



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106947577 A

(43)申请公布日 2017.07.14

(21)申请号 201710230357.2

C10N 30/06(2006.01)

(22)申请日 2017.04.10

C10N 30/12(2006.01)

(71)申请人 武汉迪赛鸿印科技有限公司

地址 430074 湖北省武汉市东湖高新技术
开发区光谷大道62号关南福星医药园
二期9号楼21层1-2号

申请人 武汉迪赛环保新材料股份有限公司

(72)发明人 陆飏

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222

代理人 汪俊锋

(51)Int.Cl.

C10M 169/04(2006.01)

C10M 173/00(2006.01)

C10M 177/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

一种用于塑性加工汽车热镀锌钢板的水性
润滑液

(57)摘要

本发明提供一种用于塑性加工汽车热镀锌
钢板的水性润滑液,该润滑液通过涂布在热镀锌
钢板表面形成显示出良好润滑性的被膜。涂覆有
润滑性被膜的热镀锌钢板显示出优良的润滑性、
耐水性、耐蚀性、耐指纹性以及冲压性能,润滑被
膜可通过在水系碱性洗涤剂中浸渍或喷射洗涤
来百分百脱膜,从而不影响冲压或焊接后的汽车
钢板的后续磷化、电泳等工序。本发明的水性润
滑液主要包含有下列组分:水性树脂;润滑组分;
二氧化硅溶胶;可溶性硅酸盐。所述水性树脂为
一种有机硅改性的丙烯酸酯乳液,所述润滑组分
为两种不同熔点的蜡乳液的混合液。

1. 一种用于塑性加工汽车热镀锌钢板的水性润滑液,其特征在于,主要包含有下列组分:(A)水性树脂;(B)润滑组分;(C)二氧化硅溶胶;(D)可溶性硅酸盐;

各组分的用量为每升水性润滑液中含有150~250g水性树脂、20~50g润滑组分、100~200g二氧化硅溶胶、3~5g可溶性硅酸盐;

所述水性树脂为一种有机硅改性的丙烯酸酯乳液,固含量为40wt%,重均分子量为10000;

所述润滑组分为两种不同熔点的蜡乳液的混合液,其中一种蜡乳为软化点为50~80℃的石蜡乳液B₁,另外一种蜡乳为软化点为100~130℃的聚乙烯蜡乳液B₂,B₁和B₂的固含量皆为40wt%。

2. 根据权利要求1所述的水性润滑液,其特征在于,二氧化硅溶胶中,二氧化硅有20nm的粒径。

3. 根据权利要求1所述的水性润滑液,其特征在于,可溶性硅酸盐为硅酸钠或硅酸钾中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的水性润滑液,其特征在于,所述水性树脂的制备方法为:

在反应釜中依次加入1800kg去离子水、400g十二烷基磺酸钠、200g壬基酚聚氧乙烯醚,搅拌30min;将1.2Kg过氧化苯甲酰加入到600Kg丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷四种单体组成的混合液中混合均匀,取出混合后总质量的5%加入到反应釜中,搅拌乳化1h后,然后升温至85℃反应1h,然后将剩余的混合单体在2h内滴入反应釜,再保温反应1h,冷却至室温,用氨水调节pH至7~8,过滤即得有机硅改性丙烯酸酯溶液。

5. 根据权利要求1所述的水性润滑液,其特征在于,所述二氧化硅溶胶按下述方法制备:

在反应釜中加入50L去离子水、1mol/L的乙酸溶液1L,然后缓慢加入10Kg正硅酸四乙酯、5kg γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷,搅拌下50℃水解2小时,然后用1mol/L氨水调节pH=7~8,得到无色透明的二氧化硅溶胶。

