DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) **Wirtschaftspatent**

(19) **DD** (11) **256 804 A3**

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

4(51) **C 10 M 173/02**
C 10 M 105/22
C 10 M 119/08
C 10 M 113/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 M / 269 914 5 (22) 27.11.84 (45) 25.05.88

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD
(72) Reichert, Jürgen, Dipl.-Chem.; Vogel, Heinz-Rüdiger, Dr. rer. nat.; Eickemeyer, Jörg, Dr.-Ing.; Genest, Harald, Dr. rer. nat.; Schipschack, Klaus, Dipl.-Chem.; Rauschenbach, Dieter; Sasse, Ingeborg; Weinhold, Harri, Dr.-Ing., DD

(54) Schmiermittel für die Kaltumformung und Verfahren seiner Herstellung

(57) Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft die Zusammensetzung und Herstellung eines flüssigen Schmiermittels für die Kaltumformung. Ziel der Erfindung ist es, gleichmäßige und schnelltrocknende Schmiermittelschichten hoher Beschichtungsmasse zu erreichen und den Aufwand für die Beschichtung und Trocknung zu verringern. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Schmiermittel, welches im Wasser einen oder mehrere dispergierte Festschmierstoffe, einen oder mehrere glasbildende anorganische Zusätze, Polyvinylalkohol, dessen Hydroxylgruppen zu 0,5 bis 35% mit Carbonsäureresten verestert sein können, und gegebenenfalls ein oder mehrere Tenside enthält, so zu verändern, daß es im flüssigen Zustand eine hohe Viskosität besitzt und nicht zur Haut- und Gelbildung neigt. Diese Aufgabe ist nach der Erfindung dadurch gelöst, daß ein mit einem Oxydationsmittel strukturmodifizierter Polyvinylalkohol in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 3 Ma.-% enthalten ist, der neben seinen strukturbestimmenden Hydroxylgruppen außerdem Keto- und Carbonsäure- und/oder Carboxylationengruppen enthält sowie darüber hinaus Aldehyd- und/oder Ketogruppen konjugierte Olefingruppen enthalten kann.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Schmiermittel für die Kaltumformung metallischer Werkstoffe, welches in Wasser einen oder mehrere dispergierte wasserunlösliche Metallseifen als Festschmierstoffe, einen oder mehrere glasbildende anorganische Zusätze, Polyvinylalkohol, dessen Hydroxylgruppen zu 0,5 bis 35 % mit Carbonsäurerestern verestert sein können, und gegebenenfalls ein oder mehrere Tenside enthält, **dadurch gekennzeichnet,** daß ein mit einem Oxidationsmittel strukturmodifizierter Polyvinylalkohol in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 3 Ma.-% enthalten ist, der neben seinen strukturbestimmenden Hydroxylgruppen außerdem Keto- und Carbonsäure- und/oder Carboxlationengruppen enthält sowie darüber hinaus Aldehyd- und/oder mit Ketogruppen konjugierte Olefingruppen enthalten kann.
2. Schmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß der strukturmodifizierte Polyvinylalkohol einen Polymerisationsgrad im Bereich von 100 bis 1 500 besitzt.
3. Schmiermittel nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß zusätzlich 0,01 bis 1,5 Ma.-% wasserlösliche Alkalimetallseifen enthalten sind.
4. Schmiermittel nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß als wasserlösliche Alkalimetallseifen Natriumseifen der Fett- und/oder Naphthensäuren mit einer Kohlenstoffatomzahl zwischen 8 und 22, vorzugsweise Natriumpalmitat und/oder -stearat, enthalten sind.
5. Verfahren zur Herstellung eines Schmiermittels nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet,** daß aus dem Polyvinylalkohol und Wasser ein Konzentrat hergestellt und darin der Polyvinylalkohol mit einem Oxydationsmittel in seiner Struktur modifiziert wird, daß danach diese wäßrige Lösung des in seiner Struktur modifizierten Polyvinylalkohls sowie Festschmierstoffe unter Rühren in Wasser eingebracht werden, und daß glasbildende anorganische Zusätze als letzte Komponente des Schmiermittels gelöst werden.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Konzentrat aus Polyviylalkohol und Wasser zwischen 4 und 15 Ma.-% Polyvinylalkohol, vorzugsweise 8 bis 12 Ma.-% enthält.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Festschmierstoffe in Form eines mit Wasser hergestellten Konzentrats eingebracht werden, dem ein oder mehrere anionische, kationische oder nichtionische Tenside zugemischt werden können.
