

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 146 467

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

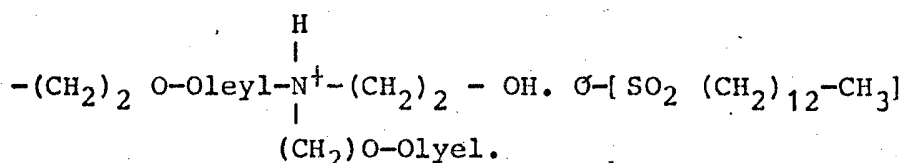
In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

			Int. Cl. ³
(11)	146 467	(44)	11.02.81
		3(51)	C 10 M 1/32
			C 10 M 1/22
			C 10 M 1/38
			C 10 M 1/46
(21)	WP C 10 M / 216 230	(22)	15.10.79
(31)	NA-1114	(32)	18.10.78
		(33)	HU

-
- (71) siehe (73)
- (72) Balázs, Tibor; Dzsaja, Lajos; Fülöp, János; Gábor, László; Gyöngyössi, Lajos; Keresztessy, Zsolt; Keresztessy, Mária; Kónya, Sándor; Limpár, István; Oláh, Zoltán, Dr.; Rózsa, Sándor; Schippert, László, Dr.; Simon, Sándor; Sztojanovics, Mária; Tóth, András; Valasek, István, Dr.; Vámos, Endre, Dr.; Zakar, András; Zalka, Lajos, Dr., HU
- (73) Nagynyomású Kísérleti Intézet, Százhalombatta; Tiszai Köolajipari Vállalat, Leninváros; Aluterv-FKI Aluminiumipari Tervező és Kutató Intézet, Budapest; Székesfehérvári Könnyűfémű, Székesfehérvár, HU
- (74) Patentanwaltsbüro Berlin, 1130 Berlin, Frankfurter Allee 286
-

(54) Zum Kaltwalzen von Aluminium verwendbare Bearbeitungskomposition auf Ölbasis

(57) Die Erfindung betrifft eine zum Kaltwalzen von Aluminium geeignete neue Bearbeitungskomposition auf Ölbasis, die beim Kaltwalzen von Aluminium wesentlich vorteilhafter als die bekannten Kompositionen einsetzbar ist. Eine beispielsweise Komposition enthält 95% Grundöl, 2% Polyisobutyl, 1% eines Gemisches aus aliphatischen n-Alkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, 1% mit Essigsäure verestertes Gemisch aus den vorgenannten n-Alkoholen, 0,5% einer Verbindung der Formel



21 6230 - 1 -

Zum Kaltwalzen von Aluminium verwendbare Bearbeitungs-
komposition auf Ölbasis

Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft eine zum Kaltwalzen von Aluminium geeignete neuartige Bearbeitungskomposition auf Ölbasis.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

In den Kompositionen zum Kaltwalzen von Aluminium werden als Öl im allgemeinen paraffinische Mineralöle niedriger Viskosität verwendet (Tarnovszkij, I.J.: Csernaja Metallurgija 13 /11/, 95-98 /1970/; Shey, J.A.: The Journal of the Institute of Metlas 1-7 /1960/). In einigen Veröffentlichungen wird vorgeschlagen, den Mineralölen als reduzie-

rende Komponente Ester, Alkohole, Säuren oder fetthaltige Mineralöle zuzusetzen, die durch Benetzen der Oberfläche des gewalzten Bandes einen gleichmäßigen Glanz der Oberfläche bewirken (Guminski, R.D.: The Journal of the Institute of Metals, 297-303 /1961/). In der US-PS Nr. 3 340 194 wird als Zusatz ataktisches Polypropylen oder ataktisches Polybutylen vorgeschlagen. Das beim Kaltwalzen von Aluminium auftretende Fleckigwerden konnte jedoch bisher mit keinem der Zusatzstoffe enthaltenden oder emulgierenden Öle beseitigt werden (Izmazocsno ohlazzsajucsja zsidkoszt dlja holodnoj prokatki lsztov iz aljuminievüh szplavov, Livanov-Verszko /1969/).

