

Der aus den Quadrupol-Kopplungskonstanten ermittelte Wert des Feldgradienten  $q$  setzt sich also grundsätzlich aus zwei Teilen zusammen, deren erster auf dem Ionencharakter  $i$  und deren zweiter auf der Bastardisierung beruht. Nun kann aber bei einem Ionencharakter von 90% oder mehr, wie man ihn bei allen Alkalihalogeniden findet, aus energetischen Gründen die Bastardisierung keine merkliche Rolle spielen; in diesen Fällen ist also das auf Grund der Quadrupol-Kopplungskonstanten erhaltene Ergebnis, daß es sich um nahezu reine Ionenbindungen handelt, eindeutig. Für andere Verbindungen der Halogene Cl, Br, I konnten Dailey und Townes<sup>63)</sup> folgende allgemeine Regel aufstellen: ist eines dieser Atome an ein Atom gebunden, das merklich elektropositiver ist, — sie geben an mehr als 0,25 Einheiten in der Paulingschen Skala der Elektronegativität — so ist die Bindung eine sp-Bastardbindung mit etwa 15% s-Charakter. In allen anderen Fällen kann die Bastardisierung vernachlässigt werden. Unter Beachtung dieser Regel kann der Ionencharakter  $i$  aus der gemessenen Quadrupol-Kopplungskonstanten  $eQq$  mit, wie die Autoren angeben, „ziemlich zufriedenstellender Genauigkeit“ bestimmt werden.

Die Anwendung von Messungen der Kernquadrupol-Kopplungskonstanten auf Fragen, die für den Chemiker von Interesse sind, hat aus den oben angedeuteten Gründen noch nicht das Ausmaß erreicht, wie bei der Elektronenresonanz und kern-magnetischen Resonanz. Es sind jedoch elektrische Kräfte, die für den Aufbau von Molekülen in erster Linie verantwortlich sind und die Quadrupolmomente sind unmittelbar an die elektrischen Felder in Molekülen gekoppelt. Aus diesem Grunde kann man wohl annehmen, daß auch die Untersuchung von Kernquadrupol-Resonanzen in der Zukunft noch weitere interessante Einblicke in die Struktur von Molekülen geben kann.

<sup>63)</sup> B. D. Dailey u. C. H. Townes, ebenda 23, 118 [1955].

eingegangen am 29. Juni 1956

[A 741]

## Wash-Primer

Von Dr. GERHARD MÜLLER, Dr. RUDOLF BOCK, Dr. KONRAD HOFFMANN  
und Ing. R. KREINHÖFNER

Farbwerke Hoechst AG., Frankfurt/M.-Höchst

ird über einen reaktionsfähigen Haftgrund für Anstriche, besonders auf Metallen, berichtet, der als Hauptkomponenten Polyvinylbutyral, basisches Zinkchromat und Phosphorsäure enthält. Optimale Film-Eigenschaften werden mit dem „Zweitopf-Primer“ erzielt, während bei dem „Eintopf-Primer“ die Haltbarkeit des Grundierungsmisches auf Kosten der Haftfestigkeit erreicht wird.

### Einleitung

In der Korrosionsschutztechnik hat ein 1949 von R. L. Whiting, P. F. Wangner und N. J. Bloomfield<sup>1)</sup> angegebene Haftgrundverfahren mit den Hauptkomponenten Polyvinylbutyral, Phosphorsäure und basischem Zinkchromat, der sog. „Wash Primer“, Bedeutung gewonnen. Dabei wird eine dünne, schnell trocknende Schicht hergestellt, die sich außergewöhnlich fest mit Metallen verbindet und auf der Anstriche sehr gut haften; außerdem bietet ein solcher „Haftgrund“ einen gewissen Korrosionsschutz, hat jedoch nicht die Aufgabe, die Oberfläche zu reinigen oder zu entfetten<sup>2)</sup>. Die Lackindustrie verbraucht hierfür die Hauptmenge (ca. 70–80%) des in der Welt hergestellten Polyvinylbutyrals; laut Bericht der United States Tarif Commission erzeugten allein die USA 1950–1953 jährlich ca. 6000 t Polyvinylbutyral mit einem Wert von über 60 Mil. DM. Für 1954 haben sich die dort erzeugten Mengen auf 8000 t, für 1955 auf schätzungsweise 10000 t erhöht. Diese Steigerung dürfte allerdings auch auf verstärkte Verwendung von Polyvinylbutyral für Mehrschichtsicherheitsgläser zurückzuführen sein.

Dem Verfahren liegen zu Grunde: a) die ausgezeichnete Haftfähigkeit von Polyvinylbutyral auf verschiedenen Metallen, b) die Kenntnis, daß Zinkchromat die Haftfestigkeit von Lackfilmen auf Leichtmetallen (besonders Al) steigert, c) die Wirkung der Phosphorsäure-Behandlung von Eisen zum Beizen der Oberfläche, um darüberliegende Lackschichten besser zu verankern, d) der Korrosionsschutz durch Passivierung mit Chromaten.

Von üblichen Grundierungen unterscheidet sich der „Wash-Primer“ dadurch, daß er ein reaktionsfähiges, ätzend wirkendes Gemisch darstellt, wodurch er in Wettbewerb zu anderen Metallvorbehandlungsverfahren tritt, die mit wäßrigen Phosphat-, Chromat- oder Nitrat-Lösungen arbeiten. Durch geringe Schicht-

dicke (ca. 3–10  $\mu$  =  $1/2$  bis  $1/4$  normaler Grundierungen), die es erlaubt, mit 1 kg Material etwa 8–12 m<sup>2</sup> zu überziehen, wird eine gewisse Biegsamkeit des Filmes erzielt. Ferner sei die Möglichkeit der Anwendung auch auf luftfeuchter Metalloberfläche, d. h. im Freien bei schlechtem Wetter (über 70% rel. Feuchtigkeit) erwähnt. Ein guter „Wash Primer“ haftet auf nahezu allen Gebrauchsmetallen (mit Ausnahme von hochglänzendem Chrom; für Zink kann der Haftgrund nur bedingt verwendet werden); er dient auch als Grundierung für Phenoplaste, Hartfaserplatten, Glas und Keramik sowie als Vorstrich für Desmodur/Desmophen-Lackierungen auf Beton<sup>3)</sup>.

Aus Polyvinylbutyral, Zinkchromat und weiteren Zutaten lassen sich nach zwei Methoden derartige Grundierungen herstellen. Entweder werden sämtliche Komponenten zugleich miteinander vermischt, wobei man den sogen. „Eintopf-Primer“ erhält, oder man stellt aus den Ausgangsmaterialien zunächst zwei verschiedene Gemische her, die erst kurz vor Gebrauch zusammengegeben werden (sogen. „Zweitopf-Primer“). Im letzteren Falle muß man den fertigen Ansatz erst kurze Zeit „reifen“ lassen, soll ihn aber dann möglichst schnell (innerhalb 8 h nach dem Mischen) verarbeiten, da andernfalls die Haftfähigkeit des Filmes verringert ist.

### Zinkchromate und Polyvinylbutyral

#### 1.) Zinkchromate

Obwohl basische Zinkchromate seit langem zum Pigmentieren von Lacken dienen, ist die Zusammensetzung der im System  $\text{CrO}_3/\text{ZnO}/\text{H}_2\text{O}$  bestehenden Bodenkörper noch nicht völlig geklärt. Sieht man von den Fällen von Zinksalz-Lösungen mit Kalium- oder Natriumchromat auftretenden Alkalimetall-haltigen Komplexen ab, so scheinen nach neueren Untersuchungen außer dem neutralen  $\text{ZnCrO}_4$  drei stabile basische Zinkchromate aufzutreten:

$\text{ZnCrO}_4 \cdot 3-4 \text{ Zn}(\text{OH})_2$  (im folgenden als „Zinktetrahydroxychromat“ bezeichnet),  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{ Zn}(\text{OH})_2$  und  $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$  (Monohydroxychromat); der verschiedentlich nachgewiesene Gehalt an Kristallwasser soll hier außer acht gelassen werden. Das Monohydroxychromat wurde bereits von Briggs<sup>4)</sup> beschrieben,

<sup>3)</sup> H. F. Sarx, Werkstoffe u. Korrosion 7, 331, [1955].

