

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806265.8

[51] Int. Cl.

C10M 169/04 (2006.01)
C10M 173/00 (2006.01)
C10M 177/00 (2006.01)
C10M 105/22 (2006.01)
C10M 125/00 (2006.01)
C10M 129/26 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月8日

[11] 授权公告号 CN 100510039C

[51] Int. Cl. (续)

C10N 10/02 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 10/06 (2006.01)
C10N 10/08 (2006.01)
C10N 10/14 (2006.01)
C10N 10/16 (2006.01)
C10N 20/04 (2006.01)
C10N 20/06 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 40/24 (2006.01)
C10N 50/02 (2006.01)
C10N 50/08 (2006.01)
C10N 70/00 (2006.01)

[22] 申请日 2003.3.24 [21] 申请号 03806265.8

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 25 [33] JP [31] 83906/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003511 2003. 3. 24

[87] 国际公布 WO2003/080774 日 2003. 10. 2

[85] 进入国家阶段日期 2004. 9. 17

[73] 专利权人 日本帕卡濑精株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小见山忍 吉田昌之 山口英宏

[56] 参考文献

JP6 - 346075A 1994. 12. 20

审查员 王 涛

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书4页 说明书35页

[54] 发明名称

用金属皂涂覆的粒子、其制品及制备方法、
润滑涂层形成剂及润滑涂层

[57] 摘要

本发明公开一种粒子，每个粒子由作为核的无机多价金属化合物和涂覆核的多价金属的金属皂涂层组成(涂覆的粒子)；公开了使用所述粒子的产品及其制备方法；公开了一种润滑涂层形成剂，其中所述的粒子悬浮在水溶性无机盐和/或水溶性有机酸盐的水溶液中，每个粒子由作为核的磷酸多价金属盐和涂覆核表面的多价金属的金属皂涂涂层组成，及公开了润滑涂层。该涂覆的粒子是新型粒子，可用作涂覆型润滑涂层的成分；具有优异的抗咬合性；并可抑制塑性加工时因粒子表面的低摩擦系数引起的工具磨损。通过将该润滑涂层形成剂涂覆于金属材料表面上而得到的润滑涂层显示出优异的冷塑性加工性能，即对金属材料具有润滑性和抗咬合性。

1. 一种粒子，所述的每个粒子由作为核的磷酸多价金属盐和涂覆所述核表面的所述多价金属与脂肪酸的盐（以下称为多价金属的金属皂）涂层组成，所述磷酸多价金属盐是水难溶性或水不溶性的，并可与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯反应，以形成所述多价金属与脂肪酸的盐。

2. 如权利要求1所述的粒子，其平均粒度为 $300\mu\text{m}$ 或更小，其中所有金属皂涂层占有所有粒子的比例按质量计为 1~30%。

3. 如权利要求1所述的粒子，其中所述磷酸多价金属盐中的多价金属是选自 Zn、Fe、Mn、Ni、Co、Ca、Mg、Ba、Al 和 Sn 中的至少一种金属。

4. 如权利要求1所述的粒子，其中所述磷酸多价金属盐为磷酸锌。

5. 一种粒子，所述的每个粒子由权利要求1中所述的粒子和涂覆所述粒子表面的碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯的涂层组成。

6. 如权利要求5所述的粒子，其平均粒度为 $300\mu\text{m}$ 或更小，其中所有金属皂涂层占有所有粒子的比例按质量计为 1~30%，所有碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯的涂层占有所有粒子的比例按质量计为 0.1~5%。

7. 一种粉末，由权利要求5或6中任一项所述的粒子制成。

8. 一种悬浮液，其中如权利要求1至4中任一项所述的粒子悬浮于水或碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯的水溶液中，所述磷酸多价金属盐粒子的平均粒度为 $20\mu\text{m}$ 或更小，所有金属皂涂层占有所有粒子

的比例按质量计为 1~30%。

9. 一种制备如权利要求 7 所述的粉末的方法, 其包括在 60~100℃ 的温度下将磷酸多价金属盐与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯在水中混合, 然后干燥得到的悬浮液, 其中所述磷酸多价金属盐是水难溶性或水不溶性的, 并可与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯反应, 以形成所述多价金属与脂肪酸的盐。

10. 一种制备如权利要求 8 所述的悬浮液的方法, 其包括在 60~100℃ 的温度下将磷酸多价金属盐与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯在水中混合, 其中所述磷酸多价金属盐是水难溶性或水不溶性的, 并可与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯反应, 以形成所述多价金属与脂肪酸的盐。

11. 一种润滑涂层, 其含有按质量计量为 1% 或更多的如权利要求 1 至 6 中任一项所述的粒子。

12. 如权利要求 11 所述的润滑涂层, 其干燥涂层的厚度为 0.5~50 μm 。

13. 一种润滑涂层形成剂, 其中每个粒子由作为核的水难溶性或水不溶性的磷酸多价金属盐和涂覆所述核表面的多价金属的金属皂涂层组成(下文中将粒子称为涂覆的磷酸多价金属盐的粒子), 并且所述的粒子悬浮在水溶性无机盐和/或水溶性有机酸盐的水溶液中; 当水溶性无机盐或有机酸盐均匀溶解于水中, 并将得到的溶液涂覆在金属材料上干燥时, 其具有形成牢固涂层的特性。

14. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂, 其中所述的磷酸多价金属盐中的多价金属是选自 Zn、Fe、Mn、Ni、Co、Ca、Al 和 Sn 中的至少一种金属。

15. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其中所述的磷酸多价金属盐是选自磷酸锌、磷酸铁锌、磷酸铁、磷酸钙、磷酸氢钙中的至少一种金属盐。

16. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其中涂覆的磷酸多价金属盐粒子的平均粒度为 $30\mu\text{m}$ 或更小，磷酸多价金属盐的平均粒度为 $20\mu\text{m}$ 或更小。

17. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其中所有的金属皂涂层占有涂覆的磷酸多价金属盐粒子的比例按质量计为 1~30%。

18. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其中所述的水溶性无机盐是选自硫酸的碱金属盐、硅酸的碱金属盐和硼酸的碱金属盐中的至少一种无机盐。

19. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其中所述的水溶性有机酸盐是选自苹果酸的碱金属盐、琥珀酸的碱金属盐、柠檬酸的碱金属盐和酒石酸的碱金属盐中的至少一种有机酸盐。

20. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其中按固形物的质量计，所述的水溶性无机盐和水溶性有机酸盐的总和(B)与涂覆的磷酸多价金属盐粒子(A)的比例，即(B)/(A)为 0.01~20.0。

21. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其含有蒙脱石粘土矿物，按固形物的质量计，所述蒙脱石粘土矿物(C)与涂覆的磷酸多价金属盐粒子(A)的比例，即(C)/(A)为 0.005~0.5。

22. 如权利要求 13 的润滑涂层形成剂，其含有辅助润滑成分，所述的辅助润滑成分是选自油、皂、金属皂、蜡、聚四氟乙烯中的至少

一种辅助润滑成分，按固形物的质量计，所述的辅助润滑成分(D)与涂覆的磷酸多价金属盐粒子(A)的比例，即(D)/(A)为 0.03~18.0。

23. 如权利要求 13 所述的润滑涂层形成剂，其含有分子量为 1,000~1,000,000 的水溶性或水分散性的有机大分子化合物，按总的干涂层的质量计，在得到的涂层中其含量为 0.5~25%。

24. 一种润滑涂层，由权利要求 13 至 23 中任一项所述的润滑涂层形成剂形成。

用金属皂涂覆的粒子、其制品及 制备方法、润滑涂层形成剂及润滑涂层

技术领域

本发明大致可以分成两个相关发明。一个发明涉及作为基础发明的用金属皂涂覆的无机多价金属化合物粒子及其通用用途；另一发明是作为此涂覆粒子更实用的应用形式的发明，其涉及到含有此粒子的塑性加工润滑剂。

作为基础发明的本发明可以得到广泛应用，其涉及具有优异的抗咬合性能及在塑性加工时能够预防工具受磨损、加工用油受污染的性能的金属皂涂覆的粒子；此粒子的粉末或悬浮液；制备粉末或悬浮液的方法；以及润滑涂层。

作为更实用的发明，本发明涉及润滑涂层形成剂，更具体地涉及具备优异加工性能的润滑涂层形成剂及润滑涂层，即其在各种金属材料(例如，通常需要包括锻造、伸线、伸管、片材成形在内的冷塑性加工的铁、钢、不锈钢、铝、镁、锡、钛等金属材料)表面上具有优异的润滑性和抗咬合性能。

背景技术

特别关于作为基础发明的本发明的背景技术

广泛用作各种润滑剂等的金属皂在通常包括金属材料的锻造、伸线、管材抽伸加工、片材成形等在内的冷塑性加工中起重要作用。在此领域中，金属皂很久以前就被用作润滑成分以降低塑性加工时被加工材料与工具之间的磨擦系数，从而大幅度降低加工能耗，这对冷塑性加工领域的发展做出了极大贡献。例如，作为金属皂在冷塑性加工中的直接应用，值得一提的是其在伸线加工中作为辅助润滑成分。这

种技术是当载体层(如硼砂涂层、熟石灰涂层或磷酸锌涂层)涂覆于线材表面,且该线材用于伸线加工时,在被加工材料通过模具前立即将含有大量金属皂的辅助润滑成分粘附于材料上用以提供或辅助润滑;此情况下需要大量应用金属皂粉末。在另一种情况下,涂覆型润滑剂(其中含有作为主要成分的金属皂的润滑粒子悬浮在水或油等物质中)可与上述的载体层组合应用;这样在冷塑性加工领域有许多应用金属皂的技术。

