

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 290 205 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
C 08 L 10/00
C 08 K 5/42

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 D / 331 878 6	(22)	17.08.89	(44)	23.05.91
(31)	8819653.0	(32)	18.08.88	(33)	GB

(71)	siehe (73)
(72)	Best, Robert, D. M., GB; Brument, Jean F., FR
(73)	Exxon Chemical Patents Inc., Linden, New Jersey, US
(74)	vormals Internationales Patentbüro Berlin, Wallstraße 23/24, O - 1020 Berlin, DE

(54) **Zusammensetzung zur Beschichtung eines Metalls**

(55) Zusammensetzung; Metallbeschichtung; Unterbodenschutzmasse; Fahrzeuge; Korrosionsschutz, steinschlagfest; Calciumsulfonat; Terpolymer

(57) Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung zur Beschichtung eines Metalls, die aus 10 bis 90 Masseteilen basischem Calciumsulfonat, das frei von Calciumcarbonat in Calcitform ist, und 90 bis 10 Masseteilen Terpolymer, das zu 80 bis 99 Massenanteilen in % aus einem Olefin mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, zu 1 bis 30 Massenanteilen in % aus einem ungesättigten Ester, der ein Vinylester einer Carbonsäure oder ein Ester von Akryl- oder Methakrylsäure ist, und zu 1 bis 20 Massenanteilen in % aus einer ungesättigten Carbonsäure besteht. Die Zusammensetzung ist besonders geeignet für Unterbodenschutzmassen für Fahrzeuge gegen Korrosion und für Steinschlagfestigkeit, die als Beschichtungen mit hohem Feststoffgehalt aufgetragen werden können.

ISSN 0433-6461

8 Seiten

Patentansprüche:

1. Zusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie zu 10 bis 90 Masseanteilen aus einem Calciumsulfonat ohne wesentlicher Infrarotabsorption bei 884 cm^{-1} und zu 90 bis 10 Masseanteilen aus einem Polymer besteht, welches die folgenden Eigenschaften hat:
 1. geringer Kristallinitätsgrad,
 2. relative Molekülmasse im Bereich von ca. 3000 bis ca. 1000000 und
 3. hohe Löslichkeit in überwiegend aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln.
2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie auch eine Seife eines oxydierten paraffinischen Öls enthält.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Alkenylsukzinanhydrid enthält.
4. Zusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie
 - 5 bis 60 Masseanteile in % basisches Calciumsulfonat,
 - 20 bis 75 Masseanteile in % Polymer,
 - 1 bis 40 Masseanteile in % Calciumseife von oxydiertem Petrolat,
 - 1 bis 39 Masseanteile in % dimerisiertes Terpentinharzester,
 - 1 bis 5 Masseanteile in % Alkylsukzinanhydrid enthält.
5. Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie ein Lösungsmittel enthält.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel mehr als 60 Masseanteile in % Feststoffe enthält.
7. Methode zum Schutz von Metall, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf dieses eine Lösung nach Anspruch 5 oder 6 aufgesprüht wird.
8. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung eines Metalls, **dadurch gekennzeichnet**, daß Metall mit einer Zusammensetzung überzogen wird, die zu 10 bis 90 Masseanteilen aus einem Calciumsulfonat ohne wesentlicher Infrarotabsorption bei 884 cm^{-1} und zu 90 bis 10 Masseanteilen aus einem Polymer besteht, welches die folgenden Eigenschaften hat:
 1. geringer Kristallinitätsgrad,
 2. relative Molekülmasse im Bereich von ca. 3000 bis ca. 1000000 und
 3. hohe Löslichkeit in überwiegend aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln.
9. Verwendung nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung auch eine Seife eines oxydierten Paraffins enthält.
10. Verwendung nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung auch ein Alkenylsukzinanhydrid enthält.
11. Verwendung nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Zusammensetzung
 - 5 bis 60 Masseanteile in % basisches Calciumsulfonat,
 - 20 bis 75 Masseanteile in % Polymer,
 - 1 bis 40 Masseanteile in % Calciumseife von oxydiertem Petrolat,
 - 1 bis 30 Masseanteile in % dimerisiertes Terpentinharzester,
 - 1 bis 5 Masseanteile in % Alkylsukzinanhydrid enthält.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft neue Zusammensetzungen und ihre Verwendung als Beschichtungsstoffe, insbesondere für den Unterbodenschutz von Kraftfahrzeugen zur Verhinderung von Abplatzen und Korrosion.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Autobodenunterschutts besteht normalerweise aus verschiedenen Schichten auf dem phosphorisierten Metall. Zuerst wird das phosphorisierte Metall gestrichen, anschließend wird es mit einer Schicht Polyvinylchloridplastisol überzogen, das im allgemeinen als eine Dispersion aufgetragen wird, die zur Erreichung einer schlagfesten Beschichtung ausgehärtet wird. Das Plastisol ist häufig mit einer beträchtlichen Menge Füllstoff, im typischen Fall Calciumcarbonat, gefüllt. Nachdem die Polyvinylchloridschicht aufgetragen worden ist, kann diese selbst mit einer Wachsschicht zur Hemmung des Abbaus des Polyvinylchlorids und daraus resultierender Korrosion überzogen werden. Es kann auch ein Antikorrosionsstoff eingebaut sein, der ein thixotropes Calciumsulfonat sein kann.