<sup>4)</sup> S. H. C. Briggs, Z. anorg. allg. Chem. 56, 246 [1908].

später von *Hayek*<sup>5</sup>), *Feilknecht*<sup>6</sup>) und *Cole*<sup>7</sup>) näher untersucht und durch Debye-Aufnahmen gesichert. Das Tetrahydroxychromat wurde zuerst von *Leisy*<sup>8</sup>) dargestellt und ebenfalls durch Debye-Aufnahmen charakterisiert (vgl. auch *Nortz* und *Rabaté*<sup>9</sup>), *Hayek*<sup>5</sup>) und *Cole*<sup>7</sup>). Nach *Feilknecht*<sup>6</sup>) ist dieses beim Fällen von  $\text{CrO}_3$ -haltigen Zinksalz-Lösungen mit  $\text{ZnO}$  in der Kälte entstehende basische Chromat nicht konstant zusammengesetzt, sondern schwankt zwischen den Formeln  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$  und  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ , ohne daß dabei wesentliche Änderungen des Kristallgitters auftreten. Als Zwischenglied zwischen dem Mono- und dem Tetrahydroxychromat ist das von *Hayek*<sup>5</sup>) und *Feilknecht*<sup>6</sup>) ebenfalls durch Fällung kalter wässriger Lösungen (bei abgeändertem  $\text{CrO}_3$ : $\text{ZnO}$ -Verhältnis) erhaltene  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{Zn}(\text{OH})_2$  anzusehen. Ob das von *Gröger*<sup>10</sup>) und *Cole*<sup>7</sup>) durch Hydrolyse eines Kaliumzinkchromates mit heißem Wasser dargestellte Trihydroxychromat  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3 \text{Zn}(\text{OH})_2$  eine gesonderte Verbindung darstellt oder mit einem der zuerst genannten basischen Chromate identisch ist, muß dagestellt bleiben. Von jedem der drei basischen Zinkchromate hat *Feilknecht* zwei kristallographisch unterschiedliche Modifikationen festgestellt.

Praktisch wichtig ist die Löslichkeit der Zinkchromate in Wasser bzw. – bei Hydrolyse-Reaktionen – ihre Fähigkeit, an Wasser Ionen abzugeben. Je geringer die Ionenabgabe ist, umso weniger neigen Zinkchromat-haltige Lackfilme wasserfester Bindemittel zu schädlicher Wasseraufnahme, durch die eine Verschlechterung des Korrosionsschutzes und der mechanischen Eigenschaften hervorgerufen wird. Das Tetrahydroxychromat ist in dieser Hinsicht den anderen Zink- und Alkalizinkchromaten überlegen (*Kittelberger*<sup>11</sup>), was auch aus den Löslichkeitsbestimmungen von *Hayek*<sup>5</sup>) hervorgeht (vgl. Tabelle 1). Es dürfte daher das zur Zeit für derartige Grundierungen am meisten verwendete Chromat sein.

Bodenkörper	Mole $\text{CrO}_4^{2-}/\text{l}$	Mole $\text{Zn}^{2+}/\text{l}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2 \dots$	ca. $4 \cdot 10^{-4}$	ca. $3 \cdot 10^{-4}$
$\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{Zn}(\text{OH})_2 \dots$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
$\text{ZnCrO}_4 \cdot 2,5 \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \dots$	0,3-10 <sup>0</sup>	$0,15 \cdot 10^{-3}$

Tabelle 1

Gleichgewichtskonzentrationen an  $\text{CrO}_4^{2-}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  bei Behandlung von Zinkchromaten mit Wasser (35 °C) (n. *Hayek*<sup>5</sup>)

Basische Zinkchromate kann man nach drei Verfahren herstellen:  
a) Direktes Umsetzen von Zinkoxyd mit Chromsäure, indem eine starke Chromsäure-Lösung in eine Aufschämmung von Zinkoxyd in Wasser eingerührt wird (5 Mole  $\text{ZnO}$ : 1 Mol  $\text{CrO}_3$ ); enthält das System nicht zuviel Wasser, so entsteht ein dicker Brei, der ohne weiteres getrocknet und vermahlen werden kann<sup>8</sup>) (Zinktetrahydroxychromat).

b) Fällen einer  $\text{ZnO}$ -haltigen Zinksulfat-Lösung mit gelöstem  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  bei etwa 50 °C. Die Lösungen dürfen nicht zu stark verdünnt sein, ein geringer Überschuß an Dichromat ist günstig. Der Niederschlag ist ein Gemisch verschiedener Verbindungen und wird durch Auswaschen mit Wasser von löslichen Anteilen befreit<sup>12</sup>).

c) Lösen von  $\text{ZnO}$  in wässriger Chromsäure und Fällen mit KOH. Die Kalilauge muß unter kontinuierlicher  $\text{pH}$ -Messung sehr langsam eingerührt werden, bis der  $\text{pH}$ -Wert plötzlich von ca. 9 auf 10 ansteigt (*Cole* und *Le Brocq*<sup>7</sup>).

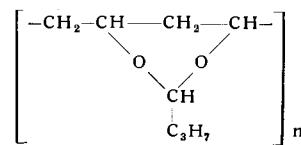
Das erste Verfahren dürfte die größte praktische Bedeutung besitzen<sup>13</sup>).

Die technischen Produkte sollen nach amerikanischen Spezifikationen<sup>14</sup>) 67–72 %  $\text{ZnO}$ , 16–19 %  $\text{CrO}_3$  und maximal 1 % wasserlösliche Anteile enthalten (berechnet für  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 4 \text{Zn}(\text{OH})_2$ : 70,28 %  $\text{ZnO}$  und 17,27 %  $\text{CrO}_3$ ). Nach *Cole* und *Le Brocq*<sup>7</sup>) ist in Handelsprodukten jedoch freies  $\text{ZnO}$  nachweisbar, was wir für basische Zinkchromate verschiedener Hersteller bestätigen konnten. Ansehnend hat aber gerade dieser  $\text{ZnO}$ -Gehalt besondere Bedeutung. Daß außerdem ein Zn-Cr-Komplex vorliegt, geht unter anderem aus dem Verhalten beim Erhitzen hervor: bei 400 °C wird Konstitutionswasser unter Erhöhung des kristallinen  $\text{ZnO}$ -Gehaltes abgegeben.

- <sup>5</sup>) *E. Hayek, H. Hatzl u. H. Schmid, Mh. Chemie* 85, 92 [1954].  
<sup>6</sup>) *W. Feilknecht u. L. Hugi-Carmes, Helv. chim. Acta* 37, 2093, 2107 [1954].  
<sup>7</sup>) *H. G. Cole u. L. F. Le Brocq, J. appl. Chem.* 5, 149 [1955].  
<sup>8</sup>) *R. W. Leisy: Non-Ferrous Metal Products Ltd, BP. 547859 vom 29. 4. 1940/15. 9. 1942.*  
<sup>9</sup>) *M. Nortz u. H. Rabaté, Peintures, Pigments-Vernis* 27, 681, 765 [1950].  
<sup>10</sup>) *M. Gröger, Z. anorg. allg. Chem.* 54, 185 [1907].  
<sup>11</sup>) *W. W. Kittelberger, Ind. Engng. Chem.* 34, 363 [1942].  
<sup>12</sup>) *L. Vanino u. F. Ziegler, Chemiker-Ztg.* 49, 266 [1925].  
<sup>13</sup>) Privatmitteilung von *A. Göb*.  
<sup>14</sup>) Military Specification MIL-P- 15328.