然而在应用金属皂时也存在问题。其中之一是通过由碱型涂层形成处理来提供载体层,含有作为主要成分的金属皂的辅助润滑成分粘附于其上,通过伸线加工完成润滑涂层而在钢丝表面进行锻造加工的情况。将所生成的润滑涂层涂覆的钢丝在加工用油中进行锻造加工,但在脱落的润滑涂层片中的金属皂会膨胀或以微小粒子悬浮于加工用油中,从而严重污染了加工用油。此现象被认为是因在载体层和润滑涂层间的粘合很低所致。

另一方面,作为一种润滑涂层形成技术,“磷酸盐+皂处理”在本领域应用已久,其不同于以上直接应用金属皂的技术,但在应用金属皂方面很令人感兴趣且其非常适合冷塑性加工。此技术是先在被加工的材料表面涂覆磷酸盐涂层,此涂层作为反应性化学转化处理层并与表面牢固粘合,然后在高温下将水溶性脂肪盐水溶液与涂层接触以形成含有反应性皂层的金属皂涂层。由于磷酸盐涂层表面被金属皂层牢固涂覆,所以与上述“载体层+辅助润滑成分”技术相比,此技术的优点在于:因润滑成分的后续加工性良好此技术适于相对较强的加工,此现象不易导致在加工时皂和金属皂与脱落的润滑涂层片分离,也不易导致严重地污染加工用油。

然而,由于磷酸盐处理、生成的层上的金属皂涂覆处理都是利用化学反应的涂层形成法,因此在冷塑性加工现场中化学反应的控制和管理作业都很复杂,且当将废水处理、工厂和设备投资计算在内时,

需要较大成本。此外，因钢材种类、钢材表面状态等不同，形成的涂层的性能也不同，保持稳定质量所需的劳动非常大，而且形成的大量工业废物造成环境负荷，令人焦虑。因此，近年来已尝试研发简便和环保的涂层形成方法。

塑性加工时，润滑涂层需进入到被加工材料与工具之间以避免被加工材料与工具之间直接的金属接触，此润滑涂层可以是液体或固体。然而实际上，以油型润滑剂等为代表的液体润滑剂通常不适于严格的塑性加工。其原因是用于防止被加工材料与工具之间直接接触的润滑涂层发生剪切而造成润滑涂层切断，从而导致咬合发生。因而，即使应用液体润滑剂或利用加工热可熔融液化的润滑成分(如金属皂)时，通常也是将其与载体涂层(如磷酸盐涂层或硼砂涂层)结合使用，从而可使润滑成分和载体层在加工时进入到被加工材料与工具之间，并降低加工力和防止咬合。但严格意义上讲即使在这种情况下，在载体层表面和工具表面之间仍会发生润滑涂层切断，所以有时会出现具有高磨擦系数的载体层引起工具表面逐渐磨损因而工具寿命缩短的情况，从而造成问题。

此外，最近为达到提高生产效率的目的，倾向于简化冷塑性加工步骤，每个步骤的加工程度增大，并且在“磷酸盐处理+皂处理”中，在保持足够润滑层的同时难于跟上表面积扩大。

为解决此类问题，研发了步骤缩短型润滑涂层形成剂等作为用于形成冷塑性加工润滑涂层的技术。此技术仅通过简单步骤，即将液体涂层形成剂粘附在被加工材料表面上并干燥形成剂，就能得到高度冷塑性加工性能。作为这样的发明，JP 2000-63880A 公开了一种用于金属材料塑性加工的润滑剂组合物，其含有(A)合成树脂，(B)水溶性无机盐和水，(B)/(A)(固形物的重量比)为 0.25/1~9/1，合成树脂溶解或者分散于其中。发明还公开优选加入按质量计为 1%~20%的选自金属皂、蜡、聚四氟乙烯、油中的至少一种作为润滑成分，水溶性无机物盐优

选是选自硫酸盐、硼酸盐、钼酸盐、钒酸盐、钨酸盐中的至少一种。即该发明特征在于在能够作为载体的涂层成分中含有分散态的润滑成分(如金属皂或蜡),并且该发明是仅通过在被加工材料表面涂覆此混合物而获得具有高加工性能的润滑涂层的简单省力的优良技术。尽管金属皂常用作润滑成分,但要指出的是,因无机盐和/或树脂成分将金属皂固定于涂层中,所以金属皂的粘附不受如“载体层+辅助润滑成分”等层间粘附的影响,加工时金属皂单独脱落的可能性很小。此外,与“磷酸盐+皂处理”的涂层(是由相对较大尺寸的宽度为 200 μm 的晶体组成的润滑涂层)相比,从上述发明得到的涂层优点在于:可任意调节润滑剂的表面积(例如使润滑成分微粒子化),因而即使在表面积扩大较大的强加工中,也能开发表现出优异性能的润滑涂层,包含上述发明的技术在润滑剂性能方面也是有前景的技术。然而,即使在利用以上技术获得润滑涂层的情况下,也因为涂层结构的原因暴露的高磨擦系数的载体层重复地与工具接触,从而对工具寿命造成不良影响。

在目前这种状况下,可认为冷塑性加工领域中需要润滑涂层应是精细粒子结构的润滑涂层,以使润滑层能涂覆载体层并与载体层牢固粘附,这可通过涂覆型的处理实现,并不需要复杂的处理步骤。这样可能实现步骤简化的生态处理,减少工具的负荷(即减少工具磨损),降低由润滑涂层片造成的加工用油的污染。研发这种理想的润滑剂是很大的课题并且需求紧迫。

特别关于作为实际应用发明的本发明的背景技术

在金属材料的塑性加工中,润滑涂层形成于被加工材料的表面,用以防止因被加工材料与工具之间直接的金属接触引起的咬合和磨损。形成于被加工金属表面的润滑涂层有两种类型,一种是使润滑剂与被加工材料表面物理粘附所形成的润滑涂层,另一种是通过化学反应在被加工材料表面形成化学转化涂层,随后应用润滑剂所形成的润滑涂层。

在被加工材料表面粘附的润滑剂比在被加工材料上形成化学转化涂层后所用的润滑剂粘附性差，因而常用于轻度加工中。在应用化学转化涂层时，起载体作用的化学转化涂层(如磷酸盐涂层或草酸盐涂层)形成于被加工材料上，之后于其上涂覆具有良好增滑作用的润滑剂。此类型涂层有两层结构，即由作为载体涂层的转换涂层和润滑涂层组成，并具有极高的抗咬合性，从而此类涂层被广泛应用于诸如伸线、伸管和锻造等的冷塑性加工领域中。特别是在塑性加工领域的严格加工中，常采用以磷酸盐涂层或草酸盐涂层为底层而其上涂覆润滑剂的方法。

在被加工材料上形成化学转化涂层并于其上涂覆润滑剂的方法一般可分为两种。一种方法是使润滑剂与化学转化涂层物理粘附；另一种方法是使润滑剂与化学转化涂层的表面反应以形成润滑涂层。

作为物理粘附的前者润滑剂，要提及的是可以通过向作为基油的矿物油、植物油或合成油中加入耐极压添加剂而获得；可通过将石墨、二硫化钼所代表的固体润滑剂及粘合剂成分溶解或分散在水中而获得。此润滑剂涂覆于事先经化学转化涂层处理的被加工材料表面上，在应用中可使用油类润滑剂、水性润滑剂，再后是干燥步骤。此润滑剂优点在于：其应用方法没有限制，可使用方便的喷涂或浸涂法；几乎没有必要使用如在化学转化涂层处理中所用的复杂液体控制，但因其低润滑性，此润滑剂常用于相对较轻度的加工中。

另一方面，作为与化学转化涂层反应的后者润滑剂，要提及反应性皂。此方法是很早就得以广泛应用的“磷酸盐处理+皂处理”技术，依据此方法，化学转化涂层形成于被加工材料表面上，之后在高温下将水溶性脂肪酸盐的水溶液与涂层接触，从而在涂层上形成含有反应性皂的金属皂涂层。依据此方法形成的复合涂层可适用于轻度加工到相对较强的加工，此方法可在包括锻造和伸管在内的广泛加工范围内应用。

然而，对于化学转化涂层处理和反应性皂处理而言，广义上存在两个问题。一个问题是化学转化涂层处理和皂处理的处理步骤复杂；需要广阔的空间作为处理空间；处理步骤的控制复杂，例如因为这些处理利用了化学反应，所以需要处理液的浓度与成分进行控制以及对用于控制反应的温度进行控制。另一问题是工业废物和废水量很大，例如因有通常称为污泥的不溶性盐在处理液体中作为副产物产生，所以需要定期从处理液中将其排放，并且因为当处理液连续应用时，处理液的成分平衡遭到破坏，因而需要对处理液清除更新。

下面将详细说明前者润滑剂。以“磷酸盐处理+皂处理”为例，被加工材料首先进行清洁步骤和脱锈步骤，之后进行磷酸盐处理和皂处理，因单级或多级水清洁步骤是这些步骤中的必要步骤，7~12层的空间作为处理层空间是必须的。此外，每一处理步骤中需要控制处理液的浓度和温度；在磷酸盐处理步骤中，依据中和滴定法等手动测量的处理液中的游离酸度、总酸度和促进剂浓度；并适当补充不足成分。此外，至于温度，因有许多步骤要求处理在60~80°C下进行且用蒸汽管等进行加热，从而要用大量能量。