Diese Beschichtungssysteme sind komplex, und darüber hinaus wird der Ersatz von Polyvinylchlorid angestrebt, um toxikologische Probleme bei der Beseitigung von Kraftfahrzeugen durch Verbrennung zu vermeiden. Die Notwendigkeit, das Polyvinylchlorid mit Füllstoff zu versehen, um die für das Auftragen und Härten der Beschichtung erforderliche Viskosität und Abriebfestigkeit zu erreichen, erfordert auch, daß relativ dicke und schwere Schichten angewendet werden, was angesichts der allgemeinen Bestrebungen zur Verringerung des Gewichts von Fahrzeugen teuer und unerwünscht ist. Die Polyvinylchloridschicht bringt zudem nur sehr begrenzte Antikorrosionseigenschaften, und ihre Flexibilität unter sich verändernden Temperatur- und Belastungsbedingungen kann unbefriedigend sein.

Es sind verschiedene andere Beschichtungszusammensetzungen getestet worden, die sich jedoch nicht als befriedigend erwiesen haben, da sie einer oder mehreren Anforderungen nicht entsprechen, insbesondere nicht als eine Lösung oder Dispersion mit hohem Feststoffgehalt aufgetragen werden können, die leicht wärmebehandelt werden kann, um eine Beschichtung mit ausreichender Haftung an Metall zu ergeben, die während der Wärmebehandlung nicht abläuft und eine ausreichende Temperatur- und Spannungsbeständigkeit hat. Es ist auch wünschenswert eine Beschichtung zu haben, die bei hohem Feststoffgehalt nach den traditionellen Spritztechniken bei Umgebungstemperatur aufgetragen werden kann, um so die Menge an eingesetztem Lösungsmittel zu reduzieren und dessen Beseitigung zu erleichtern. Darüber hinaus wäre es äußerst erstrebenswert, nur eine einzelne Behandlung zu haben, die dem Fahrzeugunterboden Korrosionsschutz als auch Steinschlagfestigkeit verleiht.

Zahlreiche Beschichtungszusammensetzungen sind vorgeschlagen worden, von denen viele kommerziell angewendet werden, um Eisen- und Nichteisenmetalle, die rost- oder korrosionsempfindlich sind, zu beschichten, um Rost oder Korrosion zu verhindern oder zu hemmen. Seit langem ist bekannt, daß Rost oder Korrosion durch Umweltbedingungen verursacht werden, z. B. durch den Kontakt der Metalloberflächen mit Wasser, durch Luft, insbesondere feuchte Luft, und durch verschiedene Chemikalien oder andere Stoffe, die mit den Metalloberflächen in Berührung kommen.

Obwohl in den meisten Fällen Eisenmetalle wie Eisen und Stähle die Flächen darstellen, wo Rost- und Korrosionsprobleme besonders anfallen, unterliegen verschiedene Nichteisenmetalle wie Aluminium auch der Korrosion.

Die Anwendung von korrosionshemmenden Beschichtungszusammensetzungen, die thixotrope oder fettähnliche oder gelähnliche thixotrope, organische Erdalkalimetallsulfonate im Komplex mit Erdalkalimetallcarbonaten, mit oder ohne Beimischung von Polymeren, Harzen oder Wachsen, in einem Träger oder Verdünnungsmittel aus nichtflüchtigen oder flüchtigen (oder Gemischen aus nichtflüchtigen und flüchtigen) Kohlenwasserstoffen und/oder anderen flüssigen Lösungsmitteln enthalten, ist bekannt und in den US-Patenten Nr. 3.453.124, 3.492.231, 3.565.672, 3.565.843, 3.661.622, 3.746.643 und 3.816.310 sowie in dem Britischen Patent 1249144 und in verschiedenen Patenten, auf die in den Beschreibungen dieser Patente Bezug genommen wird, beschrieben. Mehrere dieser korrosionshemmenden Zusammensetzungen sind für eine Vielzahl von Anwendungszwecken vorgeschlagen worden, einige für PKW- und LKW-Unterbodenschutzmassen, andere für den Einsatz in anderen Umgebungen. Wir haben jedoch festgestellt, daß diese Mischungen insofern nicht zufriedenstellend sind, als daß sie nur unzureichend an Metall haften.