Ziel der Erfindung:

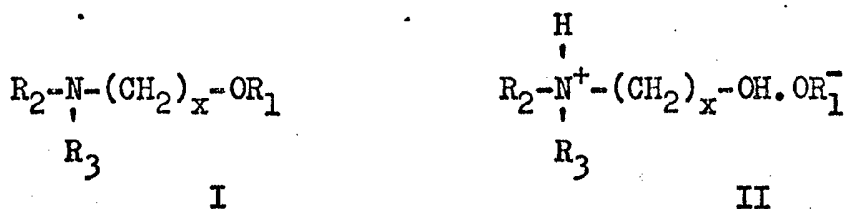
Die Erfindung stellt sich zum Ziel, die Mängel der bisher bekannten Kompositionen zu beseitigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Es wurde nun gefunden, daß eine das beim Kaltwalzen von Aluminium auftretende Fleckigwerden mit Sicherheit verhindernde Bearbeitungskomposition erhalten werden kann, wenn man zu einem entparaffinierten Olraffinat mit einer Viskosität von 2 bis 30 mm²/sec (20°C) (2-30 cSt bei 20°C), einem Siedebereich von 200 bis 350°C, vorzugsweise von 220 bis 340°C (ungarischer Standard MSz 11 737), einem Flammpunkt von über 100°C, zweckmäßig 100 bis 125°C (ungarischer Standard MSz 11 743), einem Erstarrungspunkt von unter 0°C, zweckmäßig zwischen -4 und -7°C (ungarischer Standard MSz 11 721), mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, zweckmäßig von 0,03 bis 0,06 Gew.-% (ungarischer Standard MSz 11 733), einer Säurezahl von weniger als 0,1 mg KOH/g, zweckmäßig von 0,02 bis 0,05 mg KOH/g (ungarischer Standard MSz 11 723) und einer Jodzahl von weniger als 10 g J/100 g, zweckmäßig von 5 bis 8 g J/100 g (ungarischer Standard MSz

19 974) (im folgenden: Grundöl) außer den an sich bekannten haftungsvermittelnden Polymeren 1 bis 10 Gew.-%, zweckmäßig 2 bis 5 Gew.-%, eines aus vier Komponenten bestehenden Gemisches gibt, welches enthält:

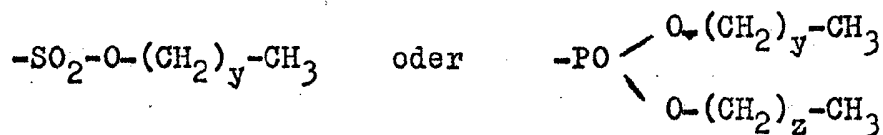
- 10 bis 75 Gew.-%, zweckmäßig 30 bis 50 Gew.-%, eines aliphatischen Alkohols mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen oder eines Gemisches derartiger Alkohole,
- 20 bis 60 Gew.-%, zweckmäßig 40 bis 60 Gew.-%, des mit einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen gebildeten Esters eines oder mehrerer aliphatischer Alkohole mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen,
- 0,1 bis 5,0 Gew.-%, zweckmäßig 0,2 bis 1,5 Gew.-%, einer geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- 1 bis 30 Gew.-%, zweckmäßig 1 bis 10 Gew.-%, eines Alkanolaminesters der allgemeinen Formel I oder-ester-salzes der allgemeinen Formel II



worin

X eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 bedeutet,

R₁ für eine Gruppe der allgemeinen Formel



steht, in denen y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen zwischen 4 und 20, vorzugsweise 8 bis 18 bedeuten,

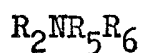
- R_2 für Wasserstoff, eine Hydroxylgruppe mit 1 bis 5, vorzugsweise 2 oder 3 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppierung $-(CH_2)_xOEst$ steht, in der der Wert für x eine ganze Zahl zwischen 1 und 5, vorzugsweise 2 oder 3 ist und Est die von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäure mit 1 bis 20, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen ableitbare esterbildende Gruppe ist,
- R_3 für eine Gruppe der allgemeinen Formel $-(CH_2)_xOEst$ steht, die der als Bedeutung von R_2 genannten Gruppe $-(CH_2)_xOEst$ entspricht.

Die Reduktionskapazität der erfindungsgemäßen Komposition wurde an Aluminiumblechen des Reinheitsgrades 99,5 (AlMg₃-Legierung) auf einem von Roll-Walzwerk bei einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gemessen und übertraf die Reduktionskapazität der bekannten Kompositionen. Die Walzöle beistzen darüberhinaus noch eine bedeutende verschleißmindernde und EP-Wirkung (extreme-pressure-Wirkung) und sind daher zur Bearbeitung von Aluminium ausgezeichnet geeignet.