8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Konzentrat zwischen 15 und 60 Ma.-% dispergierte Festschmierstoffe, vorzugsweise 40 bis 45 Ma.-%, enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Oxydationsmittel Sauerstoff, Ozon, Salpetersäure, Peroxide, Peroxosalze, Hypochlorid, Chlorat, Dichromat, oder Permanganat, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Oxydationsmittel als wäßrige Lösung eingesetzt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß bezogen auf den Gehalt an Polyvinylalkohol im Konzentrat 0,01 bis 3 Ma.-% Oxydationsmittel eingesetzt werden.
12. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Oxydationsmittel mit einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung, vozugsweise vom *p*H-Wert 1,5 bis 4, zur Reaktion gebracht wird.
13. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Oxydationsmittel mit einer alkalisch eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise vom *p*H-Wert 8 bis 12,5, zur Reaktion gebracht wird.
14. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Oxydationsmittel mit einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung zur Reaktion gebracht wird und während der Reaktion durch Zugabe von Alkalihydroxiden, vorzugsweise Natriumhydroxid, der *p*H-Wert in den alkalischen Bereich verlagert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Oxydationsmittel mit dem Polyvinylalkohol bei einer Temperatur im Bereich von 50 °C bis 99 °C, vorzugsweise bei 70 °C bis 95 °C, zur Reaktion gebracht wird.
16. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß bei der Oxydation des Polyvinylalkohols ein Katalysator verwendet wird.
17. Verfahren nach Anspruch 16, **dadurch gekennzeichnet,** daß als Katalysator ein Oxid oder Salz der Übergangselemente, vorzugsweise Mangandioxid, Kaliumpermanganat oder Eisen-III-chlorid, verwendet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein flüssiges Schmiermittel und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Das Schmiermittel ist bei der Kaltumformung metallischer Werkstoffe anwendbar, beispielsweise beim Kaltwalzen, Kaltstauchen, Gewindewalzen, Ziehen von Blechteilen, Verseilen und Biegen, insbesondere beim Ziehen von strangförmigem Umformgut, wie Draht, Profilen und Rohren. Es kann als heiße Flüssigkeit auf das Umformgut aufgebracht werden und hinterläßt nach dem Trocknen einen homogenen, festhaftenden Festschmierstoffüberzug. Das Schmiermittel kann aber auch als Ziehflüssigkeit für das Naßziehen verwendet werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es wurde bereits ein Schmiermittel für die Kaltumformung metallischer Werkstoffe vorgeschlagen, welches in Wasser Erdalkalimetallseifen als Festschmierstoff, einen glasbildenden anorganischen Zusatz, Polyvinylalkohol und gegebenenfalls ein Tensid enthält (WP C10M/245395). Dieses Schmiermittel ermöglicht auf Grund seiner hohen dynamischen Viskosität, seiner Temperaturbeständigkeit und seines guten Haftvermögens die Umformung schwerumformbarer Werkstoffe und relativ geringen Schwierigkeiten und mit hohen Ziehgeschwindigkeiten und Einzelumformgraden.
Nachteilig ist jedoch, daß bei rauhem Umformgut, z. B. rauhen Walzdrähten, nur eine relativ geringe Beschichtungsmasse (ca. 4 bis 7 g/m^2) auf dem Gut und ein ungenügendes Abdecken der Rauhspitzen mit dem Schmiermittel erzielbar sind. Ursache dafür ist die niedrige Viskosität des flüssigen Schmiermittels bei der bei 80°C liegenden Beschichtungstemperatur. Auf Grund der genannten Beschaffenheit der Schmiermittelschicht liegt nach der ersten Umformstufe ein Schmiermittelrestfilm vor, welcher eine größere Anzahl weiterer Umformstufen ohne erneute Beschichtung nicht zuläßt.
