



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 298 946 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 09 D 5/08

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 09 D / 343 251 3
(31) 8918086.3

(22) 06.08.90
(32) 08.08.89

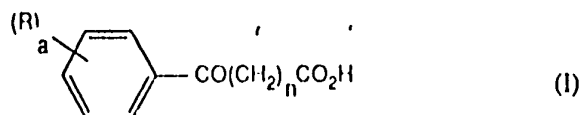
(44) 19.03.92
(33) GB

(71) siehe (73)
(72) O'Neil, Robert M., Dr.; Phillips, Emyr, Dr.; Wasson, Robert C., Dr., GB
(73) CIBA-GEIGY AG, Basel, CH
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Beschichtungskompositionen

(55) Beschichtungskompositionen; organisches, filmbildendes Bindemittel; korrosionsinhibierende Verbindung; Ketosäure; Amin
(57) Die vorliegende Erfindung sieht Beschichtungskompositionen vor, die umfassen

a) ein organisches filmbildendes Bindemittel und
b) eine korrosionsinhibierende Menge eines Salzes von
i) einer Ketosäure, die die Formel (I) hat,
die dadurch gekennzeichnet ist, daß a 1, 2, 3, 4 oder 5 ist,
R-Substituenten gleich oder verschieden sind und ein jeder der
Substituenten Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, CF₃,
C₁-C₁₅-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₁₅-Alkenyl,
C₁-C₁₂-Halogenalkyl, C₁-C₁₂-Alkyloxy, C₁-C₁₂-Thioalkyl,
C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₇-C₁₂-Alkaryl, -CO₂R₁ ist, wobei R₁ a)
Wasserstoff, b) C₁-C₂₀-Alkyl wahlweise unterbrochen durch ein
oder mehrere O-, N- oder S-Atome, c) C₇-C₁₂-Alkaryl oder d)
C₆-C₁₂-Aryl wahlweise substituiert mit einer oder mehreren
Carboxylgruppen, ist, -COR₁ wobei R₁ seine vorhergehende
Bedeutung hat, NR₂R₃ wobei R₂ und R₃ gleich oder verschieden
sind und ein jeder Wasserstoff oder C₁-C₂₄-Alkyl wahlweise
unterbrochen durch eine oder mehrere O-, S- oder NH-Gruppen
ist, oder wenn a 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, zwei benachbarte Gruppen R
können die Atome sein, die benötigt werden, um einen anellierten
Benzen- oder Cyclohexylring zu bilden, und n ist eine ganze Zahl
von 1 bis 10, und
ii) einesamins der Formel II ist, die dadurch gekennzeichnet ist,
daß X, Y und Z gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff sind,
C₄-C₂₄-Alkyl wahlweise unterbrochen durch ein oder mehrere
O-Atome, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, C₇-C₉-Alkylphenyl, oder zwei
von X, Y und Z zusammen mit dem N-Atom, mit dem sie
verbunden sind, einen 5-, 6- oder 7gliedrigen heterozyklischen Rest
bilden, der wahlweise ein weiteres Sauerstoff-, Stickstoff- oder
Schwefelatom enthält und wahlweise substituiert sein kann durch
eine oder mehrere C₁-C₄-Alkyl-, Amino-, Hydroxy-, Carboxyl- oder
C₁-C₄-Carboxylalkylgruppen. Das verbleibende X, Y und Z ist
Wasserstoff, vorausgesetzt, daß X, Y und Z nicht gleichzeitig
Wasserstoff sind. Die von Ketosäuren abgeleiteten Salze der
Formel (I) und die Amine der Formel (II) sind neue Komponenten.
Formeln (I) und (II)



Patentanspruch:

1. Beschichtungskompositionen umfassen
 - a) ein organisches filmbildendes Bindemittel und
 - b) eine korrosionsinhibierende Menge eines wasserunlöslichen Salzes von
 - i) einer Ketosäure, die die Formel (I) hat:



die dadurch gekennzeichnet ist, daß a 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, R-Substituenten gleich oder verschieden sind und ein jeder der Substituenten Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, CF_3 , C_1 - C_{15} -Alkyl, C_5 - C_{12} Cycloalkyl, C_2 - C_{15} -Alkenyl, C_1 - C_{12} -Halogenalkyl, C_1 - C_{12} -Alkyloxy, C_1 - C_{12} -Thioalkyl, C_6 - C_{12} -Aryl, C_6 - C_{10} -Aryloxy, C_7 - C_{12} -Alkaryl, $-\text{CO}_2\text{R}_1$ ist, wobei R_1 a) Wasserstoff, b) C_1 - C_{20} -Alkyl wahlweise unterbrochen durch ein oder mehrere O-, N- oder S-Atome, c) C_7 - C_{12} Alkaryl oder d) C_6 - C_{12} Aryl wahlweise substituiert mit einer oder mehreren Carboxylgruppen, ist, $-\text{COR}_1$, wobei R_1 seine vorhergehende Bedeutung hat, NR_2R_3 , wobei R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und ein jeder Wasserstoff oder C_1 - C_{24} -Alkyl, wahlweise unterbrochen durch eine oder mehrere O-, S- oder NH-Gruppen ist, oder wenn a 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, zwei benachbarte Gruppen R können die Atome sein, die benötigt werden, um einen anellierten Benzen- oder Cyclohexylring zu bilden, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, und

- ii) eines Amins der Formel II ist:



die dadurch gekennzeichnet ist, daß X, Y und Z gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff sind, C_4 - C_{24} -Alkyl wahlweise unterbrochen durch ein oder mehrere O-Atome, Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, C_7 - C_9 -Alkylphenyl, oder zwei von X, Y und Z zusammen mit dem N-Atom, mit dem sie verbunden sind, einen 5-, 6- oder 7gliedrigen heterozyklischen Rest bilden, der wahlweise ein weiteres Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält und wahlweise substituiert werden kann durch eine oder mehrere C_1 - C_4 -Alkyl-, Amino-, Hydroxy-, Carboxyl- oder C_1 - C_4 -Carboxyalkylgruppen. Das verbleibende X, Y und Z ist Wasserstoff, vorausgesetzt, daß X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

2. Kompositionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß n 1, 2, 3 oder 4 ist.
3. Kompositionen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß n 2 oder 3 ist.
4. Kompositionen nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß R Wasserstoff oder C_1 - C_{15} Alkyl und a 1 bis 4 ist.
5. Kompositionen nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin der Formel II ein C_6 - C_{24} primäres oder sekundäres Amin ist.
6. Kompositionen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin der Formel II ein C_8 - C_{14} primäres oder sekundäres Amin ist.
7. Kompositionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß a 1 bis 4 ist, R Wasserstoff, C_1 - C_{15} -Alkyl, Halogen, C_1 - C_4 -Alkoxy oder, wenn a mindestens 2 beträgt, ist, zwei benachbarte Gruppen R einen anellierten Benzoring bilden, n 2 bis 7 ist, X C_8 - C_{14} -Alkyl ist und Y und Z Wasserstoff sind.
8. Kompositionen nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die organische filmbildende Bindemittelkomponente a) ein Epoxyharz, ein Polyurethanharz, ein Aminoplastharz, ein Acrylharz, ein Acrylcopolymerharz, ein Polyvinylharz, ein Phenolharz, ein Styrolbutadiencopolymer, ein Polyesterharz, ein Alkydharz, eine Mischung solcher Harze, oder eine wäßrige basische oder saure Dispersion solcher Harze, oder eine wäßrige Emulsion dieser Harze ist.
9. Kompositionen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Epoxyharz ein Harz ist, der auf aromatischen Polyolen basiert.