6. 根据权利要求1所述的水性润滑液,其特征在于,所述水性润滑液的pH为7~8,固含量为5~20wt%。

一种用于塑性加工汽车热镀锌钢板的水性润滑液

技术领域

[0001] 本发明涉及金属表面处理技术领域,具体涉及一种用于塑性加工汽车热镀锌钢板的水性润滑液。

背景技术

[0002] 在以冲压为代表的金属材料加工过程中,金属表面(特别是模具与被加工金属)之间剧烈地相互摩擦,使加工所需要的能量加大,而且容易导致金属材料表面划伤,严重的甚至导致金属材料发生开裂。为了减少冲压过程的摩擦力,通常会在钢板上涂上润滑油。但是使用润滑油也有这样的缺点,一是润滑油作为流体润滑膜在冲压过程中表面积扩大引起的润滑膜断裂而发生润滑不充分,导致烧结现象;二是由于冲压过程中钢板的强烈变形引起强烈放热使润滑油中轻质组分挥发散发出刺鼻气味,影响现场作业环境及危害作业人员的身体健康;三是冲压成型后的钢板再进行涂装处理时,必须将这层润滑油进行脱脂清洗,增加了企业生产工序。

[0003] 过去十几年比较广泛使用的技术是由磷酸盐皮膜和皂层形成的复合皮膜,也叫做化成处理皮膜。该化成处理皮膜首先是对金属材料进行磷酸盐处理而形成磷酸盐皮膜,然后进行反应型皂润滑处理,作为皂的主要成分的硬脂酸钠与磷酸盐皮膜反应,形成密合性良好的皂层。该化成处理皮膜润滑性和耐烧结性优异,耐蚀性能也较好。但是该化成处理皮膜也慢慢发现有如下缺点:一是磷酸盐皮膜的形成中需要繁杂的处理液的管理和较多的工序;二是因为磷酸盐与镀锌钢板的化学反应而产生大量的废渣导致环境保护上存在问题。

[0004] 近些年来,具有高度润滑性的自润滑涂层钢板开始出现,该技术采用只是在钢板表面涂布水性塑性加工用润滑剂并干燥的简便工序便得到具有高度润滑性涂层的自润滑钢板。自润滑钢板具备自润滑能力,在冲压加工过程中不需要使用润滑油。与传统冲压流程相比,使用自润滑涂层钢板能够减少制造企业的加工工艺流程、提高制造效率,降低制造过程中介质消耗。作为该自润滑钢板的现有技术,武汉迪赛环保新材料股份有限公司CN104451638报道了一种自润滑无铬钝化剂,该自润滑无铬钝化剂由有机硅改性的聚氨酯乳液、金属盐、硅溶胶、润滑剂和氧化剂组成,用该自润滑无铬钝化剂处理的镀锌钢板具有良好的自润滑能力以及很好的抗腐蚀性能,但是该自润滑涂层不能被碱洗涤剂脱膜,因而涂覆有该自润滑无铬钝化剂的钢板不适合车企使用。另外,新日本制铁株式会社W020050710512公开了一种润滑性水性聚氨酯体系组合物,该组合物可在镀锌钢板上形成耐蚀性、耐碱性、润滑性的皮膜,但是同样该润滑皮膜也不具有脱膜性。大同化学工业株式会社CN102649919公开了一种金属材料的水性塑性加工用润滑剂组合物,该组合物形成的皮膜润滑性良好,但是该润滑膜用水就能去除,涂覆有该润滑剂组合物的钢板虽然可以用于车企,但该钢板的保存、运输、使用过程需要严格避免水,否则润滑膜就会出现脱落影响使用。

发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足,本发明要解决的技术问题是提供一种用于塑性加工汽车热镀锌钢板的水性润滑液。

[0006] 为了实现上述目的,本发明的水性润滑液主要包含有下列组分:(A)水性树脂;(B)润滑组分;(C)二氧化硅溶胶;(D)可溶性硅酸盐;

各组分的用量为每升水性润滑液中含有150~250g水性树脂、20~50g润滑组分、100~200g二氧化硅溶胶、3~5g可溶性硅酸盐;

水性树脂为一种有机硅改性的丙烯酸酯乳液,固含量为40wt%,重均分子量为10000;

所述润滑组分为两种不同熔点的蜡乳液的混合液,其中一种蜡乳为软化点为50~80℃的石蜡乳液B₁,另外一种蜡乳为软化点为100~130℃的聚乙烯蜡乳液B₂,B₁和B₂的固含量皆为40wt%,且B₁和B₂的质量比为1:1。