In Deutschland werden neuerdings auch Chromate mit höherem  $\text{CrO}_3$ -Gehalt und weiterhin versuchsweise Kalium-Zink-Chromate sowie Bleichromat verwendet.

## 2.) Polyvinylbutyral



Polyvinylbutyral wird durch Kondensation von Polyvinylalkohol mit Butyraldehyd hergestellt; man kann folgendermaßen arbeiten<sup>15</sup>):

Zweistufenverfahren: Polyvinylacetat wird alkalisch oder sauer zu Polyvinylalkohol verseift. Diesen kondensiert man in einem getrennten Arbeitsgang in wässriger Lösung bei 0–20 °C in Gegenwart von Mineralsäuren mit Butyraldehyd; das Fertigprodukt fällt aus der Lösung aus.

Einstufenverfahren: Eine Lösung von Polyvinylacetat in Alkoholen oder Estern wird durch Schwefelsäure oder Salzsäure verseift und mit gleichzeitig dem Ansatz zugegebenem Butyraldehyd kondensiert. Das Endprodukt scheidet man durch Zugabe eines Fällungsmittels, z. B. Wasser, in feinkörniger Form ab.

Die technischen Produkte bestehen nie aus einheitlichem Polyvinylbutyral, sondern enthalten immer noch nicht umgesetzte Acetat- und Hydroxyl-Gruppen in wechselnden Mengen. Der Gehalt an diesen Gruppen, deren Anwesenheit bis zu einem gewissen Grade erwünscht ist, läßt sich durch Wahl der Umsetzungsbedingungen in weiten Grenzen ändern. Besonders beim Einstufenverfahren kann die chemische Zusammensetzung des Acetals durch Änderung der Konzentrationen der Komponenten, der Reaktionszeit oder der Temperatur stark variiert werden. Je weniger Wasser in den Ansätzen vorhanden ist, umso höhere Acetalisierungsgrade lassen sich erreichen. Beim Zweistufenverfahren erhält man Produkte mit höherem OH-Gehalt. Weiterhin kann der Polymerisationsgrad durch Wahl des Ausgangs-Polyvinylacetates, das in fast beliebig verschiedener Molekülgröße zur Verfügung steht, in weiten Grenzen geändert werden.

Verständlicherweise geben die niederpolymeren Produkte Lösungen von geringerer Viscosität als die hochpolymeren. Auch die mechanischen Eigenschaften werden – gleiche Acetalisierungsstufe vorausgesetzt – weitgehend vom Polymerisationsgrad bestimmt. Die Filme der höherpolymeren Butyrate sind reißfester als die der niederpolymeren. Mit steigendem Polymerisationsgrad werden auch die elastischen Eigenschaften der Polyvinylbutyral-Filme besser, wie aus dem Ansteigen der Erichsen-Werte (vgl. Tabelle 2) ersichtlich ist. Die Menge des in der

Polym. Grad bez. auf Ausg.- Poly- vinylac.	Reißfestigkeit des Filmes in $\text{kg}/\text{cm}^2$		Dehnung in % (Durchschn.)	Erw.- Punkt (R-K)	Erichsen- test (elektr.)
	trocken	naß			
ca. 450	210–230	50	30	ca. 160	ca. 2,0
ca. 750	440–460	220	140	ca. 190	ca. 9,7

Tabelle 2  
Mechanische Eigenschaften von Polyvinylbutyralen verschiedenem Polymerisationsgrades

Polyvinylbutyral-Moleköl gebundene Aldehyds bestimmt weitgehend die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sowie die Verträglichkeit mit anderen Lackrohstoffen. Niederacetalisierte Polyvinylbutyrate lassen sich leicht in Hydroxyl-haltigen Lösungsmitteln (Äthanol, Ätheralkoholen) lösen. Die hochacetalisierten Marken sind darüberhinaus auch in Estern gut in Lösung zu bringen. Aus niedreracetalisiertem Polyvinylbutyral und reinen Phenolharzen lassen sich im allgemeinen klare Filme herstellen. Höheracetalisierte Butyrate zeigen bei gleichem Polymerisationsgrad hingegen selten einwandfreie Verträglichkeit mit nichtmodifizierten Phenolharzen.

<sup>15</sup>) Vgl. *G. Schulz u. G. Müller, Kunststoffe* 42, 298 [1952].

Nr.	% Butyral <sup>a)</sup>	% Hydroxyl <sup>b)</sup>	% Acetat <sup>c)</sup>
1	86	13	0,5
2	80	16	1,4
3	77	20	0,2
4	70	25	2
5	65	16	17,4

<sup>a)</sup> Berechnet als a = Polyvinylbutyral; b = Polyvinylalkohol; c = Polyvinylacetat.

Tabelle 3  
Zusammensetzung einiger handelsüblicher Polyvinylbutyrale

Tabelle 3 zeigt die Zusammensetzung einiger handelsüblicher Polyvinylbutyral-Sorten. Der Polymerisationsgrad schwankt etwa zwischen 450 und 750, Gehalte von 0,2–19% Acetat, 64–86% Butyral und 13–29% Hydroxyl sind üblich.

### Die „Wash Primer“

#### „Zweitopf-Primer“

Zur Herstellung der „Zweitopf-Primer“ setzt man zwei getrennte Mischungen der Komponenten an. Ein typisches Beispiel ist<sup>16)</sup>:

##### Lösung A:

7,2 Gew.-Tie. Polyvinylbutyral  
6,9 Gew.-Tie. bas. Zinkchromat  
1,1 Gew.-Tie. Talkum  
50,4 Gew.-Tie. Isopropanol  
14,4 Gew.-Tie. Toluol  
80,0 Gew.-Tie.

##### Lösung B:

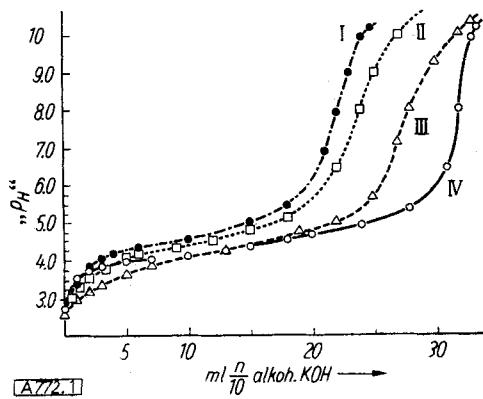
3,4 Gew.-Tie. Phosphorsäure (85proz.)  
3,4 Gew.-Tie. Wasser  
13,2 Gew.-Tie. Isopropanol  
20,0 Gew.-Tie.

Lösung B wird durch einfaches Mischen hergestellt; Lösung A wird, um das basische Zinkchromat möglichst fein zu verteilen, 24–36 h in einer Kugelmühle homogenisiert. Der gebrauchsfertige Ansatz wird durch Verrühren von 80 Gewichtsteilen der Lösung A mit 20 Gewichtsteilen der Lösung B erhalten und nach etwa 15 min „Reifezeit“ auf das Metall aufgetragen.

Außer der genannten, vor allem als Haftgrund für Eisen bewährten Vorschrift sind noch zahlreiche andere, mehr oder weniger abweichende Rezepturen bekannt; z. B. kann Isopropanol durch Äthanol oder bis zu einem gewissen Grade durch Butanol, das Toluol durch Butanol ersetzt werden; an Stelle des Zinkchromates finden sich Blei- oder Kalium-Zinckchromate; ferner werden gelegentlich Beimischungen von einigen Prozenten Mg-Silikat oder auch TiO<sub>2</sub> empfohlen und auch Vorschläge zur Verwendung anderer Lackrohstoffe gemacht. Für die Vorbehandlung von Mg-Metall muß der Zusatz an Säurelösung B auf etwa 1/4 erniedrigt werden.