Nachteilig ist außerdem, daß sich bei Anwendung einer Tauchbeschichtung eine ungleichmäßige Beschichtung nach ungleichmäßiger, zum Teil unzureichender Trocknung des Schmiermittelfilms ergibt. Die Ursache dafür besteht in einer Haut- und Gelbildung auf der Oberfläche des Schmiermittelbades und des beschichteten Umformgutes während der Wasserverdunstung. Infolge der ungleichmäßigen Beschichtung und unzureichenden Trocknung sind der Anwendung hoher Einzelumformgrade Grenzen gesetzt und erfordert die Trocknung zusätzlich Zeit und Aufwand.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, gleichmäßige und schnelltrocknende Schmiermittelschichten hoher Beschichtungsmasse zu erreichen, als Voraussetzung für die Anwendung hoher Einzelumformgrade, für die Einsparung von Zwischenbeschichtungen beim mehrstufigen Umformen und für eine Verringung des Beschichtungs- und Trocknungsaufwandes.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Schmiermittel welches in Wasser einen oder mehrere dispergierte Festschmierstoffe, einen oder mehrere glasbildende anorganische Zusätze, Polyvinylalkohol, dessen Hydroxylgruppen zu 0,5 bis 55% mit Carbonsäureresten verestert sein können, und gegebenenfalls ein oder mehrere Tenside enthält, so zu verändern, daß es im flüssigen Zustand eine hohe Viskosität besitzt und nicht zur Haut- und Gelbildung neigt.
Diese Aufgabe ist nach der Erfindung dadurch gelöst, daß ein mit einem Oxydationsmittel strukturmodifizierter Polyvinylalkohol in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis 3 Ma.-% enthalten ist, der neben seinen strukturbestimmenden Hydroxylgruppen außerdem Keto- und Carbonsäure- und/oder Carboxylationengruppen enthält sowie darüber hinaus Aldehyd- und/oder mit Ketogruppen konjugierte Olefingruppen enthalten kann.
Vorteilhaft ist es, wenn der strukturmodifizierte Polyvinylalkohol einen Polymerisationsgrad im Bereich von 100 bis 1500 besitzt.
Zusätzlich können in dem Schmiermittel 0,01 bis 1,5 Ma.-% wasserlösliche Alkalimetallseifen enthalten sein. Hierfür sind Natriumseifen der Fett- und/oder Naphthensäuren mit einer Kohlenstoffatomzahl zwischen 8 und 22, vorzugsweise Natriumpalmitat und/oder -stearat, zweckmäßig.
Zur Herstellung dieser Schmiermittels ist nach der Erfindung vorgesehen, daß aus dem Polyvinylalkohl und Wasser ein Konzentrat hergestellt und darin der Polyvinylalkohol mit einem Oxydationsmittel in seiner Struktur modifiziert wird, daß danach diese wäßrige Lösung des in seiner Struktur modifizierten Polyvinylalkohols sowie Festschmierstoffe unter Rühren in Wasser eingebracht werden, und daß glasbildende anorganische Zusätze als letzte Komponente des Schmiermittels gelöst werden.
Das genannte Konzentrat aus Polyvinylalkohol und Wasser kann zwischen 4 und 15 Ma.-%, vorzugsweise 8 bis 12 Ma.-%, Polyvinylalkohol enthalten.
Die Festschmierstoffe werden zweckmäßig in Form eines mit Wasser hergestellten Konzentrats eingebracht, dem ein oder mehrere anionische, kationische oder nichtionische Tenside zugemischt sein können. Das Konzentrat kann zwischen 15 und 60 Ma.-% dispergierte Festschmierstoffe, vorzugsweise 40 bis 45 Ma.-%, enthalten.
Als Oxydationsmittel können Sauerstoff, Ozon, Salpetersäure, Peroxide, Peroxosalze, Hypochlorid, Dichromat oder Permanganat, vorzugsweise Wasserstoffperoxid, verwendet werden. Vorteilhaft ist es, das Oxydationsmittel als wäßrige Lösung einzusetzen. Für die Oxydation im Konzentrat werden 0,01 bis 3 Ma.-% Oxydationsmittel, bezogen auf den Gehalt an Polyvinylalkohol, verwendet. Zweckmäßigerweise wird das Oxydationsmittel mit einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise vom *p*H-Wert 1,5 bis 4, zur Reaktion gebracht. Das Oxydationsmittel kann aber auch mit einer alkalisch eingestellten Polyvinylalkohollösung, vorzugsweise vom *p*H-Wert 8 bis 12,5 zur Reaktion gebracht werden. Im Falle der Verwendung einer sauer eingestellten Polyvinylalkohollösung ist es möglich, während der Reaktion durch Zugabe von Alkalihydroxiden, vorzugsweise von Natriumhydroxid, den *p*H-Wert in den alkalischen Bereich zu verlagern. Die Reaktion des Oxydationsmittels mit dem Polyvinylalkohol wird bei einer Temperatur im Bereich von 50°C bis 99°C, vorzugsweise bei 70 bis 95°C, durchgeführt. Bei der Reaktion kann ein Katalysator, zweckmäßigerweise ein Oxid oder Salz der Übergangselemente, vorzugsweise Mangandioxid, Kaliumpermanganat oder Eisen-III-chlorid, verwendet werden.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist nachstehend an Hand von Ausführungsbeispielen näher erläutert:

Beispiel 1
In eine 10%ige Polyvinylalkohollösung, die einen Polyvinylalkohol enthält, der zu 2% mit Acetatgruppen verestert ist, und die einen *p*H-Wert von 2,2 und eine Temperatur von 93°C besitzt, werden in einem Rührgefäß 0,03% Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird die Lösung mit Natriumhydroxid alkalisch gemacht, die Oxydationsreaktion unter Beibehaltung der angegebenen Temperatur noch 10 min fortgesetzt und dann zur Herstellung eines Schmiermittelkonzentrats eine wäßrige Calciumseifendispersion, die Alkylphenylpolyethylenoxid-Addukt als Dispergator enthält, zugemischt. Dieses Konzentrat wird vor dem Einsatz zur Kaltumformung mit Wasser verdünnt und es wird bei einer Temperatur von 80°C Natriumstearat zugegeben. Abschließend wird Borax zugemischt. Das gebrauchsfähige Schmiermittel besitzt folgende Zusammensetzung:

1,8 Ma.-% strukturmodifizierter Polyvinylalkohol
6 Ma.-% Calciumseife
0,3 Ma.-% Alkylphenylpolyethylenoxid-Addukt
1 Ma.-% Natriumstearat
5 Ma.-% Borax
Rest Wasser

Mit diesem Schmiermittel wird 6,5 mm dicker Walzdraht der Qualität Mn 6 im Bundtauchverfahren bei 80°C beschichtet. Nach dem Trocknen des Schmiermittels, das infolge der Eigenwärme des Drahtes in sehr kurzer Zeit geschieht, wird der Draht in 7 Stufen mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 m/s am 7. Block auf einen Enddurchmesser von 2,0 mm ohne Zwischenbeschichtung gezogen.
Wird der Polyvinylalkohol nicht oxidativ modifiziert, sondern original im Schmiermittel eingesetzt, so ist ein reifenfreier Drahtzug über 7 Stufen nicht möglich, da die Schmiermittelbeschichtung nach dem Tauchen und Trocknen der Bunde im Hinblick auf Schichtstärke und Haftfestigkeit auf der Drahtoberfläche größere Inhomogenitäten aufweist.

Beispiel 2
Zu einer 10%igen Polyvinylalkohollösung, die einen Polyvinylalkohol enthält, der zu 12% mit Acetatgruppen verestert ist, und die einen *p*H-Wert von 11,8 besitzt, werden in einem Rührgefäß 0,67% Wasserstoffperoxid bei 75°C gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 15 min wird 0,002% Kaliumpermanganat als Katalysator zugemischt und die Oxydationsreaktion noch weitere 30 min bei 75°C fortgesetzt. Anschließend wird eine Zinkseifendispersion mit Natriumdodecylbenzolsulfonat als Dispergator zugemischt und danach mit Wasser verdünnt. Als letzte Komponente wird Borax bei 75°C zugegeben. Das fertige Schmiermittel ist wie folgt zusammengesetzt:

1,5 Ma.-% strukturmodifizierter Polyvinylalkohol
5 Ma.-% Zinkseife
0,2 Ma.-% Natriumdodecylbenzolsulfonat
5 Ma.-% Borax
Rest Wasser

Mit diesem Schmiermittel wird 8,0 mm dicker Walzdraht der Qualität 20 Mn B 4 Q im Bundtauchverfahren bei 75°C beschichtet und infolge der Draht-Eigenwärme schnell getrocknet. Danach wird der Draht in einem Zug an 7,05 mm gezogen. Nach dem Ziehen weist der Draht einen für die Weiterverarbeitung durch z. B. Kaltstauchen ausreichend dicken Schmiermittel-Restfilm auf.

Beispiel 3
Zu einer 8%igen Polyvinylalkohollösung, die einen Polyvinylalkohol enthält, der zu 3% mit Acetatgruppen verestert ist, und die einen *p*H-Wert von 10,5 besitzt, werden bei 85°C in einem Rührgefäß 0,2% Kaliumpermanganat in Form einer 4%igen Lösung gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 20 min wird zur Herstellung eines Schmiermittelkonzentrats eine wäßrige Calciumseifendispersion, die Alkylphenylpolyethylenoxid-Addukt als Dispergator enthält, zugemischt. Dieses Konzentrat wird vor dem Einsatz zur Beschichtung von Drahtbunden mit Wasser verdünnt und bei einer Temperatur von 85°C als letzte Komponente Natriummetaborat zugegeben. Das fertige Schmiermittel besitzt folgende Zusammensetzung:

1,4 Ma.-% strukturmodifizierter Polyvinylalkohol
6 Ma.-% Calciumseife
0,3 Ma.-% Alkylphenylpolyethylenoxid-Addukt
4 Ma.-% Natriummetaborat
0,02 Ma.-% Mangandioxidhydrat
Rest Wasser

Mit diesem Schmiermittel wird 5,5 mm dicker Walzdraht der Qualität 10 Mn Si 6 im Bundtauchverfahren bei 85°C beschichtet und an Luft getrocknet. Danach wird der beschichtete Draht in 5 Stufen ohne Zwischenbeschichtung auf einen Enddurchmesser von 2,5 mm gezogen.