10. Kompositionen nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Acrylpolymer ein Vinylacrylpolymer oder ein Styrolacrylcopolymer ist.
11. Kompositionen nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß außer den Komponenten a) und b) ein oder mehr als ein Pigment, Farbstoff, Extender und anderes konventionelles Additiv einer Beschichtungskomposition anwesend ist.
12. Kompositionen nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein basischer Extender oder basisches Pigment anwesend ist.
13. Kompositionen nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, die überdies einen weiteren organischen, metallisch-organischen oder anorganischen Korrosionsinhibitor umfassen.
14. Kompositionen nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Komponente b) in einer Menge von 0,01–20 Gew.-% basierend auf dem Festkörpergehalt der Beschichtungskompositionen, anwesend ist.
15. Wäßrige elektrochemisch abscheidbare Beschichtungskompositionen nach Anspruch 1, die a) ein wäßriges filmbildendes Bindemittel und eine korrosionsinhibierende Menge einer wasserunlöslichen Salzkomponente b), wie im Anspruch 1 definiert ist, umfassen.
16. Wäßrige Kompositionen nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Bindemittel a) ein Akrylpolymer, ein Polybutadiencopolymer oder ein Addukt eines Epoxidharzes mit einem Amin ist.
17. Eine Beschichtungskomposition nach jedem der vorausgehenden Ansprüche, die eine Grundanstrichbeschichtung auf metallischen Substraten ist.
18. Eine Komposition nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß das metallische Substrat Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium, Aluminiumlegierungen oder Zink ist.
19. Methode zur Produktion eines organischen, korrosionsbeständigen Beschichtungsstoffes auf einer korrosionsfähigen Metalloberfläche, einschließlich die Behandlung der korrosionsfähigen Metalloberfläche mit einer Komposition nach jedem der vorausgehenden Ansprüche 1 bis 18, anschließend Trocknen oder Härten der Beschichtungskomposition, um einen getrockneten oder gehärteten Beschichtungsstoff auf der Metalloberfläche zu erzeugen.
20. Eine Methode zur Herstellung von Salzen, die abgeleitet sind aus
 - i) einer Ketosäure, die die Formel (I) hat:



dadurch gekennzeichnet, daß R, a und n wie in Anspruch 1 definiert sind, und
ii) einem Amin der Formel (II):



dadurch gekennzeichnet, daß X, Y und Z wie in Anspruch 1 definiert sind, was das Reagieren einer Ketosäure der Formel I mit einem Amin der Formel II durch Erhitzen der Reaktanten auf 30–130°C umfaßt.

21. Eine Methode zum Korrosionsschutz auf korrosionsfähigen Metalloberflächen, die mit einem Beschichtungsstoff beschichtet sind, was das Einarbeiten eines Salzes, wie in Anspruch 20 definiert ist, in eine Rezeptur eines organischen filmbildenden Bindemittels umfaßt, zur Beschichtung der Metalloberfläche mit der Bindemittelrezeptur, die genanntes Salz enthält, und anschließendem Trocknen oder Härten des erhaltenen Films auf der Metalloberfläche.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Beschichtungskompositionen, insbesondere auf solche, die als Korrosionsinhibitoren gewisse Aminsalze von Ketosäuren enthalten, als auch auf jene Salze, die neuartig sind. Korrosionsschutz ist eine der bedeutendsten Funktionen organischer Beschichtungskompositionen für metallische Substrate. In der Literatur findet man viele Vorschläge zur Verbesserung des Schutzes von Beschichtungen gegen Korrosion, so z. B. bei H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen („Textbook of Paints and Coatings“), Band V, Stuttgart 1977, 46–103. Einerseits kann die Barrierenfunktion der Beschichtungskomposition verbessert werden, indem Korrosionsmittel wie Sauerstoff, Wasser und Ionen von metallischen Oberflächen ferngehalten werden, andererseits ist es möglich, Korrosionsschutzpigmente

zu benutzen, die chemisch oder elektrochemisch in den Korrosionsprozeß eingreifen, z. B. durch die Bildung unlöslicher Schichten mit Korrosionsprodukten oder durch Passivierung (Polarisierung) der metallischen Oberfläche. Metallchromate und Bleiverbindungen zählen zu den effektivsten Korrosionsschutzpigmenten. Metallchromate kommen viel zur Anwendung, insbesondere weil sie sowohl anodische als auch katodische Korrosion inhibieren. Heute gibt es gewisse Einwände gegen die Anwendung von Chromaten aufgrund ihrer potentiellen krebserregenden Wirkung. Ähnliche Einwände gibt es gegen die Anwendung von Bleiverbindungen wegen deren chronischer Toxizität.

Wir haben jetzt gefunden, daß gewisse Aminsalze von Ketosäuren ausgezeichnete Korrosionsschutzeigenschaften hervorrufen, wenn sie Beschichtungskompositionen zugemischt werden.

Dementsprechend sieht die vorliegende Erfindung Beschichtungskompositionen vor, die umfassen:

- a) ein organisches filmbildendes Bindemittel, und
 - b) eine korrosionshemmende Menge eines wasserunlöslichen Salzes einer
- i) Ketosäure, die die Formel (I) hat:



die dadurch gekennzeichnet ist, daß a 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, R-Substituenten gleich oder verschieden sind und ein jeder der Substituenten Wasserstoff, Halogen, Nitro, Cyano, CF_3 , $\text{C}_1\text{--C}_{15}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ -Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{--C}_{15}$ -Alkenyl, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Halogenalkyl, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyloxy, $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Thioalkyl, $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ -Aryl, $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryloxy, $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ -Alkaryl, $-\text{CO}_2\text{R}_1$ ist, wobei R_1 a) Wasserstoff, b) $\text{C}_1\text{--C}_{20}$ -Alkyl wahlweise unterbrochen durch ein oder mehrere O-, N- oder S-Atome, c) $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ -Alkaryl oder d) $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ -Aryl wahlweise substituiert mit einer oder mehreren Carboxylgruppen, ist, $-\text{COR}_1$, wobei R_1 seine vorhergehende Bedeutung hat, NR_2R_3 , wobei R_2 und R_3 gleich oder verschieden sind und ein jeder Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_{24}$ -Alkyl, wahlweise unterbrochen durch eine oder mehrere O-, S- oder NH-Gruppen ist, oder wenn a 1, 2, 3, 4 oder 5 ist, zwei benachbarte Gruppen R können die Atome sein, die benötigt werden, um einen anellierten Benzen- oder Cyclohexyrling zu bilden, und n ist eine ganze Zahl von 1 bis 10, und

ii) eines Amins der Formel II ist:



die dadurch gekennzeichnet ist, daß X, Y und Z gleich oder verschieden sind, und Wasserstoff sind, $\text{C}_4\text{--C}_{24}$ -Alkyl, wahlweise unterbrochen durch ein oder mehrere O-Atome, Phenyl, $\text{C}_7\text{--C}_9$ -Phenylalkyl, $\text{C}_7\text{--C}_9$ -Alkylphenyl, oder zwei von X, Y und Z zusammen mit dem N-Atom, mit dem sie verbunden sind, einen 5-, 6- oder 7gliedrigen heterozyklischen Rest bilden, der wahlweise ein weiteres Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefelatom enthält und wahlweise substituiert sein kann durch eine oder mehrere $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl-, Amino-, Hydroxy-, Carboxyl- oder $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Carboxylalkylgruppen. Das verbleibende X, Y und Z ist Wasserstoff, vorausgesetzt, daß X, Y und Z nicht gleichzeitig Wasserstoff sind.