Nach dem Mischen der Lösungen A und B vollziehen sich in dem Haftgrundansatz mehrere chemische Reaktionen<sup>16, 17)</sup>. Eine zunächst schnelle, dann langsamere Abnahme des Gehaltes an freier Säure kann man durch potentiometrische Titration mit alkoholischer KOH-Lösung ermitteln. (Bild 1). Da Polyvinylbutyral unter den gegebenen Bedingungen nicht mit Phosphorsäure reagiert<sup>16, 17)</sup>, kommt nur eine Umsetzung mit dem basischen Zinkchromat in Frage. Die Geschwindigkeit dieser Neutralisationsreaktion steigt verständlicherweise mit zunehmender Vermahlung des Tetrahydroxychromates. Sofern dieses – wie es in der Praxis fast immer der Fall sein dürfte – nicht einheitlich, sondern ein Gemisch von ZnO mit basischen Zinkchromaten ist, wird die Säure gleichzeitig, aber mit unterschiedlicher Geschwindigkeit, mit den verschiedenen Bestandteilen reagieren, wobei einerseits Zinkphosphat, andererseits aber eine phosphorsaure Lösung von Zinkchromat entsteht. Diese Auffassung wird dadurch gestützt, daß nach teilweisem Lösen von Tetrahydroxychromat in wässriger Phosphorsäure der Löserück-

stand ein anderes Cr/Zn-Verhältnis als die Ausgangsstanz aufweist<sup>17)</sup>, und weiter durch Debye-Aufnahmen Säure-behandelter basischer Zinkchromate. Das entstehende Zn-Phosphat fällt nach unseren Befunden<sup>22)</sup> amorph an. Zweifellos kann das Verhältnis der Umsetzungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komponenten des Zinkchromates mit der Phosphorsäure durch Beeinflussung der Oberflächenstruktur und der Teilchengröße geändert werden.



Titrationskurven eines Haftgrundansatzes zu verschiedenen Zeiten nach der Herstellung. — Polyvinylbutyral unpigmentiert; - - - Haftgrund nach Ansatz; - - - Haftgrund nach 8 h; - - - Haftgrund nach 24 h (nach G. Müller<sup>17)</sup>)

Ferner macht sich schon nach kurzer Zeit eine Reduktion des basischen Zinkchromates durch Farbänderung des Haftgrundansatzes von gelb bzw. braungelb nach grün oder braungrün bemerkbar. Diese Reaktion wurde durch Messungen des Redoxpotentials untersucht<sup>16, 17)</sup>. Das Potential des Cr<sup>VI</sup>/Cr<sup>III</sup>-Systems ist sowohl vom Verhältnis der Konzentrationen an Cr<sup>VI</sup> und Cr<sup>III</sup> als auch vom pH-Wert der Lösung abhängig. Nach dem Zusammengießen der beiden Ausgangslösungen ergibt sich eine erst schnelle, dann verlangsamte Abnahme<sup>16)</sup> (d. h. das Potential wird unedler). Der durch den gleichzeitigen Rückgang der

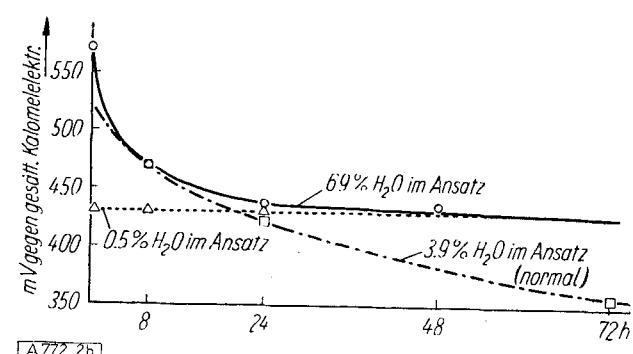
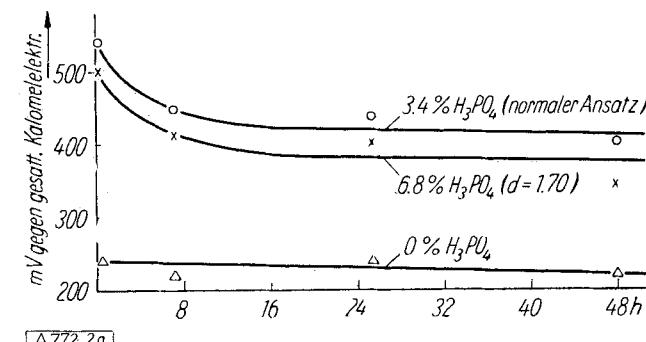


Bild 2

a) Zeitabhängigkeit des Redoxpotentials eines Haftgrundes bei variablem H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gehalt; b) Zeitabhängigkeit des Redoxpotentials eines Haftgrundes bei variablem Wassergehalt (nach G. Müller<sup>17)</sup>)

<sup>16)</sup> H. Roosenbloom, Ind. Engng. Chem. 45, 2561 [1953].  
<sup>17)</sup> G. Müller, Fette, Seifen, Anstrichmittel 55, 840 [1953]; Paint Manufaktur 24, 311 [1954].

Phosphorsäure-Konzentration bewirkte  $p_H$ -Anstieg erklärt jedoch nur einen kleinen Teil der Potentialänderung, die daher im wesentlichen der Verringerung des  $\text{Cr}^{VI}/\text{Cr}^{III}$ -Verhältnisses durch Reduktion des  $\text{Cr}^{VI}$  zugeschrieben werden muß.

Sowohl beim Fehlen von Phosphorsäure als auch bei stark verringertem Wassergehalt wurde keine zeitliche Änderung des Potentials mehr gefunden<sup>17</sup> (Bild 2). Nachdem sich die  $\text{Cr}^{VI}/\text{Cr}^{III}$ -Potentiale schon in wässriger Lösung sehr langsam und schlecht reproduzierbar einstellen, ist in dem vorwiegend organischen System die Meßgenauigkeit vermutlich nicht sehr groß. Da jedoch in einem wasserfreien Haftgrundansatz die Löslichkeit des Zinkchromates stark erniedrigt sein dürfte und da sich andererseits ein wirksames Oxydationspotential erst in saurem Medium ausbilden kann, ist der experimentelle Befund verständlich. Die empirisch als günstig ermittelte Zusammensetzung des Gemisches (3,4% 85 proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 1,7–3,9%  $\text{H}_2\text{O}$ , Gesamtwassergehalt nicht über 5%) hält offenbar das Potential und damit die Geschwindigkeit der Redoxreaktion in praktisch brauchbaren Grenzen. Durch das Chromat wird der im Ansatz enthaltene Alkohol, nicht aber das Polyvinylbutyral oxydiert<sup>18</sup>; ob letzteres bei höherem Gehalt an Hydroxyl-Gruppen doch zum Teil mitreagieren kann, ist nicht bekannt. Wie Versuche ohne Zusatz von Zinkchromat ergaben, ist die Redoxreaktion zum Ausbilden eines gut haftenden Filmes unbedingt notwendig<sup>18</sup>.