下面将详细说明后者润滑剂。当被加工钢、铁材料用磷酸盐处理时，材料表面在磷酸溶液中被侵蚀，铁离子洗脱进溶液之中。此反应发生了电子转移，从而形成了磷酸盐涂层，但为加速反应需要将铁离子作为不溶性盐沉淀析出。不溶性盐通常称为污泥。系统中污泥需要定期清除。此外，在化学转化涂层处理前的预处理后以及化学转化涂层处理后，水清洗液分别被前面步骤的处理液所污染。因各清洗液含有不同元素，所以对废水进行适当处理很有必要。通常，在中和处理、凝固沉淀处理等处理后，作为废水的清洗液被排放掉，正如以上提到的污泥一样，含磷等的凝固沉淀污泥将作为工业废物被予以倾倒。

近年来，为保护地球环境，已把减少工业废物作为较大的课题。

以上所提及会形成许多工业废物的化学转化涂层处理是其中一大问题，人们渴望能形成较少工业废物的可选择润滑剂和/或可选择的处理系统。

为解决此类问题，在 JP 52-20967A 中公开了“一种润滑剂组合物，其中水溶性大分子或水溶乳液作为基材，并混合了固体润滑剂和化学转化涂层形成剂”，但并未获得与化学转化涂层处理相当的涂层。作为解决上述问题的一种方法，例如在本申请人申请的 JP 10-8085A 中公开了发明“金属材料的冷塑性加工所用的水性润滑剂”。此发明涉及金属的冷锻造加工所用的水性润滑剂，其包括(A)水溶性无机盐，(B)固体润滑剂，(C)至少一种选自矿物油、植物油或动物油及合成油的油成分，(D)表面活性剂及(E)水，其中固体润滑剂和油均匀分散及乳化。

该发明涉及水性非反应型润滑剂，其目的在于将磷酸盐处理-水洗-反应性皂处理的三个步骤简化为只有润滑处理的一个步骤。即通过浸没等方式使水性非反应型润滑剂与清洁的被加工材料接触以将润滑剂涂覆于材料表面，之后干燥(水分蒸发)以在材料表面形成润滑涂层。这种类型的润滑剂称为一步润滑剂。然而，因为以上发明的润滑剂能够乳化油成分，所以因其太不稳定而在工业上不能得以应用，并且在加工度大的冷锻造中或对润滑涂层施加连续热负荷的拉管加工中，其也没表现出稳定的润滑性。

作为解决上述问题的另一方法，例如在本申请人申请的 JP 2000-63880A 中公开了发明“用于金属材料塑性加工的润滑剂组合物”。该发明涉及用于金属材料的塑性加工的润滑剂组合物，其包含(A)合成树脂，(B)水溶性无机盐和水，其中固形物的质量比(B)/(A)为 0.25/1~9/1，合成树脂溶解或者分散于其中。然而即使在此发明中，在加工度大的冷锻造中或对润滑涂层施加连续热负荷的拉管加工中，润滑剂也未表现出稳定的润滑性。此外，在此发明中在实际上难于均匀涂覆润滑剂的情况下，润滑剂也未表现出稳定的润滑性，例如在冷锻造的圆筒处

理、在伸管加工的捆束处理或伸线加工的扭结处理中。虽然解决上述问题不可避免地要应用涂覆型的润滑剂，但目前的情况是尚未发现有效方法。

发明公开

问题 1

本发明提供一种用于解决现有技术(特别是作为基础发明的本发明的现有技术)中存在的问题的新粒子，并以其主要作为涂覆型润滑涂层中的成分，其具有优异的抗咬合性能，并可抑制塑性加工时因表面低摩擦系数引起的工具磨损，且引起的对加工用油的污染缓慢；当此粒子结合入润滑层中时，润滑层可以与载体层形成牢固的复合物，从而使前述层可以涂覆后述层；由此粒子组成的粉末；含有此粒子的悬浮液；制备粉末或悬浮液的方法；含有此粒子的润滑涂层。

解决问题 1 的方法

本发明人进行了广泛地研究来解决上述问题(特别是问题 1)。研究结果是他们发现每个粒子由作为核的无机多价金属化合物和涂覆该核的多价金属的金属皂涂层组成，该无机多价金属化合物是水难溶性或水不溶性的，并可与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯反应；或每个粒子由以上定义的粒子和涂覆粒子的碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯的涂层组成，当其主要用作涂覆型润滑涂层组份时，其非常适于用作具有优异抗咬合性的材料，并可抑制塑性加工时因表面低摩擦系数引起的工具磨损，且引起的对加工用油的污染缓慢；从而完成了本发明。

即本发明涉及粒子，每个粒子由作为核的无机多价金属化合物和涂覆该核表面的多价金属的金属皂涂层组成，该无机多价金属化合物是水难溶性或水不溶性的，并可与碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯反应(下文中，上述粒子有时称为双层粒子)；或涉及粒子，每个粒子由以上定义的每个粒子和涂覆粒子表面的碱金属盐、铵盐或脂肪酸

的水溶性酯的涂层(下文中, 碱金属盐、铵盐或脂肪酸的水溶性酯有时称为碱性皂等)组成(下文中, 上述粒子有时称为三层粒子); 由此粒子组成的粉末; 悬浮液, 其中上述粒子悬浮在水或碱性皂的水溶液等中, 该无机多价金属化合物的粒子平均大小是 $20\mu\text{m}$ 或更小, 所有金属碱性皂涂层按质量计占有所有粒子的 1~30%; 制备上述粉末或悬浮液的方法; 含有按质量计为 1%或更多的上述粒子的润滑涂层。下文中, 双层粒子和/或三层粒子有时称为涂覆粒子。

问题 2

本发明也是为解决现有技术(特别是作为实际应用发明的本发明的现有技术)中存在的问题。即, 本发明目的在于提供一种考虑到可保护地球环境的润滑涂层形成剂; 可能通过喷涂或浸涂简便处理; 不必使用化学转化涂覆处理; 生成的涂层与化学转化涂层处理法生成的涂层相比加工性能与其相当或更优异、抗咬合性与其相当或更优异, 即使在难于均匀涂布的上述情况下, 由于自修补效应其仍表现出稳定的润滑特性。

解决问题 2 的方法

本发明人进行了广泛地研究来解决上述问题(特别是问题 2), 研究结果是他们发现当有可能进行大加工度的冷锻造加工时, 润滑涂层即使在对涂层加以连续热负荷的拉管加工中也能表现出良好的润滑性, 这可以通过简便的处理方法获得: 用含有粒子、水溶性无机盐和/或水溶性有机酸盐的水溶液涂覆被加工材料, 干燥生成的湿涂层, 其中每个粒子由作为核的磷酸多价金属盐和涂覆该核表面的多价金属的金属皂涂层组成; 研究进一步发现上述的粒子同时具备抗咬合性和润滑性, 因此, 即使在难于均匀涂布的上述情况下, 可通过涂层中熔化成成分将粒子引入到工具内, 并对涂层缺损部分表现出自修补效应, 最终涂层表现出稳定的润滑特性, 从而完成了本发明。

即本发明涉及一种润滑涂层形成剂, 其中每个粒子由作为核的水

难溶性或水不溶性的磷酸多价金属盐(下文中仅称为磷酸多价金属盐)和涂覆该核表面的多价金属的金属皂涂层构成(下文中将粒子称为涂覆的磷酸多价金属盐粒子),并且粒子悬浮在水溶性无机盐和/或水溶性有机酸盐的水溶液中;当水溶性无机盐或有机酸盐均匀溶解于水中、生成的溶液涂覆在金属材料上、再干燥时,其具有形成牢固涂层的特性。

作为基础发明的本发明中,上述的涂覆的多价磷酸金属盐粒子包括在上文提及的“双层粒子”。

实施发明的最佳方式

本发明在下文予以详述,首先主要详细说明作为基础发明的本发明,其后主要详细说明作为实际应用发明的本发明。

特别关于作为基础发明的本发明的详细说明

本发明用无机多价金属化合物制备涂覆粒子,其为水难溶性或水不溶性的并可与碱性皂等反应,其是在本发明的涂覆粒子中用作固定金属皂层的核的重要成分。本发明所用的无机多价金属化合物通常是以粉状或以分散于水中的状态提供的粒状物。未对无机多价金属化合物加以特别限制,其包括多价金属的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、磷酸盐、草盐等,考虑到工业成本优选的多价金属是 Zn、Fe、Mn、Ni、Co、Ca、Mg、Ba、Al 和 Sn、其中更优选 Zn。作为无机多价金属化合物的优选具体实例,要提的是磷酸锌、氧化锌、磷酸铁锌、磷酸铁(磷酸亚铁、磷酸铁)、草酸铁、磷酸锰、磷酸镍、磷酸钴、磷酸钙、磷酸氢钙、氧化钙、氢氧化钙等,其中特别优选的是磷酸锌和氧化锌。

无机多价金属化合物的粒径优选尽量小以用作润滑剂用的涂覆粒子,具体而言优选为 300 μm 或更小,更优选为 100 μm 或更小。至于下限并没有特别限制,但由于制备的限制,0.3 μm 通常是限制。当意图获得悬浮于水中的本发明的涂覆粒子时,无机多价金属化合物的平

均粒径优选为 20 μm 或更小, 更优选为 10 μm 或更小。当粒子平均大小大于 20 μm 时, 很难稳定保持水中的分散态。

本发明中用于涂覆无机多价金属化合物的金属皂是一种盐, 其是多价金属与构成碱性皂等的脂肪酸所成的盐, 该盐可通过无机多价金属化合物与碱性皂等反应来形成。至于金属皂, 可以提及的盐由多价金属(如 Zn、Fe、Mn、Ni、Co、Ca、Al 或 Sn)和优选具有 8~22 个、更优选 16~20 个碳原子的饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸(如棕榈酸、硬脂酸、二十烷酸、油酸等)所成, 有代表性的是硬脂酸锌。