[0007] 二氧化硅溶胶中,二氧化硅有20nm的粒径。

[0008] 可溶性硅酸盐为硅酸钠或硅酸钾中的任意一种。

[0009] 本发明的水性润滑液的pH为7~8,固含量为5~20wt%,储存至少180天不分层、不沉淀。

[0010] 涂布本发明的水性润滑液于热镀锌钢板上并进行干燥,从而在热镀锌钢板表面上形成了具有优异润滑性能的被膜,涂覆有该润滑被膜的热镀锌钢板显示出优异的润滑性、耐水性、耐蚀性、耐指纹性、冲压性能。而且本发明的塑性加工用水性润滑液形成的润滑被膜可通过在水系碱性洗涤剂中浸渍或喷射洗涤来百分百脱膜,从而不影响冲压或焊接后的汽车钢板的后续磷化、电泳等工序。

具体实施方式

[0011] 本发明涉及的应用于汽车的热镀锌钢板塑性加工用水性润滑液,主要包含有下列组分:(A)水性树脂;(B)润滑组分;(C)二氧化硅溶胶;(D)可溶性硅酸盐。水性润滑液的制备方法是将包含的各个组分混在一起搅拌均匀,然后加水调节固含。

[0012] 首先,对本发明的塑性加工用水性润滑液所包含的各组分进行说明。

[0013] (A)水性树脂

水性树脂为一种有机硅改性的丙烯酸酯乳液,固含量为40(wt)%,重均分子量为10000。其按下述方法制备:

在反应釜中依次加入1800kg去离子水、400g十二烷基磺酸钠、200g壬基酚聚氧乙烯醚,搅拌30min;将1.2Kg过氧化苯甲酰加入到600Kg丙烯酸、丙烯酸丁酯、丙烯酰胺、3-甲基丙烯酰氧丙基甲基二甲氧基硅烷四种单体组成的混合液中混合均匀,取出混合后总质量的5%加入到反应釜中,搅拌乳化1h后,然后升温至85℃反应1h,然后将剩余的混合单体在2h内滴入反应釜,再保温反应1h,冷却至室温,然后用氨水调节pH至7~8,过滤即得有机硅改性丙烯酸酯乳液。

[0014] 该有机硅改性丙烯酸酯乳液的固含量为40%,重均分子量为10000,每升水性润滑液中包含有150~250g水性树脂。水性树脂在水性润滑液中的作用是成膜剂,赋予润滑膜耐水性、耐蚀性以及耐指纹性,以及对润滑组分起到吸附和分散的作用,而且由于水性树脂的特殊结构赋予润滑膜耐水性的同时又能保证润滑膜能够被碱性洗涤剂溶解而脱膜。

[0015] (B)润滑组分

润滑组分(B)为两种不同熔点的蜡乳液的混合液,其中一种蜡乳为软化点为50~80℃的石蜡乳液(B₁),另外一种蜡乳为软化点为100~130℃的聚乙烯蜡乳液(B₂)。B₁和B₂的固含量分别为40wt%,且B₁和B₂的质量比为1:1。每升水性润滑液中包含有20~50g润滑组分。润滑组分在水性润滑液中的作用是润滑剂,赋予润滑膜高度的润滑性以及良好的冲压性能。之所以是这两种不同熔点的蜡乳液的组合,是因为两种熔点的蜡能赋予润滑涂层具有在相对较大的温度范围内多个相继的软化范围,从而保证润滑膜在钢板冲压过程中始终有良好的润滑性,从而保证冲压性能。

[0016] (C) 二氧化硅溶胶

二氧化硅溶胶(C)具有20nm的粒径,其按下述方法制备:

在反应釜中加入50L去离子水、1mol/L的乙酸溶液1L,然后缓慢加入10Kg正硅酸四乙酯、5kg γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷,搅拌下50℃水解2小时,然后用1mol/L氨水调节pH=7~8,得到无色透明的二氧化硅溶胶;