Die Umsetzungen des bei der Reduktion des basischen Zinkchromates entstehenden dreiwertigen Chroms wurden durch Fällungsreaktionen an einem etwas einfacheren System zu klären versucht<sup>18</sup>:

Reduziert man eine phosphorsaure Aceton/Wasser-Lösung von  $\text{CrO}_3$  mit Butanol + Äthanol, so bildet sich bei Abwesenheit von Polyvinylbutyral ein flockiger Niederschlag, der den größten Teil des Chroms enthält. Diese Fällung kann unter bestimmten Bedingungen (siehe S. 751) durch Zugabe von Polyvinylbutyral verhindert werden. Der Schluß liegt nahe, daß sich ein löslicher  $\text{Cr}^{III}$ -Polyvinylbutyral-Komplex bildet. Bei eigenen Versuchen, diesen Komplex auf optischem Wege nachzuweisen, ergab sich jedoch, daß die  $\text{Cr}^{III}$ -Absorptionsbande durch Gegenwart des Butyrals in der Form und in der Wellelänge des Maximums nicht merklich

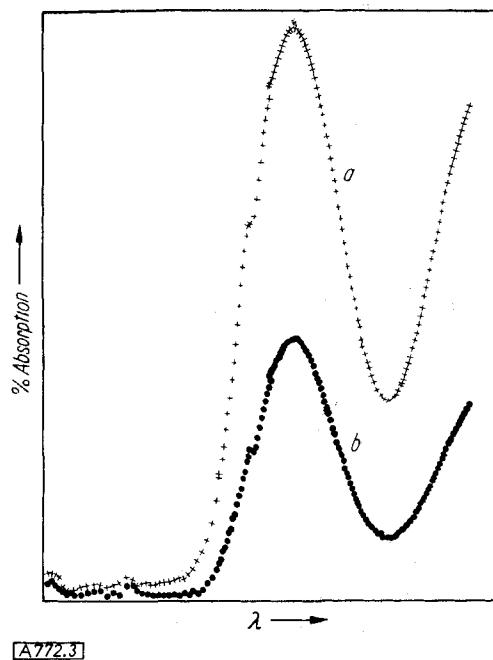


Bild 3

- a)  $\text{Cr}^{III}$ -Absorptionskurve bei Gegenwart von Polyvinylbutyral;  
b)  $\text{Cr}^{III}$ -Absorptionskurve bei Abwesenheit von Polyvinylbutyral (nach Abtrennung des Niederschlages verbliebene Lösung)

verändert wird (vgl. Bild 3). Die unterschiedliche Höhe der Absorption erklärt sich durch die verschiedenen  $\text{Cr}^{III}$ -Konzentrationen beider Lösungen. Außerdem erwiesen sich die erwähnten Butyral-haltigen Lösungen als instabil, da die Masse im Laufe von etwa 12 Monaten allmählich gelartig erstarrte und dann einen starken Tyndall-Effekt zeigte. Somit scheint die Wirkung des Polyvinylbutyrals auf das  $\text{Cr}^{III}$ -Phosphat eher in einer Verzögerung der Fällung unter Ausbildung kolloidalen Lösungen mit sehr langsam ansteigender Teilchengröße als in echter Komplexbildung zu liegen<sup>22</sup>.

Ebenfalls noch wenig geklärt ist die Einwirkung der Haftgrundschicht auf die Metallocberfläche. Die dort immer vorhandene Oxydhaut ist in Zusammensetzung und Stärke uneinheitlich, so daß Stellen unterschiedlichen Potentials, d. h. mosaikartige Bereiche anodischer und katodischer Stellen vorhanden sind. Bei Gegenwart von Wasser können elektrolytisch leitende  $\text{Fe}^{II}$ -Lösungen entstehen, und als Folge treten korrosionsfördernde Lokalströme auf. Ohne Zweifel wird, wie es auch von der Phosphatierung bekannt ist, durch die Einwirkung der im Haftgrund enthaltenen Phosphorsäure die Oxydhaut teilweise oder ganz in eine Phosphat-Schicht umgewandelt. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ergaben<sup>17</sup>, daß darüber hinaus noch ein merkliches Anätzen des metallischen Untergrundes und damit eine Verstärkung der Phosphat-Schicht stattfindet (Bild 4). Die Potentialunterschiede

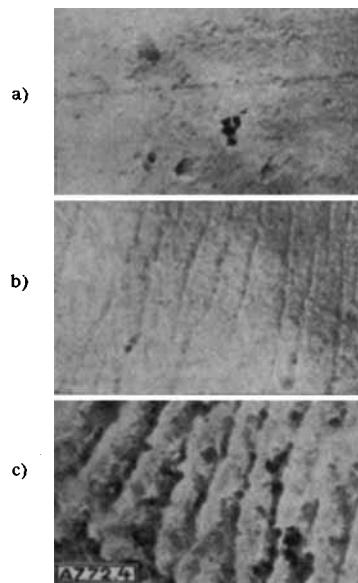


Bild 4  
Elektronenmikroskopische Aufnahmen von Eisenoberflächen, a) unbeschädigtes Material; b) leichte Anäszung nach dreitägiger Behandlung mit einer Haftgrundschicht; c) starke Anäszung durch Behandlung mit der Säure-haltigen Primer-Komponente B (nach G. Müller<sup>17</sup>))

werden vermutlich dadurch mehr oder weniger ausgeglichen, so daß das erwähnte Redoxsystem weitgehend aufgehoben wird. Die Wirkung des Butyral-Filmes ist wohl so zu verstehen, daß eine Schranke gegen nachdringendes Wasser gebildet wird, wobei sich evtl. noch in der Phosphat-Schicht vorhandene Poren schließen. Das nicht umgesetzte basische Zinkchromat in der Lackschicht erhöht die Wasserfestigkeit des Filmes, wie durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit und durch Quellungsversuche<sup>17</sup> festgestellt werden konnte.

Von praktischer Bedeutung ist die erwähnte besondere Haftfestigkeit der Filme. In Abreißversuchen wurden zwei Aluminium-Folien durch eine Primer-Zwischenschicht verklebt und in einer Zugfestigkeitsprüfmaschine die zum Auseinanderreißen notwendigen Belastungen gemessen.

Die Werte waren recht gut reproduzierbar (Abweichungen aufeinanderfolgender Versuche mit dem gleichen Material maximal etwa 10%). Die Wash Primer-Filme ergaben eine bessere Haftung als andere Lackfilme oder reine Polyvinylbutyral-Filme (Tabelle 4).

	Polyvinylbutyral		als Haftgrund	
	Polymerisationsgrad ca. 450	ca. 750	mit Phosphorsäure*)	Polymerisationsgrad ca. 450
Eisen ....	0,5–0,6	0,7–0,9	1,2–1,5	1,2–1,6
Aluminium	0,3	0,3	0,6–0,8	0,6–0,8
Kupfer ...	0,3	0,3–0,4	0,5–0,6	0,5–0,6

\*) Bei Haftgrund wurde nach Trocknung des Filmes eine zweite Hilfsschicht aus Hostalit CAM® aufgetragen, um eine Heißversiegelung vornehmen zu können; der Film reißt dann zwischen Metall und Butyral.

Tabelle 4

Haftfestigkeit von Polyvinylbutyralen an metallischen Oberflächen (gemessen in kg an heißkaschierten Folien von 2 cm Breite)

### Störungen bei der Anwendung des Haftgrundes

Aus der Praxis sind Fälle bekannt, in denen Haftgrundansätze noch während der Verarbeitungszeit vorzeitig eingedickt und zu einer Gallerte erstarrten, obgleich weder bei der Herstellung der Lösungen A und B noch bei dem endgültigen Vermischen merkliche Rezepturveränderungen vorgenommen wurden.

Als weitere Störung beobachtet man gelegentlich ein Ausflocken von Teilchen, wodurch ein nicht mehr geschlossener, schlecht haftender Film entsteht. Wegen der erheblichen praktischen Bedeutung dieser Erscheinungen wurde zu ermitteln versucht, worauf der unerwünschte Reaktionsablauf beruht. Dabei wurden die Versuchsansätze nach angegebener Vorschrift hergestellt, allerdings wurde kein Talcum zugesetzt, um das System zu vereinfachen.