从充分涂覆核表面的角度而言, 金属皂涂层占有所有涂覆粒子的比例按质量计优选为 1~30%, 更优选为 2~15%。

本发明的涂覆粒子也包括由双层无机多价金属化合物和涂覆该金属化合物的多价金属的金属皂组成的粒子以及涂覆该粒子的碱性皂等涂层。在组成此三层的粒子中, 由无机多价金属化合物和涂覆该金属化合物的多价金属的金属皂组成的粒子可与以上提到的粒子相同。在三层粒子中, 考虑到要使水溶性成分用量最小化以增加粒子耐热性并保持稳定的润滑特性, 碱性皂等涂层占有所有粒子的比例按质量计优选为 0.1~5%, 更优选为 0.1~3%。

在本发明中, 不仅在制备双层粒子时要用碱性皂等, 而且其本身也成为三层粒子的最外层。本发明中所用的碱性皂等是碱金属盐、铵盐、或是水溶性脂肪酸的酯。关于脂肪酸, 优选的是具有 8~22、特别是 16~20 个碳原子的饱和脂肪酸或不饱和脂肪酸, 可特别提到的是辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十烷酸、油酸等。关于碱金属, 优选的是钠、钾、锂。关于水溶性酯, 可提及的是通过将环氧乙烷开环聚合成上述脂肪酸的羧基而得到的酯等。关于碱性皂等的优选实例, 可提及的是棕榈酸、硬脂酸、二十烷酸的钠或钾盐, 其中最优选的是硬脂酸钠。硬脂酸钠可以包括纯的硬脂酸钠和含

有其它脂肪酸的钠盐的硬脂酸钠。关于后述的硬脂酸钠，可提及的是市面上以 C18 皂出售的硬脂酸钠，其组成为 95%或更多的硬脂酸钠，少于 3%的 C₁₆ 脂肪酸和少于 1%的 C₁₅ 和 C₁₇ 混合的脂肪酸。

本发明还涉及由上述涂覆粒子(即上述的双层或三层粒子)制成的粉末。

本发明还涉及一种悬浮液，其中上述的双层粒子悬浮于水或碱性皂等的水溶液中，无机多价金属化合物粒子的平均粒径为 20 μ m 或更小。双层粒子中无机多价金属化合物粒子的平均粒径优选为 10 μ m 或更小。当平均粒径超过 20 μ m 时，很难稳定保持水悬浮状态。与上述的双层粒子中情形相同，悬浮液中金属皂涂层占有所有双层粒子的比例按质量计优选为 1~30%，更优选按质量计为 2~15%。可以在悬浮液中加入表面活性剂、分散剂、水溶性树脂等以增强分散体的稳定性。对双层粒子占总悬浮液的比例并未加以特别限制，只要能保持稳定的双层粒子悬浮液，但通常其优选按质量计为 1~50%，更优选按质量计为 5~40%。

下文将说明制备本发明的上述粉末和悬浮液的过程。

本发明粉末可以这样获得：使上述的无机多价金属化合物的粒子悬浮于碱性皂等的水溶液中；加热下搅拌形成的悬浮液，以在无机多价金属化合物的粒子表面上形成金属皂涂层；及干燥悬浮液。

至于相对于无机多价金属化合物的碱性皂等用量，使用的金属皂等需能取得金属皂对涂覆粒子的上述比例，但具体而言，优选无机多价金属化合物：碱性皂等的摩尔比为 100:0.05~100:25。当碱性皂等用量小于 100:0.05 时，金属皂层的量变得极小，将难于充分发挥预期的效果。当碱性皂等用量大于 100:25 时，涂覆反应的效果大大降低并导致不利的经济影响。当本发明粉末用于润滑剂作用时，无机多价金属

化合物：碱性皂等的摩尔比优选为 100:0.25~100:15。当碱性皂等用量小于 100:0.25 时，难以获得充分的润滑性能。当碱性皂等用量大于 100:15 时，会产生因大量未反应的碱性皂等存在使得悬浮液的发泡性变得严重等问题。

为加速粉末制备中的反应，优选的是将悬浮液的温度调节到 60°C 或更高，特别是到 70~100°C，并将其 pH 值调节到 9 或更大，特别是到 10~12。至于反应机理，可以推测在无机多价金属化合物粒子上，无机多价金属化合物与碱性皂等发生复分解反应，且金属皂涂层涂覆于作为核的无机多价金属化合物粒子之上。为使悬浮液的 pH 值达到如前所述的碱性一侧，可以使用氢氧化物(氢氧化钠、氢氧化钾等)、碳酸盐(碳酸钠、碳酸钾等)、碱金属的碳酸氢盐(碳酸氢钠、碳酸氢钾等)、氨水等，其中优选的是氢氧化钠。在无机多价金属化合物粒子表面被优选量的金属皂涂层涂覆之后，将悬浮液干燥成粉末，干燥方法可以是常规的干燥方法。例如，可以使用过滤悬浮液并干燥得到固体的方法，喷雾干燥悬浮液的方法等。

通过本发明上述制备粉末的方法制得的粉末通常是由无机多价金属化合物、金属皂、碱性皂等构成的三层粒子粉末。由无机多价金属化合物、金属皂构成的两层粒子粉末能够通过用热水、醇水溶液等洗去通过上述方法得到的用于构成三层粒子的最外层的碱性皂等来得到。

本发明的悬浮液可通过使无机多价金属化合物粒子在碱性皂等的水溶液中悬浮，并在加热下搅拌悬浮液以形成在无机多价金属化合物的粒子表面涂覆的金属皂来得到。在这种情况下，为能稳定地使无机多价金属化合物粒子悬浮，无机多价金属化合物粒子的粒径需调整到 20 μm 或更小，更优选调整到 10 μm 或更小。为进一步稳定悬浮液的状态，可以加入表面活性剂、分散剂、水溶性树脂等。

相对于无机多价金属化合物的碱性皂等的用量、加快反应的悬浮液的温度及 pH、为使 pH 达到上述的碱性一侧所用的添加剂均可以与本发明制备粉末过程中的相同。

涉及本发明的金属皂的粉末和悬浮液在冷塑性加工领域等中作为润滑剂均显示出优越性能。即，通过使本发明的粉末或悬浮液粘附于待冷塑性加工的材料表面而得到的涂层在冷塑性加工中作为润滑涂层均显示出优越性能。当使用悬浮液的粉末来形成润滑涂层时，粉末或悬浮液单独就能制备涂层，但也能与其它通用成分一起制备涂层，如润滑蜡、固体润滑剂、极压添加剂、涂层形成树脂和/或粘性调制剂。例如，通过使用粉末或悬浮液及以矿物油或棕榈油为主要成分的润滑油、或加工时熔化并液化的石蜡或高分子蜡，能使后者(如润滑油等)具有优异的抗咬合性。

当本发明的粉末或悬浮液混合进润滑涂层中以其具有抗咬合性时，优选地在所得到的涂层中的粉末或悬浮液中的固形物的含量按质量计为 1%或更多，特别是 5%或更多。当粉末或悬浮液中的固形物的混合比按质量计低于 1%时，不可能使润滑涂层具有足够的抗咬合性。虽然没有特别限制粘合条件，但润滑涂层的干燥涂层厚度优选为 0.5~50 μm ，更优选为 1.0~30 μm 。当涂层厚度小于 0.5 μm 时，需考虑的是，特别是在强加工领域中，不能获得足够的抗咬合性从而使加工不良。此外，涂层厚度大于 50 μm 是多余的，并只会增加进入工具中的脱落的涂层量，从而经济上不利。

在被加工材料表面形成含有本发明的粉末或悬浮液中的固形物的润滑涂层的方法没有特别限定，可以利用常规的方法。例如，在水性悬浮液的情况下，润滑涂层可以这样制备：通过浸渍处理、喷涂处理、辊涂处理等使水性悬浮液粘附在材料表面，然后通过自然干燥、强制热风干燥等将形成的湿涂层干燥。在此操作中，可以混合树脂、无机盐等来提高粉末或悬浮液中的固形物的粘合性，或者混合油、皂、金

属皂、蜡等来补充粉末或悬浮液中的固形物的润滑性。

此外，关于仅从干燥状态的粉末形成涂层的方法，本发明的粉末能通过粉末盒方法、静电涂覆法等达到粘合，因为容易控制粘合性及粘合量，所以特别优选的是静电涂覆法，并可得到均匀的润滑涂层。当粉末用于粘合时，为防止粉末从被加工材料表面脱落，也可混合低熔点的树脂成分或蜡成分，然后加热被加工材料以使粉末固定。也可混合皂、金属皂、蜡、树脂等的粉末来补充润滑性。此外，在本发明的粉末粘附后，将被加工材料进行表层的轻度塑性加工后，通过加工热及压力也可得到连续涂层状态的润滑涂层，而且这种操作是优选的，因为所得到的涂层是在润滑性能和阻挡性能(如耐腐蚀性)方面更优异的涂层。特别地，通过组合静电涂布法及表层轻度塑性加工所得到的润滑涂层在所有的性能方面均与“磷酸盐处理+皂处理的涂层”相当。从这一点来说，通过混合粉末与高分子的合成蜡(其质量比优选为 1:9~9:1，更优选为 1:1~9:1)所得到的涂层在润滑性、耐油性等方面表现优异。