Die erfindungsgemäße Komposition enthält demnach 80 bis 96 Gew.-%, zweckmäßig 88 bis 96 Gew.-%, Grundöl und ferner in einer Menge von 0,5 bis 15 Gew.-% wenigstens ein an sich bekanntes haftungsvermittelndes Polymer. Als haftungsvermittelnde Polymere kommen zweckmäßig Polyolefine (z.B. Polyisobutylene) mit einem Molekulargewicht von 800 bis 50 000, ferner Polyacrylsäure- oder Polymethacrylsäureester (z.B. Polycetylmethacrylat oder andere Polyalkylmethacrylate) und zur Verbesserung der Haftung am Metall beziehungsweise der Benetzung des Metalls Carbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen in Frage.

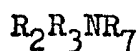
Einzelne Komponenten des erfindungsgemäß aus vier Komponenten bestehenden Zusatzmaterials, und zwar die aliphatischen Alkohole mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen und deren

mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Carbonsäuren gebildeten Ester wurden einzeln auch bisher schon als Zusätze für zur Bearbeitung von Aluminium geeignete Kompositionen auf Ölbasis verwendet. Die in den erfindungsgemäßen Kompositionen enthaltenden Aminoalkohlsulfatester beziehungsweise -phosphatester der allgemeinen Formel I, ferner die Salze der allgemeinen Formel II sind jedoch neue Verbindungen. Sie können hergestellt werden, indem man in beiden Fällen als ersten Schritt eine Verbindung der allgemeinen Formel III



III

worin die Bedeutung von R_2 die gleiche wie oben ist und R_5 und R_6 für gleiche oder verschiedene Hydroxyalkylgruppen mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen stehen, mit der beziehungsweise zweifachen äquimolaren Menge einer geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure mit 1 bis 20, zweckmäßig 10 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Gemischen solcher Carbonsäuren in einem aromatischen Lösungsmittelgemisch bei 75 bis 160°C 6 bis 8 Stunden lang umgesetzt, wobei man das sich bildende Wasser durch azeotrope Destillation entfernt. Die auf diese Weise erhaltene Verbindung der allgemeinen Formel IV



IV

worin die Bedeutung von R_2 und R_3 die gleiche wie oben ist und R_7 für eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder für eine Gruppe der Formel $-(CH_2)_xOEst$ steht, wird zwecks Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel I mit einer zum Einbringen der Gruppe R_1 geeigneten Verbindung bei 140 bis 200°C 4 bis 6 Stunden lang umgesetzt, wobei das entstehende Wasser durch azeotrope Destillation entfernt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert wird. Sollen Verbindungen der allgemeinen

Formel II hergestellt werden, so wird die Verbindung der allgemeinen Formel IV im Vakuum vom Lösungsmittel befreit und dann mit einer zum Einbringen der Gruppe R_1 geeigneten Verbindung bei 60 bis 80°C eine Stunde lang umgesetzt. Bei dieser Reaktion entsteht kein Wasser. Zur Herstellung eines Verbindungsgemisches wird zuerst der Alkohol mit 1 bis 19 Kohlenstoffatomen oder das Gemisch solcher Alkohole vorgelegt, dann Lösungsmittel und anschließend unter Rühren die Carbonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen zugegeben. Dann wird eine zum Einbringen der Gruppe R_1 geeignete Verbindung zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wird bei 100 bis 180°C 6 bis 10 Stunden lang gekocht, woraufhin das als Nebenprodukt entstehende Wasser durch azeotrope Destillation entfernt wird. Schließlich wird das Rohprodukt im Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Auf diese Weise können Verbindungsgemische beliebiger Zusammensetzung erhalten werden. Phosphatester, die in der Struktur von den Phosphatestern der allgemeinen Formel I abweichen, wurden auch bisher schon in Walzölen eingesetzt. Die praktischen Erfahrungen sowie die weiter unten angegebenen Vergleichsdaten beweisen jedoch, daß weder die für sich allein angewendeten aliphatischen Alkohole mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen beziehungsweise deren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen aufweisenden aliphatischen Carbonsäuren gebildeten Ester noch die neben Alkoholen oder Carbonsäureestern auch bekannte Phosphatester enthaltenden Kompositionen geeignet sind, das beim Kaltwalzen von Aluminium auftretende Fleckigwerden zu beseitigen. Die günstige Wirkung der erfindungsgemäßen Komposition (kein Fleckigwerden) ist wahrscheinlich auf eine zwischen den einzelnen Komponenten eintretende synergistische Wechselwirkung zurückzuführen.