#### a) Einfluß der Struktur und Menge des Chromates

Nachdem Vorversuche ergeben hatten, daß von verschiedenen Herstellern bezogene basische Zinkchromate mit Zinktetrahydroxychromat als Hauptbestandteil sich in fertigen Grundierungen ganz unterschiedlich verhielten, wurde vor allem der Einfluß dieser Variablen untersucht.

Drei handelsübliche basische Zinkchromate — im folgenden als Chromat I, Chromat II und Chromat III bezeichnet — ergaben bei der Analyse praktisch identische prozentuale Zusammensetzungen, die sich in den Grenzen der US-Vorschriften<sup>14)</sup> bewegten (vgl. Tabelle 5).

	% ZnO	% CrO <sub>3</sub>	% H <sub>2</sub> O (105 °C)	% H <sub>2</sub> O (400 °C)
Chromat I	67,4	15,4	2,6	14,7
Chromat II <sup>*)</sup>	64,0	17,4	2,1	13,8
Chromat III	67,4	17,2	1,8	13,3

\*) Chromat II enthielt noch ca. 5% Verunreinigungen.

Tabelle 5

Zusammensetzung verschiedener Zinktetrahydroxychromat-Sorten

Debye-Aufnahmen der drei Präparate zeigten jedoch starke strukturelle Unterschiede (vgl. Bild 5), wobei vor allem der unterschiedliche Gehalt an kristallinem ZnO, dessen Linien beim Chromat I mittelstark, bei Chromat II sehr stark und bei Chromat III kaum sichtbar auftreten, ins Auge fällt. Aus den Linienbreiten ist ferner zu entnehmen, daß die Kristallite beim Chromat II am besten ausgebildet sind, während die Präparate I und III etwas weniger regelmäßig kristallisiert sind. In Präparat I ließ sich keine der von Feiknecht<sup>15)</sup> erhaltenen kristallinen Modifikationen nachweisen, Präparat II bestand aus einer Mischung  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form des  $ZnCrO_4$ , 3–4  $Zn(OH)_2$  und Präparat III nur aus der  $\beta$ -Form des gleichen Produktes. Ein für uns von der Firma Siegle, Stuttgart, hergestelltes formelreines Zinktetrahydroxychromat zeigte dasselbe Diagramm wie Chromat III. Von diesem unterschied es sich nur durch höheren Gehalt an röntgenographisch nachweis-

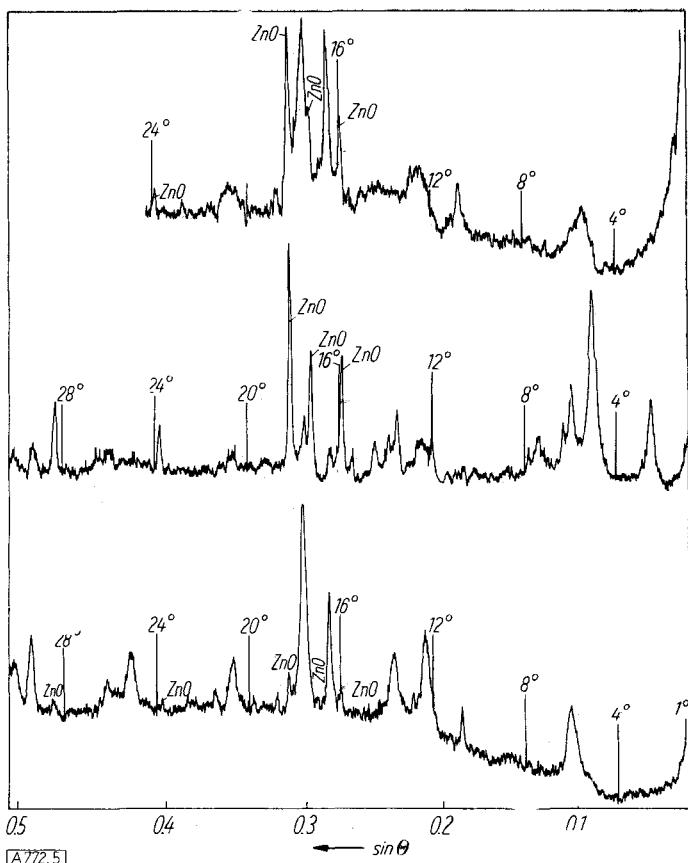


Bild 5  
Debye-Aufnahmen  
von drei handelsüblichen Zinktetrahydroxychromaten

barem ZnO. Elektronenmikroskopische Aufnahmen ergaben zwischen Chromat I und II keine erheblichen Unterschiede, während Chromat III ein völlig anderes Aussehen zeigte (Bild 6).

Chromat I und II konnten ohne Störungen in normalen Laboratoriumsansätzen des Haftgrundes verwendet werden, während Chromat III Flockungen verursachte. Bei völliger Abwesenheit

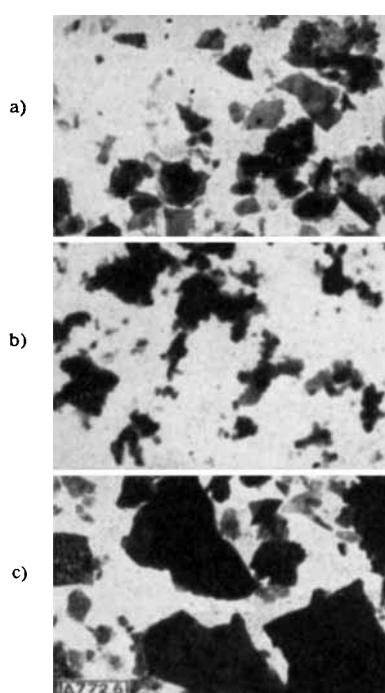


Bild 6  
Elektronenmikroskopische Aufnahmen von drei Zinktetrahydroxychromaten; a) Chromat I 7700:1; b) Chromat II 7600:1; c) Chromat III 7300:1

von basischem Zinkchromat findet in dem Gemisch keine Reaktion statt, eine Gelierung wurde daher auch in diesem Falle nie beobachtet. Dagegen begünstigen verständlicherweise erhöhte Zinkchromat-Zusätze die Gelbildung.

Letzteres ist für die praktische Anwendung bedeutsam, da beim Lagern größerer Gebinde die Gefahr des Absetzens von Tetrahydroxychromat besteht, so daß bei ungenügendem Durchrühren vor der Verwendung die letzten Anteile eine höher pigmentierte Lösung A ergeben, wodurch die Ansätze dann leichter zu Störungen neigen.

### b) Einfluß des Wassergehaltes

Gelierungen traten stets und bei allen drei Chromaten ein, wenn der Wasseranteil in der Säurelösung B völlig weggelassen wurde. Bei Zugabe der üblichen oder der Hälfte der üblichen Wassermenge kam es nie zur Gelbildung. Chromat III gab, wie bereits erwähnt, mit der normalen Wassermenge Flockungen; bei Überdosierung an Wasser (Gesamtgehalt über 5%) bildeten auch die Chromate I und II wiederholt derartige unerwünschte Niederschläge.

Beginn und Geschwindigkeit des Gelierprozesses waren auch bei diesen Versuchen stark von der Art des Zinkchromates abhängig. Wasserfreie Ansätze mit Chromat I gelierten bereits innerhalb von 15 min, Ansätze mit Chromat II benötigten hierfür zwei bis drei Stunden (vgl. Bild 7). Mit Chromat III hergestellter Haftgrund verdickte bemerkenswerterweise erst nach neun Stunden.

### c) Einfluß des Lösungsmittels

Wie bereits Rosenbloom<sup>16)</sup> erwähnt, ist die Zusammensetzung des Lösungsmittel-Gemisches von größter Bedeutung für das Verhalten des Haftgrundes. Einerseits muß der Wassergehalt der verschiedenen organischen Flüssigkeiten sorgfältig beachtet werden und andererseits können ungünstige Verhältnisse dadurch auftreten, daß zu hohe Konzentrationen an wasserunverträglichen Lösungsmitteln gewählt werden. Nach unseren Erfahrungen bewirken z. B. Toluol, Butanol, Methyläthylketon oder Methylisobutylketon in zu hoher Konzentration ein schnelles Gelieren des Haftgrundes, während die Äthanol-, Isopropanol- und Aceton-Zusätze ohne Nachteil etwas vergrößert werden können.