特别关于作为应用发明的本发明的详细说明

以下详细说明本发明。本发明的每个粒子由用作核的磷酸多价金属盐和涂覆该核的多价金属的金属皂组成，即涂覆的磷酸多价金属盐粒子使得形成的涂层具有耐热性和润滑性。磷酸多价金属盐有必要选择在水中是难溶性的或不溶性的。作为磷酸多价金属盐中的多价金属的优选实例，可以使用 Zn、Fe、Mn、Ni、Co、Ca、Mg、Ba、Al 和 Sn，其中更优选的是 Zn、Fe 和 Ca。作为磷酸多价金属盐的具体实例，可使用磷酸锌、磷酸铁锌、磷酸铁(磷酸亚铁、磷酸铁)、磷酸锰、磷酸镍、磷酸钴、磷酸钙、磷酸氢钙、磷酸镁、磷酸氢镁、磷酸钡、磷酸氢钡、磷酸铝、磷酸锡等，其中优选的是磷酸锌、磷酸铁锌、磷酸铁(磷酸亚铁、磷酸铁)、磷酸钙和磷酸氢钙。它们可以单独使用或混合其中两种或多种来使用。

涂覆的磷酸多价金属盐粒子存在于涂层中，该涂层是通过将本发明的润滑涂层形成剂涂覆到待冷塑性加工的金属材料上而得到的，并使得金属材料具有抗咬合性和润滑性；并且通过在加工时被熔化的涂层成分导入模具之后，能发挥修补涂层缺陷的作用，即自修补作用。为达到这些目的，当在水或碱性皂等的水溶液中处于悬浮状态时，涂覆的磷酸多价金属盐粒子的平均粒径优选为 $30\mu\text{m}$ 或更小，更优选为 $0.3\sim 30\mu\text{m}$ ，再更优选为 $0.5\sim 20\mu\text{m}$ 。在涂覆的磷酸多价金属盐粒子中的磷酸多价金属盐的平均粒径优选为 $20\mu\text{m}$ 或更小，更优选为 $0.2\sim 20\mu\text{m}$ ，再更优选为 $0.4\sim 10\mu\text{m}$ 。此外，为达到足够的润滑性，金属皂涂层占有所有涂覆的磷酸多价金属盐粒子的比例按质量计优选为 $1\sim 30\%$ ，更优选为 $2\sim 15\%$ 。

在特别作为基础性发明的本发明中，涂覆的磷酸多价金属盐粒子包含于“两层粒子”中，并可按与两层粒子相似的方式进行制备。

其次，水溶性无机盐不但要有使润滑涂层变硬的性质，而且也要有在涂层中固定涂覆的磷酸多价金属盐粒子的性质。所以选用的水溶性无机盐要有能在水中均匀溶解的性质，且当溶液涂覆在金属材料上并干燥后能形成牢固的涂层。具有上述性质的水溶性无机盐优选是选自硫酸的碱金属盐、硅酸的碱金属盐和硼酸的碱金属盐中的至少一种。其具体实例可以是硫酸钠、硫酸钾、硅酸钠、硅酸钾、硼酸钠、硼酸钾等，且它们可以单独使用或混合其中两种或多种来使用。

水溶性有机酸盐不但要有使润滑涂层变硬的性质，而且也要有在涂层中固定涂覆的磷酸多价金属盐粒子的性质。所以选用的水溶性有机酸盐要有能在水中均匀溶解的性质，且当溶液涂覆在金属材料上并干燥时能形成牢固的涂层。具有上述性质的水溶性有机酸盐优选是选自苹果酸的碱金属盐、琥珀酸的碱金属盐、柠檬酸的碱金属盐和酒石酸的碱金属盐中的至少一种。其更具体的实例可以是苹果酸钠、苹果酸钾、琥珀酸钠、琥珀酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钾、酒石酸钠、酒石

酸钾等。

涂覆的磷酸多价金属盐粒子(A)与水溶性无机盐和水溶性有机酸盐的总体(B)的混合比例按固形物的质量计(B)/(A)优选为 0.01~20.0, 更优选为 0.01~16.0, 再更优选为 0.01~7.5。在小于 0.01 时, 涂覆的磷酸多价金属盐粒子在涂层中不能被固定, 润滑涂层的水溶性无机盐在加工时不能进入工具来对抗对涂层的剪切, 抗咬合性也不充分。另一方面, 在大于 20.0 时, 具有高摩擦系数的水溶性无机盐存在于涂层表面的可能性变得极大, 因而涂层的摩擦系数加大, 从而涂层易断裂, 且易发生咬合。

本发明的润滑涂层形成剂根据需要可以含有蒙脱石粘土矿物, 并且通常优选含有该矿物。本发明中所用的蒙脱石粘土矿物是具有如下通式的粘土矿物(日本粘土学会编的“粘土手册第二版”, Gihodo 出版有限公司出版, 第 58~66 页, 1987 年): $X_m(Y^{2+}, Y^{3+})_2 \cdot 3Z_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$, 其中 X 是 K、Na、 $1/2Ca$ 和 $1/2Mg$ 中的至少一种, m 是 0.25~0.6, Y^{2+} 是 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Li^+ 中的至少一种, Y^{3+} 是 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 和 Cr^{3+} 中的至少一种, Z 是 Si 和 Al 中的至少一种、 nH_2O 是层间的水。 (Y^{2+}, Y^{3+}) 中的 Y^{2+} 、 Y^{3+} 意思是指 Y^{2+} 和/或 Y^{3+} 。此外, 上述通式中 X 代表层间的阳离子、Y 代表八面体阳离子、Z 是四面体阳离子。

本发明中所应用的蒙脱石粘土矿物需具备使涂覆的磷酸多价金属盐粒子在液体中分散稳定的特性, 并可以稳定涂层中的粒子分布。因此, 水相中稳定溶胶的形成、粘度增加、以及所含成分的浓度的急剧伴随增加成为必要。蒙脱石粘土矿物通常在分散于水相中时表现出上述特性, 优选利用的具有这种性质的蒙脱石粘土矿物选自锂蒙脱石、高岭石、贝得石、绿脱石、皂石、皂铁石、史蒂文斯石、锌蒙脱石中的至少一种。蒙脱石粘土矿物不仅可以从自然中获得, 也可以人工合成, 二者都可以用于本发明。

蒙脱石粘土矿物按固形物的质量计的混合比例(C)/(A)(其中(A)是涂覆的磷酸多价金属盐粒子, (C)是蒙脱石粘土矿物)优选为 0.005~0.5, 更优选为 0.01~0.4。在小于 0.005 时, 其对改善液体中涂覆的磷酸多价金属盐粒子分散稳定性的效果以及稳定涂层中分布的效果并不充分, 大于 0.5 时, 润滑涂层形成剂变为粘糊态, 难于稳定利用。

本发明的润滑涂层形成剂根据需要也可含有辅助润滑成分, 并且通常优选在形成剂中含有辅助润滑成分。辅助润滑成分需要具有降低通过本发明的润滑涂层形成剂所形成的润滑涂层的摩擦系数的作用, 并作为熔化载体在被加工材料和工具之间引入涂覆的磷酸多价金属盐粒子, 帮助涂层的自修复作用。因此, 辅助润滑成分可因塑性加工时产生的热而熔融, 从而使涂层具有光滑特性, 并可作为熔化载体, 其优选是选自油、皂、金属皂、蜡、聚四氟乙烯中的至少一种。至于油, 可以是植物油、合成油、矿物油等, 例如棕榈油、蓖麻油、油菜籽油、机油、透平油、锭子油、酯油、硅树脂油等。皂是脂肪酸的碱金属盐, 例如具有 8~22 个碳原子的饱和或不饱和脂肪酸的钠盐、钾盐等, 脂肪酸例如是辛酸、癸酸、月桂酸、肉豆蔻酸、棕榈酸、硬脂酸、二十烷酸和油酸。至于金属皂, 可以是多价金属(如钙、锌、镁和钡)与上述的脂肪酸所成的盐。至于蜡, 可以是聚乙烯蜡、聚丙烯蜡、巴西棕榈蜡、石蜡等。至于聚四氟乙烯, 可是分子量为 1,000,000~10,000,000 的聚四氟乙烯。优选通过将水乳化液或水分散液形式的辅助润滑成分与其它成分混合而将其加入到润滑涂层形成剂中。辅助润滑成分通常分散于或者乳化于本发明的润滑涂层形成剂中。

辅助润滑成分按固形物的质量计的混合比例(D)/(A)(其中(A)是涂覆的磷酸多价金属盐粒子, (D)是辅助润滑成分)优选为 0.03~18.0, 更优选为 0.05~15.0 时, 再更优选为 0.5~5.0。在小于 0.03 时, 润滑涂层摩擦系数增加, 其作为熔化载体的效果不充分; 在大于 18.0 时, 涂层软化, 涂层因不能承受加工时施加于其上的剪切力而易于断裂。

本发明的润滑涂层形成剂根据需要可含有有机高分子化合物。优选是重均分子量为 1,000~1,000,000 的水溶性或水分散性的有机高分子化合物。这种有机高分子化合物需要对用润滑涂层形成剂所形成的润滑涂层具有涂覆增强的作用。对此高分子有机化合物没有特别限制，只要其具备涂层形成能力，例如烯键式不饱和单体的聚合物的树脂(特别是丙烯酸树脂)、聚氨基甲酸树脂、环氧树脂、酚醛树脂、羟甲基纤维素、羧甲基纤维素等。优选通过将水乳化液或水分散液形式的有机高分子化合物与其它成分混合而将其加入到润滑涂层形成剂中。考虑到提高由润滑涂层形成剂所形成的涂层的涂覆强度，将有机高分子化合物加入到润滑涂层形成剂中，依据包括它本身的总固形物的质量计其含量优选为 0.5~25%，更优选为 1.0~15%。