Im besonderen hat das US-Patent 3661622 die Anwendung einer Beschichtungszusammensetzung beschrieben, die eine Lösung aus Polymeren niedriger Kristallinität und einem thixotropen Calciumsulfonat ist. Es ist bemerkenswert, daß diese Zusammensetzungen einen relativ niedrigen Feststoffgehalt haben.

Ziel der Erfindung

Die Erfindung stellt eine neue Zusammensetzung zur Verfügung, die es ermöglicht, daß Lösungen mit hohem Feststoffgehalt (über 60 Masseanteile in %) hergestellt und als Autounterbodenschutzmassen angewendet werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Autounterbodenschutzzusammensetzungen zu entwickeln, die die Nachteile der bereits bekannten technischen Lösungen nicht aufweisen.

Die Erfindung stellt somit ein Gemisch zur Verfügung, das zu 10 bis 90 Masseteilen aus einem nichtthixotropen Calciumsulfonat ohne wesentlicher Absorption im Infrarotspektrum bei 884 cm^{-1} und zu 90 bis 10 Masseteilen aus einem Polymer besteht, welches die folgenden Eigenschaften hat:

1. geringer Kristallinitätsgrad
2. relative Molekülmasse im Bereich von ca. 3000 bis ca. 1 000 000 und
3. hohe Löslichkeit in überwiegend aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln.

Der Begriff „basisches Calciumsulfonat“ beschreibt Dispersionen, die einen Metallüberschuß über die stöchiometrische Menge enthalten, die zum Neutralisieren des Dispersionsmittels, in diesem Fall von Sulfonsäure, erforderlich ist. Das in dem erfindungsgemäßen Gemisch verwendete Calciumsulfonat ist vorzugsweise eine viskose Zusammensetzung, die in Lösungsbenzin dispergiert ist.

	geeignet	bevorzugt
Verdünnungsmittel*	2-80	20-70
öllösliches Dispersionsmittel*	5-55	6-35
Calciumcarbonat*	1-45	5-30

* Die besondere Beschaffenheit dieser Stoffe wird nachfolgend im Zusammenhang mit der Herstellung dieser Zusammensetzung beschrieben.

Obwohl wir den Begriff Calciumcarbonat verwendet haben, sollte erwähnt werden, daß, wenngleich Carbonat das vorherrschende Anion ist, Spuren anderer Anionen, z. B. Hydroxid, Oxid und Alkoxid, vorhanden sein können. Dies ist durch die

Tatsache begründet, daß viele Verfahren zur Herstellung von Dispersionen von Calciumcarbonaten die Carbonatbildung von Calciumhydroxid, -oxid oder -alkoxid einschließen. Calciumcarbonat existiert im wesentlichen in vier Formen: amorph, als Arganit, Vaterit und Calcit. Das Vorhandensein der verschiedenen Formen kann durch Infrarotanalyse bestimmt werden, wobei das Absorptionsvermögen von Calcit 884 cm^{-1} , von Vaterite 879 cm^{-1} , von amorphem Calciumcarbonat 860 cm^{-1} beträgt. Wir haben gefunden, daß zur Erreichung der gewünschten Eigenschaften unsere Beschichtungen Calciumcarbonat enthalten sollten, das im Gegensatz zu den traditionell in Metallschutzüberzügen verwendeten kommerziellen thixotropen Calciumsulfonaten im wesentlichen frei von Absorptionsvermögen bei 884 cm^{-1} ist.

Neben dem nichtflüchtigen Verdünnungsmittel, dem öllöslichen Dispersionsmittel und der basischen Calciumverbindung können die kolloiden Dispersionen geringe Mengen des Alkohols enthalten, der bei der Herstellung der kolloiden Dispersion verwendet wird. Auch können geringe Mengen der metallhaltigen Zwischenverbindung enthalten sein, die bei der Herstellung der kolloiden Dispersion verwendet werden kann.