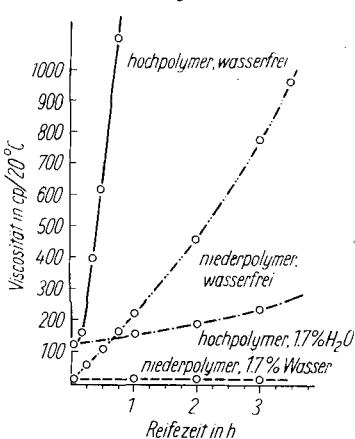


Bild 7. Gelierneigung von Haftgrundansätzen in Abhängigkeit von der Art des Pigmentes und vom Wassergehalt

Ein eindeutiger Einfluß des  $p_H$ -Wertes (Messung mit Glaselektrode) auf die Gelierungstendenz konnte im Gegensatz zu dem Verhalten der „Eintopf-Primer“ (siehe unten) nicht festgestellt werden.

### e) Einfluß des Polyvinylbutyrals

Polyvinylbutyral-freie Ansätze (d. h. Aufschlämungen von basischem Zinkchromat in Phosphorsäure-haltigen Lösungsmittel-Gemischen) konnten ohne weiteres zum Gelieren gebracht werden, so daß das Polyvinylbutyral nicht von entscheidendem Einfluß sein kann. Demgemäß war auch bei sonst normalen Ansätzen eine Erhöhung des Polymerisationsgrades des Butyrals ohne Nachteile; nur wasserarme Ansätze, die sowieso zum Gelieren neigten, dienten unter diesen Bedingungen etwas schneller ein als solche mit dem gleichen Gehalt an niederpolymerem Butyral (vgl. Bild 8).

### f) Einfluß der Phosphorsäure-Konzentration

Weder Erhöhung noch Erniedrigung des  $H_3PO_4$ -Anteiles führten zur Gelbildung.

### g) Einfluß der Temperatur

Die Temperatur, bei der das Vermahlen der Pigmentaufschlämung (Lösung A) ausgeführt wird, war ohne merklichen Einfluß auf die Gelierung. Dagegen trat eine schnellere Verdickung ein, wenn die Temperatur bei der Verarbeitung des fertigen Ansatzes auf 0 °C erniedrigt wurde, da dann die Ausgangsviskosität höher lag.

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich folgern, daß für das Gelieren der Haftgrundansätze im wesentlichen die Struktur des basischen Zinkchromates in Verbindung mit dem Wassergehalt des Ansatzes verantwortlich zu machen ist. Basisches Zinkchromat kristalliner Struktur neigt weniger zum Gelieren als amorphes, wobei außerdem der mengenmäßige Anteil an kristallinem ZnO mit entscheidend ist. Chromat III, das kaum röntgenographisch nachweisbares ZnO enthält, gibt diese Reaktion nicht, jedoch flocken die damit hergestellten Ansätze leicht aus. Anscheinend wird der Gel-Zustand bei diesem Präparat im Haftgrund völlig übersprungen. Wenn auch während der Verarbeitung eine Gelierung im Ansatzgefäß unerwünscht ist, so soll doch nach dem Auftragen auf dem Untergrund, d. h. beim Trocknen, möglichst schnell ein Gel entstehen, damit sich ein gleichmäßiger, geschlossener Film bilden kann. Diese Forderungen erfüllt offenbar Chromat II, welches langsamer reagiert als Chromat I, am besten.

### Eintopf-Primer

Der „Zweitopf-Primer“ bietet den Vorteil, daß ein reaktionsfähiges Gemisch auf die Metallocberfläche aufgetragen wird, wodurch ein gut haftender, im Endzustand praktisch neutraler Film entsteht. Als wesentlicher Nachteil ist jedoch neben der erwähnten Wasserempfindlichkeit der Ansätze (Gel-Bildung) die nur recht kurze Verarbeitungszeit anzusehen, die z. B. eine Anwendung im Tauchbadverfahren normalerweise ausschließt.

Daher ist die Entwicklung lagerfähiger Grundierungen mit mehrmonatiger Haltbarkeit, die von den Herstellern bereits fertig gemischt geliefert werden können („Eintopf-Primer“) erwünscht. Man gelangt dazu wohl nur durch einen Kompromiß, indem weniger reaktionsfähige Ansätze gewählt, dafür aber Nachteile (z. B. geringere Haftfestigkeit und etwas schlechtere Filmeigenschaften) in Kauf genommen werden. Einige Herstellungshinweise seien im folgenden angeführt:

#### a) Rezeptur nach Hempel<sup>18)</sup>

45 Gew.-Tie.	Polyvinylbutyral
45 Gew.-Tie.	Chrom(III)-phosphat
7 Gew.-Tie.	Talkum
304 Gew.-Tie.	Isopropanol (95 proz.)
80 Gew.-Tie.	Methylisobutylketon
9 Gew.-Tie.	Phosphorsäure (85 proz.)
9 Gew.-Tie.	Wasser

Derartige Ansätze, die kein reaktionsfähiges Pigment, sondern nur Chrom(III)-Phosphat enthalten, bieten kaum Vorteile, da die Ausbildung einer gut haftenden Schicht gerade an die Gegenwart von basischem Zinkchromat gebunden ist. Sie sind für Eisen noch bedingt verwendbar, bei Aluminium war das Verhalten im Seewasser-Sprühgerät unzureichend, auf Magnesiummetall trat starkes Anätzen unter  $H_2$ -Entwicklung und damit Lockerung des Filmes ein.

#### b) Rezeptur nach Rosenbloom<sup>16)</sup>

1,5 Gew.-Tie.	33,3 proz. wäbrige $CrO_3$ -Lösung
10,95 Gew.-Tie.	Polyvinylbutyral
10,95 Gew.-Tie.	10 proz. Phosphorsäure (85 proz.) in Aceton
62,20 Gew.-Tie.	Athanol (95 proz.)
14,50 Gew.-Tie.	Butanol

Der mit dem verhältnismäßig reaktionsträgen  $H_3PO_4$ - $CrO_3$ -Polyvinylbutyral-Gemisch angesetzte Haftgrund läßt sich mit Vorteil für durchsichtige Einbrennlackierungen verwenden, dürfte dagegen für wasserbeanspruchte Lackierungen auf Eisenuntergrund weniger brauchbar sein.

Wird dieser Haftgrund kalt angesetzt, so bildet sich eine trübe Lösung (Ausflockung von Chromphosphat). Zu klaren Gemischen gelangt man auf folgende Weise: Das Polyvinylbutyral muß bei

<sup>18)</sup> A. R. Hempel, H. W. Lasch, G. Schurr u. M. van Loo, Amer. Paint J. 37, Nr. 22, 76 [1953].

50 °C in der angegebenen Athanol-Menge gelöst werden. Während des Lösevorganges wird getrennt davon CrO<sub>3</sub> mit der Phosphorsäure in Aceton gemischt und dann unter Röhren bei 50 °C das Säuregemisch langsam in die Polyvinylbutyral-Lösung eingearbeitet; zum Schluß wird die angegebene Butanol-Menge unter Röhren langsam zugefügt.