在需要严格加工的塑性加工中，有可能在润滑形成剂中进一步加入固态润滑剂。关于在此情况下的固态润滑剂，优选可以稳定存在于涂层中且可在高负荷下能够辅助润滑的固态润滑剂。关于这种固态润滑剂，可以是石墨、二硫化钼、氮化硼、氟化石墨、云母等。

在需要严格加工的塑性加工中，有可能在润滑形成剂中加入耐极压添加剂。关于在此情况下的耐极压添加剂，优选可以稳定存在于涂层中且可在工具与金属间的接触表面发挥耐极压作用的耐极压添加剂。关于这种耐极压添加剂，可以是含硫耐极压添加剂、有机钼耐极压添加剂、含磷耐极压添加剂和含氯耐极压添加剂，如硫化烯烃、硫化酯、亚硫酸盐、硫代碳酸酯、氯化脂肪酸、磷酸酯、亚磷酸酯、二硫代氨基甲酸钼(MoDTC)、二硫代磷酸钼(MoDTP)、二硫代磷酸锌(ZnDTP)。

当必须采用分散剂来分散或乳化涂覆的磷酸多价金属盐粒子、辅助润滑成分和/或固态润滑剂和/或耐极压添加剂时，分散剂可选自非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、两性表面活性剂、阳离子表面

活性剂、水溶性高分子分散剂等。

对制备本发明的润滑涂层形成剂的方法没有特别限制，只要制备的润滑涂层形成剂满足上述条件。例如，可以这样制备形成剂：将涂覆的磷酸多价金属盐粒子及可选择的成分(蒙脱石粘土矿物、辅助润滑成分和/或固态润滑剂和/或耐极压添加剂)并且如有必要在用分散剂和水制成分散液或乳化液后，加入到水溶性无机盐和/或水溶性有机酸盐的水溶液中，之后搅拌生成的混合物。对润滑涂层形成剂的固形物的浓度并没有特别的限制，只要制备的润滑涂层形成剂满足上述条件，但考虑到处理特性及润滑涂层形成剂的稳定性，固形物质浓度按质量计优选为1%~80%，更优选按重量计为10%~60%。

当将金属材料如铁或钢、不锈钢、电镀钢(例如经电镀锌、电镀熔化锌、电镀铝锌、电镀铝或电镀铁锌处理的钢)、铝或铝合金、镁合金、锡或锡合金、钛或钛合金、铜或铜合金进行冷塑性加工时(如锻造、伸线、伸管或板加工)时，本发明的润滑涂层形成剂可以用作润滑剂。对金属材料的形状没有特别的限制。

为发挥良好的润滑性，优选在应用本发明的润滑涂层形成剂之前，以清洗(通常用碱清洁剂)、水洗、脱锈(喷砂清理或用盐酸等进行酸洗)、水洗的顺序对被加工金属材料进行预处理，以将金属材料表面进行清洁。当氧化锈不粘附或在需要氧化锈的应用中使用了金属材料时，脱锈和后续洗涤过程可以省略。此预处理步骤可以以常规方法进行。

本发明的润滑涂层形成剂可以通过常规方法如浸涂法、喷涂法或流涂法涂覆到金属材料的表面。涂覆进行到直至金属表面被润滑涂层形成剂充分涂覆，并未对涂覆的时间加以限制。在涂覆后，需对润滑涂层形成剂进行干燥。可通过常温下放置涂层来干燥，但通常优选在60~150°C干燥10~60分钟。从预防咬合角度考虑，润滑涂层形成剂的

涂层质量优选为 $1\text{g}/\text{m}^2$ 或更大, 更优选为 $3\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ 。

因通过水溶性无机盐和/或水溶性有机酸盐及蒙脱石粘土矿物的固定作用, 涂覆的磷酸多价金属盐粒子在涂层中表现出均匀的良好抗咬合性和光滑性, 所以从本发明的润滑涂覆形成剂得到的润滑涂层表现出了稳定的冷塑性加工性能。此外, 因加工产生的热而熔化的辅助润滑成分可用作熔化载体等, 所以涂覆的磷酸多价金属盐粒子被引入模具中, 对涂层的缺陷部分表现出自修复作用, 所以即使在伸管或伸线的拉管加工中(其中润滑涂层形成处理通常在诸如易于导致不均匀的带状或卷曲状态下进行)润滑层也表现出稳定的润滑性。

实施例

下文进一步特别描述了本发明及其效果, 给出了本发明的实施例和比较例。

I. 作为基础发明的本发明的实施例和比较例

1. 制备金属皂涂覆粒子的悬浮液和粉末

按照下述方法制备金属皂涂覆粒子的悬浮液和粉末。为证实制得了涂覆粒子(其中无机多价金属化合物核粒子涂覆了金属皂涂层), 将制备的粉末中的皂成分或通过干燥悬浮液取得的粉末中的皂成分分成溶解于乙醇水溶液中的碱性皂等和不溶解于其中的金属皂, 测量每种物质的质量, 从而确定金属皂的形成。上述方法在下文给予详述。将 1g 的粉末样品在 50% 的乙醇水溶液中搅拌 4 小时, 用滤纸过滤混合物。之后, 将滤液与残留物分别在 1N 的盐酸中加热, 以将皂成分分解为脂肪酸。每种混合物用乙醚提取, 金属皂的生成率= $([(\text{从金属皂来的脂肪酸})/(\text{从碱性皂等来的脂肪酸}+\text{从金属皂来的脂肪酸})]\times 100)$ 。当金属皂的生成率是 50% 或更大时, 可以判断核表面涂覆了足量的金属皂层。

(A1)

将 10g 硬脂酸钠和 1g 氢氧化钠与 100g 平均粒径为 $1\mu\text{m}$ 的磷酸锌粒子混和，并分散于 1L 的水中，在 $90\sim 95^\circ\text{C}$ 的液温下搅拌 30 分钟，以得到金属皂涂覆粒子的悬浮液。

*金属皂的生成率=82% (此数值对应于金属皂涂层占有两层粒子按质量计约 8%的比例)。

(A2)

将 200g 磷酸锌粉末、30g 硬脂酸钾和 1g 氢氧化钾搅拌下分散于 700mL 水中，混合物在 70°C 的液温下搅拌 1 小时。过滤回收固形物，并于 50%乙醇水溶液中搅拌 4 小时，经过再次过滤得固形物。固形物在 100°C 的烘箱中干燥，以获得不含有碱性皂层的金属皂涂覆粒子的干燥粉末。

*金属皂的生成率=78% (此数值对应于金属皂涂层占有两层粒子按质量计约 10%的比例)。

(A3)

将 200g 氧化锌、10g 硬脂酸钠和 3g 氢氧化钠搅拌下分散于 700mL 水中，混合物在 90°C 的液温下搅拌 20 分钟。然后过滤回收固形物，并在 100°C 的烘箱中干燥，以获得金属皂涂覆粒子的干燥粉末。

*金属皂的生成率=53% (此数值对应于金属皂涂层占有三层粒子按质量计约 3%的比例)。

2. 耐油污染性试验

本发明的金属皂涂覆粒子的粉末要解决的问题之一是耐油污染性。通过应用上述润滑用粉末代替常规金属皂来解决加工油的污染现象，这是金属皂的缺点。因而下文给出了试验方法和评估标准。将 1g 制备的金属皂涂覆粒子粉末或 1g 市售金属皂粉末加入到 100g 市售的成品油中，单使其在 60°C 下搅拌。之后停止搅拌，在油悬浮态下 1 小时后，评估耐油污染性。悬浮物质越快沉淀越好。

评价标准：

A：悬浮物质完全沉淀，透明层占总体积的 95%或更多。B：悬浮物质沉淀，可分辨出透明层占总体积的小于 95%。C：油处于悬浮态，分辨不出透明层。

在表 1 中表明了对本发明实施例 I-1、实施例 I-2 和比较例 I-1、比较例 I-2 的耐油污染性试验的评价结果。在实施例中提到的本发明的金属皂涂覆粒子的粉末具有优异的耐油污染性。推测原因可能是金属皂层固定于无机多价金属化合物粒子的表面，从而使金属皂层难于脱落到油中。另一方面，比较例的硬脂酸钙粉末(B3)和硬脂酸锌粉末(B6)是没有核的金属皂粉末，从而以膨胀状态存在于油中，通过细微分散化而于油中继续悬浮。

表 1

	样品粉末	耐油污染性结果
实施例 I-1	A2	A
实施例 I-2	A3	A
比较例 I-1	B3	C
比较例 I-2	B6	C

3. 作为润滑涂层形成材料的评估

通过使用上述制备的本发明的金属皂涂覆粒子的悬浮液或上述制备的本发明的金属皂涂覆粒子的粉末作为润滑涂层形成材料，可获得实施例 I-3~I-9 的润滑涂层组成；未应用本发明的金属皂涂覆粒子的悬浮液或金属皂涂覆粒子的粉末的比较例 I-3~I-7 的润滑涂层组成列于表 2 中。

