



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 254 947 A1

4(51) C 09 D 5/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 09 D / 297 773 7	(22)	17.12.86	(44)	16.03.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Forschung und Rationalisierung Lacke und Farben Magdeburg, Fichtestraße 29, Magdeburg, 3014, DD
(72)	Medrow, Hans, Dipl.-Chem.; Harder, Uwe, Dipl.-Ing.; Gräfe, Wolfgang, Dipl.-Chem., DD

(54)	Wäßrige wärmehärtbare Beschichtungsmassen zur Herstellung von dickschichtigen Korrosionsschutzüberzügen
------	---

(55) Wäßrig, Dispersion, Beschichtungsmasse, wärmehärtend, dickschichtig, Unterbodenschutz

(57) Die Beschichtungsmassen stellen wäßrige Dispersionen dar, mit denen in einem Auftrag hohe Schichtdicken nach der Wärmehärtung bis 453 K erreicht werden. Sie sind besonders für den Unterbodenschutz an Fahrzeugen geeignet. Die Beschichtungsmassen auf der Basis von Polymerdispersionen enthalten neben den üblichen Bestandteilen besonders behandelte Polymerpulver, ein Festkörpervolumen über 60 %, einen Wassergehalt von weniger 32 Vol.-% und maximal 8 Vol.-% organische Lösungsmittel, davon maximal 4 Vol.-% wassermischbare Lösungsmittel.

Patentansprüche:

Wäßrige wärmehärtende Beschichtungsmassen zur Herstellung von dickschichtigen Korrosionsschutzüberzügen, die bei Temperaturen bis 453 K härtbar sind, aus wäßrigen Polymerdispersionen, Korrosionsschutzpigmenten, Füllstoffen, Hilfsstoffen, Lösungsmitteln und Polymerpulver bestehen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Beschichtungsmassen mit niedrig bis mittelmolekularen Harzen präparierte Polymerpulver enthalten, ein Festkörpervolumen von $>60\%$, einen Wassergehalt von $\leq 32\text{ Vol.}\%$ und maximal $8\text{ Vol.}\%$ organische Lösungsmittel, davon maximal $4\text{ Vol.}\%$ wassermischbare Lösungsmittel, aufweisen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die erfindungsgemäße Beschichtungsmasse wird zur Herstellung von dickschichtigen Korrosionsschutzüberzügen auf Metallen, vorwiegend Eisen und Stahl, angewendet, wobei wärmehärtend bis 453 K oder lufttrocknend haltbare, abriebfeste, haftfeste, hochelastische feuchtigkeits-, chemikalien-, öl- und kraftstoffresistente Schutzfilme von hoher Schichtdicke in einem Auftrag gebildet werden, die besonders für den Autounterbodenschutz geeignet sind. Die Beschichtungsmasse kann auf blankem, unbehandeltem oder auch auf z. B. elektrophoretisch grundierten Metalloberflächen angewendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Von den sowohl gegen Korrosion, Salze, Kraftstoffe, Motorenöl und Abrieb bzw. Steinschlag beständigen, dickschichtig verarbeitungsfähigen Beschichtungsmassen sind solche auf PVC-Plastisol-, Bitumenkautschuk- oder Bitumenwachsbasis bekannt, deren allen gemeinsam ist, daß sie mit organischen Lösungsmitteln formuliert und rheologisch applikationsfähig eingestellt werden. Obwohl sie eine gesundheitliche Arbeitsplatz- und Umweltbelastung sowie eine potentielle Brandgefahr darstellen, sind sie infolge ihrer problemlosen technischen Handhabung noch vorherrschender Stand der Technik, insbesondere bei Einbrenntemperaturen bis 433 K.