An diesem Ansatz wurde von Rosenbloom die Neigung zum Gelieren untersucht; bei Einstellung des „pH-Wertes“ mit KOH auf 3,8–4 (gemessen mit einer Kombination von Glaselektrode und gesättigter Kalomelektrode) tritt, wie wir ebenfalls fanden, ein Gelieren regelmäßig ein.

c) *Rezeptur nach Carlsohn und Dunkel<sup>19)</sup>*

3,9 Gew.-Tie. Polyvinylbutyral  
4,5 Gew.-Tie. bas. Zinkchromat  
1,04 Gew.-Tie. Zinkweiß  
1,06–1,58 Gew.-Tie. Phosphorsäure (85 proz.)  
2,5 Gew.-Tie. Aminoplast (6 proz. Lösung)  
0,9 Gew.-Tie. Talcum  
0,4 Gew.-Tie. hochdisperses Siliciumdioxyd  
87,6–88,3 Gew.-Tie. Lösungsmittelgemisch (Alkohole, Ketone, Ester)

Bei dieser Vorschrift sollen die Schwierigkeiten hinsichtlich der Lagerfähigkeit durch Zugabe von Aminoplasten (z. B. Harnstoff- oder Melaminharze) und ZnO überwunden werden. Eigene Versuche über derartige Ansätze liegen nicht vor.

d) *Rezeptur nach Müller und Kreinhöfner<sup>20)</sup>*

9,0 Gew.-Tie. Polyvinylbutyral (mittl. Polymerisationsgrad)  
3,0 Gew.-Tie. Chrom(III)-phosphat  
3,0 Gew.-Tie. Zinkgelb  
3,0 Gew.-Tie. bas. Zinkchromat  
1,4 Gew.-Tie. Talcum  
0,9 Gew.-Tie. Phosphorsäure (85 proz.)  
65,0 Gew.-Tie. Isopropanol  
10,3 Gew.-Tie. Methyläthylketon  
3,5 Gew.-Tie. nichtmodifiziertes Phenolharz (zu 75 % in Butanol gelöst)  
0,9 Gew.-Tie. Wasser

In dieser Vorschrift wurde die Reaktionsgeschwindigkeit u. a. dadurch herabgesetzt, daß außer dem bas. Zinkchromat noch zu gleichen Teilen stabiles Chrom(III)-phosphat und Zinkgelb (letzteres auch wegen der guten passivierenden Eigenschaften) zugegeben wurden. Durch die Verringerung des H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Gehaltes auf 0,9 % wird ebenfalls die Reaktionsgeschwindigkeit der Umsetzung mit dem bas. Zinkchromat vermindert, außerdem aber auch die Anwendung auf Magnesium-Metall ermöglicht. Der Zusatz von Phenolharz trägt zum Stabilisieren des Systems bei der Lagerung und zum Erhöhen der Wasserfestigkeit des Filmes bei.

### Schlußwort

Der „Zweitopf-Primer“ stellt ein empirisch entwickeltes, in sich gut abgestimmtes reaktionsfähiges System dar, mit dem nach den bisherigen Erfahrungen optimale Film-eigenschaften erzielt werden. Änderungen in Art und Konzentration der einzelnen Komponenten sind zwar möglich, ziehen jedoch im allgemeinen eine Verschlechterung der einen oder anderen Eigenschaft des Haftgrundes nach sich.

<sup>19)</sup> DBP.-Anm. H 12839/48d vom 11. 6. 1952 der Fa. Dr. Kurt Herberts, Erfinder H. Carlsohn u. E. Dunkel.  
<sup>20)</sup> G. Müller u. R. Kreinhöfner, unveröffentlicht.

So ist z. B. ein Ersetzen des relativ teuren Polyvinylbutyral durch Polyvinylacetat vorgeschlagen worden, mit dem ebenfalls recht gute Haftung erzielt wird; jedoch hat sich ergeben, daß damit hergestellte Primerfilme den Polyvinylbutyral-Primerfilmen in der Isolationswirkung unterlegen sind (Bild 9)<sup>21)</sup>, was z. B. bei Unterwasseranstrichen von Schiffen ein wesentlicher Nachteil ist. Inwieweit

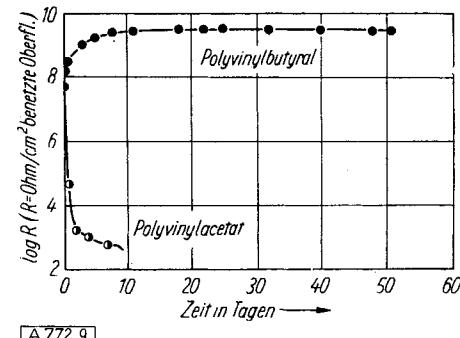


Bild 9

Elektrischer Widerstand von Haftgrundansätzen mit Polyvinylbutyral und mit Polyvinylacetat in Abhängigkeit von der Zeit (nach Bacon, Smith und Rugg<sup>21)</sup>)

Änderungen der Haftgrund-Eigenschaften tragbar sind, bestimmt im Einzelfalle der praktische Einsatz. Hierbei sind die Art des zu schützenden Metalles, das Auftragerverfahren (Lufttrocknung oder Einbrennen) sowie die spätere Beanspruchung des Anstrichsystems (Wasserlagerung, Innen- oder Außenanstrich) von entscheidender Bedeutung. Die „Eintopf-Primer“ dürften sich nach den heutigen Kenntnissen kaum zu der Güte und vielseitigen Verwendbarkeit entwickeln lassen wie die „Zweitopf-Primer“, können jedoch sicher für Spezialzwecke gelegentlich mit Vorteil eingesetzt werden.

Wir danken Herrn Dr. Göb für Angaben über die Herstellung von basischen Zinkchromaten und für ein Zink-tetrahydroxychromat sowie Herrn Dr. Kehler für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen.

Ein eingegangen am 26. März 1956 [A 772]

<sup>21)</sup> R. C. Bacon, J. J. Smith u. F. M. Rugg, Ind. Engng. Chem. 40, 161 [1948].

<sup>22)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Veröffentlichung von J. Kruger u. M. C. Bloom (Ind. Engng. Chem. 48, 1354 [1956]) werden durch IR- bzw. Kernresonanzuntersuchungen unserer Befunde über das Fehlen einer tiefereigenden Veränderung des Polyvinylbutyral im Wash-Primer, insbesondere auch das Ausbleiben einer Komplexbildung mit Cr(III), gestützt. Darüberhinaus werden durch Röntgenstrahlen- und Elektronenbeugungsversuche kristallines tertiarisches Zinkphosphat-tetrahydrat und Eisenoxyde nach Einwirkung des Haftgrundes auf Eisenoberflächen festgestellt.

## Entfernung von Alkohol aus Chloroform

Von Dipl.-Chem. G. WOHLLEBEN

Aus dem Chemischen Laboratorium der Firma M. Woelm, Eschwege

Für die Herstellung stabilisatorfreien Chloroforms wird eine neue Methode beschrieben, die auf adsorptiver Filtration an hochaktivem Aluminiumoxyd beruht und sich schnell und bequem anwenden läßt. Das Verfahren soll aber stets erst unmittelbar vor der Verwendung des Chloroforms angewandt werden.

Wir berichteten kürzlich über eine schnelle Entfernung von Wasser aus organischen Lösungsmitteln durch Filtration über hochaktives Aluminiumoxyd<sup>1)</sup>. Da weniger der geringe Wasser- als der Alkohol-Gehalt des Chloroforms bei chromatographischen Arbeiten stört, untersuchten wir nun die Adsorption des Stabilisierungalkohols an

<sup>1)</sup> G. Wohlleben, diese Ztschr. 67, 741 [1955].

aktivem Aluminiumoxyd, um auf diesem Wege bei plötzlich auftretendem Bedarf schnell alkoholfreies Chloroform zu erhalten. Dies ist auch für die Anwendung von Reinstchloroform als selektives Lösungsmittel oder in der IR-Spektroskopie von Bedeutung.

Eine gut reproduzierbare Methode zur quantitativen Bestimmung des Alkohols in Chloroform bot sich uns in