Es ist eine große Vielheit von nichtflüchtigen Verdünnungsmitteln in den als Ausgangsstoff verwendeten kolloiden Dispersionen geeignet. Das Haupterfordernis für das nichtflüchtige Verdünnungsmittel besteht darin, daß es als ein Lösungsmittel für das verwendete Dispersionsmittel fungiert. Beispiele für nichtflüchtige Verdünnungsmittel, die verwendet werden können, sind Mineralschmieröle, die durch ein beliebiges herkömmliches Raffinationsverfahren gewonnen werden, flüssige synthetische Schmieröle, Pflanzenöle wie Maiskeilmöl, Baumwollsaatöl und Rizinusöl, tierische Öle wie Specköl und Spermlöl und Wachse wie Erdölwachse. Bei den Wachsen werden die mikrokristallinen Wachse bevorzugt. Bei den Ölen in den verschiedenen Beispielen werden die Mineralschmieröle bevorzugt.

Es sollte erwähnt werden, daß bei Verwendung von Wachs als nichtflüchtigem Verdünnungsmittel die kolloide Dispersion bei Raumtemperatur ein Feststoff ist.

Es ist eine Vielzahl von öllöslichen Dispersionsmitteln in den kolloiden Dispersionen geeignet, die bei der Herstellung des in meiner Erfindung verwendeten Produkts eingesetzt werden. Allgemeine Beispiele für geeignete Dispersionsmittel sind öllösliche Sulfonsäuren, Carbonsäuren sowie die Metallsalze davon. Die bevorzugten Dispersionsmittel zur Herstellung des in meiner Erfindung verwendeten fettähnlichen Produkts sind die öllöslichen Sulfonsäuren und Metallsulfonate.

Der Begriff „öllösliche Sulfonate“ bezieht sich in der hier verwendeten Bedeutung auf die Sulfonate, bei denen der Kohlenwasserstoffanteil des Moleküls eine relative Molekülmasse im Bereich von ca. 300 bis ca. 1 200 hat. Diese relative Molekülmasse liegt vorzugsweise im Bereich von ca. 900 bis ca. 1 100. Diese öllöslichen Sulfonate können entweder synthetische Sulfonate oder die sogenannten Mahagoni- oder natürlichen Sulfonate sein. Es wird davon ausgegangen, daß der Begriff „Mahagonisulfonate“ verständlich ist, da er in der Literatur ausführlich beschrieben ist. Der Begriff „synthetische Sulfonate“ bezieht sich auf die Sulfonate, die von Sulfonierungseinsatzstoffen stammen, die synthetisch hergestellt werden. Zu den synthetischen Sulfonaten gehören Alkylsulfonate und Alkarylsulfonate. Das Alkarylradikal kann von Benzen, Toluol, Ethylbenzen, Xylenisomeren oder Naphthalen abgeleitet werden. Die Alkylgruppen sind vorzugsweise verzweigt. Gemische aus Sulfonaten, die von Alkarylkohlenwasserstoffen mit geradkettigen Alkylgruppen und Alkarylkohlenwasserstoffen mit verzweigt-kettigen Alkylgruppen abgeleitet sind und in denen die Menge Sulfonat, das von verzweigt-kettigen Alkarylkohlenwasserstoffen abgeleitet ist, mindestens 40 Masseanteile in % beträgt, sind besonders geeignet. Die Menge Sulfonat, das von verzweigt-kettigen Alkarylen abgeleitet ist, beträgt vorzugsweise mindestens 60 Masseanteile in %.

Ein Beispiel für ein anderes öllösliches synthetisches Alkarylsulfonat, das für die Herstellung kolloider Dispersionen besonders geeignet ist, ist das Sulfonat, das von einem Sulfonierungseinsatzstoff abgeleitet ist, der als „NAB-Bodenprodukte“ bezeichnet ist. NAB-Bodenprodukte sind vorwiegend Di-n-alkaryl, worin die Alkylgruppen von 8 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten. Sie unterscheiden sich von den vorhergehenden Sulfonierungseinsatzstoffen hauptsächlich dadurch, daß sie geradkettig sind und eine große Menge disubstituierter Stoffe enthalten.