Wenn a 3, 4 oder 5 ist und R Alkyl, Alkenyl, Halogenalkyl, Alkoxy oder Thioalkyl ist, dann enthalten solche Substituenten R vorzugsweise bis zu 4 Kohlenstoffatomen. Ist die Phenylgruppe durch CF_3 , Cycloalkyl, Aryl, Aryloxy, Alkaryl, $-\text{CO}_2\text{R}_1$, $-\text{COR}_1$, oder NR_2R_3 als R-Gruppe substituiert, ist vorzugsweise nur 1 oder 2 davon, insbesondere einer dieser Substituenten, vorhanden. Bevorzugte R-Substituenten sind, unabhängig voneinander, Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{15}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{--C}_8$ -Cycloalkyl, $\text{C}_2\text{--C}_{15}$ -Alkenyl, $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Halogenalkyl, Halogen, $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkoxy, Phenyl, Benzyl, $-\text{COOH}$, $-\text{COO-C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl, $-\text{CO-C}_1\text{--C}_4$ -Alkyl oder NR_2R_3 mit R_2 und R_3 als Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkyl oder zwei R zusammen bilden einen anellierten Benzoring.

Besonders bevorzugte R-Substituenten sind Wasserstoff, $\text{C}_1\text{--C}_{15}$ -Alkyl, Halogen, $\text{C}_1\text{--C}_8$ -Alkoxy oder zwei R zusammen bilden einen anellierten Benzoring. Sind nicht alle R Wasserstoff, ist ein R-Substituent, welcher nicht Wasserstoff ist, vorzugsweise in para-Stellung lokalisiert.

Beispiele für R = Halogen sind Fluor, Chlor, Brom und Jod, besonders Fluor, Chlor oder Brom, ganz besonders Chlor und Brom. $\text{C}_1\text{--C}_{15}$ -Alkylgruppen R umfassen Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl und n-Pentadecyl. $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ -Cycloalkylgruppen R umfassen Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cyclooctyl, Cyclodecyl und Cyclododecyl. $\text{C}_2\text{--C}_{15}$ -Alkenylgruppen R sind bevorzugt $\text{C}_2\text{--C}_7$ -Alkenylgruppen und können z. B. Vinyl, 2-Propenyl (Allyl), But-1-en-3-yl, But-3-en-1-yl, (2-Methyl)-prop-2-en-1-yl (Isobutenyl), Pent-1-en-yl, (5-Methyl)but-2-en-1-yl, Hex-1-en-yl oder Hept-1-en-yl sein. $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Halogenalkylgruppen R umfassen z. B. Chlormethyl, Brommethyl, Fluorpropyl, Isobutyl, Chlorpentyl, Chlorhexyl, Chloroctyl, Chlordecyl und Chlordodecyl. $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Alkoxygruppen R umfassen Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, Hexyloxy, Octyloxy, Decyloxy und Dodecyloxy. $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ -Thioalkylgruppen R sind Thiomethyl, Thioethyl, Thiopropyl, Thiobutyl, Thiopentyl, Thiohexyl, Thiooctyl, Thiodecyl und Thiododecyl. $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Arylgruppen R sind z. B. Phenyl- oder Naphthylgruppen. $\text{C}_7\text{--C}_{12}$ -Alkarylgruppen R umfassen Benzyl, Naph-2-ylmethyl, 1- oder 2-Phenylethyl oder 2- oder 3-Phenylpropyl. $\text{C}_6\text{--C}_{10}$ -Aryloxy ist z. B. Phenoxo oder Naphthoxy. CO_2R_1 -Gruppen R umfassen z. B. Carboxy, Carboxymethyl, Carboxyethyl, Carboxydecyl, Carboxyeicosyl, Carboxymethoxymethyl, Carboxymethylthiomethyl oder Carboxymethylaminomethyl, Carboxymethylphenyl oder Carboxymethylnaphthyl und Carboxyphenyl oder Carboxynaphthyl. COR_1 -Gruppen R sind z. B. die Acetaldehydgruppe, Acetyl, Propionyl, Butyryl, Dodecanoyl, Eicosanyl, Carbonylmethoxymethyl, Benzoyl oder Naphthoyl. NR_2R_3 -Gruppen R sind z. B. Methylamino, Ethylamino, Propylamino, n-Butylamino, Hexylamino, Octylamino, Dodecylamino, Octadecylamino, Eicosylamino, Tetracosylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Di-n-butylamino, Di-n-octylamino, Di-n-dodecylamino, Di-n-octadecylamino, Di-n-eicosylamino, Di-n-tetracosylamino, Methoxymethylamino, Methylthiomethylamino und Methylaminomethylamino.

R ist vorzugsweise Wasserstoff oder C_1-C_{16} -Alkyl und a ist 1, 2, 3 oder 4. C_4-C_{24} -Alkylgruppen X, Y und Z beinhalten vorzugsweise 6-24, besonders 8-14 C-Atome. Beispiele sind n-Butyl, sec-Butyl, tert-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, n-Eicosyl und n-Tetraeicosyl.

C_4-C_{24} Alkylradikale X, Y und Z, unterbrochen durch ein oder mehrere Sauerstoffatome umfassen z. B. 2-Ethoxypropyl, 1-Methoxybutyl, n-Butoxymethyl, 1-Methoxyoctyl, 1-Methoxydecyl, 1-Methoxydodecyl, 1-Methoxyhexadecyl, 1-Methoxyeicosyl, 1-Methoxytetraeicosyl und 2-Methoxyethoxymethyl.

C_7-C_9 -Phenylalkylgruppen X, Y und Z sind z. B. Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl, α -Methylbenzyl, α,α -Dimethylbenzyl oder 3-Phenylpropyl. C_7-C_9 -Alkylphenylgruppen X, Y und Z umfassen z. B. Toly, Xylyl, Ethylphenyl und Propylphenyl.

Heterocyclische Gruppen, die gebildet werden durch zwei der Bestandteile X, Y und Z, sind vorzugsweise gesättigt, im besonderen sind diese Gruppen 6gliedrig. Beispiele sind Piperidino, Morpholino, Thiomorpholino, Piperazino und 4- C_1-C_4 -Alkyl-piperazino.