In den erfindungsgemäßen Kompositionen können als aliphatische Alkohole mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen auch reine Verbindungen verwendet werden, vorzugsweise arbeitet man jedoch mit Alkoholgemischen.

Von den aus aliphatischen Alkoholen mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen und aliphatischen Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen gebildeten Estern erweisen sich besonders die Essigsäureester als günstig. Auch diese Ester werden zweckmäßig in Form ihrer Gemische eingesetzt.

Sehr bevorzugte Vertreter der Verbindungen der allgemeinen Formeln I und II sind die von Diäthanolamin und Triäthanolamin ableitbaren Ester. Falls in diesen Verbindungen die Gruppen R_2 und R_3 beide für $-(CH_2)_xOEst$ stehen, können die einzelnen Gruppen Est gleich oder verschieden sein.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Kompositionen kann man so vorgehen, daß man die Komponenten des Zusatzes, d.h. den aliphatischen Alkohol mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen (oder das Alkoholgemisch), den aus einem aliphatischen Alkohol mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen und einer aliphatischen Carbonsäure mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen gebildeten Ester (oder das Estergemisch), die Carbonsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen sowie die Verbindungen der allgemeinen Formeln I oder II getrennt voneinander zu dem Grundöl und dem haftungsvermittelnden Polymer gibt, es ist jedoch auch möglich, aus den Komponenten des Zusatzes ein gebrauchsfertiges Zusatzgemisch herzustellen. Es ist sehr vorteilhaft, als Zusatz das sich als Produkt einer in einem Gefäß ablaufenden, dreistufigen Reaktionsfolge bildende Gemisch zu verwenden, welches die einzelnen Komponenten von vornherein in dem gewünschten Verhältnis enthält.

Ausführungsbeispiele:

Die erfindungsgemäßen Kompositionen werden an Hand der folgenden Beispiele näher erläutert. Die Beispiele beschränken den Schutzzumfang der Erfindung nicht.

Beispiel 1

Durch Vermischen der einzelnen Komponenten wird eine Komposition folgender Zusammensetzung hergestellt:

- 95 Gew.-% Grundöl. Viskosität bei 20°C 3,8 mm²/s;
Siedebereich 230 bis 310°C; Flammpunkt 110°C;
Erstarrungspunkt: -3°C; Schwefelgehalt
0,07 Gew.-%; Säurezahl: 0,07 mgKOH/g; Jod-
Bromzahl 8,4 g J/100g
- 1,6 Gew.-% Polyisobutylene, Molgewicht 5000
- 1 Gew.-% Gemisch aus aliphatischen n-Alkoholen mit
10 bis 18 Kohlenstoffatomen,
- 1,5 Gew.-% mit Essigsäure verestertes Gemisch aus ali-
phatischen n-Alkoholen mit 10 bis 18 Kohlen-
stoffatomen
- 0,5 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I
in der $x = 2$, $R_1 = -SO_2-O-(CH_2)_{12}-CH_3$, R_2
 $= R_3 = -(CH_2)_2OCO(CH_2)_{10}-CH_3$ ist,
- 0,4 Gew.-% Stearinsäure.

Beispiel 2

Durch Vermischen der einzelnen Komponenten wird eine Komposition der folgenden Zusammensetzung hergestellt:

- 88 Gew.-% Grundöl. Viskosität bei 20°C, 4,72 mm²/s;
Siedebereich 246 bis 327°C; Flammpunkt:
125°C;
Erstarrungspunkt -7°C; Schwefelgehalt: 0,04
Gew.-%; Jod-Bromzahl 7,2 g J/100 g, Säurezahl
0,02 mgKOH/g;
- 3 Gew.-% Polyisobutylene, Molgewicht 10 000
- 3 Gew.-% Gemisch aus aliphatischen n-Alkoholen mit 12
bis 14 Kohlenstoffatomen
- 3 Gew.-% Estergemisch, gebildet aus aliphatischen

n-Alkoholen mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen
und Propionsäure

1 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel I,
worin

$x = 2$, $R_2 = H$, $R_3 = -(CH_2)_2-OCO-(CH_2)_{11}-CH_3$

und

$R_1 = -PO \begin{array}{l} \diagup O-(CH_2)_8-CH_3 \\ \diagdown O-(CH_2)_8-CH_3 \end{array}$ ist,

2 Gew.-% Dodecylsäure.

Beispiel 3

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt:

88 Gew.-% Grundöl. Viskosität bei 20°C 6,1 mm²/s;
Siedebereich 240 bis 335°C; Flammpunkt: 130°C;
Erstarrungspunkt: -10°C; Schwefelgehalt: 0,08
Gew.-%; Säurezahl: 0,05 mgKOH/g; Jod-Bromzahl:
9,01 g J/100 g.