Andere Sulfonate, die in der als Ausgangsstoff verwendeten kolloiden Dispersion eingesetzt werden können, sind beispielsweise mono- und polywachssubstituierte Naphthalensulfonate, Dinonylnaphthalensulfonate, Naphthalendisulfidsulfonate, Dicythianthrensulfonate, Dilaurylbetanaphtholsulfonate, ungesättigte Paraffinwachssulfonate, hydroxysubstituierte Paraffinwachssulfonate, cycloaliphatische Sulfonate wie Laurylcyclohexylsulfonate, mono- und polywachssubstituierte Cyclohexylsulfonate u. ä.

Wir haben gefunden, daß zur Gewinnung einer mit hohem Feststoffgehalt anwendbaren Zusammensetzung das Calciumcarbonat in dem basischen Calciumsulfonat von amorphem Typ mit niedriger Kristallinität sein sollte. Diese Morphologie des Carbonats trägt auch zur Fließfähigkeit des Produkts bei niedriger Temperatur (d. h. unter 40°C), Erhaltung der Haftung an Metall beim Einbau in das Terpolymer bei und steigert die Fähigkeit zur Erhaltung der Haftung unter Belastung bei Temperaturen von -40°C bis 120°C .

In unseren Produkten sollte das Calciumsulfonat einen niedrigen Sedimentationswert haben, der auf eine geringe Tendenz der Teilchen zur Bildung von Assoziationen hinweist, was zu einer Strukturvergrößerung oder starren Kräften führt, einer unerwünschten Eigenschaft für filmbildende Substanzen, die eine zurückbleibende Haftung unter Belastung bei Temperaturen von -40°C bis $+12^{\circ}\text{C}$ erfordern.

Das bevorzugte basische Calciumsulfonat zur erfindungsgemäßen Verwendung wird nach einem Verfahren hergestellt, das zu einem kontrollierten Kristallwachstum führt, wo das dreidimensionale Wachstum nicht vorkommt, sondern stattdessen der gebildete Kristallit ein flaches, dünnes Plättchen ist.

Die Merkmale des Fertigprodukts sind eng verbunden mit den Bedingungen des Herstellungsverfahrens, insbesondere

- der Temperatur und Dauer der Carbonatbildung,
- Endpunkt der Carbonatbildung,
- Kühlprofil nach Lösungsmittelentfernung.

Bei unserem bevorzugten Verfahren wird Methanol zuerst eingespeist. Danach wird unter Rühren bei einer Temperatur von 15 bis 27°C das Calciumhydroxid hinzugegeben (die Auflösung von Calciumhydroxid in Methanol ist leicht endotherm).

Danach wird ein Lösungsmittel in den Reaktor eingespeist und mit der Calciumhydroxid-Methanol-Suspension vermischt, wobei die Temperatur konstant gehalten wird. Anschließend wird langsam Sulfonsäure dem Reaktor zugeführt, die Reaktortemperatur muß in dem Bereich von $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$ eingestellt werden.

Dieses Produkt wird dann in ein Carbonat umgewandelt bei $27 \pm 2^{\circ}\text{C}$. Die Reaktionswärme beträgt $28,3\text{ kcal/Mol CO}_2$. Die

Gesamtmenge Kohlendioxid sollte bei einer konstanten Eintragmenge in einer minimalen Zeit (3–4 Stunden) eingespritzt werden. Im typischen Fall ist eine Carbonatbildungszeit von 3,5 Stunden optimal. 4 Stunden sollten als ein Maximum betrachtet werden.

Die Carbonatbildung wird so lange fortgesetzt, bis die gesamte stöchiometrische Menge an CO_2 absorbiert worden ist. Dann wird CO_2 nicht mehr absorbiert und sprudelt durch das Reaktionsgemisch. Die CO_2 -Einspritzung sollte an diesem Punkt abgebrochen werden.

Wenn die Carbonatbildung abgeschlossen ist, sollte der Reaktor erhitzt werden, so daß in ca. einer Stunde 60°C erreicht werden. Wenn die Temperatur 60°C erreicht hat, wird er auf Raumtemperatur abgekühlt. Zu diesem Zeitpunkt hat das Reaktionsgemisch folgende Kennziffern:

Dichte bei 20°C	– 0,95
Viskosität bei 22°C (cSt)	– 90
bei 40°C (cSt)	– 60
Flammpunkt ($^\circ\text{C}$)	– 10
Niederschlag (Volumenanteile in %)	– 2,8

Feststoffe werden durch Zentrifugieren aus dem Reaktionsgemisch entfernt.