Spezifische Beispiele von Ketosäuren der Formel I umfassen z. B. Benzoylessigsäure, 4-Chlorbenzoylessigsäure, 4-Brombenzoylessigsäure, 4-Nitrobenzoylessigsäure, 4-Trifluoromethylbenzoylessigsäure, 4-Methylbenzoylessigsäure, 2,4-Dimethylbenzoylessigsäure, 4-Cyclopentylbenzoylessigsäure, 4-Cyclohexylbenzoylessigsäure, 2-Propenylbenzoylessigsäure, 4-Chlormethylbenzoylessigsäure, 4-Methoxybenzoylessigsäure, 4-Thiomethylbenzoylessigsäure, 4-Phenylbenzoylessigsäure, 4-Naphthylbenzoylessigsäure, 4-Phenoxybenzoylessigsäure, 4-Naphthoxybenzoylessigsäure, 4-Tolylbenzoylessigsäure, 4-Methylnaphthylbenzoylessigsäure, 4-Carboxybenzoylessigsäure, 4-Methylcarboxybenzoylessigsäure, Benzoylpropionsäure, 4-Chlorbenzoylpropionsäure, 4-Methylbenzoylpropionsäure, 4-Nitrobenzoylpropionsäure, 2,6-Dimethylbenzoylpropionsäure, 2-Propenylbenzoylpropionsäure, 4-Chlormethylbenzoylpropionsäure, 4-Methoxybenzoylpropionsäure, 2-Thiomethylbenzoylpropionsäure, Benzoylbuttersäure, 4-Cyanobenzoylbuttersäure, 4-Methylbenzoylbuttersäure, 4-Chlorbenzoylbuttersäure, Benzoylpentansäure, 4-Nitrobenzoylpentansäure, 4-Methylbenzoylpentansäure, 4-Chlorbenzoylpentansäure, Benzoylhexansäure, 4-Methylbenzoylhexansäure, 4-Chlorbenzoylhexansäure, Benzoylheptansäure, 4-Methylbenzoylheptansäure, Benzoyloctansäure, 4-Methylbenzoyloctansäure, Benzoylnonansäure, 4-Methylbenzoylnonansäure, Benzoyldecansäure, 4-Methylbenzoyldecansäure, Benzoylundecansäure, 4-Methylbenzoylundecansäure.

Spezifische Beispiele von Aminen der Formel II sind:

n-Butylamin, Isobutylamin, tert-Butylamin, n-/Iso-/tert-amylamin, n-Hexylamin, n-Heptylamin, n-Octylamin, Isooctylamin, tert-Octylamin, n-Nonylamin, n-Decylamin, n-Dodecylamin, Isododecylamin, tert-Dodecylamin, n-Tridecylamin, Isotridecylamin, tert-Dodecylamin, n-Tridecylamin, Isotridecylamin, tert-Tridecylamin, n-Tetradecylamin, Isotetradecylamin, tert-Tetradecylamin, n-Octadecylamin, Isooctadecylamin, tert-Octadecylamin, n-Nonadecylamin, Isononadecylamin, tert-Nonadecylamin, n-Eicosamin, Isoeicosamin, tert-Eicosamin, n-Heneicosamin, Isoheneicosamin, tert-Heneicosamin, n-Docosamin, Isodocosamin, tert-Docosamin, n-Tricosamin, Isotricosamin, tert-Tricosamin, n-Tetracosamin, Isotetracosamin, tert-Tetracosamin, Benzylamin, Di-benzylamin, N-Benzylanilin, Di-n-butylamin, Di-isobutylamin, Di-isodecylamin, Di-tridecylamin, Di-isooctylamin, Di-tert-octylamin, Di-isotetradecylamin, Di-isotetradecylamin, Di-n-octadecylamin, Di-n-butylamin, Di-n-octylamin, Di-2-ethylhexylamin, Di-n-dodecylamin, Di-n-eicosylamin, Di-n-tetraeicosylamin, 3-Butoxypropylamin, Hexoxybutylamin, Nonyloxypropylamin, Anilin, N-Methyl-anilin, N-Ethylanilin, Tri-n-butylamin, Triisobutylamin, Tri-n-octylamin oder Gemische davon.

In Formel I ist n vorzugsweise 1 bis 8, ganz besonders 1 bis 4, z. B. 2 oder 3. Was die Substituenten X, Y und Z in Formel II anbelangt, so ist (sind) in bevorzugten Verbindungen mindestens eine, ganz besonders 2 davon, Wasserstoff (sekundäre oder primäre Amine). Jene X, Y und Z, die nicht Wasserstoff sind, sind vorzugsweise C_4-C_{24} Alkyl, Phenyl oder Benzyl, speziell C_8-C_{24} -Alkyl, ganz besonders C_8-C_{14} -Alkyl.

Ebenso bevorzugt sind Kompositionen dieser Erfindung, die dadurch gekennzeichnet sind, daß in den Formeln I und II a 1 bis 4 ist, R Wasserstoff, C_1-C_{15} -Alkyl, Halogen, C_1-C_4 -Alkoxy oder wenn a mindestens 2 ist, zwei benachbarte Gruppen R einen anellierten Benzolring bilden, n 2 bis 7 ist, X C_8-C_{14} -Alkyl ist und Y und Z Wasserstoff sind.

Die Ketosäuren der Formel I und die Amine der Formel II sind nicht neu, tatsächlich sind viele im Handel erhältlich. Die Ketosäuren der Formel I, in denen n 2 oder 3 ist, werden mit verwandten Verbindungen in der Deutschen Offenlegungsschrift 3338953 beschrieben. Diese deutsche Patentschrift beschreibt die genannten Ketosäuren oder deren wasserlösliche Alkali-, Ammonium-, Ammoniak- oder Alkanolaminsalze als nützliche Korrosionshemmstoffe in wässrigen Systemen, z. B.

Detergenzien, Kühlmittel, hydraulische Flüssigkeiten oder Kühlwasser. Es wird jedoch nichts über die Anwendung der genannten Ketosäuren oder spezifizierten Salze als Korrosionsinhibitoren in spezifischen wässrigen Systemen, wie Farben, erwähnt. Ebenso wird nichts zu wasserunlöslichen Aminsalzen genannter Ketosäuren erwähnt.

Die wasserunlösliche Salzkomponente b) von Beschichtungskompositionen der Erfindung kann aus den Ketosäuren der Formel I und den Aminen der Formel II durch Erhitzen der vereinigten Reaktanden bei 30–130°C, bevorzugt bei 50–60°C, wahlweise in einem Lösungsmittel wie z. B. Methanol, Xylol oder Tetrahydrofuran hergestellt werden.

Die von einer Ketosäure der Formel I und einem Amin der Formel II abgeleiteten wasserunlöslichen Salze sind neu und ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung. Bevorzugte Verbindungen und Substituenten sind dieselben, wie sie oben in den Beschichtungskompositionen dieser Erfindung beschrieben werden.

Die organische filmbildende Bindemittelkomponente a) der Beschichtungskompositionen der vorliegenden Erfindung kann jeder Filmbildner sein, der für lösungsmittelhaltige Beschichtungskompositionen geeignet ist, ganz besonders dann, wenn das Lösungsmittel Wasser ist. Beispiele solcher filmbildender Bindemittel sind Epoxidharze, Polyurethanharze, Aminoplastharze oder Gemische dieser Harze, oder eine basische wässrige Dispersion, oder Lösung eines sauren Harzes.

