0, 1 oder 2 bedeutet, und

wenn a 1 ist,

R₁₈ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₁₂-Alkyl, durch Sauerstoff unterbroche-



wenn a 2 ist,

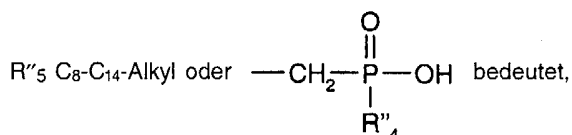


20. Mittel gemäss Anspruch 18, worin in der Verbindung der Formel I' und dem Amin der Formel II R''₁ C₈-C₁₄-Alkyl, oder durch Hydroxy oder Carboxy substituiertes C₅-C₁₁-Alkyl bedeutet;

R₂ Wasserstoff darstellt,

R₃ Wasserstoff bedeutet,

R''₄ Wasserstoff oder Hydroxy darstellt,



m die Zahl 0 ist,

R₁₄ und R₁₅ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, oder durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl darstellen; oder R₁₄ und R₁₅ zusammen mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen durch Sauerstoff unterbrochenen 6-gliedrigen heterocyclischen Ring bilden,

X eine direkte Bindung bedeutet,

a die Zahl 1 darstellt, und

R₁₈ C₁-C₄-Alkyl, durch Hydroxy substituiertes C₂-C₄-Alkyl; oder Phenyl bedeutet.

21. Verfahren zum Schutz eines korrodierbaren Metallsubstrats, dadurch gekennzeichnet, dass man auf dieses eine Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1 aufbringt und sie anschliessend trocknet und/oder härtet.

22. Verfahren zur Herstellung einer korrosionsbeständigen Oberflächenbeschichtung auf einer korrodierbaren Metalloberfläche, dadurch gekennzeichnet, dass man diese mit einer Überzugszusammensetzung gemäss Anspruch 1 behandelt und sie anschliessend trocknet und/oder härtet.

23. Verwendung der in Anspruch 1 definierten Überzugszusammensetzungen für metallische Oberflächen.