Nach dem Zentrifugieren wird das Reaktionsgemisch zur Lösungsmittelentfernung zurück zum Reaktor geführt. Das Destillationsprofil ist für die Produktkennziffern nicht von großer Bedeutung. Der Reaktor wird von 20°C auf 140°C erhitzt. Wenn die Temperatur 125°C erreicht hat, kann zur Beschleunigung der Lösungsmittelentfernung eine Stickstoffspülung ($20\text{ m}^3/\text{m}$) angewendet werden.

Das restliche Lösungsmittel und Wasser werden durch Anwendung eines verminderten Drucks (300 mm Hg, absolut) und einer Temperatur von 140°C ausgetrieben.

Das Produkt wird während des Kühlens umgerührt, und zur Erreichung der gewünschten Maßzahl für den Alkaligehalt (TBN – 240 mg (KOH/g)) wird Lösungsmittel hinzugegeben. Das Produkt wird auf 0°C heruntergebracht. Die kinematische Viskosität liegt dann zwischen 700 und 800 cSt.

Wir haben auch gefunden, daß dieses basische Calciumsulfonat zur Haftung der Beschichtungszusammensetzung an Metall beiträgt. Das basische Sulfonat kann auch durch Dispergieren eines nichtkristallinen oder wenig kristallinen Calciumcarbonats in das basische Calciumsulfonat hergestellt werden.

Der Begriff „Polymer“ beinhaltet in der hier verwendeten Bedeutung bestimmte Copolymere, die den angegebenen Forderungen entsprechen. Geeignete Polymere für die erfindungsgemäße Verwendung haben die folgenden Eigenschaften:

- niedriger Kristallinitätsgrad, d. h. weniger als 50%, vorzugsweise weniger als 25% Kristallinität;
- relative Molekülmasse im Bereich von ca. 3000 bis ca. 1 000 000;
- hohe Löslichkeit in vorherrschend aliphatischen Kohlenwasserstofflösungsmitteln wie Hexan, n-Dekan, Stoddard-Solvent, Kerosin und Schmieröle auf Erdölbasis.

Polymere, die der obigen Beschreibung entsprechen, werden oft als ataktisch oder amorph bezeichnet.

Es wird bevorzugt, daß das Copolymer eine Brookfield-Viskosität bei 190°C von 100 bis 10 000 mPas und ein Zahlenmittel der relativen Molekülmasse von 1000 bis 10 000 hat. Unser bevorzugtes Copolymer hat eine Brookfield-Viskosität bei 190°C von 300 bis 3000 mPas, ein Zahlenmittel der relativen Molekülmasse von 4000 bis 8000, einen Gehalt an ungesättigter Carbonsäure von 5 bis 15 Massenanteile in % und einen Esterkomonomergehalt von 10 bis 20 Massenanteile in %.

Beispiele für geeignete Typen von Polymeren sind Polyethylen mit niedriger relativer Molekülmasse oder geringer Dichte, amorphes Polypropylen, Polyisobutylen, Polyterpene; Copolymere der Vorstehenden mit Vinylmonomeren wie Vinylchlorid und Vinylester wie Vinylacetat; Polyakrylsäuren und Polymethakrylsäuren. Besonders geeignete Polymere sind Polyterpene, amorphe Polypropylene, Polyolefine, Ethylen-Isobutylakrylatcopolymere und Ethylen-Vinylacetatcopolymere. Bevorzugte Polymere sind die Polyterpene, amorphe Polypropylene, Polyethylene mit niedriger relativer Molekülmasse und Ethylen-Vinylacetatcopolymere. Terpolymere wie Terpolymere von Ethylen, Akryl- oder Methakrylsäure und Vinylacetat können ebenfalls verwendet werden.

Relative Mengen von Polymer und nichtthixotropem Calciumsulfonat in unserer Zusammensetzung sind folgende:

	Polymer	Masseanteile Calciumsulfonat
bevorzugt	0,1–25	75–99,9
am meisten bevorzugt	0,2–10	90–99,8

Zur Herstellung des Gemischs aus Polymer und dem Calciumsulfonat ist kein spezielles Verfahren erforderlich. Dies trifft insbesondere deshalb zu, da gewöhnlich die eingesetzte Menge Polymer relativ gering ist. Nach Zugabe der erforderlichen Menge Polymer zu dem Calciumsulfonat, vorzugsweise langsam in zunehmenden Mengen, wird das Gemisch ausreichend verrührt, um eine homogene Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen.