3 Gew.-% Polyalkylmethacrylat, Molgewicht 50 000

8 Gew.-% Produktionsgemisch, das aus 1 Mol Gemisch von
Alkoholen mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen,
0,04 Mol Phosphorsäure, 0,5 Mol Essigsäure und
0,1 Mol Diäthanolamin-ölsäureester in einer
dreistufigen Reaktion hergestellt wurde. Dieses
Produktgemisch enthält die einzelnen Komponenten
in folgendem Verhältnis: 45 Gew.-% Gemisch aus
aliphatischen Alkoholen mit 10 bis 19 Kohlen-
stoffatomen; 48 Gew.-% mit Essigsäure ver-
estertes Gemisch aliphatischer n-Alkohole mit
10 bis 19 Kohlenstoffatomen; 7 Gew.-% gemischter
Ester des Diäthanolamins mit Ölsäure und Dial-
kylphosphat mit 10 bis 19 Kohlenstoffatomen

1 Gew.-% Ölsäure

Beispiel 4

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt:

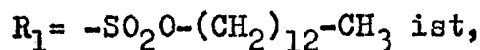
95 Gew.-% Grundöl. Viskosität bei 20°C 5,13 mm²/s;
Siedebereich: 250 bis 340°C; Flammpunkt:
127°C;
Erstarrungspunkt: -5°C; Schwefelgehalt: 0,05
Gew.-%, Säurezahl: 0,08 mgKOH/g; Jod-Bromzahl:
6,7 g J/100 g

2 Gew.-% Polyisobutylen, Molgewicht 1000

1 Gew.-% Gemisch aliphatischer n-Alkohole mit 10 bis 18
Kohlenstoffatomen

1 Gew.-% mit Essigsäure verestertes Gemisch aus alipha-
tischen n-Alkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoff-
atomen

0,5 Gew.-% Verbindung der allgemeinen Formel II, worin



0,5 Gew.-% Ölsäure

Beispiel 5

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt:

80 Gew.-% Grundöl. Viskosität bei 20°C: 2 mm²/s;
Siedepunkt 200°C; Flammpunkt 100°C; Erstar-
rungspunkt: -12°C; Schwefelgehalt: 0,03 Gew.-%;
Säurezahl: 0,02 mgKOH/g; Jod-Bromzahl: 5 g J/100 g,

12 Gew.-% eines Produktgemisches, das aus 1 Mol Alkoholge-
misch mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, 0,06 Mol
Phosphorsäure, 0,6 Mol Essigsäure und 0,2 Mol
Triäthanolaminsteearinsäurediester in dreistufiger
Reaktion hergestellt wird. Das Produktgemisch

enthält die einzelnen Komponenten in folgendem Verhältnis: 40 Gew.-% Gemisch aus aliphatischen n-Alkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen; 45 Gew.-% mit Essigsäure verestertes Gemisch aus aliphatischen n-Alkoholen mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen; 5 Gew.-% des mit 2 Mol Stearinsäure und 0,5 Mol Monoctylsulfat gebildeten Esters von Triäthanolamin,

3 Gew.-% Polyalkylmethacrylat, Molgewicht 10 000
5 Gew.-% Octadecensäure

Beispiel 6

Folgende Komponenten werden miteinander vermischt:

96 Gew.-% Grundöl. Viskosität bei 20°C 30 mm²/s;
Siedpunkt: 350°C; Flammpunkt: 140°C;
Erstarrungspunkt: 0°C; Schwefelgehalt:
0,1 Gew.-%
Säurezahl: 0,1 mgKOH/g; Jodbromzahl/ 10 g
J/100 g.
1 Gew.-% Polyisobutylen, Molgewicht 5000
0,9 Gew.-% Laurylalkohol
1 Gew.-% Laurylalkoholbuttersäureester
1 Gew.-% einer Verbindung der allgemeinen Formel II,
worin $R_2 = 2-(CH_2)_2OH$, $R_3 = -(CH_2)_2O$ -Stearyl,
 $R_1 = -SO_2-O-(CH_2)_{17}-CH_3$ ist,
0,1 Gew.-% Palmitin säure