Von besonderem Interesse sind organische filmbildende Bindemittel für Beschichtungskompositionen auf Wasserbasis z. B. Alkydharze, Acrylharze, Zweikomponenten-Epoxidharze, Polyesterharze, die gewöhnlich gesättigt sind, wasserverdünnbare Phenolharze oder Dispersionen davon, wasserverdünnbare Harnstoffkunstharze und Vinyl/Acrylcopolymerharze.

Im spezielleren Fall können Alkydharze wasserverdünnbare Alkyde sein, solche wie lufttrocknende oder ofentrocknende Systeme, die auch in Kombination mit wasserverdünnbaren Melaminharzen angewendet werden können, oder Alkydemulsionen sowohl oxidativ als auch lufttrocknende oder ofentrocknende Systeme, die wahlweise in Kombination mit wäßrigen Acrylpolymeren oder -copolymeren, Vinylacetaten etc. angewendet werden.

Acrylharze können geradkettige Acryle, Acrylstercopolymere, Kombinationen oder Copolymere mit Vinylharzen z. B. Vinylacetat, oder mit Styrol sein. Diese Systeme können lufttrocknend oder ofentrocknend sein.

Wasserverdünnbare Epoxidharze in Kombination mit geeigneten Polyaminhärtern besitzen eine gute mechanische und chemische Stabilität. Durch die Polyaddition von Epoxidharz mit Amin werden Duroplaste erhalten, die eine sehr hohe Filmhärte aufweisen. Die Zugabe organischer Lösungsmittel ist nicht notwendig, wenn flüssige Epoxidharze für wässrige Systeme verwendet werden. Wenn Epoxy-Festharzdispersionen verwendet werden, ist eine geringe Menge eines Lösungsmittels für eine verbesserte Filmbildung notwendig.

Bevorzugte Epoxyharze sind jene, die auf aromatischen Polyolen, ganz besonders Bisphenolen, basieren. Die Epoxyharze werden im Zusammenhang mit einem Härter angewendet. Der letztgenannte kann besonders eine Amino- oder Hydroxyverbindung oder eine Säure oder ein Säureanhydrid oder eine Lewisäure sein. Beispiele dafür sind Polyamine, Polyaminoamide, Polysulfidpolymere, Polyphenole, Bortrifluorid und Komplexe davon, Polycarbonsäuren, 1,2-Dicarbonsäureanhydride oder Pyromellitdianhydrid.

Außer den Komponenten a) und b) können die Beschichtungskompositionen der Erfindung auch weitere Komponenten enthalten, so z. B. Pigmente, Farbstoffe, Extender und andere Zusatzstoffe, die bei Beschichtungskompositionen gebräuchlich sind. Die Pigmente können organisch, anorganisch oder metallisch sein, z. B. Titandioxid, Eisenoxid, Aluminiumbronze, Phthalocyaninblau etc. Ebenso ist es möglich, daneben Rostschutzpigmente, z. B. Pigmente, die Phosphate oder Borate enthalten, metallische Pigmente und Metalloxidpigmente (siehe Farbe und Lacke 88 [1982], 183) oder die Pigmente, die im Europäischen Patent A 54,267 beschrieben werden, anzuwenden. Beispiele für gleichzeitig anwendbare Extender sind Talk, Kreide, Tonerde, Baryt, Glimmer oder Kieselerde. Beispiele oder weitere Zusätze sind Fließmittel, Dispersionsmittel, Thixotropiermittel, Haftvermittler, Antioxidanten, Lichtstabilisatoren oder Härtungskatalysatoren.

Besondere Bedeutung erlangt die Zugabe von basischen Extendern oder Pigmenten. In gewissen Bindemittelsystemen, z. B. bei Acryl- und Alkydharzen, erzeugen diese einen synergistischen Effekt auf die Korrosionsinhibition. Beispiele für solche basischen Extender oder Pigmente sind Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Zinkoxid, Zinkcarbonat, Zinkphosphat, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumphosphat oder Gemische davon. Beispiele für Pigmente sind jene, die auf Aminoanthrachinon basieren.

Schließlich kann der Korrosionsinhibitor auch für neutrale Träger verwendet werden. Geeignete Träger sind ganz besonders pulverige Extender oder Pigmente. Diese Methode wird detaillierter in der Deutschen Offenlegungsschrift 3,122,907 beschrieben.

Außer der Komponente b) kann die Beschichtungskomposition auch weitere organische, metallisch-organische oder anorganische Korrosionsinhibitoren enthalten, so z. B. Salze von Nitroisophtalsäure, Tannin, Phosphorsäureester, technische Amine, substituierte Benzotriazole oder substituierte Phenole, wie sie in der Deutschen Offenlegungsschrift 3,146,265 beschrieben werden.

Die Beschichtungskompositionen entsprechend der Erfindung werden bevorzugt als Grundanstrichstoffe auf metallische Substrate, ganz besonders auf Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium, Aluminiumlegierungen oder Zink, verwendet. Hier können sie als sogenannte Konversionsbeschichtungen fungieren, in denen chemische Reaktionen, an der Grenzfläche zwischen dem Metall und der Beschichtung stattfinden. Die Anwendung der Beschichtung kann durch herkömmliche Methoden erfolgen, wie Sprühen, Pinsel-, Rollen- oder Tauchanstrich, Tauchen oder Galvanisierung, speziell durch Katodenablagerung. Abhängig davon ob der Filmbildner ein Harz ist, das physikalisch trocknet oder durch Hitze oder Bestrahlung gehärtet werden kann, erfolgt die Härtung der Beschichtung bei Raumtemperatur, durch Ofentrocknung oder durch Bestrahlung.

Die Korrosionsinhibitoren können der Beschichtungskomposition während der Herstellung der letzteren beigegeben werden, z. B. während der Zerteilung des Pigments durch Vermahlen. Der Inhibitor wird in einer Menge von 0,01–20 Gew.-%, bevorzugt von 0,5–5 Gew.-%, basierend auf dem Festkörpergehalt der Beschichtungskomposition, angewendet.

Seit kurzem gibt es ein steigendes kommerzielles Interesse an der Herstellung von Oberflächenbeschichtungen durch Elektroabscheidung, d. h. der Abscheidung eines filmbildenden Materials unter Einfluß eines elektrischen Potentials.

Verschiedene Beschichtungsmaterialien sind für diese Methode des Auftragens entwickelt worden, aber das Verfahren ist oft mit verschiedenen Nachteilen verbunden. So ist es speziell kompliziert, die gewünschten Schichtstärken der Korrosionsinhibition zu erreichen, wenn man diese Methode des Auftragens der Oberflächenbeschichtung anwendet.

Wir haben jetzt gefunden, daß die wasserunlösliche Salzkomponente b) der Beschichtungskompositionen der vorliegenden Erfindung sowohl den katodischen als auch den anodischen Elektrobeschichtungen vorzügliche Korrosionsschutzeigenschaften verleiht.