Die Nutzung von Beschichtungsmassen auf der Basis wäßriger Dispersionen dagegen stößt stets von neuem auf das Problem der Wasserentfernung aus dem sich bildenden Film bei höheren Einbrenntemperaturen bis zu 433 K. Kritisch sind dabei mehrere Faktoren des physikalischen Temperaturverhaltens von Wasser. Die Volumenvergrößerung bei der Phasenumwandlung von Wasser in Wasserdampf auf ungefähr den 1000fachen Wert und der temperaturabhängige Dampfdruckanstieg von Wasser zwischen 293 K bis 373 K auf einen 250fachen Druck, darunter von 293 K bis 373 K, dem Wassersiedepunkt, bereits auf das 43fache, konkurrieren dabei mit der relativ schnell einsetzenden Filmbildung in der Wärme. Kleinste Wassereinschlüsse können bereits zu größeren Blasen führen, die Konsistenz bzw. Elastizität des sich bildenden Films ist weit geringer als die Kraft der Volumenvergrößerung bei der temperaturbedingten Wasserdampfbildung, der Wasserdampf entweicht also unter Reißbildung.

Um die negativen Folgen dieser naturgesetzlichen Bedingungen zu umgehen, sind bereits verschiedene Mittel und Verfahren in Vorschlag gebracht worden.

So wird bei der Applikation der Dispersions-Korrosionsschutzmasse nach DE-OS 2012463 die Einbrenntemperatur mit 383 K noch relativ niedrig angesetzt, um Reiß- und Blasenbildungen bei der Filmbildung zu vermeiden. Nach DD-PS 129662 und DD-PS 202297 wird die Einbrenntemperaturgrenze gemäß den allgemeinen Lackierbedingungen der Automobilindustrie auf 423 bzw. 433 K angehoben, wobei als Mittel und Methoden, „eine kurze Phasentrennungsperiode zwischen der Festsubstanz und dem Dispersionswasser“ zu erreichen (vgl. DD-PS 129662, S. 4, Zeilen 7 und 8) vorgeschlagen werden, hydrophile Verdickungsmittel zu minimieren, dispersionsdestabilisierende Agenzien anorganischer oder organischer Zusammensetzung, die besonders in der Wärme wirksam werden, einzusetzen und vorrangig anorganische Pigmente und Füllstoffe mit einem geringen Wasserbedarf zu verwenden. Die Erwartungen, daß diese Maßnahmen zum sicheren Erfolg führen, konnten bisher von der Praxis nicht bestätigt werden. Offensichtlich reicht selbst die Kombination der bisher vorgeschlagenen Maßnahmen nicht aus, beim Einbrennen in kürzester Zeit Wasser problemlos in großer Menge aus dem sich bildenden Film zu entfernen. Die Rezepturen nach DD-PS 129662 und 202297 weisen nämlich mit ca. $55\text{ Vol.}\%$ noch einen sehr hohen Wassergehalt auf. Weiterhin sind sie auf der Basis von Dispersionen mit niedriger Filmbildungstemperatur, also mit schneller Filmbildungsfähigkeit, formuliert. Die so aufgebauten Beschichtungsmassen sind daher nur auf sehr umständliche Weise, also z. B. durch Vorschaltung einer längeren Abdunststrecke bei Normaltemperatur und eine flache Aufheizkurve verfilmbar, damit aber einem technologischen Regime mit hoher Raum-Zeit-Energie-Ausbeute nicht zugänglich.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, wäßrige Beschichtungsmassen für den Metallkorrosionsschutz, vorzugsweise Auto-Unterbodenschutz, zu entwickeln, bei denen der Einfluß des Wassergehalts auf das Verfilmungsverhalten bei Einbrenntemperaturen bis zu 453 K sich nicht störend bemerkbar macht.