每升水性润滑液中包含有100~200g二氧化硅溶胶(C)。(C)在水性润滑液中的作用增强润滑涂层的致密性,提高润滑膜的耐蚀性,赋予润滑膜耐指纹性。但是二氧化硅溶胶中的硅羟基能和镀锌层上的活性羟基反应形成致密的结合,综合考虑耐蚀性与可脱膜性能,二氧化硅溶胶的量有一个合适的范围。

[0017] (D) 可溶性硅酸盐

可溶性硅酸盐(D)为硅酸钠或硅酸钾中的任意一种,最优选硅酸钠。每升水性润滑液中包含有3~5g可溶性硅酸盐(D)。(D)在水性润滑液中的作用是与水性树脂(A)发挥协同作用更进一步增强润滑膜的耐蚀性。

[0018] 本发明的塑性加工用水性还可以根据需要添加润湿剂、增稠剂、消泡剂等其它助剂。

[0019] 接下来对本发明的塑性加工用水性润滑液的使用方法进行说明,包括预清洁、涂布和干燥工序。

[0020] (a) 预清洁

为保证涂布的均匀性,优选热镀锌钢板在涂布水性润滑液前进行预清洁。预清洁的目的是除去粘附的防锈油等油脂成分,保证水性润滑液在钢板表面均匀分布。预清洁的参考方法是:将钢带通过喷射中度碱性的脱脂剂(如2.0%的帕卡脱脂剂)来进行清洁,接着用自来水冲洗,再用去离子水冲洗,然后钢带通过两个橡胶辊之间的挤压除去粘附的水,再用压缩的热空气吹干。

[0021] (b) 涂布

采用辊涂的方式将水性润滑液涂布于钢带表面,可以根据调节钢带的传送速度以及涂覆辊的压力等工艺来调整润滑膜的厚度。

[0022] (c) 干燥

干燥可以优选从50℃到150℃的峰值金属温度(PMT)的温度范围内进行,优选在70~100℃的温度范围内进行。

[0023]

按照下表1所示的比例制备本发明的应用于汽车的热镀锌钢板塑性加工用水性润滑液。应予说明,本发明并不受这些实施例限制。

[0024] 表1:组分配比(体积浓度)

	(A) 水性树脂	(B ₁) 石蜡乳液	(B ₂) 聚乙烯蜡乳液	(C) 二氧化硅溶胶	(D) 硅酸钠
实施例 1	150g/L	15g/L	15g/L	200g/L	3
实施例 2	150g/L	25g/L	25g/L	150g/L	3
实施例 3	200g/L	10g/L	10g/L	150g/L	4
实施例 4	200g/L	25g/L	25g/L	100g/L	4
实施例 5	250g/L	10g/L	10g/L	150g/L	5
实施例 6	250g/L	20g/L	20g/L	100g/L	5

发明效果评价

将所有实施塑性加工用水性润滑液的固含量加水调整到5%，采用武钢一冷生产线生产的板厚为0.7mm的热镀锌钢板为试验片，试验片先进行脱脂干燥预处理，然后用8μm的涂布丝棒涂布水性润滑液。将涂布有水性润滑液的热镀锌钢板在240℃的烘箱中干燥15s，此时钢板到达的温度是82℃，润滑膜的附着量为350mg/m²。试验片放置24h后进行各相关性能检测。试验片的检测项目有板面外观、耐盐雾测试、耐水测试、动摩擦系数测试、耐指纹性能测试、冲压性能测试、可脱膜性测试。

[0025] (1) 板面外观

板面外观采用肉眼观察，观察板面是否平整均匀。

[0026] (2) 耐盐雾测试

盐雾试验按照国家标准《GB/T 10125-2012 人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行，试验温度35±2℃，NaCl浓度50±5g/l。记录涂覆塑性加工用水性润滑液的热镀锌钢板出现白锈面积>5%的时间。