Als Komponente a) der aus wäßriger Lösung abscheidbaren Beschichtungskompositionen der vorliegenden Erfindung kann z. B. ein Epoxidharz benutzt werden, das wahlweise mit einem verkappten oder blockierten organischen Polyisocyanat vernetzt ist, Acrylharze, wahlweise und bevorzugt mit einem verkappten oder blockierten Isocyanat vernetzt, Acryl- oder andere ungesättigte Harze, vernetzt mittels Doppelbindung, Additionsprodukte von Epoxidharzen mit Aminen, Polycarbonsäuren oder deren Anhydride oder Aminocarbon-, Mercaptocarbon- oder Aminosulfonsäuren, Polyurethane, Polyester und Reaktionsprodukte von phenolischen Hydroxylgruppen enthaltenden Harzen mit einem Aldehyd und einem Amin oder einer Amino- oder Mercaptocarbon- oder Aminosulfonsäure, als auch Gemische dieser Harze.

Bevorzugte Additionsprodukte eines Epoxidharzes mit einem Amin sind Addukte eines Polyglycidylethers, welcher aus einem mehrwertigen Phenol oder einem mehrwertigen Alkohol stammen kann, mit einem Monoamin. Geeignete Polyglycidylether umfassen diejenigen aus zweiwertigen Alkoholen, wie Butan-1,4-diol, Neopentylglykol, Hexamethylenglykol, Oxyalkylenglykole und Polyoxyalkylenglykole, und dreiwertigen Alkoholen, wie Glycerin, 1,1,1-Trimethylolpropan und Additionsprodukte dieser Alkohole mit Ethylenoxid und Propylenoxid. Für Fachleute ist es verständlich, daß diese Polyglycidylether mehrwertiger Alkohole gewöhnlich verbessert sind, d. h., umgewandelt zu Polyglycidylethern mit längerer Kette und höherem Molekulargewicht, z. B. durch Reaktion mit einem zweiwertigen Alkohol oder Phenol, so daß die resultierenden Polyglycidylether Additionsprodukte mit passenden elektrochemisch abscheidbaren filmbildenden Eigenschaften durch Reaktion mit dem Sekundärmonoamin ergeben. Bevorzugte Polyglycidylether sind jene von mehrwertigen Phenolen, einschließlich Bisphenolen, wie Bisphenol F, Bisphenol A und Tetrabrombisphenol A und phenolischen Novolakharzen, wie Phenolformaldehyd oder Kresolformaldehyd-novolakharzen. Diese Polyglycidylether von Phenolen können verbessert werden, z. B. durch Reaktion mit

zweiwertigen Alkoholen oder Phenolen, wie sie bereits oben beschrieben wurden. Besonders bevorzugte Polyglycidylether sind Polyglycidylether von Bisphenol A, verbessert durch Reaktion mit Bisphenol A.

Monoamine, geeignet zur Bildung von Additionsprodukten mit Polyglycidylether, umfassen primäre, sekundäre oder tertiäre Amine. Sekundäre Amine sind bevorzugt, z. B. Dialkylamine, wie Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-isopropylamin, Di-n-butylamin, Di-n-octylamin und Di-n-dodecylamin oder Stickstoffheterocyclen, wie Piperidin oder Morpholin.

Bevorzugte sekundäre Monoamine sind sekundäre Alkanolamine, wie Diethanolamin, N-Methylethanolamin, N-Butylethanolamin, Diisopropanolamin, N-Methylisopropanolamin oder Di-n-butanolamin. Ein besonders bevorzugtes sekundäres Alkanolamin ist Diethanolamin.

Die so bevorzugten Additionsprodukte von Polyglycidylethern mit einem sekundären Monoamin sind Additionsprodukte von einem Polyglycidylether eines mehrwertigen Phenols, die mit einem sekundären Alkanolamin verbessert sein können. Hingegen sind besonders bevorzugte Additionsprodukte die eines Polyglycidylethers von Bisphenol A, verbessert durch Reaktion mit Bisphenol A, mit Diethanolamin.

Die Elektroabscheidung des organischen Harzes kann mittels herkömmlicher Verfahren durchgeführt werden. Die Pigmente können organisch, anorganisch oder metallisch sein, z. B. Titandioxid, Eisenoxid/Aluminiumbronze, Phthalocyaninblau etc. Ebenso ist es möglich, daneben Rostschutzpigmente, z. B. Pigmente, die Phosphate oder Borate enthalten, metallische Pigmente und Metalloxidpigmente (siehe Farbe und Lacke 88 [1982], 183) oder die Pigmente, die im Europäischen Patent A 54,267 beschrieben werden, anzuwenden.

Die Korrosionsinhibitorkomponente b) kann dem elektrochemisch abscheidbaren Beschichtungssystem während der Herstellung zugegeben werden, z. B. während der Zerteilung des Pigments durch Vermahlen, z. B. durch Verfahren, die im EP 107089 offenbart werden. Im anderen Falle können die Korrosionsinhibitoren in die nichtemulgierten Harze und ebenso in die vermahlenden Harze inkorporiert werden. Die Korrosionsinhibitoren werden bevorzugt in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-%, basierend auf dem Festkörpergehalt der elektrochemisch abscheidbaren Beschichtungskomposition, angewendet.

Die Elektroabscheidung ist innerhalb weniger Minuten, gewöhnlich einer Minute, bei einer Spannung von bis zu 500 Volt in den meisten Fällen ausreichend. In der Regel werden Spannungsprogramme, nämlich schrittweises Erhöhen der Spannung, angewendet.

Die Beschichtungskompositionen der vorliegenden Erfindung können auf jedes elektrisch leitende Substrat, besonders auf Metalle, wie Eisen, Stahl, z. B. Kaltwalzstahl, wahlweise behandelt mit Zinkphosphat oder galvanisiert, Kupfer, Zink und Aluminium, ganz besonders Zink oder Aluminiumlegierungen, angewendet werden.

Nach Elektroabscheidung des organischen Harzfilmes wird das Substrat mit destilliertem Wasser gespült, luftgetrocknet und bei erhöhter Temperatur, z. B. bis zu 500°F, gebrannt.

Weitere Gegenstände dieser Erfindung sind sowohl die Anwendung einer Beschichtungskomposition als Grundanstrichstoff auf metallischen Substraten, besonders auf Eisen, Stahl, Kupfer, Aluminium, Aluminiumlegierungen oder Zink, als auch eine Methode zur Herstellung eines organischen, korrosionsbeständigen Anstrichstoffes auf einer korrosionsfähigen metallischen Oberfläche, was die Behandlung der korrosionsfähigen metallischen Oberfläche mit einer Komposition entsprechend dieser Erfindung beinhaltet, sowie die Trocknung oder Härtung der Beschichtungskomposition, um eine getrocknete oder gehärtete Oberflächenbeschichtung auf der Metalloberfläche herzustellen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung weiter. Beispiele 1 bis 6 illustrieren die Herstellung der wasserunlöslichen Korrosionsinhibitorsalze, die in den Kompositionen der vorliegenden Erfindung angewendet werden. Die Prozentgehalte sind in Gew.-%, wenn nicht anders festgesetzt.