Wesen der Erfindung

Es ist Aufgabe der Erfindung, bei den dispersionshaltigen antikorrosiven Beschichtungsmassen den Wassergehalt bei konstanter Verarbeitungsviskosität erheblich abzusenken, den Endpunkt der Filmbildung zu verzögern und die Phasentrennung von Wasser und Festkörper zu erleichtern, um bei Hitzehärtung das Wasser oder Filmstörungen aus dem Film zu entfernen. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß wäßrige Beschichtungsmassen auf der Basis von Plast- und/oder Elastdispersionen in der Weise formuliert werden, die bei voller Wahrung ihrer rheologischen Applikationsfähigkeit maximal

noch 32 Vol.-% Wasser enthalten. Das erreicht man überraschenderweise, wenn man einen hohen Anteil an Polymerpulvern als organischen Füllstoff einsetzt, die man mittels organischer Harzlösungen aus niedrig- bis mittelmolekularen Polymeren präpariert. Zweckmäßigerweise setzt man so präparierte Polymerpulver zu ca. 30 Vol.-% ein. Die Beschichtungsmassen enthalten 4 Vol.-% hochsiedende wassermischbare Lösungsmittel vorzugsweise Propylenglykol. Weiterhin sind bei der Dispersionsbindemittelauswahl vorteilhaft solche mit einer Glasktemperatur von ca. 323 bis 393 K auszuwählen. Insgesamt resultiert auf die genannte Weise eine wäßrige Dispersionsbeschichtungsmasse mit überraschend niedrigem Wassergehalt bei Beibehaltung der Vorteile derartiger Systeme, wie Wegfall organischer Lösungsmittel, verbesserter Brand- und Umweltschutz. Dabei verfährt man folgendermaßen:

Wasser und Hilfsstoffe, insbesondere Emulgatoren, werden im gesamten für die Formulierung vorgesehenen Umfang vorgelegt. In diesem wird zuerst die zur Präparation ausgewählte Harzlösung fein emulgiert. Darauf wird das Polymerpulver zugegeben und die Suspension intensiv gerührt. Nach der so erfolgten Präparation des eingesetzten Polymerpulvers in einer ersten Dispergierstufe werden der größere Anteil der Polymerdispersion, die anorganischen Pigmente und Extender hinzugefügt und fertig dispergiert. Am Schluß wird die Beschichtungsmasse mit einem weiteren Anteil Polymerdispersion unter Rühren aufgefüllt und mit Verdicker applikationsfähig eingestellt. Für die genannten Positionen kommen zum Beispiel aber nicht ausschließlich folgende Rohstoffe in Frage:

- Polymerpulver: Polyvinylchlorid als Suspensions- oder Emulsionspolymerisat, Chlorkätschuk, Polyvinylacetat-, Homo- und -Copolymerisat, Polyethylen, Terpolymerisat auf der Basis von Ethylen, Vinylacetat und Vinylchlorid.
- Polymerdispersionen: Co-, Ter- und Mischpolymerisate auf der Basis von Acrylsäureethylester, Styren, Methacrylsäuremethylester, Acrylamid, Acrylsäure einer Glasktemperatur von >323 K oder Dispersionen von Elastomeren aus Butadien, Styren und/oder Acrylsäure bzw. -derivaten;
- Anorganische Pigmente und Füllstoffe: Eisenoxiden, Zinkchromat, -phosphat, -borat, Bleisilikochromat, Calcit (Calciumcarbonat), Schwerspat, Glimmer

Ausführungsbeispiele

(Angaben in Masseteilen)

Beispiel 1

Zu einer Vorlage, bestehend aus 50 Teilen Wasser und 35 Teilen Propylenglykol, 2 Teilen Ethylenoxidaddukt eines Alkylphenols, 4 Teilen Natriumsalz einer niedermolekularen Polyacrylsäure, 0,3 Teilen Natrium-Kalium-Hexametaphosphat werden 85 Teile einer Methylsilikonharzlösung zugegeben und intensiv vermischt, bis die Bindemittelglobulen in einem hohen Verteilungsgrad vorliegen. In die Trombenmitte werden 260 Teile Polyethylenpulver eines Niederdruckpolyethylens mit einer Dichte von 0,96 zugegeben und mittels hydraulischer Verreibung oberflächlich mit den Harzmolekülen abgesättigt. Danach werden 180 Teile Acrylatdispersion mit einer Teilchengröße kleiner 90 nm, die eine Glasktemperatur von größer 320 K hat, zur Verdünnung zugegeben. Für den Korrosionsschutz werden 100 Teile Korrosionsschutzpigmente wie Zinkphosphat, Bleisilicochromat oder Zinkgelb, 60 Teile Eisenoxidrot, 20 Teile Eisenoxidschwarz, 0,7 Teile Rostinhibitor sowie 30 Teile Calcit und 30 Teile Schwerspat für die Füllung zugegeben und dispergiert. Mit 140 Teilen Polyacrylatdispersion mit einer Teilchenfeinheit von 90 nm und einer Glasktemperatur von größer 340 K wird aufgefüllt und mit 3 Teilen Verdicker die Viskosität eingestellt.