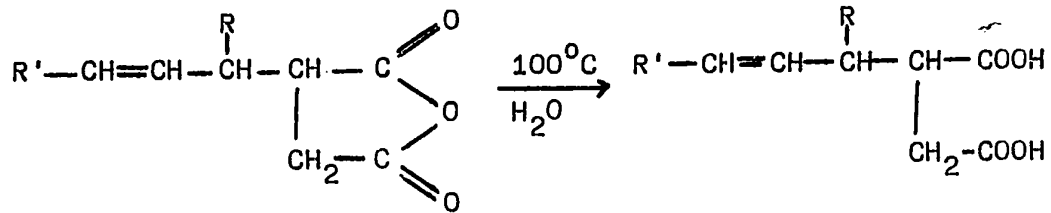
Auftragen der Zusammensetzung auf Metalloberflächen

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann in unveränderter Form meist mit einem Pinsel auf die Metalloberfläche aufgetragen werden. Die Zusammensetzung wird vorzugsweise zum Auftragen auf die Oberfläche in einem flüchtigen Verdünnungsmittel verdünnt. Die Verwendung eines flüchtigen Verdünnungsmittels ergibt einen gleichmäßigeren Film auf der Metalloberfläche und ermöglicht die Anwendung eines Sprays. Letzteres kann wesentlich die Kosten für das Auftragen der Zusammensetzung reduzieren.

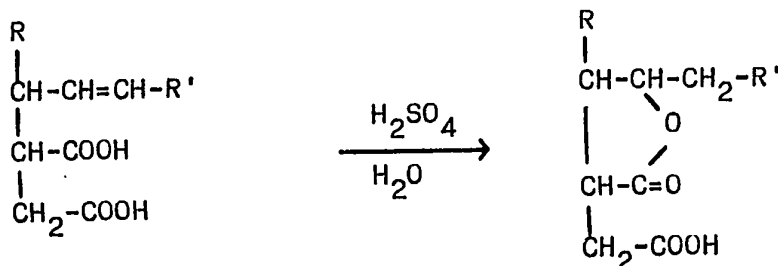
Die Beschaffenheit des flüchtigen Lösungsmittels ist kein Hauptmerkmal der Erfindung. Es wird davon ausgegangen, daß der Fachmann ohne übermäßiges Experimentieren leicht geeignete Lösungsmittel feststellen kann. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind flüchtige Kohlenwasserstofflösungsmittel wie Stoddard-Solvent, Kerosin, Erdölschwerbenzin u. ä. Auch

wobei $m + n = 12 - 17$
und m Null sein kann.

ASA ist löslich in Aceton, Benzen, Benzol und Ether. ASA ist nicht in Wasser löslich, und es wird angenommen, daß seine Funktion in der Formulierung von seiner Fähigkeit abhängt, mit dem im basischen Calciumsulfonat vorhandenen Restwasser und der Calciumseife des oxydierten Öls, wenn vorhanden, zu reagieren. Diese Hydrolysereaktion bildet die Alkenylsukzinsäuren wie folgt:



Die Säurehydrolyse wandelt die zweibasigen Alkenylsäuren in Fünfring- und Sechsringlaktonsäuren um, z. B.



Die Gegenwart von ASA trägt dazu bei, daß die Härtezeit der Zusammensetzung und die nachfolgende Härte und Haftung bei Temperaturen über 140°C beschleunigt bzw. verbessert werden.

Dimerisierte Terpentinharzester

Pentaerythritolester von Terpentinharz sind wegen ihrer Verwendung als Filmbildner in der Klebstoffindustrie gut bekannt. Sie zeichnen sich durch ihren hohen Erweichungspunkt (120–140°C) und Löslichkeit in aliphatischen Lösungsmitteln sowie die Fähigkeit zur Reduzierung der Viskosität der Terpolymere von Ethylen, Vinylacetat und Akrylsäure aus.

Der Einbau von Terpentinharzester in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen fördert einen Mechanismus zur Freisetzung des Lösungsmittels ohne Bildung von Unregelmäßigkeiten in der polaren Bindung des Films zu dem Metallträger.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Zusammensetzungen bestehen deshalb aus

5 bis 60 Massenanteilen in %, vorzugsweise 20 bis 60 Massenanteilen in %, basisches Calciumsulfonat,

20 bis 75 Massenanteilen in %, vorzugsweise 20 bis 60 Massenanteilen in %, Polymer,

1 bis 40 Massenanteilen in % Calciumseife eines oxydierten Petrolats,

1 bis 30 Massenanteilen in %, vorzugsweise 1 bis 5 Massenanteilen in %, dimerisiertes Terpentinharzester,