Beispiel 1: 9,0 Teile von 3-(4-methylbenzoyl)propionsäure, gelöst in 50 Teilen Tetrahydrofuran, werden mit 9,3 Teilen von tert-Tridecylamin, behandelt. Die erhaltene Lösung wird bei 60°C 30 Minuten erhitzt, abgekühlt und eingedampft. Es werden 17,1 Teile tert-Tridecylammonium 3-(4-methylbenzoyl)propionat in Form eines gelben Öls erhalten.

Elementaranalyse:

Berechnet:	C 73,7;	H 10,5;	N 3,6%
Gefunden:	C 73,4;	H 10,9;	N 3,9%

Beispiel 2: 10,3 Teile von 3-(2,4-Dimethylbenzoyl)propionsäure, gelöst in 50 Teilen Tetrahydrofuran, werden mit 10 Teilen tert-Tridecylamin behandelt. Bei Anwendung des Verfahrens wie in Beispiel 1 ergibt das 20 Teile tert-Tridecylammonium-3-(2,4-dimethylbenzoyl)propionat in Form eines gelben Öls.

Elementaranalyse:

Berechnet:	C 74,1;	H 10,6;	N 3,5%
Gefunden:	C 74,1;	H 11,1;	N 3,9%

Beispiel 3: Behandlung von 3-(2,4,6-Trimethylbenzoyl)propionsäure mit tert-Tridecylamin in der Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, ergibt tert-Tridecylammonium-3-(2,4,6-trimethylbenzoyl)propionat.

Elementaranalyse:

Berechnet:	C 74,5;	H 10,7;	N 3,3%
Gefunden:	C 74,3;	H 11,2;	N 3,7%

Beispiel 4: Behandlung von 3-(2,3,5,6-Tetramethylbenzoyl)-propionsäure mit tert-Tridecylamin in der Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, ergibt tert-Tridecylammonium-3-(2,3,5,6-tetramethylbenzoyl)propionat.

Elementaranalyse:

Berechnet: C 74,8; H 10,9; N 3,2 %

Gefunden: C 74,5; H 10,7; N 3,5 %

Beispiel 5: Behandlung von 3-(4-Dodecylbenzoyl)propionsäure mit tert-Tridecylamin in der Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, ergibt tert-Tridecylammonium-3-(4-dodecylbenzoyl)-propionat.

Elementaranalyse:

Berechnet: C 77,0; H 11,6; N 2,6 %

Gefunden: C 76,7; H 11,4; N 2,5 %

Beispiel 6: Behandlung von 3-(2-Naphthoyl)-propionsäure mit tert-Tridecylamin in der Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben, ergibt tert-Tridecylammonium-3-(2-naphthoyl)-propionat.

Elementaranalyse:

Berechnet: C 75,9; H 9,6; N 3,3 %

Gefunden: C 75,5; H 9,9; N 3,6 %

Beispiele 7 bis 12: Eine wasserlösliche alkalische Farbrezeptur mit einem Festkörpergehalt von 56,15 Gew.-% wird unter Anwendung der folgenden Rezeptur hergestellt:

60,03 Gew.-% Bayhydrol B (30% in Wasser)

0,14 Gew.-% Servosyn WEB (8%)

0,28 Gew.-% Ascinin

18,18 Gew.-% Bayferrox 130 M

5,15 Gew.-% Heladol 10

10,6 Gew.-% Mikronisierter Talk

0,2 Gew.-% Aerosil 300

1,06 Gew.-% ZNO

0,9 Gew.-% Butylglycol

0,05 Gew.-% Aluminiumoctoat

0,46 Gew.-% Wasser

1,12 Gew.-% (2 Gew.-% Festkörpergehalt) jedes der Beispiele 1 bis 6 wird in separate Proben der Farbrezeptur verteilt.

Jede Anstrichprobe wird auf Kaltwalzstahlplatten mit einer Beschichtungstärke von 55–60 µm aufgetragen und 72 Stunden bei 20°C getrocknet. Ein Ritz (70 × 0,5 mm) wird als definierte Beschädigung des Anstrichstoffes angewendet.

Die angestrichenen Platten werden dann in eine abgeschlossene Kammer gegeben und 840 Stunden kondensierter Feuchtigkeit bei 40°C/100% relativer Luftfeuchtigkeit ausgesetzt.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle I zusammengefaßt:

Tabelle I

Beispiel	Korrosionsinhibierendes Additiv	% Additiv	Bewertung der Beschichtung	Bewertung des Metalls	Korrosionsschutzwert (CP)
–	Kontrolle	Null	3,4	1,5	4,9
7	Produkt von Beispiel 1	2	6,0	5,8	11,8
8	Produkt von Beispiel 2	2	6,0	5,8	11,8
9	Produkt von Beispiel 3	2	5,9	3,8	9,7
10	Produkt von Beispiel 4	2	5,2	5,7	10,9
11	Produkt von Beispiel 5	2	4,2	1,8	6,0
12	Produkt von Beispiel 6	2	5,9	5,8	11,7

Eine ähnliche Serie angestrichener Platten wird ebenfalls angerissen und einem Salzspraytestverfahren (168 Stunden), wie in ASTM B 117 spezifiziert, unterzogen.

Am Ende des Tests wird die Beschichtung entfernt und die Korrosion des Metalls am Querschnitt (wie in DIN 53,167 spezifiziert) und der Rest der Oberfläche bewertet. In jedem Fall wird die Bewertung auf der Grundlage einer sechsstufigen Skala vorgenommen. Der Korrosionsschutzwert (CP) ergibt sich aus der Summe der Bewertung der Beschichtung und der Metalloberfläche. Je höher dieser ist, desto effektiver ist der getestete Inhibitor.

Die Ergebnisse des Salzspraytests sind in der Tabelle II zusammengefaßt:

Tabelle II

Beispiel	Korrosionsinhibierendes Additiv	% Additiv	Bewertung der Beschichtung	Bewertung des Metalls	Korrosionsschutzwert (CP)
13	Kontrolle	Null	3,0	0,6	3,6
14	Produkt von Beispiel 1	2	5,2	5,6	10,8
15	Produkt von Beispiel 2	2	4,9	5,5	10,4
16	Produkt von Beispiel 3	2	3,6	3,4	7,0
17	Produkt von Beispiel 4	2	3,0	1,7	5,3
18	Produkt von Beispiel 5	2	4,4	5,5	9,9

Beispiele 19–23: Eine Alkydharzfarbe wird entsprechend der folgenden Rezeptur hergestellt:

40 Teile von Alkthalat® 380 (60% Lösung in Xylen), Alkydharz hergestellt von Reichhold Albert Chemie AG,

10 Teile von Eisenoxid rot 225 hergestellt von Bayer AG, 13,6 Teile von Talk (mikronisiert),

13,6 Teile von Talk (mikronisiert),

13 Teile mikronisiertes Kalziumkarbonat (Millicarb®, Pluss-Stafer AG),

0,3 Teile des Hautbildungsverhinderungsmittels Luaktin® (BASF),

0,6 Teile von Kobaltnaphthenat (8% Metall) und

22,5 Teile einer 6:40-Mischung von Xylen/Propylenglycolmonomethylether.