Dieser Beschichtungsmasse wird vorteilhafterweise als dickschichtige, langlebige Unterbodenschutzmasse von Fahrzeugen aller Art, wie PKW, Omnibusse, Nutzfahrzeuge aller Art und Schienenfahrzeuge eingesetzt. Sie wird vorzugsweise hydraulisch-pneumatisch in Schichtdicken von mindestens 250 µm Trockenschichtdicke aufgetragen und bei Temperaturen bis zu 453 K wärmegehärtet. Diese Beschichtung zeichnet sich insbesondere durch einen hohen mechanischen Widerstand gegen Steinschlag und Abrieb aus, ist haftfest auch bei Feuchtigkeitsbelastung und gegen Winterdienstmittel sowie Kraftstoffe und Motorenöl beständig.

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wird die Behandlung der Pulver an Stelle mit Siliconharz mit 60 Teilen DCPD-haltigen Harzlösungen, die zuvor auf einen pH-Wert von 9 eingestellt wurden, an 285 Teilen PVC-Pulver vorgenommen. Diesem Gemisch wird eine Elastdispersion mit einer Teilchengröße größer 150 nm auf der Basis von Butadien, Styren und Acrylsäure und/oder -derivate zugegeben und danach in gleicher Weise wie im Beispiel 1 verfahren.

Beispiel 3

Die Präparationslösung, bestehend aus 60 Teilen Wasser, 3 Teilen Ethylenoxidaddukt eines Alkylphenols, 4 Teilen eines Natriumsalzes einer niedermolekularen Polyacrylsäure, 30 Teilen Propylenglykol und 50 Teilen Methylsiliconharz bzw. Methylphenylsiliconharzlösung niedermolekular, wird mit 180 Teilen Polyethylenpulver versetzt und dieses damit unter Rühren auf der Oberfläche abgesättigt. Danach werden 350 Teile wäßrige Acrylharzdispersion mit Teilchengrößen unter 90 nm und einer Glasktemperatur von größer 330 K zugegeben und darauf weitere 150 Teile PVC-Pulver eines Emulsionspolymerisats und 150 Teile Korrosionsschutzpigmentmischung aus Eisenoxidrot, Eisenoxidschwarz und Zinkphosphat eingetragen. Mit 2,7 Teilen Verdicker wird die Verarbeitungviskosität eingestellt.

Mit diesem Beschichtungsstoff sind mühelos Trockenschichtdicken zwischen 300 und 600 µm mit einem Applikationsgang erreichbar. Das Festkörpervolumen beträgt 63 %. Diese Beschichtungsmasse eignet sich insbesondere für Trocknungstemperaturen von 373–453 K. Mit diesem Anstrichstoff ist anwendungstechnisch wie im Beispiel 1 zu verfahren.

Beispiel 4

Gemäß Beispiel 3 wird die Präparationslösung unter Verwendung von chloriertem Polyethylen hergestellt und mit 180 Teilen PVC-Suspensionspolymerisatpulver versetzt. Als Polymerdispersion wird ein Butadien-Styrol Acrylnitril-Latex zugegeben und entsprechend Beispiel 3 weiter verfahren.

Die Beschichtungsmasse eignet sich vorzugsweise für Einbrenntemperaturen zwischen 373 und 453 K. Die entstehende Beschichtung ist elastisch, hochabriebfest und beständig gegen Öl, Kraftstoff und Winterdienstmittel.