[0027] (3) 耐水性测试

涂层耐水性测试参照ASTM D1735-99检测，在膜表面滴加100℃去离子水，24h后观察滴水部分，要求无变化。

[0028] (4) 耐指纹性能试验

将钝化之后的样板表面，涂满凡士林并用纸巾涂抹均匀。放置1h后，用汉谱HP-C210精密色差仪测量试验前后的色差。

[0029] (5) 动摩擦系数测试

用济南兰光机电MXD-02动摩擦系数仪，测量钝化之后试样的动摩擦系数。

[0030] (6) 冲压性能测试

采用BUP400杯突试验机进行杯突试验，试验测试条件为：试验机压边力为10KN，试验机移动速率为1mm/s。记录涂覆有自润滑膜的钢板冲裂前的杯突深度，同时测定没有涂覆润滑

膜的钢板冲裂前杯突深度,计算润滑膜对冲压性能提升效果。冲压性能=(涂覆有润滑膜的钢板冲裂杯突深度/没有涂覆润滑膜的钢板冲裂杯突深度)*100。

[0031] (7)脱膜性测试

将涂覆有塑性加工用水性润滑液的热镀锌钢板浸渍于35℃的2%NaOH水溶液1min,使用测膜仪测定脱膜前后的润滑膜重量,从而算出润滑膜残留率。处理方法:脱膜处理前润滑膜的重量测定→脱膜处理→水洗→干燥→脱膜处理后润滑膜的重量测定。润滑膜残留率(%)=(脱膜处理后润滑膜的重量/脱膜处理前润滑膜重量)*100。

[0032] 《评价标准》

各相关性能的评价标准如下表2。

[0033] 表2:自润滑膜层评价标准

序号	性能指标	评价标准
1	板面外观	平整均匀
2	耐盐雾性	>72h
3	耐水性	滴水部位无变化
4	耐指纹性	$\Delta E < 3$
5	润滑性	$\mu_d < 0.12$
6	冲压性	冲压性能 > 105%
7	脱膜性	润滑膜残留率 < 10%

《发明效果》

表3为本发明实施例1~6的塑性加工用水性润滑液以及对比例1~3的性能评价结果。其中对比例1的润滑液为奇瑞汽车公司提供的冲压润滑油,对比例2为迪赛自润滑无铬钝化液,对比例3为日本某公司的水性润滑液。所有对比例的的使用处理方法与实施例相同。

[0034] 表3:性能测试结果

	板面外观	盐雾时间/h	耐水性	耐指纹 ΔE	动摩擦系数 μ_d	冲压性能 /%	润滑膜残留率/%
实施例1	平整均匀	144h	无变化	0.78	0.10	107%	10%
实施例2	平整均匀	120h	无变化	1.12	0.08	109%	6%
实施例3	平整均匀	120h	无变化	1.21	0.12	108%	3%
实施例4	平整均匀	96h	无变化	2.01	0.07	110%	1%
实施例5	平整均匀	120h	无变化	1.04	0.11	108%	3%
实施例6	平整均匀	96h	无变化	1.96	0.10	107%	0.5%
对比例1	平整均匀	24h	无变化	1.99	0.14	103%	12%
对比例2	平整均匀	168h	无变化	0.45	0.11	106%	95%
对比例3	平整均匀	0h	有明显水痕	2.55	0.10	107%	0.3%

由上表3数据可知,对比例1为冲压润滑油,其耐蚀性不满足要求,而且润滑膜的脱膜性达不到要求。对比例2的无铬自润滑钝化膜耐盐雾性能最好,能达到168h,但是该润滑膜不具有脱膜性,润滑膜的残留率高达95%。对比例3的润滑膜不具有耐水性,且不具有耐蚀性。

[0035] 本发明的适用于汽车的热镀锌钢板塑性加工用水性润滑液涂覆得到的自润滑膜

的耐蚀性、耐水性、耐指纹、润滑性、冲压性能以及脱膜性能均满足指标要求。

[0036] 需要注意的是,以上列举的仅是本发明的具体实施例,显然本发明不限于以上实施例,任何直接从本发明公开的内容直接或间接导出的所有变形,均属于本发明保护的内容。