Die Farbe wird mit Glaskugeln zu einer Pigment- und Füllstoffteilchengröße von 10–15 µm vermahlen. Die Korrosionsinhibitoren, aufgezeigt in Tabelle III, werden vor dem Vermahlen zugesetzt.

Die Farbe wird auf sandstrahlgeblasene Stahlbleche mit der Abmessung 7 × 13 cm in einer Beschichtungsstärke bis ca. 50 µm nach dem Trocknen aufgesprüht. Nachdem die Proben 7 Tage bei Zimmertemperatur getrocknet wurden, werden sie 60 Minuten einer Nachhärtung bei 60°C unterzogen.

Zwei kreuzförmige Schnitte mit einer Länge von 4 cm werden mittels eines Bondar-cross-cut-Apparates in die gehärtete

Farboberfläche bis zum Metall geschnitten. Die Kante wird durch Anwendung eines Kantenschutzmittels (Icosit® 225) geschützt.

Die Proben werden jetzt einem Salzspraytest, wie in ASTM B 117 spezifiziert, der 600 Stunden dauert, unterzogen. Nach jeweils 200 Stunden Stehen an der Luft wird der Zustand der Beschichtung bewertet, besonders der Grad der Blasenbildung (wie in DIN 53,209 spezifiziert) am Querschnitt und an der Farboberfläche und ebenfalls der Grad der Rostbildung (wie in DIN 53,210 spezifiziert) auf der gesamten Oberfläche.

Am Ende des Tests wird die Beschichtung durch Behandlung mit konzentrierter Natriumhydroxidlösung entfernt und die Korrosion des Metalls am Querschnitt (wie in DIN 53,167 spezifiziert) und auf dem Rost der Oberfläche bewertet. In jedem Fall erfolgt die Bewertung mittels einer 6-Punkte-Skala. Die Summe aus der Bewertung der Beschichtung und der Bewertung der Metalloberfläche ergibt den Korrosionsschutzwert CP. Je höher dieser ist, um so effektiver ist der getestete Inhibitor.

Die Ergebnisse der Salzspraytests sind in der Tabelle III aufgezeigt.

Tabelle III

Beispiel	Korrosionsinhibierendes Additiv	% Additiv	Bewertung der Beschichtung	Bewertung des Metalls	Korrosionsschutzwert (CP)
19	Kontrolle	–	2,0	0,8	2,6
20	Produkt von Beispiel 2	2	2,2	2,0	4,2
21	Produkt von Beispiel 3	2	2,2	1,7	3,9
22	Produkt von Beispiel 1	2	2,6	4,4	7,0

Beispiel 24: Ein selbstvernetzendes Acrylester/Styrolcopolymer wird entsprechend der folgenden Rezeptur hergestellt:

147,2 Teile Acronal S 760 (50% wäßrige Lösung Acrylester/Styrolcopolymer)

0,2 Teile Pigmentdistributionshilfe

2,0 Teile Butylglycol

2,0 Teile Lackbenzin

1,0 Teile Nopco 8034

38,0 Teile Millicarb

2,7 Teile Produkt von Beispiel 1

16,6 Teile Bayferrox 130H

Die Farbe wird, wie in den Beispielen 7 bis 12 beschrieben, angewendet und die präparierten Bloche werden dem Salzsprayverfahren, wie in den Beispielen 19 bis 23 zuvor beschrieben, (120 Stunden) unterzogen.

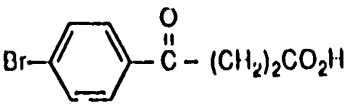
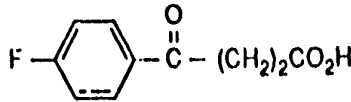
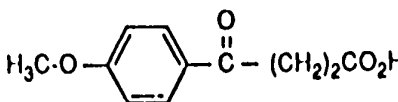
Die Ergebnisse sind in Tabelle IV dargelegt.

Tabelle IV

Beispiel	Korrosionsinhibierendes Additiv	% Additiv	Bewertung der Beschichtung	Bewertung des Metalls	Korrosionsschutzwert (CP)
–	Kontrolle	Null	4,4	3,8	8,2
24	Produkt von Beispiel 1	2	4,8	3,9	10,8

Beispiele 25–35: Die folgenden Beispiele sind aus den Säuren (A) und Aminen (B) unter Verwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Verfahrens hergestellt.

Beispiel	A	B	Analyse	
			ber.	gef.
25	$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 75.48 H 11.06 N 3.03	74.54 11.17 2.74
26	$\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 76.07 H 11.25 N 3.03	75.48 11.74 2.87
27	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 74.07 H 10.62 N 3.46	77.65 10.74 5.35
28	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 74.46 H 10.74 N 3.34	73.85 11.01 3.89
29	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 74.82 H 10.85 N 3.23	73.93 11.09 3.24
30	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 75.17 H 10.96 N 3.13	74.60 11.22 3.27
31	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 76.45 H 10.80 N 3.88	77.23 10.36 4.16
32	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	$^1\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 65.93 H 9.07 N 4.57	67.07 9.23 3.40

Beispiel	A	B	Analyse	
			ber.	gef.
33		$^{13}\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 60.52 H 8.39 N 3.06	60.04 8.81 3.44
34		$^{13}\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 69.87 H 9.62 N 3.54	69.59 10.32 3.71
35		$^{13}\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NH}_2$	C 70.76 H 10.07 N 3.44	69.18 9.75 4.78

Beispiele 36–39: Eine wäßrige alkalische Farbstoffzusammensetzung wird, wie in den Beispielen 7 bis 12 beschrieben, hergestellt. Die Ergebnisse des Feuchtigkeitstestes werden in Tabelle V zusammengefaßt.

Tabelle V

Beispiel	Korrosionsinhibierendes Additiv	% Additiv	Bewertung der Beschichtung	Bewertung des Metalls	Korrosionsschutzwert (CP)
36	Produkt von Beispiel 27	2	4,2	4,3	8,5
37	Produkt von Beispiel 28	2	4,2	5,4	9,6
38	Produkt von Beispiel 30	2	4,4	5,9	10,3
39	Produkt von Beispiel 32	2	5,2	5,9	11,1

Beispiel 40–48: Eine ähnliche Serie von angestrichenen Platten wird ebenfalls angerissen und einem Salzspraytestverfahren (168 Stunden), wie zuvor beschrieben, unterzogen. Die Ergebnisse dieses Tests sind in Tabelle VI zusammengefaßt.

Tabelle VI

Beispiel	Korrosionsinhibierendes Additiv	% Additiv	Bewertung der Beschichtung	Bewertung des Metalls	Korrosionsschutzwert (CP)
40	Produkt von Beispiel 25	2	2,8	1,3	4,1
41	Produkt von Beispiel 26	2	3,4	0,6	4,0
42	Produkt von Beispiel 27	2	2,4	3,5	5,9
43	Produkt von Beispiel 28	2	2,7	4,1	6,8
44	Produkt von Beispiel 29	2	2,3	3,4	6,3
45	Produkt von Beispiel 30	2	2,4	4,7	7,1
46	Produkt von Beispiel 31	2	2,4	5,5	7,9
47	Produkt von Beispiel 32	2	3,4	5,7	9,1
48	Produkt von Beispiel 35	2	2,0	3,7	5,7