Die erfindungsgemäße Komposition und verschiedene bekannte Vergleichskompositionen wurden verglichen. Bei den Vergleichsversuchen wurde Aluminium der Reinheit 99,5 auf einem von-Roll-Walzwerk mit einer Bandgeschwindigkeit von 10 m/min gewalzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

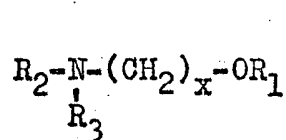
Komposition	Bildung brauner Flecken vor dem Altern nach dem Altern ⁺)	
Gemäß Beispiel 1	keine	keine
Gemäß Beispiel 2	keine	keine
Gemäß Beispiel 3	keine	keine
Gemäß Beispiel 4	keine	keine
Gemäß Beispiel 5	keine	keine
Gemäß Beispiel 6	keine	keine
<hr/>		
BL3A Gerove (polymer- haltig, hergestellt in der DDR)	schwache Fleckenbildung	mittlere Fleckenbildung
A 65/4 (Hersteller: Shell, enthält Äther)	mittlere Fleckenbildung	starke Fleckenbildung
Genrex 24 (Hersteller: Mobil, enthält Ester, Äther, Phosphorsäureester und Polymer)	starke Fleckbildung	schwache Fleckbildung
Somentor P 44 (Her- steller: Esso, enthält Äther und Polymer)	starke Fleckbildung	starke Fleckbildung

⁺) Das Altern wird vorgenommen, indem man eine bestimmte Substanzmenge in einem offenen Glasgefäß bei 110°C im Trockenschrank auf die Hälfte ihres Volumens eindampft.

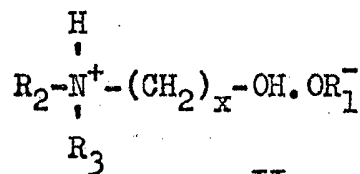
Erfindungsanspruch:

Zum Kaltwalzen von Aluminium geeignete Bearbeitungskomposition auf Ölbasis, die 80 bis 96 Gew.-% eines entparaffinierten Ölraffinates der Viskosität 2 bis 30 mm²/sec (20°C), des Siedebereiches 200 bis 350°C, eines Flammpunktes von über 100°C, eines Erstarrungspunktes von unter 0°C, mit einem Schwefelgehalt von weniger als 0,1 Gew.-%, einer Säurezahl von unter 0,1 mgKOH/g und einer Jodbromzahl von weniger als 10 g J/100 g, ferner 0,5 bis 15 Gew.-% haftungsvermittelndes Polymer enthält, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Zusatz ein aus vier Komponenten bestehendes Gemisch in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% enthält, welches folgendermaßen zusammengesetzt ist:

- a) 10 bis 75 Gew.-% eines aliphatischen Alkohols mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen oder eines Gemisches derartiger Alkohole,
- b) 20 bis 60 Gew.-% der mit einer 1 bis 6 Kohlenstoffatome aufweisenden aliphatischen Carbonsäure gebildeten Esters eines oder mehrerer aliphatischer Alkohole mit 9 bis 19 Kohlenstoffatomen,
- c) 0,1 bis 5,0 Gew.-% einer geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Carbonsäure mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen,
- d) 1 bis 30 Gew.-% eines Alkanolaminesters der allgemeinen Formel I oder -estersalzes der allgemeinen Formel II



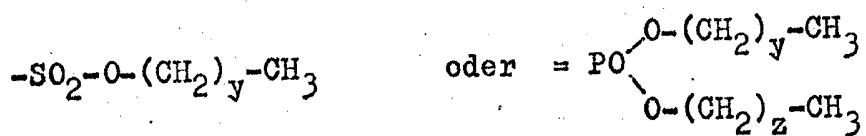
I



II

worin

x eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 bedeutet,
R₁ für eine Gruppe der allgemeinen Formel



steht, in denen y und z unabhängig voneinander ganze Zahlen zwischen 4 und 20 bedeuten,

- R_2 für Wasserstoff, eine Hydroxyalkylgruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen oder eine Gruppierung $-(\text{CH}_2)_x \text{OEst}$ steht, in der der Wert für x eine ganze Zahl zwischen 1 und 5 ist und Est die von einer gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen Carbonsäure mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen ableitbare esterbildende Gruppe ist,
- R_3 für eine Gruppe der allgemeinen Formel $-(\text{CH}_2)_x \text{OEst}$ steht, die der als Bedeutung von R_2 genannten Gruppe $-(\text{CH}_2)_x \text{OEst}$ entspricht.