1 bis 5 Massenanteilen in % Alkylsukzinaanhydrid

und einer Lösung daraus, die 60 bis 70 Massenanteile in % Feststoffe enthält.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel veranschaulicht, bei dem das Terpolymer mit einem calcitfreien Calciumsulfonat der Maßzahl für den Alkaligehalt von 240 gemischt wurde und das Gemisch auf seine rheologischen und Klebeeigenschaften hin beurteilt wurde. Das in der Zusammensetzung verwendete Polymer war:

ein statistisches Kopolymer von Ethylen, Akrylsäure und Vinylacetat	
Brookfield-Viskosität bei 190°C:	2 800 mPa · s
Akrylsäure:	16 Massenanteilen in %
Vinylacetat:	7 Massenanteilen in %
Säurezahl:	100 mg KOH/g

Die Zusammensetzungen wurden nach den folgenden Schritten hergestellt:

1. In ein mit einem Paddelrührer und darüber angeordnetem Kondensatorkühler ausgerüstetes Glasgefäß wurden 500 Teile eines basischen Calciumsulfonats mit den folgenden Eigenschaften gegeben:

Eigenschaft	Prüfmethode	Eigenschaft
Calciumsulfonat, Massenanteile in %	D 3712	24,5
Maßzahl für den Alkaligehalt		
mg KOH/g	D 2896	265
H ₂ O-Gehalt	D 95	0,2
Mineralöl, Massenanteile in %	D 3712	3,3
Lösungsbenzin (White Spirit)		50,0
Sedimentation, Volumenanteil in %	HMS 77.081	0,1
KV 60°C, cSt	D 445	2 000
Brookfield-Viskosität, °C, cPs (Spindel Nr. 4 bei 0,3 U/Min.)		10 000
Dichte bei 15°C, kg/m ³	D 1298	

Die Temperatur wurde unter Rühren auf 60°C erhöht.

- Das Calciumsulfonat wurde mit 5g Polymer versetzt. Die Temperatur wurde auf 150°C erhöht. Lösungsmittel wurde zum Einsatz zurückgeführt, um das Gleichgewicht aufrechtzuerhalten. Zur leichteren Entfernung des Reaktionswassers wurde mit Stickstoff gespült. Die Mischzeit betrug 20 Min.
- Die Temperatur wurde auf 80°C reduziert, und nach Vorerhitzen auf 70°C wurde das 690HP Oxydat hinzugegeben.
- Die Mischtemperatur wurde auf 120°C erhöht und das Reaktionswasser unter Stickstoffspülung im Verlaufe von 20 Minuten bei 120°C entfernt.
- Die Mischtemperatur wurde auf 80°C reduziert, und die 150-20-70 Calciumseife wurde hinzugegeben und über einen Zeitraum von 15 Minuten bei 80°C vermischt.

Das Gemisch hatte die folgenden Eigenschaften:

Tropfschmelzpunkt nach Lösungsmitteldampfung	130 °C
Maßzahl für den Alkaligehalt des Produkts einschließlich Lösungsmittel, mg/KOH/g	117
Brookfield Viskosität einschließlich Lösungsmittel bei 25°C, Spindel Nr. 4	

U/Min.	5	10	20	50	100
Viskosität	128	96	68	48	36

Die Leistung der Produkte als Antikorrosionsüberzüge wurde in den folgenden Tests bewertet.

A Ablaufbeständigkeit

Eine 50 Mikrometer dicke Trockenfilmschicht wurde auf eine „Q“ Versuchsplatte, bei der 30% der Oberfläche mit einer Klebeabdeckung umwickelt waren, aufgesprüht und 4 Stunden lang trockengelassen.

Das Abdeckband wurde entfernt, und die Platte wurde in einen Ofen gegeben und über 2 Stunden auf 160°C erhitzt.

Ergebnis: kein Abfließen des aufgetragenen Films.

B Kaltbiegetest

Die beschichtete Platte wurde nach Herausnahme aus dem Ofen bei 160°C auf -25°C abgeschreckt und anschließend 30 Minuten lang über einem 1/8 Zoll großen Dorn kaltgebogen. Der aufgetragene Film blieb während und nach diesem Test intakt.

C Salznebelbeständigkeit nach ASTM B 117

Ein 50 Mikrometer dicker Trockenfilm wurde auf „Q“ Versuchsplatten aufgetragen und nach dem ASTM B 117 Test der Einwirkung von Salznebel ausgesetzt. Es gab nach 600 Stunden keine Korrosion.