3.1 润滑涂层形成材料

本试验所用的润滑涂层形成材料如下所示：

(A1)上述取得的本发明的金属皂涂覆粒子的悬浮液

(A2)上述取得的本发明的金属皂涂覆粒子的粉末

- (A3)上述取得的本发明的金属皂涂覆粒子的粉末
- (A4)平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 的磷酸锌粒子的水性悬浮液
- (A5)平均粒径为 $50\mu\text{m}$ 的氧化锌粉末
- (B1)水分散的聚乙烯蜡
- (B2)水分散的烯炔蜡
- (B3)硬脂酸钙粉末
- (B4)褐煤酸蜡粉末
- (B5)氧化的聚乙烯蜡粉末
- (B6)硬脂酸锌粉末聚
- (C1)聚丙烯酸钠(分子量 10,000)
- (C2)聚氨酯树脂的水性乳化液(聚酯聚氨酯树脂)

3.2 处理方法

为在试验材料表面上形成本发明实施例或比较例的润滑涂层，使用下述处理方法中的一种。

(a) 浸渍处理法

清洁表面的试验片浸渍在常温的润滑涂层形成悬浮液中，以使悬浮液粘附于其上，并将试验片置于 100°C 的热空气干燥炉中干燥，以在试验片表面形成润滑涂层。干燥涂层的粘附量约为 $15\text{g}/\text{m}^2$ 。

(b) 静电涂覆法

清洁表面的试验片用润滑涂层形成粉末静电涂覆以在试验片表面形成粉末粘附态的润滑涂层。应用了 Nihon Parkerizing Co. Ltd 生产的静电粉末装置 GX300，润滑涂层形成粉末在 60kV 的电压下带电。应用 Nihon Parkerizing Co. Ltd 生产的静电涂覆枪 GX116 使带电的润滑涂层形成粉末通过静电涂覆法粘附于试验片表面。在此操作中，提供粉末的主空气压力为 98kPa ，次空气压力为 196kPa 。涂覆时间为 1 秒，粉末涂层的粘附量约为 $15\text{g}/\text{m}^2$ 。

3.3 试验方法和评价标准

3.3.1 峰值试验

按照 JP 5-7969 A 公开的方法进行峰值试验加工，润滑性通过加工后试验片的峰值高度来评价。峰值越高，润滑性越好。

试验片：试验用材料是退火的 S45C 材料，其被制成球形并从商业上可获得，试验片的形状是直径 25mm ϕ ，高为 30mm。

评价标准：

- A: 峰高为 13mm 或更高
- B: 峰高为 12mm 或更高，但小于 13mm
- C: 峰高小于 12mm
- D: 材料咬合在模具上，结果不能铸型

3.3.2 伸线试验

应用市售的台式伸线试验机对用润滑涂层涂覆的并作为试验片的钢丝进行表层程度的伸线加工(首次伸线：面积缩小 10.3%)，之后伸线加工使面积缩小 31.5%(二次伸线)。

试验片：试验用材料是市售的 SCr440 材料，试验片的形状是直径 9.5mm ϕ ，长为 1m。

评价标准：

- A: 直到二次伸线未发现咬合和裂缝
- B: 直到二次伸线未发现咬合，但发现一些裂缝
- C: 直到首次伸线未发现咬合和裂缝，但在二次伸线中发生咬合，使伸线不能进行
- D: 首次伸线发现咬合而使伸线不能进行

表 2

	润滑膜组成			处理方法
	抗咬合成分 (混合量%)	润滑剂成分 (混合量%)	其它成分 (混合量%)	
实施例 I-3	A1 (100)	-	-	a
I-4	A1 (50)	B1 (45)	C1 (5)	a
I-5	A1 (20)	B2 (70)	C2 (10)	a
I-6	A2 (100)	-	-	b
I-7	A2 (80)	B4 (20)	-	b
I-8	A3 (50)	B5 (50)	-	b
I-9	A3 (30)	B4 (60)	C1 (10)	b
比较例 I-3	A4 (100)	-	-	a
I-4	A4 (50)	B1 (45)	C1 (5)	a
I-5	A5 (100)	-	-	b
I-6	A5 (50)	B3 (50)	-	b
I-7	A5 (30)	B5 (70)	-	b

注：每种成分的混合量是以固体物计的混合量

表 3

	润滑膜形成材料的评估结果	
	峰值试验	伸线试验
实施例 I-3	B	B
I-4	A	A
I-5	A	A
I-6	B	B
I-7	A	A
I-8	B	B
I-9	A	B
比较例 I-3	D	D
I-4	C	C
I-5	D	D
I-6	C	D
I-7	C	C

由以上评价结果(见表 3)可以得知, 由本发明的金属皂组合物获得的实施例 I-3~I-9 中的润滑涂层发挥了抗咬合成分的作用, 同时具备润滑性能, 表现出良好的润滑性能。另一方面, 在比较例 I-3~I-7 中,

因为具备高摩擦系数的抗咬合成分的暴露，生成的润滑涂层不能在强加工时作为润滑涂层而充分发挥性能，且可判断出工具负荷很高。

从以上说明很清楚本发明的涂覆粒子由作为核的无机多价金属化合物和涂覆在该核上的金属皂涂层或金属皂涂层加上碱性皂等的涂层构成，其主要用作涂覆型润滑涂层的成分，并适合用作抗咬合性优良的材料；并因其低表面摩擦系数，在塑性加工时可以抑制工具磨损，并不易导致加工用油的污染。因此，本发明具有巨大的工业实用价值。

II 作为特别应用发明的本发明的实施例和比较例

实施例 II-1~II-12 和比较例 II-1~II-9

按表 4 所示的成分和组成制备润滑涂层形成剂

<用金属皂涂覆磷酸多价金属盐>

实施例 II-1~II-12 以及比较例 II-1、II-2、II-5 和 II-6 中用金属皂涂覆磷酸多价金属盐[成分(A)]。具体而言，将 90g 平均粒径为 1~5 μm 的分散于 1L 水中的磷酸多价金属盐、9g 的硬脂酸钠与 1g 的氢氧化钾混和，在 80~85 $^{\circ}\text{C}$ 的液温下搅拌 30 分钟，以获得涂覆的磷酸多价金属盐粒子的悬浮液。

<制备实施例 II-1 的润滑涂层形成剂>

制备润滑涂层形成剂使得各成分比率如表 4 所示。其制备过程如下。首先，将水溶性无机盐溶解于水中，之后向溶液中加入蒙脱石粘土矿物并将其均匀分散。此后，向此悬浮液中加入上述涂覆的磷酸多价金属盐粒子的悬浮液，之后加入辅助润滑成分，搅拌此混合物以制备实施例 II-1 的润滑涂层形成剂。至于实施例 II-1 中所用的原料，磷酸多价金属盐是磷酸锌(固体)，水溶性无机盐是硅酸钠按质量计为 50% 的水分散液，蒙脱石粘土矿物是高岭石(固态)。

实施例 II-2~II-12 及比较例 II-1~II-7 的润滑涂层形成剂以上述相

似方式制备。比较例 II-8 中的润滑涂层形成剂是现有的涂覆型润滑涂层形成剂，比较例 II-9 中的润滑涂层形成剂是市售的磷酸盐加皂处理剂。

<试验片>

下列试验片用于以下评估中。

摩擦系数测量试验：SPCC-SB 150mm×70mm×0.8mm(t为厚度)

锻造性评价：制成球形 30mm ϕ ×18~40mm 的 S45C 退火材料

伸管特性：STKM17A 25.4 ϕ ×2.5mm×2,000mm

伸线特性：S45C 退火材料 3.0mm ϕ ×50,000mm

<涂层形成处理>

按照下列步骤进行涂层形成处理。

在实施例 II-1~II-12 及比较例 II-1~II-8 中

(1)清洁：市售脱脂剂(注册商标为 Fine Cleaner 4360, Nihon Parkerizing Co. Ltd.生产)，浓度 20g/L，温度 60°C，浸渍 10 分钟

(2)水洗：自来水，室温，浸渍 30 秒

(3)脱锈：盐酸洗涤，浓度 17.5%，室温，浸渍 10 分钟

(4)水洗：自来水，室温，浸渍 30 秒

(5)处理：实施例或比较例的处理剂，室温，浸渍 10 秒，目标粘附量 5g/m²

(6)干燥：80°C，5 分钟

在比较例 II-9 中

(1)清洁：市售脱脂剂(注册商标为 Fine Cleaner 4360, Nihon Parkerizing Co. Ltd.生产)，浓度 20g/L，温度 60°C，浸渍 10 分钟

(2)水洗：自来水，室温，浸渍 30 秒

(3)脱锈：盐酸洗涤，浓度 17.5%，室温，浸渍 10 分钟

(4)水洗：自来水，室温，浸渍 30 秒

(5)化学转化涂层处理：市售磷酸锌化学转化涂层剂(注册商标为 Palbond 181X, Nihon Parkerizing Co. Ltd.生产), 浓度 90g/L, 温度 80°C, 浸渍 10 分钟

(6)水洗：自来水，室温，浸渍 30 秒

(7)皂处理：市售反应性皂润滑剂(注册商标为 Palube 235, Nihon Parkerizing Co. Ltd.生产), 浓度 70g/L, 温度 80°C, 浸渍 5 分钟。

(8)干燥：80°C, 3 分钟。

<涂覆性能评价试验>

在经上述涂层形成处理后，按照最标准的 Bowden 摩擦系数试验进行摩擦系数的测量。因在 Bowden 测试中在初始滑动后，摩擦系数存在稳定阶段，稳定阶段的摩擦系数认为是润滑涂层的摩擦系数。测试条件如下：

滑动类型：往复滑动型

钢球：10mm ϕ SUJ2 钢球

垂直载荷：50N

滑动速度：10mm/s

温度：60°C

滑动次数：200 次

通过反向孔试验进行锻造试验。反向孔试验是这样一种试验：将圆柱状试验片进行反向孔加工，其中将试验片冲孔，试验片的高度以 2mm 的变量从 18mm 变化到 40mm，测定可能的加工度。当抗咬合性不足时，由于咬合在试验片的内表面和冲孔处形成裂缝。目视检测这些裂缝，以没有形成裂缝的试验片的最高高度来作为表现润滑涂层形成剂的润滑性的评价。可以通过分别对试验片处理的方法(单片处理)，也以通过在转动桶中一起处理多个试验片的方法(转桶处理)来进行处理。下面表明了评价标准。A 和 B 是实际应用标准。

A：试验片可加工的高度为 40mm 或更高

- B: 试验片可加工的高度为 36mm 或更高, 但小于 40mm
- C: 试验片可加工的高度为 32mm 或更高, 但小于 36mm
- D: 试验片可加工的高度小于 32mm

通过在下述条件下进行伸管加工和评价没有咬合发生的极限面积降低来进行伸管试验。极限面积降低被认为是这样的极限面积降低: 三个管被进行伸管加工, 且所有的三个管均可以被加工。可以通过分别处理管子(单片处理), 也可以通过在捆束状态下处理三个管子(捆束处理)来进行处理。下面表明了评价标准。A 和 B 是实际应用标准。

冲模: R 冲模

插销: 圆柱插销

伸管速度: 15m/min

- A: 极限面积降低为 50%或更大
- B: 极限面积降低为 43%或更大, 但小于 50%
- C: 极限面积降低为 38%或更大, 但小于 43%
- D: 极限面积降低为小于 38%

通过在下述条件下进行伸线加工和评价对可保持伸线稳定的极限伸线速度来进行伸线试验。可以通过极端放松线材卷的捆束状态使线材不能互相接触的方法(将卷材展开为弹性态的方法; 单个处理), 也可通过在捆束状态下处理线材卷以促进线材间接触的方法(捆束处理)来进行涂覆处理。下面表明了评价标准。A 和 B 是实际应用标准。

冲模: R 冲模; 2.75mm ϕ

面积降低率: 15.0%

伸线速度: 10-100m/min

- A: 极限伸线速度是 100m/min 或更高
- B: 极限伸线速度是 80m/min 或更高, 但小于 100m/min
- C: 极限伸线速度是 60m/min 或更高, 但小于 80m/min
- D: 极限伸线速度小于 60m/min

<试验结果>

上述试验的结果在表 5 中列出。从表 5 可以明显看出，在实施例 II-1~II-12 中本发明的润滑涂层形成剂显示出与加工形式无关的良好润滑性能，即使在难于均匀处理的转桶处理和捆束处理中也表现出稳定的润滑性。另一方面，比较例 II-1 和 II-2 的润滑涂层形成剂含有金属皂涂覆粒子，但不含有水溶性无机盐也不含有水溶性有机酸盐，即使将其均匀涂覆，也表现出较低的润滑性。此外，在比较例 II-3 和 II-4 中，磷酸多价金属盐粒子未涂覆金属皂，因粒子摩擦系数高且生成的涂层没有显现出自修复作用，所以在转桶处理和捆束处理中润滑性也不稳定。比较例 II-5 和 II-6 的润滑涂层形成剂中以在水中溶解性差的氢氧化钙或草酸铁代替水溶性无机盐或有机酸盐，因此不能形成连续涂层，生成的涂层润滑性较低。在比较例 II-7 和 II-8 中，不含有涂覆的磷酸多价金属盐粒子，因生成的涂层未表现出自修复作用，所以在转桶处理和捆束处理中润滑性不稳定。在比较例 II-9 的磷酸盐处理+皂处理中，表现出与处理方法无关的稳定润滑性，但考虑到工业废物和废水的处理、处理液的控制、高温处理的高能耗等因素，其对环境负荷很大。因此，本发明的润滑涂层形成剂因其含有涂覆的磷酸多价金属盐粒子和水溶性无机盐，所以可防止因不均匀涂覆带来的润滑性降低，而这是涂覆型润滑涂层形成剂最难于解决的问题，并可实现稳定的润滑性。

表 4 实施例 II-1~II-12、比较例 II-1~II-9

	成分*1				固形物的质量比			
	(A)	(B)	(C)	(D)	(B)/(A)	(C)/(A)	(D)/(A)	
实施例 (II)	1	磷酸锌	硅酸钠*2	高岭石	-	10.0	0.01	-
	2	磷酸锌	硅酸钾*3	锂蒙脱石	石蜡	2.0	0.05	1.5
	3	磷酸锌	四硼酸钾	-	聚乙烯蜡	0.02	-	15.0
	4	磷酸锌铁	硅酸钠*2	锂蒙脱石	硬脂酸钠	0.5	0.25	0.5
	5	磷酸锌铁	柠檬酸钠	-	机油	0.01	0.005	1.0
	6	磷酸锌铁	硫酸钠	绿脱石	-	1.0	0.5	-
	7	磷酸铁	硅酸钠+硫酸钾*4	-	棕榈油	16.0	-	2.0
	8	磷酸铁	四硼酸钠	锂蒙脱石	石蜡	0.5	0.01	0.5
	9	磷酸铁	硫酸钾+硅酸钾*5	锌蒙脱石	石蜡	3.5	0.05	2.0
	10	磷酸钙	硅酸钠*2	绿脱石	-	10.0	0.3	-
	11	磷酸钙	硫酸钾+硅酸钾*4	-	聚乙烯蜡	15.0	-	0.05
	12	磷酸钙	硫酸钠	锂蒙脱石	棕榈油	7.5	0.4	2.0
比较例 (II)	1	磷酸锌	-	-	硬脂酸钙	-	0.2	2.5
	2	磷酸锌铁	-	绿脱石	聚乙烯蜡	-	0.1	12.0
	3	磷酸钙*6	硅酸钠*2	绿脱石	-	0.1	0.05	-
	4	磷酸钙*6	四硼酸钠	-	棕榈油	5.0	-	5.0
	5	磷酸铁	氢氧化钙	-	石蜡	2.0	-	2.5
	6	磷酸锌铁	草酸铁	-	聚乙烯蜡	1.0	-	0.5
	7	-	硅酸钾*7	-	石墨*8	-	*9	-
8	现有的涂覆型润滑剂				固形物成分的比例*10			
9	磷酸盐处理+皂处理				(B)	(D)	(E)	
					35%	50%	15%	
					粘附质量(g/m ²)			
				磷酸盐	金属皂	未反应皂		
				6.7	2.3	3.2		

表 4 注解

*1 关于成分, (A)是磷酸多价金属盐, (B)是水溶性无机盐或有机酸盐, (C)是蒙脱石粘土矿物, (D)是辅助润滑成分

*2 SiO_2 : $\text{Na}_2\text{O}=2$: 1

*3 SiO_2 : $\text{K}_2\text{O}=3$: 1

*4 硫酸钠: 硅酸钠=7: 3

*5 硫酸钠: 硅酸钾(SiO_2 : $\text{K}_2\text{O}=3$: 1)=7: 3

*6 应用表面未涂覆多价金属的金属皂涂层的磷酸锌和磷酸钙

*7 SiO_2 : $\text{K}_2\text{O}=4$: 1

*8 以石墨作为固态润滑剂来代替辅助润滑成分

*9 利用硅酸钾(SiO_2 : $\text{K}_2\text{O}=4$: 1): 石墨=6: 4 的来进行比较例 7

*10 比较例 8 中, 成分 B 是四硼酸钠, 成分 D 是硬脂酸钙, 成分 E 是聚氨酯树脂(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.生产; Superflex 110)

*11 此外, 在实施例 9 中所用成分 E 为酚醛树脂(Gunei Kagaku Co. Ltd.生产; Reitop PL-6020), 实施例 12 中使用聚氨酯树脂(Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co. Ltd.生产; Superflex 110)。按固形物的质量计, 酚醛树脂和聚氨酯树脂分别占成分(A)~(E)总量的 7.0%和 8.5%。

表 5 评价结果(实施例 II-1~12、比较例 II-1~9)

	摩擦系数	评价结果										环境负荷性
		锻造性		伸管线		伸线性		捆束	捆束	环境负荷性		
		单片	一桶	单片	捆束	单片	捆束					
1	0.07	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	O
2	0.06	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	O
3	0.05	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B	O
4	0.06	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	O
5	0.05	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	O
6	0.07	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	O
7	0.07	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	O
8	0.06	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	O
9	0.06	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	O
10	0.07	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	O
11	0.06	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	O
12	0.06	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	O
1	0.06	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D	O
2	0.05	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	O
3	0.10	D	D	D	D	D	D	D	D	D	D	O
4	0.08	B	C	B	C	B	C	B	C	B	C	O
5	0.08	B	D	B	D	B	D	B	D	B	D	O
6	0.06	B	D	B	D	B	D	B	D	B	D	O
7	0.07	C	D	C	D	C	D	C	D	C	D	O
8	0.07	B	D	B	D	B	D	B	D	B	D	O
9	0.06	B	B	A	A	A	A	A	A	A	A	x

实施例
(II)

比较例
(II)

通过在各种金属材料表面上涂覆本发明的润滑涂层形成剂得到的润滑涂层可使金属材料表现出优异的冷塑性加工特性，即优异的润滑性和抗咬合性。特别地，即使在常规涂覆型润滑涂层形成剂难于得到稳定加工性能的转桶处理和捆束处理中，本发明的润滑涂层形成剂也能使金属材料具有优异的加工性能。